

## حذف کاتالیزگری آلاینده‌های زیست محیطی از پساب با استفاده از کامپوزیت نانو بلور

## سلولز / نانوذرات مس

ملیکا کربالایی<sup>۱</sup>، حنا حیدری<sup>۱\*</sup>، بهاره کبیری<sup>۱</sup>

۱- دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهرا (س)، تهران، ایران

\* ایمیل نویسنده مسئول: h.heidari@alzahra.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۱۷

## چکیده

آلاینده‌های زیست محیطی موجود در پساب‌های صنعتی نظیر رنگ‌های آلی و سایر ترکیبات شیمیایی اثرات مخرب فراوانی بر سلامتی انسان‌ها و سایر موجودات زنده و نیز برهم زدن نظم اکوسیستم طبیعی دارند. رنگ‌های سمی به عنوان منبع عمده مشکلات آلودگی محیط زیست در سطح جهانی در نظر گرفته شده است. از این رو، پژوهش در زمینه حذف و کاهش این آلاینده‌ها بسیار مورد توجه است. در این کار، ابتدا نانو بلور سلولز (NCC) از پودر میکروبلور سلولز با استفاده از امواج فراصوت به عنوان روش مکانیکی بدون هیچ گونه فرایند شیمیایی و استفاده از مواد خورنده اسیدی سنتز شد. سپس نانو کامپوزیت سلولز/ مس (Cu/NCC) با استفاده از نانوبلور سلولز به عنوان بستر و آسکوربیک اسید و هیدرازین به عنوان کاهنده سنتز شدند. ساختار نانو کامپوزیت حاصل به وسیله آنالیزهای گوناگون شامل طیف سنج فرابنفش (UV)، طیف سنج فروسرخ (IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) و الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد و در نهایت فعالیت کاتالیزگری آن در واکنش‌های حذف آلاینده‌های متیل نارنجی و ۴-نیتروفنول بررسی شد. نتایج آزمایش‌ها حذف کاتالیزوری متیل نارنجی (MO) و ۴-نیتروفنول (4-NP) را به ترتیب در مدت زمان کوتاه (۳۳۰ و ۲۱۰ ثانیه) و با ثابت‌های سرعت ( $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  و  $4.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) نشان داد. استفاده از نانو بلور سلولز به عنوان بستر و آسکوربیک اسید به عنوان کاهنده در فرایند سنتز که سبز و سازگار با محیط زیست هستند و نیز کارایی مناسب کاتالیزگر و کاهش مدت زمان حذف آلاینده‌ها از مزایای این کار می‌باشند.

## کلمات کلیدی

"حذف رنگ"، "پساب"، "کاتالیزگر سبز"، "نانوبلور سلولز"، "نانوذرات مس"

## ۱- مقدمه

تولید کاغذ، پتروشیمی، قارچ کش‌ها، آفت کش‌ها، حشره کش‌ها، مواد نگهدارنده، مواد منفجره و رنگ‌ها کاربرد وسیع دارند (Heidari & Karbalaee, 2019). با توجه به سمیت زیاد، پایداری بسیار بالا در محیط و همچنین حلالیت بسیار خوب در آب، به نسبت سایر مشتقات فنول تاثیرات مخرب فراوانی بر محیط زیست و سلامتی موجودات دارد و موجب تحریک شدید چشم، پوست و دستگاه تنفسی می‌شود. با این وجود ۴-آمینوفنول که از کاهش این آلاینده بدست می‌آید به عنوان واسطه‌ای برای مواد شیمیایی زراعی، دارویی، رنگدانه‌ها و سایر محصولات صنعتی از اهمیت تجاری بالایی برخوردار است (Liu et al. 2016). بنابراین معرفی روشی جدید، مقرون به صرفه و سبز برای حذف این آلاینده‌ها از پسماندهای صنعتی هنوز به عنوان یک چالش محسوب می‌شود. تاکنون روش‌های بسیاری برای حذف این آلاینده‌های آلی نظیر کاهش کاتالیزوری، کاهش فوتوکاتالیستی، تخریب میکروبی، کاهش الکترولیتی، جذب و اکسیداسیون کاتالیزوری به کمک مایکروویو، مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Wi-afedzi et al. 2020; Kgate et al. 2020). کاهش سریع این آلاینده‌ها یکی از موضوعات داغ تحقیقاتی به شمار می‌رود. طی پژوهش‌های انجام شده روش کاهش کاتالیزوری وسیله سدیم بورهیدرید به دلیل سادگی واکنش و نیاز نداشتن به دستگاه‌های خاص، سریع بودن فرآیند و به صرفه بودن بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. سدیم بورهیدرید معمولاً با فلزات نجیب برای بهبود کارایی کاتالیزوری آنها همراه می‌شود (Kgate et al. 2020; Liu et al. 2016) واکنش‌های کاهش رنگ‌های آلی تحت این روش از نظر ترمودینامیکی مطلوب

