

تأثیر تلفیق میدان مغناطیسی و پاشش الکتریکی بر جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی در ذرات جاذب کامپوزیتی هسته-پوسته آلزینات و جذب متیلن‌بلو

یاسین مویدفرد^۱، عبدالرضا صمیمی^۲، حامد خسروی^{۳*} و راضیه بیگمادی^۴

- ۱- نانوفناوری، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان
- ۲- مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان
- ۳- مرکز نوآوری فناوری غشایی (ICMT)، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان
- ۴- مهندسی مواد، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان
- ۵- مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه اردکان، اردکان

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۴/۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۵/۲۹)

چکیده: در تحقیق حاضر، اثرات میدان مغناطیسی و پاشش الکتریکی بر جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی پایدارشده با عامل سطحی کربوکسیل در زمینه جاذب آلزینات-نانولوله‌های کربنی و همچنین بر جذب متیلن‌بلو مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های جاذب و عملکرد آن‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و طیف‌سنج مرئی-فرابنفش بررسی شدند. تصاویر میکروسکوپی نشان داد که به واسطه دو ساعت قرارگرفتن کلونید آلزینات-نانولوله‌های کربنی در میدان مغناطیسی، با متوسط قدرت ۳۱۸ میلی‌تسلا، نانولوله‌ها به‌طور قابل توجهی در زمینه پلیمری جهت‌گیری پیدا کردند. این در حالی است که پاشش قطرات کلونیدی تحت میدان الکتریکی تأثیر ناچیزی در همراستاسازی آن‌ها داشته و اساساً منجر به ریزسازی قطرات و افزایش نسبت سطح به حجم ذرات شده است. با تلفیق میدان‌های مغناطیسی و الکتریکی در حضور نانولوله‌ها، به میزان ۹۲/۲ درصد جذب متیلن‌بلو، در مقایسه با حالت صرفاً پاشش الکتریکی (۷۱ درصد) و صرفاً پاشش الکتریکی بدون حضور نانولوله‌ها (۵۹ درصد) به‌دست آمد. این تحقیق نشان داد که جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی تحت میدان‌های مغناطیسی و الکتریکی در افزایش راندمان جذب آلاینده‌های زیست محیطی مؤثر بوده و می‌تواند منجر به تولید جاذب‌های اقتصادی‌تر شود.

واژه‌های کلیدی: آلزینات، نانولوله‌های کربنی، متیلن‌بلو، جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی، جذب سطحی.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hkhosravi@eng.usb.ac.ir

Effect of Magnetic Field and Electrospray Combination on the Orientation of Carbon Nanotubes in Alginate Core-Shell Composite Adsorbent and Methylene Blue Adsorption

Y. Moayedfard¹, A.R. Samimi^{2,3}, H. Khosravi^{4*} and R. Beigmoradi^{3,5}

- 1- Department of Nanotechnology, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
 2- Department of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
 3- Innovation Center of Membrane Technology (ICMT), University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
 4- Department of Materials Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
 5- Department of Chemical Engineering, University of Ardakan, Ardakan, Iran

ABSTRACT

In the present study, the effect of magnetic field and electrospray on the orientation of carbon nanotubes (CNT), stabilized with COOH, in the obtained alginate/CNT adsorbent's matrix, as well as the adsorption of methylene blue, were investigated. FE-SEM and UV-visible spectroscopy were used to determine the characteristics and performance of adsorbents. The images showed that the CNTs were significantly oriented in the polymer matrix by placing alginate-CNTs colloid in a magnetic field with an average strength of 318 mT for 2 h. While the spraying of colloidal droplets under the electric field had a negligible effect on the alignment of CNTs, it led to the size reduction of the droplets and an increase in the specific surface area of particles. By combining magnetic and electric fields in the presence of CNT, 92.2% of the methylene blue adsorption was obtained, which was higher than electrospray only (71%), and electrospray only without CNTs (59%). This research revealed that the orientation of carbon nanotubes under magnetic and electric fields was effective in increasing the adsorption efficiency of environmental pollutants and can lead to the production of more economical adsorbents.

Keywords: Alginate, Carbon nanotubes, Methylene blue, Orientation of carbon nanotubes, Surface adsorption.

۱- مقدمه

توسعه صنعتی، گسترش شهرنشینی و افزایش تولید محصولات کشاورزی نیاز به استفاده از منابع آبی مختلف، از جمله تصفیه و بازچرخانی آب‌های غیرمتعارف مانند فاضلاب شهری و صنعتی را مسلم کرده است. تصفیه فاضلاب علاوه بر بازگرداندن آب به چرخه مصرف، می‌تواند از آلودگی محیط زیست نیز جلوگیری کند. در سال‌های اخیر، از میان فرایندهای مرسوم، جذب سطحی توسط جاذب‌های متخلخل جامد، به‌عنوان یکی از قوی‌ترین روش‌ها برای حذف آلاینده‌ها مورد توجه قرار گرفته است (۱-۴). در این راستا، توسعه فناوری نانو و ساخت نانوکامپوزیت‌های جدید، تحول گسترده‌ای در ساخت و بهبود عملکرد جاذب‌های فوق‌داشته است (۵-۸).

نانولوله‌های کربنی^۱ به علت خواص منحصر به فردی که دارند یکی از پرکاربردترین نانو ذرات شناخته شده حال حاضر

می‌باشند (۹ و ۱۰). این مواد به دلیل دارا بودن سطح ویژه بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی قوی، خواص الکترونیکی خواص مکانیکی عالی، علاوه بر کاربردهای متنوع، می‌توانند به‌عنوان یک ماده ایده‌آل در جاذب‌ها نیز مطرح باشند (۱۱ و ۱۲). استفاده از نانولوله‌های کربنی پراکنده و پایدار شده در ساختار پلیمری یا سرامیکی می‌تواند به‌عنوان یکی از روش‌های مؤثر برای جذب فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی در فاضلاب به‌شمار رود (۱۳ و ۱۴). با این وجود، نانوذرات در دسته ذرات ناهمسانگرد دسته‌بندی می‌شوند و یکی از چالش‌های پیش‌رو در استفاده از این مواد به نحوه چیدمان آن‌ها باز می‌گردد (۱۵ و ۱۶). به همین علت در سالیان اخیر، کاربرد نانولوله‌های کربنی در نانوکامپوزیت‌ها از صرف روش‌های سنتز، خالص‌سازی و اصلاح سطح به مرتب‌سازی، چیدمان و کنترل جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی در ساختارهای مختلف تغییر پیدا کرده است

کرده‌اند، با این وجود، سوالات زیادی در مورد قابلیت این روش در مواد و کاربردهای مختلف، خصوصاً به‌عنوان جاذب کامپوزیتی مطرح است (۲۶، ۳۰، ۳۲ و ۳۴). بنابراین، بررسی‌های دقیق‌تری باید در مورد همترازی نانولوله‌های کربنی در یک ساختار پلیمری تحت میدان مغناطیسی و کاربردهای آن‌ها مانند جذب فلزات سنگین یا آلاینده‌های آلی از پساب‌ها به عمل آید. به نظر می‌رسد در صورت همتراز نمودن نانولوله‌های کربنی پراکنده در یک زمینه پلیمری، این روش بتواند به‌عنوان یک روش کارآمد و ارزان قابل اجرا باشد. با این وجود، براساس بررسی‌های به عمل آمده توسط نویسندگان این مقاله، تاکنون تحقیقات اساسی با تمرکز بر تلفیق میدان‌های مغناطیسی و الکتریکی، و با هدف تراز کردن نانولوله‌های پراکنده در ذرات پلیمری و همچنین استفاده از دانه‌های کامپوزیت ساخته شده برای حذف آلاینده‌های رنگی آلی از محلول‌های آبی^۳، به عمل نیامده است. در این تحقیق، مجموعه‌ای از تجهیزات آزمایشگاهی شامل سیستم تلفیق یافته میدان مغناطیسی/پاشش الکتریکی، با هدف جهت‌دهی و ریزسازی نانولوله‌های پراکنده در دانه‌های جاذب متخلخل کلسیم آلزینات^۴ - نانولوله‌های کربنی، استفاده شده است. عملیات جذب با دانه‌های فوق به‌منظور بررسی اثرات میدان‌های مغناطیسی و الکتریکی بر جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی و در ادامه میزان حذف متیلن‌بلو^۵ از یک محلول آبی براساس طیف‌سنجی فرابنفش و مرئی صورت گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد مورد استفاده

پلیمر سدیم آلزینات از محصولات شرکت سیگما آلدریچ، متیلن بلو به‌عنوان یک آلاینده رنگی کاتیونی، و پودر کلرید کلسیم برای تهیه محلول آن و به‌منظور تبدیل قطرات سدیم آلزینات به ژل آلزینات کلسیم همگی از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. از آب دوبار تقطیر نیز به‌عنوان حلال برای ساخت تمام محلول‌ها استفاده شد. نانولوله‌های کربنی چندجداره اصلاح شده با مواد فعال سطحی مختلف و با مشخصات مندرج در جدول (۱)، از

(۱۹-۱۷). بدین منظور، روش‌های شیمیایی، الکتریکی، مکانیکی و مغناطیسی متنوعی برای تراز و جهت‌دهی نانولوله‌های کربنی در یک زمینه پلیمری توسعه یافته‌اند (۲۰ و ۲۱).

