

## پوشش سطح ذرات آلومینا با نانوساختار اکسید روی به روش هیدروترمال برای حذف آلاینده‌های آلی آب

سید علی حسن‌زاده تبریزی<sup>۱\*</sup> و فرهام امین شرعی<sup>۲</sup>

۱- مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران

۲- گروه مهندسی ایمنی بهداشت و محیط زیست، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱/۱۴)

چکیده: آلودگی آب‌ها یکی از معضلات اخیر جوامع امروزی می‌باشد. در سال‌های اخیر تمرکز زیادی بر یافتن راه‌های جدید تصفیه آب شده است. خصوصاً با ظهور مواد شیمیایی جدید، روش‌های تصفیه معمول و قدیمی نمی‌تواند کارایی مناسب را نشان دهد و در نتیجه با ورود این مواد به آب آشامیدنی خطرات زیادی برای انسان‌ها ایجاد شده است. بنابراین روش‌ها و مواد جدیدی که بتواند این مواد شیمیایی را به‌طور مؤثر از آب حذف کند بسیار اهمیت دارند. جاذب‌های جدید یکی از موضوع‌های مورد توجه محققین در سال‌های اخیر بوده است. در این پژوهش طراحی و تولید پوشش سطح ذرات آلومینا با نانوذرات اکسید روی به روش هیدروترمال برای جذب سطحی آلاینده‌های آلی آب مورد بررسی قرار گرفته است. برای مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت، از آنالیزهای پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و پتانسیل زتا استفاده شد. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که نانوکامپوزیت الومینا-اکسید روی با کریستال‌های نانومتری توسط روش هیدروترمال به‌خوبی شکل گرفته است. همچنین واکنش‌های تشکیل و مکانیزم ایجاد اکسید روی نانوساختار بحث شد. نتایج ریزساختاری نشان داد اندازه ذرات اکسید روی در حدود ۴۵ نانومتر می‌باشد و از لایه‌های نانومتری تشکیل شده‌اند. نتایج جذب نشان می‌دهد که راندمان حذف رنگ متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت آلومینا-نانوذرات اکسید روی در مقایسه با ذرات آلومینای تک فاز افزایش چشمگیری داشته به‌طوری‌که حدود ۹۸ درصد رنگ در مدت زمان ۱۵ دقیقه حذف شد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، هیدروترمال، اکسید روی، آلومینا، آلودگی آب، متیل اورانژ.

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hassanzadeh@pmt.iaun.ac.ir

## Alumina Surface Coating with Zinc Oxide Nanostructures by Hydrothermal Method for Removal of Organic Pollutants from Water

S. A. Hassanzadeh Tabrizi<sup>1\*</sup> and F. Aminsharei<sup>2</sup>

1- Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

2- Department of Safety Health and Environment, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

### ABSTRACT

Water pollution is one of the recent problems of societies. In recent years, there has been a lot of focus on finding new ways to purify water. In addition, the usual and old purification methods cannot effectively remove new chemical pollutants from water. Therefore, these pollutants inflict lots of problems including different diseases. Thus, new methods and materials that can effectively remove these chemicals from water are important. New absorbents have been one of the hot topics for researchers in recent years. In this research, alumina particles were coated with zinc oxide via hydrothermal method. The produced nanocomposites were utilized to remove organic pollutants from water. X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and Zeta potential were used to characterize the nanocomposites. X-ray diffraction results showed that an alumina-zinc oxide nanocomposite was well formed. The formation reactions of nanostructured zinc oxide on the alumina were also discussed. Microstructural studies showed that the size of zinc oxide particles was about 45 nm and zinc oxide particles were composed of nano-size layers. The adsorption results exhibited that the dye removal efficiency of the nanocomposite was significantly increased compared to the pure single-phase alumina. 98% of the methyl orange was removed by the nanocomposite sample within 15 minutes.

**Keywords:** Nanocomposite; Hydrothermal; Zinc oxide; Alumina, Water pollution, Methyl orange.

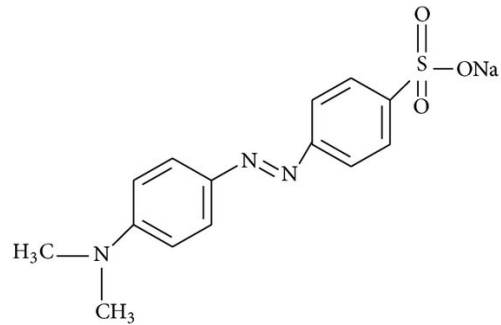
### ۱- مقدمه

آلودگی آب یکی از مشکلات بزرگ جوامع بشری در سال‌های اخیر می‌باشد. خصوصاً با توجه به بحران آب در بسیاری از مناطق جهان، روش‌های جدید و مؤثر تصفیه آب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (۱). یکی از آلاینده‌های رایج آب در این سال‌ها، مواد آلی و خصوصاً رنگ‌های آلی می‌باشند که به‌طور وسیع توسط صنایع مختلف مثل صنایع نساجی وارد طبیعت می‌شوند. این مواد آلی سمی هستند و به‌طور معمول و به‌صورت طبیعی، چرخه حذف بسیار طولانی دارند. همچنین در روش‌های معمول تصفیه آب به‌خوبی حذف نمی‌شوند. بنابراین روش‌ها و مواد جدید برای حذف این آلاینده‌ها بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند (۲).

روش‌های مختلفی مانند فیلتراسیون، انعقاد، اکسیداسیون شیمیایی، ته‌نشینی، تبادل یونی و جذب برای تصفیه فاضلاب استفاده می‌شوند. با توجه به خواص برجسته روش جذب مانند راندمان بالا، سادگی و قابلیت استفاده مجدد، این روش به یکی از

مؤثرترین روش‌ها برای حذف رنگ‌های آلی از پساب‌های صنعتی تبدیل شده است (۳). مهم‌ترین جاذب‌های تجاری کربن فعال، سیلیس و آلومینای فعال هستند. این مواد متخلخل به‌طور گسترده به‌عنوان پشتیبان و جاذب برای جذب رنگ استفاده می‌شوند. با این حال، علی‌رغم ظرفیت جذب مناسب، این مواد دارای معایبی نیز می‌باشند. به‌طور مثال کربن فعال و سیلیکا هزینه عملیاتی بالایی دارند (۴). در این میان آلومینای فعال دارای سطح ویژه بالا و پایداری حرارتی مناسبی است که می‌تواند در سیستم جاذب‌ها به‌عنوان یک بستر استفاده شود. در این راستا، ریز منافذ آلومینا یک شبکه پیوسته را تشکیل می‌دهند (۵). آلومینا دارای خواصی مانند مقاومت حرارتی مطلوب، سطح ویژه بالا و مقاومت مکانیکی بالا می‌باشد. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که آلومینا می‌تواند به‌عنوان یک ماده پشتیبان در فرایندهای جذب و فتوکاتالیستی در حذف آلاینده‌های آلی استفاده شود (۶). به عبارتی نانوذرات بر روی بستر آلومینایی پخش می‌شوند و در نتیجه از آلودگی شدن نانوذرات جلوگیری می‌شود (۷).

