

芒果皮绿色合成贝壳基纳米零价铁及对甲基橙的去除

邓琴,罗盛旭,仝壮,王燕诗,王征,范春蕾

(海南大学 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室;理学院,海口 570228)

摘要:为合理利用芒果皮和贝壳类废弃物资源并有效缓解水体中甲基橙的污染问题,利用废弃芒果皮和贝壳绿色合成贝壳基纳米零价铁复合材料.利用 Folin-Ciocalteu 法、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DDPH)自由基清除能力和铁还原能力以及紫外-可见光谱(UV-Vis)测试结果优化材料制备工艺,并利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、红外光谱(FTIR)表征材料结构,同时研究了材料对水中甲基橙的去除效果.结果表明:利用芒果皮提取液成功制备了纳米零价铁,其大多为球形和椭圆形颗粒;负载贝壳后有效地分散并稳定了纳米粒子,降低了纳米零价铁的聚集程度;当反应温度为 45 ℃,投加量 4 g/L,甲基橙初始质量浓度为 800 mg/L 时,贝壳基纳米零价铁对于甲基橙的去除率达到 93.66%.

关键词:芒果皮;贝壳;纳米零价铁;甲基橙

中图分类号:X522

文献标志码:A

近年来,印染工业发展迅猛,印染废水大幅度增加^[1].甲基橙(Methyl Orange, MO)是一种广泛用于工业生产过程的偶氮类染料,因其含偶氮结构而具有高色度、高毒性且难降解的特点.纳米零价铁(nano Zero-Valent Iron, nZVI)因其具有反应活性高、比表面积大,对环境中一些难降解污染物如重金属离子、染料、高氯酸盐、抗生素等具有显著的去除效果,而受到很多环境修复研究者的青睐^[2].nZVI 的合成方法主要有物理法、化学法和生物法(微生物法和植物合成法).物理、化学以及微生物法因所需设备成本高、化学试剂毒性强、微生物培养周期长等不同原因,在应用过程中均受到一定的制约^[2],利用植物提取液中多酚类活性成分作为还原剂和分散剂绿色合成纳米铁粒子操作简单、环境友好、成本效益好且稳定性强,具有强大的应用潜力^[3].不少研究者已尝试用不同绿色植物来合成 nZVI 并应用于环境污染的修复问题.芒果皮中含有大量多酚、黄酮化合物和多糖,是很好的天然还原剂^[4].此外,nZVI 本身具有磁性且颗粒小,极易氧化和团聚,这样会大大降低 nZVI 在系统中的稳定性,降低反应活性.为保证其高活性,必须对其进行改性,最简单的改性方法为对其进行负载以降低其团聚度^[5],常见的载体有黏土、膨润土、浮石以及各种生物活性炭等^[2],未见贝壳作为载体的报道.贝壳是一种天然的有机无机复合材料,经过高温活化处理后呈多孔结构,有较大的比表面积、较强的吸附能力和优越的分散能力^[6].芒果皮和贝壳作为食品加工过程中的副产物,一般被当作垃圾处理,不仅容易污染环境而且还是一种资源浪费.

现有研究大多以树叶、茶叶和黏土等自然资源绿色合成纳米零价铁复合材料^[2],而鲜见利用瓜果皮、贝壳等固体废弃物绿色合成.本研究首次利用海南本地三大主栽芒果品种之一的台芒皮(Taiman Peer, TP)废弃物为原料,将提取液作为合成 nZVI 的还原剂和分散剂,并以废弃芒果螺贝壳(Shell, S)进行高温活化后作为载体,绿色合成贝壳基纳米零价铁(Shell-supported nano Zero-Valent Iron, TP-nZVI/S)复合材料,对其结构进行表征并应用于水中 MO 的去除研究.该研究基于废弃物利用、变废为宝以及绿色合成理念开发环境修复材料,具有重要的现实意义.

收稿日期:2019-09-15; **修回日期:**2019-10-23.

基金项目:国家自然科学基金(21767008);热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室开放基金(AM2017-11);海南省教育厅科研基金(Hys2019-102).

作者简介:邓琴(1995—),女,四川巴中人,海南大学硕士研究生,研究方向为污染控制化学, E-mail:865483902@qq.com.

通信作者:罗盛旭(1964—),男,海南三亚人,海南大学教授,博士,研究方向为环境污染与控制化学, E-mail:shxluo525@126.com.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

芒果(海口市鹏泰兴购物广场);贝壳(海口永顺海产品加工市场);甲基橙(广州盖世化工);1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH);无水碳酸钠;七水合硫酸亚铁;冰醋酸;无水三氯化铁;Folin-Ciocalteu 试剂(1N)均采购于阿拉丁试剂网,药品均为分析纯。

紫外-可见吸收光谱仪, TU1801 型,北京普析通用仪器公司;扫描电子显微镜, SU8100 型,日本日立;傅里叶变换红外光谱仪, Agilent Cary660, 澳大利亚赛默飞;理学智能型 X 射线衍射仪 SmartLab, Smartlab-9KW 型,日本理学。

1.2 材料预处理

芒果手动去皮,芒果皮先后用自来水、超纯水各冲洗两次,于阴凉处风干过夜,60 °C 下烘干,粉碎,过 60 目筛,密封保存。按照干粉质量(g)与乙醇体积(mL)比例为 1 : 25,在 60 °C 下水浴 30 min(其中乙醇体积分数分别为 0、10%、30%、50%、70%、90%、100%),取出后冷却,8 000 r/min 离心 10 min,过滤,滤液即为芒果皮提取液。将餐饮废弃贝壳先后用洗洁精、自来水清洗 3 次,去离子水浸洗 2 次,再用 0.1 mol/L HCl 溶液浸泡 1 h 除去表面有机质,再用去离子水多次浸洗至中性。沥干后置于阴凉处风干,随后置于烘箱中 60 °C 下 24 h,冷却,粉碎,过 140 目筛,得贝壳粉初体。将贝壳粉初体置于马弗炉,500 °C 下煅烧 1 h 即得载体贝壳粉。