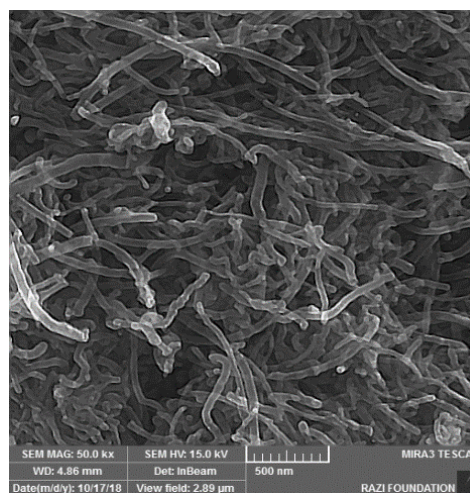
در روش‌های مکانیکی، به واسطه اعمال نیروهای برشی روی نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی، موقعیت و آرایش آن‌ها را می‌توان کنترل نمود. با این حال و با وجود سادگی، اثربخشی پراکندگی و همراستا نمودن یکنواخت نانولوله‌های کربنی در محیط‌های پلیمری و یا سرامیکی به روش مکانیکی بسیار کمتر از سایر روش‌ها است (۲۲). در روش‌های شیمیایی، از آرایش متراکم نانولوله‌های کربنی در تراز عمودی که اصطلاحاً جنگل‌های نانولوله نامیده می‌شود، استفاده می‌شود. بدین منظور، پایداری جنگل نانولوله‌های جهت‌دار با استفاده از مرطوب‌سازی ناشی از مویبندی در گرماسخت‌آه‌های اصلاح نشده یا برخی اپوکسی‌ها امکان‌پذیر می‌شود (۲۳). جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی تحت میدان الکتریکی با توجه به پدیده‌های الکتروفورز و دی‌الکتروفورز گزارش شده است. نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص الکتریکی مانند ساختارهای لوله‌ای متقارن، می‌توانند تحت میدان الکتریکی قوی در ساختارهایی به‌صورت موازی تراز شوند (۲۴ و ۲۵). این روش می‌تواند نانولوله‌های کربنی را در بسترهای پلیمری با گرانشی پایین جهت‌دهی کند، اما اعمال میدان الکتریکی بالا امکان استفاده از آن در مقیاس بزرگ را محدود می‌کند (۲۸-۲۶).

برخی تحقیقات تئوری و تجربی نشان داده است که نانولوله‌های کربنی در راستای محور طولی خود پارامغناطیس بوده و می‌توانند به موازات میدان مغناطیسی محیط خود تراز شوند (۲۹-۳۱). در این ارتباط، حساسیت مغناطیسی نانولوله‌ها به‌شدت به جهت میدان مغناطیسی و دمای محیطی که در آن پراکنده شده‌اند بستگی دارد (۳۱). برای یک جهت‌گیری موفق تحت میدان مغناطیس مناسب، نانولوله‌ها باید بر انرژی حرارتی مؤثر بر حرکت براونی و مقاومت چرخشی در محلول پلیمری گرانشی غالب آیند (۳۱ و ۳۲). اگرچه تعدادی از تحقیقات، جهت‌گیری نانولوله‌ها را تحت میدان مغناطیسی گزارش

جدول ۱- مشخصات نانولوله‌های کربنی چندجداره دارای عوامل فعال سطحی مختلف

عامل سطحی	مقدار عامل سطحی (درصد وزنی)	قطر خارجی (نانومتر)	قطر داخلی (نانومتر)	طول (میکرومتر)	مساحت سطحی (مترمربع بر گرم)
کربوکسیل	۱/۲۳	۲۰-۴۵	۵-۱۰	۲۰-۳۰	۱۱۰
هیدروکسیل	۱/۷۶	۲۰-۳۰	۵-۱۰	۲۰-۳۰	۱۰۰
آمین	۰/۴۶	۷-۱۳	۲-۴	۵۰-۶۰	۲۳۳

نانولوله‌های کلوخه شده احتمالی جدا شوند. سرآبه مجدداً به مدت ۲۰ دقیقه جهت حصول سوسپانسیون نانولوله پایدار تحت امواج آلتراسونیک (فراصوت) قرار گرفته و سپس محلول ۱/۵ درصد وزنی سدیم آلزینات به محلول کلونیدی اخیر اضافه شد. محلول کلونیدی حاصل به مدت ۵ ساعت با استفاده از یک همزن مغناطیسی همزده و در نهایت، آزمایش تعیین نرخ ته‌نشینی بر روی نمونه‌های مختلف برای مدت زمان ۲۴ ساعت انجام شد تا نمونه پایدار بهینه مشخص شود. در نهایت، پایدارترین سوسپانسیون سدیم آلزینات- نانولوله‌های کربنی برای آزمایش‌های ژل‌سازی دانه‌های کامپوزیتی جاذب کلسیم آلزینات- نانولوله‌های کربنی کنار گذاشته شد.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپی الکترونی نانولوله‌های کربنی چندجداره اصلاح شده توسط ماده فعال سطحی کربوکسیل.

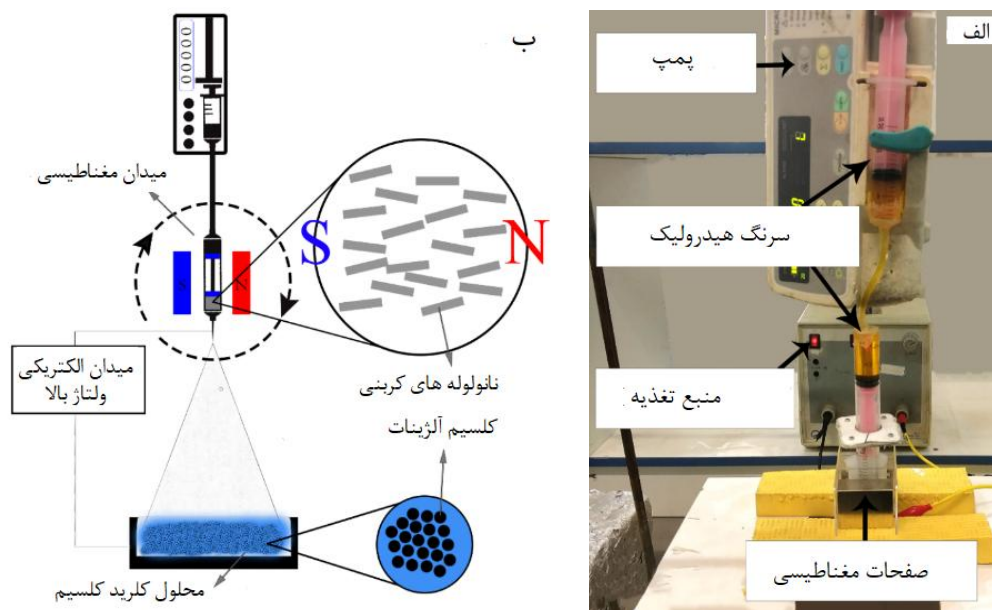
۲-۳- روش ترکیبی میدان مغناطیسی، پاشش الکتریکی و ژل‌سازی دانه‌های کامپوزیتی کلسیم آلزینات- نانولوله‌های کربنی

شکل (۲)، تصویر و طرح‌واره‌ای از مجموعه تجهیزات آزمایشگاهی ساخته شده در آزمایشگاه تحقیقات غشایی دانشگاه سیستان و بلوچستان را که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت، نشان می‌دهد. این مجموعه به ترتیب شامل یک پمپ سرنگی میکرواینفیوژن، دو سرنگ هیدرولیکی روغن، دو صفحه مغناطیسی نئودیمیم درجه ۴۲ N با ابعاد ۲۰ × ۴۰ × ۵۰ میلی‌متر مکعب برای ایجاد میدان مغناطیسی یکنواخت با قدرت ۳۱۸ میلی‌تسلا، منبع تغذیه الکتریکی صفر تا ۲۵ کیلوولت و اتصالات آن، نازل (۱۸ G) با قطر داخلی و خارجی ۰/۸۰ و ۱/۲۴ میلی‌متر و ظرف جمع‌کننده قطرات پاشش شده حاوی

شرکت یو اس نانومتریال آمریکا^۱ تهیه شدند. شکل (۱) تصویر میکروسکوپی الکترونی نانولوله‌های کربنی مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد.

