

Research Paper

The use of high concentration of zinc acetate solution for synthesis of Al₂O₃-ZnO nanocomposite and its application for dye removal

Ali Saffar*, Hossein Abbastabar Ahangar, Someyeh Brati
Department of Chemistry, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

Received: 2021.6.6

Revised: 2021.7.4

Accepted: 2021.7.20

Keywords:

Nanocomposites, Al₂O₃-ZnO, Co-precipitation, adsorption, industrial wastewater

Abstract Two-component Al₂O₃-ZnO nanocomposites with different weight percentages ZnO were synthesized and characterized using XRD, FESEM, EDX and FTIR techniques.

Introduction: There are many pollutants e.g. industrial influents containing dyes as the most dangerous man made pollutants. Adsorption is one of the most attractive techniques for wastewater treatment due to its low cost, simplicity and the availability of a wide range of adsorbents. Use the adsorption activity of some semiconductors for industrial wastewater treatment is very important. **Materials and Methods:** In this study, two-component composite Al₂O₃-ZnO was prepared by co-precipitation method using zinc acetate and aluminum hydroxide. The synthesized nanocomposites were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM) and FTIR analysis to investigate the microstructure, morphology and the chemical bonds of the synthesized composite, respectively. The obtained nanocomposites were applied for removal of methylene orange (MO) as an anionic dye from aqueous solution.

Findings: The obtained results showed that by increasing the percentage of ZnO in nanocomposite, morphology of the composite changed from plate to agglomerates. The highest methyl orange removal (98%) was obtained in optimized condition pH=5, 0.03g of adsorbent and 10 ppm of dye for nanocomposite 20Al₂O₃-80ZnO.

Conclusion: The increase of zinc oxide to aluminum oxide up to 40% had the highest adsorption rate due to the presence of active places for dye in two-component nanocomposites. However, the increase of zinc oxide higher than 40% reduces the interface between the phases. These modified nanocomposites have good potential for wastewater treatment as a novel adsorbent.

Citation: Ali Saffar. The use of high concentration of zinc acetate solution for synthesis of Al₂O₃-ZnO nanocomposite and its application for dye removal

. Journal of Nanochemistry & Electrochemistry, 2021; 1 (1): 37- 49.

*Corresponding author: Ali Saffar

Address: Department of Chemistry, Najafabad Branch, Islamic Azad university, Najafabad, Iran

Tell: 091310552-7

Email: a.saffar.t@iaun.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

Recently, the use of nanocomposites has been the subject of much research in various fields of science due to the different and new properties compared to their constituent raw materials. Among these, the use of metal oxides in the synthesis of nanocomposites with a focus on metals including silicon, aluminum, zinc and copper have been widely considered in catalytic research [1-3]. One of the most important problems that human society is faced with and constantly raises at different times is environmental pollution by dye and pigment. There are several ways to remove paint from effluents. Among these methods, the adsorption process is the most efficient method for removing colored organic matter from industrial effluents because the colored compounds in the wastewater are easily transferred to the solid phase and on the other hand the adsorbent used in the adsorption process is reproduced and reused, or store in a dry place without direct contact [4].

Aluminum oxide or alumina has been used as an adsorbent and catalyst in many processes. The fabrication of this oxide at the nanoscale is of great importance for increasing the specific surface area and changing its surface charge and morphology in chemical reactions. These changes increase the efficiency of the reaction. Another metal oxide that is widely used as a catalyst and photocatalyst in various processes is zinc oxide. Zinc oxide as a heterogeneous acid catalyzes many chemical reactions. In this study, two-component $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ nanocomposites with different percentages ZnO. The synthesized nanocomposites were then characterized using XRD, FESEM, EDX and FTIR techniques. Then, the adsorption properties of these nanocomposites for dye adsorption were evaluated. The type of adsorbent, the amount of adsorbent, the pH of the medium and the concentration of dye as pollutants are among the parameters that were investigated in this study.

Materials and Methods

In this study, zinc acetate $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and sodium hydroxide from Merck chemical company and aluminum hydroxide from Ardakan Industrial Company of Iran were used without any additional purification. Depending on the type of nanocomposite, a certain amount of aluminum hydroxide with a certain volume of acetate solution was poured into a human on 3.5 M. Then, zinc acetate was added into 0.75 M sodium hydroxide solution. Stir the reaction mixture well to form a white precipitate. The precipitate were collected and washed three times with distilled water. The precipitates were

then dried in an oven and then calcined at 550°C for two hours. The synthesized nanocomposites were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM) and FTIR analysis to investigate the microstructure, morphology and the chemical bonds of the synthesized composite, respectively. The obtained nanocomposites were applied for removal of methylene orange (MO) as an anionic dye from aqueous solution.

Results & Discussion

According to the XRD patterns, it can be seen that with the addition of aluminum oxide to the composition, the intensity of zinc oxide peaks has decreased. With the addition of alumina in samples from 60 to 80% alumina weight, a small peak is observed $2\theta = 66.7$ degrees, which indicates the presence of gamma alumina phase, standard card number (JCPDS File no.00-029-63). [7,8]. By comparing the X-ray diffraction pattern with the FESEM images, Al100 (B6) sample confirms the high non-crystallization of the constituent particles at a heat treatment temperature of 550°C . In fact, at this temperature there was not enough driving force for the growth of Al_2O_3 crystals.

Methylene blue (MB) and methyl orange (MO) were used to select the type of contaminant or dye in the laboratory as the cationic dye and the anionic dye, respectively. The resulting mixtures were stirred with a magnet, and after a few minutes it was observed that methyl orange began to be adsorbed onto B1. After 20 minutes, the methyl orange tube was almost discolored, but the methylene blue color remained almost constant. Based on these results, methyl orange was selected as the anionic dye as a model of dye contaminant. Compared to aluminum oxide, the adsorption increased from 7 to 12%. These adsorption can be attributed to the solubility of the zinc oxide phase in aluminum oxide to form a two-component nanocomposite. The amount of active site exposed to the dye is higher than that of aluminum oxide. In addition, the color adsorption increases with the formation of the interface between the two phases due to good adsorption in the interface. With further increase of zinc oxide to 40% in two-component nanocomposites, the adsorption rate increased again and reached 59%. Subsequently, the adsorption percentage for 60Al-40Zn adsorbent increased to 98% [9].

