تخریب الکتروشیمیایی پوسته خارجی برنج

دکتر عباسعلی رستمی ـ عبدالله عمرانی

دانشگاه مازندران، دانشکده علوم پایه، انستیتوشیمی، بابلسر

چکیده:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی پوسته خارجی برنج در سطح الکترودهای جامد مختلف، نظیر پلاتین و دیوکسید سرب و با استفاده از اسید سولفوریک ۵ مولار به عنوان الکترولیت حامل توسط روشهای ولتامتری چرخه‌ای و گاز کروماتوگرافی مورد مطالعه قرار گرفته است. در حدود ۹۱٪ از کل کربن آلی موجود در الکترولیت بعد از گذشت حدود ۲۶ ساعت الکترولیز در حضور Ce(IV) یکصدم مولار و در سطح الکترود پلاتین حذف می‌شود. سرعت اکسیداسیون پوسته خارجی برنج و سرعت حذف کل کربن آلی برای الکترود دیوکسید سرب، در مقایسه با الکترود پلاتین تحت شرایط آزمایشی یکسان، به مراتب بزرگتر است. تأثیر چندین اکسید کننده روی سرعت اکسیداسیون پوسته خارجی برنج مورد مطالعه قرار گرفت، که ترتیب اثر آنها روی سرعت اکسیداسیون پوسته خارجی برنج به صورت $Ce(IV) > Fe(III) > V(v)$ می‌باشد. برخی از عوامل اکسید کننده نظیر دی‌کرومات تأثیری روی سرعت اکسیداسیون پوسته خارجی برنج ندارد. همه گازهای آندی و کاتدی ایجاد شده در اثر فرآیند الکترولیز پوسته خارجی برنج به طور منظم جمع آوری شده و با دستگاه گاز کروماتوگرافی آنالیز شده‌اند. اثر دما و غلظت هم بر مقدار دیوکسید کربن تولید شده مورد بررسی قرار گرفت.

مقدمه:

چگونگی نابودسازی مواد زائد و دور ریختنی صنایع مختلف و هم‌چنین زباله‌های خانگی از دیرباز مورد توجه دانشمندان بوده است. از بین بردن همه انواع ضایعات در حالت خام از نقطه نظر اکولوژی غیرقابل قبول است (۳ و ۲ و ۱).

پوسته خارجی برنج از جمله موادی است که برای مدت زمانهای طولانی در کارخانجات شالی‌کوبی و همچنین در سر مزارع برنج توسط کشاورزان سوزانده می‌شود. سوزاندن ناقص این مواد گازهای سمی نظیر NH_3 , NO_2 , CO , NO و ... را تولید می‌نماید، که سبب آلودگی محیط زیست می‌گردند. با پیشرفت تکنولوژی بایستی روش مناسبی یافت، تا بتوان مواد زائد را تبدیل به گازهای شیمیایی قابل قبول از نقطه نظر محیط زیست نمود. در این کار تحقیقاتی از اکسیداسیون الکتروشیمیایی پوستهٔ خارجی برنج در الکترولیت حامل اسیدسولفوریک ۵ مولار و در سطح الکترودهای جامد مختلف برای تخریب آن استفاده کرده‌ایم. روشهای اکسیداسیون الکتروشیمیائی مواد از دیرباز به طور گسترده توسط محققین مورد مطالعه قرار گرفته است. که در این راستا میتوان به اکسیداسیون الکتروشیمیایی هیدروکربنها(۴)، اکسیداسیون آندی سلولز (۵)، کربوهیدراتها شامل ساکاروز، سلوبیوز و گلوکز اشاره کرد. حتی به کمک فرآیندهای

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-09]

الکتروشیمیایی می‌توان ضایعات صنایع هسته‌ای را با استفاده از عامل اکسید کننده Ag^{2+} نابود ساخت(۶). بنابراین با استفاده از روشهای مدرن الکتروشیمیایی می‌توان پوسته خارجی برنج را در محیط آبی و با استفاده از الکترودهای مناسب تخریب نمود، و آنرا تبدیل به گازهای غیرسمی کرد.

بخش تجربی:

الف) تهیه نمونه و نمونه‌برداری:

مقادیر مورد نیاز از پوسته خارجی برنج از کارخانجات شالی‌کوبی تهیه گردید. این نمونه‌ها ابتدا توسط آسیاب کاملاً خرد شده و به صورت پودر نرم در آمدند. نمونه پودر شده، به مدت ۴۸ ساعت در دمای $110^{\circ}C$ حرارت داده شد تا رطوبت موجود در نمونه تبخیر گردد و بدین ترتیب نمونه خشک شده برای مراحل بعدی کار آماده گردید.