در زندگی امروز با توجه به تغییرات سبک زندگی و صنعتی شدن جوامع، خطر افزایش آلودگی‌های زیست محیطی به ویژه آلاینده‌های آلی حاصل از پساب‌های صنعتی روز به روز سلامتی انسان‌ها و سایر جانداران را بیشتر تهدید می‌کند. بر این اساس تلاش برای حذف آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی به یکی از مسائل بسیار مهم و مورد توجه برای بسیاری از دانشمندان در سراسر جهان تبدیل شده است. رنگ‌های آلی به عنوان یکی از مضرترین و پر مصرف‌ترین آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی شناخته می‌شوند و تحقیقات نشان داده هر ساله هفتصد هزار تن رنگ تولید می‌شود که بخش عمده آن به رنگ‌های آزو - رنگ‌هایی که حداقل دارای یک گروه آزو باشد (R1-N=N-R2) - اختصاص داده می‌شود (Ravikumar et al. 2018). در این پژوهش به حذف رنگ‌های متیل نارنجی و ۴-نیتروفنول به روش کاهش کاتالیستی پرداخته شده است. متیل نارنجی به عنوان یک رنگ آزو آبیونی استفاده گسترده‌ای در صنایع کاغذ سازی، چاپ، تولید لوازم آرایشی و رنگ دارد. این رنگ به شدت سمی بوده و به دلیل ماهیت زیست تخریب ناپذیری از بزرگترین خطرات اکولوژیکی محسوب می‌شود و اثرات بسیار مخرب برای سلامتی انسان و سایر موجودات دارد (Heidari & Aliramezani 2021; Ravikumar et al. 2018). در مقایسه با متیل اورانژ، ترکیبات آروماتیکی که از کاهش آن بدست می‌آیند سمیت بسیار کمتری دارند (Heidari & Karbalaee, 2019). ۴-نیتروفنول به عنوان یکی از آلاینده‌های بسیار مقاوم در صنایع مختلف از جمله داروسازی،

(EDX)<sup>۳</sup> را نیز دارد. طیف سنجی فرابنفش (UV)<sup>۴</sup>: طیف‌های فرابنفش با استفاده از اسپکترومتر PerkinElmer مدل Lambda-25 گرفته شده است. پراش اشعه ایکس (XRD)<sup>۵</sup>: الگوهای پراکندگی با استفاده از تابش مس-پتاسیم (Cu-Ka) با ۴۰ کیلو وات و ۳۰ میلی آمپر ثبت شد. نمونه‌ها در محدوده ۲θ بین ۰ تا ۸۰ اسکن شدند. مدل دستگاه استفاده شده PANalytical X'Pert Pro است.

#### • مواد مورد استفاده

مواد شیمیایی تجاری در دسترس از شرکت Merck و Acros خریداری شد.

#### • سنتز نانو بلور سلولز با استفاده از پودر میکرو سلولز

نانوبلور سلولز مشابه روش مقاله قبلی سنتز شد (Heidari & Karbalaee, 2019) ابتدا ۳ گرم از پودر سلولز را وزن نموده و ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه به آن اضافه کرده و به مدت یک روز در دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی هم میخورد. سپس مخلوط را به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده و مخلوط سوسپانسیون شده را به مدت ۱۰ دقیقه سانتیفریوژ نمودیم. سپس محلول بالای را جدا کرده و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

#### • سنتز کامپوزیت نانوبلور سلولز / مس (Cu/NCC)

۰٫۲ گرم نانو بلور سلولزی را که تهیه کردیم را با ۲۰ میلی لیتر آب مقطر یا آب دیونیزه مخلوط کرده. به سوسپانسیون حاصل ۴۰ میلی لیتر مس سولفات ۰٫۱ میلی مولار اضافه می‌کنیم. سپس ۱ میلی لیتر آسکوربیک اسید ۰٫۰۲ مولار را به تدریج به آن اضافه کرده و بعد در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد در حمام روغن بازروانی شد. بعد از ۲۰ دقیقه ۲ میلی لیتر سود (NaOH) ۲ مولار می‌افزاییم و دوباره ۲۰ دقیقه دیگر بازروانی را ادامه می‌دهیم و در اینجا تغییر رنگ از آبی به سبز روشن را داریم. بعد از ۲۰ دقیقه دوم ۱ میلی لیتر هیدرازین ۳۵ درصد وزنی به محلول به صورت قطره قطره می‌افزاییم و تغییر رنگ شدید از سبز روشن به آجری رنگ مشاهده شد و ۳۰ دقیقه دیگر بازروانی را ادامه می‌دهیم. رسوب حاصل را در دمای ۶۰ درجه خشک شد تا محصول نانوبلور سلولز / مس (CuNP/NCC) بدست آید (Goswami & Das, 2018).

#### • واکنش کاتالیزگری نانوکامپوزیت سلولز/مس در حذف رنگدانه‌های آلی:

۰٫۲۵ میلی لیتر رنگدانه آلی (متیل نارنجی، ۴- نیتروفنول)، ۲۰ میلی مولار و ۰٫۲۵ میلی لیتر سدیم بوروهیدرید ۵ مولار و ۱۹ میلی لیتر آب مقطر یا دیونیزه را درون بالن ریخته و میزان ۴۴ میلی گرم کاتالیزگر به آن اضافه و طیف فرابنفش در بازه‌های ۳۰ ثانیه گرفته شد.

#### ۳- نتایج و بحث

##### • شناسایی نانوکامپوزیت نانوسلولز / مس

در نمودار طیف سنج فرورسرخ، پیک‌ها در  $3348.8 \text{ cm}^{-1}$  و  $334.8 \text{ cm}^{-1}$  و  $2899.3 \text{ cm}^{-1}$  و  $1318.4 \text{ cm}^{-1}$  و  $1158 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی H-O، H-C، H-O، ارتعاش خمشی H-O، و ارتعاش خمشی O-C در سلولز می‌باشد و پیک  $1645 \text{ cm}^{-1}$  به علت حضور مس در نانوکامپوزیت سنتزی می‌باشد (Goswami & Das, 2018).

