

جذب رنگدانه آنیونی زرد GX توسط نانوذرات هیدروکسیدی لایه‌ای دوگانه آهن و منیزیم از محلول آبی در صنایع نساجی

کاملیا نجاتی*، مهسا منصورفر

تبریز، دانشگاه پیام نور مرکز تبریز، گروه علوم پایه

پیام نگار: Nejadi_K@yahoo.com

چکیده

در این کار پژوهشی هدف ما بازیافت رنگدانه زرد GX به‌عنوان آلاینده محیط زیست در فاضلاب‌های صنعتی به‌وسیله نانوذرات هیدروکسیدی لایه‌ای دوگانه^۱ است. در ابتدا نانو ذره (Fe-Mg-LDH) با ساختاری شبیه به هیدروتالکتیک با استفاده از نمک‌های نیترات آهن و منیزیم آبدار با نسبت مولی $(Mg / Fe) = 1/2$ با روش هیدروترمال (دمای بالاتر از $100^\circ C$) در مخلوط حلال‌های آب و الکل (۱- پروپانول) و ماده فعال در سطح اتیلن گلیکول در $pH = 9 \sim 10$ تهیه شد. جهت دستیابی به اطلاعات کیفی در ارتباط با گروه‌های عاملی بر روی این ترکیبات از طیف‌بینی مادون قرمز (FT-IR) و برای بررسی خاصیت کریستالی و اندازه متوسط ذرات (با استفاده از رابطه (دبای- شرر)) باتوجه به پیک‌های تیز و شدید از روش آنالیز پراش پرتو ایکس XRD استفاده شد. همچنین ریخت‌شناسی نانوذرات نیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به‌صورت ورقه‌ای مشاهده شد. توانایی جذب رنگدانه اسیدی زرد GX به وسیله هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه (Fe-Mg-LDH) به روش مبادله یون در $pH = 2 \sim 12$ و دماهای $35^\circ C$ و $45^\circ C$ توسط طیف نورسنجی (UV-Vis) مطالعه شد. آزمایش‌های جذب نشان می‌دهند که مقدار جذب رنگدانه با افزایش دما، به مرور زمان افزایش می‌یابد که دلیل بر گرماگیر بودن واکنش بین جاذب و جذب‌شونده است. به‌علاوه، گرماگیر بودن واکنش، دلیل بر ناهم‌انگهی سطوح صفحات اکسید می‌باشد.

کلمات کلیدی: هیدروکسیدهای لایه‌ای دو گانه، جذب، رنگدانه، زرد GX، طیف نورسنجی (UV-Vis)

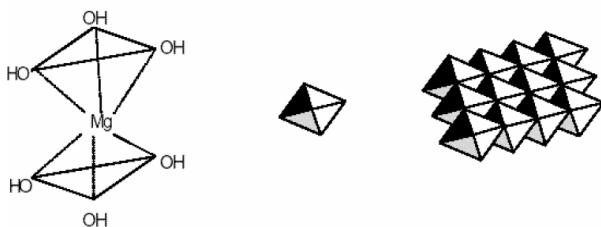
۱- مقدمه

تصفیه آب مرتبط با این مواد نیز متفاوتند. مواد رنگزای موجود در فاضلاب از جمله منابع آلوده‌کننده محیط زیست بشمار می‌روند. این مواد از طریق صنایع گوناگون مانند نساجی، دباغی و کاغذسازی، چاپ، غذایی، دارویی و آرایشی وارد آب‌های جاری می‌شوند [۱]. در میان فاضلاب‌های کارخانه‌ها، فاضلاب کارخانه‌های رنگرزی به دلیل حضور رنگ‌های باقیمانده آزو که در طرح‌های تجاری تصفیه به سختی قابل حذف شدن هستند، مشکل‌سازترین فاضلاب‌ها محسوب می‌شوند. رنگ‌های آزو متداول‌ترین رنگ‌های به‌کار رفته مصنوعی هستند. جزء اصلی رنگ موجود در فاضلاب صنایع رنگ، گروه‌های آزو هستند. این مواد، آلوده‌کننده طبیعت بشمار می‌آیند و همراه با

