Chemical Research & Nanomaterials
crn.shiraz.iau.ir

پژوهش های شیمیایی و نانومواد

سنتز نانوذرات اکسید نیکل با استفاده از عصاره گیاه کما و بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی آن در تخریب بروموتیمول بلو

مونس هنرمند[1,*]، مجید مهجوره[2]، احمد آریافر[2]

[1]گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند بیرجند، ایران

[2]گروه مهندسی معدن، دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

چکیده: در این گزارش، برای اولین بار، سنتز نانوذرات اکسید نیکل (NiO) بواسطه عصاره گیاه کما انجام شد. برای ساخت نانوذرات اکسید نیکل از هیچ ماده احیاکننده شیمیایی، پایدار کننده سمی و حلال خطرناکی استفاده نشد و تمام مراحل ساخت در یک شرایط سبز و ملایم صورت پذیرفت. برای تعیین نوع فاز و مورفولوژی نانوذرات اکسید نیکل بیوسنتز شده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) استفاده شد. پس از بررسی نتایج شناسایی‌ها، به منظور برداشتن گامی جهت حفظ محیط زیست، نانوذرات اکسید نیکل بیوسنتز شده به عنوان فوتوکاتالیست موثر برای تخریب رنگ آلی بروموتیمول بلو مورد استفاده قرار گرفت. در این تحقیق، برای فعال کردن فوتوکاتالیست اکسید نیکل از لامپ UV استفاده شد. درصد تخریب رنگ بروموتیمول بلو در مدت زمان ۳ ساعت به ۷۷/۰۸ رسید. برای ارزیابی امکان سنجی استفاده از نانوفوتوکاتالیست اکسید نیکل در صنعت، تخریب بروموتیمول بلو بر روی فاضلاب واقعی انجام و نتایج موفقیت آمیز حاصل شد.

واژگان کلیدی: نانوذرات اکسید نیکل، سنتز سبز، فوتوکاتالیست، رنگ آلی.

*honarmand@birjandut.ac.ir

۱- مقدمه

در شکل گیری یک جامعه بشری، آب نقش بسزایی دارد که از جمله موارد مصرف آن مصارف آشامیدنی، کشاورزی، دامپروری، بهداشتی، مصارف شهری و صنعت می‌باشد. لذا با توجه به محدودیت منابع آبی، تصفیه فاضلاب جهت استفاده مجدد از آن و همچنین کاهش اثرات زیست محیطی فاضلاب‌ها، امری ضروریست. یکی از منابع آلوده کننده محیط زیست، پساب‌های مربوط به کارخانه‌ها و صنایع می‌باشد. به دلیل حلالیت بالای رنگ‌های آلی در آب، این دسته از رنگ ها در صنایع رنگرزی مانند کاغذ، چرم، نساجی، چاپ و پلاستیک، استفاده گسترده ای دارد[۱]. با این حال، انتشار کنترل نشده رنگ‌های اضافی در طول فرآیند رنگرزی، فاضلاب را به شدت آلوده و زندگی موجودات زنده را تهدید می‌کند. فاضلاب‌های حاوی مواد رنگی نه‌تنها برای محیط زیست؛ بلکه برای سلامتی انسان هم بسیار مضر می‌باشند[۲]. همچنین تشکیل لایه رنگی روی آب‌های سطحی در اثر انتشار رنگ های آلی، باعث بروز اختلال در زندگی آبزیان می‌گردد[۳]. یکی از انواع این رنگ‌های آلی، بروموتیمول بلو است که یک رنگ نساجی محسوب می‌شود. از طرف دیگر، بروموتیمول بلو اغلب به عنوان نشانگر pH مورد استفاده قرار می‌گیرد. از بروموتیمول بلو همچنین به عنوان یک مدل رنگ آلی برای مطالعه خاصیت فوتوکاتالیستی کاتالیست‌های جدید استفاده

تاریخ دریافت : ۱۴۰۲/۴/۱
تاریخ پذیرش : ۱۴۰۲/۴/۱۳

می‌شود[۴].