است ولی در غیاب یک کاتالیزور مؤثر از نظر سینتیکی با مشکلاتی مواجه است، به همین دلیل به عنوان روشی برای ارزیابی خواص کاتالیزوری کاتالیست تولید شده، شناخته می‌شود (Hashimi et al. 2019). در روش کاهش کاتالیزوری تاکنون از فلزات مختلف به صورت نانوذرات فلزی مانند (Hashimi et al. 2019; Ismail et al. 2019; Islam et al. 2018) Ag, Au, Pd, Pt, Cu و یا به صورت نانو ذرات که بر روی بسترهای متفاوت نظیر نانوسلولز (Heidari & Aliramezani 2021)، گرافن، گرافن اکسید (Jebaranjitham et al. 2019) و سایر بسترها نشانده شده اند، به عنوان کاتالیزور استفاده شده است. سلولز به عنوان یک پلیمر طبیعی با فراوانی بالا، با توجه به ویژگی‌های خاص و سازگاری بالا با محیط زیست می‌تواند بستر بسیار مناسبی برای نانوذرات فلزی باشد. (Heidari & Aliramezani 2021) نانو سلولز به صورت های مختلف مانند نانو بلور سلولز (NCC)، سلولز نانوفیبری (NFC) و سلولز باکتریایی (BC) و به روش های متفاوت تولید می‌شود که نانوسلولز کریستالی به دلیل ابعاد - ضخامت در مقیاس نانومتر و طول در مقیاس میکرومتر - و مورفولوژی خاص، دارای ویژگی های منحصر به فرد می باشد و مورد توجه قرار گرفته است (Kamal et al. 2016). استفاده از کاتالیزورهای فلزی نجیب نظیر Au, Pt, Ag, Ni, به دلیل فعالیت کاتالیزوری بالا و انتخاب پذیری مطلوب بسیار رایج است ولی باتوجه به هزینه بالای این فلزات استفاده از فلز مس (Cu) با توجه به قیمت مناسب، کارایی بالا، سازگاری این فلز با محیط زیست و بدن موجودات زنده، سمی نبودن و پایداری بالا مورد توجه قرار گرفته است (Jiang et al. 2018; Kgate et al. 2020). تا کنون در فرآیند سنتز کامپوزیت و کاهش عدد اکسایش فلز و نشان دادن عنصر فلزی بر روی بستر از کاهنده های متنوعی نظیر سدیم بور هیدرید، هیدرازین هیدرات، آسکوربیک اسید، گلوکز و .. استفاده شده است (Gorgolis et al. 2017). آسکوربیک اسید به عنوان یک اسید طبیعی سازگاری بالایی با محیط زیست داشته و هم چنین با توجه به گروه های عاملی و جفت الکترون ها بر روی سطح آن به عنوان یک کاهنده قوی و مؤثر مورد استفاده قرار می گیرد. در این پژوهش، نانوبلور سلولز با استفاده از روشی ساده و و سبز بدون استفاده از مواد شیمیایی سمی و خورنده متداول نظیر سولفوریک اسید، تهیه و به عنوان بستر استفاده شد. کامپوزیت فلز مس بر بستر نانوبلور سلولز (Cu/NCC) با استفاده از آسکوربیک اسید -به عنوان کاهنده سبز - سنتز شد و به عنوان کاتالیزوری مؤثر و مقرون به صرفه در فرآیند کاهش کاتالیزوری آلاینده های آلی متیل نارنجی و ۴-نیتروفنول در محلول آبی بررسی شد.

#### ۲- روش انجام تحقیق

##### • دستگاه‌های مورد استفاده

طیف سنج فرورسرخ (IR)<sup>۱</sup>: طیف‌های گرفته شده توسط قرص پتاسیم کلرید (KBr) گرفته شده است مدل دستگاه مورد استفاده FTIR Bruker-Tensor 27. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۲</sup>: برای تعیین مورفولوژی نمونه‌ها را با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN MIRA3 می‌باشد. این دستگاه توانایی گرفتن آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس

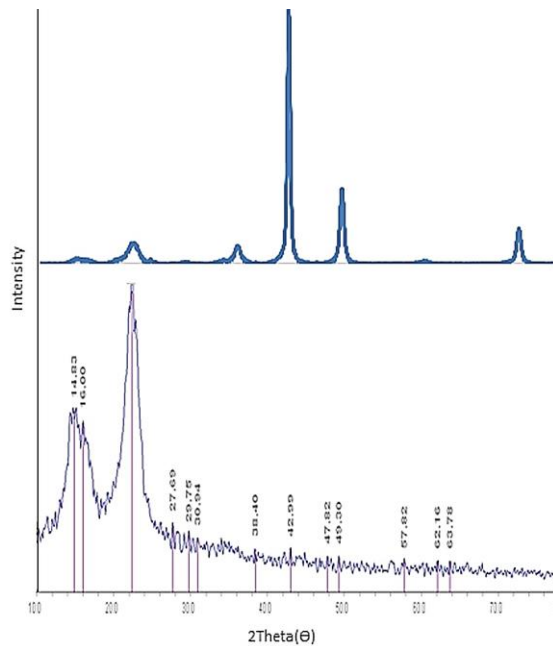
<sup>3</sup> Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