نانوکامپوزیت حاصل به‌عنوان یک جاذب رنگ‌های آلی مورد استفاده قرار گرفت. از متیل اورانژ<sup>۱</sup> به‌عنوان عامل رنگ آلاینده آلی در آب استفاده شد. این ماده یک رنگ آلی با ساختار نشان داده شده در شکل (۱) می‌باشد که به‌طور گسترده در صنایع نساجی، کاغذ و صنایع شیمیایی استفاده می‌شود. ویژگی ساختاری متیل اورانژ حضور یک گروه آزو (-N=N-) است که به دو حلقه آروماتیک متصل است. وجود این رنگ در آب می‌تواند سبب مشکلات زیست محیطی زیادی در طبیعت شود (۱۵).



شکل ۱- ساختار شیمیایی متیل اورانژ.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد اولیه مورد استفاده

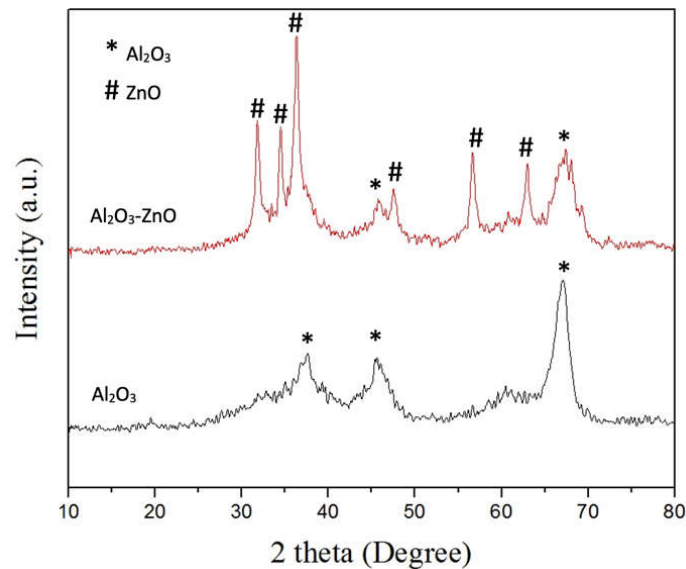
در این پژوهش از نمک استات روی دوآبه  $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$ ، پودر آلومینا  $(Al_2O_3)$  و اوره  $(NH_2CONH_2)$  به‌عنوان پیش ماده استفاده شد. کلیه مواد ذکر شده از محصولات مرک آلمان بود.

### ۲-۲- روش سنتز نانوکامپوزیت آلومینا-اکسید روی

نانوکامپوزیت آلومینا-اکسید روی با استفاده از روش هیدروترمال تهیه شد. برای این منظور ابتدا پنج گرم پودر آلومینا در ظرفی حاوی آب مقطر ریخته شد و تحت هم‌زدن، پودر استات روی دوآبه به مخلوط اضافه شد. محلول دیگری از اوره در آب مقطر ساخته شد و به مخلوط اول اضافه شد. نسبت مولی اوره به استات روی شش به یک بود. مخلوط به‌دست آمده به یک ظرف هیدروترمال از جنس پلی‌اتیلن منتقل شد. سیستم هیدروترمال به مدت شش ساعت با دمای  $140^\circ$  درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. پودر تولیدی حاوی  $5\%$  درصد وزنی اکسید روی بود. پس از تکمیل واکنش، یک رسوب سفید به‌دست آمد. پودر تولیدی با استفاده از آب مقطر و اتانول شسته شد. سپس محصول جمع‌آوری شده و در دمای  $70^\circ$  درجه سانتی‌گراد خشک شد. پودر خشک شده با استفاده از هاون خرد شد و در کوره در دمای  $400^\circ$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت در هوا عملیات حرارتی شد.

اکسید روی (ZnO) یک نیمه‌هادی مطرح سرامیکی می‌باشد که دارای مقدار شکاف باند نوری در حدود  $3/4$  الکترون-ولت است و خواص فوتوکاتالیستی خوبی تحت نور فرابنفش به شکل نانوذرات و لایه‌های نازک نشان می‌دهد (۸). این رفتار فوتوکاتالیستی مطلوب مربوط به تعداد بالای مکان‌های فعال آن، واکنش‌پذیری سطحی بالا و اثربخشی مؤثر برای تولید رادیکال-ها است (۹ و ۱۰). گزارش شده است که روش سنتز می‌تواند اثرات مهمی بر کیفیت محصول نهایی بگذارد (۱۱). برای ساخت نانوساختارهای اکسید سرامیکی مثل اکسید روی، بسیاری از محققان از روش‌های مختلفی استفاده کرده‌اند. از بین روش‌های مختلف، هیدروترمال روشی است که نانوساختارهای اکسیدی را به‌راحتی با استفاده از محلول آبی در دماهای پایین و با سطح ویژه مناسب می‌توان رشد داد. روش هیدروترمال در واقع به استفاده از یک محلول آبی به‌عنوان یک سیستم واکنش با دما و فشار بالا اشاره دارد (۱۲). سنتز هیدروترمال مزایای زیادی مانند شرایط عملیاتی نسبتاً ملایم (دمای واکنش کمتر از  $300^\circ$  درجه سانتی‌گراد)، روش ساخت یک مرحله‌ای، سازگاری با محیط زیست و پراکندگی خوب در محلول را ارائه می‌کند (۱۳). علاوه‌براین سنتز هیدروترمال می‌تواند نانومواد تولید کند که در دماهای بالا پایدار نیستند. همچنین نانومواد با فشار بخار بالا را می‌توان با روش هیدروترمال با حداقل تلفات مواد تولید کرد (۱۴).