بهداشت آب موضوعی بسیار مهم در بهداشت عمومی و مدیریت سلامت می‌باشد. بسیاری از ضایعات صنعتی به آبریزان زیان‌های جدی می‌رسانند. این ضایعات برای خنثی شدن، مقدار زیادی از اکسیژن محلول در آب را به مصرف می‌رسانند و موجب کاهش اکسیژن مورد نیاز برای آبریزان می‌شوند و آنها را تهدید به مرگ می‌کنند. از طرف دیگر بسیاری از این ضایعات سمی بوده و موجب مسمومیت آبریزان می‌شوند مانند فلزات سنگین، جیوه، سرب، رنگدانه‌ها، مس و غیره. مواد آلوده‌کننده آب‌ها، متنوع، و روش‌های

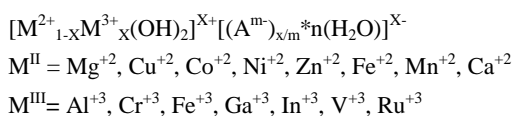
1. Layered Double Hydroxide

در مرکز هشت وجهی حاصل از یون‌های هیدروکسید قرار دارد (شکل (۱)).



شکل ۱- ساختار هشت وجهی و لایه‌ای بروسیت

با ایجاد یک تغییر در ساختار بروسیت و جایگزین کردن کاتیون سه ظرفیتی مثل آهن به جای بخشی از یون‌های منیزیم، می‌توان هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه تهیه کرد. در این صورت، فرمول ترکیب لایه‌ای جدید به صورت $[Mg_{1-x}Fe_x(OH)_2]^{+x}$ در می‌آید و لایه‌ها دارای بار مثبت می‌شوند. آنیون‌هایی (A^{m-}) نظیر Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} و غیره می‌توانند در بین دو لایه قرار بگیرند تا بار مثبت لایه‌ها خنثی شده و پایداری حاصل شود [۴]. همچنین مولکول‌های آب نیز می‌توانند از طریق برقراری پیوند هیدروژنی با گروه‌های OH، در بین لایه‌ها قرار بگیرند که n تعداد مولکول‌های آب را نشان می‌دهد. لذا فرمول کلی هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه را می‌توان به صورت زیر معرفی کرد که x عددی بین ۰/۱ تا ۰/۵ است، یعنی نسبت فلز دو ظرفیتی به سه ظرفیتی بین ۱ تا ۵ می‌تواند متغیر باشد و سایر کاتیون‌هایی که می‌توانند برای تهیه LDHها به کار روند عبارتند از:



تعویض آنیون‌ها خواص بی‌شماری به LDHها داده و آنها را قابل استفاده در بسیاری از صنایع ساخته است. مقدار آنیون‌های حاضر وابسته به بار لایه‌های هیدروکسید است که به راحتی در طول سنتز با نسبت متنوع بین M^{2+} و M^{3+} می‌تواند کنترل شود [۶و۵]. توجه زیاد به هیدروکسیدهای دولایه‌ای فلزی باعث استفاده به عنوان کاتالیزگر در واکنش‌های شیمیایی، کاتالیزگرهای نوری، مبادله آنیونی، شیمی دارویی، سنسورها، افزودنی‌های پلاستیکی، جذب‌ها،

فاضلاب کارخانجات صنعتی وارد محیط شده، نهایتاً باعث آلودگی اکوسیستم‌های طبیعی از جمله خاک، آب‌های سطحی و زیرزمینی و موجودات زنده می‌شوند [۲]. به منظور حفظ محیط زیست، بایستی به دنبال راه‌حل‌های مناسب علمی و مقرون به صرفه ای با حداقل اثرات جانبی بود تا بتوان بخشی از آثار زیان بار انواع گوناگون پسماندها را به حداقل رساند. با بازیافت فاضلاب، عمل تصفیه فاضلاب‌های رنگی انجام می‌شود. فرایندهای رنگ‌زدایی فاضلاب‌ها شامل:

- جذب سطحی توسط جاذب‌هایی مانند: کربن فعال، هیدروکسیدهای لایه‌ای دو گانه
- اکسایش شیمیایی توسط موادی از قبیل گاز کلر، اوزن و پراکسید
- فرایندهای غشایی
- تعویض یون
- تصفیه الکتروشیمیایی
- روش‌های تصفیه زیست‌شناختی
- جذب به وسیله جاذب‌هایی مثل زئولیت طبیعی، مونت موریلونیت این فرایندها جزء فرایندهای تصفیه فاضلاب می‌باشند. در میان روش‌های مختلف حذف رنگ‌ها از فاضلاب، استفاده از هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه به دلیل دارا بودن خاصیت تبادل یون و انعطاف‌پذیری بالا، با توجه به هزینه‌های نسبتاً پایین آن و سادگی راهبری، روبه رونق می‌باشد. از مؤثرترین مواد جاذب سطحی برای حذف آلودگی‌ها، هیدروکسیدهای لایه‌ای دو گانه می‌باشند که یکی از جاذب‌های طبیعی یا مصنوعی با ساختار و خواص و کاربردهای ویژه و فراوان هستند. جاذب‌های معدنی به‌عنوان یک کاندیدای مناسب برای حل بخش اعظمی از مشکلات زیست محیطی در حوزه‌های مختلف پسمانداری صنایع رنگرزی و نساجی مطرح می‌باشند. جذب رنگدانه توسط LDHs نه تنها مقرون به صرفه است بلکه رنگدانه می‌تواند به‌عنوان یک آلاینده از محیط زیست بازیابی شود [۳].

هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه گروهی از ترکیبات معدنی هستند که ساختار آنها را می‌توان براساس ساختمان لایه‌ای بروسیت $[Mg(OH)_2]$ شرح داد. در بروسیت لایه‌هایی که روی هم انباشته شده‌اند از نظر بار الکتریکی خنثی بوده و در هر لایه یون Mg^{+2} توسط شش یون OH^- احاطه شده است، به طوری که کاتیون منیزیم

کارچنین است که محلولی از $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (با نسبت مولی $2 = (\text{Mg}/\text{Fe})$ در حلال‌های آب دی‌یونیزه و (۱- پروپانول) و ماده فعال در سطح اتیلن گلیکول به نسبت (۳:۲:۱) و تحت گاز نیتروژن و هم زدن شدید به همراه محلول سود ۰/۵ مولار به طوری که pH حدود ۹/۵ ثابت بماند تهیه می‌شود. ماده ژلاتینی حاصله در دمای 160°C به مدت ۲۴ ساعت تحت تأثیر گاز نیتروژن نگه داشته می‌شود. مخلوط حاصله برای چند بار سانتریفوژ و شسته می‌گردد و نهایتاً در آون خشک می‌گردد.