۲-۲- آماده‌سازی محلول پلیمری سدیم آلزینات- نانولوله‌های کربنی

برای به دست آوردن پایدارترین سوسپانسیون سدیم آلزینات- نانولوله‌های کربنی، ابتدا ۰/۵ درصد وزنی نانولوله کربنی (محاسبه شده بر اساس وزن پلیمر سدیم آلزینات)، در آب دوبار تقطیر به مدت دو ساعت توسط دستگاه آلتراسونیک (۳۴ کیلوهرتز، کمپانی الما آلمان؛ Elma) پراکنده شدند. نمونه‌ها سپس تحت سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۴۵ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ (هتیچ آلمان؛ Hettich) قرار داده شده تا



شکل ۲- الف) تنظیم آزمایشی سیستم الکتروپاشش عمودی مرطوب و ب) طرحواره میدان‌های مغناطیس و الکتریکی.

جدول ۲- شرایط آزمایش‌ها و کد نمونه‌ها برای ساخت جاذب‌های کامپوزیتی

کد نمونه	حضور نانولوله کربنی در محلول سدیم آلزینات	میدان مغناطیسی قبل از پاشش	پاشش الکتریکی	پاشش مکانیکی
CA _{MS}	--	--	--	✓
CA _{ES}	--	--	✓	--
CA-CNT _{MS}	✓	--	--	✓
CA-CNT _{ES}	✓	--	✓	--
CA-CNT _{MS/M}	✓	✓	--	✓
CA-CNT _{ES/M}	✓	✓	✓	--

در یک سری از آزمایش‌ها، در غیاب میدان مغناطیسی جریان محلول کلونییدی سدیم آلزینات- نانولوله‌های کربنی با استفاده از پمپ سرنگی با دبی جریان ۵۰ میلی‌لیتر در ساعت به سر نازل هدایت شده و با استفاده از منبع تغذیه ولتاژ بالا جریان مستقیم میدان الکتریکی مورد نظر، با اتصال بار مثبت به نوک نازل و اتصال زمین به ظرف جمع‌کننده، به محلول در حال پاشش اعمال شد. همواره فاصله بین نوک نازل و سطح بالای جمع‌کننده^۷ در مقدار ۷/۵ سانتی‌متر تنظیم شده و ولتاژ جریان مستقیم در ۱۸ کیلوولت ثابت نگاه داشته شد تا شدت میدان الکتریکی معادل ۲/۴ ولت بر سانتی‌متر به دست آید. بدین

محلول کلرید کلسیم است. همان‌گونه که از شکل (۲) مشخص است، دو سرنگ برای جداسازی فرآیند هدایت محلول پلیمری از طریق دستگاه پمپ سرنگی (شامل سرنگ اول) به سرنگ تزریق (سرنگ دوم) استفاده شدند. سرنگ تزریق بدین منظور استفاده شده است که بتوان میدان مغناطیسی را در اطراف آن اعمال نمود. این سرنگ دارای یک پیستون هیدرولیکی بوده که به کمک روغن جابجا می‌شود. نرخ تزریق از سر نازل در این سرنگ ثابت می‌باشد و افزایش طول تأثیری بر روی آن ندارد. در جدول (۲) شرایط آزمایش‌های انجام شده و اصطلاحات اختصاری مرتبط آورده شده است.

دستگاه پركين المر (PerkinElmer)، بين اعداد موج ۴۰۰ تا cm^{-1} ۴۰۰۰، صورت گرفت. پراکنده‌گی نانولوله‌های کربنی در دانه‌های ژل با استفاده از میکروسکوپ نوری مدل الیمپیوس (Olympus) و دانه‌های خشک شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۹ تسکن (Tescan) ارزیابی شدند. برای تهیه نمونه‌ها و گرفتن تصاویر از سطح یا مقطع شکسته شده دانه‌ها، ابتدا جاذب‌های یخزده در نیتروژن مایع در خشک‌کن انجمادی خشک شدند. همچنین، جهت تعیین اندازه ذرات جاذب و توزیع آن از میکروسکوپ نوری و نرم‌افزار ImageJ استفاده شد.

غلظت متیلن بلو در محلول رنگی، طی مراحل جذب توسط جاذب کامپوزیتی با استفاده از طیف‌سنج مرئی-فرابنفش (T80/T80+ UV-Vis; PG Instruments Ltd.) مشخص شد. در تمامی آزمایش‌های جذب، محلول متیلن بلو با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شده و سپس به جاذب با نسبت حجمی ۳ (محلول) به ۱ (جاذب) اضافه شد. نمونه‌برداری برای تعیین غلظت متیلن بلو در محلول، در طی عملیات جذب، در بازه‌های زمانی معین صفر تا ۱۱۵۲۰ دقیقه تعیین انجام یافت. از آنالیز واریانس یک‌طرفه با آزمون تعقیبی توکی^{۱۰} برای تجزیه و تحلیل آماری جذب متیلن بلو بر روی جاذب‌های ساخته شده استفاده شد. در تمام آنالیزها p-value کمتر از ۰/۰۵ به‌عنوان تفاوت معنی‌دار در نظر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- طیف‌سنجی FTIR پودرهای نانولوله‌های کربنی

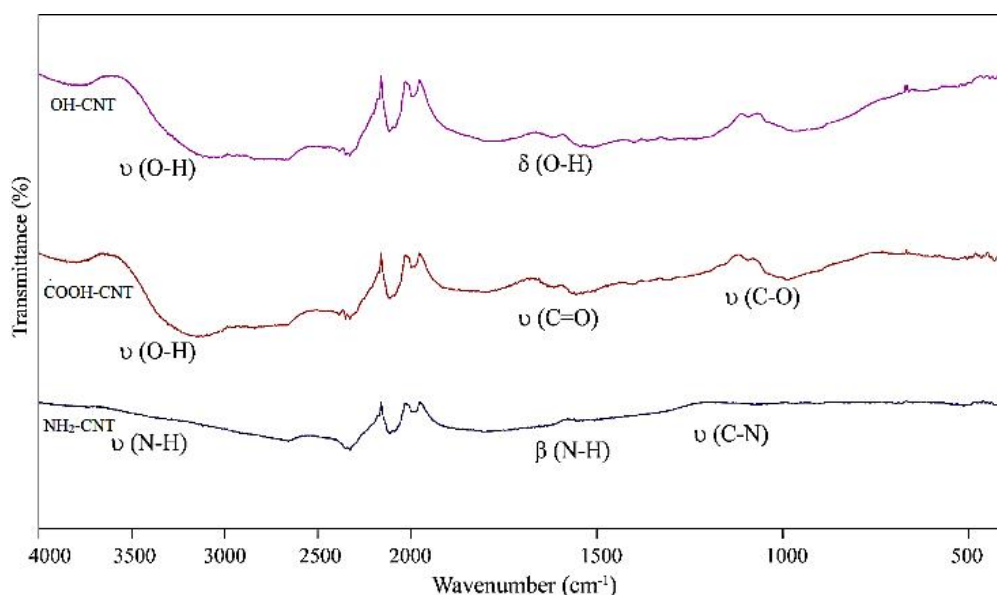
در تحقیق حاضر، سه نوع نانولوله کربنی حاوی گروه‌های عاملی مختلف هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین جهت تعیین بهترین شرایط پایداری در سیستم کلونیدی نانولوله‌های کربنی پراکنده شده در محلول پلیمری سدیم آلزینات مورد بررسی قرار گرفتند. طیف FTIR پودرهای حاوی گروه‌های عاملی مختلف در شکل (۳) نشان داده شده است. حضور گروه هیدروکسیل را از طریق ارتعاش کششی پیوند اکسیژن-

ترتیب، قطرات ریز شده سدیم آلزینات- نانولوله‌های کربنی در محلول ژل‌کننده کلرید کلسیم پاشش شده و به مدت ۱۰ دقیقه مخلوط شدند تا دانه‌های سدیم آلزینات- نانولوله‌های کربنی توسط یک لایه جامد از کلسیم آلزینات- نانولوله‌های کربنی محصور شوند. این نمونه با عنوان جاذب CA-CNT_{ES} برچسب‌گذاری شد.

در آزمایش‌های دیگر، دانه‌های تولیدشده که با عنوان CA-CNT_{MS} نام‌گذاری شدند، با چکاندن محلول سدیم آلزینات- نانولوله‌های کربنی در غیاب میدان‌های مغناطیسی و الکتريکی در ماده ژل‌کننده کلرید کلسیم، با دبی ۵۰ میلی‌لیتر در ساعت به سر نازل، به‌دست آمدند. این دانه‌های جاذب برای مقایسه اثر صرفاً پاشش مکانیکی با تأثیر پاشش الکتريکی و میدان مغناطیسی به‌طور مجزا و یا افزودن تلفیق میدان‌های مغناطیسی و پاشش الکتريکی بر جذب آلاینده رنگی متیلن‌بلو تهیه شدند. برای ساخت دانه‌های جاذب کلسیم آلزینات تحت میدان مغناطیسی و پاشش مکانیکی (CA-CNT_{MS/M}) یا تحت میدان مغناطیسی و پاشش الکتريکی (CA-CNT_{ES/M})، دو صفحه مغناطیسی مزبور استفاده شده و قبل از پاشش، محلول سدیم آلزینات- نانولوله‌های کربنی در سیلندر تزریق به مدت دو ساعت در معرض میدان مغناطیسی حاصل قرار گرفت. همچنین، برای بررسی اثر حضور نانولوله‌های کربنی در دانه جاذب بر جذب متیلن بلو، دو نمونه دانه‌های شاهد شامل کلسیم آلزینات بدون نانولوله نیز به‌صورت پاشش مکانیکی و الکتريکی (CA_{ES} و CA_{MS}) ساخته شدند. در نهایت، دانه‌های ساخته شده از محلول ژل‌ساز الک شده و به جز آن‌هایی که در نیتروژن مایع منجمد شده و در خشک‌کن انجمادی خشک شدند، بقیه در یک دسیکاتور نگهداری شدند. این نمونه‌ها برای آنالیزهای میکروسکوپی و انجام آزمایش‌های جذب آماده شدند.

