

## بررسی حذف مواد رنگزا از پساب با استفاده از نانوجاذب‌های کامپوزیت آلومینا

زهرا کریمی<sup>۱</sup>، علی الهوردی<sup>۲،۳\*</sup>، فاطمه اوشنی<sup>۱</sup>

۱- دانشجوی دکتری، آزمایشگاه تحقیقاتی صنایع شیمیایی معدنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

صندوق پستی: ۱۶۳-۱۶۷۶۵.

۲- استاد، آزمایشگاه تحقیقاتی صنایع شیمیایی معدنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

صندوق پستی: ۱۶۳-۱۶۷۶۵.

۳- استاد، مرکز تحقیقات سیمان، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۳-۱۶۷۶۵.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۲/۳۰ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۹/۰۵/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۵/۲۵ در دسترس بصورت الکترونیکی: ۹۹/۰۷/۰۷

### چکیده

فرآیند جذب سطحی یک روش موثر است که به دلیل سادگی، در دسترس بودن، آسانی فرآیند و قیمت مناسب آن به صورت گسترده برای حذف مواد رنگزا از پساب استفاده می‌شود. نانوجاذب‌ها با خواص منحصر به فرد نظیر مساحت سطح بزرگتر، فعل و انفعالات در روی سطح و بهبود واکنش پذیری فرصت‌های جدیدی برای حذف آلاینده‌ها با استفاده از یک روش کارآمد و مقرون به صرفه در مقایسه با سایر روش‌ها فراهم می‌کنند. در این میان، گروهی از نانوکامپوزیت‌های آلومینا به صورت جاذب به دلیل مساحت سطح بالا، خواص مکانیکی خوب و مقاومت مناسب در مقابل تخریب حرارتی مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانوکامپوزیت‌ها شامل حداقل دوفاز هستند که یکی در دیگری پراکنده شده و یک شبکه سه‌بعدی ایجاد می‌شود. نانوکامپوزیت‌ها خواص متفاوتی از مواد سازنده اولیه خودشان دارند. در این تحقیق به بررسی ظرفیت جذب نانوجاذب‌های کامپوزیت آلومینا شامل آلومینا- نانولوله‌های کربنی، کربن فعال، اکسیدهای فلزی، پلیمر و کیتوسان پرداخته شده است. در ادامه، حذف مواد رنگزا و ترکیبات آلی توسط نانوجاذب‌های کامپوزیت آلومینا و عوامل موثر بر جذب بررسی شده است. تاثیر عوامل مختلف بر ظرفیت جذب نانوجاذب‌های کامپوزیت آلومینا و سازوکار جذب نشان می‌دهد که کلیه نانوجاذب‌های کامپوزیت آلومینا دارای ظرفیت جذب بهتری برای حذف مواد رنگزا نسبت به نانوجاذب آلومینای ساده هستند. بررسی‌ها نشان می‌دهند که، کامپوزیت آلومینا/ نانولوله‌های کربنی (CNT) به‌عنوان جاذب برای حذف مواد رنگزا استفاده می‌شود. آلومینا می‌تواند بر روی مقاومت فشاری، آب‌دوستی، تخلخل و ظرفیت جذب CNT اثر بگذارد. کامپوزیت آلومینا/ CNT می‌تواند ظرفیت جذب را چند برابر افزایش دهد. کامپوزیت آلومینا/ کربن فعال می‌تواند جذب سطحی را افزایش دهد زیرا فرآیند جذب سطحی به‌صورت فیزیکی و شیمیایی رخ می‌دهد. کربن فعال حفراتی دارد که می‌تواند جذب را انجام و آلومینا گروه‌های عاملی دارد که می‌تواند با ماده رنگزا واکنش دهد. کیتوسان شامل گروه‌های عاملی OH- و آمینو NH<sub>2</sub>- می‌باشد که می‌تواند با ماده رنگزا اتصال یابد. اما کیتوسان تمایل زیادی به تجمع یافتن و تشکیل ژل دارد و مقدار زیادی گروه‌های عاملی آن توانایی واکنش دادن با ماده رنگزا از دست می‌دهند. کامپوزیت آلومینا/ کیتوسان مکان‌های اتصال و پایداری مکانیکی را بهبود می‌دهد.

### واژه‌های کلیدی

کامپوزیت آلومینا/CNT، کامپوزیت آلومینا/کربن‌فعال، جذب سطحی، نانوجاذب، حذف مواد رنگزا.

### چکیده تصویری



## Investigation on the Removal of Dyes from Wastewater Using Alumina Composite Nano Adsorbent

Zahra karimi<sup>1</sup>, Ali Allahverdi<sup>\*1,2</sup>, Fatemeh Oshani<sup>1</sup>

1- Research Laboratory of Inorganic Chemical Process Technologies, School of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology, P. O. Box: 16765-163, Tehran, Iran.

2- Cement Research Center, Iran University of Science and Technology, P. O. Box: 16765-163, Tehran, Iran.

### Abstract

The adsorption process is an effective method that is widely applied to remove dyes from wastewater due to its simplicity, availability, ease of process and reasonable price. Nano adsorbents with unique properties such as larger surface area, surface interactions and improved reactivity are providing new opportunities for removal of pollutants using an efficient and cost-effective method compared to other methods. In the meanwhile, a group of alumina nanocomposites have been considered as adsorbents owing to their high surface area, good mechanical properties and great resistance to thermal degradation. Nanocomposites consist of at least two phases that are dispersed into each other to form a three-dimensional network. Nanocomposites display different properties of bulk material. In this study, the adsorption capacity of alumina-based composite Nano adsorbents, including alumina-carbon nanotubes, activated carbon, metal oxides, polymer and chitosan has been investigated. In the following, the removal of dyes and organic compounds by alumina-based composite Nano adsorbents and adsorption influencing factors has been reviewed. The effect of various factors on the adsorption capacity of alumina-based composite Nano adsorbents and the adsorption mechanism show that all alumina-based composite Nano adsorbents exhibit excellent adsorption capacity for dye removal. Reviews indicate that Alumina/ Carbon nanotube (CNT) composite is used as an adsorbent to remove dyes. Alumina can affect compressive strength, hydrophilicity, porosity and CNT adsorption capacity. Alumina/ CNT composite can multiply the adsorption capacity. Alumina / activated carbon composite can increase the adsorption owing to occurring adsorption process physically and chemically. Activated carbon possesses pore that can adsorb and alumina has functional groups in order to react with the dye. Chitosan contains functional groups -OH and amino -NH<sub>2</sub> that can bind to the dye. Still, chitosan has a strong tendency to agglomerate and form a gel, so many of its functional groups lose the ability to react with the dye. Alumina/chitosan composite improves binding sites and mechanical stability.

### Keywords

Alumina/CNT Composite, Alumina/carbon active Composite, Adsorption, Nano adsorbent, Dye removal.

### Graphical abstract



## ۱- مقدمه

هزینه‌تر از سامانه‌های تصفیه آب فعلی باشد، ایده‌آل است [۶]. امروزه استفاده از نانو اکسیدهای فلزی به عنوان جاذب، به‌علت خواص منحصر به فرد آن‌ها، همانند اندازه بسیار کوچک، نسبت سطح به حجم بسیار بالا، قابلیت اصلاح سطح و خواص زیست‌پذیری مناسب بسیار مورد توجه است. در میان نانو ذرات مختلف اکسید فلزی، نانوذرات آلومینا دارای خصوصیات مطلوبی مانند هدایت حرارتی خوب، مقاومت بالا و سختی، مقاومت مکانیکی، خنثی نسبت به بسیاری از اسیدها و بازها، ظرفیت جذب بالا، مقاومت به سایش، پایداری حرارتی، ارزان و غیرسمی می‌باشد [۷].

همچنین، حضور گسترده و طبیعت بی‌اثر ذاتی آلومینا، آن را برای استفاده به‌عنوان جاذب در تصفیه آب مناسب می‌سازد. آلومینا به‌شکل گاما آلومینا نسبت به شکل آلفا آن خاصیت جذبی بهتری نشان می‌دهد. کامپوزیت‌های نانوجاذب آلومینا با CNT، کربن فعال، پلیمر، کیتوسان و غیره نتایج بهتری در جذب را به دنبال خواهد داشت [۸]. هدف از این مقاله بررسی نانوجاذب‌های کامپوزیت آلومینا است که در حذف مواد رنگزا و ترکیبات آلی استفاده می‌شود.

## ۲- اکسید آلومینیم

اکسید آلومینیم یا آلومینا ( $Al_2O_3$ ) یک اکسید بی‌اثر است که در طبیعت وجود دارد. اکسید آلومینیم از خانواده ترکیبات غیرآلی با فرمول شیمیایی  $Al_2O_3$  است و نام‌های تجاری متنوعی مانند آلومینا و کوراندوم<sup>۵</sup> دارد. نام‌های تجاری متنوع اکسید آلومینیم نشان دهنده گستره وسیع استفاده از این ماده در صنعت است. کوراندوم عمده‌ترین و پایداری‌ترین فرم بلوری اکسید آلومینیم است که در طبیعت وجود دارد و به آن آلومینای آلفا گفته می‌شود. یاقوت سرخ و یاقوت کبود سنگ‌های گران بهایی هستند که از کوراندوم تشکیل شده‌اند. علت وجود رنگ‌های متنوع در این گونه کوراندوم به دلیل وجود ناخالصی‌ها است. که این تنوع رنگ به خاطر ناخالصی‌های مختلف مانند کروم، آهن و تیتانیوم بوجود می‌آید. آلومینا همچنین به صورت فازهای دیگر نیز وجود دارد که شبه پایدار هستند. فازهایی مانند ( $\theta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\delta'$ ,  $\chi$ ,  $\eta$ ) که هر کدام از این فازها دارای ساختار بلوری و ویژگی خاص خود است. به این فازهای میانی و غیر پایدار فازهای انتقالی گفته می‌شوند. پس از حرارت‌دهی آلومینا و تشکیل این فازها در نهایت فاز  $\alpha$  تشکیل می‌شود. همچنین می‌توان از ناپایداری برخی از فازهای آلومینا استفاده کرد و از فعالیت‌های شیمیایی آن‌ها در کاربردهای خاص بهره برد. مثلاً می‌توان از آن‌ها به عنوان پایه کاتالیزور و یا جاذب استفاده کرد. ساختار بلوری آلومینا شامل مکان‌های شش و هشت ضلعی است. به طور متوسط اندازه بلوری پودر آلومینیم با افزایش درجه حرارت تکلیس بیشتر شده و نرخ رشد ذرات سریع‌تر از میزان هسته‌سازی افزایش می‌یابد و میل به تجمع و انقباض ذرات قوی‌تر می‌شود. بنابراین تکلیس در درجه حرارت پایین برای تشکیل ذرات با

مواد رنگزا در صنایع مختلف نظیر نساجی، کاغذ، چاپ، پلاستیک، مواد آرایشی و غیره استفاده می‌شوند. در طی فرآیند رنگرزی ۲۸۰۰۰۰ تن در سال مواد رنگزا به‌صورت آلاینده وارد محیط‌زیست می‌شود [۱]. پساب صنایع رنگرزی به دلیل اکسیژن موردنیاز شیمیایی<sup>۱</sup> بالا، اکسیژن موردنیاز زیستی<sup>۲</sup>، ذرات جامد معلق و آلاینده‌های سمی یکی از مخرب‌ترین پساب‌ها محسوب می‌شوند. وجود مقادیر اندک رنگ در پساب به‌شدت قابل‌رؤیت بوده و نامطلوب است [۲]. همچنین، مواد رنگزا باعث آسیب‌های جدی به اکوسامانه آبریان می‌شود. بیشتر این مواد ساختارهای آروماتیک پیچیده‌ای دارند و به‌سختی زیست‌تخریب‌پذیر هستند. به‌ویژه، مواد رنگزای آزو و ترکیبات آن که سمی و سرطان‌زا نیز هستند [۳]. روش‌های تصفیه این نوع پساب‌ها را می‌توان در سه دسته شیمیایی، فیزیکی و زیستی طبقه‌بندی کرد. روش‌های مختلف فیزیکی شامل جذب سطحی، فیلتراسیون غشایی (نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس و غیره) و روش‌های شیمیایی نظیر اکسایش، اکسایش پیشرفته (کاتالیزورنوری، فنتون و غیره) می‌باشند [۴]. هریک از این روش‌ها دارای مزایا و معایبی هستند. یک کاتالیزور نوری ماده‌ای است که جفت الکترون - حفره را با جذب نور تولید می‌کند و موجب تغییر شیمیایی ماده رنگزا در تماس با آن می‌شود. در این فرآیند تخریب کامل مواد رنگزا ممکن است به صورت کامل انجام نشود و دوباره به مواد آلی مضر تبدیل شود. همچنین فرآیند کاتالیزور نوری نسبت به فرآیندهای فیزیکی نظیر جذب سطحی گران‌قیمت‌تر می‌باشد [۱]. در این میان فرآیند جذب با مزیت‌هایی همچون بازده بالا، انعطاف‌پذیری، سادگی طراحی، عدم انتشار عناصر مضر و توجه اقتصادی به عنوان یکی از روش‌های رقابتی در میان سایر روش‌ها معرفی می‌شود [۳]. فرآیند جذب سطحی در تماس بین دو فاز جامد - مایع اتفاق می‌افتد و پدیده‌هایی در این رویارویی رخ می‌دهد. ماده‌ای که در سطح جمع می‌شود جذب‌شونده<sup>۳</sup> و فازی که ماده روی آن جمع می‌شود را جاذب<sup>۴</sup> می‌گویند. جذب سطحی یک سامانه ترمودینامیکی است که ترکیبات مختلف برای رسیدن به حالت تعادل در حال رقابت هستند [۵].

مواد مختلفی با پایه کربنی و اکسید فلزی به صورت جاذب به کار می‌روند. اخیراً از نانوجاذب‌ها برای حذف آلاینده‌ها استفاده می‌شود. هدف از خلق و توسعه نانو جاذب‌ها ایجاد جاذب‌هایی است که ظرفیت جذب بالاتری از جاذب‌های متداول دارند. نانوجاذب‌ها می‌توانند در ارتقا کیفیت آب شرب مؤثر باشند و فلزات سنگین و مواد رنگزا را از جریان‌های آب آلوده بازیابی کرده و آلاینده‌های دلخواه را از آن‌ها حذف کنند. با این همه باید مطمئن شد که نانو جاذب خود هیچ آسیبی برای سلامت انسان یا محیط‌زیست ندارد و این ماده با قیمت قابل قبولی در دسترس خواهد بود که اگر کم

<sup>1</sup> Chemical oxygen demand (COD)

<sup>2</sup> Biochemical oxygen demand (BOD)

<sup>3</sup> Adsorbate

<sup>4</sup> Adsorbent

<sup>5</sup> Corundum

## مقاله

هیدروکسید شبه‌بوهمیت ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) در دمای  $400-500^\circ\text{C}$  تشکیل می‌شود. ساختار  $\gamma$ -آلومینا به عنوان یک اسپینل ناقص شبیه  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  در نظر گرفته می‌شود که در آن اتم‌های آلومینیم در موقعیت‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی قرار دارند و به ازای هر ۹ مکان کاتیون، یک جای خالی وجود دارد. اگرچه، ادعا می‌شود که اتم هیدروژن نیز در ساختار وجود دارد. وقتی گرمایش ادامه می‌یابد  $\gamma$ -آلومینا به فاز متفاوت دیگری مانند  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  در حدود دمای  $800^\circ\text{C}$  و در بالاتر از  $1100^\circ\text{C}$  به پایدارترین فاز آلومینا یعنی  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  تبدیل می‌شود [۱۰، ۹].

