

Research Article



DOI: 10.22034/ijche.2021.306398.1143



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.121.5.7



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Design and Synthesis of Ceramic Nanocomposites on Modified Gamma Alumina Substrate to Remove Organic Contaminants from Wastewater

M. Noormohammadi¹, M. Faghihi², M. Zabihi^{3*}

1- M. Sc. in Chemical Engineering, Sahand University of Technology

2- Assistant Professor of Niroo Research Institute

3- Associate Professor of Chemical Engineering, Sahand University of Technology

E-mail: zabihi@sut.ac.ir

Abstract

In the present study, three-component alumina-chitosan-clay nanocomposite (Al/Cs/C) using in situ polymerization method was evaluated as an efficient and a low-cost adsorbent for the removal of methyl orange dye as an anionic contaminant from aqueous solutions. Activated alumina is a porous mineral adsorbent that was selected as the substrate of the nanocomposite. In order to improve the physical properties of alumina and make an environmentally friendly adsorbent, chitosan biopolymer was used as a composite reinforcement. In continued, the clay particles were applied to increase the adsorption capacity of the adsorbent and modification of the composite. The various structural analysis including X ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and field emission scanning electron microscopy (FESEM) were evaluated to study the morphology of the fabricated samples. The highest adsorption capacity for the prepared adsorbent was 133.33 mg/g, according to Langmuir isotherm. There is a good agreement between the pseudo second order kinetics and the experimental data.

Received: 24 September 2021

Accepted: 27 December 2021

Page Number: 85-100

Keywords:

Adsorption,
Nanocomposite,
Alumina,
Chitosan,
Clay,
Methyl Orange

Please Cite this Article Using:

Noormohammadi, M., Faghihi, M. Zabihi, M., "Design and Synthesis of Ceramic Nanocomposites on Modified Gamma Alumina Substrate to Remove Organic Contaminants from Wastewater", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 21, No. 121, pp. 85-100, In Persian, (2022).



طراحی و سنتز نانوکامپوزیت سرامیکی بر بستر گاما آلومینای اصلاح شده به منظور حذف آلاینده‌های آلی از پساب

مریم نورمحمدی^۱، مرتضی فقیهی^۲، محمد ذبیحی^{۳*}

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- استادیار شیمی، پژوهشگاه نیرو

۳- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

پیام نگار: zabihi@sut.ac.ir

چکیده

در پژوهش حاضر، نانوکامپوزیت سه‌جزئی آلومینا/کیتوسان-خاک رس (Al/Cs/C) با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا سنتز شد و به‌عنوان یک جاذب کارآمد و کم‌هزینه برای حذف آلاینده‌های آلی رنگین متیل اورانژ از محلول‌های آبی، ارزیابی و بررسی شد. آلومینای فعال یک جاذب متخلخل معدنی است که به‌عنوان پایه نانوکامپوزیت مورد نظر انتخاب شد. به‌منظور بهبود خواص فیزیکی آلومینا و ساخت جاذب سازگار با محیط زیست، از زیست پلیمر کیتوسان به‌عنوان تقویت‌کننده کامپوزیت استفاده شد. در ادامه برای افزایش ظرفیت جذب جاذب و اصلاح کامپوزیت از ذرات خاک رس بهره گرفته شد. آزمون‌های مختلفی شامل پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی فرو سرخ (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) برای مطالعه ساختار نمونه‌ها استفاده شد. با توجه به ایزوترم لانگمویر ظرفیت جذب بیشینه برای جاذب سنتز شده برابر با ۱۳۳/۳۳ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد. سینتیک شبه درجه دوم در جذب سطحی یون متیل اورانژ بهترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی داشته است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۷/۰۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۰۶

شماره صفحات: ۸۵ تا ۱۰۰

کلیدواژه‌ها:

جذب سطحی،

نانوکامپوزیت،

آلومینا،

کیتوسان،

خاک رس،

متیل اورانژ

* تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

نورمحمدی، م.، فقیهی، م.، ذبیحی، م.، "طراحی و سنتز نانوکامپوزیت سرامیکی بر بستر گاما آلومینای اصلاح شده به‌منظور حذف آلاینده‌های آلی از پساب"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست و یکم، شماره ۱۲۱، صص. ۸۵-۱۰۰ (۱۴۰۱).

در کشورهای در حال توسعه کم‌آبی و آلودگی آب، یک معضل اساسی است و با افزایش جمعیت و صنعتی‌شدن فعالیت‌ها میزان آلاینده‌های نوپدید آب رو به افزایش است. پساب‌های صنعتی حاوی مواد رنگ‌زا از شایع‌ترین آلاینده‌های محیط‌های آبی هستند [۱]. مواد رنگ‌زا را بر اساس کاربرد می‌توان به رنگ‌زای نساجی، چرم، کاغذ، خوراکی، عکاسی، لیزر، آرایشی و بهداشتی، دارویی، شناساگر، حسگر و پزشکی دسته‌بندی کرد. صنایع نساجی و رنگ‌رزی بخش عظیم پساب‌های رنگی را تولید می‌کنند. رنگ‌ها با ساختار مصنوعی و پیچیده متشکل از حلقه‌های بنزنی، خاصیت سمی دارند و به‌سختی تجزیه می‌شوند. رنگ‌ها حاوی مقادیر بسیار بالایی از آروماتیک‌ها و فلزات سنگین مانند سرب هستند که سرطان‌زایی و جهش‌زایی ژنتیکی را در پی دارند و با ورود به منابع آبی اثرات مخربی بر رشد موجودات آبی می‌گذارند [۲]. طبق استاندارد بین‌المللی آب شرب که سازمان جهانی بهداشت در سال ۲۰۱۱ منتشر کرده، حد قابل قبول رنگینه برای آب‌های آشامیدنی حد اکثر ۱۵ TCU (یک TCU یا یک واحد رنگ معادل با رنگ تولیدشده با یک میلی‌گرم در لیتر پلاتین^۱ به‌صورت یون‌های پتاسیم کلروپلاتینات^۲ است) است؛ بنابراین باید روشی کارآمد و مناسب یافت تا بتوان آن را به حد مجاز رساند [۳].

از روش‌های متداول برای حذف آلاینده‌های رنگی می‌توان به اکسایش، انعقاد، تبادل یونی، فرایند غشایی، بیولوژیکی و جذب سطحی اشاره کرد. رنگ‌ها به‌دلیل ساختار مولکولی خود در برابر نور، گرما، تجزیه بیولوژیکی و روش‌های معمول مقاوم هستند. در میان روش‌های ذکرشده روش جذب سطحی به‌دلیل کارایی مناسب، بازدهی بالای جداسازی، مواد اولیه ارزان و بی‌نیازی از تجهیزات پیچیده، توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۴ و ۵]. در بسیاری از فرایندهای جذب سطحی از نانوکامپوزیت‌ها به‌عنوان یک جاذب بسیار قوی یاد می‌شود. نانوکامپوزیت‌ها دو فاز اصلی دارند: فاز اول پایه یا ماتریس نانوکامپوزیت است که می‌تواند از موادی نظیر پلیمر، فلز و یا سرامیک تشکیل شود. فاز دوم ذراتی در ابعاد نانومتر است که به‌عنوان تقویت‌کننده به‌منظور بهبود خواص کامپوزیت (مانند خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی) در درون فاز اول (پایه) توزیع می‌شود [۶].

