

Preparation and Characterization of Porous Silica with a Large Specific Surface from Natural Syrian Zeolite TS-7

Dr. Hussam Alrakkad*

(Received 12 / 6 / 2023. Accepted 20 / 8 /2023)

□ ABSTRACT □

The porous silica Si- TS-7 has been prepared from Syrian natural zeolite TS-7. Natural zeolite was treated with hydrochloric acid 10%wt for 24h at 20°C. The product was filtered to remove the precipitate. Filtrate has been used to produce solid base in previous work. The precipitate has washed with distilled water and dried at 110°C for 24h and calcined at 500°C for 4h. The resulted material Si-TS-7 was characterized by TG-DTA and FTTR, XRD BET methods. The results showed that the Si-TS-7 consist of silica mainly. Textural properties study showed that the adsorption isotherm belongs to type IV according to the classification of Singh and colleagues, which is characterized by the presence of a hysteresis loop that indicates the presence of the phenomenon of capillary condensation and presence of high specific surface area of 412m²/g compared to crude zeolite.

Keywords: Syrian Natural zeolite, surface area, Silica.

Copyright



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* Assistant Professor, Department Of Chemistry, Faculty Of Science, Tishreen University, Lattakia-Syria. hussamizaldienalrakkad@tishreen.edu.sy

تحضير وتوصيف السيليكا المسامية ذات سطح نوعي كبير انطلاقاً من الزيوليت الطبيعي السوري TS-7

د. حسام عزالدين الرقاد*

(تاريخ الإيداع 12 / 6 / 2023. قُبل للنشر في 20 / 8 / 2023)

□ ملخص □

حُضرت السيليكا المسامية Si-TS-7 انطلاقاً من الخام الزيوليتي الطبيعي السوري TS-7، حيث عولج الخام الطبيعي بحمض كلور الماء، استخدمت الرشاحة الناتجة لإنتاج اساس صلب في بحث سابق، وجفف الراسب المتبقي عن المعالجة الحمضية عند الدرجة 110°C لمدة 24 ساعة ثم كلس عند الدرجة 500°C لمدة 5 ساعات. اظهر التحليل الكيميائي ان السيليكا هي المكون الرئيسي لهذا الراسب ولوحظ من طيف XRD وطيف FTIR لـ Si-Ts-7 وجود طور غير بلوري من اكسيد السيليكا كما اظهرت دراسة البنية النسيجية التي اجريت عن طريق معالجة بيانات الامتزاز الحجمي ان منحنى الامتزاز ينتمي الى النمط IV وفق تصنيف سينغ وزملاؤه والذي يتميز بوجود الانشطة التخلفية التي تشير الى وجود ظاهرة التكتاف الشعري مع وجود سطح نوعي مرتفع $456\text{m}^2/\text{g}$ بالمقارنة مع الزيوليت الخام.

الكلمات المفتاحية: زوليت طبيعي سوري، السيليكا، سطح نوعي،

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص



CC BY-NC-SA 04

*مدرس - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. hussamizaldienalrakkad@tishreen.edu.sy

مقدمة:

تلعب المواد المسامية دورا هاما متعاضدا في العقود الاخيرة و تستخدم في عدد كبير من المجالات مثل الامتزاز والحفز وكحوامل للحفازات و كمناخل جزيئية في عمليات الفصل. من المواد المستخدمة بشكل واسع في هذا المجال السيليكا والالومينا والزيوليتات والكربون الفعال... الخ [1-3]. حيث تتمتع هذه البنى بسطح نوعي مرتفع يمكن ان يصل الى عدة مئات من الامتار المربعة لكل غرام بسبب وجود المسامات في بنيتها.

استخدمت العديد من الطرائق [4,5] لتحضير هذه المواد. وقد لوحظ اختلاف في خواص البنى الناتجة (السطح النوعي، حجم المسام، شكل المسام، الثبات الحراري، خواص حمض - اساس) باختلاف طريقة التحضير واختلاف المواد الاولية. تصنع هذه المواد انطلاقا من مواد اولية نقيه مما يجعل كلفة انتاجها مرتفعة، وقد جرى العديد من الابحاث لاستبدال هذه المواد الاولية بفلزات طبيعية كالزيوليتات والغضار و الرمل السيلكوني والفسفات... الخ. حيث تستخدم هذه الفلزات الطبيعية بشكل متزايد حول العالم في عمليات معالجة المياه الصناعية وتنقيتها من الملوثات العضوية و اللاعضوية وفي عمليات تنقية الهواء [6-9]. تتمتع هذه الخامات بكفاءة منخفضة مقارنة مع المواد الصناعية بسبب احتوائها على نسب مرتفعة من الشوائب نتيجة لظروف تكونها غير المضبوطة من جهة الشروط كدرجة الحرارة والضغط ونسب المكونات.. الخ، مما يعيق استخدامها في الكثير من المجالات التي تحتاج الى متطلبات أعلى من الكفاءة.