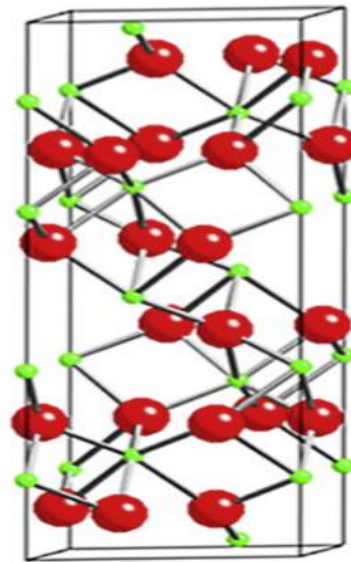
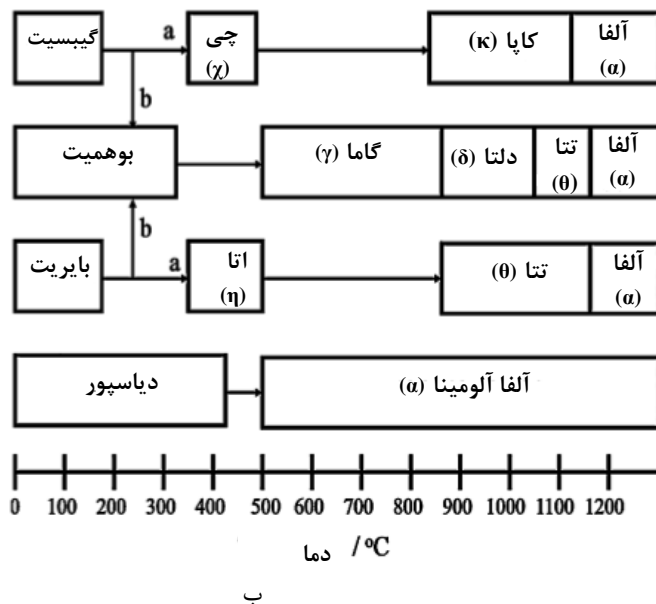
### ۳- نانوالومینا

نانوذرات آلومینا از مهم‌ترین اکسیدهای فلزی با کاربردهای امیدبخش و خواص فیزیکی شیمیایی منحصر به فرد هستند. در اکسیدهای فلزی، سطح یک بلور جامد، یک منطقه کوتاه از بلور است که شامل مکان آنیون‌ها و کاتدهای غیر اشباع است. به همین دلیل زمانی که یک اکسید فلزی در معرض اتمسفر قرار می‌گیرد، لایه بیرونی با اجزا فراوانی مانند آب مخلوط می‌شود. این آب جذب شده را می‌توان در سطح به شکل پایانه گروه‌های هیدروکسیل نام برد [۲]. در میان اکسیدهای فلزی، نانوذرات آلومینا به دلیل ظرفیت جذب قوی، تخلخل ناشی از مساحت سطح بالا، قدرت مکانیکی، درجه واکنش‌پذیری سطح، اصلاح در درجه حرارت پایین، عدم وجود مقاومت داخلی و انرژی اتصال سطح بالایی که دارد، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نانو آلومینا مقاوم به تغییرات pH است و در هنگام قرار دادن در حلال‌های آلی، مقاومت زیادی در برابر تورم دارد. با توجه به مساحت سطح ویژه زیاد آلومینای نانومتری، فعالیت شیمیایی و ظرفیت جذب بالا برای جداسازی، ردیابی و تعیین یون‌های فلزی در نمونه‌های محیطی، به طور موفقیت‌آمیزی مورد استفاده قرار گرفته است [۱].

توزیع اندازه کوچک و باریک لازم است [۷]. همان‌طور که در شکل ۱- الف دیده می‌شود پایدارترین شکل بلوری اکسید آلومینیم به لحاظ ترمودینامیکی، ساختار کوراندوم با فرمول شیمیایی  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  می‌باشد که به واسطه انباشتگی اتم‌های اکسیژن و آلومینیم به شکل شش‌وجهی بلوری می‌شود. در این ساختار بلوری  $a=12/99$  و  $c=4/75$  است. اتم‌های اکسیژن در گوشه واحد شبکه قرار گرفته و از آن جایی که کاتیون  $\text{Al}^{3+}$  ظرفیت ۳+ و یون اکسیژن ظرفیت ۲- را دارد به ازای هر سه یون اکسیژن در واحد شبکه می‌بایستی دو کاتیون آلومینیم حضور داشته باشد تا خنثی بودن ماده حفظ شود. در ساختار کوراندوم یون‌های اکسیژن و آلومینیم به صورت هگزاگونال متراکم (HCP) درآمده‌اند. در واقع یون‌های اکسیژن به صورت هگزاگونال متراکم هستند و یون‌های  $\text{Al}^{3+}$  دو سوم فضاهای خالی را اشغال کرده‌اند [۷]. شکل ۱- ب مسیر تغییرات فاز آلومینا با دما را نشان می‌دهد.

تفاوت‌های  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  این است که اولی دارای ساختار متراکم و دومی دارای ساختاری متخلخل است. همچنین شکل اولی دارای ضریب هدایت گرمایی بالاتری نسبت به شکل دومی می‌باشد. در میان بسیاری از فازهای انتقالی آلومینا، فاز  $\gamma$  یک از مهم‌ترین فازهای آلومینا با کاربردهای بسیار به‌عنوان کاتالیزور و جاذب است و این به دلیل مساحت سطح بالا، ساختار متخلخل و اسیدیته سطح آن می‌باشد. تاکنون تنوع گسترده‌ای از روش‌های شیمیایی مانند سل-ژل، ترسیب<sup>۱</sup> در اتانل، سنتز گرمایی<sup>۲</sup>، پودرهای فلزی و آلکوکسیدها برای سنتز  $\gamma$ -آلومینا استفاده شده است. از دیدگاه شیمیایی،  $\gamma$ -آلومینا یک فاز شبه‌پایدار است که در نتیجه دی‌هیدراسیون بوهمیت یا اوکسو

<sup>۱</sup> Precipitation  
<sup>۲</sup> Hydrothermal



شکل ۱- الف) ساختار آلفا آلومینا و ب) مسیر تغییرات آلومینا در طول انتقال حرارت [۷].

کامپوزیت آلومینا را به عنوان جاذب تولید می‌کند [۱۵]. در این مقاله به بررسی نانوجاذب‌های کامپوزیت آلومینا با نانولوله‌های کربنی، کربن مزومتخلخل، اکسیدهای فلزی، آهن صفر ظرفیتی، ترکیبات مغناطیسی، پلیمرها و مواد آلی مانند کیتوسان و بررسی این جاذب‌ها در حذف مواد رنگزا پرداخته خواهد شد.

#### ۴-۱- نانوجاذب کامپوزیت آلومینا/ نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی (CNTs)<sup>۵</sup> ساختارهای استوانه‌ای توخالی هستند که می‌توان آن‌ها را به شکل صفحه‌های گرافنی لوله‌شده تصور کرد. نانولوله‌ها از دو نوع تک دیواره (SWCNT)<sup>۶</sup> و چند دیواره (MWCNT)<sup>۷</sup> هستند [۱۶]. با توجه به مساحت سطح ویژه زیاد و ساختار کوچک، توخالی و لایه‌ای که نانولوله‌های کربنی دارند، امروزه به‌عنوان جاذب‌های مناسبی برای حذف آلودگی‌های مختلف آلی و یون‌های فلزی استفاده می‌شوند و می‌توان به راحتی توسط اصلاح شیمیایی، ظرفیت جذب آن‌ها را تا چندین برابر جهت حذف مواد رنگزا در محلول‌های آبی افزایش داد. بر خلاف بسیاری از جاذب‌ها، نانولوله‌های کربنی دارای شکل رشته‌ای با نسبت ابعاد بزرگ، سطح دسترسی خارجی بزرگ و ساختار مزومتخلخل توسعه یافته هستند که همه این ویژگی‌ها باعث شده به‌عنوان پایه‌ای برای اکسیدهای فلزی کاربرد بسیاری پیدا کنند. کاربرد آلومینا به دلیل کم بودن چقرمگی و شکستگی محدودیت آفرین است. لذا نانولوله‌های کربنی به‌طور گسترده‌ای برای تقویت و افزایش سختی شکست آلومینا استفاده شده است [۱۷].

در یک تحقیق، خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی چند جداره تجاری در اسید نیتریک غلیظ در دمای °C ۷۰ به مدت ۱۲ ساعت و به دنبال آن صاف کردن و شستشو با آب مقطر انجام شد. سپس نانولوله‌های کربنی چند جداره در دمای °C ۱۱۰ به مدت ۶ ساعت خشک شدند. در ادامه فعال‌سازی یا عامل‌دار کردن MWCNT با گروه‌های شیمیایی عاملی با استفاده از مخلوط اسید سولفوریک و اسید نیتریک با نسبت حجمی ۳ به ۱ در دمای °C ۱۰۰ تحت هم‌زدن به مدت ۶ ساعت انجام شد. سپس pH در MWCNT با شستشوی مکرر با آب مقطر به ۵ رسید و در آن با دمای °C ۱۰۰ به مدت یک شب خشک شد. برای تهیه نانوکامپوزیت ۱ گرم از MWCNT در آب دیونیزه با کمک جریان فرا صوت پراکنده شد سپس، ۲/۵ گرم نیترات آلومینیم که در آب دیونیزه حل شده بود به‌صورت قطره قطره در MWCNT پراکنده در آب دیونیزه افزوده شد. در ادامه، محلول ۵٪ آمونیاک همراه با هم‌زدن شدید اضافه شد تا مقدار pH به ۹/۵ برسد و هم‌زدن به مدت ۶ ساعت ادامه پیدا کرد. پس از آن با افزودن محلول اسید نیتریک مقدار pH به حدود ۵ رسید. رسوب تشکیل شده پس از فیلتر، چندین بار با آب مقطر شسته شد و در دمای °C ۱۱۰ خشک گردید و در ادامه به مدت ۳ ساعت در دمای °C ۴۵۰ تحت

روش‌های تولید نانو آلومینا به روش‌های فیزیکی و شیمیایی دسته بندی می‌شوند. روش‌های فیزیکی مانند آسیاب کاری مکانیکی، لیزر برشی، پاششی شعله و تجزیه حرارتی در پلاسما و روش‌های شیمیایی به صورت فرآیند سل ژل، میکروامولسیون، هم‌رسوبی، احتراق و چندین روش دیگر می‌باشد. بسیاری از روش‌های شیمیایی در مقیاس‌های بالا و صنعتی کاربرد چندانی ندارند، زیرا میزان بازدهی فرآیند پایین است. روش‌های فیزیکی مانند آسیاب کاری مکانیکی نیز کارایی لازم را ندارند، زیرا اندازه نانو ذرات به آسانی قابل کنترل نیستند و این روش‌ها فقط به مواد خاصی محدود می‌شود. روش‌های دیگر مانند لیزر، رسوب بخار و سل ژل بسیار پر هزینه هستند، زیرا آن‌ها نیاز به تجهیزات تخصصی مانند سامانه‌های خلا، لیزرهای با قدرت بالا و مواد شیمیایی گران دارند. [۱۳]. ساشمیتا<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۴] از جاذب نانوذرات گاما آلومینا برای حذف ماده رنگزا نارنجی جی<sup>۲</sup> استفاده کردند. نانوذرات گاما آلومینا با استفاده از روش سل-ژل با اندازه ذرات در محدوده ۳۰ تا ۳۵ نانومتر و مساحت سطح ویژه  $128 \text{ m}^2/\text{g}$  سنتز شدند. نتایج نشان می‌دهند که pH محلول در فرآیند حذف مواد رنگزا نقش مهمی دارد، زیرا pH اسیدی باعث افزایش جذب ماده رنگزا می‌شود و حداکثر حذف در pH برابر ۲/۵ به‌دست می‌آید. حضور آنیون‌های دیگر مانند فسفات‌ها، کربنات‌ها و سولفات‌ها باعث کاهش عملکرد جذب مواد رنگزا می‌شود. مطالعات انجام شده بر روی داده‌های ایزوترم جذب نشان داد که ایزوترم لانگمویر<sup>۳</sup> با حداکثر ظرفیت جذب  $93/3 \text{ mg/g}$  در دمای ۳۰۰ K به‌خوبی ایزوترم جذب را پیش‌بینی می‌کند. سینتیک جذب از نوع معادله درجه دوم و جذب ماده رنگزا روی نانوذرات گاما آلومینا خودبه‌خودی و گرمازا گزارش شده است. نانوجاذب گاما آلومینا می‌تواند بازیابی شده و به‌طور موثر برای حداقل چهار دوره بدون افت قابل توجه در ظرفیت جذب مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

#### ۴-۲ نانوجاذب‌های کامپوزیت آلومینا

نانو آلومینا، به ویژه نانوذرات ۷-آلومینا با مساحت سطح ویژه زیاد می‌تواند به‌عنوان جاذب برای حذف مواد آلی استفاده شود. با این حال، با توجه به تعامل کم و ظرفیت جذب ضعیف با مواد آلی، آلومینا باید با گروه‌های خاصی از جمله برخی از اتم‌های اهدا کننده اصلاح شود. این سازوکار با تثبیت یک اصلاح کننده بر روی سطح آلومینا انجام‌پذیر است. همین عوامل باعث شده است که ترکیب نانوجاذب آلومینا با نانوجاذب‌های دیگر نتایج بهتری در جذب را به دنبال داشته باشد که در ادامه به این موضوع پرداخته می‌شود [۸]. نانوجاذب آلومینا به‌عنوان جاذب برای حذف ترکیبات آلی و مواد رنگزا استفاده می‌شود. اخیراً یک شرکت آمریکایی تحت عنوان زیبو بیر<sup>۴</sup> برای حذف ترکیبات آلی

<sup>1</sup> Sushmita

<sup>2</sup> Orange G

<sup>3</sup> Langmuir

<sup>4</sup> Zibo Beier

<sup>5</sup> Carbon nanotube

<sup>6</sup> Single-walled carbon nanotube

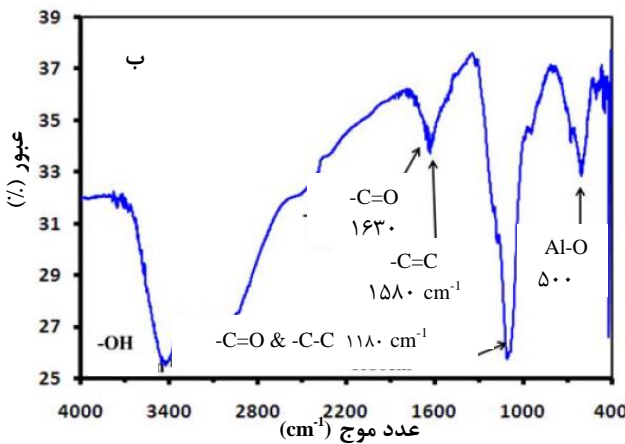
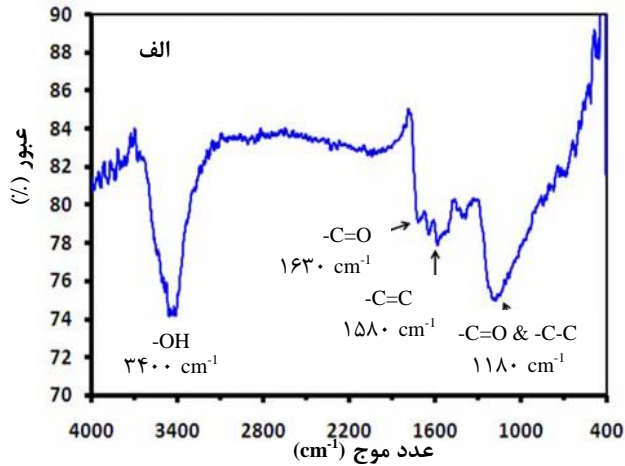
<sup>7</sup> Multi-walled carbon nanotube