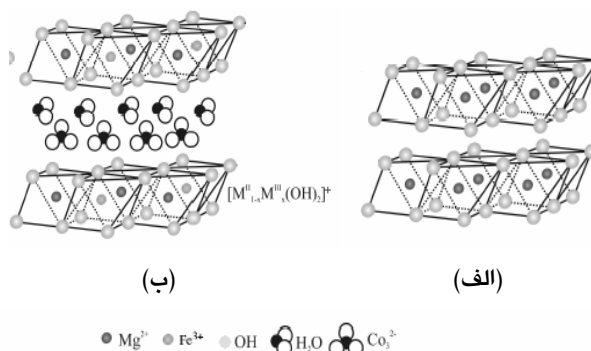
۲-۲ روش جذب رنگدانه از محلول آبی

برای انجام عمل جذب رنگدانه توسط LDH به صورت مبادله یونی، ۵۰ mg از (Fe/Mg) LDH (جاذب) تهیه شده را به ۵۰ mL رنگدانه حل شده در آب یون زدوده با غلظت 50 mgL^{-1} اضافه می‌کنیم. بالن شامل مخلوط بالا، تحت هم زدن منظم و دماهای مشخص $(35^\circ\text{C}$ ، 45°C و 55°C) در مدت معلوم هم زده می‌شود. pH محلول YGX را در pHهای متفاوت (۲-۱۲) توسط NaOH یا HNO_3 رقیق، تنظیم می‌کنیم. بعد از زمان واکنش مشخص که مقداری از YGX در LDH جذب شد، با عمل جداسازی توسط سانتریفوژ، محلول شامل ذرات YGX جذب نشده در LDH راجدا کرده و توسط دستگاه طیف نورسنجی UV، میزان YGX جذب نشده توسط جاذب را مشخص می‌کنیم.

۲-۳ روش‌های بررسی

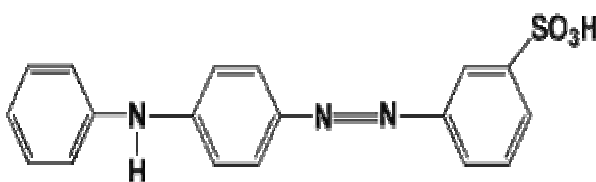
برای دستیابی به اطلاعات کیفی در ارتباط با گروه‌های عاملی بر روی این نانوذرات لایه‌ای دوگانه هیدروکسیدی $(\text{Fe}/(\text{Mg}-\text{NO}_3-\text{LDH}))$ از طیف‌بینی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شد. همچنین اندازه متوسط ذرات با استفاده از معادله (دبای- شرر) محاسبه و خاصیت کریستالی نمونه‌ها با توجه به پیک‌های تیز و شدید در طیف‌های XRD مشاهده شد. ریخت‌شناسی نانوذرات نیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به صورت شبه کروی مشاهده گردید. توانایی جذب رنگدانه اسیدی زرد GX به وسیله هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه $(\text{Fe}-\text{Mg}-\text{LDH})$ توسط طیف نورسنجی (UV-Vis) در طول موج (۳۰۰-۶۰۰) nm مطالعه شد.

تعویق اندازی شعله، باطری‌ها، برای تصفیه آب، جذب فلزات سنگین در خاک‌ها، جذب‌کننده هالوژن‌ها، عامل رسوب‌دهنده برای یون‌های فلزی سنگین در فاضلاب‌ها کاربرد دارند [۷]. ساختار این مواد در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲- (الف) ساختار لایه‌ای بروسیت (ب) ساختار LDH

در این کار پژوهشی برای اولین بار اقدام به تهیه نانو ذرات آهن و منیزیم با ساختار لایه‌ای دوگانه هیدروکسیدی $(\text{Fe}/(\text{Mg}-\text{NO}_3-\text{LDH}))$ به روش هم‌رسوبی به‌عنوان جاذب رنگدانه زرد GX (YGX) کردیم. سپس پارامترهای مؤثر در حذف رنگدانه زرد GX از محلول آبی حاوی رنگ همچون زمان تعادل، pH محلول و دما مورد بررسی قرار گرفت. رنگدانه اسیدی زرد GX به فرمول زیر یکی از رنگ‌های آزو است که به طور گسترده‌ای در صنایع نساجی، چرم، پلاستیک، مرکب و رنگ مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل (۳)).