1. Platinum
2. Potassium Chloro Platinate

گاما آلومینا یک ماده بلوری متخلخل است که به‌عنوان پایه نانوکامپوزیت‌های سرامیکی کاربرد زیادی در صنعت تصفیه آب برای حذف فلزات سنگین از جمله آرسنیک [۷] و رنگ [۸] دارد. گاما آلومینا به‌دلیل نداشتن سمیت، کارایی بالا، در دسترس بودن و خواص شیمیایی و فیزیکی مناسب به‌عنوان جاذب مطلوب شناخته می‌شود [۹ و ۱۰]. بارزترین مشکل نانوکامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی مقاوم نبودن در برابر بارهای مکانیکی، حرارتی و پایین بودن چقرمگی شکست است که منجر به ترک و شکستگی در ساختار می‌شود. به‌منظور رفع این مشکل از پرکننده‌های پلیمری استفاده می‌شود که تا حد زیادی می‌توانند شرایط را بهبود بخشند [۱۱]. وجود پلیمر در کامپوزیت پایه گاما آلومینا می‌تواند چقرمگی یا خواص مکانیکی کامپوزیت حاصله را افزایش دهد. در میان پلیمرهای مورد استفاده در این زمینه، کاربرد پلیمرهای زیستی در دهه‌های اخیر جایگاه ویژه‌ای یافته است که برای جلوگیری از آلودگی‌های زیست‌محیطی به‌عنوان جایگزینی مناسب برای پلیمرهای پایه‌نفتی شناخته شده‌اند [۱۲]. از مهم‌ترین این زیست‌پلیمرها می‌توان به کیتوسان اشاره کرد که پس از سلولز، فراوان‌ترین زیست‌پلیمر در طبیعت است [۱۳]. وجود تعداد زیاد گروه‌های آمین و هیدروکسیل در ساختار کیتوسان به‌عنوان سایت‌های فعال آن را به ماده‌ای پرکاربرد برای سنتز نانوکامپوزیت تبدیل کرده است [۱۴]. برای افزایش خواص مکانیکی کیتوسان و پایداری آن در شرایط اسیدی، شبکه‌ای کردن کیتوسان پیشنهاد می‌شود. عوامل شبکه‌ای‌کننده دارای حداقل دو گروه عاملی واکنشی هستند که اجازه تشکیل پیوند بین زنجیره‌های پلیمری را می‌دهند [۱۵]. گلوکارآلدئید یکی از شبکه‌کننده‌های ارزان و در دسترس است که منجر به تشکیل پیوندهای ایمین بین گروه‌های آلدئید با گروه‌های آمین کیتوسان می‌شود [۱۶]. استفاده از مواد پرکننده نظیر نانولوله‌های کربنی، اکسیدهای آهن و خاک رس به‌دلیل منافذی که بر روی سطح خود دارند منجر به افزایش سطح جاذب می‌شوند، هم‌چنین با ایجاد گروه‌های عمل‌کردی متفاوت بر سطح جاذب می‌توانند اثرات مثبت بر جای بگذارند [۱۷]. از جمله مواد پرکننده پرکاربرد می‌توان به خاک رس اشاره کرد که به‌دلیل سطح ویژه بالا، قیمت ارزان، فراوانی، ویژگی‌های جذب بالا و ظرفیت تبادل یونی به‌عنوان ماده تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌ها به‌شمار می‌آید [۱۸]. از این رو ساخت نانوکامپوزیت سرامیکی بر بستر گاما آلومینا اصلاح‌شده با

کیتوسان و خاک رس (Al/Cs/C) برای حذف رنگینه متیل اورانژ به عنوان یک آلاینده آنیونی بررسی شد. متیل اورانژ از دسته رنگ‌های آزو است که برای رنگ کردن و چاپ کردن پارچه‌ها کاربرد دارد. به دلیل حضور گروه SO_3 محلول در آب است و چنانچه این رنگ بلعیده و استنشاق شود، به دلیل شدت سمیت بسیار مضر است. پایداری این رنگینه در برابر شست‌وشو و نور باعث شده که به آسانی قابل تجزیه نباشد [۱۹]. بنابراین حذف این آلاینده رنگی از منظر زیست محیطی اهمیت فراوانی دارد. بحرودین^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۹ با استفاده از کامپوزیت تیتانیوم اکسید/ کیتوسان- مونت‌موریلونیت توانستند متیل اورانژ را با ظرفیت جذب ۳۱ میلی‌گرم بر لیتر حذف کنند [۲۰]. پانکاج^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۶ نانو کامپوزیت کیتوسان/ مونت‌موریلونیت شبکه‌سازی شده با گلوکارآلدئید را سنتز و برای حذف یون آرسنات استفاده کردند. ظرفیت جذب گزارش شده برای جاذب‌های کیتوسان-گلوکارآلدئید و کیتوسان-گلوکارآلدئید/مونت‌موریلونیت به ترتیب ۲/۵۵ و ۳/۴۰۳ میلی‌گرم بر گرم (mg/g) بود که اثر تقویت‌کننده مونت‌موریلونیت به خوبی مشخص شده است [۱۷]. ژانگ^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۸ کامپوزیت کیتوسان/آلومینا را سنتز و از آن برای حذف متیل اورانژ استفاده کردند. با توجه به نتایج، ظرفیت جذب در شرایط عملیاتی اعمال شده: دما ۲۵ درجه سلسیوس و مقدار جاذب ۸ گرم بر لیتر برابر با ۳۲/۷ mg/g گزارش شد [۲۱]. شیچانگ و همکاران در سال ۲۰۲۰ نانو کامپوزیت کیتوسان/ مونت‌موریلونیت را سنتز و برای حذف متیل اورانژ در حضور و عدم حضور متیلن بلو استفاده کردند. ظرفیت جذب تعیین شده برای حضور و عدم حضور میتلن بلو به ترتیب ۵۴۵ و ۱۰۶۰ mg/g گزارش شده است [۲۲].

در این پژوهش نانو کامپوزیت Al/Cs/C به منظور تسریع در روند سنتز، در یک مرحله سنتز شد و برای حذف رنگینه آنیونی متیل اورانژ به کار رفت. زمان تماس، میزان جاذب و غلظت اولیه متیل اورانژ از جمله مشخصه‌های تأثیرگذار بر مقدار ظرفیت جذب است که در این پژوهش ارزیابی شد. بررسی مدل‌های مختلف ایزوترم‌های جذب تعادلی از جمله لانگمویر و فروندلیچ و تعیین ثوابت مربوطه انجام شد. هم‌چنین مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای بررسی رفتار سینتیکی جاذب استفاده شد.

1. Bahrudin
 2. Pankaj
 3. Zhang

۲. تجربی

۱-۲ مواد و دستگاه‌ها

پودر گاما آلومینا (Al_2O_3)، اسید سالیسیلیک ($C_7H_6O_3$)، هیدروکسید سدیم (NaOH)، زیست‌پلیمر کیتوسان ($C_{12}H_{24}N_2O_9$)، اسید استیک ($C_2H_4O_2$) به‌عنوان حلال کیتوسان، عامل شبکه‌کننده گلوکار آلدئید ($C_5H_8O_2$) و رنگینه متیل اورانژ به‌عنوان آلاینده از شرکت مرک آلمان خریداری و خاک رس به‌عنوان Cloisite 30B, Southern Clay Products) نیز به‌عنوان پرکننده تهیه شد. برای بررسی و شناسایی فازهای تشکیل شده در نانو کامپوزیت از دستگاه پراش پرتو ایکس (X Ray Diffraction, PANAnalytical ساخت شرکت X'Pert PRO MP مدل XRD) کشور هلند با استفاده از منبع Co- α ، طول موج ۱/۵۴ آنگستروم، سرعت ۱ درجه بر دقیقه و در محدوده زوایای ۱۰ تا ۸۰ درجه استفاده شد. برای تعیین گروه‌های عاملی و ساختار از دستگاه طیف‌سنجی فروسرخ (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) مدل TENSOR 27 ساخت شرکت Bruker بهره گرفته شد. برای تعیین ریخت‌شناسی سطح و ساختار بلوری ذرات از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN استفاده شد. به منظور تعیین غلظت اولیه و نهایی رنگینه متیل اورانژ به‌عنوان آلاینده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مرئی-فرابنفش (Ultraviolet Visible spectroscopy, UV-VIS) دو پرتویی مدل UV-1700 PHarma Spec با محدوده طیف‌گیری جذبی ۱۱۰۰-۱۹۰ نانومتر استفاده شد.

۲-۲ سنتز نانو کامپوزیت Al/Cs/C

مقداری پودر گاما-آلومینا به مدت یک شبانه‌روز در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به منظور حذف رطوبت جذب‌شده احتمالی و زدودن مواد فرار سطحی، در آون قرار گرفت. عملیات اسیدشویی با هدف از بین بردن ناخالصی‌های موجود و ایجاد گروه‌های عاملی جدید در سطح گاما آلومینا با استفاده از اسید سالیسیلیک انجام شد. محلول اسید سالیسیلیک ۱۰ درصد وزنی تهیه شد و پودر گاما آلومینای حرارت داده شده به آن اضافه و به مدت ۶ ساعت در دمای محیط همزده شد. سپس برای خنثی‌سازی pH نمونه چندین مرتبه