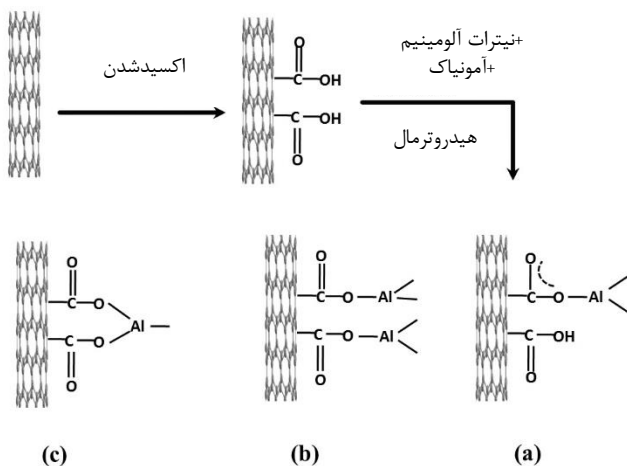
## مقاله

فرآیند گرمایی (هیدروترمال) قرار گرفت تا نانوکامپوزیت MWCNT - آلومینا بدست آید. طیف‌سنجی FTIR برای درک بیشتر چگونگی شکل‌گیری نانوکامپوزیت MWCNT - آلومینا استفاده شد. در طیف‌سنجی شکل ۲- الف از MWCNT قله مشخصه کربونیل در محدوده  $1630\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است که این ساختار حلقه‌ای یا کینین می‌تواند به گروه کربونیل اختصاص داشته باشد. قله مشاهده شده در  $1710\text{ cm}^{-1}$  مربوط به نوسان کششی C=O از گروه‌های کربوکسیلی COOH است. قله‌های گسترده در  $1180\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند به کشش C-O از گروه فنل یا لاکتون اختصاص یابد. در شکل ۲- ب باند محدوده  $500\text{ cm}^{-1}$  به پیوند Al-O اختصاص دارد. این باند جذب‌کننده، خصوصیات ارتعاشی پیوند Al-O را نشان می‌دهد که به‌طور واضح ناشی از وجود آلومینا است. قله جذب گسترده در محدوده  $3465-3410\text{ cm}^{-1}$  با گروه -OH مطابقت دارد که نشانگر وجود گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانوکامپوزیت‌ها است. قله‌ای که در محدوده  $3400\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود به نوسان کششی باند O-H نسبت داده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲ ب مشاهده می‌شود، باند اختصاص داده شده به نوسان کششی C=O از  $1710\text{ cm}^{-1}$  به  $1630$  منتقل شده است. بنابراین، این تغییر وجود یک تعامل نزدیک بین آلومینا و MWCNT و در نتیجه تشکیل پیوند شیمیایی بین آلومینا و MWCNT از طریق اکسیژن آنیون کربوکسیلات را تایید می‌کند. به عبارت دیگر، این تغییر موقعیت باند کربونیل نشان می‌دهد که گروه‌های اسید کربوکسیلیک موجود در سطح نانولوله در تعامل با آلومینا هستند. این اتفاق در دو مرحله رخ می‌دهد. اول، پیوند هیدروژنی سطح عامل‌دار هیدروکسیل آلومینا با گروه‌های اسید کربوکسیلیک، یعنی  $\text{Al-OH}\dots\text{O}$  -CNT رخ می‌دهد. که این اتفاق به دنبال حذف  $\text{H}_2\text{O}$  است. گروه‌های اسید کربوکسیلیک روی سطح نانولوله‌های اکسید شده و گروه‌های هیدروکسیل موجود در آلومینا از طریق استری شدن، برای تشکیل پیوند شیمیایی بر یکدیگر اثر متقابل می‌گذارند. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، سه ساختار اساسی محتمل الف، ب و ج می‌تواند بین یون کربوکسیلات و اتم‌های فلزی تشکیل شود. با این حال، تحقیقات بیشتر برای تشخیص اینکه کدام ساختار پیش‌بینی شده غالب است، همچنان لازم است. در بررسی هیدروترمال فرآیند سنتز، پیوندهای استر و پیوندهای C-O-Al تشکیل می‌شوند، در همین حال، نانوذرات بی‌شکل  $\text{Al}_2\text{O}_3$  نیز به شکل بلوری تبدیل می‌شوند. علاوه بر این، تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح آلومینا می‌توانند در فرآیند هیدروترمال تولید شوند. قابل توجه است که اتصال نانوذرات آلومینا به MWCNT حتی پس از شستشو شدید و تحت شرایط فراصوت برای مدت طولانی ۴۸ ساعت از بین نرفته است [۱۸].

ملکوئیان و همکارانش [۸] جاذب کامپوزیت CNT / آلومینا را تهیه کردند. تصویر SEM (شکل ۴) پوشانده شدن سطح MWCNT را توسط نانوذرات اکسید آلومینا به خوبی نشان می‌دهد. از نانو جاذب کامپوزیت



شکل ۲- طیف FT-IR (الف) MWCNT (ب) نانوکامپوزیت MWCNT-آلومینا [۱۸].

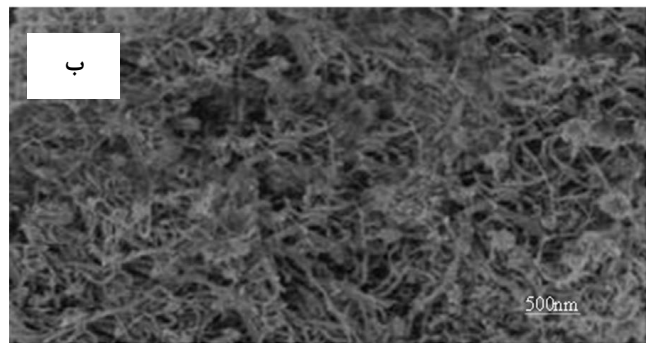
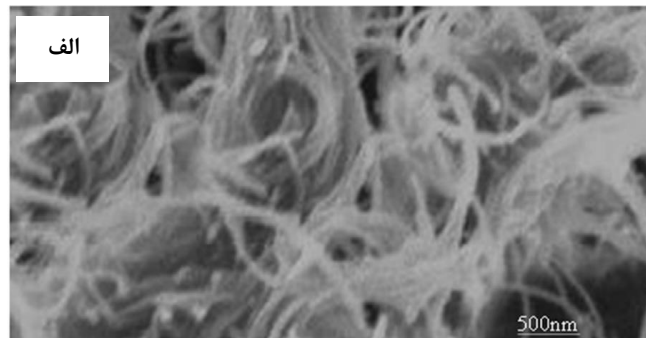


شکل ۳- سه ساختار اصلی بین یون‌های کربوکسیلات و نانوجاذب مرکب آلومینا-نانولوله‌های کربنی [۱۸].

<sup>1</sup> Reactive Red 198 (RR 198)

شکل ۵ مشاهده می‌شود، pH بهینه برای حذف دو ماده رنگزا RR 198 و RB19 توسط کامپوزیت  $Al_2O_3/MWCNT$  برابر ۳ می‌باشد و درصد جذب سطحی ماده رنگزا با کامپوزیت  $Al_2O_3/MWCNT$  با افزایش pH از ۳ به ۱۱ کاهش می‌یابد. دو ماده رنگزا RR 198 و RB19 به صورت ماده رنگزای آنیونی طبقه‌بندی می‌شود. ماده رنگزای آنیونی دارای بار منفی به دلیل حضور گروه‌های  $(SO_3^-)$  می‌باشد. گروه‌های اکسیژن عاملی بر روی سطح نانوذرات نقش مهمی را ایفا می‌کند و در  $pH > 3$  آن‌ها منجر به افزایش اتصال بین گروه‌های  $OH^-$  در سطح نانوذرات می‌شوند و بار آن‌ها را منفی می‌سازد. در pH با مقدار کم، یون‌های  $H^+$  به تدریج افزایش می‌یابد و بار روی سطح نانو کامپوزیت مثبت می‌گردد. نیروی الکتروستاتیک بین بار کاتیونی سطح نانو کامپوزیت و مولکول‌های ماده رنگزا افزایش می‌یابد که منجر به افزایش ظرفیت جذب سطحی می‌گردد. سطح CNT مکان‌های آب‌گریز برای مواد آلی فراهم می‌کند و شامل گروه‌های عاملی قطبی نظیر الکل، کربوکسیل، کربونیل می‌باشد. بار الکتریکی جاذب بستگی به یونیزه شدن گروه‌های عاملی بر روی سطح جاذب دارد. سازوکارهای دیگری نظیر فعل و انفعالات  $\pi-\pi$  روی سطح CNT با پیوند دوگانه  $C=C$  یا حلقه بنزن در مولکول‌های RR 198 و RB 19 در جذب سطحی بسیار موثر می‌باشد [۸].

تعیین ایزوترم‌های جذب توسط جاذب‌های مختلف یکی از مهم‌ترین عوامل اصلی در مطالعات جذب است. ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ اغلب برای توصیف رفتار تعادلی یک فرآیند جذب استفاده می‌شوند. ارزیابی داده‌های تجربی توسط دو مدل فروندلیچ و لانگمویر و مقایسه ضرایب همبستگی آنها نشان داد که جذب در ماده رنگزا RR 198 از ایزوترم فروندلیچ و در ماده رنگزا RB 19 از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند (شکل ۶) [۸]. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، جذب RB 19 بر روی ذرات جاذب نانولوله کربنی چند جداره با مدل فروندلیچ سازگاری بیشتری دارد و طبق این مدل، جذب این ماده رنگزا به صورت تک‌لایه در مکان‌های جذب ناهمگن با انرژی نابرابر و غیریکنواخت بوده است. اما جذب RB 19 روی ذرات  $Al_2O_3 / MWCNTs$  با مدل لانگمویر سازگارتر بوده و مطابق این مدل جذب RB 19 به عنوان جذب تک‌لایه و روی یک سطح جذب همگن صورت گرفته است.

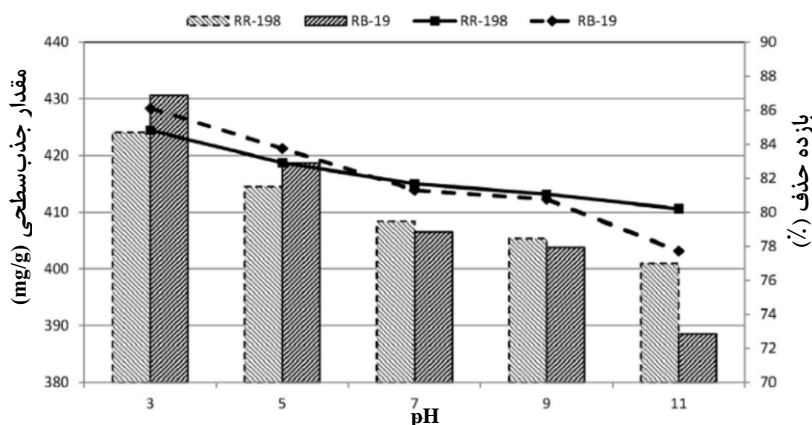


شکل ۴- تصویر SEM (الف/ب) پوشش داده‌نشده و (ب)  $Al_2O_3$  پوشش داده‌شده بر MWCNT [۸].

مقدار بهینه جاذب برای حذف RR 198 و RB 19 به ترتیب برابر ۰/۵ g/l و ۰/۴ است. زمان تماس بهینه برای RB 19 و RR198 به ترتیب برابر ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه و بیشینه بازده حذف برای RB 19 و RR198 برابر ۹۱/۵۴ و ۹۳/۵۱ گزارش شده است.

pH عامل مهم در جذب سطحی ماده رنگزا می‌باشد زیرا روی مکان‌های اتصال‌دهنده سطح<sup>۱</sup> جاذب، یونیزه یا تفکیک شدن گروه‌های عاملی روی سطح فعال جاذب و ساختار مولکول‌های جذب‌شونده تاثیر می‌گذارد. جذب سطحی آنیون‌ها و کاتیون‌ها بر روی این جاذب‌ها بر پایه رقابت یون‌های  $OH^-$  و  $H^+$  می‌باشد. با افزایش pH و حضور یون‌های  $OH^-$  شرایطی برای جذب سطحی کاتیون فراهم می‌گردد. همان‌طور که در

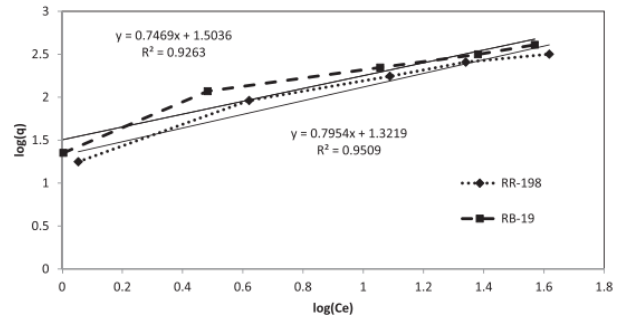
<sup>۱</sup> Surface binding-sites



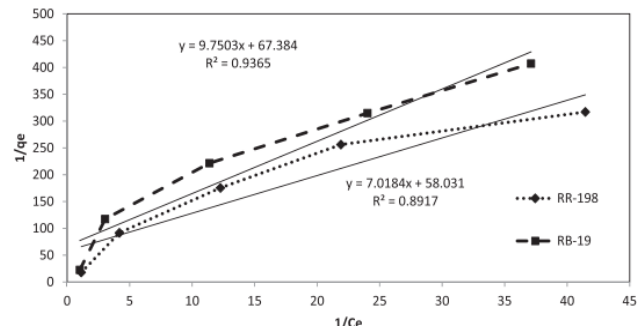
شکل ۵- اثر pH در حذف ماده رنگزا با استفاده از کامپوزیت  $Al_2O_3/MWCNT$  [۸].