شکل ۳- فرمول رنگدانه زرد GX

۲-۲ روش کار

۲-۱ تهیه $(\text{Fe}/(\text{Mg}-\text{NO}_3-\text{LDH}))$

هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه آهن و منیزیم به نسبت‌های فلزی ۲:۱ با روش هیدروترمال (دمای بالاتر از 100°C) تهیه می‌شوند. روش

۳- نتایج و بحث

۱-۳ بررسی (Fe/(Mg-NO₃-LDH))

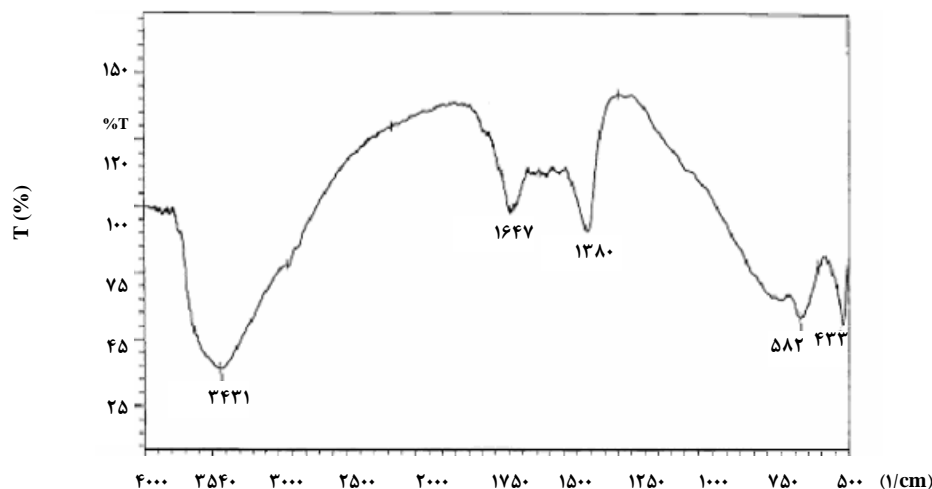
برای مطالعه شیوه‌های ارتعاشی نانوذرات تهیه شده طیف FT-IR نمونه‌های سنتزی ثبت گردید. پیک مشاهده شده در عدد موجی 3431 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی (O-H) گروه‌های هیدروکسیل در سطح لایه و یا مولکول‌های آب بین لایه‌ای و طیف در 1647 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی (O-H) در مولکول‌های آب می‌باشد [۸]. طیف‌های مشاهده شده در عددی موجی پایین ($< 800\text{ cm}^{-1}$) به عنوان طیف‌های ارتعاشی شبکه‌ای همچون (M-O-H) و (O-M-O) آشکار شده‌اند [۹]. مشخصات طیف ارتعاشی مربوط به گروه نیترات حدود 1380 cm^{-1} مشاهده شده است (شکل (۴)).

جهت بررسی خاصیت کریستالی نمونه‌های حاصله، از روش پراش پرتوهای x استفاده شد. الگوی پراش پرتوهای x نمونه با منبع تابش

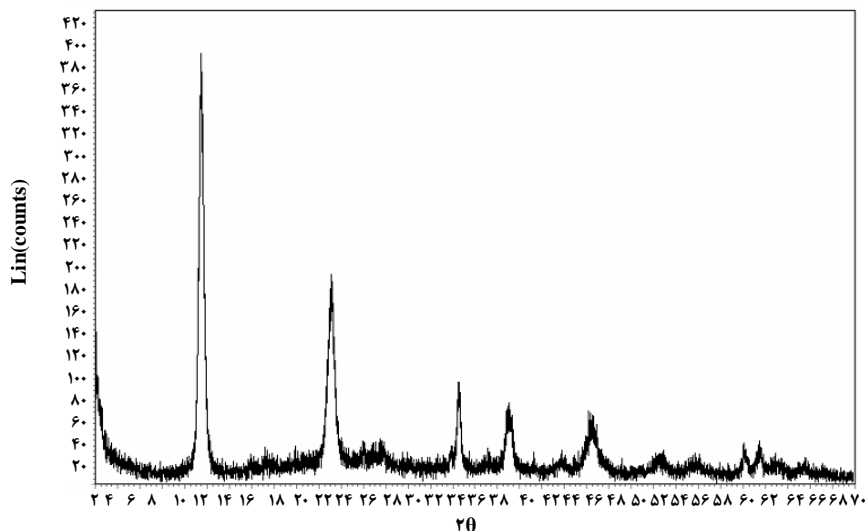
K_{α} مس و طول موج 0.154 nm در گستره 2θ بین $(70^{\circ}-0^{\circ})$ ثبت می‌شود. پیک‌های مشاهده شده در نواحی 2θ حدود 11° و 22° و 34° و 60° جزو پیک‌های مشخصه LDH می‌باشند که به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (003)، (006)، (009) و (110) هستند (شکل (۵)). میانگین اندازه ذره (D) برحسب نانومتر) با استفاده از الگوی XRD نمونه‌ها به وسیله معادله شرر به دست می‌آید.