كما أجريت الكثير من الابحاث لتحسين خصائص الفلزات الطبيعية باستخدام معالجات مختلفة حمضية او أساسية او باستخدام مواد فعالة سطحيا. واتجهت أبحاث اخرى الى استخلاص مواد مسامية نقيه ذات كفاءة عالية مثل الالومينا و السيليكا انطلاقا من الخامات الطبيعية كالغضار والزيوليتات بهدف تخفيض تكلفة انتاج هذه المواد [8,10]. يتوفر في بلدنا سوريا العديد من الخامات الطبيعية القيمة غير المستثمرة كالغضار والزيوليتات والفسفات والرمال وقد أجريت أبحاث عديدة لاستخدام هذه الخامات في مجالات متنوعة، واهتمت أبحاث أخرى بمعالجتها بغية تحسين خصائصها. لكن في هذا العمل قمنا باستخدام أحد هذه الخامات كمادة اولية لتحضير مواد مسامية ذات كفاءة عالية بالمقارنة مع الخامة الاصلية عن طريق معالجة بسيطة غير مكلفة.

أهمية البحث واهدافه:

يشكل البحث خطوة هامة في طريق انتاج وتوصيف مواد مسامية ذات كفاءة عالية (سطح نوعي مرتفع) انطلاقا من خامات سورية متوفرة رخيصة الثمن. مما يفتح الباب لاستخدامها في مجالات متعددة كالامتزاز و الحفز او كحامل لبعض الحفازات.

طرائق البحث ومواده:**المواد والاجهزة:**

زيوليت طبيعي سوري TS-7 ، حمض كلور الماء، ازوت سائل، غاز الارغون، جهاز XRD ، جهاز FTIR ، جهاز تحليل حراري تفاضلي ، مرمدة ، مجفف كهربائي ، جهاز امتزاز حجمي.

تحضير السيليكا المسامية ذات السطح النوعي الكبير:

جميع الكواشف المستخدمة في هذه الدراسة ذات نقاوة عالية. استخدم الخام الزيوليتي الطبيعي من منطقة تل سيس الواقعة جنوب دمشق وله الرمز TS-7، وهو عبارة عن كتل صخرية، طحنت كمية من الخام الطبيعي واخذت قطعة ذات ابعاد 0.1-0.3mm، غسلت بالماء المقطر وجففت عند الدرجة 105°C لمدة 6h. عولج الخام المجفف بمحلول حمض كلور الماء 10% مع التحريك المستمر لمدة 24h عند درجة حرارة الغرفة، فصل الراسب بالترشيح. استخدمت الرشاحة لاصطناع محفز نو خصائص أساسية وتم توصيف الحفز واستخدامه في تفاعل الأسترة التبادلية لإنتاج الديزل الحيوي انطلاقاً من زيوت القلي وتم نشر بحث في هذا المجال [11]. أخذ الراسب موضوع هذا البحث وجفف عند الدرجة 110°C لمدة 24h ثم كلس عند الدرجة 500°C لمدة اربع ساعات واعطيت هذه العينة الرمز Si-TS-7.

طريقة تحديد نسبة السيليكا

اجري التحليل الكيميائي لتحديد نسبة السيليكا في المادة الناتجة عن المعالجة باستخدام الطريقة المرجعية ASTM-C146 حيث تطحن العينة وتغطي بطبقة من كربونات الصوديوم وتسخن في مرمدة حتى الانصهار ثم تبرد وتحل العينة بمحلول لحمض كلور الماء ثم نسخن الراسب المتبقي حتى الجفاف ونغسل الراسب بالماء المقطر الساخن عدد من المرات يلي ذلك عملية تجفيف وتكليس عند الدرجة 1200°C حتى ثبات الوزن وتحسب نسبة السيليكا من القانون :

$$SiO_2 = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

حيث w_1 و w_2 هي وزن العينة قبل وبعد المعالجة على الترتيب.