به دلیل وجود ضررهای زیاد در اثر حضور رنگ‌های آلی در طبیعت، تاکنون روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی متفاوتی از جمله جذب[۵]، انعقاد[۶]، فیلتراسیون غشایی، تصفیه بیولوژیکی[۷] و اکسیداسیون شیمیایی[۸] جهت تصفیه فاضلاب-های حاوی ترکیبات آلی توسط دانشمندان ارائه شده است. اغلب این روش‌ها به دلیل زمان‌بر بودن، هزینه زیاد و اینکه خود شاید تولید آلاینده ثانویه کنند، ناکافی و ناکارآمد هستند. امروزه، استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای حذف آلاینده-های آلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است[۹]. به این دلیل که در این فرآیندها، علاوه بر حذف آلاینده موردنظر، آن آلاینده به ترکیبات غیر سمی و بی ضرر مانند CO_2 و H_2O تبدیل می شود.

در همین راستا، استفاده از نانوذرات اکسید فلزی جهت تصفیه فاضلاب‌ها گسترش یافته است[۱۰]. نانوذرات اکسید نیکل (NiO) بدلیل خاصیت نیمه رسانایی آن، یک کاندید مناسب برای استفاده در فرآیندهای فوتوکاتالیستی در جهت حذف آلاینده‌های محیط زیستی به حساب می‌آید[۱۱]. تاکنون روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی جهت سنتز نانوذرات اکسید نیکل ارائه شده است[۱۲و۱۳]. علی‌رغم ارزشمند بودن این روش‌ها، اما برخی از آن‌ها خود باعث بروز تاثیرات مخرب بر روی محیط زیست می-شوند. لذا سنتز نانوذرات به صورتی‌که دوست‌دار محیط زیست باشند، امری ضروری می‌باشد. استفاده از عصاره میوه‌ها و گیاهان تحت عنوان روش سبز، به دلیل سازگاری با محیط زیست توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است[۱۴-۱۶].

گیاه کما با نام علمی فرولا (*Ferula*) از خانواده چتریان می‌باشد. فصل رویش این گیاه در بهار است. گیاه کما در کشور ایران، در استان‌های خراسان شمالی، رضوی و جنوبی، سیستان و بلوچستان، کرمان و سمنان یافت می‌شود. این گیاه حاوی مقادیر زیادی ترکیبات فنلی می‌باشد که خاصیت احیاکنندگی دارند. لذا انتظار می‌رود سنتز فلزات توسط این گیاه به خوبی صورت پذیرد[۱۷].

در این تحقیق، در ادامه سنتز سبز نانوذرات[۱۸و۱۹]، بر آن شدیم تا نانوذرات اکسید نیکل را در یک محیط سبز در حضور گیاه کما سنتز کرده و سپس فعالیت فوتوکاتالیستی آن را برای تخریب رنگ آلی بروموتیمول بلو مورد بررسی قرار دهیم.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه ها

نمک نیکل نیترات ۶ آبه و بروموتیمول بلو از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شد. فاز کریستالی نمونه با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Philips PW1800, Cu Kα =) (1.5406 A˚ آنالیز شد. مورفولوژی نمونه سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مجهز به میکروسکوپ TESCAN تعیین شد. غلظت نمونه‌های رنگ با استفاده از دستگاه UV-Vis مدل GENWAY اندازه گیری شد.

۲-۲- تهیه عصاره گیاه کما

در ابتدا گیاه کما برای حذف هرگونه گرد و خاکی، بیش از ده مرتبه با آب شسته و نهایت با آب مقطر آب کشی شد. سپس برگ های شسته شده کما، کمی خرد و در سایه به مدت دو هفته کاملاً خشک گردید. در ادامه، برگ‌های خشک شده کما بوسیله یک هاون چینی خرد و تبدیل به پودر شد. برای تهیه عصاره آبی گیاه کما، مقدار پنج گرم از نمونه پودری به همراه صد میلی لیتر آب دوبار یونیزه شده به مدت نیم ساعت در دمای هشتاد درجه سانتی گراد رفلاکس شد. سپس مخلوط بدست آمده با استفاده از کاغذ صافی، صاف گردید و برای سنتز نانوذرات اکسید نیکل در مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳- سنتز سبز نانوذرات اکسید نیکل