۲-۴- روش‌های مشخصه‌یابی

تشخیص گروه‌های عاملی سطحی بر روی نانولوله‌های کربنی از طریق روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۸ به کمک



شکل ۳- طیف‌های FTIR نانولوله‌های کربنی دارای گروه‌های سطحی مختلف.

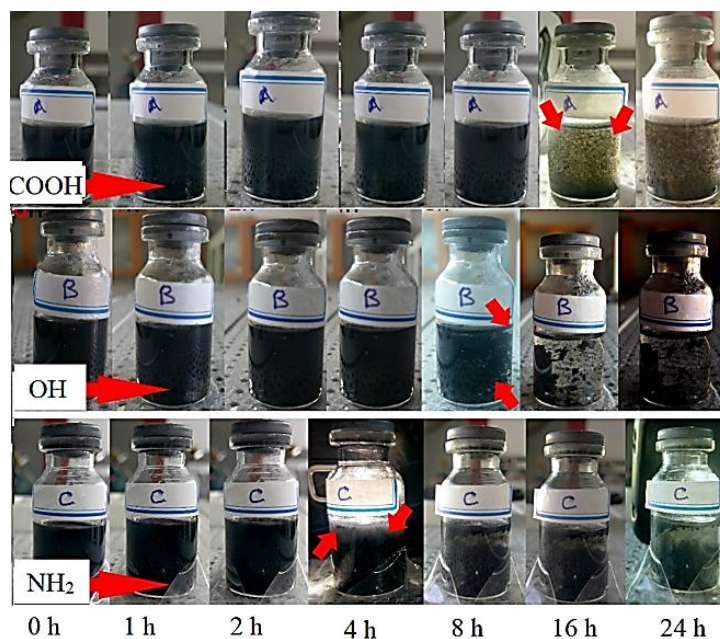
سدیم آلزینات- نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهد. مقایسه تصاویر، به وضوح نشان می‌دهد که برای سوسپانسیون حاوی CNT-NH₂، شرایط پایداری پس از ۴ ساعت به هم خورده است و نانولوله‌ها به صورت کلوخه‌های بزرگ رسوب کرده‌اند. این پدیده برای نمونه‌های CNT-COOH و CNT-OH به ترتیب پس از ۱۶ ساعت و ۶ ساعت رخ داده است. این مشاهدات نشان می‌دهد که نمونه‌های CNT-COOH و CNT-OH پایداری نسبتاً بیشتری نسبت به نمونه CNT-NH₂ در سوسپانسیون آبی دارند. در تحقیقات دیگر، نتایج مشابهی اما با نرخ ته‌نشینی متفاوت برای نانولوله‌های عامل‌دار شده با گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل گزارش شده است (۳۷، ۴۰ و ۴۱).

شکل (۵) جاذب‌های کلسیم آلزینات- نانولوله‌های کربنی تولید شده توسط سوسپانسیون پایدار و ناپایدار را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۵-الف) مشاهده می‌شود، نقاط تیره (پیکان‌های سفید) وجود کلوخه‌های نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد که مؤید پراکندگی ضعیف آن‌ها در ساختار جاذب است. با توجه به پایداری بهتر CNT-COOH، همان‌گونه که در شکل (۵-ب) نشان داده شده است در ادامه برای تهیه جاذب کامپوزیتی از این نوع نانولوله کربنی استفاده شده است.

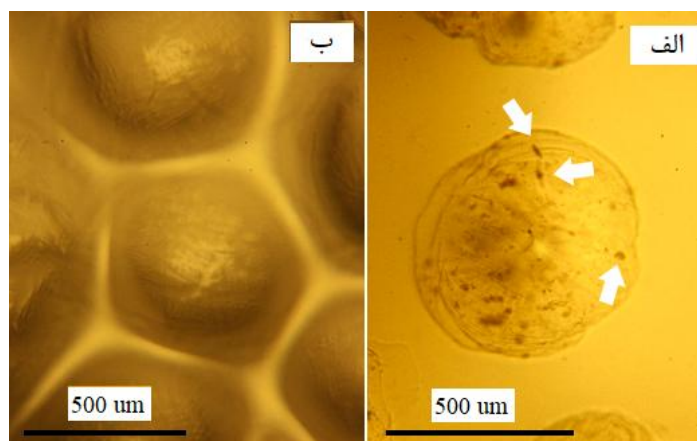
هیدروژن در حدود اعداد موج $3600-2400\text{ cm}^{-1}$ می‌توان تشخیص داد که به شدت با جذب در محدوده کشش پیوند C-H همپوشانی دارد. علاوه بر این، نوارهای جذبی در محدوده $1640-1630\text{ cm}^{-1}$ مربوط به خمش یا تغییر شکل گروه‌های هیدروکسیل است (۳۷-۳۵). در ارتباط با نمونه حاوی گروه‌های کربوکسیل، پیک‌های مشاهده شده در محدوده $1800-1700\text{ cm}^{-1}$ و همچنین 1556 cm^{-1} به ترتیب ناشی از کشش C=O و C-O است. این دو باند جذب و یک پیک پهن در 3400 cm^{-1} به گروه‌های کربوکسیل در سطح خارجی نانولوله‌ها نسبت داده می‌شوند (۳۴، ۳۵ و ۳۸). برای نمونه حاوی گروه‌های آمین، ارتعاش خمشی درون صفحه N-H در عدد موج 1799 cm^{-1} ظاهر شده است. پیک‌های 1115 cm^{-1} و 3408 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش‌های کششی گروه‌های C-N و N-H نسبت داده می‌شوند (۳۸ و ۳۹). نتایج حاصله مؤید وجود عوامل سطحی مورد نظر در سطح نانولوله‌های کربنی تهیه شده است.

۳-۲- پراکندگی و توزیع نانولوله‌های کربنی در محلول پلیمری

شکل (۴) نتایج آزمایش سرعت ته‌نشینی را برای نمونه‌های



شکل ۴- نتایج آزمایش سرعت ته نشینی برای نمونه‌های سدیم آلژینات- نانولوله‌های کربنی دارای گروه‌های عاملی مختلف سطحی.



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی نوری از جاذب‌های تهیه شده از الف) محلول ناپایدار و ب) محلول پایدار نانولوله کربنی.

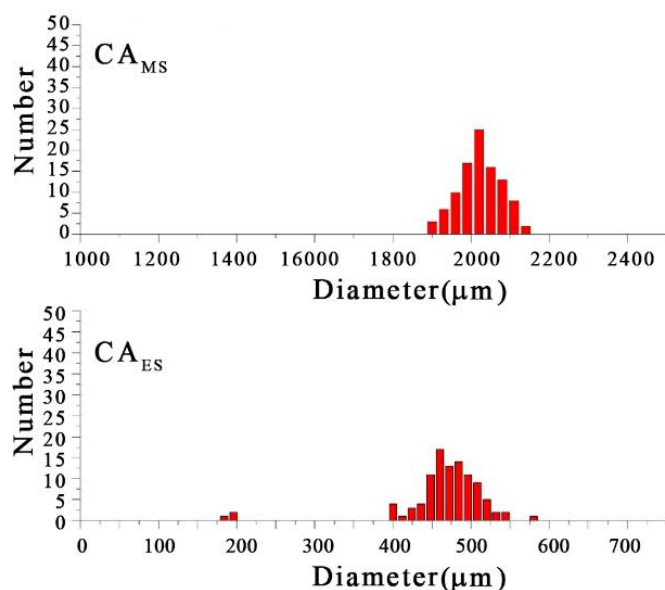
۳-۳- اندازه دانه‌های تولیدشده توسط روش‌های پاشش الکتریکی و مکانیکی

شکل (۶)، توزیع اندازه دیفرانسیلی جاذب‌های CAES و CAMS را نشان می‌دهد که در شرایط مشابه تولید شده‌اند. همان‌طور که در نمودار قابل مشاهده است، اندازه نمونه‌های تولیدشده از طریق روش‌های پاشش الکتریکی و مکانیکی به ترتیب در دامنه‌های ۱۸۰-۵۸۰ (با مد ۴۶۰) میکرومتر و ۲۱۴۰-۱۹۰۰ (با مد ۲۰۲۵) میکرومتر است. همان‌طور که انتظار می‌رفت این