طرائق التوصيف:

استخدم في هذا العمل تقانات مختلفة لتوصيف Si-TS-7 وهي: حيود الاشعة السينية XRD و TG-DTA التحليل الحراري التفاضلي و جهاز الاشعة تحت الحمراء FTIR ، جهاز قياس السطح النوعي.

النتائج والمناقشة:

من دراسة سابقة "توصيف بعض عينات من الزيوليت السوري" حيث أن الخام الزيوليتي الطبيعي السوري TS-7 يحوي على المركبات الآتية المبينة في الجدول (1) [12].

الجدول (1) التركيب الكيميائي للزيوليت الطبيعي TS-7

CaCO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	الاوكسيد
8.4	2.88	3.6	54.5	6.0	26.4	النسبة %

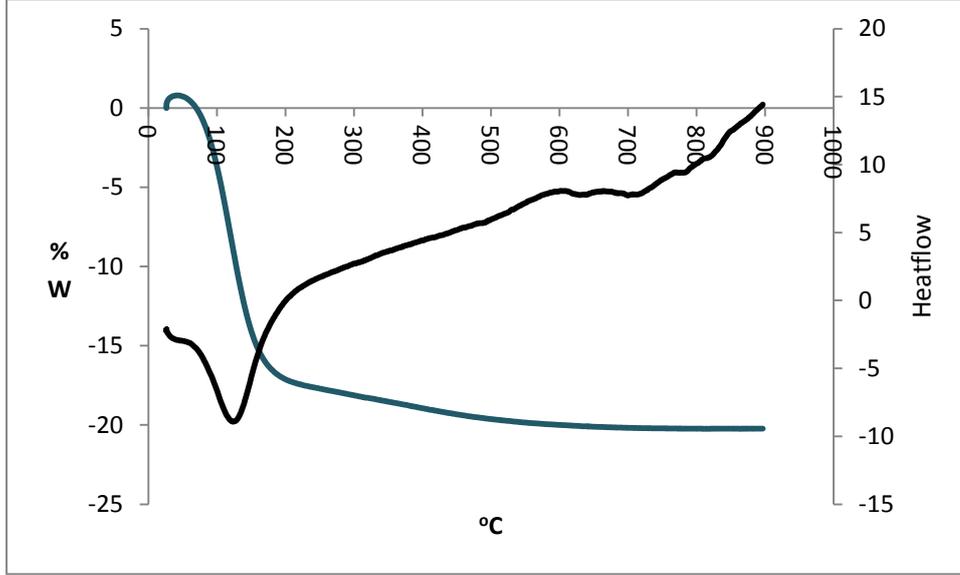
يظهر من خلال الجدول (1) انه عند معالجة الخام الطبيعي بحمض كلور الماء سوف تحدث عملية انحلال لمعظم المكونات ما عدا السيليكا التي ستكون المكون الرئيسي لـ Si-TS-7.

التحليل الكيميائي:

تبين من التحليل الكيميائي ان السيليكا تشكل حوالي 98% من كتلة Si-TS-7 اما النسبة الباقية فتكون عبارة عن بعض المركبات التي لم تتحلل من خلال المعالجة الحمضية.

التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA:

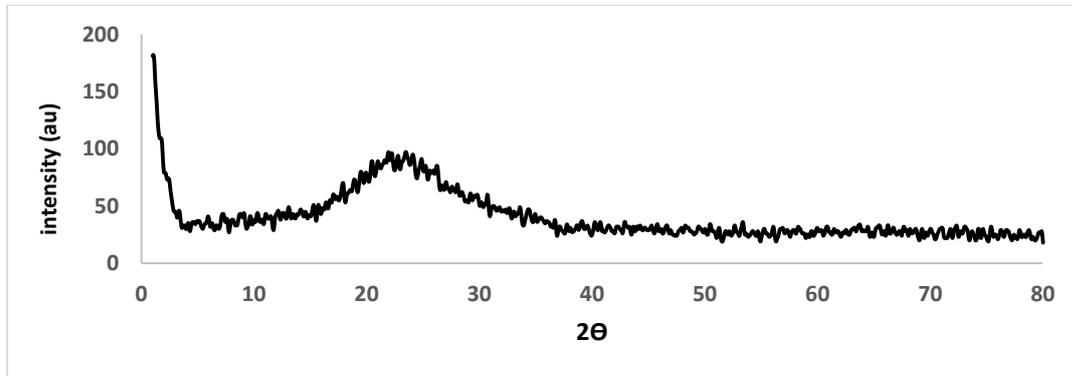
تم تحليل العينة في جهاز التفاضلي الحراري قبل التكلين حيث يظهر الشكل (1) فاقد وزني كلي يبلغ حوالي 20% حتى الدرجة 700°C ، ويمكن تقسيم هذا الفاقد الى عدة مجالات حرارية: المجال $25-150^{\circ}\text{C}$ و يبلغ حوالي 13.5% wt و يترافق مع قمة ماصة