<sup>4</sup> UV-visible

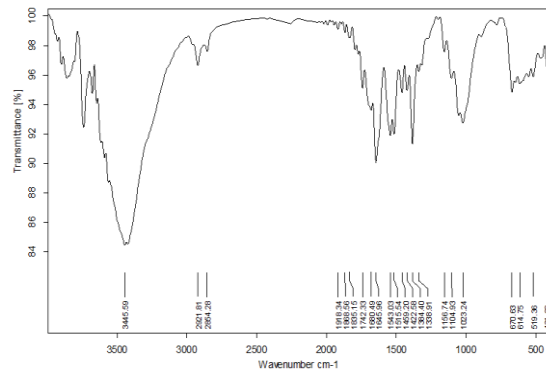
<sup>5</sup> X-Ray Diffraction

<sup>1</sup> IR Spectroscopy

<sup>2</sup> Scanning electron microscope



شکل ۳- طیف پراش پرتو ایکس (الف) نانوبلور سلولز و (ب) کامپوزیت نانوسلولز/ مس

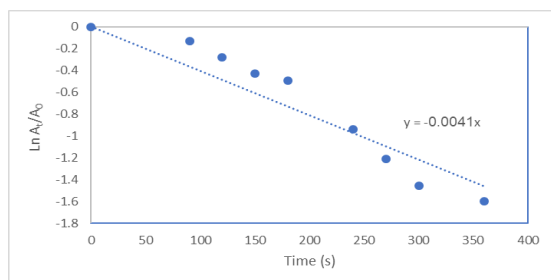
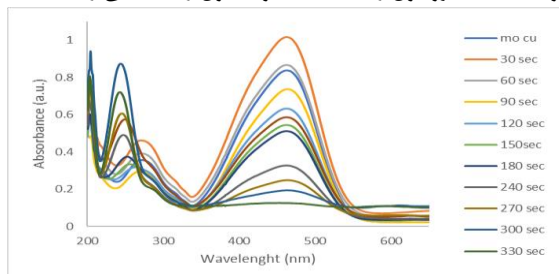


شکل ۱- طیف سنجی فروسرخ کامپوزیت نانوسلولز/ مس

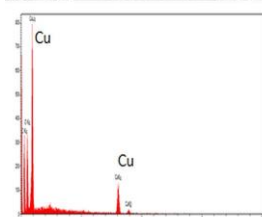
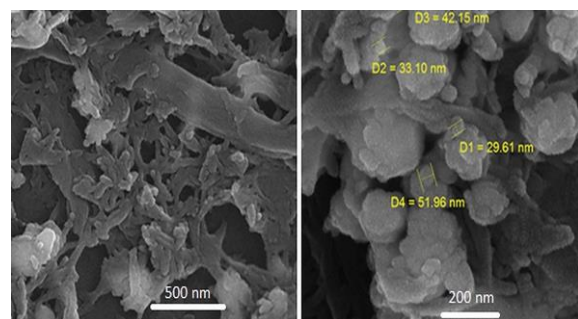
تصویر میکروسکوپ الکترونی (FESEM) از نانوکامپوزیت نانو سلولز/مس به وضوح پیوستن مس را روی سطح ماتریس نانوبلور سلولز نشان می دهد. نانوذرات مس به صورت کروی و با فاصله بر روی بستر نانوبلور سلولز قرار گرفته اند که اندازه نانوذرات مس حدود ۳۰-۵۰ نانومتر می باشد. طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) اطلاعات قطعی را در مورد عناصر موجود در نمونه فراهم می کند شکل (۳-۳۱) قسمت (b)، در طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نانوکاتالیزگر سنتز شده پیک O و C که عناصر اصلی نانوبلور سلولز می باشد مشاهده می شود و پیک مربوط Cu هم به دلیل وجود ذرات مس بر روی نانوسلولز می باشد. علاوه بر این، افزایش درصد وزنی مس به ۲۷,۰۷ wt% مشاهده شد، که نشان می دهد مس به طور موفقیت آمیز روی سطح بلور نانوسلولز بارگذاری شده است.

### بررسی فعالیت کاتالیزگری نانوکامپوزیت نانوسلولز/مس در حذف آلاینده ها

طبق طیف فرابنفش نانوکامپوزیت سلولز/ مس در مدت ۳۳۰ ثانیه توانست رنگ متیل نارنجی را از محلول آبی حذف نماید و محلول را کاملاً بی رنگ نماید. تحت شرایط مشابه برای حذف رنگ متیل نارنجی، طبق طیف فرابنفش گرفته شده نانوکامپوزیت سلولز/ مس در مدت ۲۱۰ ثانیه توانست ۴- نیتروفتول را حذف نماید و محلول را کاملاً بی رنگ نماید.



شکل ۴- طیف فرابنفش (الف) حذف رنگدانه متیل نارنجی از محلول آبی توسط کاتالیزگر نانوسلولز/مس (ب) نمودار  $\ln A_t/A_0$  در مقابل زمان برای کاهش متیل نارنجی توسط نانوسلولز/مس



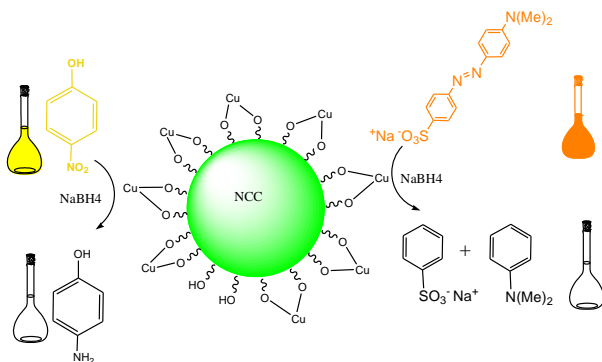
شکل ۲- (الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (ب) طیف پراکندگی انرژی پرتو ایکس و آنالیز عنصری نانوسلولز/مس

در الگوی پراش پرتو ایکس پیک های شاخص نانو بلور سلولز در زوایای ۱۴,۸ و ۱۶,۰ و ۲۲,۴ که مطابق با صفحات بلوری (۱۰۰) و (۰۱۰) و (۱۱۰) می باشند مشاهده می شود. وجود پیک هایی در زوایای ۴۳,۱ و ۵۰,۳۴ و ۷۳,۹۴ که مطابق با صفحات بلوری (۱۱۱) و (۲۰۰) و (۲۲۰) هستند مربوط به حضور مس در نانوکامپوزیت می باشد. به دلیل زیاد بودن شدت پیک مس پیک های مربوط به نانوسلولز کاهش یافته است. (Goswami & Das, 2018; Aminu et al. 2018)

می‌شود ( $k'=k/m$ ). پارامتر فعالیت کاتالیزگر به ترتیب برای کاهش رنگ های متیل نارنجی و ۴-نیتروفنول برابر  $۰.۳۳۸ \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$  و  $۰.۱۴۵۴ \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$  می‌باشد.