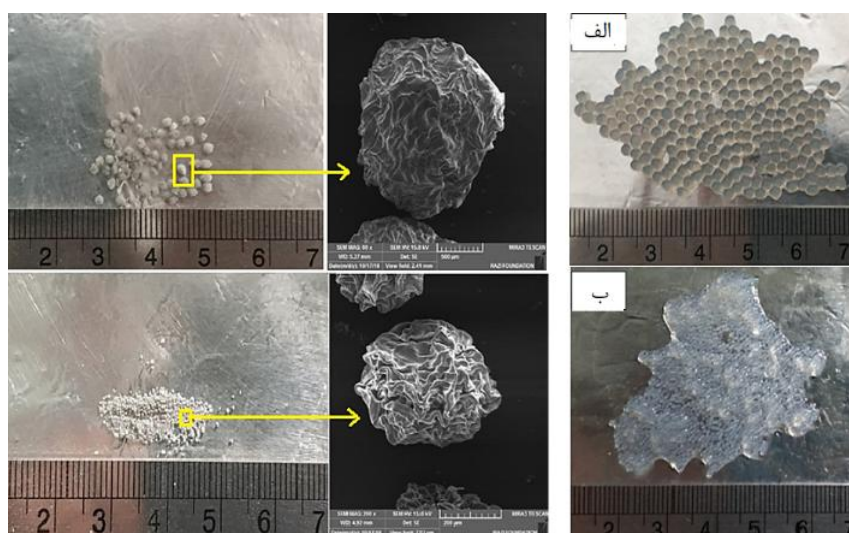
نمودارها نشان می‌دهد که تحت تأثیر میدان الکتریکی اندازه دانه‌های تولید شده از طریق روش پاشش الکتریکی در مقایسه با دانه‌های تولیدشده با استفاده از روش پاشش مکانیکی کوچک‌تر هستند.

۳-۴- مشاهدات میکروسکوپی

همان‌طور که پیشتر بدان اشاره شد مسیر خشک کردن انجمادی و سپس تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی جهت ارزیابی



شکل ۶- نمودارهای توزیع اندازه ذرات جاذب‌های CA_{ES} و CA_{MS} .

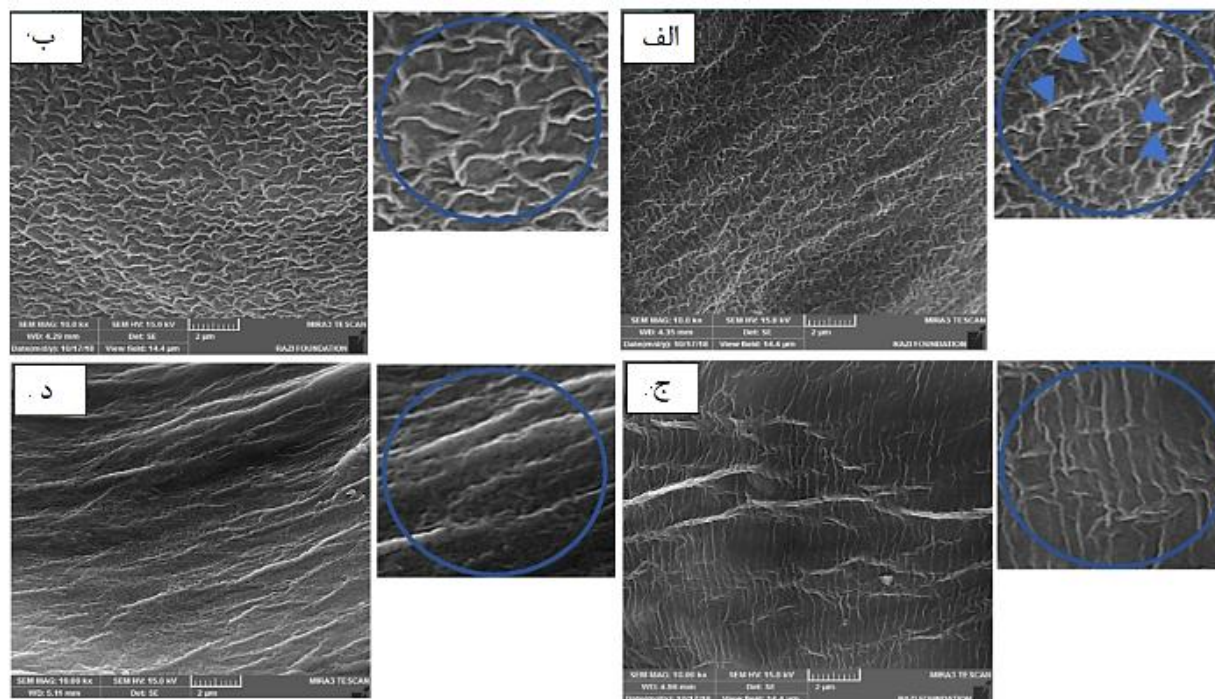


شکل ۷- تصاویر ذرات قبل و بعد از خشک کردن انجمادی (الف) پاشش مکانیکی (ب) پاشش الکتریکی.

الکتریکی و خشک کردن انجمادی نمونه $CA-CNT_{ES}$ منجر به انقباض بیشتر با سطح چروکیده و اندازه کوچک‌تر ذرات در مقایسه با نمونه $CA-CNT_{MS}$ شده است.

شکل (۸) تصاویر میکروسکوپی را از سطوح بیرونی ذرات $CA-CNT_{ES}$ ، $CA-CNT_{MS}$ ، $CA-CNT_{ES/M}$ و $CA-CNT_{MS/M}$ نشان می‌دهد. مشاهدات اولیه مورفولوژی سطوح مؤید آن است که شیارهای ایجاد شده سطحی به ویژه برای نمونه

توزیع نانولوله‌های کربنی در زمینه جاذب کامپوزیتی کلسیم آلزینات- نانولوله کربنی مورد استفاده قرار گرفت. شکل (۷) تصاویر ذرات جاذب را قبل و بعد از خشک کردن انجمادی نشان می‌دهد. علاوه بر این، تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطح بیرونی ذرات حاصل از پاشش‌های مکانیکی و الکتریکی، $CA-CNT_{ES}$ و $CA-CNT_{MS}$ نیز در این شکل نشان داده شده است. همان‌طور که در تصاویر قابل مشاهده است، پاشش

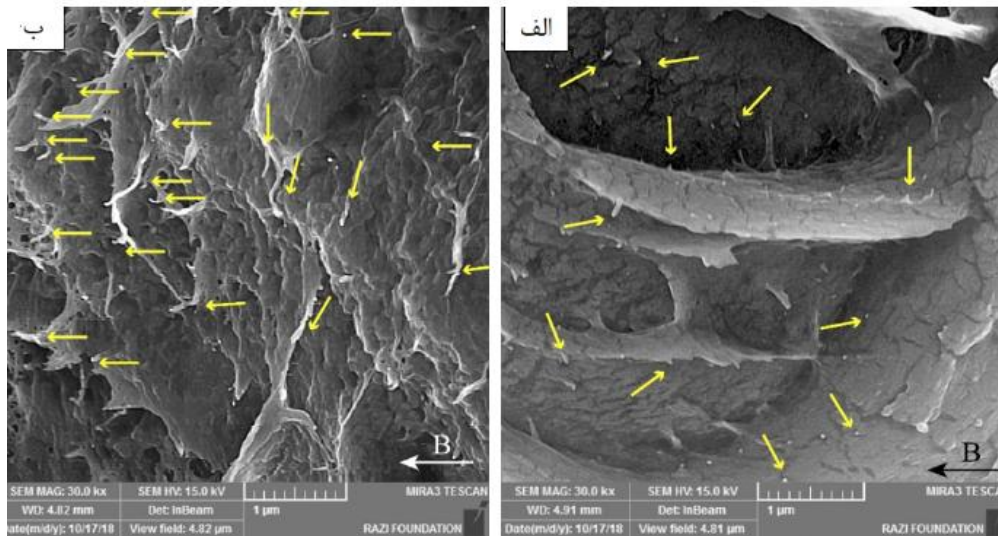


شکل ۸- تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطوح خارجی نمونه‌های
الف) CA-CNT_{MS}، ب) CA-CNT_{MS/M}، ج) CA-CNT_{ES} و د) CA-CNT_{ES/M}.

CA-CNT_{ES}، به نظر می‌رسد که نانولوله‌ها هیچ جهت مشخصی نداشته و بنابراین، میدان الکتریکی قادر به جهت‌دهی آن‌ها نبوده است (شکل ۹-الف). این را می‌توان به نیروی ناکافی میدان الکتریکی اعمالی روی نانولوله‌ها برای غلبه بر مقاومت چرخش نانولوله‌های پراکنده در محلول گرانبه و سدیم آلزینات و همترازی آن‌ها، و همچنین به دلیل زمان ماند بسیار کوتاه جریان محلول عبوری از نازل در شرایط عملیاتی پاشش الکتریکی نسبت داد. با این حال، برای نمونه CA-CNT_{ES/M}، نانولوله‌ها تا حد قابل توجهی در یک جهت قرار گرفته‌اند که نشان‌دهنده توانایی میدان مغناطیسی برای جهت‌دهی نانولوله‌ها (شکل ۹-ب) تحت شرایط فرآیندی خاص اعمال شده (توقف دو ساعته محلول کلئیدی سدیم آلزینات-نانولوله‌های کربنی در میدان مغناطیسی اعمالی) است. در یک آرایش سیستمی متفاوت از این تحقیق، شی و همکاران (۴۲) نیز نتیجه مشابهی برای تأثیر میدان مغناطیسی در جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی گزارش کرده‌اند.