الشكل (1) طيف TG-DTA للهيدروكسيد الناتج قبل التكلين.

للحرارة عند 150°C ويعزى الى فقد ماء الرطوبة. ومن ثم فاقد وزني 11% wt في المجال $150-600^{\circ}\text{C}$ يترافق مع قمة ماصة للحرارة عند 300°C يعزى الى فقد مجموعات الهيدروكسيل OH- المرافق للتحويل $\text{SiOH} \rightarrow \text{SiO}_2$ [13]. بعد ذلك لا يظهر اي اثر حراري يشير الى تغير في بنية المحفز المحضر لذلك كلس المحفز عند الدرجة 500°C لمدة 4h. طيف XRD للمحفز المحضر:

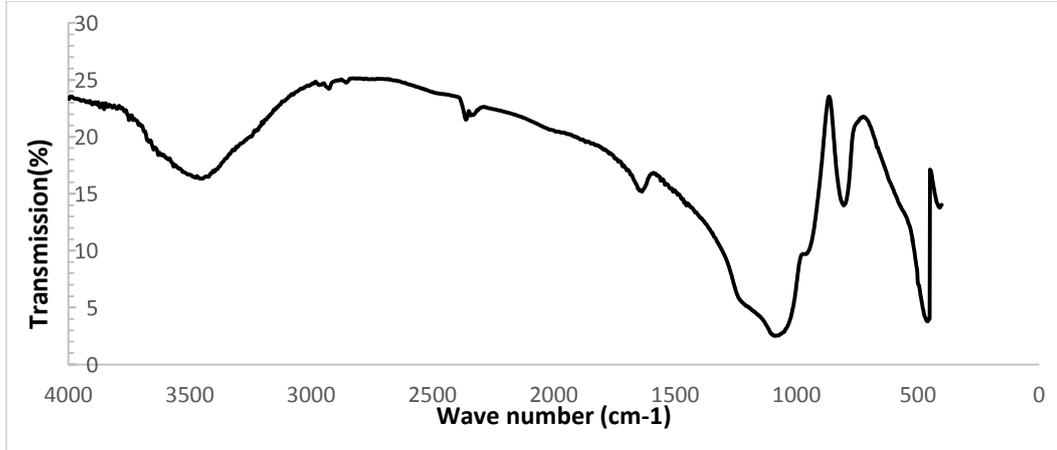
بيدي طيف XRD الشكل (2) لـ Si-Ts-7 قمة عريضة عند قيمة $2\theta=22$ تشير الى البنية الأمورفية للسيليكا [14] ولا يلاحظ اية قمم اخرى مما يدل على انحلال مكونات الزيوليت الاخرى.



الشكل (2) طيف XRD Si-TS-7.

طيف FT-IR:

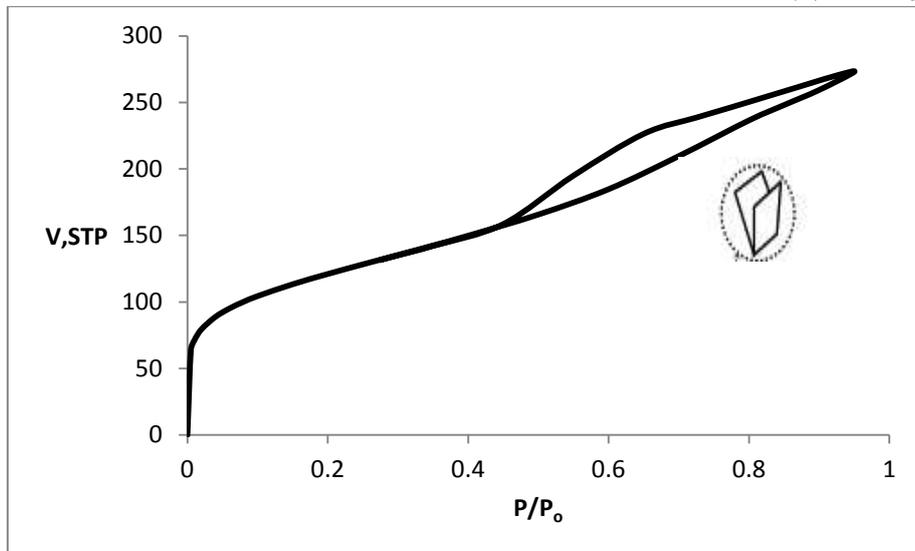
نلاحظ من طيف IR للمادة المحضرة عن المعالجة الحمضية وجود عدد من القمم حيث تشير القمم عند 3458cm^{-1} الى مجموعات OH و 1638cm^{-1} الى جزيئات الماء و القمتين عند $1115,805\text{cm}^{-1}$ الى اهتزاز الرابطة Si-O-Si والقممة عند 967cm^{-1} الى الرابطة SI-OH والقممة عند 477cm^{-1} للرابطة Si-O [15, 14] مع وجود انزياح طفيف في بعض القمم بسبب وجود نسبة بسيطة من الشوائب.



الشكل (3) طيف FTIR للمحفز Si-TS-7

تعيين خواص البنية النسيجية لـ Si-TS-7:

يبين الشكل (4) منحنى امتزاز الآزوت متساوي الدرجة على سطح العينة وهو من النوع الرابع [16] وفق تصنيف سينغ والذي يتميز بوجود الانشطة التخلفية التي تشير الى وجود ظاهرة التكاثف الشعري ضمن المسام والتي يمكن ان نستنتج من خلالها شكل المسام الغالب ضمن البنية وهو عبارة عن شقوق تأخذ شكل مشابه للشكل الظاهر [17] على المخطط البياني الشكل (4).

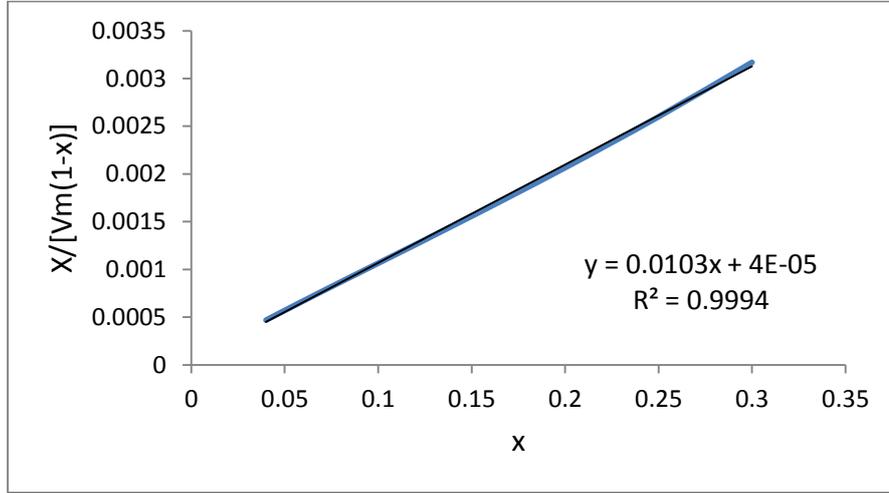


الشكل (4) منحنى امتزاز النتروجين عند الدرجة 77k لـ Si-TS-7

طبقت علاقة BET الحظية لحساب المساحة السطحية النوعية

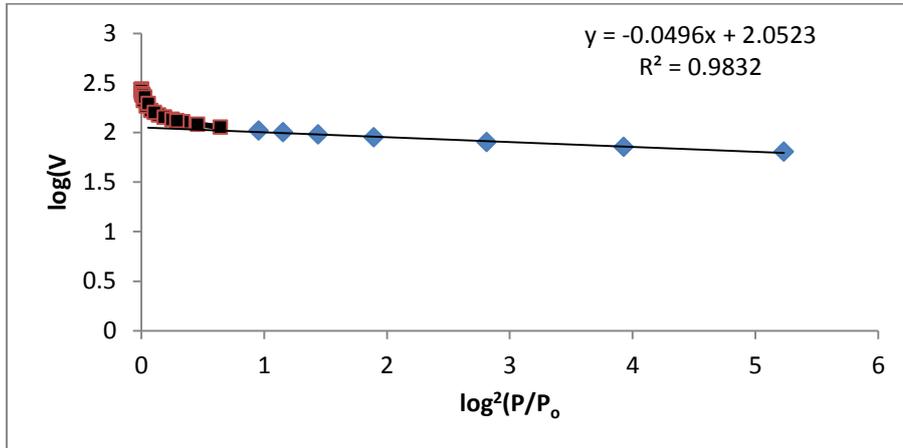
$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} x$$