$$D = K (\lambda / \beta \cos \theta)$$

که K ثابتی برابر با 0.89 و λ طول موج با منبع تابش K_{α} مس برابر (0.154 nm) و β پهنای پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ نیز زاویه پراش برحسب درجه می‌باشد [۱۰]. پیک مشاهده شده در 2θ مساوی 11 درجه مربوط به پراش از صفحات کریستالی 003 بوده که از روی پهنای در نصف ماکزیمم این پیک، قطر متوسط ذرات حاصله را محاسبه کردیم که برابر با $28/55$ نانومتر شد.

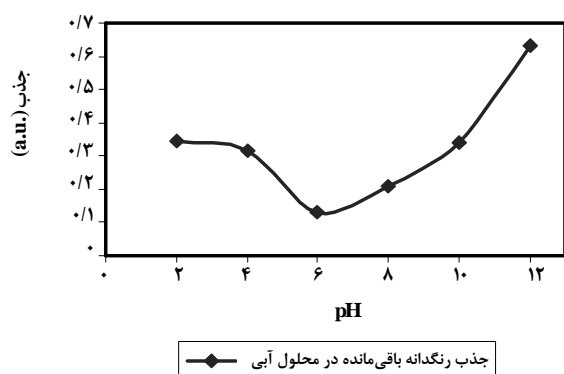


شکل ۴- طیف IR برای LDH (Fe/Mg) تهیه شده در دمای 160°C در نسبت ۲:۱ در حلال آب و الکل



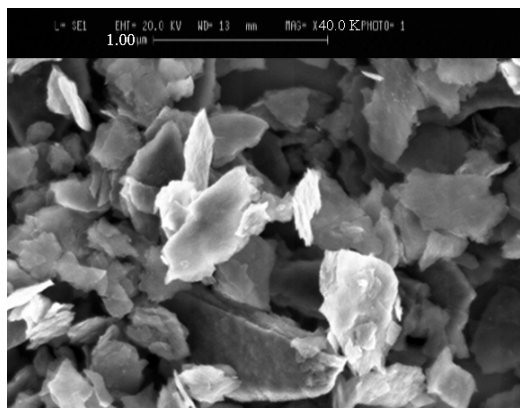
شکل ۵- طیف XRD برای LDH (Fe/Mg) تهیه شده در دمای 160°C در نسبت ۲:۱ در حلال آب و الکل

زمان تماس جاذب و جذب شونده، میزان جذب YGX از محلول آبی افزایش می‌یابد یعنی مقدار YGX باقی مانده در محلول آبی کاهش یافته است [۱۱].



شکل ۷- بررسی اثر pH روی میزان جذب رنگدانه زرد GX توسط LDH (Fe/Mg) (اندازه‌گیری جذب بعد از ۴۸h در دمای اتاق، $[YGX]_0 = 0.05 \text{ gr/L}$, 0.05 gr m_{LDH})

برای بررسی شکل و ریخت شناسی نانوذرات از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده کردیم. با توجه به شکل (۶)، ذرات LDH به صورت پلیت وصفه‌ای هستند.