جهت سنتز نانوذرات اکسید نیکل، ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار از نمک نیکل نیترات ۶ آبه با درصد خلوص ۹۸٪ تهیه شد. محلول نمک ساخته شده روی همزن مغناطیسی به مدت ده دقیقه همزده شد. سپس مقدار ۵۰ میلی‌لیتر عصاره گیاه کما به صورت قطره قطره و در مدت زمان ۳۰ دقیقه به محلول نمک در دمای محیط اضافه شد. پس از اضافه شدن کامل عصاره به محلول، دمای هیتر روی ۷۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم و مخلوط به

مدت ۲ ساعت رفلاکس گردید. پس از سرد شدن مخلوط در دمای محیط، جهت جداسازی رسوب آن از دستگاه سانترفیوژ (به مدت ۵ دقیقه و شدت ۱۰۰۰۰ دور بر دقیقه) استفاده شد. رسوب بدست آمده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد داخل آون خشک و سپس داخل کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. بعد از کلسینه شدن، از نانوذرات اکسید نیکل تهیه زیستی شده، جهت تخریب رنگ برموتیمول بلو استفاده شد.

۲-٤- تخریب فوتوکاتالیستی رنگ برموتیمول بلو با استفاده از نانوذرات اکسید نیکل

جهت تخریب رنگ آلی برموتیمول بلو توسط نانوذرات اکسید نیکل ساخته شده، از لامپ UV استفاده شد. به این صورت که ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر محلول ppm ۵۰ از رنگ مورد نظر ساخته و سپس مقدار ۰/۰۵ گرم از نانوذرات اکسید نیکل به عنوان فوتوکاتالیست به آن اضافه شد. جهت همگن شدن، مخلوط مورد نظر به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی مطلق روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس جهت انجام آزمایش تخریب، مخلوط درون راکتور زیر لامپ UV قرار گرفت. در فواصل زمانی یک ساعت، دو ساعت و سه ساعت از مخلوط نمونه گیری صورت پذیرفت. نمونه‌ها، پس از صاف شدن توسط کاغذ صافی، جهت اندازه گیری غلظت باقی‌مانده از رنگ، درون دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis قرار گرفتند. در نهایت با استفاده از معادله زیر، راندمان تخریب اندازه گیری شد.

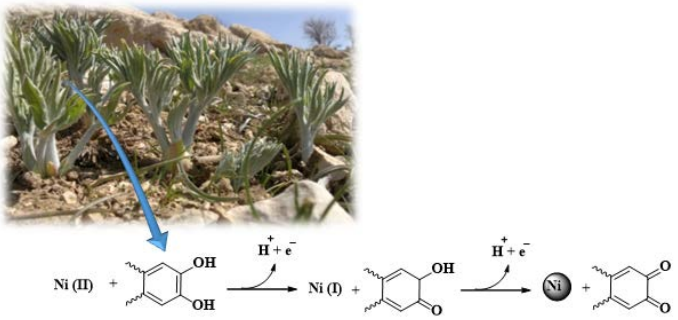
$$\text{راندمان تخریب}(\%) = \frac{\text{غلظت اولیه} - \text{غلظت ثانویه}}{\text{غلظت اولیه}} \times 100$$

که غلظت اولیه ppm ۵۰ و غلظت ثانویه مربوط به غلظت نمونه ها در زمان‌های مختلف می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