است که به وسیله تحقیقات پیشین قابل استناد است،^۱ ICDD مربوط به آن نیز برابر با ۱۸۹۴-۳۹-۰۰ است. پیک‌های تیز نمایان شده در گراف مربوط به گاما آلومینا در زوایای 15° ، $35/3^\circ$ ، 37° ، $43/53^\circ$ ، 52° ، $57/59^\circ$ ، $66/5^\circ$ بر اساس کد ۱۷۳-۱۰-۰۰ بیانگر فاز گاما آلومیناست. هم‌چنین نتایج گراف XRD خاک رس تداعی‌کننده این امر است که خاک رس مورد استفاده عمدتاً از فاز کوارتر و کائولینیت تشکیل شده است. نتایج به‌دست‌آمده برای نانوکامپوزیت Al/Cs/C، وجود سه فاز کیتوسان، آلومینا و خاک رس را در شدت و عرض پیک متفاوت، اثبات می‌کند. حضور کیتوسان در نانوکامپوزیت مذکور با ایجاد پیک در زاویه (2θ) $25/64^\circ$ و ICDD مربوطه ۱۸۴۹-۳۹-۰۰ تأیید شد. پیک‌های قوی و تیز نمایان شده در زوایای (2θ) $37/9^\circ$ ، $35/3^\circ$ ، $43/5^\circ$ و $57/4^\circ$ مطابق با کد ۱۷۳-۱۰-۰۰ در گراف XRD بیانگر فاز گاما آلومینا در ساختار است [۲۴]. با توجه به این که مقدار خاک رس در مقایسه با کیتوسان و گاما آلومینای استفاده‌شده در ساختار نانوکامپوزیت بسیار اندک بود؛ لذا انتظار می‌رود که پیک‌هایی که به دلیل وجود خاک رس ایجاد شده‌اند نیز از شدت کمی برخوردار باشند. با این حال پیک‌ها با زوایای (2θ) $52/35^\circ$ ، $61/4^\circ$ و $77/49^\circ$ و $68/2^\circ$ با کد ۲۳۹-۰۲-۰۰ را می‌توان به حضور خاک رس در نانوکامپوزیت Al/Cs/C مربوط ساخت. وجود کیتوسان و خاک رس در ساختار نانوکامپوزیت منجر به پهن‌شدگی و کاسته‌شدن شدت پیک‌ها شده است که نشان‌دهنده ایجاد اتصالات بین اجزای نانوکامپوزیت است. از طرفی این تغییر در شدت و شکل پیک‌ها می‌تواند نشانه جدایش بیشتر لایه‌های خاک رس باشد که منجر به برهمکنش بهتر اجزای نانوکامپوزیت و بیشتر شدن سطح تماس خواهد شد. با استفاده از معادله شرر، می‌توان اندازه متوسط بلورها را با استفاده از داده‌های نمودار XRD به دست آورد. در معادله شرر (معادله (۱))، D میزان بلورینگی بر حسب نانومتر، K فاکتور شکل بدون بعد، λ طول موج پرتو ایکس ($\lambda=0/154$ nm)، β خطی است که در نیمی از حد اکثر شدت، گسترش می‌یابد و θ زاویه براگ^۲ است.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

1. The International Center for Diffraction Data
2. Bragg

با آب مقطر به‌طور کامل شست‌وشو داده شد. در پایان، نمونه برای خشک‌شدن به مدت یک شبانه‌روز در دمای 80° درجه سلسیوس در آن قرار گرفت.

در ابتدا محلول اسید استیک ۵ درصد حجمی تهیه و سپس ۰/۲ گرم (g) کیتوسان به آن اضافه و تا ایجاد یک محلول یکنواخت در دمای 40° درجه سلسیوس همزده شد. اسید استیک به‌عنوان حلال کیتوسان و برای تهیه محلول ژلی و گران‌رو کیتوسان استفاده شد. در ظرفی جداگانه حاوی آب مقطر ۰/۸ g گاما آلومینای اسیدشویی شده به همراه نانورس اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت تا تمام ذرات درون آب پراکنده شدند. بعد از آماده‌سازی اولیه، محلول یکنواخت کیتوسان به ظرف حاوی ذرات آلومینا و نانو رس اضافه شد. سپس محتویات دو ظرف به مدت ۴ ساعت در دمای 25° درجه سلسیوس برای ایجاد برهمکنش بین مواد، همزده شدند. میزان خاک رس در نمونه سنتز شده ۰/۱٪ است.

در مرحله بعد، از محلول هیدروکسید سدیم ۰/۵ مولار (M) برای رسیدن به $pH=4/5-5$ استفاده شد. سپس شبکه‌ساز گلوآل‌دهید قطره‌قطره اضافه شد (این عمل تا زمانی که یک محلول لزج تشکیل شود، ادامه می‌یابد). محلول ژل مانند ایجاد شده به مدت یک شبانه‌روز در دمای 4° درجه سلسیوس در یخچال قرار گرفت تا عملیات شبکه‌سازی تکمیل شود [۲۳]. سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای 100° درجه سلسیوس خشک شد و در پایان، نمونه سنتز شده به وسیله هاون، آسیاب و سپس درون ظرف مخصوص ریخته شد و برای جلوگیری از جذب رطوبت‌های احتمالی درون دیسیکاتور نگهداری شد.

۳. نتایج و بحث

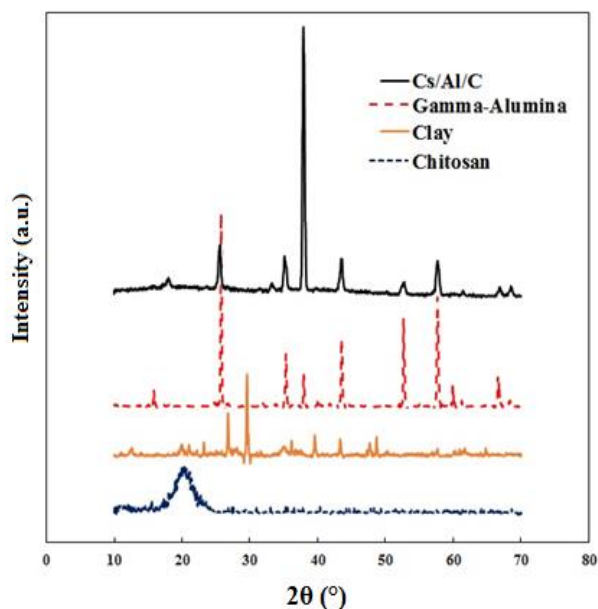
۳-۱- خصوصیات سطحی جاذب Al/Cs/C

برای بررسی خصوصیات سطحی و ریخت‌شناسی جاذب Al/Cs/C آنالیزهای XRD، FTIR و FE-SEM ارزیابی و تحلیل شد.

۳-۱-۱ آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

آنالیز XRD برای کیتوسان، گاما آلومینا، خاک رس و نانوکامپوزیت Al/Cs/C در شکل (۱) نشان داده شده است. در گراف مربوط به کیتوسان فاز آمورف (آریخت) اصلی زاویه (θ) $20/3^\circ$ تشکیل شده

با استفاده از معادله شرر حداقل و حداکثر اندازه بلور به ترتیب ۲۰/۳ و ۴۰/۵ نانومتر حساب شد [۲۵ و ۲۶].



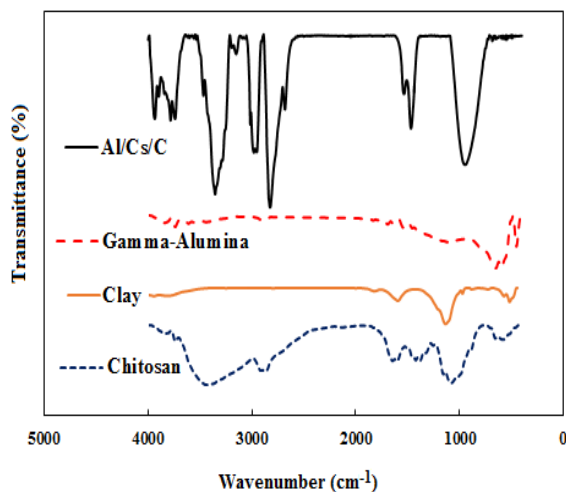
شکل ۱. آنالیز XRD برای کیتوسان، خاک رس، گاما آلومینا و نانوکامپوزیت Al/Cs/C.

Figure 1. XRD analysis for chitosan, clay, gamma alumina and Al/Cs/C nanocomposites.

۲-۱-۲ آنالیز طیفسنجی فرو سرخ (FTIR)

تعیین کیفی گروه‌های عاملی بر روی سطح جاذب‌های کیتوسان، گاما آلومینا و نانوکامپوزیت کیتوسان / آلومینای تقویت شده با خاک رس به وسیله طیف‌های FTIR ارزیابی شد که نتایج در شکل (۲) قابل مشاهده است. در ابتدا طیف‌های FTIR مربوط به خاک رس، گاما آلومینا و کیتوسان بررسی شد. نوارهای جذبی نمایان شده در محدوده عدد موج 3400 تا 3700 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه -OH است که ممکن است به دلیل قرارگیری نمونه در معرض هوا روی سطح ایجاد شده باشند. نوارهای موجود در اعداد موج 1084 ، 1457 و 1646 cm^{-1} به پیک‌های جذب فونون طولی آلومینا اختصاص داده می‌شوند. نوارهای ظاهر شده در محدوده عدد موج 1000 تا 500 cm^{-1} بیانگر ارتعاشات مشخصه اکسید آلومینیوم هستند. همچنین نوارهای موجود در اعداد موج 655 و 600 cm^{-1} مربوط به حالت خمشی O-AL-O و نوار 786 cm^{-1} مربوط به حالت کششی AL-O است. در طیف FTIR مربوط به کیتوسان نوارهای