Conclusion

Two-component Al₂O₃-ZnO nanocomposite with different percentages of aluminum oxide and zinc oxide was synthesized by Co-precipitation and then calcination at 550 °C. The increase of zinc oxide to aluminum oxide up to 40% had the highest adsorption rate. In this case, there are most active places for dye in two-component nanocomposites. Further increase of zinc oxide reduces the interface between the phases. The results obtained from the adsorption process showed that under optimal conditions of 10 ppm concentration of dye, 0.03 g of adsorbent, pH = 5 and the ratio of 40 and 60 between the two phases of aluminum oxide and zinc oxide in two-component nanocomposites, the highest percentage of dye adsorption obtained 98% after 10 minutes.

Ethical Considerations

Compliance with ethical guidelines

All subjects fulfill the informed consent.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge the financial support of this work by Najafabad Islamic Azad University research council

Authors' contributions

Design and conceptualization, methodology, data analysis and final writing: Ali saffar, Someyeh BaratiHossein Abbastabar Ahangar

Conflicts of interest

The author declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

استفاده از غلظت بالای محلول استات روی در سنتز نانوکامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ و کاربرد آن در حذف رنگ

نام و نام خانوادگی نویسنده علی صفار^۱، حسین عباس تبار آهنگر^۲، سمیه براتی^۳

۱. دانشیار گروه شیمی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد ایران

۲. استادیار گروه شیمی واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد ایران

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد ایران

چکیده: استفاده از قابلیت جذب برخی نیمه رساناها جهت تصفیه پسابهای صنعتی بسیار مهم است. در این پژوهش نانو کامپوزیت دو جزئی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ به روش هم‌رسوبی با استفاده از هیدروکسید آلومینیوم، استات روی $3/5$ مولار و سدیم هیدروکسید $0/75$ مولار سنتز شد. به منظور بررسی ساختار کریستالی، مورفولوژی و پیوندهای شیمیایی نانوکامپوزیت سنتز شده به ترتیب از آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی با گسیل میدانی (FESEM) و آنالیز FTIR استفاده شد. مشاهدات میکروسکوپی نشان داد، با افزایش درصد اکسید روی در نانوکامپوزیت مورفولوژی کامپوزیت از حالت ورقه ای به توده ای تغییر می یابد. نتایج حاصل از آزمون جذب رنگ متیل اورانژ نشان داد، بیشترین راندمان جذب 98% در شرایط بهینه $\text{pH}=5$ ، غلظت 10 ppm ، مقدار $0/03$ گرم جاذب در نانوکامپوزیت $20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}80\%\text{ZnO}$ درصد رخ می دهد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۳/۱۶

تاریخ داوری: ۱۴۰۰/۴/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۴/۲۹

واژه‌های کلیدی:

نانوکامپوزیت، $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ، هم‌رسوبی، جذب سطحی، پسابهای صنعتی

مقدمه و هدف: سنتز نانو کامپوزیت دو جزئی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ به روش هم‌رسوبی جهت حذف آلاینده های آلی

مواد و روش‌ها: مواد مورد استفاده محصول شرکت مرک می باشد و داربست های ساخته شده با استفاده از روش های

مختلف طیف سنجی شناسایی شده و ویژگی جاذب بودن آن در آزمون حذف رنگ متیل اورانژ تعیین گردیده است.

یافته‌ها: خواص جذبی این نانوکامپوزیت ها برای جذب رنگ نشان داد نوع جاذب، مقدار جاذب، pH محیط و غلظت رنگ به عنوان آلاینده جزء پارامترهایی تاثیر گذار می باشند.

بحث و نتیجه گیری: افزایش اکسید روی به اکسید آلومینیوم تا 40% درصد بیشترین میزان جذب برای نانوکامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ نشان می دهد. در این حالت بیشترین مکانهای فعال برای رنگ در نانوکامپوزیت دوجزیی وجود دارد. افزایش بیشتر اکسید روی باعث کم شدن فصل مشترک بین فاز می شود.

مقدمه

حاوی رنگ‌ها جزء خطرناک‌ترین آلاینده های ساخت دست بشر بوده که از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردار می‌باشند. این ترکیب های شیمیایی موجود در پساب‌های صنعتی بوده باعث کاهش قابلیت نفوذ نور به آبهای سطحی شده و در انجام فرآیند فتوسنتز در منابع آبی اختلال ایجاد می کنند. روش های مختلفی برای حذف رنگ از پساب ها وجود دارد. از بین این روش ها فرایند جذب کارآمدترین روش برای حذف مواد آلی رنگی از پساب های صنعتی است زیرا ترکیبات رنگی در فاضلاب به راحتی به فاز جامد منتقل شده و از طرف دیگر جاذب مورد استفاده در فرآیند جذب دوباره تولید و استفاده مجدد گردد، و یا در مکانی خشک و بدون تماس مستقیم ذخیره می شود [۴].

استفاده از نانوکامپوزیت ها به سبب خصوصیات متفاوت و جدیدی که نسبت به مواد اولیه ی تشکیل دهنده خود نشان می‌دهند، سال های اخیر موضوع بسیاری از پژوهش‌ها در شاخه های مختلف علوم بوده است. در این میان استفاده از اکسیدهای فلزی در سنتز نانوکامپوزیت با محوریت فلزاتی شامل سیلیسیم، آلومینیوم، روی و مس به‌طور گسترده ای در تحقیقات کاتالیزوری مورد توجه قرار گرفته اند [۱-۳]. یکی از مشکلات مهمی که جامعه بشری با آن گریبان گیر است و دائم در زمان های مختلف مطرح می کند آلودگی محیط زیست می باشد. آلاینده های فراوانی در محیط اطرافمان وجود دارد. پساب های صنعتی

* نویسنده مسئول: علی صفار

نشانی: دانشیار گروه شیمی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

تلفن: ۰۹۱۳۱۰۵۵۲۰۷

پست الکترونیکی: a.saffar.t@iaun.ac.ir

آلومینیوم نانوکامپوزیتی با خواص جدید نسبت به دو جزء سازنده قبلی ایجاد می کند. تغییر بار سطحی و مورفولوژی از مهمترین این خواص می باشد [۵، ۶]. در این تحقیق ابتدا نانوکامپوزیت دو جزئی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ با درصد های مختلفی از دو جزء سنتز شدند. سپس نانومواد سنتز شده با استفاده از تکنیک های FESEM ، XRD ، STA ، FTIR و EDX مشخصه یابی شدند. در ادامه خواص جذبی این نانوکامپوزیت ها برای جذب رنگ مورد ارزیابی قرار گرفت. نوع جاذب، مقدار جاذب، pH محیط و غلظت رنگ به عنوان آلاینده جزء پارامترهایی هستند که در این تحقیق بررسی شدند.