در تحقیق حاضر نانوذرات اکسید روی بر سطح ذرات آلومینا به روش هیدروترمال رسوب داده شد و سپس



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس برای الف) آلومینای خالص و ب) نمونه آلومینا-اکسید روی.

### ۳-۲- آنالیزها و تجهیزات مورد استفاده

برای بررسی فازهای تشکیل شده از دستگاه پراش پرتو ایکس<sup>۲</sup> Philips مدل Xpert استفاده شد. این آنالیز با استفاده از تابش  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم انجام شد. به منظور بررسی شکل و اندازه ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۳</sup> (VEGA/TESCAN Mira 3-XMU) استفاده شد. پتانسیل زتا<sup>۴</sup> کامپوزیت تولیدی پراکنده در آب در pH=7 با یک آنالایزر پتانسیل زتا Microtec Niton Zeecom ZC2000 اندازه گیری شد.

طول فرآیند و در فواصل زمانی معین، پس از جدا کردن نمونه-ها توسط سانتریفیوژ، نمونه برداری انجام شد. با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مقدار جذب محلول در طول موج ماکزیمم متیل اورانژ تعیین و غلظت آن محاسبه شد. برای تعیین درصد متیل اورانژ حذف شده، از رابطه (۱) استفاده شد.

$$\text{Removal (\%)} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب، غلظت اولیه متیل اورانژ و غلظت رنگ در لحظه  $t$  می باشد.

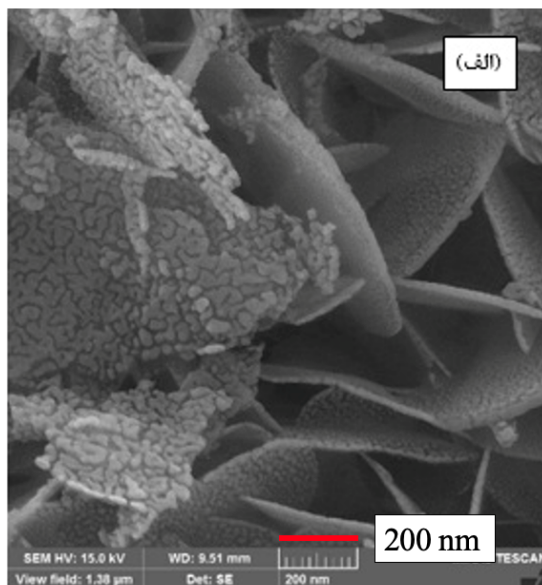
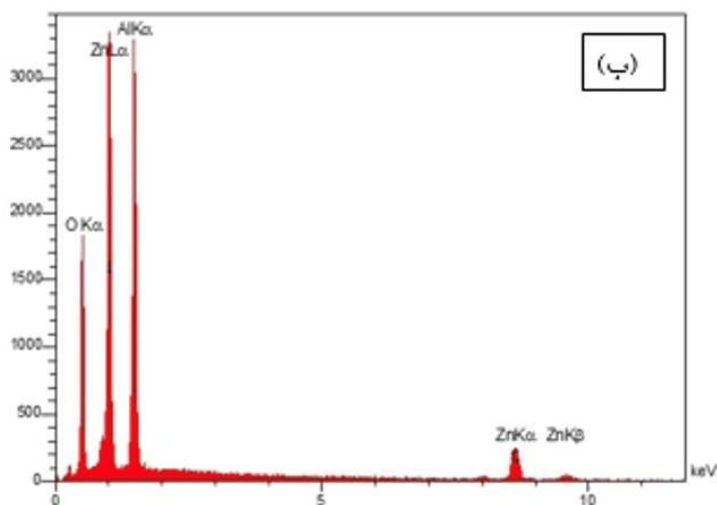
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی فازی نمونه‌ها

شکل (۲) تصویر پراش پرتو ایکس نمونه بدون پوشش و نمونه پوشش داده شده پس از عملیات حرارتی در ۴۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد. همان طور که مشخص است نمونه بدون پوشش پیک‌های مربوط به فاز گاما آلومینا را نشان می دهد. در نمونه کامپوزیتی علاوه بر پیک‌های گاما آلومینا، پیک‌های مربوط به اکسید روی با ساختار ورتزیت همگراگونال هم ظاهر شده اند که تشکیل این فاز را پس از فرایند هیدروترمال تأیید می کند. پیک‌های ایجاد شده پهن و کوتاه هستند که

#### ۳-۲- آزمایش‌های جذب

در این پژوهش از نانوکامپوزیت آلومینا-اکسید روی به عنوان جاذب و از محلول متیل اورانژ به عنوان مدلی از یک رنگ آنیونی رایج مصرفی در صنایع نساجی با طول موج جذب nm ۴۶۴ مورد استفاده قرار گرفت. رنگ متیل اورانژ استفاده شده در این مطالعه از نوع آزمایشگاهی و ساخت شرکت مرک آلمان بود. در هر آزمایش، مقدار ۱۰ mL از محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰ ppm و pH=7 در لوله شیشه‌ای ریخته شد و بعد از اضافه نمودن جاذب بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در



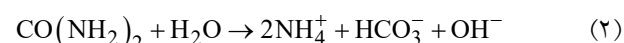
شکل ۳- الف) تصویر FE-SEM و ب) EDS، مربوط به نانوکامپوزیت آلومینا- اکسید روی کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت.

انتخاب شد و سپس میانگین به‌دست آمده از اندازه بلورک‌های به‌دست آمده از هر پیک، گزارش شد. اندازه کریستال ZnO حدود ۴۳ نانومتر و اندازه بلورک آلومینا حدود ۱۹ نانومتر محاسبه شد.