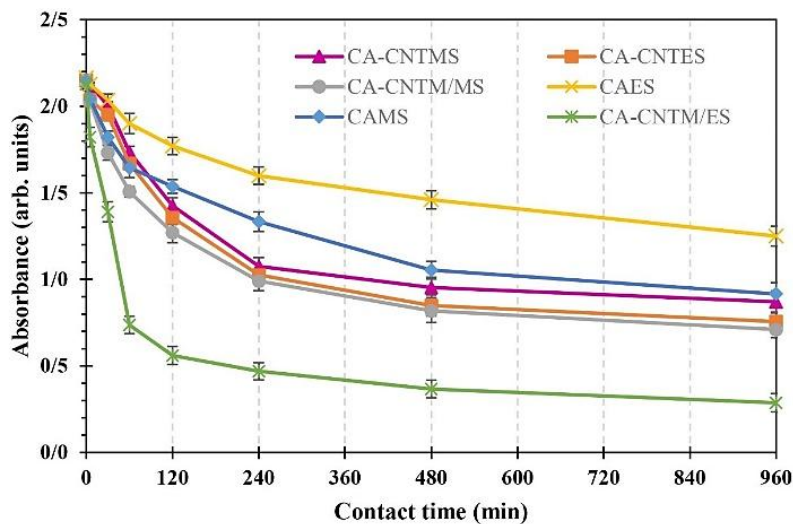
CA-CNT_{ES/M} (شکل‌های ۸-ج و ۸-د) در مقایسه با CA-CNT_{MS} (شکل ۸-الف) جهت‌دار هستند. علاوه بر این، به نظر می‌رسد که آثار نانولوله‌های کربنی روی سطح نمونه CA-CNT_{MS} دیده می‌شود که احتمالاً نشان از توزیع یکنواخت نانولوله‌ها در ساختار کلسیم آلزینات است (شکل ۸-الف). برای دیگر ذرات هیچ نشانه‌ای از نانولوله‌ها بر روی سطح مشاهده نمی‌شود و بنابراین، اعتقاد بر این است که آن‌ها بیشتر در داخل ذرات جاذب تجمع یافته باشند. به‌طور کلی، از مورفولوژی سطح ذرات مشخص است که میدان‌های مغناطیسی و الکتریکی بر ویژگی‌های ساختاری آن‌ها تأثیر گذاشته‌اند.

برای بررسی تأثیر میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی بر جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی در زمینه پلیمری، تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطوح شکسته نمونه‌های CA-CNT_{ES} و CA-CNT_{ES/M} تهیه شدند. همان‌طور که در شکل‌های (۹-الف و ب) نشان داده شده است، نانولوله‌ها به‌خوبی درون زمینه پلیمری توزیع شده‌اند. برای نمونه



شکل ۹- تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطوح شکسته نمونه‌های

الف) $CA-CNTES$ و ب) $CA-CNTES/M$. پیکان‌های زرد جهت آرایش نانولوله‌ها را نشان می‌دهد.



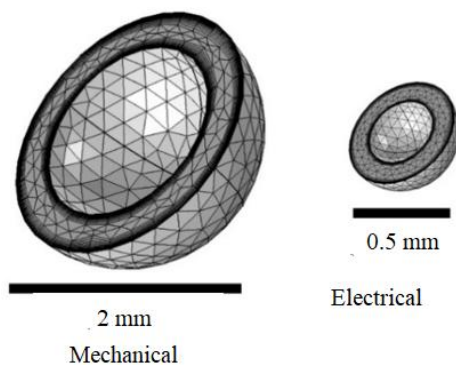
شکل ۱۰- طیف جذب محلول MB به‌عنوان تابعی از زمان تماس برای شش جاذب ساخته شده.

کربنی در مقایسه با نمونه بدون نانولوله افزایش یافته است. از نمودارها پیدا است که برای نمونه‌های عاری از نانولوله کربنی (یعنی CA_{MS} و CA_{MS}) حذف متیلن بلو از محلول خود تقریباً در مراحل اولیه یکسان است. این در حالی است که پس از حدود ۶۰ دقیقه، برای نمونه CA_{MS} در مقایسه با CA_{ES} جذب تا حدودی بیشتر شده است. در حضور نانولوله‌های کربنی، روند جذب نسبت به زمان بین نمونه‌های $CA-CNT_{MS}$ و

۳-۵- جذب سطحی متیلن بلو روی ذرات جاذب کامپوزیتی

کلسیم آلزینات-نانولوله‌های کربنی

همان‌طور که در شکل (۱۰) نشان داده شده است، میزان جذب سطحی متیلن بلو بر روی شش نوع جاذب ساخته شده (جدول ۲)، براساس طیف سنجی مرئی-فرابنفش محلول رنگی، نسبت به زمان ارزیابی شده است. به‌طور کلی می‌توان مشاهده کرد که جذب متیلن بلو بر روی ذرات کلسیم آلزینات حاوی نانولوله



شکل ۱۱- طرح‌واره دانه‌های کروی تولیدشده توسط فرآیندهای پاشش مکانیکی و الکتریکی.

دو نمونه تقریباً جذب یکسانی را نشان می‌دهند. این به دلیل نسبت سطح به حجم بالاتر ذرات ریزتر CA-CNT_{ES} در مقابل ذرات درشت‌تر CA-CNT_{MS} است (۴۳). این نمودار نشان می‌دهد که پس از این زمان، به دلیل اشباع نسبی محل‌های موجود در پوسته ذرات با مولکول‌های متیلن بلو، مکانیسم جذب به سمت انتقال اجزا به حفره داخلی کپسول‌ها تغییر می‌کند و لذا روند جذب در دو نمونه به یکدیگر نزدیک می‌شود. نتایج تحلیل واریانس (ANOVA) نشان می‌دهد که به جز آزمایشات جذب CA_{ES} و CA-CNT_{ES/M}، مقادیر جذب دیگر نمونه‌ها پس از ۲۴۰ دقیقه معنی‌دار نیست (p-value > 0.05).

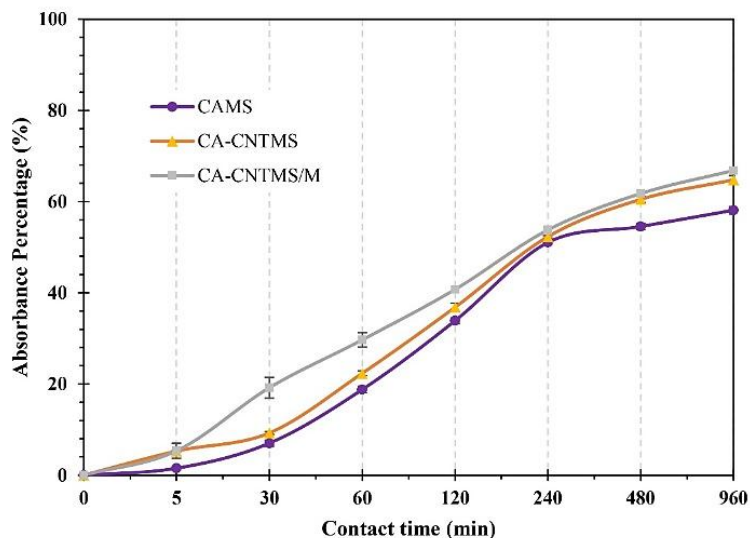
برای مقایسه راندمان جذب مسیرهای پاشش مکانیکی و الکتریکی در حضور و یا عدم حضور نانولوله‌های کربنی، درصد جذب متیلن بلو به عنوان تابعی از زمان محاسبه شده و نتایج در شکل‌های (۱۲) و (۱۳) ارائه شده است.