اکسید آلومینیوم یا آلومینا در طبیعت به وفور وجود دارد. این اکسید به عنوان جاذب و کاتالیزور در خیلی از فرایندها مورد استفاده قرار گرفته است. ساخت این اکسید در مقیاس نانو برای افزایش سطح ویژه و تغییر در بار سطحی و مورفولوژی آن در واکنش های شیمیایی از اهمیت بسزایی برخوردار می باشد. این تغییرات باعث افزایش راندمان واکنش می شود. یکی دیگر از اکسیدهای فلزی که کاربرد فراوانی به عنوان کاتالیست و فوتوکاتالیست در فرایندهای مختلف دارد، اکسید روی می باشد. اکسید روی به عنوان یک اسید ناهمگن بسیاری از واکنش های شیمیایی را کاتالیست می کند. همچنین توانایی جذب نور داشته که در اثر آن برانگیختگی اتفاق می افتد. اضافه شدن اکسید روی به فاز اکسید

جدول ۱. مقادیر مواد اولیه مورد نیاز برای سنتز ۵ گرم

نانوکامپوزیت

ردیف	نمونه همراه کد	Al(OH)_3 (g)	$\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3.5 M (ml)	NaOH 0.75 M (ml)	نمونه سنتز شده
۱	Zn100 (B5)	-	۵/۲	۱۰/۴	ZnO
۲	Zn80-Al20 (B1)	۰/۷۹	۷/۳	۱۴/۶	ZnO-Al ₂ O ₃ (80-20)
۳	Zn60-Al40 (B2)	۱/۵۸۹	۵/۴۷	۱۰/۹۴	ZnO-Al ₂ O ₃ (60-40)
۴	Zn40-Al60 (B3)	۲/۳۷۹	۳/۶۲	۷/۲۵	ZnO-Al ₂ O ₃ (40-60)
۵	Zn20-Al80 (B4)	۳/۱۷۹	۱/۸۲	۳/۶۴	ZnO-Al ₂ O ₃ (20-80)
۶	Al100 (B6)	۳/۰۶	-	-	Al ₂ O ₃

مواد و روش ها

در این پژوهش اسستات روی دو آب— $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان و آلومینیوم هیدروکسید از شرکت صنعتی اردکان ایران بدون هیچ خالص سازی اضافی استفاده شده است.

۱-۲ روش عمومی سنتز نانوکامپوزیت

در این تحقیق از آلومینیوم هیدروکسید به عنوان منبع تولید آلومینیوم اکسید و از محلول های اسستات روی و سدیم هیدروکسید برای سنتز حدوا سط زینک هیدروکسید اسستات به عنوان منبع تولید اکسید روی استفاده شده است. با توجه به نوع نانوکامپوزیت، مقدار مشخصی از هیدروکسید آلومینیوم با حجم معینی از محلول اسستات روی ۳/۵ مولار داخل یک بشر ریخته شد. سپس به اندازه دو برابر حجم اسستات روی، از محلول هیدروکسید سدیم ۰/۷۵ مولار اضافه شد. مخلوط واکنش را خوب همزده تا رسوب سفید رنگی تشکیل شود. با قیف شیشه ای و کاغذ صافی رسوب ها را جمع آوری شده وبا آب مقطر سه مرتبه شستشو داده شد. در ادامه رسوب ها را در آون خشک و پس از آن در ۵۵۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت کلسینه شدند. (جدول ۱). نمودار کلی روش سنتز نمونه ها در شکل (۱) آورده شده است.

۳-۲-آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی با گسیل میدانی (FESEM)

مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. برای ثبت تصویر نمونه بر روی نوار چسب گرافیتی قرار داده شد و سپس پوششی از طلا روی آن‌ها اعمال شد و نهایتاً توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تصاویر ثبت شد. برای بررسی دقیق‌تر عناصر تشکیل دهنده فازها از اسپکتروسکوپی اشعه X انرژی متفرق (EDS) استفاده شد.

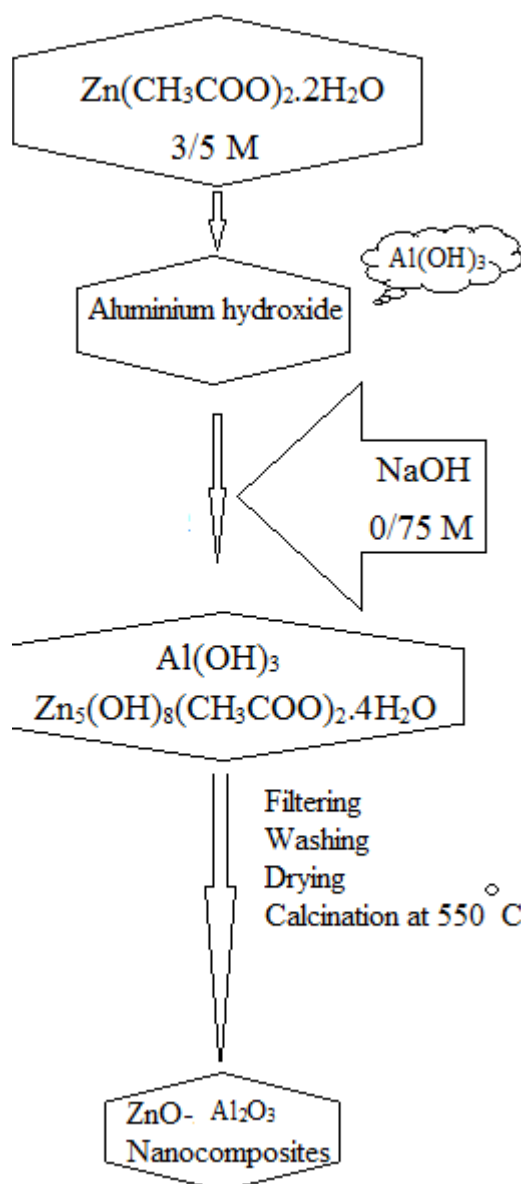
۴-۲- روش عمومی برای بررسی قابلیت جذب رنگ توسط نانوکامپوزیت های سنتزی