ایجاد شده در عدد موج 3441 cm^{-1} ارتعاشات کششی -OH و -NH را نشان می‌دهد. نوارهای موجود در اعداد موج 1382 و 1649 cm^{-1} به ترتیب ارتعاشات خمشی متقارن -CH در -CHOH- و ارتعاش کششی C=O در گروه استیل را نشان می‌دهند [۲۷]. در طیف FTIR مربوط به نانوکامپوزیت Al/Cs/C نوارهای ظاهر شده در اعداد موج 1046 و 661 cm^{-1} نشان‌دهنده پیوندهای Si-O-Si هستند، همچنین نوارها با اعداد موج 503 و 465 cm^{-1} پیوند Si-O را نشان می‌دهند و در ادامه نوارهای با اعداد موج 859 و 933 cm^{-1} به ترتیب MgAlOH و Al_2OH را مشخص می‌کنند [۲۸]. همان‌طور که در شکل پیوست در طیف FTIR مربوط به کیتوسان نوار ظاهر شده با عدد موج 1606 cm^{-1} مربوط به پیوند -NH₂ است؛ اما همین نوار در گراف مربوط به نانوکامپوزیت Al/Cs/C به عدد موج پایین‌تر معادل 1575 cm^{-1} تغییر نوار داده است، که این امر را می‌توان به پیوند ایجاد شده -NH₂ با -CHO در گلو تار آلدهید مربوط ساخت که بیانگر ایجاد شبکه کیتوسان با گلو تار آلدهید است. علاوه بر این پیوند ایجاد شده -NH₃⁺ در کیتوسان را با سطح منفی خاک رس اثبات می‌کند [۲۹]. نوارهای تشکیل شده با اعداد موج 2932 و 2865 cm^{-1} ارتعاش کششی -CH و نوار با عدد موج 1718 cm^{-1} مشخص کننده ارتعاش کششی نامتقارن گروه استیل (C=O) در کیتوسان هستند [۲۷].



شکل ۲. آنالیز FTIR برای کیتوسان، خاک رس، گاما آلومینا و Al/Cs/C.

Figure 2. FTIR analysis for chitosan, clay, gamma alumina and Al/Cs/C.

متیل اورانژ درون بالن ریخته و با آب مقطر به حجم رسانده شد و برای ایجاد یک محلول یک‌نواخت بر روی همزن مغناطیسی با دور ۲۰۰ دور بر دقیقه (rpm) قرار گرفت. سایر محلول‌های مورد نیاز در این پژوهش با رقیق‌سازی محلول مادر متیل اورانژ تهیه شد. هم‌چنین طول موج متیل اورانژ ۴۷۰ نانومتر (nm) در نظر گرفته شد. برای ارزیابی ظرفیت جذب جاذب از معادله (۲) استفاده شده است [۳۲].

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} * V \quad (2)$$

در این فرمول، q_e نرخ جذب ماده جذب‌شونده (mg/g)، C_0 غلظت اولیه رنگینه متیل اورانژ (ppm)، C_e غلظت تعادلی رنگینه متیل اورانژ (ppm)، m میزان جاذب مصرفی (g) و V حجم محلول حاوی رنگینه متیل اورانژ (mL) است.

۳-۲-۱ بررسی مقدار جاذب

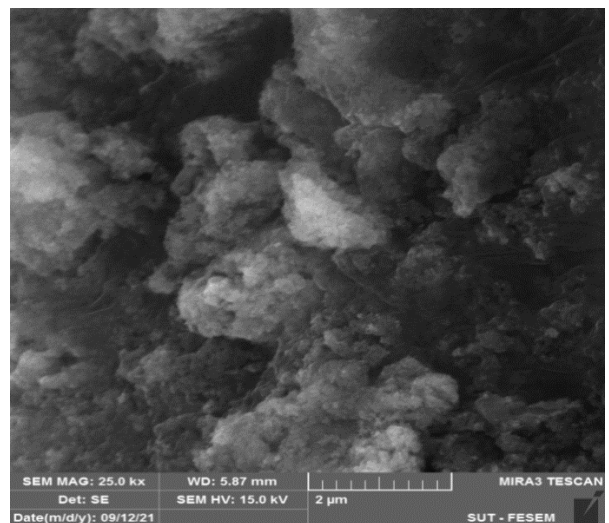
برای بررسی تأثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب، مقادیر ۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۰۲ g و ۰/۰۱ از جاذب به‌طور جداگانه درون ۵۰ mL محلول متیل اورانژ با غلظت اولیه ۵۰ ppm ریخته شد و به‌مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس بر روی همزن مغناطیسی با دور ۲۰۰ rpm قرار داده شد. نتایج گزارش‌شده در شکل (۴) نشان می‌دهد که با بیشتر شدن مقدار جاذب، درصد حذف افزایش می‌یابد؛ چرا که در این حالت تعداد سایت‌های فعال در دسترس، بیشتر می‌شود. با توجه به این که تفاوت زیادی بین اعداد گزارش‌شده برای مقادیر جاذب ۰/۰۲ g و ۰/۰۵ g وجود دارد و از طرفی با در نظر گرفتن بحث اقتصادی و هزینه مواد اولیه سنتز، مقدار ۰/۰۲ گرم برای انجام ادامه آزمایش‌ها تعیین شد. لازم به ذکر است که مقدار ۰/۰۲ گرم را نمی‌توان به‌عنوان میزان بهینه جاذب با توجه به نتایج در نظر گرفت.

۳-۲-۲ بررسی pH بر عمل‌کرد جاذب

برای بررسی تأثیر pH بر جذب سطحی رنگینه متیل اورانژ به‌وسیله نانوکامپوزیت Al/Cs/C، محلول‌هایی با حجم ۵۰ mL و غلظت اولیه ۵۰ ppm آماده شد. از محلول‌های اسید و باز (اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ M) برای تنظیم pH در محدوده ۲ تا ۱۰

۳-۱-۳ آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)

استفاده از روش FESEM به‌منظور بررسی بیشتر ریخت‌شناسی سطح نانوکامپوزیت سنتز شده، انجام شد. با توجه به نتایج، عکس ریخت‌شناسی FESEM از نمونه نانوکامپوزیت تهیه شد. در شکل (۳)، عکس FESEM برای نمونه Al/Cs/C مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل (۳) مشخص است ساختاری تقریباً لایه‌ای با برخی فضاهای بین لایه‌ای تشکیل شده است. با توجه به آنالیز FTIR انتظار می‌رود که به‌دلیل ایجاد پیوند کیتوسان و آلومینا با خاک رس فضاهای بین لایه‌ای در ساختار نانوکامپوزیت تا حدودی اشغال شود که این امر در شکل به‌وضوح قابل مشاهده است که منجر به تشکیل ساختاری تقریباً کروی شده است [۳۰]. هم‌چنین با استفاده از نرم‌افزار و متوسط‌گیری از اندازه ذرات در عکس‌های مختلف، متوسط اندازه ذرات در حدود ۹۰ نانومتر به دست آمد.

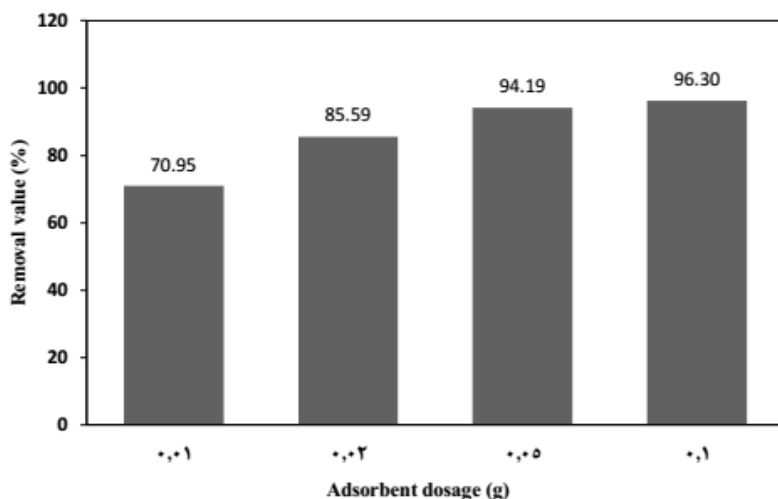


شکل ۳. آنالیز FESEM برای نمونه Al/Cs/C.

Figure 3. FESEM image of Al/Cs/C sample.