حيث x الضغط النسبي و V_m سعة الطبقة الاحادية و C ثابت BET و V الحجم الممتز عند قيمة الضغط النسبي الموافق. حيث تحدد سعة الطبقة الاحادية من رسم العلاقة السابقة ومن ثم تحسب المساحة السطحية النوعية من العلاقة $S_{m2/g} = \frac{V_m}{22414} N_A A_m 10^{-20}$ حيث N_A عدد افوغادرو و A_m مساحة مقطع الجزيئة الممتزة [17].



الشكل (6) يبين رسومات BET الخطية

ويعد رسم علاقة BET الشكل (6) و اجراء الحسابات تبين ان السطح النوعي للعينة المحضرة يبلغ $412 \text{ m}^2/\text{g}$ وهي قيمة مرتفعة جدا بالمقارنة مع عينة الزيوليت الخام كما انها قيمة قريبة من السطح النوعي للسيليكا المحضرة من المواد النقية.

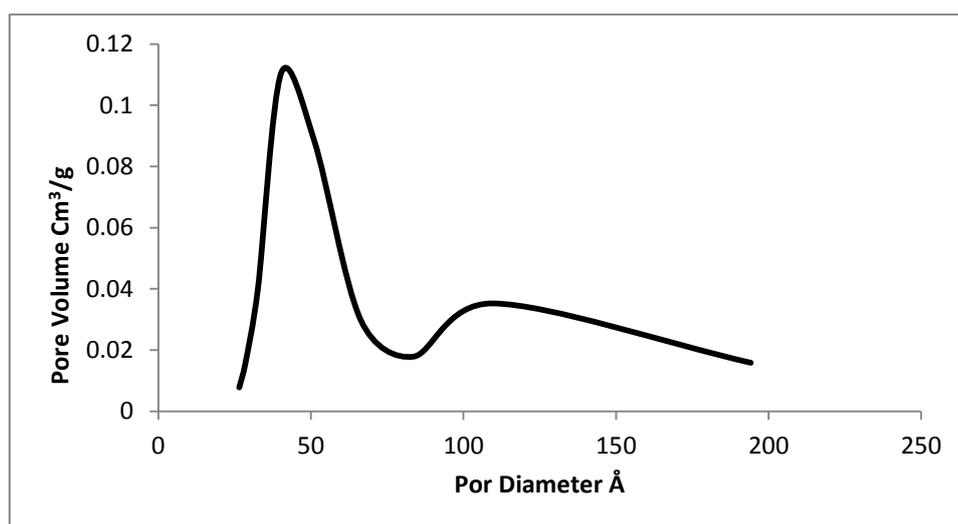


الشكل (7) يبين علاقة دوبنين رادوشكفيتش (DR)

كما حددنا حجوم المسام الدقيق باستخدام طريقة دوبنين - رادوشكفيتش DR ، وذلك بتطبيق العلاقة:

$$\log V = \log V_o - D \left(\log \frac{P_o}{P} \right)^2$$

حيث تمثل V_0 - حجم المسام الدقيقة، D- ثابت دوبينين
حيث يحدد حجم المسام الدقيق من خلال تقاطع الجزء الخطي مع محور $\log(v)$ (الشكل (7) والتي بلغت 0.177ml/g , ويشير ذلك الى النسبة العالية للمسام الدقيق في العينة الناتجة والتي تبلغ %41.9 من حجم المسام الكلي البالغ 0.422ml/g وينتج هذا الامر عن عمليات نزع الالمنيوم من البنية الزيوليتية في الوسط الحمضي والتي ينتج عنها على الاغلب مسام دقيق. كما يشير الانحراف عن علاقة DR نحو الاعلى الى وجود مسام من النوع ميزو أيضاً.
وعند تطبيق علاقة BJH لحساب نصف قطر المسام الوسطي الغالب الشكل (8) لوحظ وجود قمتين قمة عند 40\AA (مسام ميزو) و قمة عند 100\AA تشير (مسام ماكرو).