### ۳-۲- بررسی مورفولوژی و آنالیز عنصری

شکل (۳) تصویر FE-SEM گرفته شده و نتایج طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۵</sup> از نانوکامپوزیت آلومینا-اکسید روی کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است اکسید روی به‌صورت لایه لایه با ساختار نانو تشکیل شده است. این تکه‌های اکسید روی دارای ضخامتی در حدود ۲۰ نانومتر و طولی در حدود یک میکرومتر هستند. علاوه بر این، ریزساختار منافذ زیر میکرونی را نشان می‌دهد که در اثر برخورد لایه‌های اکسید روی ایجاد شده‌اند. این نوع ساختار بسیار متخلخل باعث افزایش سطح می‌شود که می‌تواند مکان‌های فعال جذب را افزایش دهد. همچنین می‌توان در تصویر آگلومره بودن ذرات با ابعاد حدود ۴۵ نانومتر را مشاهده کرد زیرا نانوذرات تمایل

نشان‌دهنده اندازه کوچک و نانومتری کریستال‌ها است. مکانیزم پوشش اکسید روی بر روی آلومینا را به این صورت می‌توان توضیح داد. تحت دما و فشار در محفظه فرایند هیدروترمال، اوره به‌طور همگن هیدرولیز می‌شود (رابطه ۲)، و به‌عنوان یک عامل رسوب‌دهنده عمل می‌کند (۱۶).



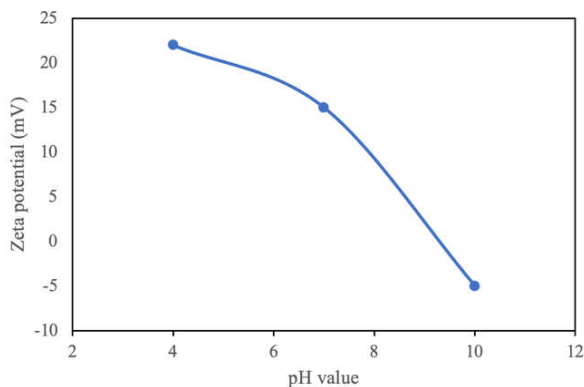
به عبارتی با ایجاد  $\text{OH}^-$  در اثر هیدرولیز اوره شرایط محفظه واکنش قلیایی می‌شود و تحت این شرایط و طی فرایند هیدروترمال، اکسید روی جوانه می‌زند و رشد می‌کند (رابطه ۳) (۱۷).



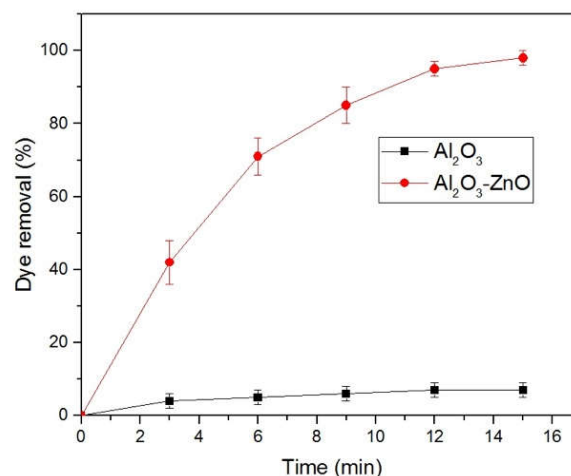
برای محاسبه اندازه بلورک‌ها (d) با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس، از رابطه شرر (رابطه ۴) استفاده شد (۱۸).

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

در این رابطه d اندازه بلورک‌ها،  $\lambda$  طول موج،  $\theta$  زاویه پراش،  $\beta$  پهنای پیک در نصف شدت ماکزیمم می‌باشد. جهت محاسبه اندازه بلورک‌ها از الگوهای پراش، سه پیک از بلندترین پیک‌ها



شکل ۵- تغییرات پتانسیل زتا نانوکامپوزیت‌ها در pH های مختلف.



شکل ۴- اثر زمان بر حذف رنگ متیل اورانژ توسط نمونه‌ها.

نمونه تک جزئی نشان می‌دهد که به دلیل اثر هم‌افزایی این دو جزء در حذف مولکول‌های متیل اورانژ است. یک دلیل برای افزایش راندمان جذب با کامپوزیت شدن، تغییر در خواص سطحی و خصوصاً بار سطحی نمونه‌ها است.

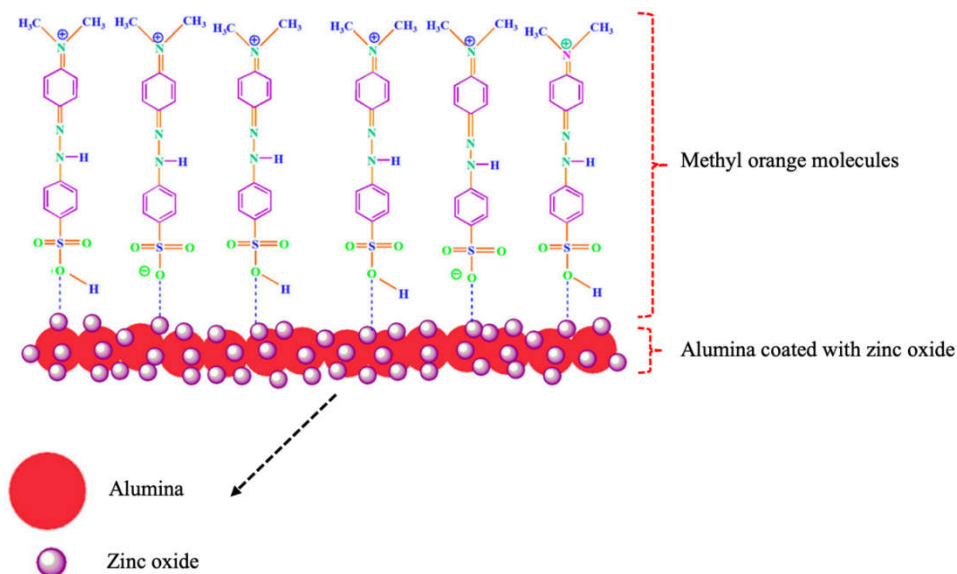
برای بررسی بار سطحی، پتانسیل زتای نمونه آلومینای خالص و نمونه کامپوزیتی اندازه‌گیری شد. پتانسیل زتا برای نمونه آلومینا و نمونه آلومینا-اکسید روی به ترتیب ۴ و ۱۵ میلی‌ولت اندازه‌گیری شد. همچنین تغییرات پتانسیل زتا با تغییر pH در شکل (۵) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که سطح نانوکامپوزیت‌ها در pH های اسیدی و خنثی بار مثبت دارند.