برای بررسی قابلیت و توانایی نانوکامپوزیت ها در شرایط مختلف، در هر مرحله ۱۰ میلی لیتر از محلول رنگی را داخل لوله آزمایش ریخته و مقدار مشخصی جاذب به آن اضافه شد. برای تنظیم pH محیط از محلول های ۰/۱ مولار HCl و NaOH استفاده شد. برای مشخص کردن غلظت رنگ لوله در هر لحظه، ابتدا محتویات لوله را سانتریفیوژ کرده و پس از آن با پیمت از قسمت بالای آن برداشته داخل سل UV-Vis ریخته شده و جذب ثبت می گردد. محتویات سل دوباره به لوله انتقال می یابد.

نتایج و بحث:

۳-۱- بررسی الگوی پراش پرتو اشعه ایکس (XRD)

در شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده با مقادیر مختلفی از اکسید روی و اکسید آلومینیوم در حضور عامل های رسوب دهنده هیدروکسید سدیم و کلسینه شده در دمای 550°C به مدت ۲ ساعت نشان داده شده است. طبق شکل پایین ترین الگو مربوط به نمونه خشک شده قبل از عملیات کلسینه کردن می باشد. پیک های ظاهر شده در زوایای $4.1/50.4$ و $63/72.1$ متعلق به فاز $\text{Al}(\text{OH})_3$ می باشد که با شماره کارت مرجع PDF no. 74-1775 مطابقت می کند. این زوایا با توجه به ماده اولیه $\text{Al}(\text{OH})_3$ استفاده شده قابل انتظار بود. اما در همین الگو بیشترین پیک های مشاهده شده در زوایای $18/66.2$ ، $20/52.9$ ، $27/0.3$ ، $37/95.8$ ، $44/43.2$ ، $50/65.7$ ، $54/39.2$ و $69/24$ می باشد که مربوط به فاز $\text{Zn}_5(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_8$ با شماره کارت JCPDS 19-1458 می باشد. قوی ترین پیک های مشاهده شده در زوایای $36/25.1$ ، $31/75.4$ ، $34/44.1$ و $56/55.1$ بوده که مربوط به فاز اکسید روی با ساختار ورتزیت شماره کارت مرجع (JCPDS.no. 00-005-0664) می باشد. در ادامه الگوی ترکیب دو جزیی نشان داده شده است. با توجه به الگوهای به دست آمده مشاهده می شود با اضافه شدن اکسید آلومینیوم به ترکیب، شدت پیک های اکسید روی کاهش پیدا کرده است. یکی از دلایل کاهش شدت



شکل ۱ نمودار کلی سنتز نانوکامپوزیت

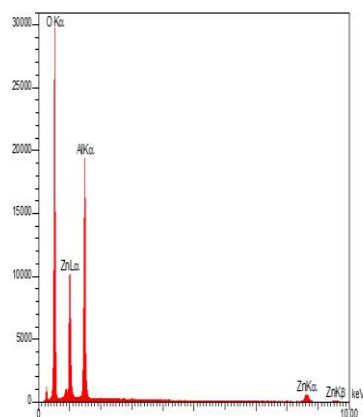
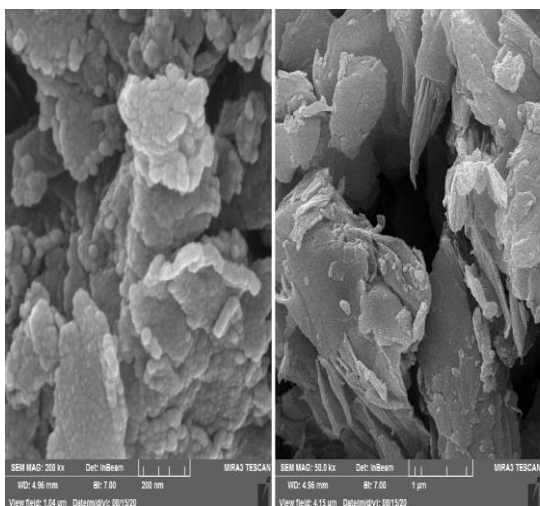
۲- پراش پرتو ایکس (XRD)

برای بررسی ساختار فازی و کریستالی نانوکامپوزیت، پراش پرتو ایکس (X-Ray) توسط دستگاه Philips با لامپ مس ($k\alpha = 1/54.0598$) در محدوده $2\theta = 10-90$ از نانوکامپوزیت سنتز شده گرفته شد. در ادامه الگوی پراش پرتو ایکس هر یک از فازها و اجزای سازنده آن از طریق مقایسه زاویه و شدت پیک های پراش با اطلاعات موجود در کارت های استاندارد مشخص و تعیین شد. این عمل به کمک نرم افزار HighScore X'Pert صورت گرفت.

