

استفاده از نانوهیبرید زغال زیستی حاصل از پوسته برنج/ هیدروکسید دوگانه لایه‌ای نیکل - منگنز جهت حذف رنگ کنگو رد از محیط آبی

زهرا آقاجانی حاجی^۱، سید رضا حسینی زوارمحل^۱، مسلم منصور لکورج^۲، عبدالله عمرانی^۳

^۱ شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران z.aghajanihaji@gmail.com

^۲ شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

^۳ شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

چکیده. ترکیبات رنگی به دلیل انحلال پذیری بالای آن‌ها، به عنوان یکی از مهم‌ترین منابع آلودگی آب‌ها شناخته شده و حذف آن‌ها از محیط‌های آبی یک چالش بزرگ جهانی به شمار می‌آید. از این رو، در پژوهش حاضر تلاش شده است تا با استفاده از نانوهیبرید زغال زیستی/ هیدروکسید دوگانه لایه‌ای نیکل - منگنز، یک جاذب مؤثر و با کارایی بالا جهت حذف رنگ کنگو رد از محیط آبی تهیه نمود. ابتدا نانوهیبرید مورد نظر با استفاده از روش گرمایی تهیه شده و پس از تأیید ساختار، عملکرد آن به عنوان جاذب مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده، جاذب سنتزی قادر است بیش از ۹۸٪ غلظت اولیه رنگ کنگو رد را بر روی سطح خود جذب نماید.

واژه‌های کلیدی: نانوهیبرید، زغال زیستی، هیدروکسید دوگانه لایه‌ای، حذف آلاینده رنگی

۱. مقدمه

آب همواره به عنوان جزء اصلی و ضروری موجود در روی زمین شناخته شده است و فعالیت‌های حیاتی موجودات زنده به آن وابسته است. متأسفانه امروزه با افزایش جمعیت، گسترش شهرها و صنعتی شدن جوامع؛ کیفیت منابع آبی کاهش یافته است و حذف آلودگی‌های موجود از آن، به عنوان یک چالش بزرگ جهانی به شمار می‌آید (Ali, 2012). تاکنون هزاران آلاینده بیولوژیکی، معدنی و آلی گزارش شده است. ترکیبات رنگی به دلیل انحلال پذیری بالای آن‌ها در آب‌ها، یکی از مهم‌ترین منابع آلودگی به شمار می‌آیند. تاکنون از روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی جهت حذف آلاینده‌های رنگی از محیط‌های آبی استفاده شده است نظیر انعقاد، تخریب نوری، استفاده از غشاء، جذب و ... که در میان آن‌ها، جذب به عنوان یکی از اقتصادی‌ترین، ساده‌ترین و مؤثرترین راه‌ها جهت کاهش آلودگی از محیط‌های آبی به شمار می‌آید (Ali, 2012).

هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای آدسته‌ای از ترکیبات یونی دارای ساختار لایه‌ای هستند که از صفحاتی با بار مثبت تشکیل شده‌اند و مولکول‌های آنیون‌های جبران کننده بار سطحی و حلال در بین این صفحات قرار دارند. صفحات نیز شامل کاتیون‌های فلزی دو و سه ظرفیتی می‌باشند که در مراکز ساختار هشت وجهی قرار گرفته و یون‌های هیدروکسیل نیز در رؤس آن‌ها واقع شده‌اند. از اتصال یون‌های هیدروکسیل به یکدیگر صفحات دوبعدی تشکیل می‌گردند (Q. Wang & O'Hare, 2012). این