1.3 芒果皮提取液的提取优化

1.3.1 总酚含量测定^[7]

取 10 mL 容量瓶加入 100 μ L 稀释至一定浓度的提取液,加入 6 mL H₂O 和 500 μ L Folin-Ciocalteu 试剂,混匀后放置 8 min,再加入 1.5 mL 20%(质量分数)的 Na₂CO₃ 溶液,定容,摇匀;室温下静置 30 min 后使用紫外-可见分光光度计在 765 nm 处测定吸光度,3 次重复实验取平均值。其总酚含量以每克干粉中所含的没食子酸来计量(mg/g),标准曲线没食子酸质量浓度范围为 0~10 μ g/mL,以没食子酸对吸光度进行线性回归,回归线方程为 $y = 0.0987x + 0.0967$,相关系数 $R^2 = 0.9997$,在质量浓度范围内线性相关性良好。

1.3.2 DPPH 自由基清除能力^[7]

用乙醇配制 0.1 mol/L DPPH 溶液,避光保存备用。取 2 mL 测试样品和 2 mL DPPH 溶液加入 10 mL 样品管中;由 2 mL 样品溶剂代替样品作为对照组;由 2 mL 无水乙醇代替 DPPH 溶液作为空白组。将 3 组样品摇匀,避光放置 30 min 后在 517 nm 处分别测定其吸光度,3 次重复实验取平均值。自由基清除活性计算公式:自由基清除能力(%) = $[1 - (A_s - A_b) / A_c] \times 100\%$ 。其中 A_s 为样品组吸光度, A_b 为空白组吸光度, A_c 为对照组吸光度。

1.3.3 铁还原抗氧化性能(Ferric Reducing Antioxidant Property, FRAP)

参照 BENZIE 等^[8]的方法配置 FRAP 工作液。取 2.4 mL 预热后的 FRAP 工作液,加入 100 μ L 不同体积分数乙醇提取液,分别以其相对应体积分数乙醇替代提取液作为空白对照,常温 10 min 后在 593 nm 处测定其吸光度。本研究中将 FRAP 值定义为各吸光度在标准曲线上所对应的 FeSO₄ 的浓度值,标准曲线 FeSO₄ 质量浓度范围为 0~1 600 μ mol/L,100 μ L 不同质量浓度 FeSO₄ 溶液加入 2.4 mL 预热后的 FRAP 工作液,空白组以 300 mmol/L 醋酸钠缓冲溶液代替 FeSO₄ 溶液,3 次重复实验取平均值。以吸光度为横坐标,FeSO₄ 质量浓度大小为纵坐标,得到标准曲线 $y = 0.5492x + 0.0182$, $R^2 = 0.9920$,证明在此质量浓度范围内线性相关性良好。

1.4 TP-nZVI 和 TP-nZVI/S 的制备

将 0.1 mol/L Fe₂SO₄ · 7H₂O 溶液中加入一定质量的贝壳粉(S),搅拌 5 min 后将芒果皮提取液与 Fe²⁺ 溶液按一定体积比匀速加入,待提取液加入完毕后,继续搅拌 30 min 以保证溶液中的 Fe²⁺ 全部还原为 Fe⁰,整个反应均在 N₂ 保护下进行。待反应完全后,利用慢速滤纸抽滤,并依次用乙醇、去离子水洗涤 2 次,将分离得到的样品置于真空干燥箱内 60 °C 下干燥 24 h,即得 TP-nZVI/S 复合材料。

制备 TP-nZVI 过程中不加入贝壳粉,其他步骤及注意事项均与上述一致.

1.5 单因素法去除 MO

取 100 mL 一定质量浓度的 MO 溶液,所有去除实验均使用 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 溶液将 MO 溶液初始 pH 调至 5,加入到 250 mL 锥形瓶中,投加一定量的复合材料,塞上瓶盖,置于已设定好温度的恒温振荡器中振荡,每隔 30 min 取出锥形瓶,取出 1 mL 溶液,用水隙滤头快速过滤,稀释至一定质量浓度后在 464 nm 处测定其吸光度.标准曲线 MO 质量浓度范围为 0~10 mg/L,以 MO 对吸光度进行线性回归,回归线方程为 $y = 0.069x + 0.0139$,相关系数 $R^2 = 0.9997$,在浓度范围内线性相关性良好.溶液中 MO 去除率公式表示如下: $\eta(\%) = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\%$,其中 C_0 (mg/L) 为 MO 初始质量浓度, C_t (mg/L) 为 t 时刻溶液中 MO 质量浓度,3 组平行实验取平均值.

2 结果与讨论

2.1 芒果皮提取物的抗氧化能力

图 1 为不同体积分数乙醇溶液为提取溶剂所对应样品的多酚含量.多酚含量随乙醇体积分数的递增先升高后下降,当乙醇体积分数达到 70% 时,多酚含量达到了最大值.其原因可能与多酚的物理性质以及果皮本身结构有关,植物多酚易溶于乙醇且植物多酚易与植物组织中的蛋白质、生物碱、多糖、花色苷等物质复合,乙醇-水混合液可打断多酚类物质与蛋白质、多糖等物质的结合键,有利于多酚的提取.但乙醇浓度太高又会使芒果皮因失水而造成纤维间紧缩,影响多酚的渗出^[9].以 50%、70% 乙醇溶液作为提取溶剂得到的提取液中多酚含量分别为 39.90 mg/g 和 40.51 mg/g,其含量与贾桂云等^[7]所提取得到的多酚含量相差不大,从经济性上考虑,采取 50% 乙醇溶液作为提取液是较优选择.