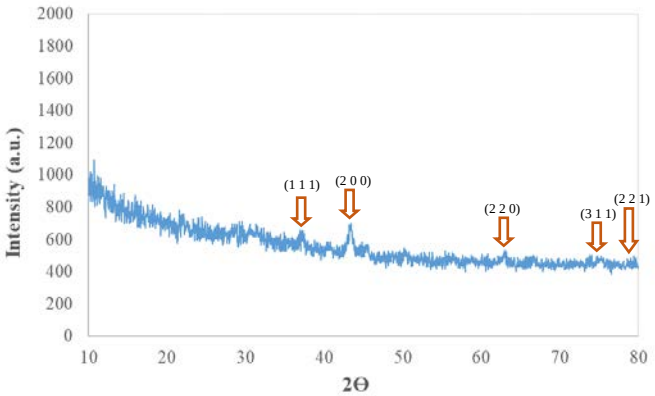
۳-۱- سنتز و مشخصه یابی نانوذرات اکسید نیکل

گیاه کما علاوه بر فراوانی در استان خراسان جنوبی، حاوی مقادیر بالایی از فلونوئید می‌باشد[۲۰]. باتوجه به اینکه فلونوئیدهای موجود در گیاهان مسئول کاهش یون‌های فلزی و تبدیل آن ها به نانوذرات فلزی هستند[۲۱]، در اینجا نیز گیاه کما قادر است به عنوان احیاکننده، یون‌های نیکل را احیا کند. واکنش پیشنهادی در شکل ۱ به تصویر کشیده شده است. در خاتمه نمونه های سنتز شده با قرار گرفتن در داخل کوره، به نانوذرات اکسید نیکل تبدیل می شوند.



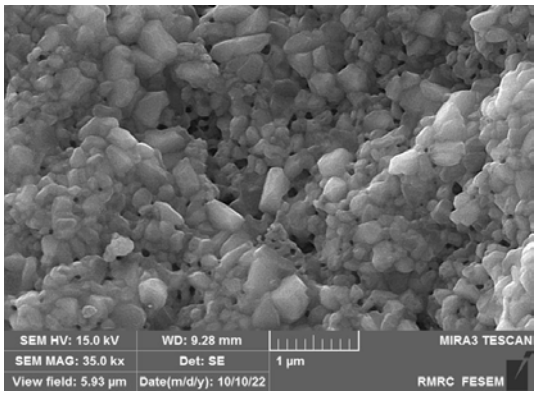
شکل ۱. مکانیسم پیشنهادی سنتز نانوذرات در حضور گیاه کما

ساختار بلوری و نوع فاز نانوذرات اکسید نیکل سنتز زیستی شده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) تعیین شد(شکل ۲). در الگوی XRD نانوذرات اکسید نیکل، پیک‌های پراش در 2θهای مربوط به ۳۷/۲۸° (۱ ۱ ۱)، ۴۳/۴۹° (۲ ۰ ۰)، ۶۳/۲۰°، (۲ ۲ ۰) و ۷۵/۹۱° (۳ ۱ ۱) و۷۹/۷۳° (۲ ۲ ۲) مشاهده می‌شود که مربوط به ساختار بلوری اکسید نیکل می‌باشد (JCPDS No. 01-075-0269) [۲۲]. براساس معادله شرر[۲۳] و پیک مربوط به 2θ = ۴۳/۴۹° اندازه نانوذرات ۱۹ نانومتر محاسبه گردید.



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نانوذرات اکسید نیکل

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) برای مطالعه ریخت شناسی نانوذرات اکسید نیکل مورد استفاده قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۳ قابل مشاهده است، نانوذرات سنتز زیستی شده مشابه همدیگر و تا حدود جزئی تجمیع شدن در آن‌ها مشاهده می شود.