ب) تست حلالیت و پیدا کردن مناسبترین حلال:

بدیهی است که در ابتدا بایستی مناسبترین حلال را برای انحلال پوسته خارجی برنج پیدا نمود. به طوریکه در هنگام الکترولیز در اثر اکسیداسیون الکتروشیمیایی تخریب نشود. باتوجه به اکسیداسیون احتمالی حلالهای آلی در جریان الکترولیز، استفاده از این نوع حلالها جهت انحلال پوسته خارجی برنج با مشکل مواجه می‌شود. از این رو از اسیدها و بازهای معدنی برای این منظور استفاده گردید و حلالیت نمونه در آنها مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول (۱) ارائه شده است. التبه حلالیت پوسته خارجی برنج در اسید سولفوریک غلیظ و اسید نیتریک غلیظ نیز مورد بررسی قرار گرفت و هر دو آنها به علت تخریب نمونه، نامناسب بودند. با بررسیهای انجام شده، اسید سولفوریک ۵ مولار به عنوان مناسبترین حلال برای پوسته خارجی برنج انتخاب گردید.

ج) آنالیز نمونه:

به منظور آگاهی یافتن از مقدار کربن موجود در نمونه‌های آزمایشی، داده‌های به دست آمده توسط دستگاه CHN نشان داد که نمونه دارای 35.9 ± 3 %کربن است.

د) مطالعه ولتامتری چرخه‌ای (Cyclic Voltammetry):

مطالعه ولتامتری چرخه‌ای به دو دلیل صورت گرفت: ۱) تشخیص اینکه نمونه از نظر الکتروشیمیایی الکترواکتیو است یا خیر؛ ۲) تعیین پتانسیل ثابتی که در آن پتانسیل بتوان عمل الکترولیز را انجام داد.

این مطالعات در سطح الکترودهای کار از جنس پلاتین و PGE (Pyrolitic Graphite Electrode) انجام شد. از مقایسه ولتاموگرامهای چرخه‌ای مربوط به اکسایش ـ کاهش سبوس برنج با استفاده از الکترودهای کارپلاتین و PGE نتیجه گرفته شد که پلاتین می‌تواند الکترود مناسبتری برای اکسیداسیون الکتروشیمیایی پوسته خارجی برنج باشد. از مقایسه ولتاموگرامهای چرخه‌ای محلول اسید سولفوریک ۵ مولار در حضور نمونه و در غیاب آن تحت شرایط آزمایشی یکسان (که در شکلهای ۱ و ۲ آمده است) می‌توان نتیجه گرفت که تنها دماغه آندی، I_a مربوط به اکسیداسیون الکتروشیمیایی گونه‌های موجود در سبوس برنج است. ولتاموگرامهای چرخه‌ای در محلول سود ۵ مولار نشان داده است که اکسیداسیون سبوس برنج در این محلول نتایج رضایت‌بخشی به بار نمی‌آورد. مطالعات ولتامتری چرخه‌ای سبوس برنج در اسید سولفوریک ۵ مولار و در سطح الکترود پلاتین نشان داد که: ۱) نمونه الکترواکتیو است؛ ۲) پتانسیلی که در آن بایستی عمل الکترولیز انجام گیرد (از روی شکل ۱) 1.3 V/SCE با استفاده از الکترود پلاتین مناسب تشخیص داده می‌شود.

ه) تأثیر اکسید کننده‌ها بر ولتاموگرامهای چرخه‌ای سبوس برنج در اسید سولفوریک ۵ مولار:

تأثیر چندین نوع یون ردوکس را بر پتانسیل اکسیداسیون پوسته خارجی برنج مورد مطالعه قرار داده‌ایم. این اکسید کننده‌ها Ce(IV) ، V(v) و Fe(III) هستند که همگی دارای غلظت 0.01 M می‌باشند. بررسیها نشان می‌دهد که این عوامل همگی پتانسیل دماغه I_a را به طرف مقادیر مثبت‌تر جابه‌جا

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-09]

می‌کنند. جدول شماره ۲ تأثیر عوامل اکسید کننده را روی پتانسیل و جریان دماغه I_a نشان می‌دهد. همچنین این عوامل روی پتانسیل و جریان دماغه I_c هم تأثیر دارند که در جدول شماره ۳ این اثرات آورده شده است. مقایسه ولتاگرامهای چرخه‌ای ترسیم شده در حضور عوامل اکسید کننده مختلف، نشان می‌دهد که Ce(IV) عامل اکسید کننده بسیار مناسبتری برای اکسیداسیون پوسته خارجی برنج می‌باشد، زیرا هم دماغه‌های اکسیدی و احیایی تیزتری را می‌دهد و هم اینکه جریان دماغه را در مقایسه با سایر عوامل اکسید کننده به مقدار بیشتری افزایش می‌دهد. ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به سبوس برنج در اسید سولفوریک ۵ مولار در حضور Ce(IV) در شکل ۳ نشان داده شده است.