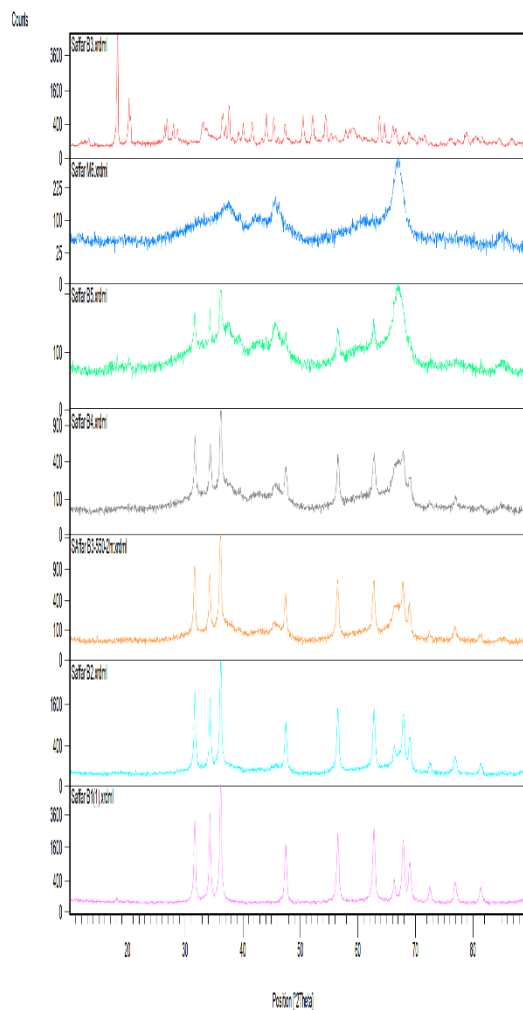
³- Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

¹-X-Ray Diffraction (XRD) Analysis

نمونه B6 حاوی Al_2O_3 تهیه شده از $Al(OH)_3$ ذرات به صورت کلوخه‌ای، لایه های فشرده و چسبیده بهم در این نمونه وجود دارند. با مقایسه کردن الگوی پراش اشعه ایکس با تصاویر FESEM این نمونه سنتزی عدم تبلور بالای ذرات تشکیل دهنده در دمای عملیات حرارتی $550^\circ C$ درجه سانتی گراد تایید می شود. در واقع در این دما نیروی محرکه لازم برای رشد کریستال های Al_2O_3 به اندازه کافی وجود نداشته است. نمونه حاوی 100 در صد ZnO (B5) به صورت تقریباً یکنواخت کروی بوده و حالت آگلومره پیدا کرده است. با افزایش فاز ZnO در فاز Al_2O_3 در مقایسه با فاز Al_2O_3 به تنهایی، از چسبندگی شدید ذرات اکسید آلومینیوم جلوگیری شده و ذرات اکسید روی به صورت کروی و آگلومره در اندازه های مختلف رشد کرده اند. مورفولوژی نمونه B3 که حاوی 60 درصد اکسید آلومینیوم و 40 درصد اکسید روی می باشد (شکل ۳). در این حالت رشد ذرات اکسید روی به صورت ستونی یا میله ای و آگلومره شدن مشاهده می شود.



پیک‌ها می‌تواند کاهش مقدار اکسید روی باشد. در نمونه‌های کامپوزیتی پیک خاصی نشان دهنده حضور فاز آلومینا در ترکیبات دیده نمی‌شود که این موضوع به دلیل آمورف بودن فاز آلومینای موجود در ترکیبات می‌باشد. اما با اضافه شدن مقدار آلومینا در نمونه‌های دارای مقادیر 60 و 80 درصد وزنی آلومینا، پیک کوچکی در زاویه حدودی $66/7^\circ$ درجه مشاهده می‌شود که حاکی از حضور فاز گاما آلومینا شماره کارت استاندارد (JCPDS File no.00-029-63) می‌باشد [۷۸].



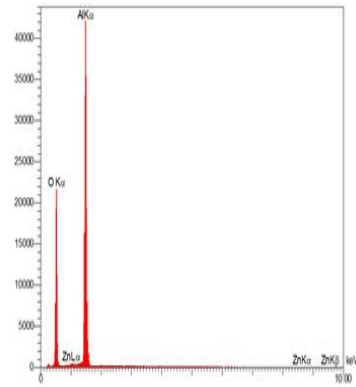
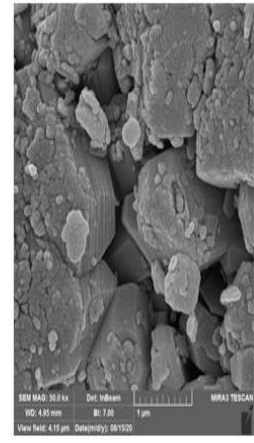
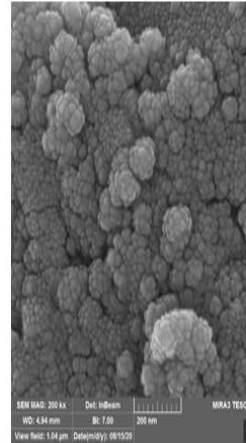
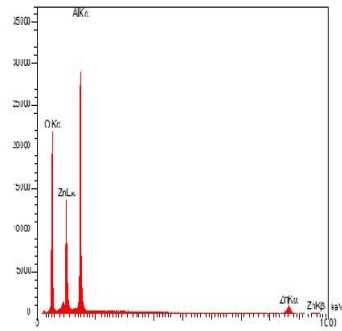
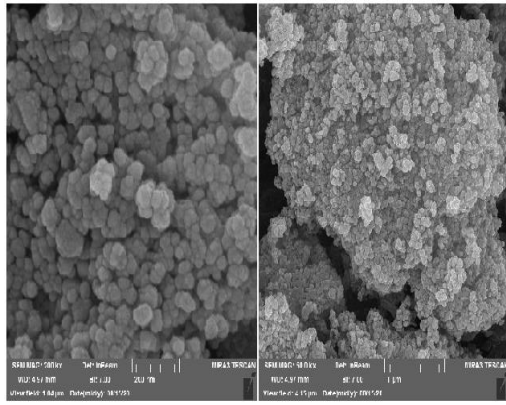
شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده با درصد های مختلفی از اکسید روی و اکسید آلومینیوم کلسینه شده در دمای $550^\circ C$ به مدت ۲ ساعت