#### • مکانیسم حذف کاتالیزوری آلاینده های متیل نارنجی و ۴-نیتروفنول

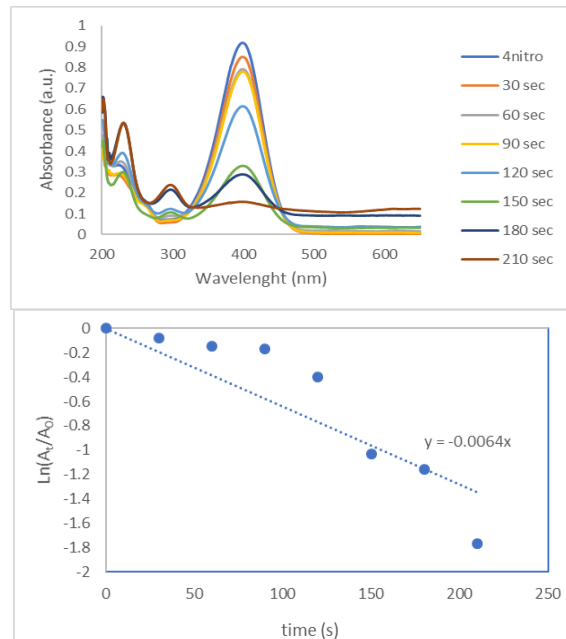
در طرحواره شکل ۶ نقش فلز مس در نانوکامپوزیت سنتز شده جهت انتقال یون هیدرید از سدیم بوروهیدرید و جذب الکترون های آن جهت کاهش و رنگ زدایی از نمونه های حاوی ۴-نیتروفنول و متیل نارنجی نشان داده شده است. محصول نهایی تخریب هر کدام از رنگ های ۴-نیتروفنول و متیل نارنجی به ترتیب ۴-آمینوفنول و مشتقات هیدرازین بی رنگ هستند.



شکل ۶ - طرحواره کاهش و تخریب ۴-نیتروفنول و متیل نارنجی با نانوکامپوزیت نانوبلور سلولز / مس

#### • مقایسه فعالیت کاتالیزگری نانوکامپوزیت نانوبلور سلولز / مس در حذف آلاینده ها

نتایج بدست آمده در این تحقیق با سایر کارهای انجام شده توسط محققین در جدول شماره (۱) و (۲) مقایسه شده است. همانگونه که از داده های جدول مشاهده می شود نانوکامپوزیت بلور سلولز / مس توانایی کاتالیزگری خوبی را در حذف آلاینده های متیل نارنجی و ۴-نیتروفنول نسبت به سایر کاتالیست های گزارش شده نشان می دهد.



شکل ۵- (الف) طیف فرابنفش برای حذف رنگدانه ۴-نیتروفنول توسط کاتالیزگر (ب) نمودار  $\ln A_t/A_0$  در مقابل زمان برای کاهش ۴-نیتروفنول توسط نانوسلولز/مس

سرعت واکنش با اندازه گیری مقادیر جذب در ۴۶۵ نانومتر برای متیل نارنجی و ۴۰۰ نانومتر برای ۴-نیتروفنول به عنوان تابعی از زمان مشخص می‌شود. به طور کلی، واکنش کاهش را می‌توان به عنوان یک سینتیک شبه درجه اول به دلیل غلظت بیش از حد سدیم بورو هیدرید در مقایسه با متیل نارنجی و ۴-نیتروفنول دانست. مطابق رابطه ۱:

رابطه ۱  $\ln(C_t / C_0) = \ln(A_t / A_0) = -kt$   
 که در آن  $k$  ثابت سرعت،  $C_0$  غلظت اولیه و  $C_t$  غلظت در ثانیه  $t$  ام می‌باشد و  $A_0$  جذب اولیه و  $A_t$  غلظت در ثانیه  $t$  ام است. ثابت سرعت کاتالیزگر از طریق شیب نمودار خطی بدست می آید برای متیل نارنجی  $۰.۰۰۴۱ \text{ s}^{-1}$  و برای ۴-نیتروفنول  $۰.۰۰۶۴ \text{ s}^{-1}$  می‌باشد. نسبت  $k$  به کل جرم کاتالیست،  $k'$  می‌شود که به عنوان پارامتر فعالیت معرفی

جدول ۱- مقایسه ثابت سرعت حذف آلاینده متیل نارنجی با کاتالیزگرهای گوناگون

ردیف	کاتالیزور	مقدار کاتالیزور (میلی گرم)	مقدار کاهنده ( $\text{NaBH}_4$ )	مقدار متیل نارنجی	ثابت سرعت $k$ ( $\text{s}^{-1}$ )	مراجع
۱	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ NPs	۱۰	میلی مول ۱	۰.۱ میلی مولار	$۳۱.۵ \times 10^{-3}$	Xu et al., 2021
۲	$\text{Fe}/\text{Cu}/\text{Ag}$ NPs	۱۰	...	ppm ۱۰	۰.۶۶۶۳	Kgatle et al., 2021
۳	$\text{Cu}$ NPs	۱	۱۰ میلی مولار	۱۰۰ میلی مولار	۰.۰۵۶	Soomro et al., 2015
۴	$\text{Cu}$ NRds	۱	۱۰ میلی مولار	۱۰۰ میلی مولار	۰.۰۳۶	Soomro et al., 2015
۵	$\text{Cu}@\text{NCC}$	۴۴	۱.۲۵ میلی مول	۰.۰۰۵ میلی مول	۰.۰۰۴۱	کار حاضر