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نانوذرات اکسید نیکل

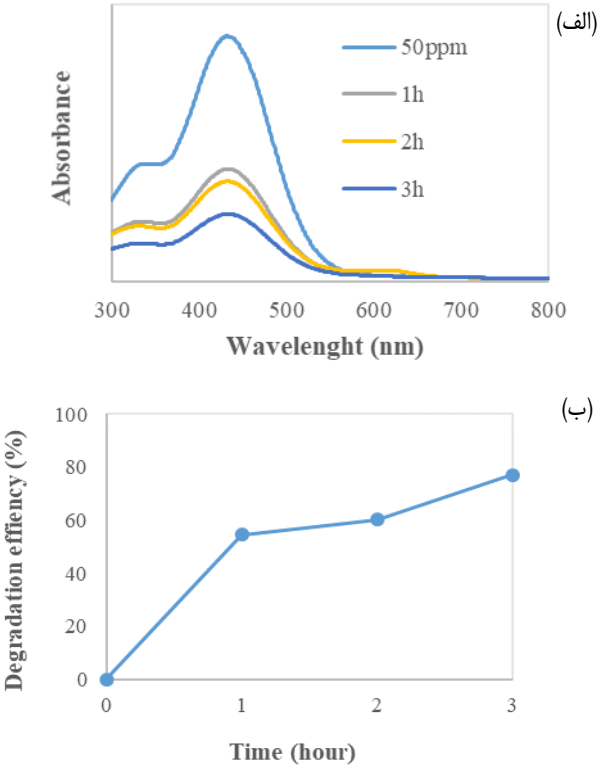
۳-۲- بررسی فعالیت کاتالیستی نانوذرات اکسید نیکل

به منظور بررسی فرایند تخریب رنگ بروموتیمول بلو توسط نانوذرات اکسید نیکل، آزمایش تخریب در حضور نانوذرات اکسید نیکل و لامپ UV صورت پذیرفت. طیف UV محلول اولیه و نمونه‌هایی که از محلول در فواصل زمانی مختلف گرفته شده، نشان‌دهنده کاهش طول موج در طی فرایند تخریب می-باشد(شکل۴-الف). با توجه به کاهش شدت پیک‌ها واضح است که تجزیه رنگ به خوبی صورت گرفته است. بازده تخریب پس از گذشت مدت زمان ۳ ساعت به ۷۷/۰۸٪ رسید (شکل۴-ب).

برای ارزیابی امکان سنجی نانوفوتوکاتالیست اکسید نیکل، تخریب بروموتیمول بلو بر روی فاضلاب واقعی انجام شد. عملکرد تخریب نوری ۶۱/۲۴ درصد برای نمونه فاضلاب واقعی پس از سه ساعت واکنش به دست آمد. نتیجه بدست آمده مشخص کرد که این سیستم فوتوکاتالیستی روش مناسبی برای حذف رنگ‌های آلی از محلول فاضلاب است.

٤- نتیجه گیری

در این مطالعه، برای اولین بار نانوذرات اکسید نیکل در حضور عصاره گیاه کما سنتز شدند. راحتی سنتز، تولید محصول با بازده بالا، عدم استفاده از مواد شیمیایی سمی و گرانقیمت جزو مزایای سنتز سبز نانوذرات نیکل محسوب می‌شود. جهت بررسی میزان خاصیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات بیوسنتز شده، از آن به منظور تخریب رنگ بروموتیمول بلو استفاده شد و نتایج موفقیت آمیز حاصل شد.



شکل ۴. (الف) طیف جذبی UV/Vis محلول بروموتیمول بلو و (ب) تغییرات راندمان تخریب بروموتیمول بلو در زمان‌های مختلف

مراجع

1. L. Zhang, Y. Meng, H. Shen, J. Li, C. Yang, B. Xie, S. Xia, Appl. Surf. Sci. 567, 150760 (2021)

2. A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, Sci. Total Environ. 717, 137222 (2020)

3. M. Golmohammadi, M. Honarmand, A. Esmaeili, Mater. Res. Bull. 149, 111714 (2022)

4. G.E. Hoag, J.B. Collins, J.L. Holcomb, J.R. Hoag, M.N. Nadagouda, R.S. Varma, J. Mater. Chem. 19, 8671 (2009)

5. W. Xiao, X. Jiang, X. Liu, W. Zhou, Z.N. Garba, I. Lawan, L. Wang, Z. Yuan, J. Clean. Prod. 284, 124773 (2021)

6. A.Y. Zahrim, C. Tizaoui, N. Hilal, Desalination. 266, 1 (2011)

7. L. Qi, X. Wang, Q. Xu, Desalination. 270, 264 (2011)

8. N. Taoufik, W. Boumya, M. Achak, M. Sillanpää, N. Barka, J. Environ. Manage. 288, 112404 (2021)

9. M.S. Lucas, J.A. Peres, G. Li Puma, Water. 13, 1309 (2021)

10. S. Khan, M. Naushad, A. Al-Gheethi, J. Iqbal, J. Environ. Chem. Eng. 9, 106160 (2021)

11. A. Akbari, Z. Sabouri, H.A. Hosseini, A. Hashemzadeh, M. Khatami, M. Darroudi, Inorg. Chem. Commun. 115, 107867 (2020)