۳-۲-۳ بررسی کارایی جاذب

فرایند جذب به مؤلفه‌هایی مانند دما، زمان ماند، غلظت اولیه و pH بستگی دارد [۳۱]. برای بررسی کارایی جاذب و قدرت جذب سطحی آن از یک سیستم ناپیوسته استفاده شد؛ به این صورت که در این سیستم ۵۰ میلی‌لیتر (mL) از محلول حاوی رنگینه متیل اورانژ در pH، غلظت و زمان‌های مختلف بررسی شد. برای ساخت محلول مادر متیل اورانژ ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (ppm)، ابتدا ۰/۱ g از رنگینه

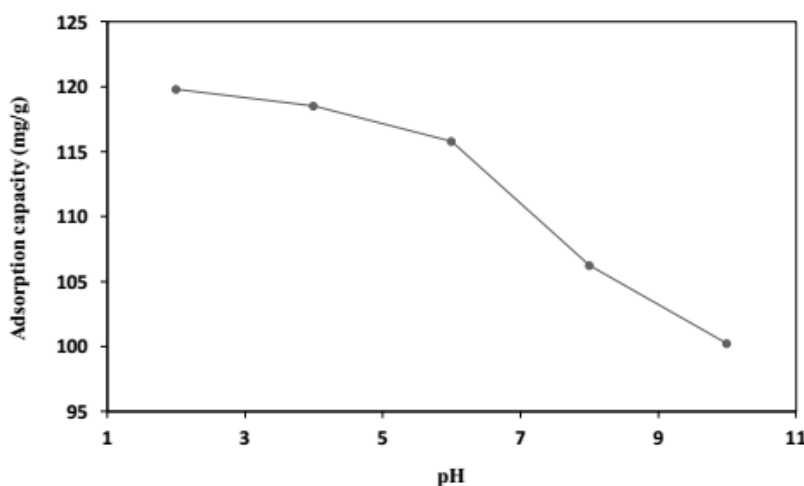


شکل ۴. میزان حذف رنگینه متیل اورانژ بر حسب مقدار جاذب.

Figure 4. The methyl orange removal value versus adsorbent dosage.

افزایش ظرفیت جذب در شرایط اسیدی است. با افزایش pH در محیط‌های قلیایی گروه‌های عاملی هیدروکسید در محیط افزایش می‌یابد؛ لذا بار الکتریکی سطح جاذب منفی می‌شود که به‌عنوان عامل دافعه الکترواستاتیکی عمل می‌کند و منجر به کاهش ظرفیت جذب جاذب می‌شود. با توجه به شکل (۵)، pH برابر ۶ را می‌توان به‌عنوان pH مناسب در نظر گرفت؛ لذا ادامه آزمایش‌ها در این pH انجام شد. از آنجایی که pH پساب‌ها و آب‌های سطحی در حدود ۶ است، این میزان به‌عنوان pH مناسب برای ادامه کار انتخاب شده است.

استفاده شد. چنان‌که پیش‌تر اشاره شد، مقدار جاذب بهینه ۰/۰۲ g در نظر گرفته شد که این مقدار جاذب به محلول مورد نظر اضافه و نمونه‌ها به مدت ۹۰ دقیقه در همزن در دمای ۲۵ درجه سلسیوس همزده شد. شکل (۵) نتایج حاکی از آزمایش‌های مربوط به بررسی اثر pH را نشان می‌دهد. بیشترین و کمترین ظرفیت جذب جاذب به ترتیب در pH=۲ معادل با ۱۱۹/۸ mg/g و در pH=۱۰ برابر با ۱۰۰/۲ mg/g ارزیابی شد. با توجه به این نکته که رنگینه متیل اورانژ یک ترکیب آنیونی است؛ لذا نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بین جاذب و دانه‌های رنگ عامل اصلی



شکل ۵. اثر pH محلول در میزان ظرفیت جذب رنگینه متیل اورانژ.

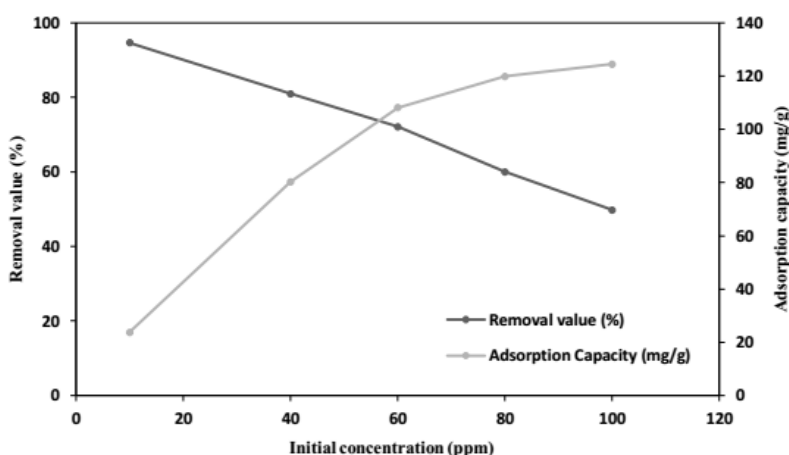
Figure 5. Effect of solution pH on the adsorption capacity of methyl orange dye.

۳-۳ بررسی ایزوترم جذب سطحی

ایزوترم جذب سطحی به عنوان یک مشخصه اساسی در طراحی سیستم‌های جذب مطرح می‌شود. در واقع ایزوترم جذب شامل یک منحنی است که پدیده رهاسازی یا حرکت یک ماده را در یک محیط متخلخل آبی یا محیط‌های آبی در ارتباط با یک فاز جامد در pH و دمای ثابت، شرح می‌دهد [۳۳]. ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ از جمله ایزوترم‌های مهم هستند که در پژوهش حاضر برای جاذب Al/Cs/C ارزیابی شدند. در جدول (۱)، معادلات لانگمویر و فروندلیچ به همراه معرفی مشخصه‌های آنان نشان داده شده است.

۳-۲-۳ بررسی اثر غلظت اولیه رنگینه متیل اورانژ

برای بررسی اثر غلظت اولیه رنگینه متیل اورانژ در فرایند جذب سطحی، مقادیر غلظت اولیه را از ۱۰ ppm تا ۱۰۰ ppm متغیر، مقدار دما ۲۵ درجه سلسیوس در pH ۶ به مدت ۹۰ دقیقه در نظر گرفته شد. با توجه به شکل (۶)، نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگینه متیل اورانژ، درصد حذف کاهش و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه رنگینه، تعداد سایت‌های فعال جاذب کاهش می‌یابد؛ لذا درصد حذف کاهش می‌یابد. از طرفی نیروی محرکه گردایان غلظت در غلظت‌های اولیه بالاتر رنگ افزایش می‌یابد. در نتیجه وقتی غلظت رنگینه متیل اورانژ افزایش داده می‌شود، به علت این که مولکول‌های بیشتری روی سطح می‌نشینند، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد [۲۴].



شکل ۶. اثر غلظت اولیه محلول در میزان ظرفیت جذب.

Figure 6. Effect of initial solution concentration on adsorption capacity.

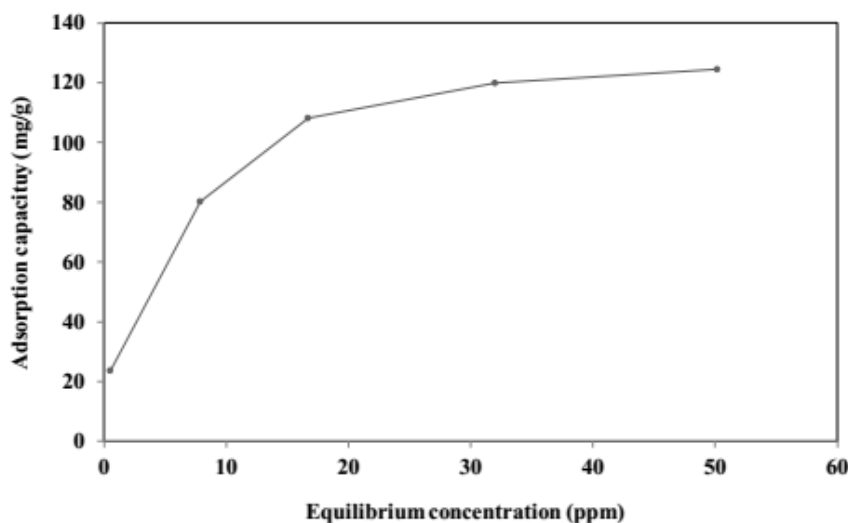
جدول ۱. معادلات ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ و مشخصه‌های آنها.

Table 1. Langmuir and Freundlich isotherm equations and their parameters.

Isotherm	Linear equation	Non-Linear equation	Parameters
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m}$	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	C_e : liquid phase sorbate concentration at equilibrium (mg/L) q_e : adsorption capacity (mg/g) q_m : Langmuir constant related to adsorption capacity (mg/g) b : Langmuir constant related to energy of adsorption (L/mg)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	K_F : Freundlich constant related to adsorption capacity $1/n$: Freundlich constant related to intensity of adsorption

ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ را نمایش می‌دهد. همان‌طور که رگراسیون خطی نشان می‌دهد ایزوترم لانگمویر مطابقت بهتری با اطلاعات آزمایشگاهی داشته است. ثوابت ایزوترم‌های ذکر شده در جذب سطحی رنگینه متیل اورانژ از فاز مایع بر روی جاذب Al/Cs/C در جدول (۲) جمع‌بندی شده است؛ با توجه به نتایج حداکثر ظرفیت جذب جاذب ۱۳۳/۳۳ mg/g گزارش شد.