و) الکترولیز:

A) روش عمل: در این مرحله عمل الکترولیز در یک سیستم دو الکترودی و در پتانسیل ثابت ۷ ولت (پتانسیل نسبی اعمال شده بین دو الکترود) انجام می‌گرفت. در این بررسیها از یک سل U شکل استفاده گردید. در تمام آزمایشات الکترولیزی از گرافیت به عنوان الکترود کاتد و الکترود پلاتین یا دیوکسید سرب به عنوان آند استفاده می‌شد.

B) سلها و دستگاهها: همانطوری که گفته شد از یک سل شیشه‌ای U شکل استفاده می‌شد. بدیهی است که محصول اصلی الکترولیز گاز دیوکسید کربن بوده است. این گاز در سطح آب جمع‌آوری می‌گردید. از یک دستگاه کولومتر دیجیتال برای انجام الکترولیزها در پتانسیل ثابت استفاده می‌کردیم. گازهای جمع‌آوری شده در محفظه شیشه‌ای را با یک دستگاه گاز کروماتوگراف (PERKIN ELMER) مجهز به یک ستون Porapak Q آنالیز کرده‌ایم.

آشکارساز مورد استفاده TCD و حجم تزریقی در هر نوبت 250μl بوده است. شمایی از سیستم الکترولیز در شکل ۴ آورده شده است. در شکل ۵ نمونه‌ای از کروماتوگرامهای بدست آمده از تزریق مخلوط گازها به دستگاه GC نشان داده شده است.

ز) آنالیز کروماتوگرامها:

از روی کروماتوگرامهای به دست آمده در هر بار الکترولیز، مقدار میلی مول دیوکسید کربن تولید شده را بر اساس رابطه (۱) محاسبه کرده و سپس نمودار تغییرات مقدار CO_2 تولید شده بر حسب زمان الکترولیز رسم نموده‌ایم. همچنین از روی این اطلاعات، نمودارهای TOC (Total Organic Carbon) بر حسب زمان الکترولیز نیز رسم می‌گردد.

$$mMolCO_2 = \frac{\text{حجم گاز جمع شده به هنگام نمونه‌برداری} \times \text{درصد سطح زیر پیک دیوکسیدکربن}}{۲۲/۴} \times ۱۰۰۰ \quad (۱)$$

پیک مربوط به دیوکسید کربن در زمان بازداری ۱/۰۷ دقیقه ظاهر میگردد.

ح) بررسی تأثیر عوامل اکسید کننده، دما و جنس الکترود روی سرعت اکسیداسیون پوسته خارجی برنج:

این بررسیها نشان داد که Ce(IV) در مقایسه با V(V) ، Fe(III) و Cr(VI) سرعت اکسیداسیون پوسته خارجی برنج را بیشتر افزایش می‌دهد. همچنین ملاحظه گردید که با افزایش دما سرعت اکسیداسیون پوسته خارجی برنج به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. به علاوه با بررسیهای انجام شده محرز گردید که الکترود دیوکسید سرب الکتروکاتالیست بهتری نسبت به پلاتین در اکسیداسیون پوسته خارجی برنج می‌باشد.

بحث و بررسی نتایج:

الف) انتخاب H_2SO_4 ۵ مولار به عنوان حلال و پتانسیل نسبی ۷ ولت به عنوان پتانسیل ثابت در الکترولیز:

باتوجه به جدول شماره (۱) که مقادیر حلالیت پوسته خارجی برنج را داده است، ملاحظه می‌گردد که HNO_3 ۵ مولار بیشترین مقدار حلالیت نمونه را دارا است، اما به عنوان حلال انتخاب نگردید. دلیل این امر، احتمال تولید گازهای سمی مثل NO و NO_2 به هنگام الکترولیز می‌باشد. عدم انتخاب NaOH ۵ مولار به عنوان حلال به دلایل زیر بوده است که ۱) ولتاموگرامهای چرخه‌ای به دست آمده برای نمونه

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-09]

در محیط بازی، دماغه‌های اکسیدی و احیایی مشخصی را نشان نداد. ۲) انحلال زیاد نمونه در سود ممکن است ناشی از حل شدن ترکیبات سیلیسی موجود در نمونه به صورت سیلیکات باشد. H_3PO_4 ۸ مولار هم به عنوان حلال انتخاب نشد که دلیل این مسئله ایجاد یک حالت کف مانند در سطح محلول به هنگام الکترولیز بود، که از خروج گاز ممانعت به عمل می‌آورد و جمع‌آوری گاز را در سیستم مشکل می‌ساخت. برای انتخاب پتانسیل مناسب الکترولیز باتوجه به اینکه سیستم الکترولیز دو الکترودی بوده است، عمل الکترولیز در پتانسیلهای مختلف انجام شده و با رسم مقدار جریان (mA) بر حسب پتانسیل (Volt) ملاحظه گردید که در پتانسیل نسبی ۷ ولت بیشترین جریان می‌تواند از دستگاه دیجیتال گرفته شود. و از این رو پتانسیل برای کلیه آزمایشات الکترولیزی به سیستم اعمال شده است.