همان‌طور که اشاره شد متیل اورانژ در محیط‌های آبی آنیونی است. بنابراین، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین سطوح مثبت نمونه‌ها و مولکول‌های رنگ با بار منفی می‌تواند باعث جذب شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، وقتی اکسید روی به نمونه آلومینا اضافه می‌شود و سیستم به صورت کامپوزیتی در می‌آید، بار سطحی مثبت‌تر شده و در نتیجه جذب رنگ‌های آنیونی افزایش می‌یابد. دلیل دیگر برای راندمان بالاتر می‌تواند اصلاح ریزساختار اکسید روی باشد. زیرا همان‌طور که تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد (شکل ۳) تعداد زیادی حفرات در نمونه کامپوزیتی وجود دارد که در نتیجه باعث ایجاد مکان‌های فعال برای جذب می‌شوند. شکل (۶) تصویر

دارند تا از طریق آگلومره شدن انرژی سطحی خود را کاهش دهند (۱۹). طیف EDS گرفته شده از سطح نمونه‌ها، وجود عناصر روی، آلومینیوم و اکسیژن را در سطح نمونه تأیید می‌کند.

### ۳-۳- بررسی خواص جذب

همان‌طور که اشاره شد متیل اورانژ یک رنگ آزو است که در محیط‌های آبی آنیونی است و نور را در محدوده ۴۵۰ تا ۵۵۰ نانومتر منطقه مرئی جذب می‌کند. حذف این ماده در محلول‌های آبی برای مشخص کردن توانایی کامپوزیت برای تصفیه آب انتخاب شد و نتایج در شکل (۴) نشان داده شده است. برای مقایسه، نتایج مربوط به آلومینای خالص نیز نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هنگامی که کامپوزیت به محلول رنگ اضافه شد، جذب شروع می‌شود. سرعت جذب در ۱۰ دقیقه اول زیاد است و سپس با سرعت نسبتاً آهسته‌تری ادامه می‌یابد. جذب سریع در زمان اولیه ممکن است به تعداد زیاد مکان‌های فعال در سطح کامپوزیت نسبت داده شود. پس از آن با اشغال تدریجی این مکان‌ها، جذب کمتر می‌شود. راندمان حذف در ۱۵ دقیقه حدود ۹۸٪ می‌باشد. بار سطحی جاذب‌ها یک عامل مهم در راندمان حذف رنگ می‌باشد (۲۰). علاوه بر این نمونه کامپوزیتی نتایج جذب بسیار بالاتری را نسبت به



شکل ۶- تصویر برهم‌کنش نانوذرات تولیدی با مولکول‌های متیل اورانژ.

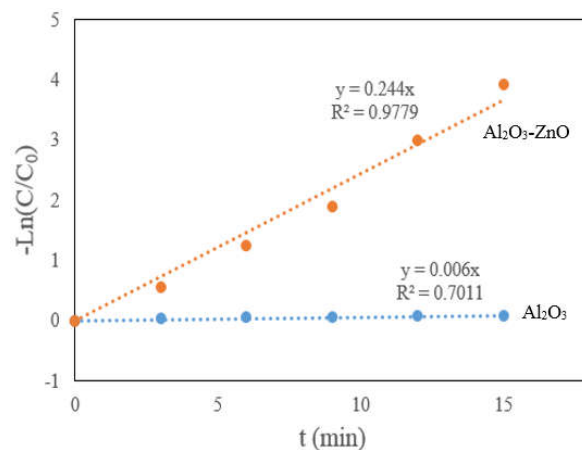
نهایت، برهم‌کنش الکترواستاتیکی نانوذرات با بار مثبت و رنگ با بار منفی سبب نگهداری رنگ می‌شود (۲۱).

برای بررسی سینتیک جذب رنگ متیل اورانژ توسط نمونه آلومینا و نمونه کامپوزیتی از رابطه (۵) استفاده شده است (۲۲).

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (5)$$

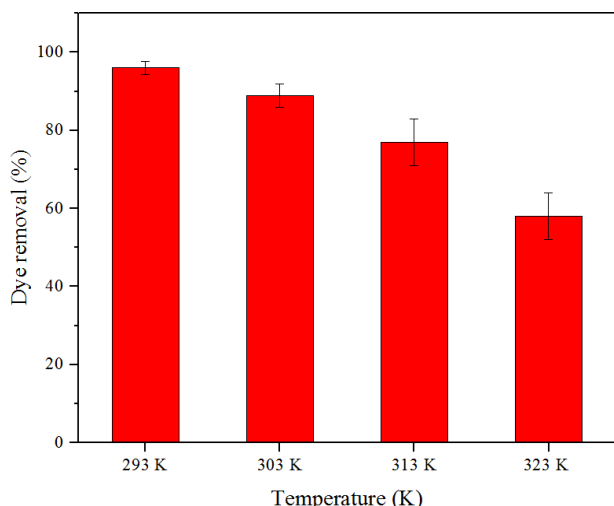
در این رابطه  $k$  ثابت سینتیک می‌باشد.  $t$ ،  $C_0$  و  $C$  به ترتیب زمان، غلظت اولیه و غلظت در زمان  $t$  می‌باشند. می‌توان با محاسبه شیب نمودار  $\ln C_0/C$  بر حسب زمان، ثابت سینتیک هر کدام از نمونه‌ها را محاسبه نمود. شکل (۷) منحنی سینتیک واکنش برای نمونه‌ها را بر اساس رابطه (۵) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ثابت سینتیک برای نمونه کامپوزیتی بزرگ‌تر از نمونه آلومینای خالص است که نشان‌دهنده جذب بالاتر نمونه کامپوزیتی می‌باشد.

جهت بررسی مقدار بهینه جاذب، از نانوکامپوزیت کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در مقادیر ۲، ۳، ۴ و ۵ میلی‌گرم در میلی‌لیتر استفاده شد و جاذب به ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰ ppm رنگ متیل اورانژ با  $\text{pH}=7$  اضافه گردید. شکل (۸) حذف رنگ توسط وزن‌های متفاوت نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. همان‌طور که از نمودار مشخص است درصد حذف

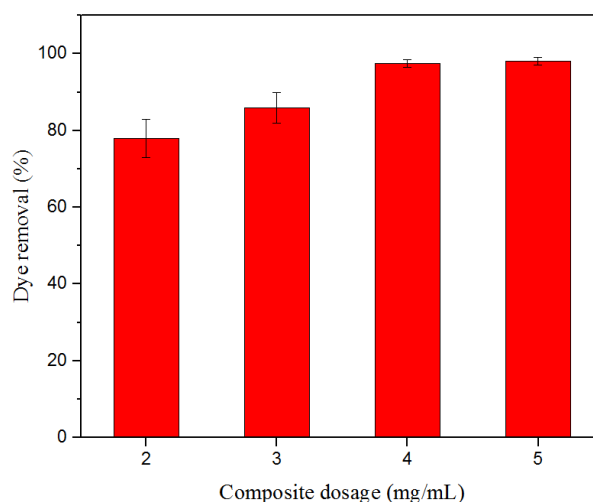


شکل ۷- بررسی سینتیک جذب نمونه‌ها.