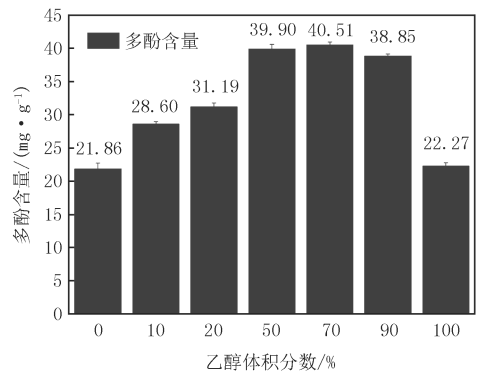


图1 提取液的多酚含量

Fig.1 The phenolic content of extracts

绿色合成 TP-nZVI/S, 决定性步骤为绿色原料还原非零价铁盐.实验探究了不同体积分数乙醇溶剂所得提取液的抗氧化还原能力.果皮整体抗氧化性能和还原性能取决于果皮中不同的物质和不同的机制,因此,使用了不同的方法来表征其性能:DPPH 和 FRAP. DPPH 自由基清除能力是表征待测物抗氧化性能的一个重要指标,其实质是打断脂质过氧化链,与物质内抗氧化剂结合来减弱特征峰的吸收,减弱越多则表明其清除能力越高,抗氧化性能越好^[7].图 2(a) 展示了不同体积分数提取液的多酚含量与 DPPH 自由基清除能力. FRAP 值是评价单电子转移能力的一个指标,FRAP 值越大,提取液的还原能力越强^[8].图 2(b) 为不同体积分数乙醇提取液多酚含量与其对应的 FRAP 值.由图 2 可知,提取液的 DPPH 自由基清除能力和 FRAP 铁还原能力和其所含的多酚含量变化趋势大致一致,多酚含量与其抗氧化还原能力成正相关性^[7].从性能以及经济性角度出发,以下实验中选择 50% 乙醇溶液为提取液.

2.2 Fe²⁺ 溶液和提取液体积比对 TP-nZVI 的合成影响

将提取液加入到 0.1 mol/L FeSO₄ 中,溶液迅速由黄绿色变成黑色,证实了 nZVI 的生成^[10].为选取最佳的体积比高效合成 nZVI,在 35 °C 下,向 3 个盛有 100 mL 初始浓度为 400 mg/L MO 溶液的锥形瓶中分别投加 2 mL 合成时采用不同提取液和 Fe²⁺ 溶液体积比的 TP-nZVI 悬浮液 ($V_{提} : V_{Fe^{2+}} = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3$).1 h 后,三者对于 MO 的去除率分别为 49.53%、36.67% 和 29.12%.体积比为 1 : 1 合成的 TP-nZVI 对于 MO 的去除效果最好,这可能是悬浮液中含有的 nZVI 颗粒较 1 : 2 和 1 : 3 数量更多,与 MO 接触的活性位点更多,更有利于去除 MO.同时利用 UV-Vis 在 200~500 nm 范围内对 3 种比例合成的悬浮液和台芒皮提取液进行波谱扫描.4 种样品在测定范围内均为连续吸收光谱(图 3),芒果皮提取液在 253~300 nm 之间所形成的宽吸收峰为其含有的多酚类中黄酮、酚酸及其衍生物的共振吸收峰^[3].不同体积比合成的 TP-nZVI 悬浮液在 275 nm 处均有不同程度的吸收峰,为果皮提取液有机物吸收峰^[11],且随着提取液比例的增大,吸收峰强度增加,可能是剩下未参与

还原的有机物增多.体积比为 1 : 1 时,未出现明显的吸收峰,可见体积比为 1 : 1 时,体积液中活性物质得到有效的利用.除此之外,并未在 268 nm 附近出现明显 nZVI 的吸收峰,这可能与铁纳米粒子表面包裹的有机物有关^[10].此外,在 325~500 nm 波长范围内,果皮提取液基本未吸收,而合成的 TP-nZVI 悬浮液均有不同程度的吸收,体积比为 1 : 1 的悬浮液吸收强度大于 1 : 2 大于 1 : 3,可能是 1 : 1 中所形成的铁纳米粒子与有机物形成的络合物^[12]数量上的差异所致.综上,选择 Fe^{2+} 溶液和提取液体积比为 1 : 1 合成 nZVI 是进一步合成复合材料较优的选择.

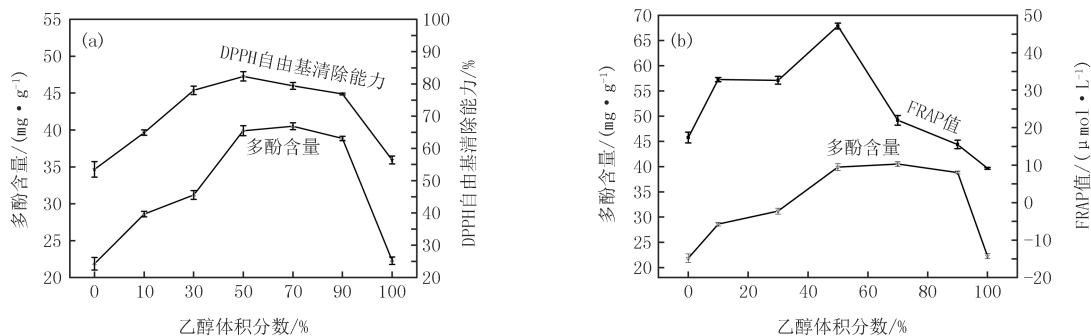


图2 各体积分数的乙醇浸提液对DPPH自由基清除能力(a)和FRAP铁还原能力(b)的影响

Fig.2 The DPPH free radical scavenging ability(a) and ferric reducing antioxidant property(b) of different extracts