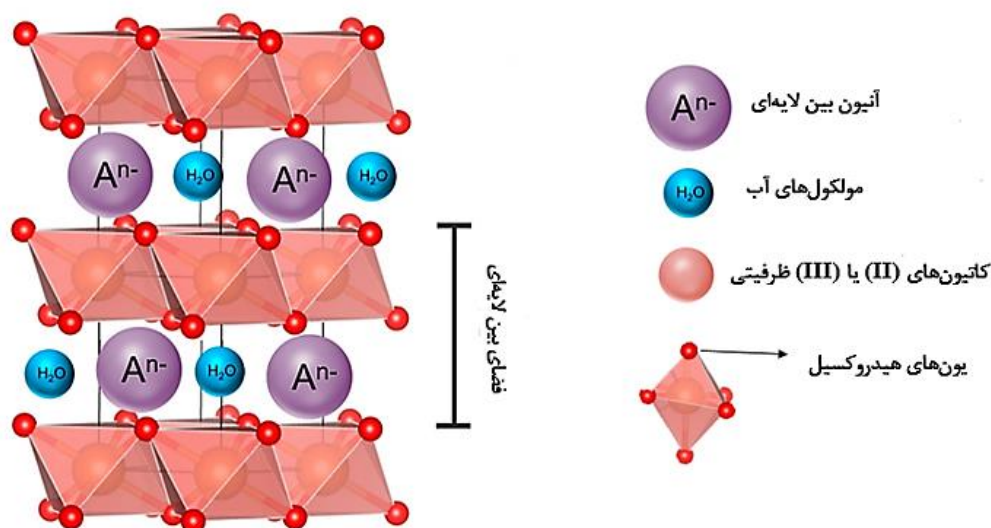
¹ Congo Red

² Layered Double Hydroxides (LDHs)

استفاده از نانوهیبرید زغال زیستی حاصل از پوسته برنج/ هیدروکسید دوگانه لایه‌ای نیکل- منگنز جهت حذف رنگ کنگو رد...

دسته از ترکیبات به دلیل برخورداری از خواص منحصر به فردی از جمله مساحت سطح نسبتاً بالا، ساختار ساده، دسترسی آسان به مواد اولیه، هزینه پائین تولید و ظرفیت جذب بالا؛ در زمینه‌های مختلف نظیر الکتروشیمی، کاتالیز، پلیمریزاسیون، علوم زیست پزشکی و جاذب به کار گرفته شده‌اند (Meili et al., 2019).

همان گونه که در شکل (۱) نیز نشان داده شده است، فاصله موجود میان لایه‌های با بار مثبت ساختارهای LDHs بر اساس اندازه آنیون جبران کننده بار قابل تنظیم می‌باشد. بنابراین می‌تواند مانند مولکول میزبان عمل نموده و ترکیبات دارای بار منفی را در خود جای دهد. علاوه بر آن، یون‌های فلزی موجود در ساختار نیز می‌تواند با کاتیون اندازه مشابه خود تعویض گردد. این امر منجر به استفاده‌های گسترده‌ای از ساختارهای LDHs به عنوان جاذب گردیده است.



شکل ۱. تصویری از ساختار هیدروکسید دوگانه لایه‌ای (Boumeriame et al., 2022)

این گروه از ترکیبات علاوه بر مزایایی که دارند، معایبی هم‌چون مقاومت مکانیکی پائین جهت ترمیم ساختار (Meili et al., 2019)، ناپایداری فرآیند جذب در استفاده‌های متوالی و همچنین انباشتگی صفحات بر روی یکدیگر نیز می‌باشند که محدودیت‌هایی را در کاربرد این ترکیبات ایجاد نموده است. از این رو، محققان اصلاح سطح این ترکیبات را با استفاده از بسترهای آلی از جمله گرافیت (Linghu, Yang, Sun, Sheng, & Huang, 2017)، کربن فعال (Zhu, Wang, Shi, & Cai, 2015)، زغال زیستی^۱ (Linghu et al., 2017) و پیشنهاد داده‌اند.

در میان بسترهای کربنی موجود، BCها مستخرج از ضایعات کشاورزی علاوه بر کمک به کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی و سازگاری بالای آن‌ها با محیط‌زیست، دارای مزایایی دیگر از جمله فراوانی بالای زیست توده، هزینه پائین تولید، برخورداری از مساحت سطح ویژه بالا، پایداری زیاد در محیط‌های اسیدی و بازی می‌باشند (Purwanto, Rozhan, & Salleh, 2018). گروه‌های عاملی فراوان موجود در روی سطح این ترکیبات نیز امکان تهیهی کامپوزیت‌های متعددی از آن را فراهم می‌سازد. علاوه بر آن، این گروه‌های عاملی می‌توانند ظرفیت جذبی بسیار بالایی را برای فلزات سنگین، رنگ‌ها، ترکیبات دارویی و پاتوژن‌های مختلف فراهم آورند (Purwanto et al., 2018).