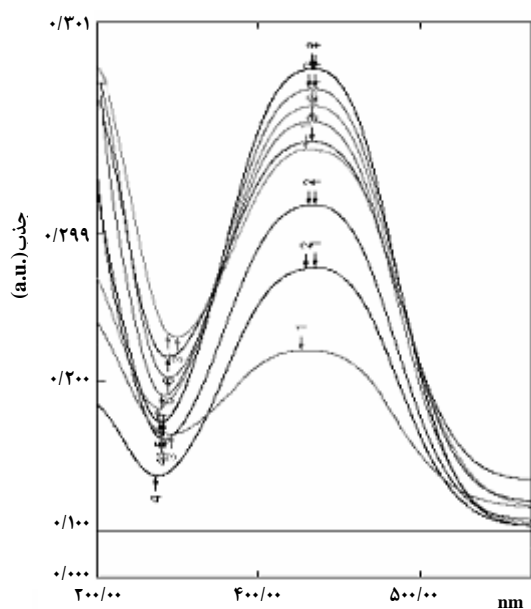


شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از LDH Fe/Mg در دمای 160°C با نسبت ۲:۱ در حلال آب و الکل

۲-۳ بررسی اثر pH و زمان تماس و دما روی جذب YGX

عموماً پارامتر pH به عنوان یک پارامتر مهم در کنترل جذب در محلول آبی است. بررسی اثر pH در محدوده ۲-۱۲ تحت شرایط دمایی اتاق، $t=48 \text{ h}$ ، غلظت جذب شونده 50 mgL^{-1} و مقدار جاذب 50 mg انجام شد که نتایج در شکل (۷) نشان داده شده است [۱۱]. مقدار جذب نشان داده شده در شکل زیرین، میزان جذب YGX باقی مانده در محلول آبی است. (یعنی بعد از عمل جذب پیگمان توسط جاذب، مقدار پیگمان باقی مانده در محلول آبی را اندازه‌گیری می‌کنیم) با توجه به شکل، میزان جذب YGX به وسیله جاذب از محلول آبی با افزایش pH، افزایش می‌یابد و در $\text{pH}=6$ بیشترین مقدار جذب انجام می‌شود و با افزایش pH به سوی ۱۲ (pH>6) میزان جذب جذب شونده توسط جاذب کاهش می‌یابد. بنابراین بهترین شرایط برای جذب YGX توسط LDH (Fe/Mg) در محیط اسیدی یا خنثی است. بدین نحو انجام سایر آزمایش‌ها در $\text{pH}=6$ انجام می‌شود [۱۱].

آزمایش جذب برای ارزیابی اثر زمان تماس روی حذف YGX توسط LDH (Fe/Mg) در گستره ۲۰-۲۴۰ دقیقه، تحت شرایط دمایی اتاق، $\text{pH}=6$ و $[YGX]_0 = 50 \text{ (mg/L)}$ انجام شد. نتایج در شکل (۸) و (۹) نشان داده شده است. شکل‌ها نشان می‌دهند که با افزایش



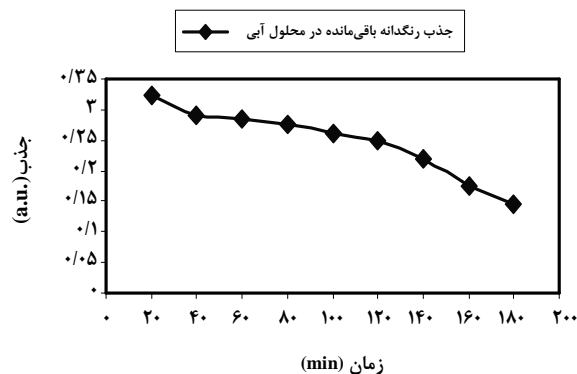
شکل ۸- طیف (UV-Vis) جذب رنگدانه زرد GX باقی مانده در محلول آبی بر حسب طول موج ($T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$, $\text{m}_{LDH}=0/05 \text{ gr}$, $[YGX]_0 = 0.05 \text{ (gr/L)}$ ، زمان نمونه برداری هر ۲۰ دقیقه)

دما یک عامل بسیار مهم در فرایند جذب است. شکل (۱۰)، منحنی‌های جذب تحت شرایط تکدمایی متفاوت را نشان می‌دهد.