برهم‌کنش بین نانوکامپوزیت تولیدی و مولکول‌های متیل اورانژ را نشان می‌دهد. رنگ متیل اورانژ شامل یک گروه سولفون ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ) است که در محلول آبی تفکیک می‌شود و به شکل آنیونی وجود دارد. گزارش شده است که فرآیند جذب رنگ با گذشت زمان در اثر تماس بین جاذب و ماده جذب شونده و در اثر فرآیندهای پراکندگی و انتشار<sup>۶</sup> کنترل می‌شود. در طول فرآیند جذب، مولکول‌های رنگ به سطح خارجی جاذب مهاجرت می‌کنند و از آنجا بیش‌تر در لایه مرزی پخش می‌شوند و متعاقباً در مکان‌های داخلی و حفره‌ها مستقر می‌شوند. در



شکل ۹- جذب رنگ متیل اورانژ توسط ۴ میلی‌گرم از نانوکامپوزیت در دماهای مختلف.



شکل ۸- جذب رنگ متیل اورانژ توسط کامپوزیت آلومینا-اکسید روی در وزن‌های مختلف.

شکل (۹) نشان داده شده است. در اینجا غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و مقدار جاذب ۴ میلی‌گرم در نظر گرفته شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش دمای محلول منجر به کاهش جذب رنگ شد. افزایش دما می‌تواند منجر به تضعیف نیروهای اتصال رنگ به جاذب شود که منجر به جدا شدن مولکول‌های رنگ از سطح جاذب می‌شود. بنابراین جذب در دماهای بالاتر کاهش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهد که فرایند جذب متیل اورانژ بر روی این نانوکامپوزیت یک فرآیند گرمازا می‌باشد.

برای بررسی بیش‌تر تغییرات انرژی و بی‌نظمی پدیده جذب رنگ بر روی کامپوزیت‌های ساخته شده از تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی استفاده شد. برای این منظور از رابطه‌های (۶) و (۷) استفاده گردید (۲۶ و ۲۷).

$$\Delta G = -RT \ln k \quad (۶)$$

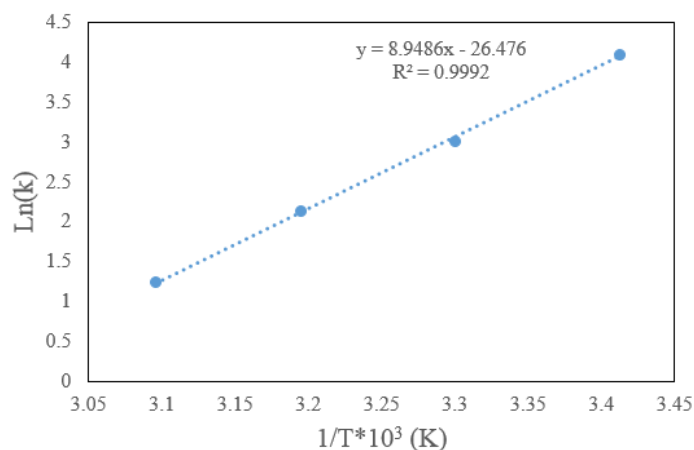
$$\ln k = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (۷)$$

در این رابطه‌ها  $\Delta G$  انرژی آزاد گیبس،  $\Delta S$  تغییرات آنتروپی،  $\Delta H$  تغییرات آنتالپی،  $K$  نسبت تعادل،  $R$  ثابت گازها و  $T$  دمای مطلق می‌باشند. شکل (۱۰) رسم منحنی  $\ln(k)$  را بر حسب  $1/T$  نشان می‌دهد که بر اساس شیب خط و عرض از مبدا خط

رنگ با مقدار ۴ میلی‌گرم در میلی‌لیتر با استفاده از نمونه کامپوزیتی به حدود ۹۶ درصد می‌رسد که می‌تواند ناشی از تعداد مکان‌های جذب بیش‌تر با افزایش مقدار کامپوزیت باشد. به عبارت دیگر با افزایش مقدار جاذب، سطح فعال بیش‌تری ایجاد می‌شود که می‌تواند رنگ بیش‌تری را در خود جای دهند. افزایش بیش‌تر در مقدار جاذب تأثیری کمی بر حذف رنگ دارد. از این‌رو می‌توان نتیجه گرفت که مقدار بهینه کامپوزیت حدود ۴ میلی‌گرم در میلی‌لیتر است. علاوه بر این گزارش شده است که در مقادیر بالای نانوذرات پدیده آگلومره شدن ممکن است اتفاق بیفتد چرا که در مقیاس نانو، انرژی سطحی افزایش پیدا می‌کند و اگر در یک محلول با مقدار مشخص، تعداد نانوذرات از یک مقدار بهینه‌ای افزایش پیدا کند انرژی سطحی باعث آگلومره شدن جاذب می‌شود (۲۳ و ۲۴). در واقع ذرات به یکدیگر می‌چسبند تا انرژی سطحی خود را به حداقل برسانند. این چسبیدگی سبب کاهش مکان‌های فعال جذب می‌شود. گزارش شده است که از نظر ترمودینامیکی، یک ذره به حالتی تمایل دارد که در آن انرژی کل سیستم به حداقل برسد (۲۵).