به‌منظور تعیین ایزوترم مناسب برای جذب سطحی متیل اورانژ، غلظت‌های اولیه از ۱۰ تا ۱۰۰ ppm آماده و آزمایش‌های مربوطه انجام شد. شکل (۷) نمودار ظرفیت جذب تعادلی (q_e) رنگینه متیل اورانژ در مقابل غلظت تعادلی آن در محلول پس از جذب (C_e) را نشان می‌دهد. هم‌چنین شکل‌های (۸) و (۹) به ترتیب نمودارهای خطی‌سازی‌شده



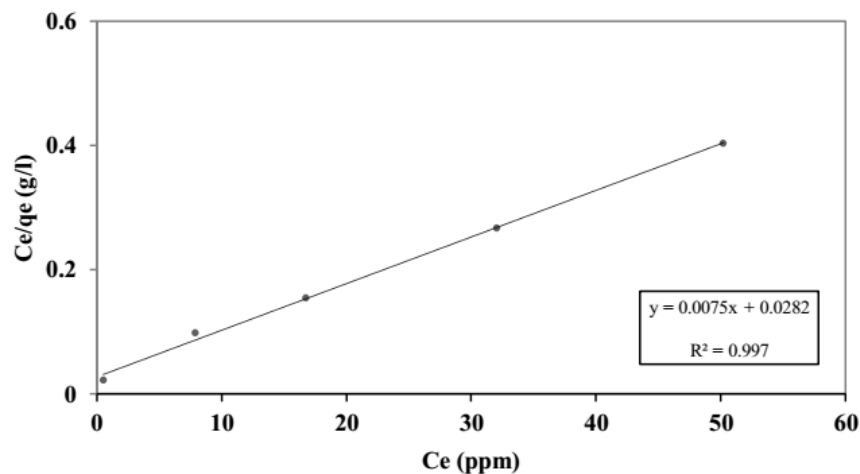
شکل ۷. نمودار غلظت تعادلی برای جذب سطحی رنگینه متیل اورانژ. (زمان: ۱۸۰ دقیقه، دما: ۲۵ درجه سلسیوس، مقدار جاذب: ۰/۰۲ گرم، pH=۶).

Figure 7. Equilibrium concentration diagram for surface adsorption of methyl orange dye. (t=180 min, T=25°C, adsorbent dosage=0.02g, pH=6).

جدول ۲. ثوابت ایزوترم‌های مختلف در جذب سطحی رنگینه متیل اورانژ بر روی جاذب Al/Cs/C.

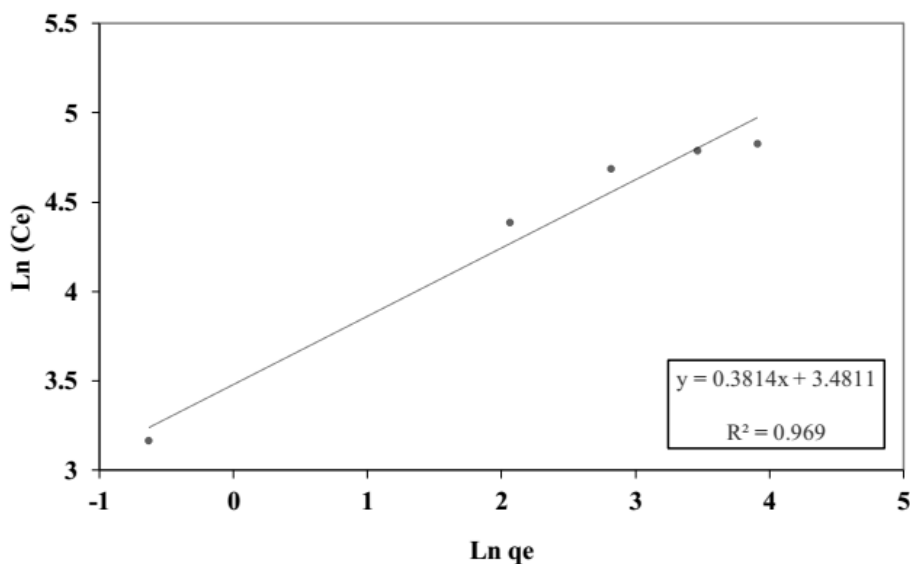
Table 2. Parameters of Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption of methyl orange dye on Al/Cs/C.

Isotherm	Parameters	Value
Langmuir	q _m (mg/g)	133.33
	b (L/mg)	0.27
	R ²	0.997
Freundlich	K _F (mg/g)	32.5
	N	2.62
	R ²	0.96



شکل ۸. نمودار ایزوترم لانگمویر برای جذب سطحی رنگینه متیل اورانژ.

Figure 8. Langmuir isotherm diagram for surface adsorption of methyl orange dye.



شکل ۹. نمودار ایزوترم فروندلیچ برای جذب سطحی رنگینه متیل اورانژ.

Figure 9. Freundlich isotherm diagram for surface adsorption of methyl orange dye.

مربوطه ضمیمه شده است. در مدل شبه درجه اول، سرعت جذب به غلظت محلول و مقدار سایت‌های موجود بر روی جاذب بستگی دارد. با افزایش غلظت یون جذب‌شونده و مقدار جاذب، سرعت جذب افزایش می‌یابد؛ اما در مدل شبه درجه دوم، ابتدا جذب از راه اشغال مکان‌های سطحی انجام می‌گیرد، سپس آلاینده‌ها در منافذ جاذب پخش می‌شوند.

۴-۳ بررسی سینتیک جذب سطحی

سینتیک جذب برای بررسی سرعت و سازوکار جذب ارزیابی می‌شود [۳۴]. برای تعیین سینتیک جذب سطحی رنگینه متیل اورانژ بر روی جاذب Al/Cs/C، دو تئوری سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم مطالعه شدند. در جدول (۳) مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم به همراه فرمول‌ها و پارامترهای

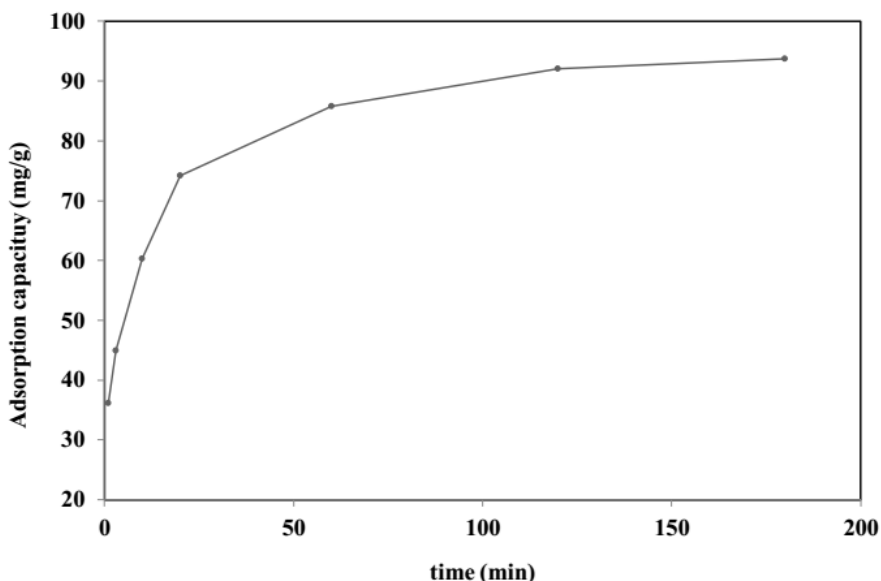
جدول ۳. مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم

Table 3. Pseudo-first and pseudo-second order kinetic models.

Kinetic model	Equation	Parameters
Pseudo-first order	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} * t$	q_e : the amount of adsorbate, adsorbed at equilibrium (mg/g)
		q_t : the amount of adsorbate, adsorbed at any time, t (mg/g)
		k_1 : the rate constant of pseudo-first order adsorption (1/min)
Pseudo-second order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$	k_2 : the rate constant of pseudo-second order adsorption (g/mg.min)
Intra-particle diffusion	$q_t = k_{dif}t^{1/2} + C$	k_{dif} : the intra-particle diffusion rate constant (mg/g.min ^{1/2}) C: intercept

با توجه به شکل، سرعت جذب در نقاط اولیه بالاست و پس از گذشت ۶۰ دقیقه ظرفیت جذب سطحی جاذب سنتز شده به حداکثر مقدار خود رسیده است که این امر نشان‌دهنده قدرت جذب بالای جاذب است.

همان‌طور که از شکل (۱۰) پیداست در بازه‌های زمانی مشخص قدرت جذب جاذب، ارزیابی و داده‌های آزمایشگاهی رسم شده‌اند. کاملاً مشخص است که درصد حذف و ظرفیت جذب جاذب با افزایش زمان تماس بین جاذب و جذب‌شونده افزایش یافته است.



شکل ۱۰. اثر زمان تماس بر میزان ظرفیت جذب رنگینه متیل اورانژ (غلظت: ۵۰ میلی‌گرم بر گرم، دما: ۲۵ درجه سلسیوس، مقدار جاذب: ۰/۰۲ گرم، pH=۷).