2.3 不同质量比的 TP-nZVI/S 对 MO 的去除效果

维持 35 °C,向 5 个盛有 100 mL 初始质量浓度为 400 mg/L MO 溶液的 250 mL 锥形瓶分别投加 0.2 g 合成时采用不同质量比 ($m_{\text{贝壳}} : m_{\text{nZVI}} = 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3$) 的 TP-nZVI/S.图 4 结果表明,不同质量比的复合材料在 240 min 后对 MO 的去除率分别为 30.65%、38.38%、42.28%、55.57% 和 56.99%,MO 的去除效果随着纳米零价铁含量的增加而增强.当质量比由 3 : 1 变至 1 : 1 时,去除率增加了 11.63%,可能是随着贝壳粉上铁纳米粒子的增多,与水中 MO 接触的活性位点增多,提高了 MO 的去除率,但增加量并不是很大,可能是铁的负荷量不足;接着当质量比由 1 : 1 变至 1 : 2 时,去除率增加了 13.29%,增长程度较为显著,此时可能为铁纳米粒子数量与贝壳粉上负载点数量适宜,此时贝壳粉与铁纳米粒子对于甲基橙的降解作用达到最适宜的状态;而后随着质量比由 1 : 2 变至 1 : 3 时,去除率仅仅增加 1.42%,可能是因为一定量贝壳粉其表面上吸附位点有限,当铁纳米粒子占据其表面接触位点后再增加铁纳米粒子的数量,增加铁聚集体的形成进而降低了载铁颗粒的有效利用^[13].故质量比为 1 : 2 合成 TP-nZVI/S 复合材料效果是最佳的.

2.4 不同材料对于甲基橙的去除效果

在 35 °C,向 3 支装有 100 mL 400 mg/L 的 MO 溶液中分别投加 0.067 g 的 S、0.133 g 的 TP-nZVI 和 0.200 g 的 TP-nZVI/S 来探究不同材料对 MO 的去除.图 5 显示,3 种材料在前 30 min 对 MO 的降解非常迅速,而 30 min 之后,S 对于 MO 的去除率不变,而 TP-nZVI 与 TP-nZVI/S 在 30 min 后减缓,在 180 min 左右达到平衡.平衡时 S、TP-nZVI 和 TP-nZVI/S 对 MO 的去除率分别为 3.90%、46.36% 和 62.88%,去除率 $\eta(\text{TP-nZVI/S}) > (\eta(\text{TP-nZVI}) + \eta(\text{S}))$.引起去除快慢以及多少不同的主要原因可能是三者对于 MO 的去除机制不同.S 对于水中 MO 的去除仅是利用其微半球表面和少量的孔状结构对 MO 的吸附作用,当 S 所具有的吸附位点饱和后,反应迅速停止^[6];而 TP-nZVI 去除 MO 过程中存在吸附和降解^[13],但 TP-nZVI 在水溶液中由于范德华力的作用易于积聚,比表面积大幅度减小,活性位点减少,严重影响其活性;将 TP-nZVI 负载于 S 之后,S 有效分散纳米零价铁,且在去除过程中,TP-nZVI/S 利用 S 的吸附作用增强 TP-nZVI 附近的局部浓度来增强 nZVI 去除 MO 的驱动力^[13],但随着反应的进行,nZVI 被氧化腐蚀,其表面存在的氧化层会减慢反应的进行,故速率逐渐减小.因此,TP-nZVI/S 去除 MO 的过程是 TP-nZVI 通过吸附、还原和絮凝等共同作用作为主导作用以及贝壳

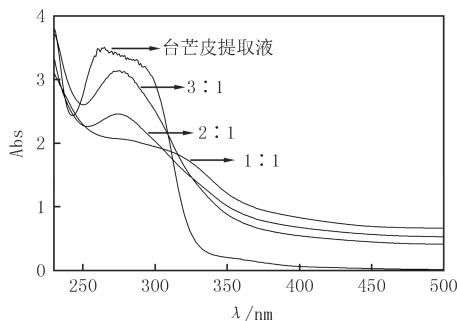


图3 不同 Fe^{2+} 溶液-提取液体积比样品的UV-Vis谱

Fig.3 UV-Vis spectra of various Fe^{2+} solution-volume ratio

吸附、稳定和分散的协同作用共同构建了一个 nZVI 还原降解—S 吸附增强机制,实现了 MO 去除率的巨大提升.故在下文中将着重于优化 TP-nZVI/S 去除 MO 的条件参数.