محاسبه راندمان برای آزمایشات الکترولیزی از دو روش ۱) وزن سنجی و ۲) بر اساس نمودارهای TOC صورت می‌گرفت. نتایج به دست آمده از این دو روش کاملاً همخوانی دارند، راندمان محاسبه شده بر اساس نمودار TOC و برای آزمایش الکترولیزی در حضور یون Ce(IV) یکصدم مولار و در سطح آند پلاتین بعد از گذشت ۲۵/۵۷ ساعت الکترولیز با در نظر گرفتن تصحیح هنری، برابر ۹۱٪ بوده است.

ب) مکانیسم پیشنهادی برای اکسیداسیون الکتروشیمیایی پوسته خارجی برنج:

باتوجه به اینکه ماهیت ترکیبات آلی موجود در نمونه مشخص نیست، لذا به طور دقیق نمی‌توان مکانیسم اکسیداسیون را برای ترکیبات بخصوص نوشت. مکانیسم اکسیداسیون الکتروشیمیای در غیاب عامل اکسید کننده می‌تواند به صورت زیر باشد:

در آند $A)\ \frac{n}{2}C(s) + nH_2O(l) \rightarrow \frac{n}{2}CO_2(g) + 2nH^+ + 2ne^-$

در کاتد $B)\ 2nH^+ + 2ne^- \rightarrow nH_2(g)$

واکنش کلی به صورت زیر است:

$A)\ \frac{n}{2}C(s) + nH_2O(l) \rightarrow nH_2(g) + \frac{n}{2}CO_2(g)$

اما حضور عوامل اکسید کننده باعث می‌شود که این عوامل مستقیماً در فرآیند الکترواکسیداسیون شرکت نمایند. مکانیسمی که در حضور این عوامل اکسید کننده پیشنهاد می‌شود، به صورت زیر است.

عامل جداکننده+حدواسط فعال الکتروشیمیایی ← عامل اکسید کننده + جسم آلی

جسم آلی - $ne + H_2O \rightarrow CO_2 + nH^+$ - حدواسط الکتروشیمیایی

H^+ تولید شده مجدداً می‌تواند در کاتد احیا شود.

$nH^+ + ne^- \rightarrow H_2(g)$

عامل احیا کننده هم می‌تواند مجدداً در آند اکسید گردد.

عامل اکسید کننده $\rightarrow ne^-$ ـ عامل احیا کننده

در معادلات فوق C(s) نشانگر کربنی است که می‌تواند از چندین ترکیب آلی موجود در نمونه منشأ داشته باشد. تأثیر قانون هنری بر روی نتایج به دست آمده در مورد مقایسه تأثیر عوامل اکسید کننده مختلف بر میزان محصول الکترولیز که در شکل‌های ۶ و ۷ و در جدول ۴ و ۵ آورده شده است. نشان می‌دهد که Ce(IV) یکی از بهترین عوامل اکسید کننده در واکنشهای الکترولیزی پوسته خارجی برنج می‌باشد.

پ) تأثیر دما و جنس الکترود روی سرعت اکسیداسیون پوسته خارجی برنج:

یکی از مهمترین عامل روی سرعت اکسیداسیون دما می‌باشد. تأثیر دما روی سرعت واکنش در واقع معادل با تأثیر دما روی ثابت سرعت واکنش بوده که با معادله آرنیوس بیان می‌شود.

در جدول ۶، اثر دما روی مقدار دیوکسید کربن تولید شده در اثر الکترولیز نشان داده شده است. هم چنین از روی شکلهای ۸ و ۹ مشخص می‌شود که الکترود PbO_2 در مقایسه با پلاتین الکترود مناسبتری برای اکسیداسیون پوسته خارجی برنج می‌باشد.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-09]

References

1) Abbas A. Rostami, International. Jour. of Chem. Vol 6. No. 2 (1995) 31-41.

2) Bobbitt, J. M; and wills, John P; J. Org. Chem. 45, 1978(1980).