## مقاله

فعال ابتدا آن را با محلول KOH برای ۵ h با سرعت ۲۰۰ rpm مخلوط کردند. این مخلوط در ۱۱۰ °C برای ۲۴ h خشک شد. کربن فعال‌ها با HCl و سپس با آب شستشو داده شده تا pH محلول به ۶/۸ برسد. در نهایت آن‌ها در دمای ۱۱۰ °C برای ۲ h خشک شدند. برای سنتز کامپوزیت آلومینا/کربن فعال از روش سل-ژل از پیش‌ماده  $Al_2(SO_4)_3$  استفاده شد که با مقدار مناسبی از NaOH مخلوط شد. مخلوط آلومینا/کربن فعال با استفاده از اکستروژن به صورت گرانوله در می‌آید. سپس در دمای ۱۲۰ °C برای ۴ h خشک و در دمای ۴۲۰ °C برای ۴ h حرارت داده شد. سطح فعال آلومینا با ماده رنگزای متیلن آبی واکنش می‌دهد. کامپوزیت کربن فعال/آلومینا جذب را افزایش می‌دهد، زیرا فرآیند جذب به صورت شیمیایی و فیزیکی رخ می‌دهد. کربن فعال حفراتی دارد که می‌تواند جذب کند و آلومینا نیز با داشتن گروه‌های فعال و کامپوزیت کربن فعال/آلومینا را نشان می‌دهد. شکل ۸ تصویر SEM کربن می‌دهد که غلظت بهینه متیلن آبی بر روی کربن فعال و کامپوزیت آن به ترتیب ۲۵ و ۳۰ می‌باشد. همچنین نتایج نشان دهنده ظرفیت بیشتر کامپوزیت کربن/آلومینا است. شکل ۱۰ زمان تماس بهینه ۷۵ min میزان جذب ۸/۵۸۲۳ mg/g برای کربن فعال را نشان می‌دهد، در حالی که برای کامپوزیت آلومینا/کربن فعال در ۹۰ min میزان جذب ۱۰/۹۸۲۶ mg/g حاصل شد. کامپوزیت‌ها می‌توانند ماده رنگزای بیشتری را جذب کنند، زیرا کامپوزیت‌ها دارای مکان فعال آلومینا هستند. افزایش زمان تماس سبب می‌شود، ذرات جاذب در تماس با یون‌های ماده رنگزا باشند. این سبب می‌شود یون‌های مواد رنگزا بیشتری توسط جامد جذب شوند. این شرایط ادامه خواهد یافت تا به شرایط اشباع یا زمان تماس بهینه برسد. اگر جاذب توسط یون‌های ماده رنگزا اشباع شود، در این زمان تماس افزایش یافته جذب سطحی را افزایش نمی‌دهد و یک فرآیند دفع بایستی رخ دهد. این فرآیند دفع متاثر از هم‌زدن مداوم است بنابراین یون‌های ماده رنگزا دوباره آزاد می‌گردد. جدول ۱ نتایج آزمون FT-IR را برای آلومینا، کربن فعال و کامپوزیت آلومینا/کربن فعال نشان می‌دهد. با توجه به جدول گروه‌های عاملی O-H، C=C، C-H و C-O برای کربن فعال وجود دارد، در حالی که در کامپوزیت آلومینا/کربن گروه عاملی Al-O افزایش یافته است [۱۹].



شکل ۶- ارزیابی ایزوترم فروندلیچ در ماده رنگزای حذف شده توسط  $Al_2O_3$  /MWCNTs.



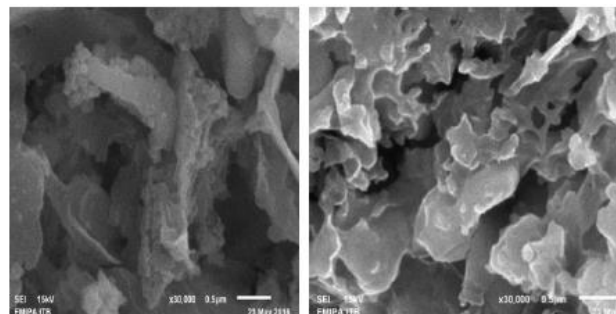
شکل ۷- ارزیابی ایزوترم لانگمویر در ماده رنگزای حذف شده توسط  $Al_2O_3$  /MWCNTs.

### ۲-۴- نانوجاذب‌های کامپوزیت آلومینا/کربن فعال<sup>۱</sup>

کربن فعال یک کربن بی‌شکل است که دارای مساحت سطح  $m^2/g$  ۳۰۰-۲۰۰۰ می‌باشد. این مساحت بالا به دلیل ساختار متخلخل می‌باشد. این حفرات می‌توانند ترکیبات را جذب کنند. کربن فعال دارای ساختار میکرو و مزوحفره می‌باشد. توانایی جذب کربن فعال بستگی به مساحت سطح، ساختار داخلی حفرات و گروه عاملی روی سطح متخلخل دارد. تشکیل کامپوزیت آلومینا/کربن فعال توانایی جذب را افزایش می‌دهد. هریانی<sup>۲</sup> و همکارانش از کامپوزیت آلومینا/کربن فعال با روش سل-ژل برای حذف ماده رنگزا متیلن آبی استفاده کرد. برای آماده‌سازی کربن

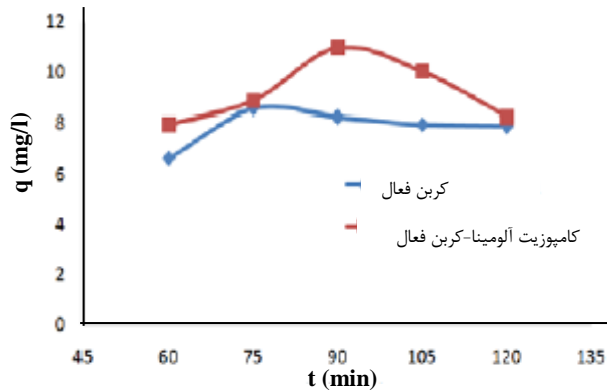
<sup>1</sup> Activated carbon

<sup>2</sup> Hariani

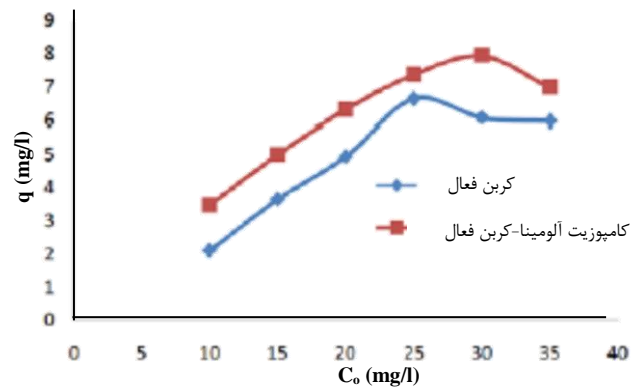


شکل ۸- تصویر SEM از الف) کربن فعال و ب) کامپوزیت کربن فعال/آلومینا [۱۹].





شکل ۱۰- اثر زمان تماس جاذب و ماده رنگزای متیلن آبی بر میزان جذب ماده رنگزا [۱۹].



شکل ۹- اثر غلظت ماده رنگزای متیلن آبی بر مقدار جذب شده آن بر جاذب [۱۹].

جدول ۱- گروه‌های عاملی و طول موج آن‌ها در آلومینا، کربن فعال و کامپوزیت آلومینا/کربن فعال در طیف FT-IR [۱۹].

طول موج گروه عاملی (cm <sup>-1</sup> )			گروه عاملی
کامپوزیت آلومینا/کربن فعال	کربن فعال	آلومینا	
۳۴۴۸/۵	۳۴۲۳/۴	۳۴۵۰/۴	O-H
-	۲۹۲۲	-	C-H
۱۶۳۹/۴	۱۶۲۷/۸	-	C=C
-	۱۰۲۲/۲	-	C-O
۱۱۱۸/۶	-	۱۱۱۸/۶	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
۶۱۹/۱	-	۶۱۷/۲	Al-O
۶۳۸/۴	-	۶۳۸/۴	

تتراهدرال و اکتاهدرال قرار دارد. آلومینا دارای گروه OH (گروه اهداکننده پروتون<sup>۶</sup>) نیز می‌باشد. بنابراین در جاذب سازوکار کامپوزیت آلومینا-کربن فعال با ماده رنگزا به صورت فیزیکی شیمیایی می‌باشد [۲۱]. pH اثر بسیار مهمی در فرآیند جذب دارد و بر بار سطح جاذب تأثیر می‌گذارد. شکل ۱۱ اثر pH بر جذب ماده رنگزا توسط کامپوزیت آلومینا - کربن فعال را نشان می‌دهد که حاکی از وابستگی جذب ماده رنگزا به pH محلول است. افزایش محلول pH باعث افزایش ظرفیت جذب می‌شود. بیشینه جذب ماده رنگزا در pH برابر ۹ با ظرفیت جذب ۷/۳۰ mg/g اتفاق می‌افتد. برهم کنش‌ها ناشی از تعامل الکترواستاتیک است و در pH پایین‌تر، پروتون بیشتری در دسترس خواهد بود (آلومینا با بار مثبت (AlOH<sup>2+</sup>)) و دفع یونی بین سطح جاذب با بار مثبت و ماده رنگزا کاتیونی قرمز پروسین ایجاد می‌شود. در pH بالا تعداد پروتون‌ها کم است و بار منفی آلومینا (AlO<sup>-</sup>) وجود دارد که سبب می‌شود یک نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بین ماده رنگزای کاتیونی و جاذب حاصل گردد. شکل‌های ۱۲ و ۱۳ مشخصه‌های معادله لانگموور و فروندلیچ را نشان می‌دهد. با توجه به مقدار R<sup>2</sup> رابطه ایزوترم لانگموور جذب سطحی ماده رنگزای پروسین بر روی کامپوزیت آلومینا-کربن فعال را توصیف می‌کند [۲۱].

پرانی<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۰] از نانوکامپوزیت آلومینا/کربن فعال برای حذف دو ماده رنگزای متیلن آبی<sup>۲</sup> و آلیزارین قرمز<sup>۳</sup> استفاده کردند. کامپوزیت آلومینا-کربن فعال از طریق رسوب دهی هیدروکسید آلومینیم بر روی کربن فعال تجاری تهیه شد. مساحت سطح و اندازه حفره آلومینا به دست آمده ۵۱ m<sup>2</sup>/g و ۱۳۷ Å بود. درصد حذف ماده رنگزا با افزایش مقدار جاذب افزایش و با افزایش غلظت اولیه آن کاهش یافت. بیشترین جذب برای متیلن آبی در pH برابر ۸ و برای آلیزارین قرمز در pH برابر ۵ انجام شد. بازده جذب با افزایش دما تا دمای ۳۰°C افزایش یافت و پس از آن افزایش دما بر بازده جذب بی‌تأثیر بود.

در مطالعه دیگری، از کربن فعال مشتق شده از ساقه‌های درختی به نام کلم<sup>۴</sup> برای تهیه کامپوزیت آلومینا-کربن فعال در جذب ماده رنگزا قرمز پروسین<sup>۵</sup> استفاده شد. در این روش ابتدا ترسیب هیدروکسید آلومینا بر سطح کربن فعال انجام شد و سپس فرآیند تکلیس کردن صورت گرفت. نانوکامپوزیت آلومینا-کربن ترکیبی از تخلخل و سطح ویژه بالای کربن با فعالیت کاتالیزوری و طبیعت بی‌اثر ذاتی آلومینا است، همچنین آلومینا دارای مکان اسید لوئیس (الکترون پذیرنده) بوده که Al<sup>3+</sup> در موقعیت

1 Prany  
2 Methylene Blue  
3 Alizarin Red-s  
4 Gelam  
5 Procion red dye

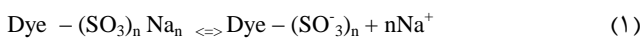
<sup>6</sup> Proton donating

## مقاله

دی‌اکسید منگنز، اکسید آلومینیم، دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید منیزیم و دی‌اکسید زیرکونیم می‌باشند. فراهم آوردن مساحت سطح بالا و بهره‌وری بهینه در ظرفیت جذب از محیط‌های آبی به‌عنوان ویژگی‌های مهم این ذرات می‌باشد. از دیگر خصوصیات، اندازه این ذرات می‌باشد که تا سطوح نانومتر کاهش می‌یابد که این اندازه باعث افزایش مساحت سطح این ذرات و در نهایت کاهش پایداری آن‌ها می‌شود و نتیجه اینکه ذرات تمایل به متراکم شدن تحت تاثیر نیروهای واندروالسی و همچنین سایر واکنش‌ها را دارند. ظرفیت بالای این ذرات در جذب و همچنین انتخاب‌پذیر بودن آن‌ها باعث حذف مواد رنگزا می‌شود [۲۲].

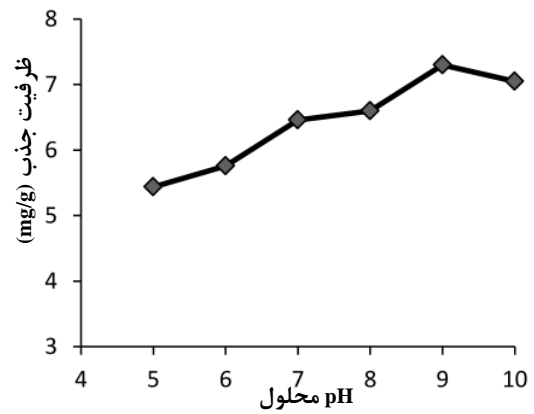
در یک مطالعه، از نانوکامپوزیت اکسید آهن-اکسید آلومینیم ( $Fe_2O_3-Al_2O_3$ ) سنتز شده به روش هیدروترمال به عنوان جاذب برای حذف ماده رنگزای قرمز کنگو از محلول آبی استفاده شد. در روش هیدروترمال در دو دمای  $500^\circ C$  و  $1000^\circ C$  نانو کامپوزیت اکسید آهن-اکسید آلومینیم سنتز شد. نتایج نشان داد که در دمای  $500^\circ C$  فاز گاما ( $\gamma$ - $Fe_2O_3-Al_2O_3$ ) و در دمای  $1000^\circ C$  فاز آلفا ( $\alpha$ - $Fe_2O_3-Al_2O_3$ ) نانو کامپوزیت تشکیل شده است. همچنین، اثرات pH، زمان تماس و غلظت اولیه جاذب مورد مطالعه قرار گرفت. بیشینه ظرفیت حذف این ماده رنگزا برای نانوکامپوزیت های فاز گاما و آلفا در pH برابر ۷ به دست آمد. حداکثر ظرفیت حذف ماده رنگزا توسط نانوجاذب کامپوزیتی فاز گاما بدست آمد که ۴۹۸ میلی‌گرم در گرم گزارش شده است [۲۳].

واورزکیویچ<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۴] از کامپوزیت سیلیکا-اکسید آلومینیم برای جذب سطحی مواد رنگزا اسیدی نارنجی ۷، راکتیو سیاه ۵ و مستقیم آبی ۷۱ استفاده نمود. خواص جاذب نظیر اندازه ذره و توزیع آن‌ها، شکل ذرات، ترکیبات شیمیایی، تخلخل، مساحت سطح، تعداد و انواع گروه‌های عامل سطح برای تفسیر سازوکار جذب سطحی ضروری است. انواع سازوکارهای محتمل جذب در جدول ۲ آورده شده است. در محلول آبی، ذرات ماده رنگزا نامبرده شده به شرح (واکنش ۱) تفکیک می‌شوند.