الشكل (8) توزيع حجوم المسام على سطح Si-TS-7

مما سبق نجد اننا قمنا بتحضير سيلكا تتمتع بمواصفات جيدة قريبة من مواصفات السيلكا المصنعة من المواد النقية ذات الكلفة العالية بالمقارنة مع تلك المشتقة من الزيوليت الخام بمعالجة بسيطة غير مكلفة. مما يفتح الباب امام استخدامها في مجالات اخرى.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات

1. نجحنا في هذا البحث بتحضير سيلكا مسامية ذات سطح نوعي كبير بكلفة منخفضة انطلاقاً من خام طبيعي سوري متوفر.
2. يتمتع Si-TS-7 ببنية أمورفية تتكون بمعظمها من السيلكا.
3. هناك تنوع في حجوم وأشكال المسامات الموجودة.

التوصيات

1. اختبار Si-TS-7 في عمليات إزالة الملوثات من المياه الصناعية.
2. دراسة امكانية تعديل الخواص السطحية حمض - أساس لـ Si-TS-7.

3. استخدام خامات طبيعية متوفرة محليا لتصنع بنى اخرى.
4. اجراء تطبيقات عملية لدراسة امكانية الاستفادة من السليكا المحضرة.

References:

- [1]. Manzano, Miguel, and María Vallet-Regí. "Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery." *Advanced functional materials* 30, no. 2 (2020): 1902634.
- [2]. Weckhuysen, B.M. and Yu, J., 2015. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44(20), pp.7022-7024.
- [3]. Visconti CG. Alumina: A key-component of structured catalysts for process intensification. *Transactions of the indian ceramic society*. 2012 Sep 1;71(3):123-36.
- [4]. Ghorbani HR. A review of methods for synthesis of Al nanoparticles. *Orient. J. chem.* 2014 Dec;30(4):1941-9.
- [5]. Maleki H, Durães L, Portugal A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014 Feb 1;385:55-74.
- [6]. Velarde L, Nabavi MS, Escalera E, Antti ML, Akhtar F. Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. *Chemosphere*. 2023 Mar 25:138508.
- [7]. Tasić ŽZ, Bogdanović GD, Antonijević MM. Application of natural zeolite in wastewater treatment: A review. *Journal of Mining and Metallurgy A: Mining*. 2019;55(1):67-79.
- [8]. Kausar A, Iqbal M, Javed A, Aftab K, Bhatti HN, Nouren S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 2018 Apr 15;256:395-407.
- [9]. Mulu E, M'Arimi MM, Ramkat RC. A review of recent developments in application of low cost natural materials in purification and upgrade of biogas. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021 Jul 1;145:111081.
- [10]. Yadav V, Rani M, Kumar L, Singh N, Ezhilselvi V. Effect of Surface Modification of Natural Zeolite on Ammonium Ion Removal from Water Using Batch Study: an Overview. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2022 Nov;233(11):465.
- [11]. Ibrahim Raheb. Hussam Alrakkad. Preparation and Characterization of Solid Base Cat.TS-7 from Natural Syrian Zeolite TS-7. *Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies – Basic Sciences Series Vol. (45) No. (1) 2023*.
- [12]. Akel Rumie, Ibrahim Raheb. (2003). Characterisation of Some Samples of Syrian Zeolit. *Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series*. Vol (25)No (15) 22-31.
- [13]. Meftah N, Hani A, Merdas A. Extraction and Physicochemical Characterization of Highly-pure Amorphous Silica Nanoparticles from Locally Available Dunes Sand. *Chemistry Africa*. 2023 May 5:1-0.
- [14]. Liang Y, Ouyang J, Wang H, Wang W, Chui P, Sun K. Synthesis and characterization of core– shell structured SiO₂@ YVO₄: Yb³⁺, Er³⁺ microspheres. *Applied surface science*. 2012 Feb 1;258(8):3689-94.
- [15]. Sun J, Xu Z, Li W, Shen X. Effect of nano-SiO₂ on the early hydration of alite-sulphoaluminate cement. *Nanomaterials*. 2017 May 3;7(5):102.
- [16]. Al-Ghouti MA, Da'ana DA. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*. 2020 Jul 5;393:122383.

[17]. Bardestani R, Patience GS, Kaliaguine S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2019 Nov;97(11):2781-91.