۲- بررسی مورفولوژی و آنالیز عنصری نمونه ها

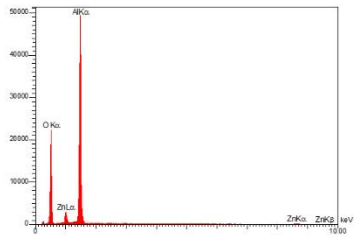
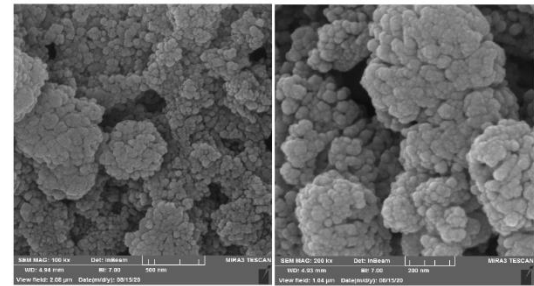
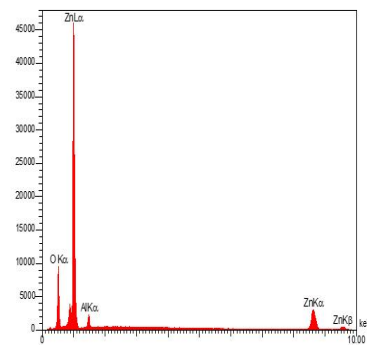
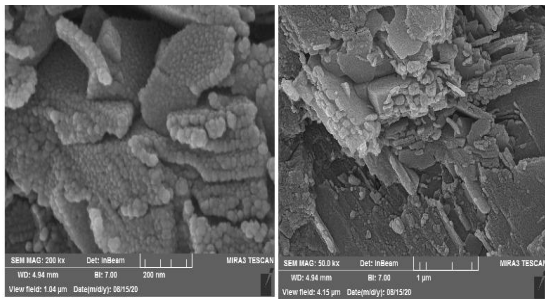
۳-۳- بررسی مورفولوژی و آنالیز عنصری نمونه

شکل ۳ تصویر FESEM از مورفولوژی نمونه B7 حاوی $Al(OH)_3$ و $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2$ را بعد از خشک شدن نشان می دهد. روی هیدروکسی استات به صورت لایه ای همراه با هیدروکسید آلومینیوم در این نمونه مشاهده می شود. همچنین این فاز در این شرایط سنتز به شکل کروی کنار هم قرار گرفت. مورفولوژی

الف



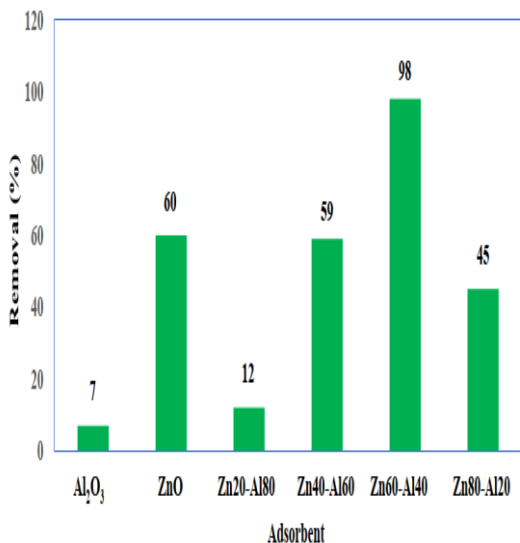
د



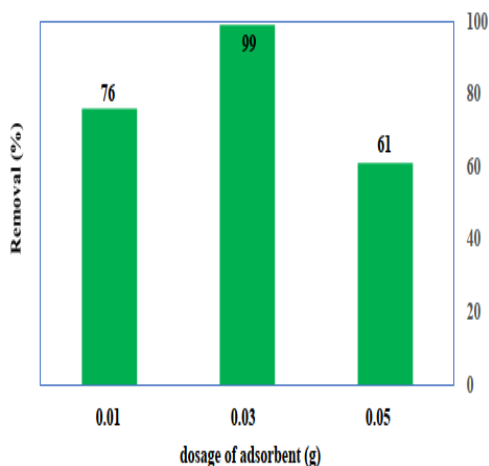
ه

ب

ج



الف.



ب.

شکل ۴-۵ تصاویر FESEM و آنالیز EDS نمونه الف. B7
 Al(OH)₃ و Zn₅(OH)₈(CH₃COO)₂ را بعد از خشک
 شدن) ب. B6 Al(OH)₃ را بعد از عملیات حرارتی در دمای
 ۵۵۰ درجه سانتی گراد) ج B5 د. B4 ه. B3

۳-۴- استفاده از نانوکامپوزیت های سنتز شده به عنوان جاذب در فرآیند جذب رنگ

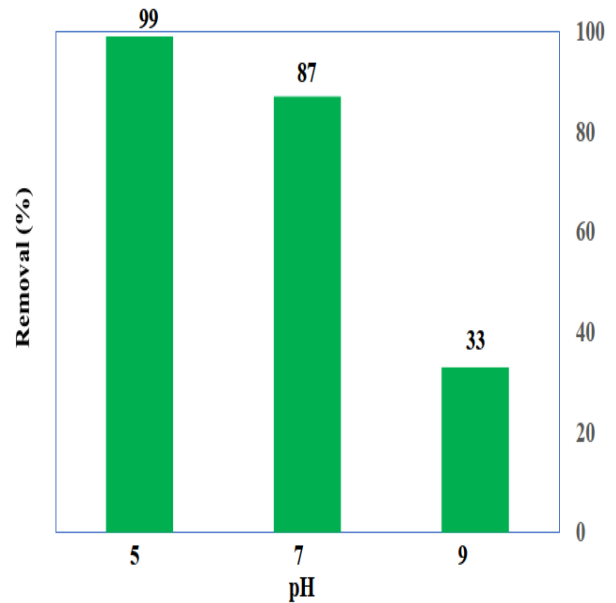
در صنایع استفاده از جاذبها برای جذب آلاینده های مختلف از اهمیت بسزایی برخوردار است. پارامترهای مختلفی از قبیل نوع جاذب، مقدار مواد تشکیل دهنده جاذب، مقدار جاذب، اسیدی، بازی و یا خنثی بودن محیط، سطح ویژه جاذب، اندازه ذرات جاذب، بار سطحی، مورفولوژی و غلظت رنگ در جذب رنگ تاثیر گذار بوده و مورد بررسی قرار گرفت.