جدول ۲- مقایسه ثابت سرعت حذف آلاینده ۴- نیتروفنول با کاتالیزگرهای گوناگون

ردیف	کاتالیزور	مقدار کاتالیزور (میلی گرم)	مقدار کاهنده (مولار) (NaBH <sub>4</sub> )	مقدار ۴-نیتروفنول (میلی مول)	ثابت سرعت k (s <sup>-1</sup> )	مراجع
۱	CuBDC•DMF	۵۰	۰,۰۴۳۵	۰,۲۵ میلی مول	۱۵,۱×۱۰ <sup>-۳</sup>	Azzam et al., 2021
۲	CuO@C	۵۰	۰,۰۴۳۵	۰,۲۵ میلی مول	۶,۰×۱۰ <sup>-۳</sup>	Azzam et al., 2021
۳	Cu/Co@NCF	۱۰	۰,۲	۰,۱ میلی مولار	۴,۱۵۹	Chu et al., 2019
۴	Copper nanowires (CuNWs)	۰,۱	۰,۵	۱ میلی مولار	۰,۰۷۶	Hashimi et al., 2019
۵	copper hexacyanoferrate CuFeCN	۰,۵	۰,۰۰۴۹	۱۲ میلی مولار	۱۴,۱×۱۰ <sup>-۳</sup>	Wi-afedzi et al., 2020
۶	CuO nanosheets	۲	۰,۰۵	۲۵ میلی مولار	۰,۱۶۸	Sahu et al., 2019
۷	Cu <sub>2</sub> O/Cu NPs	۱۰	۱,۶ میلی مول	۰,۲ میلی مولار	۶۱,۳۳×۱۰ <sup>-۳</sup>	Xu et al., 2021
۸	Cu@NCC	۴۴	۵	۲۰ میلی مولار	۶,۴×۱۰ <sup>-۳</sup>	کار حاضر

#### ۴- نتیجه گیری

کاهش رنگ در مدت زمان بسیار کوتاه در حضور سدیم بوروهیدرید اضافی با سینتیک شبه درجه اول را نشان داد. استفاده از این نانوکامپوزیت به عنوان کاتالیزگری جدید، سبز و مقرون به صرفه، کاربرد نانومواد را جهت حفاظت از محیط زیست گسترش می‌دهد.

به طور خلاصه، در این پژوهش نانوبور سلولز بدون استفاده از هیچ ماده شیمیایی و تنها به روش مکانیکی با استفاده از امواج فراصوت تهیه شد و به عنوان بستری سبز و زیست تخریب پذیر برای سنتز نانوذرات مس استفاده شد. نانوکامپوزیت سنتزی توانایی

#### منابع

- Aminu M, Ahmad M B., Hussein M Z, Izham S M, Shameli K, Sani H A. 2016 Synthesis of Nanocrystalline Cellulose Stabilized Copper Nanoparticles, Journal of Nanomaterials. 2016,1-7.
- Saikia, P, Miah, A.T. & Das, P.P. (2017). Highly efficient catalytic reductive degradation of various organic dyes by Au / CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nano-hybrid. J Chem Sci 129, 81-93.
- Azzam, A., Nasser, H., Fouad, D. M., & Ibrahim, S. A. (2021). Catalytic reduction of 4-nitrophenol using copper terephthalate frameworks and CuO @ C composite. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(1), 104401.
- Chu C., Rao S., Ma Z., Han H. (2019) Copper and cobalt nanoparticles doped nitrogen-containing carbon frameworks derived from CuO-encapsulated ZIF-67 as high-efficiency catalyst for hydrogenation of 4-nitrophenol Appl. Catal. B Environ., 256117792
- Doan, V. D., Nguyen, N. V., Nguyen, T. L. H., Tran, V. A., & Le, V. T. (2021). High-efficient reduction of methylene blue and 4-nitrophenol by silver nanoparticles embedded in magnetic graphene oxide. Environmental Science and Pollution Research. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13597-z>
- Gorgolis, G., & Galiotis, C. (2017). Graphene aerogels: A review. 2D Materials, 4(3), 7883.
- Goswami, M., & Das, A. M. (2018) Synthesis of cellulose impregnated copper nanoparticles as an efficient heterogeneous catalyst for CeN coupling reactions under mild conditions, Carbohydr. Polym, 195,189-198
- H. Kargarzadeh, M. Mariano, D. Gopakumar, I. Ahmad, S. Thomas, A. Dufresne, J. Huang, N. Lin, Cellulose 2018, 25, 2151.
- Hashimi, A. S., Amirul, M., Mohd, N., & Chin, S. X. (2019). Rapid Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol and Clock Reaction of Methylene Blue using Copper Nanowires. 0.
- Heidari, H., & Aliramezani, F. (2021). Reductant-Free and In-Situ Green Synthesis of Ag Nanoparticles on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Nanocellulose and Their Catalytic Activity for the Reduction of Dyes. ChemistrySelect, 6(6), 1223-1229.
- Heidari, H., & Karbalaee, M. (2019). Ultrasonic assisted synthesis of nanocrystalline cellulose as support and reducing agent for Ag nanoparticles: green synthesis and novel effective nanocatalyst for degradation of organic dyes. Applied Organometallic Chemistry, 33(9), 1-8.
- Heidari, H., & Karbalaee, M. (2021). Silver-nanoparticle Supported on Nanocrystalline Cellulose using Cetyltrimethylammonium Bromide: Synthesis and Catalytic Performance for Decolorization of Dyes. Journal of Nanostructures, 11(1): 48-56.