به همین منظور، در پژوهش حاضر تلاش شده است تا با استفاده از BC تهیه شده از ضایعات کشاورزی (پوسته برنج^۲) و نانوهیبرید آن با Ni-Mn LDH، علاوه بر کمک به کاهش آلودگی زیست محیطی؛ یک جاذب مؤثر جهت حذف رنگ آنیونی

^۱ Biochar (BC)

^۲ Rice Husk

کنگو رد از محیط آبی تهیه نمود. علاوه بر آن انتظار می‌رود اصلاح شیمیایی سطح BC مستخرج از پوسته برنج بتواند باعث افزایش مساحت سطح ویژه و در نتیجه بهبود عملکرد آن در فرآیند جذب این رنگ از محیط آبی گردد.

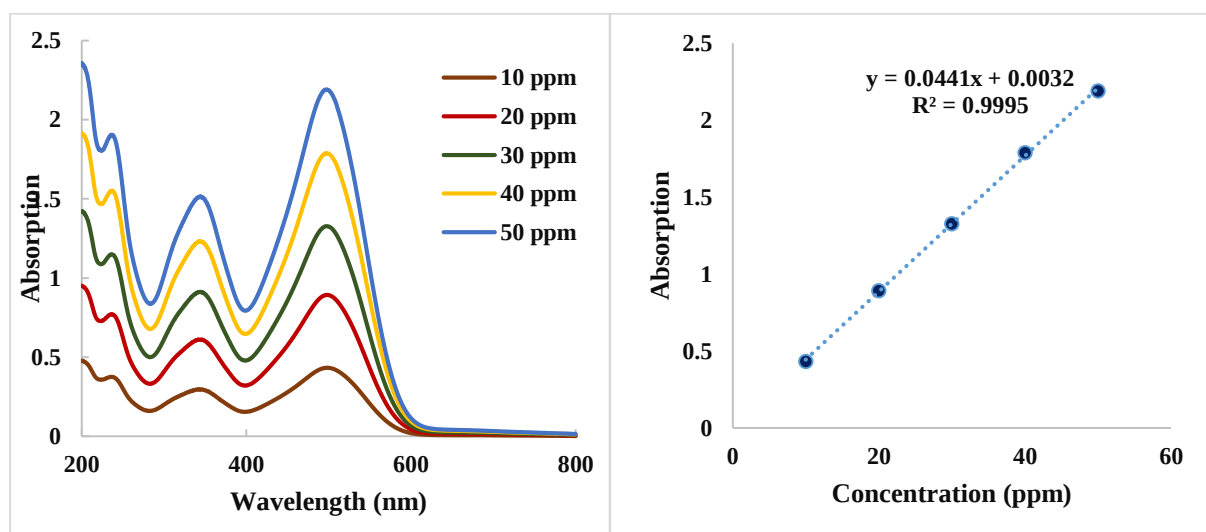
۲. بخش تجربی

به منظور تهیه نانوهیبرید BC/Ni-Mn LDH، ابتدا پوسته برنج شسته شده تا سطح آن عاری از هرگونه آلودگی گردد و سپس فرآیند پیرولیز جهت تهیه بستر کربنی زغال زیستی صورت گرفت (Zeidabadi, Bakhtiari, Abbaslou, & Ghanizadeh, 2018). پس از آن، با استفاده از روش‌های شیمیایی و به وسیله پتاسیم هیدروکسید ۱ M، اصلاح سطح بستر کربنی انجام شد. در نهایت با استفاده از ۳۰ میلی گرم از زغال زیستی اصلاح شده، نمک‌های نیکل نیترات و منیزیم کلرید با نسبت ۲:۱، هگزا متیلن تترا آمین (HMTA) به عنوان منبع ایجاد قلیائیت در محیط آبی، نانوهیبرید BC/Ni-Mn LDH به روش گرمایی تهیه گردید (S. Wang, Liu, Li, & Zhu, 2019). در شکل (۲)، رسوب حاصل از سنتز نانوهیبرید BC/Ni-Mn LDH نشان داده شده است.