در شکل (۱۲) که پاشش قطرات به صورت مکانیکی انجام یافته است، می‌توان مشاهده کرد که حضور و جهت‌گیری نانولوله‌ها تحت تأثیر میدان مغناطیسی نرخ جذب را به طور نسبی افزایش داده است. پس از ۶۰ دقیقه، نمونه CA-CNT_{MS/M} حدود ۳۰ درصد متیلن بلو را جذب نموده است. این جذب برای ذرات بدون نانولوله حدود ۲۰ درصد است. برای نمونه‌های تولیدشده توسط مسیر الکتریکی (شکل ۱۳)، تفاوت معنی‌داری بین نرخ جذب نمونه‌های CA-CNT_{ES} و

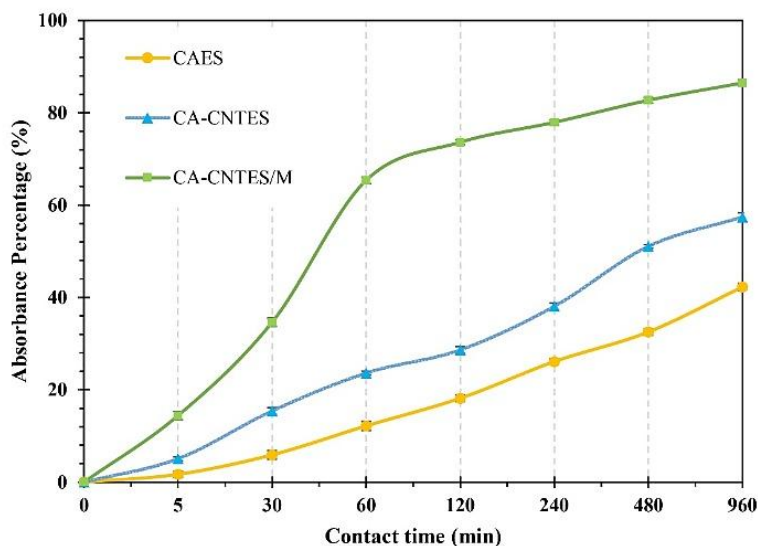
CA-CNT_{ES} به یکدیگر نزدیک است. در حضور میدان‌های مغناطیسی و الکتریکی، روند نرخ حذف متیلن بلو برای نمونه CA-CNT_{ES/M} بسیار بهتر از نمونه CA-CNT_{MS/M} است، به گونه‌ای که بالاترین راندمان جذب را در بین پنج نمونه دیگر دارد.

قطرات سدیم آلزینات وقتی در محلول کلرید کلسیم چکانده می‌شوند قادرند خصوصیات کپسول ماندی پیدا کنند که شامل پوسته جامد، حاصل از اتصال گروه‌های کربوسیلات توسط کاتیون‌های دوظرفیتی کلسیم (کلسیم آلزینات)، و هسته ژل از سدیم آلزینات شود. این پدیده منجر به تشکیل شبکه مکانیکی پایدار از پوسته کلسیم آلزینات در اطراف هسته محلول سدیم آلزینات می‌شود. شکل (۱۱) به صورت طرح‌واره، نماهای مقطعی دو دانه هسته/پوسته سدیم آلزینات / کلسیم آلزینات ایجاد شده توسط پاشش‌های مکانیکی (دانه بزرگ) و الکتریکی (دانه کوچک) را نشان می‌دهد. اجزای متیلن بلو در محلول آبی که کپسول‌ها را احاطه کرده‌اند، ابتدا روی پوسته کلسیم آلزینات جذب می‌شوند، سپس انتشار مولکولی آن‌ها از طریق نفوذ در پوسته متخلخل انجام شده، به محلول هسته سدیم آلزینات منتقل می‌شوند. مکانیسم مشابهی برای دانه‌های CA-CNT نیز وجود دارد.

همان‌طور که در نمودار شکل (۱۰) قابل مشاهده است در ۳۰ دقیقه اول عملیات جذب، ذرات CA-CNT_{ES} جذب بالاتری نسبت به CA-CNT_{MS} دارند ولی پس از ۶۰ دقیقه، هر



شکل ۱۲- درصد جذب متیلن بلو به عنوان تابعی از زمان جذب برای نمونه‌های تولید شده توسط پاشش مکانیکی.



شکل ۱۳- درصد جذب متیلن بلو به عنوان تابعی از زمان جذب برای نمونه‌های تولید شده توسط پاشش الکتریکی.

مدت تقریباً ۲۵ و ۱۵ درصد است. بعد از گذشت ۶۰ دقیقه، روند جذب در همه نمونه‌ها کاهش یافته است و در نمونه CA-CNTES/M به ۹۲/۲ درصد پس از ۱۱۵۲۰ دقیقه رسیده است. این مقدار برای نمونه‌های ساخته شده تحت میدان مغناطیسی و پاشش مکانیکی ۸۰/۸ درصد است. این مشاهدات تأیید می‌کند که حضور نانولوله‌های کربنی کارایی جذب آلاینده‌های رنگی مانند متیلن بلو را افزایش می‌دهد و جهت‌گیری آن‌ها

در مقایسه با نمونه بدون نانولوله وجود دارد ($p\text{-value} < 0.05$). در واقع، به دلیل اندازه کوچک‌تر ذرات در پاشش الکتریکی، مکانیسم جذب سطحی نانولوله کربنی بر جذب در حفره داخلی غلبه می‌کند. جذب متیلن بلو بر روی نمونه CA-CNTES/M نشان می‌دهد که در ۶۰ دقیقه اول، حدود ۷۰ درصد متیلن بلو توسط ذرات فوق جذب می‌شود. برای ذرات CA-CNTES و CNTES، به ترتیب درصد جذب در این

متیلن بلو، در مقایسه با روش پاشش مکانیکی، مؤثر بوده، ولی تأثیر قابل توجهی بر جهت گیری نانولوله‌ها نداشته است.

نتایج این مطالعه نشان داد که قرار گرفتن سیستم کلونیدی سدیم آلزینات/نانولوله کربنی در میدان مغناطیسی قبل از پاشش الکتریکی، باعث افزایش قابل توجه درصد جذب متیلن بلو در ۶۰ دقیقه اول عملیات شده است. نتیجه اخیر عمدتاً به خاطر آرایش جهت‌دار نانولوله‌ها در ساختار پلیمری، تحت میدان مغناطیسی، به همراه ریزسازی قطرات پاشیده شده تحت میدان الکتریکی بوده است. این بدان معناست که جهت گیری نانولوله‌های کربنی بدون افزایش غلظت آن‌ها، می‌تواند کارایی آن‌ها را در کاربردهایی مانند جذب آلاینده‌های زیست محیطی بهبود بخشیده و منجر به تولید محصولات ارزان‌تر با عملکرد بهتر شود.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان برای انجام تحقیق حاضر قدردانی می‌کنند.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

در یک جاذب پلیمری تحت میدان مغناطیسی قابلیت جذب را به مراتب بهبود می‌بخشد. در یک آرایش سیستمی متفاوت این مطالعات در کارهای تجربی دیگر نیز نتایج مشابهی گزارش شده است (۴۳-۴۵).

۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، ساخت جاذب‌های کامپوزیتی نانولوله‌های کربنی / کلسیم آلزینات با تأکید بر جهت گیری نانولوله‌های کربنی در زمینه پلیمری مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از دو روش پاشش مکانیکی و الکتریکی، برای جهت‌دهی نانولوله‌های کربنی، قبل از فرآیند پاشش، مخلوط حاوی نانولوله‌های کربنی به مدت ۲ ساعت در معرض میدان مغناطیسی قرار گرفت. برای دستیابی به پایداری و یکنواختی پراکندگی نانولوله‌ها در زمینه پلیمری، از نانولوله‌های کربنی دارای سه نوع گروه عاملی مختلف (کربوکسیل، هیدروکسیل و آمین) استفاده شد. نتایج نشان داد که نوع کربوکسیل در سدیم آلزینات پایدارتر بوده و هنگام تشکیل دانه‌های جاذب به‌طور یکنواخت در سراسر زمینه پراکنده می‌شوند. مطالعات ساختاری جاذب‌ها، در طی عملیات پاشش در محلول کلرید کلسیم، تشکیل ذرات جاذب به صورت پوسته جامد کلسیم آلزینات و هسته حاوی ژل سدیم آلزینات را نشان می‌داد. اگرچه پاشش الکتریکی با کاهش اندازه دانه‌های جاذب و افزایش نسبت سطح به حجم ذرات در افزایش درصد جذب و حذف آلاینده

واژه‌نامه

1. carbon nanotubes (CNTs)
2. thermoset
3. aqueous solution
4. calcium alginate (CA)
5. methylene blue (MB)
6. US research nanomaterials Inc.
7. collector
8. Fourier transform infrared (FTIR)
9. field-emission electron microscopy (FESEM)
10. post-hoc Tukey

مراجع

1. Matias CA, Vilela PB, Becegato VA, Paulino AT. Adsorption and Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Sterile Bract of Araucaria angustifolia as Novel Natural Adsorbent. Int J Environ Res 2019; 13:991-1003.
2. Papegowda PK, Syed AA. Kinetic and