به‌منظور بررسی اثر دما بر جذب نانوکامپوزیت‌های سنتز شده، عملیات جذب در دماهای مختلف انجام شد و نتایج در

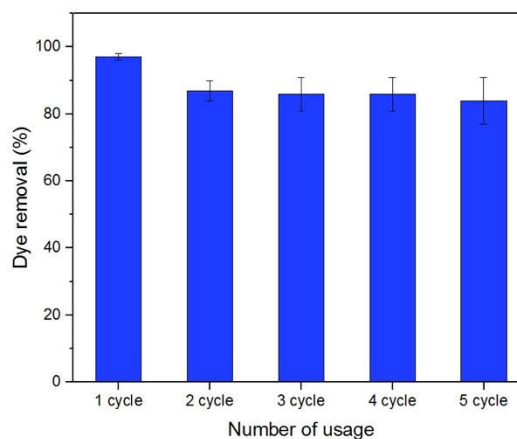




شکل ۱۰- نمودار ترمودینامیکی حذف رنگ متیل اورانژ توسط نمونه کامپوزیتی.

می‌دهد (۲۸ و ۲۹). مقادیر تغییرات آنتروپی و تغییرات آنتالپی فرایند جذب به ترتیب برابر  $3/18 \text{ j/mol k}$  و  $3/74 \text{ KJ/mol}$  - به دست آمد. مقدار منفی برای تغییرات آنتالپی نشان‌دهنده گرمازا بودن فرایند جذب رنگ است و مقدار منفی تغییرات آنتروپی نشان‌دهنده کاهش بی‌نظمی در این فرایند می‌باشد.

یکی از ویژگی‌های مهم جاذب‌ها در یک کاربرد عملی، طول عمر و قابلیت استفاده مجدد آن است که منجر به کاهش قابل توجهی در هزینه تصفیه می‌شود. بنابراین، ارزیابی قابلیت استفاده مجدد جاذب ضروری است. از روش کلسیناسیون برای بازسازی جاذب استفاده شد. در فرآیند کلسیناسیون، جاذب‌های استفاده شده به مدت ۳ ساعت در کوره در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا رنگ جذب شده روی آن‌ها حذف شود. سپس جاذب‌ها دوباره مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج استفاده مجدد نمونه‌ها در شکل (۱۱) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از اولین چرخه استفاده مجدد، مقدار جذب تا حدودی کاهش یافته است. با این حال، در طول چرخه‌های بعدی، نرخ جذب تغییر خاصی نشان نمی‌دهد و در حدود ۸۳ درصد ثابت باقی ماند. این کاهش اولیه را می‌توان به پوشاندن شدن سطح جاذب توسط رنگ نسبت داد که تمیز کردن کامل آن دشوار است و در نتیجه بر راندمان حذف رنگ تأثیر می‌گذارد. علاوه بر این آگلومره شدن پودرها هنگام جدا کردن توسط سانتریفیوژ نیز می‌تواند سبب کاهش



شکل ۱۱- قابلیت استفاده مجدد از کامپوزیت‌ها پس از پنج بار استفاده مجدد.

عبوری از نقطه‌ها، می‌توان تغییرات آنتالپی و آنتروپی نمونه‌ها را در پروسه جذب رنگ محاسبه کرد. بر اساس رابطه (۶) مقدار تغییرات انرژی آزاد گیبس نمونه کامپوزیتی در دماهای ۲۹۳، ۳۰۳، ۳۱۳ و ۳۲۳ درجه کلوین به ترتیب برابر با  $10712$ ،  $8136$ ،  $5938$  و  $3573$  - ژول بر مول محاسبه شد. مقدار منفی آنتالپی نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن فرایند جذب است. همچنین، مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس در محدوده بین ۰ تا  $20000$  - ژول در مول قرار دارند که نشان می‌دهد که جذب رنگ به صورت فیزیکی است. در حالی که گزارش شده است که چنانچه مقدار تغییرات انرژی آزاد گیبس بین  $80000$  - تا  $400000$  - ژول بر مول باشند جذب به صورت شیمیایی رخ

متمايل شد. نتايج جذب نشان داد كه نانوكامپوزيت سنتز شده يك جاذب سريع براي حذف متيل اورانژ مي‌باشد به طوري كه در حدود ۹۸ درصد رنگ در مدت زمان ۱۵ دقيقه حذف شد. اثرات مقدار جاذب و دماي فرايند نيز بر پديده جذب مورد بررسي قرار گرفت. نتايج نشان داد فرايند جذب بر روي كامپوزيت يك فرايند گرمازا است و با افزايش دما مقدار جذب کاهش مي‌يابد.

### تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت دانشگاه آزاد اسلامی نجف آباد تقدیر و تشکر می‌کنند.

### تضاد منافع

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

مکان‌های جذب و در نتیجه کاهش راندمان در سیکل‌های بعدی شود. تکرارپذیری نسبتاً خوب نتایج، نانوکامپوزیت اکسید آلومینیوم-اکسید روی را به‌عنوان یک جاذب مناسب برای تصفیه آب مطرح می‌سازد.

### ۴- نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت آلومینا-اکسید روی با رسوب‌گذاری اکسید روی بر سطح آلومینا به روش هیدروترمال ساخته شد. از این نانوکامپوزیت به‌منظور حذف رنگ آنیونی متیل اورنژ از محلول‌های آبی استفاده شد. ویژگی‌های کامپوزیت با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و زتا پتانسیل مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر ریزساختاری نشان داد که نانوساختارهای متخلخل اکسید روی به‌خوبی تشکیل شده‌اند. ابعاد اکسید روی ساخته شده به روش هیدروترمال حدود ۴۵ نانومتر بود. با افزودن اکسید روی به آلومینا، پتانسیل زتا در سطح نمونه‌ها به‌سمت مقادیر مثبت‌تر

### واژه‌نامه

1. methyl orange
2. X-ray diffraction (XRD)
3. field emission scanning electron microscope (FE-SEM)

4. zeta potential
5. energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
6. diffusion and dispersion

### مراجع

1. Rafiq A, Ikram M, Ali S, Niaz F, Khan M, Khan Q, et al. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. *J Ind Eng Chem*. 2021;97:111–28. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.02.017>
2. Zulfiqar M, Sufian S, Bahadar A, Lashari N, Rabat NE, Mansor N. Surface-fluorination of TiO<sub>2</sub> photocatalysts for remediation of water pollution: a review. *J Clean Prod*. 2021;317:128354. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128354>
3. Ong S-T, Keng P-S, Lee W-N, Ha S-T, Hung Y-T. Dye waste treatment. *Water*. 2011;3(1):157–76. <https://doi.org/10.3390/w3010157>
4. Gupta VK. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *J Environ Manage*. 2009;90(8):2313–42. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
5. Kim Y, Kim C, Choi I, Rengaraj S, Yi J. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method. *Environ Sci Technol*. 2004;38(3):924–31. <https://doi.org/10.1021/es0346431>
6. Sarda KK, Bhandari A, Pant KK, Jain S. Deep desulfurization of diesel fuel by selective adsorption over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/ZSM-5 extrudates. *Fuel*. 2012; 93:86–91. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.020>
7. Huang H-K, Chih Y-K, Chen W-H, Hsu C-Y, Lin K-J, Lin H-P, et al. Synthesis and regeneration of mesoporous Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst in sub-kilogram-scale for methanol steam reforming reaction. *Int J Hydrogen Energy*. 2021;47(88) 37542-51. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.080>
8. Hassanzadeh-Tabrizi SA, Do T-O. Sol-gel synthesis and photocatalytic activity of ZnO-Ag-Sm