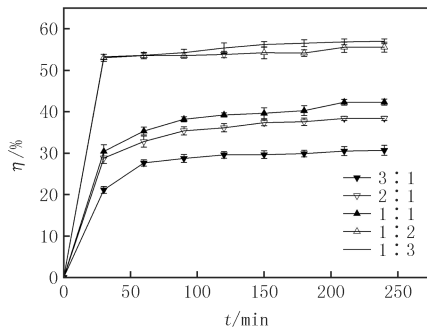


图4 S与nZVI质量比对MO去除率的影响

Fig.4 Effect of mass ratio of S-nZVI on the removal efficiency of MO

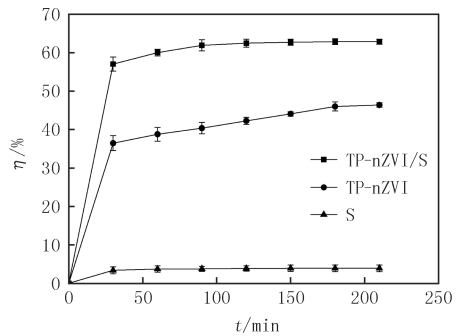


图5 S、TP-nZVI、TP-nZVI/S对MO的去除率

Fig.5 Removal efficiency of S, TP-nZVI and TP-nZVI/S on MO

2.5 表征

2.5.1 SEM

图6是利用扫描电镜对 TP-nZVI, S, TP-nZVI/S 及与 MO 反应后的 TP-nZVI/S 复合材料表征结果.图6(a)是由台芒皮合成的 TP-nZVI,从 SEM 图中可清晰的看出台芒皮合成的 nZVI 形状几乎均为球形和椭圆形,粒径范围为 19~34 nm,其大致形状为球形和椭圆形,nZVI 本身具有高磁性,故其能在较大范围聚集形成了较大不规则块状聚集体.未经处理的芒果螺贝壳质地紧密,结构为层状结构,比表面积较小^[14],而经过酸洗和 500 °C 下煅烧的芒果螺贝壳(图 6(b))表面呈半微球状且有大量孔径生成,其较大的表面积为铁纳米粒子的附着提供良好的环境.图 6(c)为 TP-nZVI/S 复合材料,通过贝壳的分散作用,块状聚集体的数量明显减少,少量聚集体粒径范围为 48~100 nm,良好地附着在贝壳粉的表面上.这也解释了图 5 TP-nZVI 对于甲基橙的去除效果为何劣于 TP-nZVI/S.图 6(d)为与 MO 接触反应后的 TP-nZVI/S 复合材料,单个的纳米粒子数量明显减少,其粒径范围在 38~60 nm,同时聚集体和簇拥团数量增多,簇拥团的粒径范围在 129~200 nm 之间,说明溶液中 MO 的降解是通过 TP-nZVI/S 复合材料中纳米铁的腐蚀和氧化作用^[13],在表面上形成的 Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 FeOOH 的氧化层覆盖在纳米铁粒子表面使得粒子增大且阻碍复合材料与甲基橙的进一步反应.

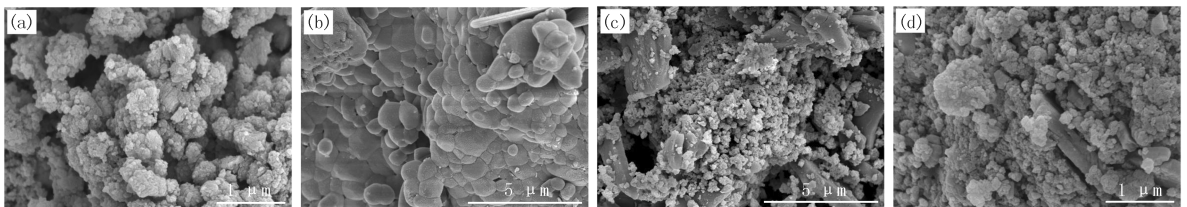


图6 TP-nZVI(a), S(b)与MO反应前(c)后(d)的TP-nZVI/S的SEM图

Fig.6 SEM images of TP-nZVI(a), S(b) and TP-nZVI/S before(c) and after(d) MO removal

2.5.2 XRD

图7是 TP-nZVI/S 与甲基橙反应前后的 XRD 图.合成的 TP-nZVI/S 材料在 $2\theta=44.75^\circ$ 未出现 Fe^0 的特征峰,可能是芒果皮合成的 Fe^0 为无定形态或者芒果皮提取物中的有机物在 Fe^0 上形成覆盖层均会降低衍射强度^[15]; TP-nZVI/S 在 $2\theta=23.04^\circ$ 、 29.48° 、 31.13° 、 35.94° 、 39.40° 、 43.20° 、 48.51° 、 50.21° 、 57.37° 、 64.68° 、 65.10° 处出现 CaCO_3 的衍射峰,在 $2\theta=23.42^\circ$ 、 47.10° 呈现较弱的有机物的衍射峰,这与贝壳是由 95% 的 CaCO_3 和 5% 的有机质组成的事实相符^[6];此外,在 $2\theta=37.38^\circ$ 处出现极弱的 CaO 的衍射峰,即贝壳经热处理及负载后,其主要成分 CaCO_3 基本未分解;在 $2\theta=36.63^\circ$ 和 43.17° 的衍射峰分别属于 FeOOH 和 Fe_3O_4 ,可能是在制备过程中 TP-nZVI 发生了部分氧化.与 MO 反应后, CaCO_3 极大部分衍射峰强度并无较大差异,仅在 $2\theta=23.04^\circ$ 、 35.95° 处衍射峰强度减弱,可能是 TP-nZVI/S 与 MO 的反应产物覆盖于贝壳表面^[16];同时,在 $2\theta=17.78^\circ$ 、 23.57° 、 27.07° 新增了铁的氢氧化物的衍射峰.由反应前后的 XRD 可知,TP-nZVI 在去

除 MO 的过程中发生了还原反应而自身被氧化.

2.5.3 FTIR

图 8 为贝壳和 TP-nZVI/S 与 MO 反应前后在 $400\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱图.图 8 a, b 两线中 $1\ 426, 883, 742\text{ cm}^{-1}$ 处观测到贝壳组成成分 CaCO_3 中 C—O 的伸缩、弯曲振动的特征峰;与 a 线比较,载铁材料 b 线出现新的谱带, $3\ 396, 3\ 266\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰属于 O—H、N—H 官能团,因该吸收峰较宽,材料中可能既存在游离的、又有缔合的 O—H、N—H; $2\ 816, 1\ 477\text{ cm}^{-1}$ 附近吸收峰归于饱和 C—H 的伸缩振动和弯曲振动,即表明材料中存在 CH、 CH_2 、 CH_3 基团; $1\ 547\text{ cm}^{-1}$ 处较弱吸收峰属于伯胺中 N—H 的弯曲振动吸收峰; $1\ 281, 1\ 211\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰归属于酚类化合物中 C—O 的伸缩振动吸收峰; $1\ 059\text{ cm}^{-1}$ 附近吸收峰归属于 C—O—C 的伸缩振动峰.此外, $985, 464\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰归属为 Fe—O 的伸缩振动产生,这可能是材料中的存在 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 FeOOH ,这证实了 T-nZVI 成功制备且负载到贝壳上.各吸收峰的出现,表明 T-nZVI/S 不仅含有贝壳和 T-nZVI,还含有酚类、胺类、醚类等有机物,其不仅作为还原剂将 Fe^{2+} 还原为 nZVI,同时作为封盖剂来稳定 nZVI^[11].与 MO 反应后的 TP-nZVI/S 复合材料(c 线)相比于 b 线的谱带在 $3\ 396\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰变得不明显, $679, 560\text{ cm}^{-1}$ 附近 Fe—O 伸缩振动吸收带增多,表明反应后纳米粒子缔合程度增强, nZVI 的腐蚀程度增强,铁的氧化物和氢氧化物等增加,此与 SEM 表征结果一致.