12. S.S. Narender, V.V.S. Varma, C.S. Srikar, J. Ruchitha, P.A. Varma, B.V.S. Praveen, Chem. Eng. Technol. 45, 397 (2022)

13. K. Nouneh, M. Oyama, R. Diaz, M. Abd-Lefdil, I. V. Kityk, M. Bousmina, J. Alloys Compd. 509, 5882 (2011)

14. A.A. Ezhilarasi, J.J. Vijaya, K. Kaviyarasu, M. Maaza, A. Ayeshamariam, L.J. Kennedy, J. Photochem. Photobiol. B Biol. 164, 352 (2016)

15. F. Samari, P. Parkhari, E. Eftekhar, F. Mohseni, S. Yousefinejad, J. Exp. Nanosci. 14, 141 (2019)

16. F. Samari, L. Baluchi, H. Salehipoor, S. Yousefinejad, Microchem. J. 150, 104158 (2019)

17. M. Mahjoore, M. Honarmand, A. Aryafar, Environ. Sci. Pollut. Res. (2023) https://doi.org/10.1007/s11356-023-25277-1

18. M. Mahjoore, A. Aryafar, M. Honarmand, J. Min. Environ. 13, 155 (2022)

19. M. Honarmand, M. Golmohammadi, J. Hafezi-bakhtiari, Environ. Sci. Pollut. Res. 28, 7123 (2021)

20. P. Taghinia, M.H. Haddad Khodaparast, M. Ahmadi, J. Food Meas. Charact. 13, 2980 (2019)

21. M. Honarmand, M. Golmohammadi, Adv. Powder Technol. 30, 1551 (2019)

22. R. Romero, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen, Thin Solid Films. 518, 4499 (2010)

23. N. Mehrabanpour, A. Nezamzadeh-Ejhieh, S. Ghattavi, Solid State Sci. 131, 106953 (2022)

Chemical Research & Nanomaterials
crn.shiraz.iau.ir
پژوهش های شیمیایی و نانومواد

Synthesis of nickel oxide nanoparticles by using of Ferula plant extract and exploring of its photocatalytic activity in degradation of bromothymol blue

M. Honarmand[1,*], M. Mahjoore[2], A. Aryafar[2]

[1]Department of Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran

[2]Department of Mining Engineering, Faculty of Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran

Abstract: In this report, for the first time, the synthesis of nickel oxide nanoparticles (NiO) was carried out by the extract of *Ferula* plant. No chemical reducing agents, toxic stabilizers, or dangerous solvents were used for the synthesis of nickel oxide nanoparticles, and all fabrication steps were carried out in a green and mild conditions. X-ray diffraction analysis (XRD) and field emission scanning electron microscope (FE-SEM) were employed to determine the phase type and morphology of biosynthesized nickel oxide nanoparticles. After characterization, in order to take a step to protect the environment, biosynthesized nickel oxide nanoparticles were utilized as an effective photocatalyst for the degradation of bromothymol blue as an organic dye. In this manner, a UV lamp was used to activate the nickel oxide photocatalyst. The degradation percentage of bromothymol blue dye reached %77.08 within 3 hours. To evaluate the feasibility of using nickel oxide nanophotocatalyst in industry, the degradation of bromothymol blue was performed on real wastewater and successful results were obtained.

Keywords: Nickel oxide nanoparticles, Green synthesis, Photocatalyst, Organic dye

*Correspondent Author Email: *honarmand@birjandut.ac.ir*