مراجع

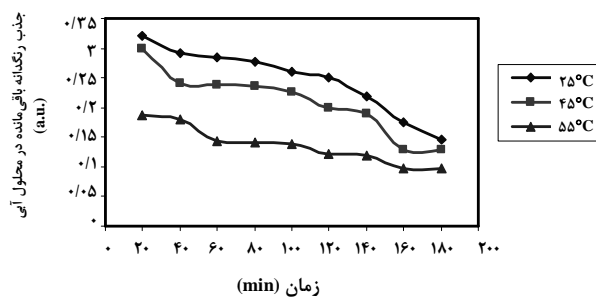
- [1] Ramalho, P. A., Scholze, H., Cardoso, M. H., Ramalho, M. T., Oliveira-Campos, A. M., "Improved conditions for the aerobic reductive decolorisation of azo dyes by *Candida zeylanoides*", *Enzyme Microb. Technol.* (31) 848-854, (2002).
- [2] Mahmoodi, N. M., Arami, M.J., "Photochem. Photobiol", A: Chem., 182, 60, (2006).
- [3] McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I., Marchant, R., Smyth, W., "Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*", (56) 81-87, (2001).
- [4] Leroux, F., Besse, J.P., "Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites", *Chem. Mater.* (13) 3507-3515, (2001).
- [5] Orthman, J., Zhu, H.Y., Lu, G.Q., "Use of anion clay hydrotalcite to remove colored organics from aqueous solutions", *Sep. Purif. Technol.*, 31, 53-59, (2003).
- [6] Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A., "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications", *Catal. Today* (11) 173-301, (1991).
- [7] Carpani, I., Berrettoni, M., Blaring, B., Giorgetti, M., Scavetta, E., Tonelli, D., "Study on the intercalation of hexacyanoferrate (II) in a Ni, Al based hydrotalcite", *Solid State Ionics*, (168) 167-175, (2004).
- [8] Rives, V., "Layered Double Hydroxides: Present and Future" Nova Science Publishers, Inc., New York, 251-411, (2001).
- [9] Abello, S., Medina, F., Tichit, D., Ramirez, J.P., Groen, J.C., Sueiras, J.E., Salagre, P., Cesteros, Y., "Aldol condensations over reconstructed Mg-Al hydrotalcites: structure-activity relationships related to the rehydration method", *Eur. J. Chem.*, (11) 728-734, (2005).
- [10] Cullity, B.D., Stock, S.R., "Elements of X-Ray Diffraction", 3rd ed., PEARSON Prentice Hall, Nj, Lecture 8, (2001).
- [11] Zhe-Ming, N., Sheng-Jie, X., Li-Geng W., Fang-Fang X., Guo-Xiang P., "Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies", *J. colloid and interface Sci.* (316) 284-291, (2007).

مقدار جذب رنگدانه با افزایش دما، به مرور زمان افزایش می‌یابد که دلیل بر گرماگیر بودن واکنش بین جاذب و جذب شونده است. به علاوه، گرماگیر بودن واکنش دلیل بر ناهماهنگی سطوح صفحات اکسید می‌باشد. در دمای 55°C که میزان جذب رنگدانه باقی مانده در محلول آبی کمترین مقدار را نشان می‌دهد، دلیل کاهش مقدار رنگدانه باقی مانده در محلول آبی است [۱۱].



شکل ۹- منحنی جذب رنگدانه زرد GX باقی مانده در محلول آبی بر حسب زمان

($[\text{YGX}]_0 = 0.05 \text{ (gr/L)}$, $m_{\text{LDH}} = 0.05 \text{ gr}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25^{\circ}\text{C}$)



شکل ۱۰- نمودار بررسی اثر دما بر میزان جذب رنگدانه زرد GX توسط

($[\text{YGX}]_0 = 0.05 \text{ gr/L}$, $0.05 \text{ gr m}_{\text{LDH}} = \text{pH} = 6$) (Fe/Mg) LDH