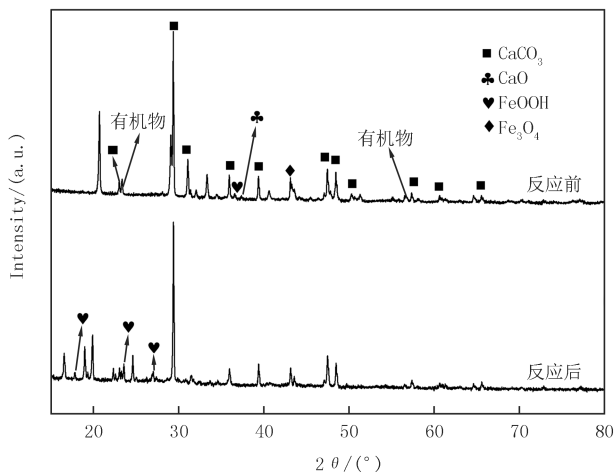


图7 与MO反应前后的TP-nZVI/S的XRD图谱

Fig. 7 XRD images of TP-nZVI/S before and after MO removal

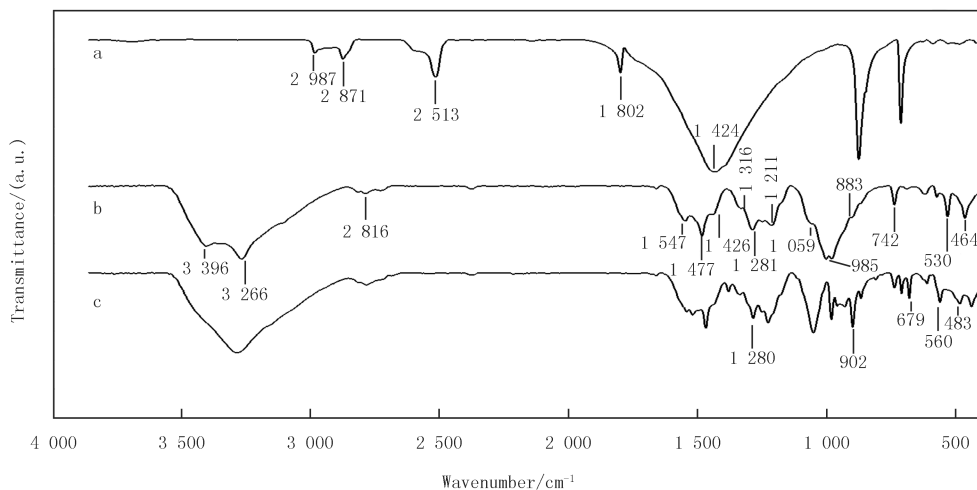


图8 S(a),与MO反应前(b)后(c)的TP-nZVI/S的红外光谱图

Fig. 8 FTIR spectra of S(a) and TP-nZVI/S before (b) and after (c) MO removal

2.6 TP-nZVI/S 复合材料对 MO 的去除效果的研究

2.6.1 投加量的影响

在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 时,向 5 个盛有 100 mL 初始浓度为 400 mg/L MO 溶液的 250 mL 锥形瓶中分别投加 1 g/L 、 2 g/L 、 3 g/L 、 4 g/L 、 5 g/L 复合材料,结果如图 9 所示.MO 的去除率随着投加量的增加明显地提高,不同投加量下,MO 接近平衡时的去除率分别为 44.47% 、 57.23% 、 62.74% 、 67.26% 和 70.29% ,去除几乎发生在前

半小时内.当投加量较低时,脱色动力不足,脱色效率低.当投加量由 1 g/L 提高至 5 g/L 时,其去除增长率依次为 12.76%、5.51%、4.52%、3.03%,溶液中 MO 去除率的增长幅度逐渐减小,可能是由于投加量的增加使得溶液中与甲基橙接触的活性位点增加,使得去除率增加^[13];但由于投加材料为贝壳粉和 TP-nZVI 的复合物,贝壳粉在溶液中为微溶解后呈碱性,且铁纳米粒子增多也会使 pH 增大,复合材料的增加而引起体系 pH 的增大不容忽视,而甲基橙在低 pH 下更易去除^[17],故 4 g/L 为较优投加量.

2.6.2 初始浓度的影响

35 °C 条件下,向 5 个盛有 100 mL 初始质量浓度为 200 mg/L、400 mg/L、600 mg/L、800 mg/L、1 000 mg/L MO 溶液的 250 mL 锥形瓶中投加 2 g/L 复合材料.图 10 结果显示,不同初始浓度的 MO 在溶液中去除率依次为 41.53%、54.56%、62.97%、65.22%、65.18%,溶液中 MO 的去除率随着初始浓度的升高而升高,当质量浓度增加至 800 mg/L 时去除率基本不再增加.复合材料对于 MO 的去除主要发生前半小时内,可能是因为降解初期,TP-nZVI/S 具有高反应活性,吸附还原能力均较强,MO 分子浓度较高,与复合材料上零价铁表面活性位点接触机会率大,同时在反应过程中所产生的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 水解,混凝、吸附共沉淀作用在短时间内去除大量的 MO,使其在短时间内对高浓度 MO 溶液有较高的去除率^[18];或者可能是绿色合成的复合材料由于主要活性成分纳米零价铁被台芒皮提取物所包裹,其对于低浓度 MO 溶液不敏感,至今还鲜见报道利用台芒皮和贝壳废弃物合成绿色复合材料对于 MO 去除对于其初始浓度影响的探讨.结合实际生产,去除 800 mg/L MO 废水较为适宜.该复合材料对于高浓度 MO 的去除有较大的利用空间.