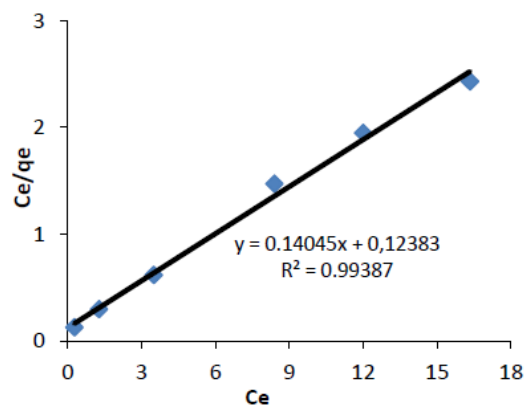


فرآیند جذب، جاذب کامپوزیت و ماده رنگزا ناشی از موارد زیر است:

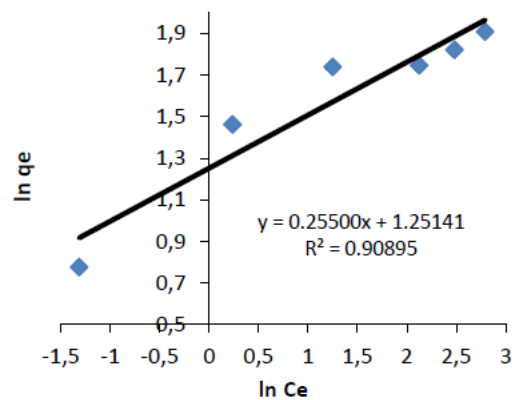
- (الف) تشکیل جفت یونی بین گروه سولفونیک جدا شده از ماده رنگزا و پروتون‌دار شدن گروه هیدروکسیل جاذب کامپوزیت
- (ب) پیوند هیدروژن بین اتم‌های شاخصه الکترونگاتیو در مولکول رنگزا و گروه هیدروکسیل جاذب کامپوزیت
- (ج) پیوند هیدروژن بین حلقه آروماتیک ماده رنگزا و گروه هیدروکسیل جاذب کامپوزیت
- (د) پیوند هیدروژنی بین گروه آزو ماده رنگزا و گروه هیدروکسیل جاذب کامپوزیت [۲۴].



شکل ۱۱- اثر pH محلول ماده رنگزای پرسین بر ظرفیت جذب جاذب کامپوزیت آلومینا-کربن فعال [۲۱].



شکل ۱۲- ایزوترم لانگمویر برای جذب سطحی ماده رنگزای پرسین بر روی کامپوزیت آلومینا-کربن فعال [۲۱].



شکل ۱۳- ایزوترم فرنلدیچ برای جذب سطحی ماده رنگزای پرسین بر روی کامپوزیت آلومینا-کربن فعال [۲۱].

### ۳-۴- نانوجاذب کامپوزیت آلومینا-اکسیدهای فلزی

نانواکسیدهای فلزی به‌عنوان جاذب، به علت خواص منحصر به فرد آن‌ها، همانند اندازه بسیار کوچک، نسبت سطح به حجم بسیار بالا، قابلیت اصلاح سطح، خواص مغناطیسی و خواص زیست‌پذیری مناسب، مورد توجه هستند. نانو اکسیدهای فلزی شامل نانوذرات اکسید آهن،

<sup>1</sup> Wawrzkiwicz  
<sup>2</sup> Acid Orange 7  
<sup>3</sup> Reactive Black 5  
<sup>4</sup> Direct Blue 71

جدول ۲- سازوکار کمپلکس‌های سطح ماده جذب شونده جاذب در اکسیدهای معدنی [۲۴].

نام واکنش	طرح واژه
تبادل پروتونی	
کمپلکس کاتیونی	
کمپلکس آنیونی	
کمپلکس کره بیرونی	

این هم‌افزایی و راحتی دوباره جمع آوری و جداسازی از محلول‌های آبی با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی در مرحله پس از جذب، منجر به انتخاب این روش می‌شود. روش‌های مختلفی برای سنتز نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی-آلومینا مورد استفاده قرار گرفته است که بر اساس روش سنتز شیمیایی مانند روش آغشته‌سازی مرطوب اصلاح شده، روش هیدروترمال، روش سل ژل و روش رسوب شیمیایی است. با این حال، با توجه به پیچیدگی روش‌ها، خواص فیزیکی و شیمیایی ممکن است محصولات نهایی ناپایدار و غیرقابل بازیافت بوده و در نهایت منجر به ظرفیت جذب نامناسب شود [۲۶، ۲۵].

توسعه یک رویکرد جدید برای سنتز کامپوزیت‌های هیبریدی مغناطیسی با استفاده از الکتروود Fe و سپس الکتروود Al و به روش ساده اصلاح الکتروود توسط جانگ و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت تا کامپوزیت هیبریدی  $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  مغناطیسی سنتز شود (شکل ۱۴). با توجه به ایجاد یک مسیر جایگزین برای تولید نانوذرات مغناطیسی، سنتز الکتروشیمیایی با استفاده از الکترودهای Fe به عنوان یک گزینه جایگزین برای ساخت مگنتیت، به‌ویژه بر اساس فرآیندهای انحلال آند و فرآیند الکتروسوبی، ظهور کرده است. در این روش آهن آزاد شده از آند به اکسید آهن دو بار مثبت ( $\text{Fe}^{2+}$ ) و سپس در حضور الکترولیت‌ها به یون فریک ( $\text{Fe}^{3+}$ ) اکسید می‌شود. در نتیجه، یون هیدروکسیل تولید شده (OH) در کاتد از طریق کاهش مولکول‌های آب با  $\text{Fe}^{3+}$  پیوند می‌دهد تا  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  تولید کند.

#### ۴-۴- نانوجاذب کامپوزیت آلومینای مغناطیسی

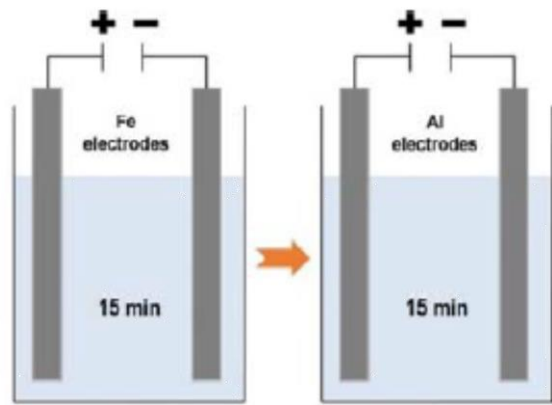
اکسیدهای فلزی مانند اکسید آهن، دی‌اکسید تیتانیم و اکسید آلومینیم می‌توانند جاذب‌های کم‌هزینه‌ای برای حذف مواد آلی و سایر آلاینده‌های زیست محیطی باشند. جذب سطحی در این مواد عمدتاً توسط تشکیل کمپلکس بین یون‌های فلزات محلول و اکسیژن موجود در اکسیدهای فلزی کنترل می‌شود. برخی از نانو ذرات اکسید آهن علاوه بر بالا بودن ظرفیت جذب، می‌توانند به سوپر پارامگناطیس‌ها تبدیل شوند. مغناطیس در ذرات فلزی بسیار وابسته به حجم فلز است. اگر اندازه ذره فلزی مغناطیسی از مقدار بحرانی (۴۰ nm) کمتر گردد، این نانو ذرات مغناطیسی را می‌توان به‌طور مستقیم به‌عنوان جاذب و یا هسته در ساختار یک نانو در هسته-پوسته به‌کار گرفت که در این حالت پوسته عملکرد جذب را دارد و هسته سبب جداسازی مغناطیسی می‌گردد. با کاهش اندازه، ذرات مغناطیسی به ذرات سوپر پارامگناطیس تبدیل می‌شوند و ممان مغناطیسی دائمی آن‌ها در پاسخ به یک میدان خارجی مغناطیسی کاهش می‌یابد که سبب جداسازی و بازیابی آسان آن‌ها با یک میدان مغناطیسی ضعیف می‌گردد. نانوذرات فلزی گاما آلومینا ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) به‌عنوان یک جاذب مناسب برای جذب مواد رنگزا می‌باشد. با این وجود استفاده از نانوجاذب آلومینا به‌تنهایی هنوز هم به‌عنوان یک فرآیند نامطلوب با کاربرد محدود صنعت به‌دلیل سختی جداسازی آن به شمار می‌رود که ممکن است منجر به تولید بالقوه آلودگی‌های ثانویه شود. در این راستا استفاده از نانوذرات مغناطیسی، به‌عنوان جانشین جاذب‌های معمولی (غیرمغناطیسی) از پتانسیل بالایی برخوردار است. خواص بهبودیافته

## مقاله

مطالعه تطبیقی در دمای ثابت ۲۹۳ K با استفاده از سه جاذب مختلف آماده به عنوان ارزیابی اولیه انجام گردید. ظرفیت جذب M-Fe / Al-H در pHهای ۲، ۴ و ۶ به ترتیب ۸۶/۳۲، ۵۵/۷۳ و ۲۸/۹۴ میلی گرم بر گرم بود که این مقادیر بسیار بالاتر از سایر جاذب‌ها بود. ارزیابی اولیه نشان می‌داد که جاذب حالت الکتروکود متناوب M-Fe / Al-H با موفقیت به وسیله روش الکترولیز تهیه شد و به عنوان یک جاذب موثر محسوب می‌شود. داده‌های تجربی به خوبی تطابق سینتیکی آزمایش را با مدل سینتیکی مرتبه شبه دوم نشان داد. سینتیک جذب نشان داد که جذب سریع ماده رنگزا در ۱/۵ ساعت اول اتفاق افتاد و در زمان ۳ ساعت به ظرفیت بیش از ۹۰٪ جذب تعادلی رسید. در این مطالعه، مقدار تجربی  $pH_{pzc}$  به دست آمده ۵/۹۱ می‌باشد. همانطور که انتظار می‌رفت ظرفیت جذب در شرایط زیر  $pH_{pzc}$ ، بالاتر از ظرفیت جذب در مقادیر pH بالاتر از  $pH_{pzc}$  بود و pH بهینه برای حذف ماده رنگزا در  $pH=2$  با ظرفیت جذب بالای ۱۰۰ گزارش شده است [۲۶].

### ۴-۵- نانوجاذب کامپوزیت آلومینا-پلیمر

نانوجاذب‌های پلیمری، جاذب‌های مناسبی هستند که قادر به حذف ترکیبات آلی و فلزات سنگین از آب هستند. در نانو جاذب‌های پلیمری جذب سطحی می‌تواند بر اساس تشکیل کمپلکس، برهمکنش‌های الکترواستاتیک، اثر آب‌گریزی و تشکیل پیوند هیدروژنی انجام گیرد. عملکرد نانو جاذب‌های تقویت‌شده با نانوذرات آلومینا به پراکندگی نانوذرات در بستر پلیمری و تعامل آن‌ها با بستر پلیمری بستگی دارد. طی تحقیقات چنددهه گذشته، پتانسیل نانو اکسید فلزات به عنوان تقویت کننده به دلیل مشکلات ناشی از پراکندگی ناکافی اکسید نانو فلز در طول فرآیند و تعامل ضعیف بین فاز پرکننده‌ها و بستر پلیمری محدود شده است. در مقابل، با پرکننده‌های با اندازه میکرون، ذرات می‌توانند به صورت یکنواخت در بستر توزیع شوند. نانوذرات چون دارای مساحت ویژه بالا هستند (کل سطح یک ماده در واحد وزن) از این رو انرژی بیشتری دارند که بر این اساس، تمایل به تجمع برای رسیدن به کم‌ترین انرژی سطوح دارند. برای مقابله با چنین مسائلی، توسعه پوشش مناسب سطح به منظور کاهش تجمع نانو ذرات مورد نیاز می‌باشد. این روش‌ها عبارتند از پیوند یا پوشش با مولکول‌های ماده فعال سطحی<sup>۱</sup> حاوی گروه‌های عامل دار قطبی، که موجب کاهش نیروی سطحی گروه‌های هیدروکسیل می‌شود. در نتیجه، زنجیره‌های آلی جذب شده و یا بر روی سطح ذرات پیوند می‌خورند و مانع از تشکیل پیوندهای اکسیژنی و تجمع بین نانوذرات می‌شوند. هدف از اصلاح سطحی نانوذرات پایداری و رشد کنترل نانوذرات، افزایش حلالیت نانوذرات، امکان بازیابی و بهبود خواص فیزیکی-شیمیایی نانوذرات در شرایط مختلف می‌باشد. دو روش اصلاح شیمیایی سطح و روش پیوند پلیمرهای سنتز شده روی سطح نانوذرات آلومینا برای اصلاح سطح آلومینا در ادامه آورده شده است [۲۷].



شکل ۱۴ - شمایی از سنتز الکترومغناطیسی کامپوزیت  $Fe_3O_4/\gamma-Al_2O_3$  [۲۶].

در نهایت،  $Fe(OH)_3$  به  $Fe_3O_4$  یا همان اکسید آهن سه ظرفیتی در شرایط قلیایی ( $9 < pH < 7$ ) کاهش می‌یابد. اگر  $OH^-$  به اندازه کافی در محلول حضور نداشته باشد، ممکن است منجر به تولید اکسید آهن غیر مغناطیسی شود. به طور مشابه، وقتی که یک الکتروکود آلومینیم به کار گرفته شود، یون‌های  $Al^{3+}$  و  $OH^-$  می‌توانند به ترتیب از طریق واکنش‌های الکتروشیمیایی در آند و کاتد تولید شوند. با توجه به واکنش‌های رسوب جامد،  $Al^{3+}$  در نهایت به  $Al(OH)_3$  تبدیل می‌شود، که پیش‌ماده مهمی برای سنتز حرارتی  $\gamma-Al_2O_3$  است [۲۶]. به طور کلی، افزایش سریع pH سامانه در طول فرآیند سنتز الکتروشیمیایی به علت تولید  $OH^-$  در کاتد رخ می‌دهد، به طوری که pH نهایی ممکن است بالاتر از ۱۰ شود حتی زمانی که pH اولیه اسیدی است. از سوی دیگر، وقتی که pH ابتدایی قلیایی باشد الکتروکود آلومینیم عمل خنثی سازی را انجام می‌دهد. این پدیده به عنوان یک ابزار قوی در سنتز نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی از طریق فرآیند الکتروشیمیایی عمل می‌کند، زیرا استفاده متوالی از الکترودهای Fe به دنبال همگرایی Al می‌تواند مانع تشکیل ترکیبات یونیزه ناخواسته مانند  $Fe(OH)_4$  شود. در ادامه، خواص فیزیکی و شیمیایی و نیز کاربرد آن به عنوان یک جاذب برای حذف ماده رنگزا آزو از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است. برای تهیه جاذب‌ها، pH اولیه با استفاده از (۰/۱ مولار) HCl و (۰/۱ مولار) NaOH حدود ۵ تنظیم و به مدت ۳۰ دقیقه ثابت گردید. الکترودها به طور عمود در ۵۰۰ میلی لیتر از محلول NaCl قرار گرفتند و فاصله بین آند و کاتد در ۳ سانتی متر ثابت شد. پس از آن، تحت تحریک جریان با شدت جریان  $24/87$  (mA/cm<sup>2</sup>) با ۱۵۰ دور در دقیقه قرار گرفتند. سپس محصولات از مخلوط به وسیله سانتریفوژ شدن جدا شدند و در دمای ۳۵۳ K کوره و فشار محیط خشک شدند. در نهایت به منظور تبدیل  $Al(OH)_3$  به  $\gamma-Al_2O_3$  و  $Al_2O_3$  و جلوگیری از تجزیه حرارتی  $Fe_3O_4$  به  $\alpha-Fe_2O_3$  (هماتیت) و یا  $\gamma-Fe_2O_3$  (ماگنیت)، محصولات خشک شده تحت نیتروژن (سرعت جریان ۲۵ میلی لیتر در دقیقه) در یک کوره افقی با یک راکتور لوله کوارتز در دمای ۸۷۳ K برای ۱ ساعت قرار گرفتند. بعد از اینکه محصول در دمای اتاق تحت نیتروژن خنک و قبل از استفاده در یک ظرف مهر و موم شده ذخیره گردید. برای انتخاب بهترین جاذب، یک

<sup>1</sup> Surfactant

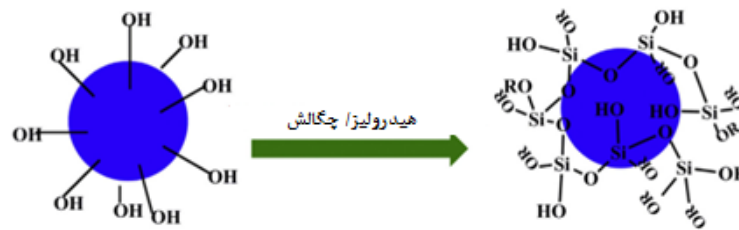


مولکولی بالا نتوانند در میان نانوذرات حرکت کنند، در حالی که مونومرهای با وزن مولکولی کم می‌توانند به نانوذرات کلوخه‌شده نفوذ کرده و با محل‌های فعال شده روی سطح نانوذرات واکنش نشان دهند. در طی این فرآیند، حجم بینابینی داخل نانوذرات تا حدودی با زنجیرهای ماکرومولکولی پیوند شده پر می‌شود و یک نیروی دافعه موثر برای بهبود ثبات پراکندگی در سوسپانسیون ایجاد می‌شود. پیوند کووالانسی پلیمرها در سطح ذرات معدنی می‌تواند با دو روش انجام می‌شود. روش اول، گروه‌های واکنشی از پلیمرهای پیش ساخته با گروه‌های عامل‌دار روی سطح نانوذرات واکنش می‌دهند. در روش دوم از یک آغازگر غیرمتحرک سطحی برای رشد پلیمرهای درجا استفاده می‌شود. شمایی از هر دو روش در شکل ۱۶ نشان داده شده است [۲۹].