Figure 10. Effect of contact time on the adsorption capacity of methyl orange dye (Concentration=50 mg/g, T=25°C, adsorbent dosage=0.02g, pH=7).

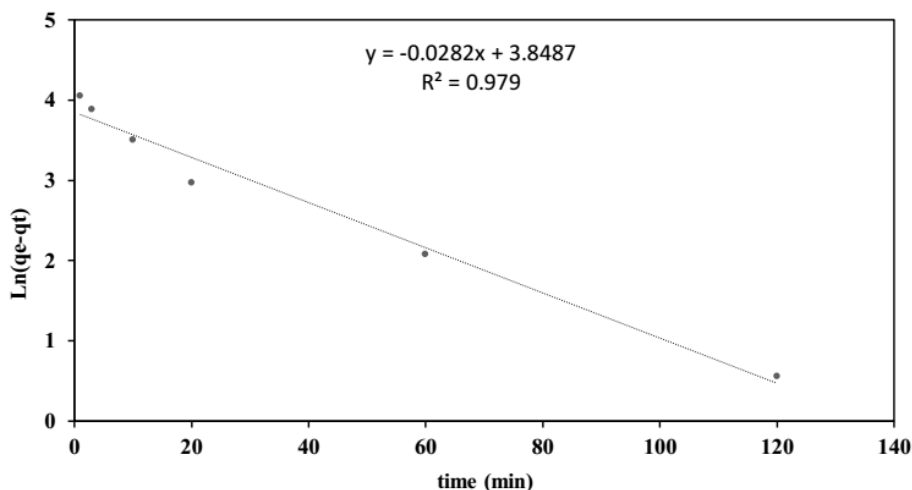
در نمودار می‌توان اظهار کرد که فرایند جذب شامل دو یا تعداد بیشتری مرحله است. مرحله اول جذب سطحی به وسیله گروه‌های عاملی ایجاد شده بر روی سطح انجام می‌شود که شیب تند ایجاد شده در مرحله اول نیز بیانگر اصلاح صحیح جاذب است. با گذشت زمان سایت‌های فعال سطحی اشباع می‌شوند؛ لذا رنگدانه‌ها به درون منافذ سطح جاذب نفوذ می‌کنند که در این مرحله سرعت جذب روند کندی دارد. در این مرحله نفوذ درون ذره‌ای تعیین کننده سرعت است.

شکل (۱۱) و (۱۲) به ترتیب سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم را نمایش می‌دهد. چنان‌که از جدول (۴) نشان داده شده، ضریب همبستگی (R^2) سینتیک شبه درجه دوم بهترین تطابق با داده‌های آزمایشگاهی داشته است. شکل (۱۳) مدل نفوذ درون ذره‌ای در فرایند جذب رنگینه متیل اورانژ به وسیله جاذب Al/Cs/C را نشان می‌دهد که پایین بودن ضریب رگرسیون آن (۰/۹۲۲)، بیانگر عدم تطابق سیستم جذب از این مدل است؛ بنابراین مرحله تعیین کننده سرعت نمی‌تواند مرحله مربوط به نفوذ رنگها به درون منافذ جاذب باشد؛ اما با توجه به شکست ایجاد شده

جدول ۴. پارامترهای سینتیک‌های مختلف در جذب سطحی رنگینه متیل اورانژ بر روی جاذب Al/Cs/C.

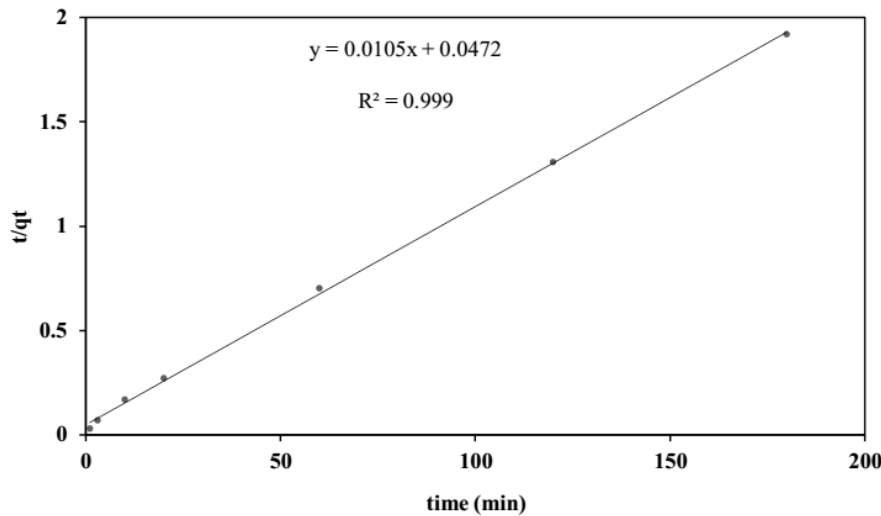
Table 4. Kinetic parameters for adsorption of methyl range dye on Al/Cs/C.

Kinetic model	Parameters	Value
Pseudo-first order	K_1 (1/min)	0.03
	Q_e (mg/g)	46.93
	R^2	0.979
Pseudo-second order	K_2 (g/mg.min)	0.0023
	Q_e (mg/g)	95.24
	R^2	0.999
Intra-particle diffusion	k_{dif} (mg/g.min)	12.76
	C (mg/g)	3.47
	R^2	0.922



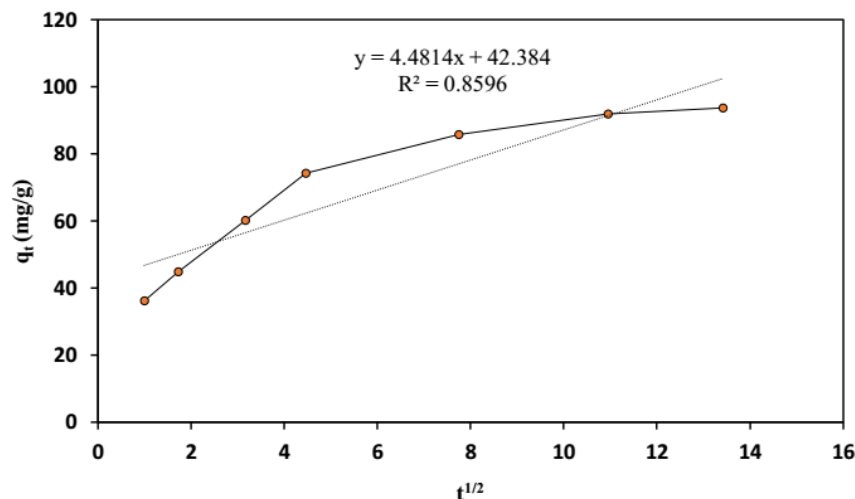
شکل ۱۱. نمودار سینتیک شبه درجه اول برای جذب سطحی رنگینه متیل اورانژ.

Figure 11. Pseudo-first order kinetic diagrams for surface adsorption of methyl orange dye.



شکل ۱۲. نمودار سینتیک شبه درجه دوم برای جذب سطحی رنگینه متیل اورانژ.

Figure 12. Pseudo-second order kinetic diagrams for surface adsorption of methyl orange dye.



شکل ۱۳. نمودار سینتیک نفوذ درون ذره‌ای برای جذب سطحی رنگینه متیل اورانژ.

Figure 13. Intra-particle diffusion kinetic diagrams for surface adsorption of methyl orange dye.

آنالیز XRD، به ترتیب ۲۰/۳ و ۴۰/۵ nm تعیین شد. با توجه به آنالیز FTIR، ایجاد شبکه کیتوسان با گلوکوتارآلدهید را نشان داد. همچنین تشکیل پیوند کیتوسان و آلومینا با سطح منفی خاک رس مشخص شد که می‌تواند دلالت بر تبدیل ساختار لایه‌ای خاک رس به ساختار تقریباً کروی باشد. نتایج حاصل از آنالیز FESEM تأییدکننده شکل‌گیری ساختار لایه‌ای بود و متوسط اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر تخمین زده شد. داده‌های تعادلی حاصل شده از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند و حد اکثر ظرفیت جذب گزارش شده معادل ۱۳۳/۳۳ mg/g است. جذب مورد نظر با توجه به

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت Al/Cs/C به روش پلیمریزاسیون درجا سنتز و در حذف رنگینه متیل اورانژ استفاده شد. نتایج حاکی از آن است که بهترین شرایط برای جذب متیل اورانژ، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۲ گرم و pH مناسب برابر با ۶ است. نتایج XRD کاهش در شدت پیک و تغییر شکل و پهن‌شدگی را در پیک‌های نانوکامپوزیت نشان داد که بیانگر توزیع و جدایش بهتر لایه‌های خاک رس و هم‌چنین برهمکنش بهتر اجزای نانوکامپوزیت است. حداکثر و حداقل اندازه بلورها با استفاده از معادله شرر در