- Islam, M. T., Saenz-Arana, R., Wang, H., Bernal, R., & Noveron, J. C. (2018). Green synthesis of gold, silver, platinum, and palladium nanoparticles reduced and stabilized by sodium rhodizonate and their catalytic reduction of 4-nitrophenol and methyl orange. *New Journal of Chemistry*, 42(8), 6472–6478.
- Ismail, M., Gul, S., Khan, M. I., Khan, M. A., Asiri, A. M., & Khan, S. B. (2019). Medicago polymorpha-mediated antibacterial silver nanoparticles in the reduction of methyl orange. *Green Processing and Synthesis*, 8(1), 118–127.
- Jebaranjitham, J. N., Mageshwari, C., Saravanan, R., & Mu, N. (2019). Fabrication of amine functionalized graphene oxide – AgNPs nanocomposite with improved dispersibility for reduction of 4-nitrophenol. *171(February)*, 302–309.
- Jiang, J. et al., 2018. Hierarchical Cu nanoparticle-aggregated cages with high catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol and carbon dioxide. *Mater. Res. Bull.* 100, 184–190.
- Kamal, T., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2016). Nickel nanoparticles-chitosan composite coated cellulose filter paper: An efficient and easily recoverable dip-catalyst for pollutants degradation. *Environmental Pollution*, 218, 625–633.
- Kang, X., Teng, D., Wu, S., Tian, Z., Liu, J., Li, P., Ma, Y., & Liang, C. (2020). Ultrafine copper nanoparticles anchored on reduced graphene oxide present excellent catalytic performance toward 4-nitrophenol reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 566, 265–270.
- Kgatle, M., Sikhwivhilu, K., Ndlovu, G., & Moloto, N. (2021). Degradation Kinetics of Methyl Orange Dye in Water Using. 1–23.
- Khan, M. M., Lee, J., & Cho, M. H. (2014). Journal of Industrial and Engineering Chemistry Au @ TiO 2 nanocomposites for the catalytic degradation of methyl orange and methylene blue: An electron relay effect. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1584–1590.
- Liu, L., Chen, R., Liu, W., Wu, J., & Gao, D. (2016). Catalytic reduction of 4-nitrophenol over Ni-Pd nanodimers supported on nitrogen-doped reduced graphene oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 320, 96–104.
- Paquin, F., Rivnay, J., Salleo, A., Stingelin, N., & Silva, C. (2015). Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors. *J. Mater. Chem. C*, 3, 10715–10722.
- Paul, S. C., Bhowmik, S., Nath, M. R., Paul, S. K., Neazi, J., Sabnam, T., Monir, B., Dewanjee, S., & Salam, M. A. (2020). Silver Nanoparticles Synthesis in a Green Approach: Size Dependent Catalytic Degradation of Cationic and Anionic Dyes.
- Rahmani, A., Rahmani, H. & Zonouzi, A. (2018) Cu (BDC) as a catalyst for rapid reduction of methyl orange: room temperature synthesis using recycled terephthalic acid. *Chem. Pap.* 72, 449–455.
- Ravikumar K.V.G., Santhosh, S., Sudakaran, S. V., V. Nancharaiyah, Y., Mrudula, P., Chandrasekaran, N., & Mukherjee, A. (2018). Biogenic nano zero valent iron (Bio-nZVI) anaerobic granules for textile dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1683–1689.
- Sahu, K., Singh, J., & Mohapatra, S. (2019). Catalytic reduction of 4-nitrophenol and photocatalytic degradation of organic pollutants in water by copper oxide nanosheets. *Optical Materials*, 93(June 2018), 58–69.
- Shen, Y., Zhu, C., & Chen, B. (2020). Immobilizing 1–3 nm Ag nanoparticles in reduced graphene oxide aerogel as a high-effective catalyst for reduction of nitroaromatic compounds. *Environmental Pollution*, 256, 113405.
- Soomro, R. A., Nafady, A., Tufail, S., Sherazi, H., Kalwar, N. H., Shah, M. R., & Hallam, K. R. (2015). Catalytic Reductive Degradation of Methyl Orange Using Air Resilient Copper Nanostructures. 2015.
- Wi-afedzi, T., Kwon, E., Dinh, D., Lin, K. A., & Ghanbari, F. (2020). Science of the Total Environment Copper hexacyanoferrate nanocrystal as a highly efficient non-noble metal catalyst for reduction of 4-nitrophenol in water. *Science of the Total Environment*, 703, 134781.
- Xu, X., Jia, K., Chen, S., Lang, D., Yang, C., Wang, L., Wu, R., Wang, W., & Wang, J. (2021). Journal of Environmental Chemical Engineering Ultra-fast degradation of phenolics and dyes by Cu 2 O / Cu catalysts: Synthesis and degradation kinetics. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105505.

# Catalytic Removal of Environmental Pollutants from Wastewater Using Nanocrystalline Cellulose/Copper-nanoparticle Composite

Melika Karbalaee<sup>1</sup>, Hannaneh Heidari<sup>1,\*</sup>, Bahareh Kabiri<sup>1</sup>

1 -Department of Chemistry, Faculty of Physics and Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.