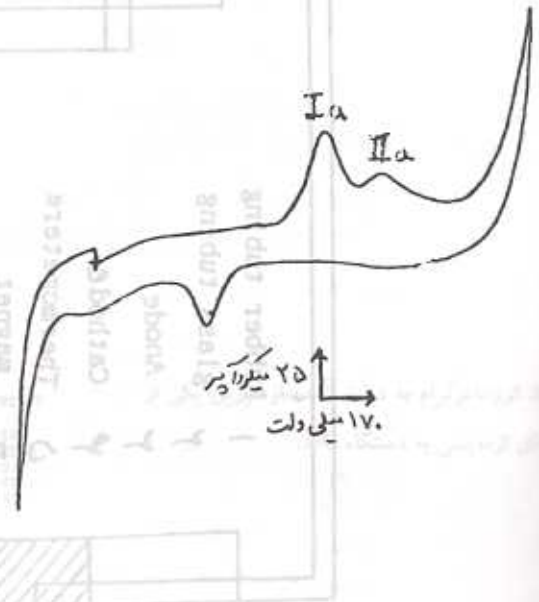
3) Nelsen, Stephen F; Kessel, Carl R; and Weinhold, Frank; J. Org. Chem. 45, 2116 (1980).

4) L. Kaba, G. D. Hitchens; and J. OM. Bockris, J. Electrochem. Soc Vol. 137, No. 5, May 1990.

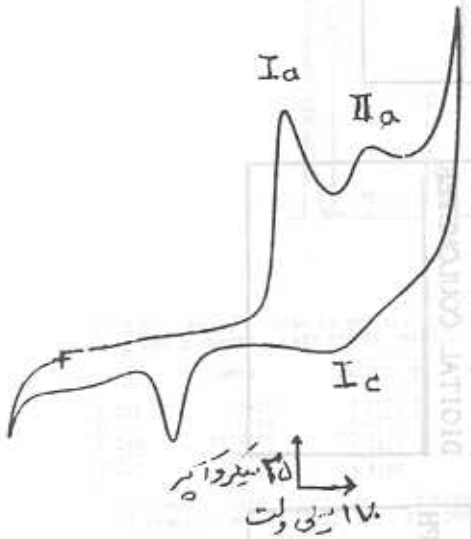
5) Howroblwa, B. Jpiersma and J. OM. Bockris, J. Electroanal. Chem. 6, 401(1963).

6) J. OM. Bockris, B. Jpiersma and E. Gileadi, Electrochimica Acta 9, 1329(1964).

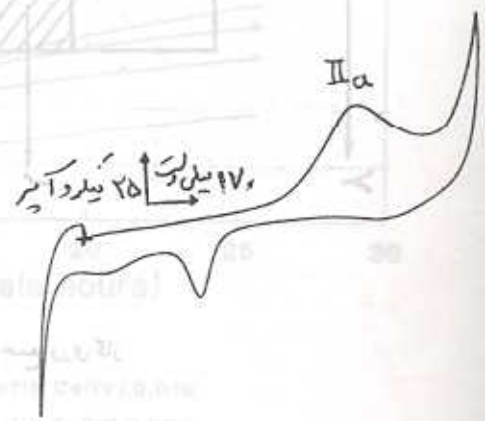
7) C. Kiderov and G. Msaev, Electrokhimiya 21, 698(1985).



شکل ۱: ولتاموگرام چرخه‌ای محلول 24 gr/l پوسته خارجی برنج در H_2SO_4 5M و در سطح الکترود Pt. سرعت جاروب 30mv/sec و محدوده پتانسیل ۱۰۵- تا ۱۵۵۰ میلی ولت.