برای انتخاب نوع آلاینده یا رنگ در آزمایشگاه از مدل های رنگ موجود در آزمایشگاه ها استفاده شد. دو نمونه از این مدل ها شامل متیلن بلو به عنوان رنگ کاتیونی و متیل اورانژ به عنوان رنگ آنیونی می باشد. ۰/۰۱ گرم از جاذب B1 در دو لوله آزمایش ریخته شده و به هر کدام از لوله ها ۱۰ میلی لیتر از محلول های دو رنگ در غلظت ۱۰ ppm ریخته شد. مخلوط های حاصل با مگنت همزده شد و پس از گذشت چند دقیقه مشاهده شد که متیل اورانژ شروع به جذب شدن کرد. پس از گذشت ۲۰ دقیقه لوله حاوی متیل اورانژ تقریباً بیرنگ شده بود ولی رنگ متیلن بلو تقریباً ثابت مانده بود. بر اساس این نتایج متیل اورانژ به عنوان رنگ آنیونی به عنوان مدلی از آلاینده رنگی انتخاب شد.

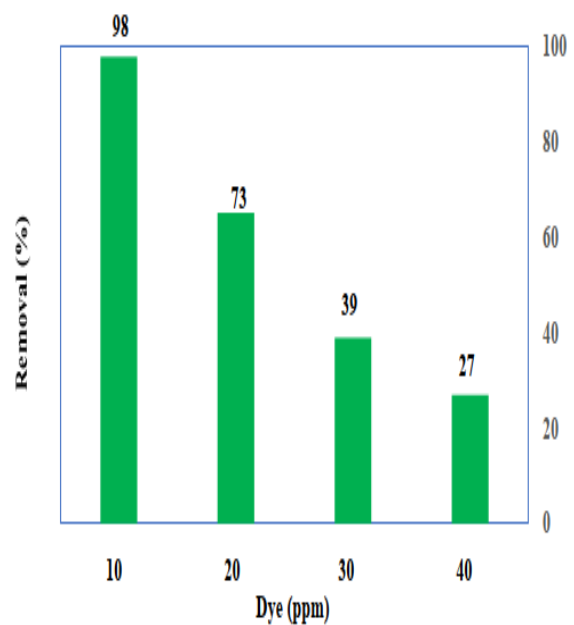
تاثیر میزان درصد ZnO در نانوکامپوزیت دوجزیی Al₂O₃-ZnO روی فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. فرآیند جذب رنگ برای تمام نمونه های سنتز شده در شرایط pH=7، غلظت رنگ ۱۰ ppm و مقدار جاذب ۰/۰۱ گرم انجام شد و درصد جذب رنگ ها پس از ۲۰ دقیقه تعیین گردید (شکل ۴).

نمونه ZnO خالص در این زمان میزان جذب ۶۰ درصد به دست آمد. این نتیجه نشان می دهد در شرایط آزمایش و در محلول سطح اکسید روی دارای بار سطحی مثبت می باشد. با اضافه کردن اکسید روی به فاز اکسید آلومینیوم نتایج جالبی به دست آمد. در مقایسه با اکسید آلومینیوم، جذب از ۷ به ۱۲ درصد افزایش پیدا کرده است. این نتایج جذب می تواند ثابت کند که با انحلال پذیری فاز اکسید روی در اکسید آلومینیوم برای تشکیل نانوکامپوزیت دو جزئی، میزان سایت فعالی که در معرض رنگ قرار می گیرد نسبت به اکسید آلومینیوم بیشتر است. همچنین در چنین مواردی جذب رنگ با تشکیل فصل مشترک بین دو فاز بواسطه جذب خوب در فصل مشترک، افزایش می یابد. با افزایش بیشتر اکسید روی به ۴۰ درصد در نانوکامپوزیت دو جزئی میزان جذب باز هم افزایش داشته و به ۵۹ درصد رسیده است. در ادامه در صد جذب برای جاذب $60Al-40Zn$ به ۹۸ درصد افزایش یافته است [۹]. انتظار می رود فصل مشترک بیشتری در این نانوکامپوزیت دو جزئی ایجاد شده است. با افزایش اکسید روی به ۸۰ درصد، فاز اکسید آلومینیوم توسط فاز اکسید روی پوشیده شده و این عامل مانع از دسترسی رنگ به فصل مشترک دو فاز شده در نتیجه میزان جذب کاهش می یابد. بر اساس نتایج ذکر شده نمونه سنتزی حاوی ۶۰ درصد اکسید روی و ۴۰ درصد اکسید آلومینیوم به عنوان جاذب انتخاب شد.

مقدار جاذب در فرآیندهای جذب یکی از مهم ترین مشخصه های سیستم های جذب است که به دلیل هزینه های بالا در سیستم های بزرگ مورد توجه قرار می گیرد. برای به دست آوردن مقدار مناسب جاذب در جذب خوب رنگ آنیونی متیل اورانژ، مقادیر ۰/۰۱، ۰/۰۳ و ۰/۰۵ گرم از نانوکامپوزیت دو جزئی B2 در مجاورت ۱۰ میلی لیتر از محلول با غلظت ۱۰ ppm متیل اورانژ قرار گرفتند و بعد از مدت زمان ۲۰ دقیقه درصد جذب مشخص گردید. نتایج به دست آمده نشان می دهد که در سه مقدار ۰/۰۱، ۰/۰۳ و ۰/۰۵ گرم از جاذب، بیشترین جذب مربوط به ۰/۰۳ گرم از جاذب می باشد. با افزایش مقدار جاذب به ۰/۰۵ گرم جذب رنگ کاهش داشته است. این کاهش جذب به کمتر شدن سطح فعال در اثر آگلومره شدن نانوذرات جاذب در محلول آبی نسبت داده می شود. در نتیجه مقدار ۰/۰۳ گرم به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. خصوصیات سطحی و بار سطحی جاذب در فرایند جذب با pH در ارتباط است. این پارامتر در این تحقیق با ۰/۰۳ گرم جاذب در ۱۰ میلی لیتر از محلول ۱۰ ppm متیل اورانژ در pH=5 و pH=9 انجام شد. با توجه به نتایج بدست آمده میزان جذب در pH=7 در زمان ۱۰ دقیقه ۸۷ درصد بوده است. با قلیایی کردن محلول درصد جذب به ۳۳ درصد کاهش یافته و در ادامه در محیط اسیدی درصد جذب افزایش داشته است. بر اساس این نتایج به دست آمده با اسیدی شدن محیط بار سطح جاذب مثبت شده و به دنبال آن جذب رنگ آنیونی متیل اورانژ در نتیجه جاذبه الکترواستاتیکی بیشتر می شود [۱۰]. غلظت آلاینده یکی دیگر از پارامترهای تاثیرگذار در فرایند جذب می باشد. در واقع نسبت تعداد مول رنگ به سطح فعال در سطح جاذب برای فرایند جذب تعیین کننده می باشد. با افزایش غلظت رنگ نسبت غلظت به سطح فعال زیاد می شود و با توجه به ثابت بودن



ج.