\*E-mail address: h.heidari@alzahra.ac.ir

## Abstract

Environmental pollutants in industrial effluents such as organic dyes and other chemical compounds have many destructive effects on human health, other living organisms, and the ecosystem nature. Toxic dyes are considered a major source of global environmental pollution problems. So, research on the removal and reduction of these pollutants is of great interest. In this study, first, nanocrystalline cellulose (NCC) was synthesized from microcrystalline cellulose using high-intensity ultrasonication as a mechanical method without any chemical treatment and the use of acidic corrosive substances. Then Cu/nano cellulose (Cu/NCC) nanocomposite was synthesized using nanocrystalline cellulose as support and ascorbic acid and hydrazine as reducers. The structure of as-prepared nanocomposite was characterized by various analyses such as ultraviolet spectroscopy (UV), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX), and x-ray powder diffraction (XRD). The catalytic activity of the nanocomposite was investigated in the removal reaction of methyl orange (MO) and 4-nitrophenol (4-NP) organic pollutants. The results demonstrated the catalytic removal of methyl orange and 4-nitrophenol in a short period (210-330 s) with a rate constant (0.0041 – 0.0063 s<sup>-1</sup>), respectively. The use of nanocrystalline cellulose as a substrate and ascorbic acid as a reducing agent in the synthesis process, which are environmentally friendly, and the appropriate catalyst efficiency, and reduction of dye removal time are the advantages of this work.

## Introduction

In today's life, due to changes in lifestyle and the industrialization of societies, the risk of increased environmental pollution, especially organic pollutants resulting from industrial effluents, threatens the health of humans and other living things. Accordingly, the effort to remove pollutants from industrial wastewaters has become one of the most important problems for many scientists around the world. Organic dyes are known as one of the most harmful and widely used pollutants in industrial effluents. Research has shown that 700,000 tons of dyes are produced every year, most of which are azo dyes - dyes with at least one azo group (R1 - N = N - R2) - is assigned (Ravikumar et al. 2018). Methyl orange as an azo anionic dye is the most widely used in the paper-making, printing, cosmetics, and dyeing industries. This dye is highly toxic, and due to its biodegradability, is one of the environmental hazards and has very destructive effects on human health and other organisms (Heidari & Aliramezani 2021; Ravikumar et al. 2018). 4-Nitrophenol is one of the most widely used and resistant pollutants in various industries such as pharmaceuticals, paper production, petrochemicals, fungicides, pesticides, insecticides, preservatives, explosives, and dyes (Heidari & Karbalaee, 2019). Due to high toxicity, very high stability in the environment, and good solubility in water, compared to other phenol derivatives, it has many detrimental effects on the environment and the health of organisms. It causes severe irritation of the eyes, skin, and respiratory system. However, its reduced form, 4-aminophenol, is of great commercial importance as an intermediate for agricultural chemicals, pharmaceuticals, pigments, and other industrial products (Liu et al. 2016).

On the other hand, using noble metal catalysts such as Au, Pt, Ag, Ni, due to their high catalytic activity and optimum selectivity, is very common. But the utilization of Cu due to the reasonable price, high efficiency, compatibility with the environment and body of living organisms, and very high stability has been suggested. (Jiang et al. 2018; Kgate et al. 2020) In this work, nanocrystalline cellulose was produced from microcrystalline cellulose powder using a simple and green method without any toxic and common corrosive chemicals such as sulfuric acid. Copper metal composite based on nanocrystalline cellulose (Cu/NCC) was synthesized using ascorbic acid as a green reducing agent. It can be used as an effective catalyst in the catalytic reduction of organic pollutants of methyl orange and 4-nitrophenol in an aqueous solution.

### Methodology

- Synthesis of nanocrystalline cellulose

First, 3 g of microcrystalline cellulose powder was weighed and 100 ml of deionized water was added to it. The mixture was stirred magnetically for 24 hours at room temperature. After placing it in an ice bath in an ultrasonicator for 15 minutes, then place the suspended mixture in a centrifuge for 4000 rpm, and dry at 60 °C (Heidari & Karbalaee, 2019).

- Synthesis of cellulose/copper nanocrystalline composite (Cu / NCC)

0.2 g of the nanocrystalline cellulose with 20 ml of deionized water was mixed for 20 minutes, then 40 ml of 0.1% copper sulfate and 1 ml of 0.02 M ascorbic acid was gradually added and refluxed in an oil bath at 110 °C. After 20 minutes, 2 ml of NaOH 2 M was added and reflux for another 20 minutes. After the second 20 minutes, 1 ml of 35% hydrazine was added to the solution drop by drop, and a sharp change in color from light green to brick was observed, The mixture was refluxed for 30 minutes. The precipitate was removed and placed in a vacuum oven at 60 ° C for 24 hours to dry completely. To obtain the nanocrystalline / copper (CuNP / NCC) product (Goswami & Das, 2018).

- Catalytic reaction of cellulose/copper nanocomposite in the removal of organic pigments:

0.25 ml of organic dye (methyl orange, 4-nitrophenol), 20 mM and 0.25 mL of 5 mM sodium borohydride, and 19 mL of deionized water were mixed, then 44 mg of catalyst was added. The UV-Vis absorption spectra were recorded at a constant time interval (30 s).

### Conclusion

In summary, nanocrystalline cellulose was prepared using ultrasonication without any chemical treatment method. It was used as green and biodegradable support for copper nanoparticles synthesis. As-prepared nanocomposites showed the high catalytic activity for the reduction of organic pollutants such as methyl orange (MO) and 4-nitrophenol (4-NP) in a short time in the presence of excess sodium borohydride with pseudo-first-order kinetics. This nanocomposite as an environmentally friendly, green, and cost-effective catalyst expands the use of nanomaterials for environmental protection.

### Keywords

“Dye removal”, “Wastewater”, “green catalyst”, “nanocellulose”, “Copper nanoparticle”