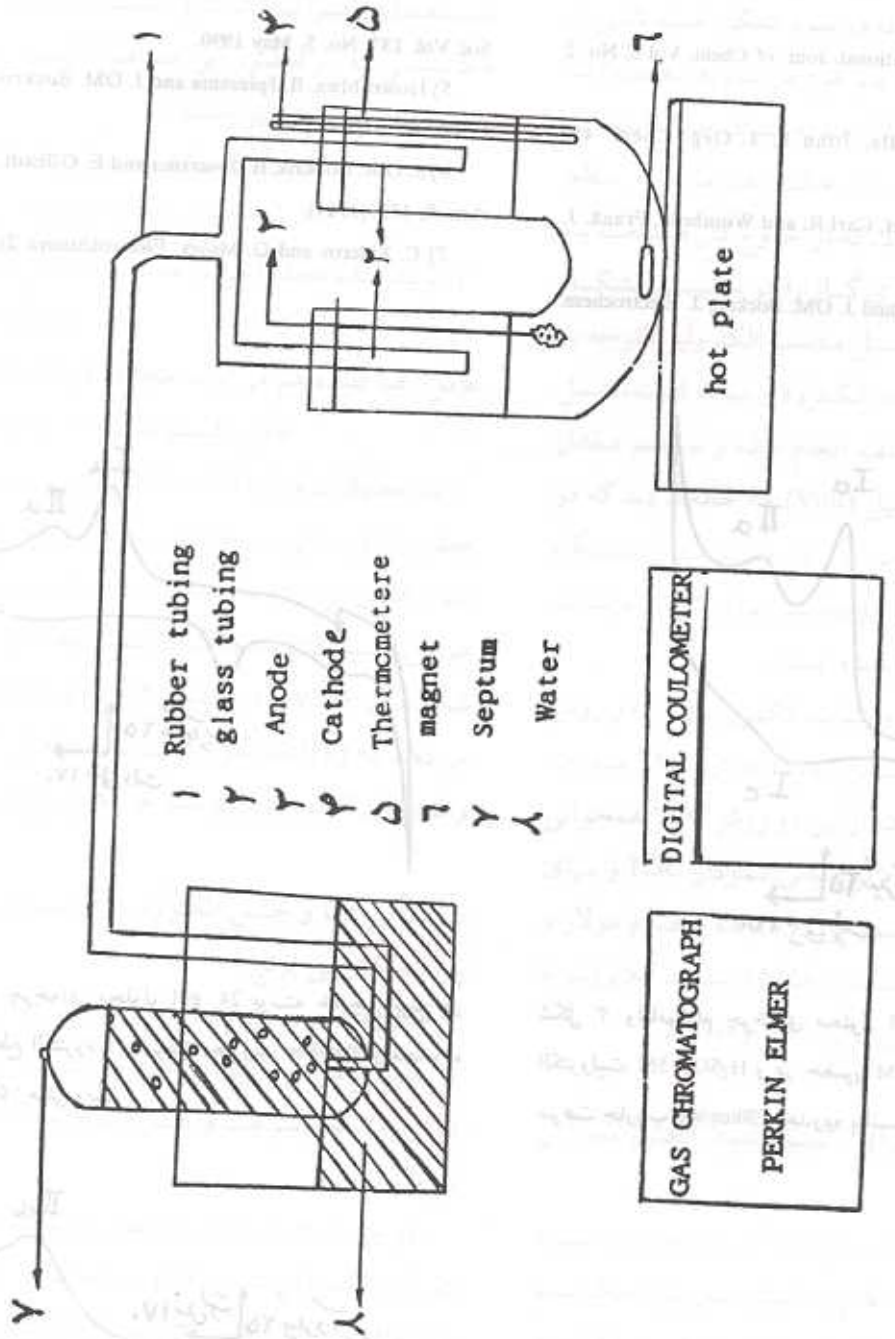


شکل ۳: ولتاموگرام چرخه‌ای محلول 24 gr/l پوسته خارجی برنج در الکترولیت H_2SO_4 5M و در حضور 0.01M ، Ce(IV) الکترود آند Pt. سرعت جاروب 30mv/sec. محدوده پتانسیل ۱۰۵- تا ۱۵۵۰ میلی‌ولت.



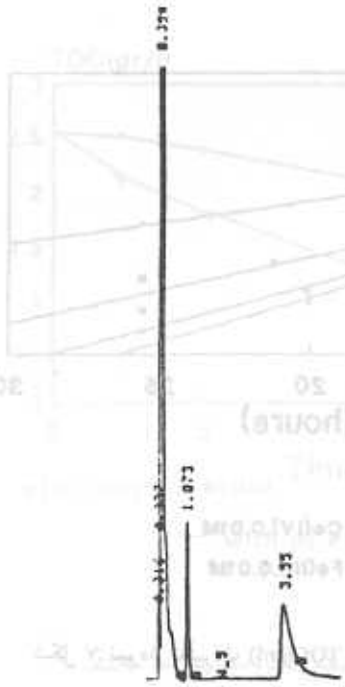
شکل۲: ولتاموگرام چرخه‌ای محلول H_2SO_4 5M و در سطح الکترود Pt. محدوده پتانسیل ۱۰۵- تا ۱۵۵۰ میلی ولت. سرعت جاروب 30mv/sec.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-09]