شکل ۲. رسوب حاصل از سنتز نانوهیبرید BC/Ni-Mn LDH

ساختار نانوهیبرید سنتزی با استفاده از روش‌های شیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت و پس از تأیید و شناسایی آن، عملکرد نانوهیبرید سنتزی در فرآیند جذب رنگ کنگو رد از محلول آبی با استفاده از روش اسپکتروسکوپی Uv-Vis مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور نیز ابتدا منحنی کالیبراسیون برای رنگ کنگو رد در محدوده غلظت ۵۰-۱۰ ppm ترسیم شد و معادله خط آن در طول موج ۵۰۰ نانومتر به دست آمد (شکل ۳).



شکل ۳. منحنی کالیبراسیون برای رنگ کنگو رد

استفاده از نانوهیبرید زغال زیستی حاصل از پوسته برنج/ هیدروکسید دوگانه لایه‌ای نیکل- منگنز جهت حذف رنگ کنگو رد...

سپس، با استفاده از معادله (۱) میزان درصد جذب رنگ کنگو رد برای نانوهیبرید سنتزی محاسبه گردید که در آن A معادل میزان جذب رنگ بر روی جاذب، C_0 غلظت اولیه محلول رنگ (mg L^{-1})، C_i غلظت ثانویه محلول رنگ (mg L^{-1}) می‌باشد.

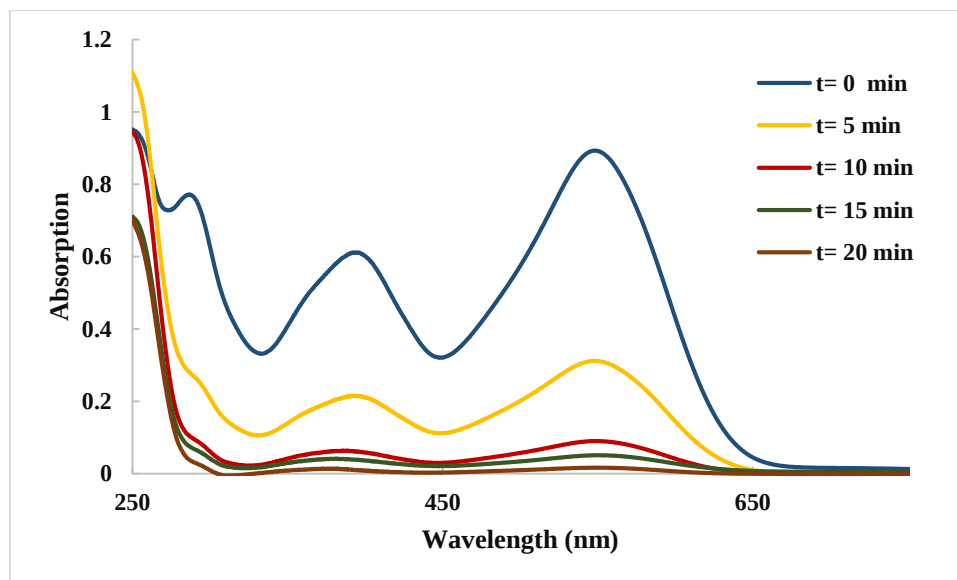
$$\% A = \frac{C_i - C_0}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

از معادله (۲) نیز به منظور محاسبه ظرفیت جذب جاذب استفاده نمود که در آن q_e ظرفیت جذب جاذب (mg g^{-1})، V حجم اولیه محلول رنگ (L) و M مقدار جاذب (g) می‌باشد.