- nanoparticles for water treatment. *J Mater Sci Mater Electron*. 2018;29(13):10986–91. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9180-3>
9. Sansenya T, Masri N, Chankhanittha T, Senasu T, Piriyanon J, Mukdasai S, et al. Hydrothermal synthesis of ZnO photocatalyst for detoxification of anionic azo dyes and antibiotic. *J Phys Chem Solids*. 2022; 160: 110353. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110353>
  10. Goktas S, Goktas A. A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review. *J Alloys Compd*. 2021;863:158734. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158734>
  11. Pournajaf R, Hassanzadeh-Tabrizi SA. Polyacrylamide synthesis of nanostructured copper aluminate for photocatalytic application. *J Adv Mater Process*. 2018;5(4):12–9.
  12. Sharma SK, Gupta R, Sharma G, Vemula K, Koirala AR, Kaushik NK, et al. Photocatalytic performance of yttrium-doped CNT-ZnO nanoflowers synthesized from hydrothermal method. *Mater Today Chem*. 2021;20:100452. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100452>
  13. Li AD, Liu WC. Optical properties of ferroelectric nanocrystal/polymer composites. In: *Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites*. Elsevier; 2010. p. 108–58. <https://doi.org/10.1533/9780857090249.1.108>
  14. Gan YX, Jayatissa AH, Yu Z, Chen X, Li M. Hydrothermal synthesis of nanomaterials. *J Nanomater*. 2020;2020:1–3. <https://doi.org/10.1155/2020/8917013>
  15. Puga F, Navío JA, Córdoba JM, Romero-Sarria F, Hidalgo MC. Insights into the structural and physicochemical properties of Zn-Bi-O composites for efficient photodegradation of caffeic acid, rhodamine B and methyl orange. *Appl Surf Sci*. 2022;581:152351. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152351>
  16. Brouckaert CJ, Brouckaert BM, Ekama GA. Integration of complete elemental mass-balanced stoichiometry and aqueous-phase chemistry for bioprocess modelling of liquid and solid waste treatment systems—Part 1: The physico-chemical framework. *Water SA*. 2021;47(3):276–88. <https://doi.org/10.17159/wsa/2021.v47.i3.11857>
  17. Basnet P, Chatterjee S. Structure-directing property and growth mechanism induced by capping agents in nanostructured ZnO during hydrothermal synthesis—A systematic review. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2020;22:100426. <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2020.100426>
  18. Sen SK, Barman UC, Manir MS, Mondal P, Dutta S, Paul M, et al. X-ray peak profile analysis of pure and Dy-doped  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts using Debye-Scherrer, Williamson-Hall and Halder-Wagner methods. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol*. 2020;11(2):25004. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/ab8732>
  19. Nanda KK, Maisels A, Kruis FE, Fissan H, Stappert S. Higher surface energy of free nanoparticles. *Phys Rev Lett*. 2003;91(10):106102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.106102>
  20. Chowdhury A, Jesmeen SR, Hossain MM. Removal of dyes from water by conducting polymeric adsorbent. *Polym Adv Technol*. 2004;15(11):633–8. <https://doi.org/10.1002/pat.521>
  21. Shahabuddin S, Sarih NM, Mohamad S, Baharin SNA. Synthesis and characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocube-doped polyaniline nanocomposites with enhanced methyl orange adsorption from aqueous solution. *RSC Adv*. 2016;6(49):43388–400. <https://doi.org/10.1039/C6RA04757B>
  22. Khatun MM, Islam A, Yan C, Nesa MJ. Enhanced Photocatalytic Properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Attapulgite (CNZATP) Composite Nano-Mineral Materials on Methylene Blue Dye Degradation. *Water, Air, Soil Pollut*. 2023;234(2):84. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06074-5>
  23. Thielmann F, Naderi M, Ansari MA, Stepanek F. The effect of primary particle surface energy on agglomeration rate in fluidised bed wet granulation. *Powder Technol*. 2008;181(2):160–8. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.12.015>
  24. Hu DD, Zhuang J Bin, Ding ML. A review of studies on the granular agglomeration mechanisms and anti-agglomeration methods. *Key Eng Mater*. 2012;501:515. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.501.515>
  25. Zhong Y, Wang Z, Gao J, Guo Z. A thermodynamic model for agglomeration/defluidization of metal powders based on solid surface energy. *Powder Technol*. 2016;301:1144–7. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.07.068>
  26. Ali NS, Jabbar NM, Alardhi SM, Majdi HS, Albayati TM. Adsorption of methyl violet dye onto a prepared bio-adsorbent from date seeds: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. *Heliyon*. 2022;8(8). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10276>
  27. Sadeghi M, Moradian M, Tayebi H-A, Mirabi A. Removal of Penicillin G from aqueous medium by PPI@ SBA-15/ZIF-8 super adsorbent: Adsorption isotherm, thermodynamic, and kinetic studies. *Chemosphere*. 2023;311:136887. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136887>
  28. Subbaiah Munagapati V, Wen H-Y, Gollakota ARK, Wen J-C, Andrew Lin K-Y, Shu C-M, et al. Removal of sulfonated azo Reactive Red 195 textile dye from liquid phase using surface-modified lychee (*Litchi chinensis*) peels with quaternary ammonium groups: Adsorption performance, regeneration, and mechanism. *J Mol Liq*. 2022;368:120657. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120657>
  29. Mahmoodi NM. Equilibrium, kinetics, and

thermodynamics of dye removal using alginate in binary systems. J Chem Eng Data. 2011;56(6):2802–

11. <https://doi.org/10.1021/je101276x>