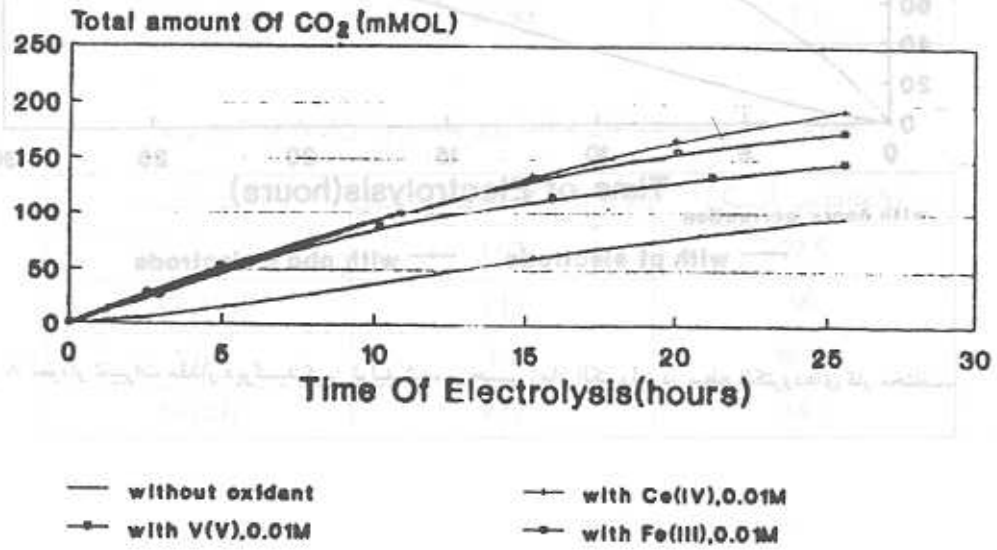


شکل ۴: طرح واره سیستمهای الکترولیز و جمع‌آوری گاز

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-09]

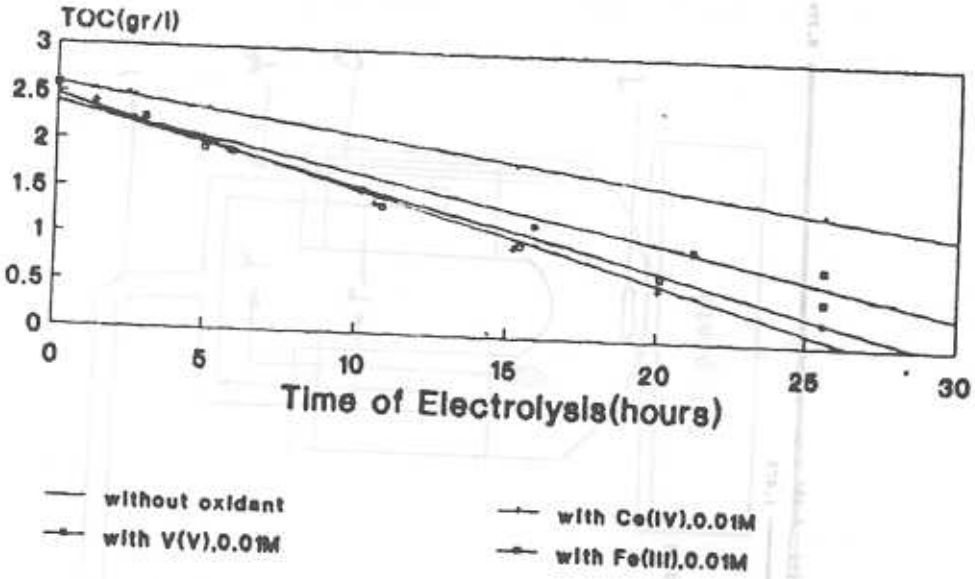


شکل ۵: کروماتوگرام به دست آمده از تزریق یکی از نمونه‌های ازمایشی به دستگاه GC.

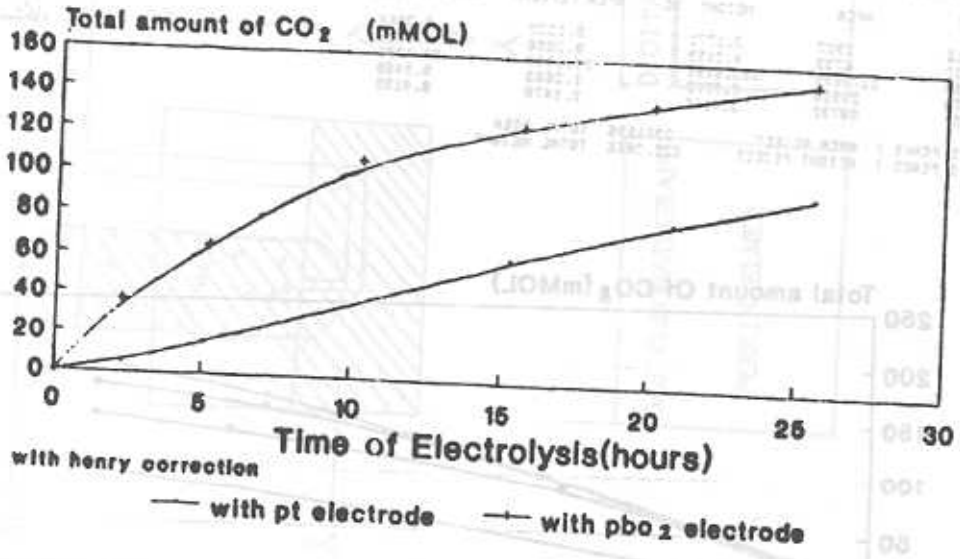


شکل ۶: نمودار تغییرات مقدار کل دیوکسید کربن تولید شده بر حسب زمان الکترولیز در حضور اکسید کننده‌های مختلف.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-09]