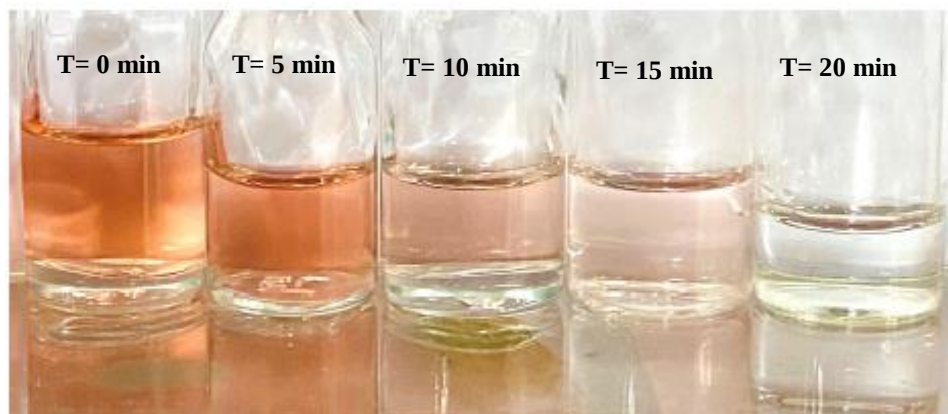
$$q_e = \frac{(C_i - C_0) \times V}{M} \quad (2)$$

۳. بحث

رنگ آنیونی کنگو رد، از خانواده رنگ‌های آزو است که با توجه به ساختار آن، دارای دو انتقال الکترونی مهم $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ می‌باشد. انتقال $n \rightarrow \pi^*$ به دلیل برخورداری از سطح انرژی بالاتر نسبت به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ در طول موج بالاتری ظاهر می‌شود. بنابراین قله ظاهره شده در طول موج ۵۰۰ نانومتر متعلق به انتقال $n \rightarrow \pi^*$ بوده و انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ نیز در طول موج ۳۹۹ نانومتر ظاهر می‌گردد. از این رو در پژوهش حاضر، پس از شناسایی و تأیید ساختار نانوهیبرید سنتزی با استفاده از روش‌های دستگاهی مختلف، عملکرد آن به عنوان جاذب در جذب رنگ کنگو رد از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل (۴) نیز نشان داده شده است، غلظت رنگ کنگو رد با گذشت زمان کاهش یافته و مقدار ۵ میلی گرم از نانوهیبرید سنتزی قادر خواهد بود با گذشت ۲۰ دقیقه از زمان شروع فرآیند جذب، حدود ۹۹٪ از غلظت اولیه رنگ مورد نظر را بر روی سطح خود جذب نماید و ظرفیت جذب معادل 80 mg g^{-1} را از خود نشان می‌دهد. در شکل (۵) نیز تغییرات رنگ به دست آمده از بررسی اثر زمان در جذب رنگ کنگو رد به وسیله‌ی نانوهیبرید سنتزی نشان داده شده است که نشان از عملکرد مطلوب آن در فرآیند کاهش آلودگی رنگی از محیط‌های آبی است.



شکل ۴. طیف UV-Vis اثر زمان در جذب رنگ کنگو رد به وسیله‌ی نانوهیبرید سنتزی



شکل ۵. تغییرات رنگ به دست آمده بررسی اثر زمان در جذب رنگ کنگو رد به وسیله‌ی نانوهیبرید سنتزی

۴. نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر با استفاده از فرآیند پیرولیز پوسته برنج که یکی از فراوان‌ترین ضایعات کشاورزی به شمار می‌آید، موفق به استخراج کربن و تهیه زغال زیستی شده و پس از اصلاح سطح آن با استفاده از روش‌های شیمیایی به کمک محلول پتاسیم هیدروکسید ۱ M، نانوهیبرید BC/Ni-Mn LDH به روش گرمایی تهیه گردیده است. در این پژوهش از ترکیب HMTA به عنوان منبع ایجاد قلیائیت استفاده شده است. بهینه‌سازی‌های مربوط به فرآیند تهیه‌ی نانوهیبرید BC/Ni-Mn LDH انجام شد و پس از به دست آوردن حالت بهینه فرآیند تولید و تأیید ساختار نانوهیبرید سنتزی، از آن به عنوان یک جاذب مؤثر و با قابلیت جذب بالا برای رنگ کنگو رد از محیط آبی استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهند که نانوهیبرید سنتزی قادر است در مدت زمان کوتاه (۲۰ دقیقه) میزان ۹۹٪ از غلظت اولیه رنگ مورد نظر را بر روی خود جذب نمایند.