- Thermodynamic Studies on the Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution Using Saw Palmetto Spent. *Int J Environ Res* 2017; 11:91-98.
3. Vega-Negron AL, Alamo-Nole L, Perales-Perez O. Simultaneous Adsorption of Cationic and Anionic Dyes by Chitosan/Cellulose Beads for Wastewaters Treatment. *Int J Env Res* 2018; 12:59-65.
 4. Mohapatra L, Cheon D, Yoo SH. Carbon-Based Nanomaterials for Catalytic Wastewater Treatment: A Review. *Molecules* 2023; 28(4):1805.
 5. Kalantari Sh, Amini M, Shokufar A. Synthesis, characterization and application of mesoporous silica/maghemite nanocomposite in removal of heavy metal ions from aqueous solution. *J Sci Technol Compos* 2020; 7(3):1013-1020, (In Persian).
 6. Kong D, Zheng X, Tao Y, Lv W, Gao Y, Zhi L, Yang QH. Porous graphene oxide-based carbon artefact with high capacity for methylene blue adsorption. *Adsorption* 2016; 22(8):1043-1050.
 7. Phasuk A, Srisantitham S, Tuntulani T, Anutrasakda W. Facile synthesis of magnetic hydroxyapatite-supported nickel oxide nanocomposite and its dye adsorption characteristics. *Adsorption* 2018; 24(2):157-167.
 8. Marandi GB, Kermani ZP, Kurdtabar M. Synthesis of Collagen-Based Hydrogel Nanocomposites Using Montmorillonite and Study of Adsorption Behavior of Cd from Aqueous Solutions. *Iranian J Polym Sci Technol* 2013; 26(1):73-82, (In Persian).
 9. Eslami-Farsani R, Shahrabi-Farahani A, Khosravi H, Zamani MR. A study on the flexural response of grid composites containing multi-walled carbon nanotubes. *J Sci Technol Compos* 2017; 4(1):101-108, (In Persian).
 10. Khosravi H, Eslami-Farsani R, Ebrahimnezhad-Khaljiri H. An experimental study on mechanical properties of epoxy/basalt/carbon nanotube composites under tensile and flexural loadings. *J Sci Technol Compos* 2016; 3(2):187-194, (In Persian).
 11. Gayathri V, Geetha R. Hydrogen adsorption in defected carbon nanotubes. *Adsorption* 2007; 13(1):53-59.
 12. Podkościelny P, Dąbrowski A. Adsorption of phenol from aqueous solutions on original and oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Adsorp Sci Technol* 2017; 35(9-10):806-816.
 13. Muhammad S, Yahya EB, Abdul Khalil HP, Marwan M, Albadn YM. Recent advances in carbon and activated carbon nanostructured aerogels prepared from agricultural wastes for wastewater treatment applications. *Agriculture* 2023; 13(1):208.
 14. Fiyadh SS, AlSaadi MA, Jaafar WZ, AlOmar MK, Fayaed SS, Mohd, NS, Hin LS, El-Shafie A. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. *J Clean Product* 2019; 230:783-793.
 15. Ali S, Rehman SAU, Luan HY, Farid MU, Huang H. Challenges and opportunities in functional carbon nanotubes for membrane-based water treatment and desalination. *Sci Total Environ* 2019; 646:1126-1139.
 16. Rajabi M, Mahanpoor K, Moradi O. Removal of dye molecules from aqueous solution by carbon nanotubes and carbon nanotube functional groups: Critical review. *RSC Adv* 2017; 7(74):47083-47090.
 17. Su Z, Wang H, Ye X, Tian K, Huang W, He J, Guo Y, Tian X. Anisotropic thermally conductive flexible polymer composites filled with hexagonal born nitride (h-BN) platelets and ammine carbon nanotubes (CNT-NH₂): Effects of the filler distribution and orientation. *Compos Part A: Appl Sci Manuf* 2018; 109:402-412.
 18. Beigmoradi R, Samimi A, Mohebbi-Kalhari D. Engineering of oriented carbon nanotubes in composite materials. *Beilstein J Nanotechnol* 2018; 9(1):415.
 19. Cob J, Oliva-Avilés A, Avilés F, Oliva A. Influence of concentration, length and orientation of multiwall carbon nanotubes on the electromechanical response of polymer nanocomposites. *Mater Res Express* 2019; 6(11):115024.
 20. Razib MABM, Saleh T. A review on micro-patterning processes of vertically aligned carbon nanotubes array (VACNTs array). *Curr Nanosci* 2019; 15(4):328-353.
 21. Xie XL, Mai YW, Zhou XP. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Mater Sci Eng R: Reports* 2005; 49(4):89-112.
 22. Iakoubovskii K. Techniques of aligning carbon nanotubes. *Cent Eur J Phys* 2009; 7(4):645-653.
 23. Li L, Yang Z, Gao H, Zhang H, Ren J, Sun X, Chen T, Kia HG, Peng H. Vertically aligned and penetrated carbon nanotube/polymer composite film and promising electronic applications. *Adv Mater* 2011; 23(32):3730-3735.
 24. Murugesh AK, Uthayanan A, Lekakou C. Electrophoresis and orientation of multiple wall carbon nanotubes in polymer solution. *Appl Phys A* 2010; 100(1):135-144.
 25. Singer G, Sinn G, Rennhofer H, Schuller R, Grünwald TA, Unterlassed MM, Windberger U, Lichtenegger HC. High performance functional composites by in-situ orientation of carbon nanofillers. *Compos Struct* 2019; 215:178-184.
 26. Tran CD, Le-Cao K, Bui TT. Dielectrophoresis can control the density of CNT membranes as confirmed by experiment and dissipative particle simulation. *Carbon* 2019; 155:279-286.
 27. Beigmoradi R, Aghamiri F. The effects of suspending medium on dielectrophoretic systems for separating and sorting carbon nanotubes. *J Particle Sci Technol* 2019; 5(4):123-134.
 28. Romyen N, Thongyai S, Prasertdam P. Alignment of carbon nanotubes in polyimide under electric and magnetic fields. *J Appl Polym Sci* 2012; 123(6):3470-3475.

29. Goh PS, Ismail AF, Ng BC. Directional alignment of carbon nanotubes in polymer matrices: Contemporary approaches and future advances. *Compos Part A: Appl Sci Manuf* 2014; 56: 103-126.
30. Hu X, Sun J, Peng R, Tang Q, Luo Y, Yu P. Novel thin-film composite reverse osmosis membrane with superior water flux using parallel magnetic field induced magnetic multi-walled carbon nanotubes. *J Clean Prod* 2020; 242:118423.
31. Walters DA, Casavant MJ, Qin XC, Huffman CB, Boul PJ, Ericson LM, Haroz EH, Connell MJO, Smith K, Colbert, DT, Smalley RE. In-plane-aligned membranes of carbon nanotubes. *Chem Phys Lett* 2001; 338(1):14-20.
32. Liu M, Younes H, Hong H, Peterson G. Polymer nanocomposites with improved mechanical and thermal properties by magnetically aligned carbon nanotubes. *Polym* 2019; 166:81-87.
33. Ciambella J, Stanier DC, Rahatekar SS. Magnetic alignment of short carbon fibres in curing composites. *Compos Part B: Eng* 2017; 109:129-137.
34. Zarnegar Z, Safari J. The novel synthesis of magnetically chitosan/carbon nanotube composites and their catalytic applications. *Int J Biolog Macromol* 2015; 75:21-31.
35. Țucureanu V, Matei A, Avram AM. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Crit Rev Analyt Chem* 2016; 46(6):502-520.
36. Lin YT, Singh R, Kuo SW, Ko FH. Bio-Inspired Supramolecular Chemistry Provides Highly Concentrated Dispersions of Carbon Nanotubes in Polythiophene. *Mater* 2016; 9(6):438.
37. do Amaral Montanheiro TL, Cristovan FH, Machado JPB, Tada DB, Duran N, Lemes AP. Effect of MWCNT functionalization on thermal and electrical properties of PHBV/MWCNT nanocomposites. *J Mater Res* 2015; 30(1):55-65.
38. Wulandari S, Widiyandari H, Subagio A. Synthesis and characterization carboxyl functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT-COOH) and NH₂ functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTNH₂). *J Phys Conf Series* 2018; 1025(1):012005.
39. Maleki A, Hamesadeghi U, Daraei H, Hayati B, Najafi F, McKay G, Rezaee R. Amine functionalized multi-walled carbon nanotubes: single and binary systems for high capacity dye removal. *Chem Eng J* 2017; 313:826-835.
40. Ma PC, Siddiqui NA, Marom G, Kim JK. Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites: A Review. *Compos Part A: Appl Sci Manufact* 2010; 41(10):1345-1367.
41. Zhao Z, Yang Z, Hu Y, Li J, Fan X. Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with carboxyl and amino groups. *Appl Surf Sci* 2013; 276:476-481.
42. Shi D, He P, Zhao P, Guo FF, Wang F, Huth C, Chaud X, Bud'ko SL, Lian J. Magnetic alignment of Ni/Co-coated carbon nanotubes in polystyrene composites. *Compos Part B: Eng* 2011; 42(6):1532-1538.
43. Yao Y, Xu F, Chen M, Xu Z, Zhu Z. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresource Technol* 2010; 101(9):3040-3046.
44. Farghali AA, Bahgat M, El Roubay WMA, Khedr MH. Decoration of MWCNTs with CoFe₂O₄ Nanoparticles for Methylene Blue Dye Adsorption. *J Solut Chem* 2012; 41(12):2209-2225.
45. Ai L, Zhang C, Liao F, Wang Y, Li M, Meng L, Jiang J. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *J Hazard Mater* 2011; 198:282-290.