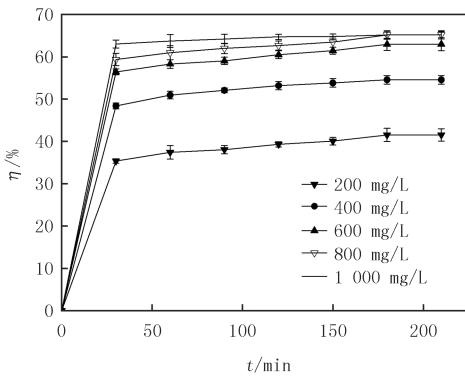


图10 初始质量浓度对MO去除率的影响

Fig. 10 Effect of initial concentration of MO on the removal efficiency of MO

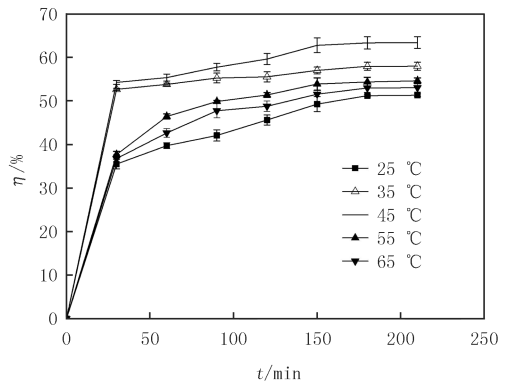


图11 温度对MO去除率的影响

Fig. 11 Effect of temperature on the removal efficiency of MO

2.6.3 反应温度的影响

向 5 个盛有 100 mL 初始质量浓度为 400 mg/L MO 溶液,复合材料投加量为 2 g/L 的 250 mL 锥形瓶分别置于温度为 25、35、45、55、65 °C 的恒温振荡器中.图 11 结果显示,MO 的去除率随着温度的升高先升高后下降.当温度由 25 °C 升至 45 °C,去除率由 51.33% 升至 63.44%,这是由于温度越高越有利于 MO 分子在

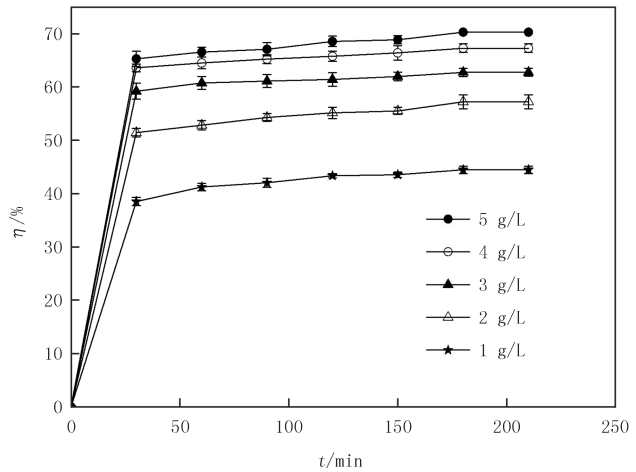


图9 投加量对MO去除率的影响

Fig. 9 Effect of dosage on the removal efficiency of MO

水溶液中的迁移,MO 分子与复合材料上活性位点的接触概率增加^[13],从而提高对 MO 的去除率或者温度的升高有利于 MO 与复合材料形成络合物,证实了对于 MO 的去除是一个吸热的过程;但温度由 45 °C 继续升至 65 °C 时,溶液中 MO 的脱色率由 63.44% 降至 53.05%,这是因为复合材料对于 MO 的去除过程涉及贝壳粉的吸附作用和载于其上的铁纳米粒子的吸附还原降解作用,温度升高 MO 的脱附效果也加强使得 MO 分子的脱色率降低,故在 45 °C 时利用该复合材料去除水中 MO 较适宜。

2.7 单因素优化条件下 TP-nZVI/S 对 MO 的去除

通过探究温度、投加量、初始浓度对 MO 去除率的影响,结合实际生产中的经济效益,取反应温度为 45 °C、投加量为 4 g/L、MO 初始质量浓度为 800 mg/L,达到吸附平衡时,TP-nZVI/S 对 MO 去除率达到 93.66%。相比较于未进行参数优化,TP-nZVI/S 去除率提高了约 30%,表明在去除 MO 的过程中,温度、初始浓度和浓度的优化是很有必要的。

3 结 论

以废弃芒果皮提取液成功制备了纳米零价铁,颗粒大多呈球形和椭圆形,贝壳粉作为载体能有效地分散纳米颗粒,降低纳米粒子的聚集度;TP-nZVI/S 绿色复合材料对于 MO 的去除效果明显优于单一的贝壳,其对于 MO 的去除可能是构建了一个 nZVI 降解—S 增强的去除机制;在一定范围内,TP-nZVI/S 对于 MO 的去除率随初始浓度和投加量的增加而增加,而温度太高或太低都不利于 MO 的去除,在 45 °C 时,向 800 mg/L 的 MO 溶液中投加 4 g/L TP-nZVI/S,210 min 后去除率达到了 93.66%;该复合材料对高浓度 MO 具有较好的去除效果,为废弃物利用提供了一条具有潜力的开发途径。