د.

شکل ۴- عملکرد الف نوع جاذب (pH=7، غلظت رنگ ۱۰ ppm و مقدار جاذب ۰/۰۱ گرم در زمان ۲۰ دقیقه) ب. مقدار جاذب B2 (غلظت ۱۰ ppm در مدت زمان ۲۰ دقیقه در pH=7) ج. pH (جاذب B2 در زمان ۱۰ دقیقه برای pH=5، pH=7 و pH=9) د. مقدار اولیه رنگ (جاذب B2 در pH=5 در مدت ۱۰ دقیقه) بر جذب رنگ

بر اساس نمودار ستونی نشان داده شده کمترین درصد جذب رنگ متیل اورانژ برای نمونه Al_2O_3 به میزان ۵ درصد صورت گرفته است. برای

سطح فعال، میزان جذب کاهش یافته است، نتیجه اینکه غلظت ۱۰ ppm به عنوان غلظت بهینه در حداقل زمان انتخاب شد.

نتیجه گیری

نانو کامپوزیت دو جزئی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ با درصدهای مختلفی از اکسید آلومینیوم و اکسید روی با پیش ماده $\text{Zn}_5(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_8$ سنتز گردید. با استفاده از هیدروکسید سدیم ۰/۷۵ مولار و محلول استات روی ۳/۵ مولار به روش هم‌رسوبی سنتز شده و با کلسیناسیون در 550°C همراه با اکسید آلومینیوم، نانو کامپوزیت ها با آنالیزهای XRD و FESEM تایید شد. الگوی پراش پرتو ایکس نانو کامپوزیت های دو جزئی نشان داد که اکسید آلومینیوم کاملاً کریستاله نمی شود. زیرا دمای 550°C درجه سانتی گراد انرژی اکتیواسیون مورد نیاز برای این فرایند را فراهم نمی کند. تصاویر FESEM مورفولوژی نمونه های سنتزی را بخوبی نشان داده است. افزایش اکسید روی به اکسید آلومینیوم تا ۴۰ درصد بیشترین میزان جذب را دارا بود. در این حالت بیشترین مکانهای فعال برای رنگ در نانو کامپوزیت دو جزئی وجود دارد. افزایش بیشتر اکسید روی باعث کم شدن فصل مشترک بین فاز می شود. نتایج به دست آمده از فرایند جذب نشان داد که در شرایط بهینه ی غلظت ۱۰ ppm رنگ، ۰/۰۳ گرم جذب، $\text{pH}=5$ و نسبت ۴۰ و ۶۰ بین دو فاز اکسید آلومینیوم و اکسید روی در نانو کامپوزیت دو جزئی بیشترین درصد جذب رنگ یعنی ۹۸ درصد را در ۱۰ دقیقه داشت.

مشارکت نویسندگان

طراحی و ایده پردازی، روش شناسی و تحلیل داده ها: و نگارش نهایی: علی صفار، حسین عباس تبار آهنگر، سمیه براتی

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

ملاحظات اخلاقی

پیروی از اصول اخلاق پژوهش

در مطالعه حاضر، فرم های رضایت نامه آگاهانه توسط تمامی آزمودنی ها تکمیل شد.

تشکر و قدردانی

نویسنده از معاونت پژوهشی دانشگاه نجف آباد به خاطر حمایت در انجام کار تحقیقاتی حاضر تشکر و قدردانی می کند.

References

1. Wang S. Boyjoo Y. Choueib A. A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods. *Chemosphere* 2005; 60, 1401-7. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.091
2. Saffar A. Abbastabar Ahangar H. Aghili A. Hassanzadeh-Tabrizi S.A. Aminsharei F. Rahimi H. Alikhani Kupai J. Synthesis of the novel $\text{CuAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nanocomposites for the removal of pollutant dye and antibacterial applications. *Res Chem Intermed* 2020; 47, 599-612. DOI: 10.1007/s11164-020-04288-4
3. El Naga A.O.A. Shaban S.A. F.Y.A. El Kady. Metal organic framework-derived nitrogen-doped nanoporous carbon as an efficient adsorbent for methyl orange removal from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2018; 93, 363-373. doi.org/10.1016/j.jtice.2018.07.044
4. Aramesh N. Bagheri A.R. Bilal M. Chitosan-based hybrid materials for adsorptive removal of dyes and underlying interaction mechanisms. *International Journal of Biological Macromolecules* 2021; 31, 399-422. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.158
5. Kannana C. Sundaram T. Palvannan T. Environmentally stable adsorbent of tetrahedral silica and non-tetrahedral alumina for removal and recovery of malachite green dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 2008; 157, 137-145.
6. Z.L. Wang, 2004. Zinc oxide nanostructures: growth properties and applications, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16, 829-858.
7. H.Tajizadegan, M. Jafari, M. Rashidzadeh, A. Saffar-Teluri, 2013. A high activity adsorbent of $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite particles: Synthesis, characterization and dye removal efficiency. *Applied Surface Science* 276, 317-322. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.116
8. Wefers K. Misra C. 1987. *Oxides, Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Research Laboratories, Pennsylvania.
9. Ni Z.M. Xia S.J. Wang L.G. Xing F.F. Pan G.X. Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: adsorption property and kinetic studies. *Journal of Colloid Interface Science* 2007; 316, 284-291. doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.045
10. Wahab R. Ansari S.G. Kim Y. Shin H.S. Synthesis and characterization of hydrozincite and its conversion into zinc oxide nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds* 2008; 461, 66-71. doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.029