- molecular phylogeny of a newfound hantavirus harbored by the Doucet's musk shrew (*Crocidura douceti*) in Guinea", *Infection, Genetics and Evolution*, Vol. 20, pp. 118-123, (2013).
- [12] Mao, H., Wei, C., Gong, Y., Wang, S., Ding, W., "Mechanical and water-resistant properties of eco-friendly chitosan membrane reinforced with cellulose nanocrystals", *Polymers*, Vol. 11, p. 166, (2019).
- [13] Hirase, R., Higashiyama, Y., Mori, M., Takahara, Y., Yamane, C., "Hydrated salts as both solvent and plasticizer for chitosan", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 80, pp. 993-996, (2010).
- [14] Sahariah, P., Masson, M., "Antimicrobial chitosan and chitosan derivatives: a review of the structure-activity relationship", *Biomacromolecules*, Vol. 18, pp. 3846-3868, (2017).
- [15] Berger, J., Reist, M., Mayer, J. M., Felt, O., Gurny, R., "Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications", *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceuticals*, Vol. 57, pp. 35-52, (2004).
- [16] Denkbaş, E., Seyyal, M., Pişkin, E., "Implantable 5-fluorouracil loaded chitosan scaffolds prepared by wet spinning", *Journal of membrane Science*, Vol. 172, pp. 33-38, (2000).
- [17] Gogoi, P., Thakur, A. J., Devi, R. R., Das, B., Maji, T. K., "A comparative study on sorption of arsenate ions from water by crosslinked chitosan and crosslinked chitosan/MMT nanocomposite", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4, pp. 4248-4257, (2016).
- [18] Hashemi, S. J., Neves, M., Nakajima, M., "Effects of chitosan/nanoclay bentonite on the mechanical properties, water permeability and microstructure of nanocomposite film", *Journal of Food Processing and Preservation*, Vol. 10, pp. 33-46, (2018).
- [19] Yu, L., Luo, Y. -M., "The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 2, pp. 220-229, (2014).
- [20] Bahrudin, N., Nawi, M., "Mechanistic of photocatalytic decolorization and mineralization of methyl orange dye by immobilized TiO₂/chitosan-montmorillonite", *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 31, p. 100843, (2019).
- [21] Zhang, J., Zhou, Q., Ou, L., "Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of methyl orange from aqueous solution by chitosan/alumina composite", *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 57, pp. 412-419, (2012).
- ضریب همبستگی (R²) از سینتیک شبه درجه دوم بهتر تبعیت می‌کند. به‌طور کلی با تکیه بر نتایج می‌توان چنین اظهار کرد که جاذب سنتز شده، ظرفیت جذب خوبی برای حذف رنگینه متیل اورانژ دارد و به‌عنوان یک جاذب کارآمد و با صرفه اقتصادی بالا در زمینه حذف آلاینده‌های آنیونی پیشنهاد می‌شود.

مراجع

- [1] Khan, M. A., Ghouri, A. M., "Environmental pollution: its effects on life and its remedies", *Researcher World: Journal of Arts, Science & Commerce*, Vol. 2, pp. 276-285, (2011).
- [2] Kant, R., "Textile dyeing industry an environmental hazard", *Natural Science*, Vol. 4, pp. 22-26, (2011).
- [3] Edition, F., "Guidelines for drinking-water quality," *WHO chronicle*, Vol. 38, pp. 104-108, (2011).
- [4] Behbudi, G., Shayesteh, K., "Heavy Metal Removal Methods from Water and Wastewater: A Review Study", *Environmental Health*, Vol. 6, pp. 145-160, (2020).
- [5] H. Masoomie, R. Jamshidian, H. Ghanadzadeh Gilani, B. Abbasi Souraki, "Adsorption of Valeric Acid from Aqueous Solution Onto the Activated Carbon", *iranian journal of chemical engineering*, Vol. 19, pp. 19-32, In Persian, (2020).
- [6] Omanović-Miklićanin, E., Badnjević, A., Kazlagić, A., Hajlovac, M., "Nanocomposites: A brief review", *Health and Technology*, Vol. 10, pp. 51-59, (2020).
- [7] Zheng, Y., Duan, Y., Tang, H., Li, C., Li, J., Zhu, C., Liu, S., "Experimental research on selective adsorption of gaseous mercury (II) over SiO₂, TiO₂ and γ -Al₂O₃", *Fuel*, Vol. 237, pp. 202-208, (2019).
- [8] Sun, C., Tian, P., Tian, J., Shen, S., Pang, H., Ye, J., Ning, G., "Magnetic mesoporous γ -Al₂O₃/ZnFe₂O₄ micro-bowls realizing enhanced adsorption, separation and recycle performance towards waste water", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 270, pp. 120-126, (2018).
- [9] Pourshadlou, S., Mobasherpour, I., Majidian, H., Salahi, E., Bidabadi, F. S., Mei, C.-T., Ebrahimi, M., "Adsorption system for Mg²⁺ removal from aqueous solutions using bentonite/ γ -alumina nanocomposite", *Journal of colloid and interface science*, Vol. 568, pp. 245-254, (2020).
- [10] Di Natale, F., Carotenuto, C., D'Addio, L., Jaworek, A., Krupa, A., Szudyga, M., Lancia, A., "Capture of fine and ultrafine particles in a wet electrostatic scrubber", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 3, pp. 349-356, (2015).
- [11] Gu, S. H., Nicolas, V., Lalis, A., Sathirapongsasuti, N., Yanagihara, R., "Complete genome sequence and

- [22] Kang, S., Qin, L., Zhao, Y., Wang, W., Zhang, T., Yang, L., Rao, F., Song, S., "Enhanced removal of methyl orange on exfoliated montmorillonite/chitosan gel in presence of methylene blue", *Chemosphere*, Vol. 238, p. 124693, (2020).
- [23] Gandhi, M. R., Viswanathan, N., Meenakshi, S., "Preparation and application of alumina/chitosan biocomposite", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 47, pp. 146-154, (2010).
- [24] Ebadollahzadeh, H., Zabihi, M., "Competitive adsorption of methylene blue and Pb (II) ions on the nano-magnetic activated carbon and alumina", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 248, p. 122893, (2020).
- [25] A Wahab, J., Derman, M., "Characterization of Porous Anodic Aluminium Oxide Film on Aluminium Templates Formed in Anodizing Process", *Advanced Materials Research*, Vol. 173, pp. 55-60, 01/01 (2011).
- [26] Han, Y. -S., Lee, S. -H., Choi, K., Park, I., "Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites with antimicrobial activity", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 71, pp. 464-467, 04/01 (2010).
- [27] Li, W. -Y., Liu, J., Chen, H., Deng, Y., Zhang, B., Wang, Z., Zhang, X., Hong, S., "Application of oxalic acid cross-linking activated alumina/chitosan biocomposites in defluoridation from aqueous solution. Investigation of adsorption mechanism", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 225, pp. 865-872, 06/01 (2013).
- [28] Islam, M. M., Khan, M. N., Biswas, S., Choudhury, T. R., Haque, P., Rashid, T. U., Rahman, M. M., "Preparation and characterization of bijoypur clay-crystalline cellulose composite for application as an adsorbent", *Adv. Mater. Sci*, Vol. 2, (2017).
- [29] Islam, M., Khan, M. N., Biswas, S., Choudhury, T., Haque, P., Rashid, T., Rahman, M., "Preparation and Characterization of Bijoypur clay(Kaolinite)-crystalline cellulose composite for application as an adsorbent", Vol. 2, pp. 1-7, 07/20 (2017).
- [30] Azzam, E., Eshaq, G., Rabie, A., Bakr, A. -S., Abd-Elaal, A. A., Metwally, A. E., Tawfik, S., "Preparation and Characterization of Chitosan-Clay Nanocomposites for the Removal of Cu (II) from Aqueous Solution", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 89, 05/01 (2016).
- [31] Shahnavazi, P., Pourabdollah, K., Treatment of Quaternary Solution of Water/ Ethanol/ Acetaldehyde/ Acetic Acid by Activated Carbon Bed, *iranian journal of chemical engineering*, Vol. 19, pp. 63-73, In Persian, (2020).
- [32] Zabihi, M., Ahmadpour, A., Asl, A. H., "Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell", *Journal of Hazardous materials*, Vol. 167, pp. 230-236, (2009).
- [33] Kyzas, G. Z., Bikiaris, D. N., Mitropoulos, A. C., "Chitosan adsorbents for dye removal: a review", *Polymer International*, Vol. 66, pp. 1800-1811, (2017).
- [34] Neisi, A., Vosoughi Niri, M., Asadi, A., Mohammadi, M., Shirmardi, M., Fazlzadehdavilb, M., "Removal of Acid Red 14 by Nano-Alumina and Micro-Alumina Powder From Aqueous Solution", *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*, Vol. 23, pp. 479-489, 10/10 (2016).