参 考 文 献

- [1] 肖文,罗鸣,马争,等.磁性 Fe₃O₄/α-Fe₂O₃ 核壳材料降解水中亚甲基蓝[J].河南师范大学学报(自然科学版),2016,44(2):95-101.
XIAO W,LUO M,MA Z,et al.Magnetic Core-Shell Structured Fe₃O₄/α-Fe₂O₃ Material For Degradation of Methylene Blue in Water[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2016,44(2):95-101.
- [2] 杜毅,王向宇.新型纳米零价铁的绿色合成和改性工艺研究进展[J].环境化学,2016,35(2):337-347.
DU Y,WANG X Y.Green synthesis and modification of nano zero-valent iron[J].Environmental Chemistry,2016,35(2):337-347
- [3] OZKAN Z Y,CAKIRGOZ M,KAYMAK E S,et al.Rapid decolorization of textile wastewater by green synthesized iron nanoparticles[J].Water Science & Technology,2018,77(2):511.
- [4] LARRAURI J A,RUPEREZ P,BORROTO B,et al.Mango Peels as a New Tropical Fibre:Preparation and Characterization[J].LWT-Food Science and Technology,1996,29(8):729-733.
- [5] SRAVANTHI K,AYODHYA D,SWAY P Y.Green synthesis,characterization and catalytic activity of 4-nitrophenol reduction and formation of benzimidazoles using bentonite supported zero valent iron nanoparticles[J].Materials Science for Energy Technologies,2019,2(2):298-307.
- [6] 葛柳钦.贝壳粉体的功能化及其在吸附材料和高分子复合材料中的应用[D].杭州:浙江大学,2018.
GE L Q.Functionalization of shell waste and its application in adsorbents and polymer composites[D].Hangzhou:Zhejiang University,2018.
- [7] 贾桂云,吴凌志,羊传慧,等.芒果和番石榴的果皮、果肉多酚含量测定及抗氧化性比较分析[J].海南师范大学学报(自然科学版),2018,31(3):38-43.
JIA G Y,WU L Z,YANG C H,et al.Polyphenol Contents of Peel and Flesh Extracts from Mango and Guava and the Comparative Analysis of Their Antioxidant Properties[J].Journal of Hainan Normal University(Natural Science Edition),2018,31(3):38-43.
- [8] BENZIE I F F,STRAIN J J.The Ferric Reducing Ability of Plasma(FRAP)as a Measure of "Antioxidant Power":The FRAP Assay[J].Analytical Biochemistry,1996,239(1):70-76.
- [9] 张国治,薛慧.芒果皮中多酚提取工艺的优化[J].河南工业大学学报(自然科学版),2011,32(3):35-40.
ZHANG G Z,XUE H.Application of Two Sample Pretreatment Methods in Detection[J].Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition),2011,32(3):35-40.
- [10] DEVATHA C P,THALLA A K,KATTE S Y.Green synthesis of iron nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water[J].Journal of Cleaner Production,2016,139:1425-1435.
- [11] DESALEGN B,MEGHARAJ M,CHEN Z L,et al.Green synthesis of zero valent iron nanoparticle using mango peel extract and surface characterization using XPS and GC-MS[J].Heliyon,2019,5(5),e01750.

- [12] RANA A, KUMARI N, TYAGI M, et al. Leaf-extract mediated zero-valent iron for oxidation of Arsenic(III): Preparation, characterization and kinetics[J]. Chemical Engineering Journal, 2018; S138589471830648X.
- [13] LI X, ZHAO Y, XI B, et al. Decolorization of Methyl Orange by a new clay-supported nanoscale zero-valent iron: Synergetic effect, efficiency optimization and mechanism[J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 52(2): 8-17.
- [14] 王征, 仝壮, 王燕诗, 等. 4种煅烧活化贝壳粉对 Pb~(2+) 的吸附性能研究[J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2019, 43(1): 88-93.
WANG Z, TONG Z, WANG Y S, The Adsorption of Pb²⁺ on Water by Four Shell Powders[J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science Edition), 2019, 43(1): 88-93.
- [15] ZHU F, MA S Y, DENG X Q, et al. Green synthesis of nano zero-valent iron/Cu by green tea to remove hexavalent chromium from groundwater[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 174: 184-190.
- [16] 刘清, 郑嘉鸿, 招国栋. 红背桂叶提取液合成纳米铁及对 U(VI) 的去除研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(7): 178-182.
LIU Q, ZHENG J H, ZHAO G D. Study on synthesis of EL-FeNPs using the leaf of excoercaria cochinchensis for the removal of U(VI) [J]. New Chemical Materials, 2019, 47(7): 178-182.
- [17] YU R F, CHEN H W, CHENG W P, et al. Monitoring of ORP, pH and DO in heterogeneous Fenton oxidation using nZVI as a catalyst for the treatment of azo-dye textile wastewater[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(3): 947-954.
- [18] 雷凯. 电沉积法活性炭负载纳米零价铁制备及对偶氮类染料的脱色效能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
LEI K. Preparation of nZVI/AC by electrodeposition and study on decolorization performance of azo dyestuffs[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.

Green synthesis of shell-supported nano zero-valent iron using mango peer extract and the application for removal of methyl orange

Deng Qin, Luo Shengxu, Tong Zhuang, Wang Yanshi, Wang Zheng, Fan Chunlei

(Key Laboratory of Ministry of Education of Advanced Materials of Tropical Island Resources; School of Science, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: In order to utilize waste resources as mango peel and shell rationally and alleviate the pollution of methyl orange waste water effectively, the shell-supported nano zero-valent iron were synthesized by mango peel extracts and shells. The preparation process was optimized by Folin-Ciocalteu method, 1,1-diphenyl-2-trinitrophenylhydrazine radical scavenging capacity, iron reducing capacity and UV-Visible spectrophotometer (UV-Vis). Characterization of the synthesized materials was done by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), and its potential for treating methyl orange waste water was also studied. The results revealed that iron nanoparticles, mostly spherical and elliptical particles, were prepared successfully by mango peel extracts and its aggregation degree was effectively reduced by shell after being supported. The removal efficiency of methyl orange by shell-based nano zero-valent iron reached 93.66% under the condition of reaction temperature of 45 °C, dosage of 4 g/L and initial concentration of MO of 800 mg/L.

Keywords: mango peer; shell; nano zero-valent iron; methyl orange

[责任编辑 赵晓华 陈留院]