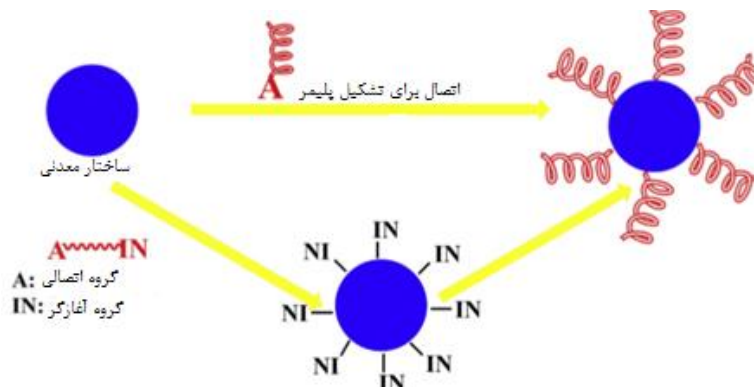
یکی از موثرترین روش‌های سنتز برای پیوند موفقیت‌آمیز می‌تواند با شروع پلیمری شدن پیوند از گروه‌هایی که روی ذرات و سطوح قرار گرفته‌اند، به دست آید. روش‌های پلیمری شدن برای تکثیر پلیمرهای پیوند شده از سطح اکسید فلزی می‌تواند شامل فرآیندهای پلیمری شدن رادیکالی آنیونی یا کاتیونی باشند. گروه‌های کربوکسیلیک در کوپلیمرهای اکریلیک با گروه‌های هیدروکسیل در سطح آلومینا ارتباط برقرار می‌کنند و انتظار می‌رود که گروه‌های هیدروکسی وینیل به‌عنوان یک اتصال‌دهنده عمل کنند [۲۹]. برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری روش‌های متداولی نظیر روش پراکندگی در محلول<sup>۱</sup>، سل ژل و پلیمریزاسیون درجا<sup>۲</sup> وجود دارد.

اصلاح شیمیایی، براساس پیوند کووالانسی گروه‌های عامل‌دار روی سطح آلومینا، روشی برای تسهیل پراکندگی پایدار نانوذرات است. عوامل اتصال سیلان ( $\text{SiH}_4$ )، با ویژگی‌های متعدد، مانند: سیانو، اسید کربوکسیلیک، گروه اپوکسی و غیره، اغلب می‌تواند به عنوان پوشش در نانوذرات استفاده شوند. تحقیقات روی سطوح اصلاح شده نانوذرات با استفاده از عوامل اتصال سیلان برای بهبود سازگاری بین ذره و بستر پلیمر انجام شده و خواص کامپوزیتی مواد را افزایش داده است [۲۷]. اثر متقابل سیلان به‌عنوان عامل اصلاح‌کننده سطح نانوذرات آلومینا در شکل ۱۵ نشان داده شده است [۲۷]. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، گروه‌های هیدروکسیل در سطح نانوذرات آلومینا با گروه‌های الکوکسی سیلان واکنش نشان می‌دهند تا پیوندهای  $\text{Al-O-Si}$  شکل گیرد. ارگانوسیلان‌ها گروه‌های واکنش‌پذیر عامل‌دار را بر روی سطح ذرات فراهم می‌کنند که مکان‌هایی برای اتصال هستند. این اصلاح و عامل‌دار کردن سطح منجر به کاهش یا از دست دادن تحرک و اتصال مولکول به سطح می‌شود. ممانعت فضایی و دفع الکترواستاتیک بین ذرات ناشی از پوسته سیلان، باعث هماهنگی بیشتر نانوذرات آلومینا می‌شود. در یک مطالعه سطح نانوذرات آلومینا با دو عامل مختلف سیلان، (۳-کلروپروپیل) تری اتوکسیسیلان و (اکتیل) تری اتوکسیسیلان، به‌منظور بهبود تعامل آب‌گریزی با بستر پلی پروپیلن اصلاح شده است [۲۸].

پیوند پلیمرهای سنتز شده روی سطح نانوذرات آلومینا، روش دیگری برای اصلاح کردن این نانوذرات است. این رویکرد، عملکرد شیمیایی را افزایش می‌دهد و توپولوژی سطح مواد غیرآلی و مواد آلی را تغییر می‌دهد. وزن مولکولی ماده فعال سطحی پلیمری و اندازه ذرات نانو آلومینا نقش بسیار مهمی در نسبت جذب ماده فعال سطحی و میزان نیروی دفع فضایی دارد. انتظار می‌رود که مواد فعال سطحی با وزن



شکل ۱۵- سیلان پوشش داده‌شده با نانوذرات آلومینا [۲۸].



شکل ۱۶- پیوند پلیمرهای سنتز شده روی سطح نانوذرات آلومینا [۲۹].

<sup>1</sup> Solution blending technique

<sup>2</sup> In situ polymerization

## مقاله

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

که مقدار جذب در زمان  $t$  در  $(mg/g)$  و  $k_1$  ثابت سرعت رابطه در  $(L/min)$  و  $q_e$  مقدار تعادل جذب در  $(mg/g)$  است. ثابت سرعت  $k_1$  از ترسیم  $\ln(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  می‌تواند به صورت تجربی تعیین شود. مدل سینتیکی معادله شبه مرتبه دوم به صورت (رابطه ۳) بیان شده است.

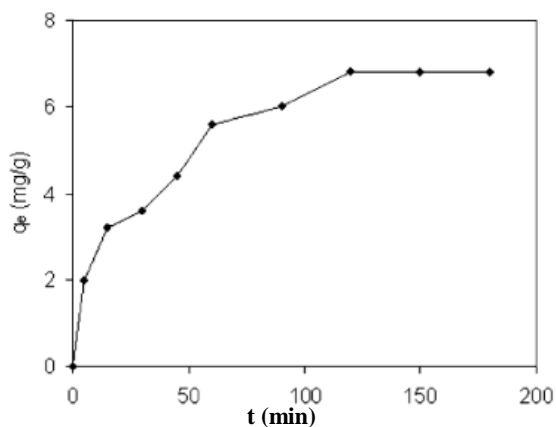
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

$k_2$  مقدار تعادل ثابت جذب شبه مرتبه دوم در  $(g/mg \text{ min})$  است. مدل الویج اغلب در سامانه که سطح جاذب ناهمگن معتبر است و به طور کلی به صورت (رابطه ۴) بیان می‌شود.

$$q_t = \frac{1}{\beta \ln(\alpha\beta)} + \frac{1}{\beta \ln t} \quad (4)$$

که در آن  $a$  میزان جذب اولیه در  $(mg/g \text{ min})$  و  $b$  مربوط به میزان پوشش سطح و انرژی فعال‌سازی برای جذب شیمیایی در  $(g/mg)$  است. مقادیر  $k_2$  و  $k_1$  را می‌توان از رسم خط  $t/q_t$  در مقابل  $t$  تعیین کرد. ضرایب رابطه الویج را می‌توان از رسم  $q_t$  در مقابل  $\ln t$  محاسبه کرد. داده‌های تجربی به خوبی تطابق با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با مقدار  $R_2$  بالا (۰/۹۸۷) نسبت به شبه مرتبه اول (۰/۹۶۱۲) و مدل الویج (۰/۹۵۳۸) را نشان دادند. شکل ۱۸ جذب آمارات در ARP را در دماهای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ °C را نشان می‌دهد.

نتایج نشان داد که وقتی میزان غلظت اولیه ماده رنگزا از ۱۵ به ۴۰ میلی گرم در لیتر و دمای ۳۰ تا ۵۰ °C افزایش یافت، میزان جذب آمارات افزایش یافت. با افزایش دما ظرفیت جذب افزایش می‌یابد، این مشاهدات نشان داد که فرآیند جذب گرماگیر است. افزایش ظرفیت جذب به دلیل افزایش فرکانس برخورد بین جاذب و ماده جذب شونده است که منجر به افزایش جذب بر روی سطح جاذب می‌شود. افزایش ظرفیت جذب ممکن است به دلیل ایجاد مکان‌های فعال جدید یا افزایش سرعت انتشار ذرات مولکول‌های ماده رنگزا به منافذ جاذب در دمای بالاتر باشد. با بررسی‌های انجام شده از میان چهار ایزوترم جذب، ایزوترم D-R دارای بالاترین ضریب همبستگی بود و در مقایسه با ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین، به طور قابل توجهی انطباق بیشتری را نشان داد. همچنین بررسی‌ها نشان داد که جذب آمارات بر ARP از نوع فیزیکی است [۳۰].



شکل ۱۷ - تأثیر زمان تماس بر جذب آمارات بر ARP / ۳۰.

در روش پراکندگی در محلول که متداول‌ترین روش برای ساخت نانو کامپوزیت پلیمری آلومیناست، سه مرحله مخلوط‌سازی مکانیکی، هم‌زدن مغناطیسی و امواج صوتی برای پراکندگی آلومینا در یک حلال مناسب مورد استفاده قرار می‌گیرند. یک پلیمر ابتدا در یک حلال حل می‌شود و پس از آن نانوذرات آلومینا در محلول پلیمری در دمای اتاق یا دمای بالاتر پراکنده می‌شوند. مزایای این روش شامل فرآیند آسان و مناسب برای تمام انواع مواد معدنی و نیز کنترل غلظت پلیمر و مواد معدنی در محلول می‌باشد. در روش سل ژل مونومرهای آلی، اولیگومرها یا پلیمرها و پیش‌ماده‌های نانوذرات غیر معدنی در محلول غیرآبی یا محلول‌های آبی ترکیب می‌شوند و از شبکه‌های درهم تنیده‌ای از اجزا غیرآلی و آلی در دمای کم تشکیل می‌شوند. در روش سل-ژل، انتخاب پلیمر با گروه‌های عاملی مناسب می‌تواند مخلوط شدن و پیوند بین پلیمر و ترکیب غیرآلی را بهبود بخشد. روش پلیمریزاسیون درجا یک روش کارآمد برای پراکندگی یکنواخت نانوذرات آلومینا در یک بستر پلیمری است. در این روش، نانوذرات اکسید آلومینیم با مونومرهای آلی مخلوط می‌شوند، در حضور یا عدم حضور یک حلال، و سپس مونومرها پلیمریزاسیون می‌شوند. در طی این فرآیند، گروه‌های عاملدار قطبی روی سطح نانوذرات نه تنها رادیکال‌های آغازگر، کاتیون‌ها و یا آنیون‌ها را برای آغاز پلیمریزاسیون مونومرها روی سطح آن‌ها ایجاد می‌کنند، بلکه با پیوندهای کووالانسی با زنجیرهای پلیمری نیز ارتباط برقرار می‌کنند [۲۷].

حذف ماده رنگزای آمارات<sup>۱</sup> سمی توسط کامپوزیت پلی استارین تقویت شده با آلومینا (ARP) به عنوان تابعی از زمان تماس، pH، غلظت اولیه ماده رنگزا و دما مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که جذب کاملاً به pH و دمای محلول ماده رنگزا بستگی دارد. بهترین نتیجه با بیشینه حذف در pH = ۲ بدست آمد. از مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ<sup>۲</sup>، تمکین<sup>۳</sup> و دوبنین-رادوشکوویچ<sup>۴</sup> برای توصیف داده‌های تعادل جذب استفاده شد و بهترین تفسیر برای داده‌های تجربی توسط مدل دوبنین-رادوشکوویچ پیش‌بینی گردید. مطالعات سینتیکی نشان داد که جذب ماده رنگزا با مدل جنبشی شبه مرتبه دوم به خوبی قابل انطباق است. محاسبات ترمودینامیک نشان داد که واکنش گرماگیر است و با افزایش درجه حرارت میزان حذف ماده رنگزا روند صعودی دارد. تأثیر زمان تماس بر میزان جذب آمارات بر ARP در شکل ۱۷ نشان داده شده است. جذب با گذشت زمان افزایش می‌یابد و تعادل در ۱۲۰ دقیقه حاصل می‌شود. ماهیت فرآیند جذب به خصوصیات فیزیکی یا شیمیایی جاذب و همچنین به شرایط سیستم بستگی دارد. به منظور یافتن سازوکار و مراحل کنترل‌کننده میزان احتمالی در روند جذب، از رابطه شبه مرتبه اول و رابطه شبه مرتبه دوم و مدل‌های سینتیک الویج<sup>۵</sup> استفاده شد [۳۰]. مدل سینتیکی معادله شبه مرتبه اول به صورت (رابطه ۲) می‌باشد.

<sup>1</sup> Amaranth

<sup>2</sup> Freundlich

<sup>3</sup> Temkin

<sup>4</sup> Dubinin-Radushkevitch (D-R)

<sup>5</sup> Elovich

محدودیت‌های زیادی برای آن‌ها در مقایسه با پلیمرهای طبیعی مانند نشاسته، سلولز، لیگنین، و کیتوسان می‌شود. امروزه کیتوسان به عنوان یک منبع پلی ساکارید ارزان‌ده مورد توجه قرار گرفته‌است. کامپوزیت‌های پلیمری کیتوسان آلومینا<sup>۱</sup> (CA) با استفاده از طریق پخش کردن ذرات آلومینا در بستر پلیمری کیتوسان تهیه می‌شوند [۳۳]. فعالیت ضدباکتریایی کیتوسان تابع وزن مولکولی، pH، میزان حلالیت در آب و درجه پلیمری شدن است. در حلالیت‌های کم و pH‌های بیشتر از ۶/۵ کیتوسان خواص ضد میکروبی خود را نشان می‌دهد [۳۴].