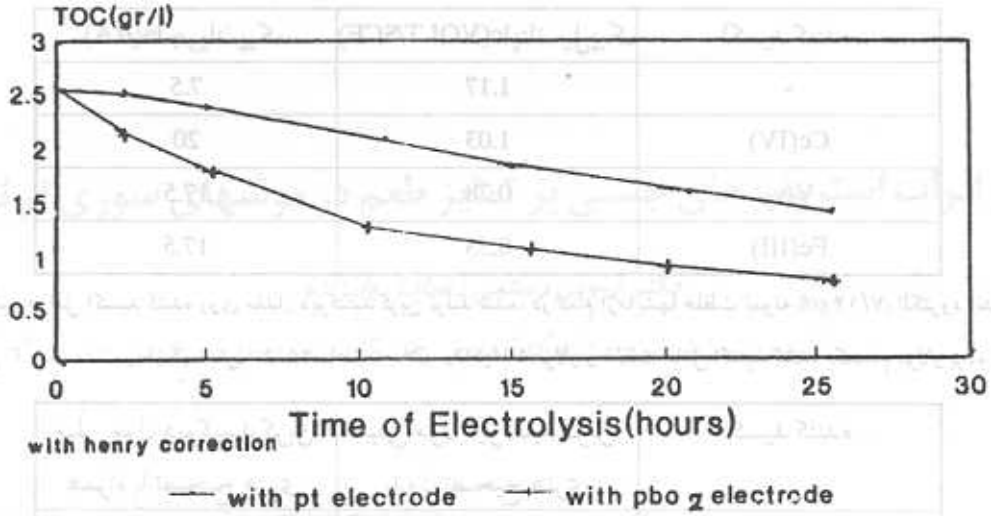


شکل ۷: نمودار تغییرات TOC(gr/l) نسبت به زمان الکترولیز در حضور اکسید کننده‌های مختلف.



شکل ۸: نمودار تغییرات مقدار دیوکسید کربن تولید شده بر حسب زمان الکترولیز در سطح الکترودهای کار مختلف.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-09]



شکل ۹: نمودار تغییرات TOC(gr/l) بر حسب زمان الکترولیز در سطح الکترودهای جامد مختلف.

جدول ۱: میزان حلالیت (gr/l) پوسته خارجی برنج در حلالهای مختلف.

حلال	دما°C	حلالیت (gr/l)
$H_2SO_4$8M	80-90	3.2
$H_2SO_4$5M	80-90	2.2
NaoH5M	80-90	2.6
$H_3Po_4$8M	80-90	2.3
$H_3No_4$5M	80-90	3.3

جدول ۲: تأثیر اکسیدکننده‌های مختلف روی پتانسیل و جریان دماغه اکسیدی I_a.

اکسید کننده	Ia(VOLT/SCE)پتانسیل پیک	Ia(μA) جریان پیک
-	1.07	72.5
Ce(IV)	1.19	90
V(v)	1.1	86.25
Fe(III)	1.32	88.7

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-09]

جدول ۳: تأثیر اکسیدکننده‌های مختلف روی پتانسیل و جریان دماغه احیایی I_c.

اکسید کننده	Ic(VOLT/SCE)پتانسیل پیک	Ia(μA)جریان پیک
-	1.17	7.5
Ce(IV)	1.03	20
V(v)	0.78	17.5
Fe(III)	0.53	17.5

جدول ۴: تأثیر عوامل اکسید کننده روی مقدار دیوکسید کربن تولید شده، در تمام آزمایشها غلظت نمونه ۷/۱۴gr/l، الکترود آند pt، دمای آزمایش ۹۰°C، مدت زمان آزمایش ۲۵/۵۷ساعت، حلال H_2SO_4 ۵ مولار و غلظت عامل اکسید کننده یکصدم مولار بوده است.

اکسید کننده	میلی مول دیوکسید کربن بدون تصحیح هنری	میلی مول دیوکسید کربن همراه با تصحیح هنری
-	40.16	96.07
Ce(IV)	80.35	194.13
Fe(III)	73.77	175.39
V(v)	66.11	147.45

جدول ۵. تأثیر عوامل اکسید کننده مختلف روی کاهش مقدار کربن آلی کل موجود در نمونه.

اکسید کننده	(gr/l)کربن آلی کل بدون تصحیح هنری	(gr/l)کربن آلی کل همراه با تصحیح هنری
-	2.07	1.4
Ce(IV)	1.59	0.23
Fe(III)	1.67	0.45
V(v)	1.76	0.79

جدول ۶:اثر دما روی مقدار دیوکسید کربن تولید شده.

°C دما	میلی مول دیوکسید کربن بدون تصحیح هنری	میلی مول دیوکسید کربن همراه با تصحیح هنری
90	40.16	96.07
60	27.15	62.7
40	9.15	20.24

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-09]