مراجع

- [1]. Ali, I. (2012). New generation adsorbents for water treatment. *Chemical Reviews*, 112(10), 5073–5091.
- [2]. Boumeriame, H., Da Silva, E. S., Cherevan, A. S., Chafik, T., Faria, J. L., & Eder, D. (2022). Layered double hydroxide (LDH)-based materials: A mini-review on strategies to improve the performance for photocatalytic water splitting. *Journal of Energy Chemistry*, 64, 406–431.
- [3]. Linghu, W., Yang, H., Sun, Y., Sheng, G., & Huang, Y. (2017). One-pot synthesis of LDH/GO composites as highly effective adsorbents for decontamination of U (VI). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6), 5608–5616.
- [4]. Meili, L., Lins, P. V., Zanta, C., Soletti, J. I., Ribeiro, L. M. O., Dornelas, C. B., Silva, T. L., & Vieira, M. G. A. (2019). MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. *Applied Clay Science*, 168, 11–20.
- [5]. Purwanto, H., Rozhan, A. N., & Salleh, H. M. (2018). Innovative Process to Enrich Carbon Content of EFB-Derived Biochar as an Alternative Energy Source in Ironmaking. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018.

استفاده از نانوهیبرید زغال زیستی حاصل از پوسته برنج/ هیدروکسید دوگانه لایه‌ای نیکل- منگنز جهت حذف رنگ کنگو رد...

- [6]. Wang, Q., & O'Hare, D. (2012). Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chemical Reviews*, 112(7), 4124–4155.
- [7]. Wang, S., Liu, H., Li, Z., & Zhu, J. (2019). Facile preparation of Ni-Mn layered double hydroxide nanosheets/carbon for supercapacitor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 7524–7533.
- [8]. Zeidabadi, Z. A., Bakhtiari, S., Abbaslou, H., & Ghanizadeh, A. R. (2018). Synthesis, characterization and evaluation of biochar from agricultural waste biomass for use in building materials. *Construction and Building Materials*, 181, 301–308.
- [9]. Zhu, X., Wang, Q., Shi, Y., & Cai, N. (2015). Layered double oxide/activated carbon-based composite adsorbent for elevated temperature H₂/CO₂ separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(30), 9244–9253.

الزامات اخلاقی نگارش مقاله

نویسنده مقاله خانم زهرا آقاجانی حاجی متعهد می‌شود:

- مقاله ارسالی حاصل کار پژوهشی ایشان (و همکاران) بوده و در مواردی که از دستاوردهای تحقیقاتی دیگران استفاده شده، مطابق ضوابط و رویه معمول، مشخصات منابع مورد استفاده درج شده است.
- مقاله ارسالی (یا ترجمه آن) و مقاله‌ای با همپوشانی قابل توجه با این مقاله قبلاً در هیچ مجله و یا کنفرانس ارائه نشده و به طور همزمان نیز در حال ارزیابی در مجله یا کنفرانس دیگری نیست.
- همه نویسندگان مقاله از کلیه محتویات علمی و نیز ترتیب قرارگیری نام و مشخصات و وابستگی شغلی خود در مقاله آگاهی و رضایت کامل دارند.
- چنانچه هر زمان خلاف موارد فوق و یا بروز هرگونه تقلب یا تخلف پژوهشی در رابطه با این مقاله اثبات شود، عواقب ناشی از آن متوجه نویسنده مقاله است و دبیرخانه کنفرانس مجاز است با ایشان (و همکاران) مطابق با ضوابط و مقررات رفتار نموده و هیچ‌گونه ادعایی قابل قبول نخواهد بود.

محل امضا



زهرا آقاجانی حاجی