ژانگ<sup>۲</sup> و همکارانش [۳۵] از نانوکامپوزیت کیتوسان-آلومینیم برای حذف ماده رنگزا آزو متیل نارنجی<sup>۳</sup> (MO) از محیط آبی استفاده کردند. طیف زیر قرمز تبدیل فوریه نشان داد که کیتوسان به خوبی بر روی آلومینا بارگزاری شده است. در این مطالعه اثرات pH، میزان جاذب، غلظت اولیه، زمان و دما مورد بررسی قرار گرفت و داده‌های تجربی با استفاده از ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ بررسی شدند. نتایج به دست آمده از این مطالعه نشان داد که نانوکامپوزیت کیتوسان-آلومینیم می‌تواند یک جاذب جایگزین مناسب برای حذف MO از محلول آبی باشد. درصد حذف ماده رنگزا MO از ۵۶/۳۳ به ۹۹/۳۴ با افزایش مقدار جاذب از ۱ تا ۱۲ گرم بر لیتر افزایش یافت. این افزایش ظرفیت جاذب به دلیل افزایش گرادیان غلظت بین غلظت MO در محلول و غلظت MO در سطح نانوکامپوزیت کیتوسان-آلومینیم می‌باشد. همچنین افزایش pH باعث کاهش بازده حذف شد که ناشی از اثر یونی می‌باشد. افزایش غلظت ماده رنگزا اولیه باعث تعامل بین MO و نانوکامپوزیت کیتوسان-آلومینیم می‌شود که منجر به کاهش درصد حذف MO می‌شود. درصد حذف ماده رنگزا با زمان تا ۹۰ دقیقه افزایش می‌یابد و تقریباً ثابت می‌ماند. همچنین افزایش درجه حرارت اثر منفی بر درصد حذف ماده رنگزا را نشان می‌دهد زیرا فرآیند گرمازا می‌باشد.

در فرآیندهای جذب سطحی عوامل انرژی آزاد ( $\Delta G_0$ )، آنتالپی ( $\Delta H_0$ ) و انتروپی ( $\Delta S_0$ ) از رابطه‌های ۵ تا ۸ به دست می‌آید.

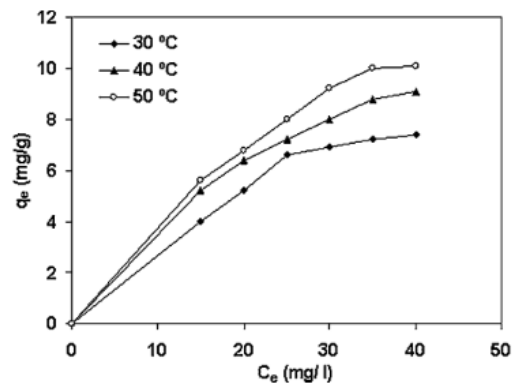
$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad (5)$$

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_c \quad (6)$$

$$K_c = \frac{C_{Ac}}{C_e} \quad (7)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S_0}{R} - \frac{\Delta H_0}{RT} \quad (8)$$

$\Delta G_0$ ،  $\Delta H_0$  و  $\Delta S_0$  تغییرات در انرژی آزاد گیبس ( $\text{kJmol}^{-1}$ )، آنتالپی ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) و انتروپی ( $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) می‌باشند.  $K_c$ ،  $C_e$ ،  $C_{Ac}$  و  $R$  به ترتیب ثابت تعادل، مقدار متیل نارنجی جذب شده از محلول بر روی جاذب در تعادل ( $\text{mgL}^{-1}$ )، غلظت تعادلی ماده رنگزا در محلول ( $\text{mgL}^{-1}$ )، ثابت گاز ( $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) و دمای مطلق (K) می‌باشند. مقادیر  $\Delta H_0$



شکل ۱۸- ایزوترم‌های جذب برای جذب آمارانت بر ARP در دماهای مختلف [۳۰].

در مطالعه دیگری نانوکامپوزیت گاما آلومینا- پلی آنیلین به روش اکسایش شیمیایی سنتز شد و از آن برای حذف سه ماده رنگزا راکتیو قرمز ۱۹۴ (RR-194)، اسید آبی ۶۲ (AB-62) و آبی مستقیم ۱۹۹ (DB-199) در محلول‌های آبی استفاده شد. در کنار بررسی عوامل ترمودینامیکی، سینتیکی و ایزوترم‌های جذب به اثر pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه ماده رنگزا در بازدهی جاذب پرداخته شد. نتایج آزمایش نشان داد که شرایط بهینه جذب برای کلیه مواد رنگزا در pH=۲ اتفاق افتاده است و مقدار جاذب ۰/۰۶، ۰/۰۵ و ۰/۰۵ گرم و زمان تماس ۲۰، ۲۰ و ۱۰ دقیقه برای RR-194، AB-62 و DB-199 به ترتیب به دست آمد. برای دو ماده رنگزا RR-194 و AB-62 ایزوترم جذب لانگمویر و برای ماده رنگزا DB-199 ایزوترم جذب فروندلیچ بهترین تطابق را نشان دادند. این نانو کامپوزیت قابلیت بازیابی قابل توجهی دارد طوری که بعد از ۳ بار بازیابی درصد حذف هر سه ماده رنگزا توسط آن تنها ۱۰ درصد کاهش می‌یابد [۳۱].

#### ۴-۶- نانوجاذب کامپوزیت آلومینا-کیتوسان

استفاده از زیست پلیمرها به دلیل تجزیه پذیری زیستی و کم هزینه بودن، برای حذف فلزات سنگین از آب و مواد آلی نظیر مواد رنگزا مورد توجه واقع شده است. کیتین و کیتوسان به عنوان فراوان‌ترین آمینو پلی ساکاریدها در طبیعت، دارای خصوصیتی از جمله زیست تخریب پذیر، سمیت پایین، سازگاری زیستی بالا و خواص ضد میکروبی قابل قبول هستند. کیتوسان به دلیل ماهیت پلی کاتیونی می‌تواند به عنوان یک عامل لخته کننده عمل کند و همچنین می‌تواند یون‌های مواد آلی را به دام اندازد، با این حال، در مشتقات کیتوسان، عوامل متقابل، مانند گلوٹاراتالدئید، اتیلن گلیکول دی گلیسیدیل اتر و اپی کلروهیدرین می‌توانند کارایی جذب کیتوسان را کاهش دهند، اما قرار دادن گروه‌های عاملی، یک روش موثر برای افزایش ظرفیت جذب کیتوسان می‌باشد. سطوح کیتوسان و مشتقات آن را می‌توان به راحتی از طریق پیوند دادن گروه‌های عاملی جدید به عنوان جاذب برای حذف مواد رنگزا به کار برد [۳۲].

به دلیل ارزان قیمت بودن و منابع فراوان، آلومینا به متداول‌ترین پرکننده پلیمری تبدیل شده است. بیشتر پلیمرها مواد سنتزی هستند و ناسازگاری زیست محیطی و عدم زیست تخریب پذیر بودنشان باعث ایجاد

<sup>1</sup> Chitosan/Alumina Composite

<sup>2</sup> Zhang

<sup>3</sup> Methyl orange

## مقاله

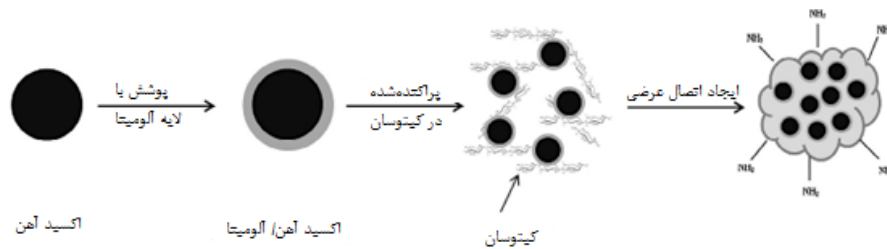
حساس هستند و ممکن است فرآیند جداسازی مغناطیسی با مشکلاتی همراه شود از یک لایه پوششی خنثی برای هسته آهنی استفاده می‌شود که می‌تواند نانوذرات آلومینا باشد [۳۶]. همان‌طور که در شکل ۱۹ مشاهده می‌شود، هسته مغناطیسی توسط نانوذرات آلومینا پوشیده شده است که با داشتن هدایت حرارتی و سختی بالا منجر به بالا رفتن مقاومت شیمیایی نانوکامپوزیت شده و از اکسید شدن آن جلوگیری می‌کند. در مرحله بعد کیتوسان در اسید استیک حل می‌شود و نانوکامپوزیت اکسید آهن-آلومینا با استفاده از امواج فراصوت در محلول کیتوسان پخش می‌شود. وقتی که ژل قهوه‌ای رنگ تشکیل شد به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک می‌شود. سپس محصول چند بار با محلول اسید استیک و آب خالص شسته می‌شود. پودر به دست آمده دوباره به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  خشک می‌شود. در شکل ۲۰ نانوذرات مغناطیسی به شکل کروی با قطر  $50$  نانومتر دیده می‌شوند.

و  $\Delta S_0$  از شیب و عرض از مبدا نمودار  $\ln K_c$  در مقابل  $1/T$  به دست می‌آید. مقادیر ترمودینامیکی در جدول ۳ نشان داده شده است. مقدار منفی  $\Delta G_0$  نشان می‌دهد که جذب سطحی ماده رنگزا یک فرآیند ناگهانی گرمازا می‌باشد. مقادیر  $\Delta H_0$  طبیعت گرمازا جذب سطحی را پیشنهاد می‌دهد و  $\Delta S_0$  تصادفی بودن سطح بین کامپوزیت و محلول در طی جذب سطحی را توصیف می‌کند [۳۵].

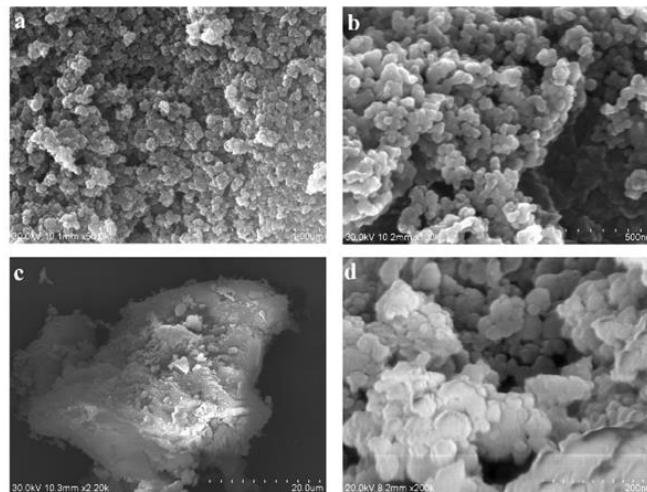
کیتوسان در مقایسه با کربن فعال جاذب ارزان تری است و به دلیل داشتن گروه‌های عاملی آمینو و هیدروکسیل پتانسیل جذب بالایی برای آلاینده‌ها در آب‌های آلوده دارد. اما جداسازی کیتوسان بعد از فرآیند جذب به روش‌های متداول صاف کردن و ته‌نشینی ممکن است منجر به گرفتن صافی، از دست رفتن جاذب و یا مشکلات زیست‌محیطی گردد. به همین دلیل از ترکیب کیتوسان با مواد مغناطیسی برای جداسازی استفاده می‌شود. از آنجا که اکسیدهای آهن نسبت به محیط‌های اسیدی

جدول ۳- مقادیر ترمودینامیکی برای جذب سطحی متیل نارنجی بر روی کامپوزیت آلومینا/کیتوسان [۳۵].

$\Delta G^{\circ} (\text{kJmol}^{-1})$				$\Delta S^{\circ} (\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1})$	$\Delta H^{\circ} (\text{kJmol}^{-1})$	غلظت ماده رنگزا متیل نارنجی اولیه ( $\text{mg l}^{-1}$ )
$50^{\circ}\text{C}$	$45^{\circ}\text{C}$	$35^{\circ}\text{C}$	$25^{\circ}\text{C}$			
-۹/۰۰۴	-۱۰/۳۹۲	-۱۱/۷۷۹	-۱۳/۱۶۶	-۱۳۸/۷۲۹	-۵۴/۵۲۸	۵۰
-۷/۶۱۰	-۸/۹۸۳	-۱۰/۳۵۶	-۱۱/۷۳۰	-۱۳۷/۳۲۹	-۵۲/۶۷۵	۱۰۰
-۶/۴۸۸	-۷/۰۵۳	-۷/۶۱۷	-۸/۱۸۲	-۵۶/۴۵۰	-۲۵/۰۱۳	۲۰۰
-۴/۶۱۹	-۵/۱۹۰	-۵/۷۶۲	-۶/۳۳۳	-۵۷/۱۴۳	-۲۳/۳۷۰	۳۰۰
-۳/۵۰۴	-۳/۷۱۹	-۳/۹۳۳	-۴/۱۴۸	-۲۱/۵۸۷	-۱۰/۵۴۰	۴۰۰



شکل ۱۹- الگوی سنتز نانوجاذب کامپوزیت اکسید آهن-آلومینا-کیتوسان [۳۶].



شکل ۲۰- تصاویر SEM (a) نانوذرات اکسید آهن، (b) آلومینا-اکسید آهن و (c, d) نانوجاذب کامپوزیتی آلومینا-اکسید آهن-کیتوسان [۳۶].



به علت پروتون‌دار شدن گروه‌های عاملی در نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان-آلومینا باشد. وقتی  $pH=2$  است، مولکول‌های ماده رنگزا پروتون‌دار شده و در اثر دفع الکترواستاتیک بین مولکول‌های پروتون‌دار شده ماده رنگزا و مکان‌های فعال نانوجاذب موجب کاهش درصد حذف آن در این  $pH$  می‌شود. اما در  $pH$  محدوده ۴-۱۰ به علت حضور بسیار مکان‌های فعال در نانوجاذب، درصد حذف ماده رنگزا ثابت شده است. کاهش جذب ماده رنگزا در  $pH$  برابر ۱۱ می‌تواند ناشی از رقابت یون‌های  $OH^-$  با آنیون‌های ماده رنگزا متیل نارنجی برای جذب در مکان‌های فعال نانوجاذب در محلول باشد. با توجه به حضور بسیاری از مکان‌های فعال در نانوجاذب، وجود یون  $OH^-$  در  $pH$  محدوده ۶-۱۰ نمی‌تواند درصد حذف رنگ را تحت تاثیر قرار دهد. بنابراین، جذب شدید در  $pH$  محدوده ۴-۱۰ اتفاق می‌افتد [۳۶]. در جدول ۴ انواع جاذب‌های کامپوزیت آلومینا با مواد رنگزا مختلف آورده شده است.

نانوذرات اکسید آهن-آلومینا به شکل کروی هسته-پوسته هستند. ذراتی که قطر بزرگ‌تری دارند به دلیل پوشش نانوالومینا است که به نانوذرات اکسید آهن داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود شکل نانوذرات کامپوزیتی کروی است [۳۶].

این نانو جاذب مغناطیسی کیتوسان-آلومینا برای حذف ماده رنگزا متیل نارنجی<sup>۱</sup> از محلول‌های آبی استفاده شد. یک عامل مهم در فرآیند جذب  $pH$  می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که با تغییر  $pH$  در محدوده ۴-۲، درصد حذف این ماده رنگزا از ۳۳ به ۹۶٪ افزایش یافته است. سپس، در  $pH$  محدوده ۴-۱۰، درصد حذف دارای روند خطی است و در نهایت در  $pH$  برابر ۱۱ کاهش می‌یابد. طبق مطالعات،  $pH$  بهینه اغلب در محدوده ۶-۳ گزارش شده است. در این مطالعه بیشینه حذف ماده رنگزا (نزدیک به ۹۷درصد) در  $pH$  محدوده ۴-۱۰ مشاهده شده است، که ممکن است

<sup>1</sup> Methyl Orange

جدول ۴- مقایسه انواع نانوجاذب‌های کامپوزیت آلومینا برای حذف ماده رنگزا.

مرجع	ایزوترم جذب	ظرفیت جاذب (mg/g)	ماده رنگزا	نوع جاذب
[۱۴]	لانگمویر	۹۳/۳	نارنجی جی	نانو آلومینا
[۸]	فروندلیچ	۴۴/۳۲	آزو قرمز ۱۹۶	آلومینا/MWCNT
[۸]	لانگمویر	۴۰/۶۵	آزو آبی ۱۹	آلومینا/MWCNT
[۱۸]	-	۱۴/۳۶۶۲	متیلن آبی	آلومینا/کربن فعال
[۲۰]	ردلیچ - پترسون	۱۱۵۲/۳۰	متیلن آبی	آلومینا /کربن فعال
[۲۰]	تمکین	۵۲۲/۸۱	آلیزارین قرمز S	آلومینا /کربن فعال
[۲۱]	لانگمویر	۷/۳۰	پرسیون قرمز	آلومینا/کربن فعال
[۲۳]	فروندلیچ	۴۹۸	کنگو قرمز	گاما آلومینا /اکسید آهن
[۲۴]	فروندلیچ	-	مواد رنگزای آنیونی	اکسید مخلوط آلومینا / سیلیس
[۳۷]	فروندلیچ	۳۵/۱۳	کنگو قرمز	آلومینا/اکسید کروم
[۲۶]	سیپس <sup>۲</sup>	۱۹۵۹	آزو	مغناطیسی آلومینا
[۳۰]	دوبین - رادوگوئیچ	-	آمارانت	آلومینا/پلی استایرن
[۳۱]	لانگمویر	۶۷/۱۹۵	قرمز راکتیو ۱۹۴	پلی آنیلین /گاما آلومینا
[۳۱]	لانگمویر	۱۷۷/۳۲	آبی اسیدی ۶۲	پلی آنیلین /گاما آلومینا
[۳۱]	فروندلیچ	۴۷۵/۳۲	آبی مستقیم ۱۹۹	پلی آنیلین /گاما آلومینا
[۳۵]	فروندلیچ	-	متیل نارنجی	کیتوسان آلومینا
[۳۶]	لانگمویر	۴۱۷	متیل نارنجی	مغناطیسی آلومینا - کیتوسان

<sup>2</sup> Sips

## ۵- نتیجه‌گیری

مطلوب با جاذب‌ها و داشتن پتانسیل بالای جذب، عملکرد بسیار موثر برای جذب آلاینده‌های مختلف دارد. با این وجود استفاده از نانوجاذب آلومینا به‌تنهایی هنوز هم به‌عنوان یک فرآیند نامطلوب با کاربرد محدود به‌دلیل سختی در جداسازی آن به‌شمار می‌رود که ممکن است منجر به تولید بالقوه آلودگی‌های ثانویه شود. در این راستا استفاده از نانوجاذب کامپوزیت آلومینا مغناطیسی به‌دلیل خواص بهبودیافته این هم‌افزایی و راحتی جمع‌آوری و جداسازی از محلول‌های آبی با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی در مرحله پس از جذب پیشنهاد می‌شود. نانوذرات آلومینا چون دارای مساحت ویژه بالا هستند و انرژی بیشتری دارند، تمایل به تجمع برای رساندن به کم‌ترین انرژی سطوح دارند. برای مقابله با چنین مسائلی، توسعه پوشش مناسب سطح به‌منظور کاهش تجمع نانوذرات مورد نیاز می‌باشد. دو روش اصلاح شیمیایی سطح و روش پیوند پلیمرهای سنتز شده روی سطح نانوذرات آلومینا برای اصلاح سطح آلومینا در نظر گرفته می‌شود. کامپوزیت‌های پلیمری آلومینا با استفاده از کیتوسان از طریق پخش کردن ذرات آلومینا در بستر پلیمری کیتوسان تهیه می‌شوند. برای افزایش قدرت جذب کیتوسان می‌بایست ظرفیت جذب آن را با استفاده از عامل دار کردن کیتوسان افزایش داد.

## تشکر و قدردانی

نویسنده از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه علم و صنعت ایران برای انجام این مطالعه سپاسگزاری می‌نماید.

نانوجاذب‌های کامپوزیت آلومینا- نانولوله‌های کربنی، کربن مزومتخلخل، اکسیدهای فلزی، پلیمر، کیتوسان و مغناطیسی می‌توانند به‌طور موثری برای حذف آلاینده‌های مختلف نظیر مواد رنگزا و ترکیبات آلی مورد استفاده قرار بگیرند. نانوجاذب‌های کامپوزیت آلومینا ظرفیت جذب بیشتری نسبت به نانوجاذب‌های آلومینا دارند. به‌طور کلی با توجه به اینکه نانوجاذب‌های کامپوزیت آلومینا را می‌توان از روش‌های ساده و کم‌هزینه و با استفاده از مواد خام و پیش‌ماده‌های ارزان و قابل دسترسی سنتز کرد، و اینکه این نانوجاذب‌ها ظرفیت جذب فوق‌العاده‌ای را برای طیف وسیعی از آلاینده‌های زیست‌محیطی نشان می‌دهند، می‌توان از آن‌ها به‌عنوان نانوجاذب‌های مناسب برای حذف مواد رنگزا نام برد. کاربرد آلومینا به‌دلیل کم بودن چقرمگی و شکستگی محدودیت آفرین است و به‌تنهایی ظرفیت جذب پایینی دارد. لذا نانولوله‌های کربنی به‌طور گسترده‌ای برای تقویت و افزایش سختی شکست آلومینا استفاده شده است. نانوکامپوزیت آلومینا-کربن فعال ترکیبی از تخلخل و سطح ویژه بالای کربن فعال با جذب بالا و طبیعت بی‌اثر ذاتی آلومینا است و به‌صورت یک جاذب مؤثر برای حذف مواد رنگزا می‌باشد. کامپوزیت‌های زمینه فلزی از ادغام دو یا چند ماده با خواص سازگار با یکدیگر تشکیل می‌شوند که مزایای هر دو فاز زمینه فلزی و تقویت‌کننده را دارند. از آنجا که نانو جاذب آلومینا به‌تنهایی سرعت جذب پایینی دارد و کارایی آن در محدوده pH زیر ۷ است، برای غلبه بر چنین محدودیت‌هایی از افزودن اکسید فلزات قلیایی به‌منظور بهبود بازده حذف استفاده می‌شود. در میان نانوذرات فلزی گاما آلومینا به‌عنوان یک جاذب امیدبخش ضمن تعامل

## ۶- مراجع

۱. ف. اوشنی، ع. الهوردی، "غشاهای سرامیکی و کاربرد آن در تصفیه پساب‌های حاوی مواد رنگزا"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۸، ۳، ۱۳۹۷.
۲. Z. Carmen, and S. Daniel, "Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview", Organic pollutants ten years after the stockholm convention - environmental and analytical update, In techopen, 2012.
۳. A. R. Prany, D. Monal, S. Sonali, Alumina-carbon composite as an effective adsorbent for removal of Methylene Blue and Alizarin Red-s from aqueous solution, Indian J. Chem. Technol. 20, 15-20, 2013.
۴. ا. سهولی، ف. شه‌دوست فرد، ف. نظریان، "ارزیابی کارایی مهمترین روش‌های حذف مواد رنگزا"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۸، ۴، ۱۳۹۷.
۵. T. Sasaki, A. Iizuka, M. Watanabe, T. Hongo, A. Yamasaki, "Preparation and performance of arsenate (V) adsorbents derived from concrete wastes", Waste Manag. 34, 1829-1835, 2014.
۶. K. Mostafa, L. Sophie, D. Kamran, "Nanoadsorbents: Classification, Preparation, and Applications (with Emphasis on Aqueous Media)", Chem. Rev. 113, 7728-7768, 2013.
7. C. Baudín, "Processing of alumina and corresponding composites", Comprehensive Hard Materials, Vol. 2. Ceramics, Amsterdam, Elsevier Ltd 31-72, 2014.
8. M. Malakootiana, H. Jafari, "Evaluating the efficacy of alumina/ carbonnanotube hybrid adsorbents in removing AzoReactive Red 198 and Blue 19 dyes from aqueous solutions", Process. Saf. Environ, 96, 125-137, 2015.
9. A. Pertti, "Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics", Technical research centre of finland, VTT Tiedotteita, 1996.
10. D. Karen, "Material review: alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)", European Union J. 6, 109-114, 2010.
۱۱. S. Nurudeen, S. A. Abdulkarim, A. H. Al Muhtaseb, D. Mohammed Saidu, Baba M.W, A. S. Jamal, "Synthesis, characterization and adsorption study of nano-sized activated alumina synthesized from kaolin using novel method", Powder Technol. 280, 266-272, 2015.
12. M. Lucy Camacho, A. Torres, D. Saha, S. Deng, "Adsorption equilibrium and kinetics of fluoride on sol-gel-derived activated alumina adsorbents", J. Colloid Interface Sci. 349, 370-313, 2010.
13. W. Wei, W. Zhijian, C. Wan, Z. Mingming, Z. Dongke, "Synthesis of mesoporous alumina with tunable structural properties", Microporous Mesoporous Mater. 217, 12-20,

- a novel magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid composite using electrode-alternation technique for the removal of an azo dye", *Appl. Surf. Sci.* 423, 383-393, **2017**.
27. S. Mallakpour, E. Khadem, "Recent development in the synthesis of polymer nanocomposites based on nano-alumina", *Prog. Polym.* 51, 74-93, **2015**.
  28. L. Truong, Å. Larsen, B. Holme, S. Diplas, FK. Hansen, J. Roots, S. Jørgensen, "Dispersibility of silane-functionalized alumina nanoparticles in syndiotactic polypropylene", *Surf. Interface Anal.* 42, 1046-1049, **2010**.
  29. G. Kickelbick, "Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale", *Prog. Polym. Sci.* 28, 83-89, **2003**.
  30. R. Ahmad, R. Kumar, "Adsorption of amaranth dye onto alumina reinforced polystyrene, clean – soil, air", *Water.* 39, 74–82, **2011**.
  31. H. Javadian, M. Torabi Angaji, M. Naushad, "Synthesis and characterization of polyaniline/g-alumina nanocomposite: A comparative study for the adsorption of three different anionic dyes", *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 3890-3900, **2014**.
  32. L. Enli, Zh. Xudong, X. Xuechao, Zh. Fusheng, L. Enxiu, W. Yuanyuan, "Preparation of diethylenetriamine-modified magnetic chitosan nanoparticles for adsorption of rare-earth metal ions", *New J. Chem.* 41, 7739-7750, **2017**.
  ۳۳. V. Natrayasamy, S. Meenakshi, "Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite", *J. Hazard. Mater.* 178, 226-232, **2010**.
  34. Z. Siamak, Z. Mahmoud, D. Farshad, A. Hasan, "As(III) adsorption and antimicrobial properties of Cu–chitosan/alumina nanocomposite", *Chem. Eng. J.* 273, 610-621, **2015**.
  35. J. Zhang, Q. Zhou, L. Ou, "Kinetic, isotherm, and thermodynamic Studies of the adsorption of methyl Orange from aqueous solution by chitosan/alumina composite", *J. Chem. Eng. Data*, 57, 412–419, **2012**.
  36. T. Bahareh, A. Ali, L. Manu, S. Mika, "Preparation and characterization of a novel chitosan/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption", *Chem. Eng. J.* 259, 1–10, **2015**.
  37. M. M. Ibrahim, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as adsorbent: Physicochemical properties and adsorption behaviors towards removal of Congo red dye from water, *J. Environ. Chem. Eng.* Doi: 10.1016/j.jece.2018.102848, **2018**.
  - 2015.
  14. B. Sushmita, D. Shikha, K. G. Ravindra, M. C. Chattopadhyaya, "Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions", *Arabian J. Chem.* 12, Doi: 10.1016/j.arabjc.2016.12.016, **2017**.
  15. "BE-202 Alumina Composite Adsorbent", <http://activealumina.com/2-2-alumina-based-adsorbent.html>.
  16. L. Lei, L. Junfeng, Y. Xingzhong, "Facile synthesis of alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes for simultaneous adsorption of cadmium ion and trichloroethylene", *Chem. Eng. J.* 373, 101–110, **2015**.
  17. K. Gupta, Sh. Agarwal, A. Saleh, "Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal", *J. Hazard. Mater.* 185, 17–23, **2011**.
  18. T. A. Saleh, V. K. Gupta, Characterization of the chemical bonding between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nanotube in MWCNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite, *Curr. Nanosci.* 8, 739-743, **2012**.
  19. P. Loekitowati Hariani, F. Muryati, "Synthesis alumina-activated carbon composite using sol-gel method as adsorption for methylene blue Dye", *J. Phys.* DOI: 10.1088/1742-6596/1095/1/012026, **2018**.
  20. A. R. Prany, D. Monal, S. Sonali, "Alumina-carbon composite as an effective adsorbent for removal of Methylene Blue and Alizarin Red-s from aqueous solution", *Indian J. Chem. Technol.* 20, 15-20, **2013**.
  21. P. L. Hariani, F. Zulfikar, "Alumina-Activated Carbon Composite as Adsorbent for Adsorption of Procion Red Dye from Wastewater Songket Industry", *J. Pure App. Chem. Res.* 4, 25-33, **2015**.
  22. S. H. Jin, S. Liang, J. S. Wey, "Synthesis of hierarchically structured metal oxides and their application in heavy metal Ion removal", *Adv. Mater.* 20, 2977–2982, **2008**.
  23. A. Mahapatra, B. G. Mishra, G. Hotan, "Adsorptive removal of Congo red dye from wastewater by mixed iron oxide–alumina nanocomposites", *Ceram. Int.* 39, 5443–5451, **2013**.
  24. M. Wawrzkiwicz, M. Wi sniewska, A. Wołowicz, V. M. Gun'ko, V. I. Zarko, "Mixed silica-alumina oxide as sorbent for dyes and metal ions removal from aqueous solutions and wastewaters", *Microporous Mesoporous Mater.* 250, 128-141, **2017**.
  25. A. Ngomsik, A. Bee, M. Draye, G. Cote, V. Cabuilb, "Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review", *CR Chim.* 8, 963–970, **2005**.
  26. W. J. Kyung, H. Ch Brian, H. A. Kyu, H. L. Sang, "Synthesis of