

## تأثیر پیش ماده بر نانوساختارهای آلومینای سنتز شده با روش سبز به منظور حذف یونهای مس از پساب کارخانه

زهرا قلی زاده، مریم علیان نژادی، مهرداد قمی نژاد و فاطمه شریعتمدار طهرانی

دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان

پست الکترونیکی: m\_aliannezhadi@semnan.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۰/۲۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۰۴/۰۵)

### چکیده

مس از جمله فلزاتی است که برای انسان بسیار مضر است و می تواند منجر به سردرد، افسردگی و اختلالات یادگیری در فرد شود که بسیار مهم و حیاتی است. از طرفی این فلز، زیست تجزیه ناپذیر است و مدت زمان طولانی در طبیعت باقی می ماند. نانوذرات اکسید فلزی با جذب سطحی بالا می توانند به عنوان گزینه ای مناسب برای حذف مس از پساب کارخانه ها مورد استفاده قرار گیرند. در این مقاله نانوذرات آلومینا به عنوان نانوذراتی با جذب سطحی بالا پیشنهاد، سنتز و مورد بررسی قرار می گیرد. همچنین، سنتز بر پایه دو پیش ماده مختلف (آلومینیوم کلرید و آلومینیوم نیترات) انجام شده و تأثیر انتخاب پیش ماده بر ویژگی های ساختاری و نوری نانوذرات آلومینا بررسی می شود. روش سنتز با عصاره میخک با توجه به پتانسیل بالای این عصاره گیاهی برای بررسی انتخاب شده است. بررسی ها نشان می دهد که نانوذرات آلومینا با هر دو پیش ماده تولید می شوند و نانوذرات سنتز شده با هر دو پیش ماده آمورف هستند. اما در هر حال، انتخاب پیش ماده بر روی اندازه نانوذرات و ویژگی های نوری این نانوذرات تأثیر بسزایی دارد. علاوه بر این، بررسی تأثیر انتخاب پیش ماده بر حذف کاتیون های مس در  $\text{pH} = 5/7$  نشان می دهد که نانوذرات آلومینا سنتز شده با پیش ماده آلومینیوم نیترات نسبت به نمونه سنتز شده با پیش ماده آلومینیوم کلرید بازده حذف مس بهتری دارند و میزان حذف آلاینده مس ۲۰ پی پی ام با این پیش ماده در زمان ۱۸۰ دقیقه به ۹۱ درصد می رسد که نشانگر عملکرد عالی نانوذرات سنتز شده در حذف مس است.

واژه های کلیدی: آلومینا، حذف آلاینده فلزی، سنتز سبز، تأثیر پیش ماده

### ۱. مقدمه

تشخیصی، سامانه های دارورسانی، حسگرهای زیستی و درمان سرطان مورد استفاده قرار می گیرند. نانوذرات اکسید فلزی خواص منحصر به فردی مانند نسبت سطح به حجم زیاد و قابلیت اتصال به غشای سلولی دارند [۱]. نانوذرات آلومینا به دلیل مساحت سطح ویژه زیاد، پایداری حرارتی، رسانایی

امروزه، نانوذرات با ابعاد کوچک تر از ۱۰۰ نانومتر به دلیل ویژگی های منحصر به فرد خود بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. این ذرات در طیف گسترده ای از کاربردها از جمله: زمینه های فعالیت های ضد میکروبی، بیولوژیکی، دارویی،

کار گرفته شده که موجب اثر بخشی بیشتر این نانوذرات در درمان سرطان شده است [۹]. علاوه بر این، این گیاه به عنوان ماده‌ای مؤثر در زمینه خواص ضدباکتریایی و به عنوان یک آنتی‌اکسیدان قوی مورد آزمایش و بررسی قرار گرفته است و نتایج منحصر به فردی به دست آمده است [۱۰]. بنابراین سنتز سبز نانوذرات آلومینا با استفاده از عصاره میخک می‌تواند منجر به دستاوردهای مناسبی در عرصه‌های مختلف صنعتی و پزشکی شود.

آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا برخی از فلزات سنگین را در دسته آلاینده‌های سمی محیط زیست دسته‌بندی کرده است. هرچند فلزی مانند مس در این دسته قرار ندارد، اما اگر میزان آن از حد مجاز (۲ میلی‌گرم بر لیتر) بیشتر باشد می‌تواند اثرات مخرب زیادی برای طبیعت و انسان داشته باشد. این فلز زیست‌تجزیه‌ناپذیر و مدت زمان ماندگاری آن در طبیعت بالا است و برای انسان می‌تولند منجر به سردرد، افسردگی و اختلالات یادگیری شود که بسیار مهم و حیاتی است [۱۱]. تاکنون روش‌های متداول متعدد مانند صاف کردن غشایی<sup>۱۰</sup>، اسمز معکوس، تبادل یونی، رسوب شیمیایی، الکترودیالیز، تصفیه الکتروشیمیایی و جذب برای حذف یون‌های فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲]. جذب سطحی روشی مؤثر و کارآمد برای حذف ناخالصی‌های موجود در آب است. نانومواد به دلیل اندازه کوچک و در نتیجه سطح ویژه بزرگ ظرفیت جذب و واکنش‌پذیری قوی دارند. علاوه بر این، تحرک نانومواد در محلول بالا است و فلزات سنگین، آلاینده‌های آلی، آنیون‌های معدنی و باکتری‌ها می‌توانند با موفقیت توسط انواع مختلف نانومواد حذف شوند. نانومواد مختلف برای کاربردهای متعدد در تصفیه آب و پساب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در حال

گرمایی، استحکام مکانیکی، سفتی<sup>۱</sup>، مقاومت خوب در برابر اسیدها و بازها در دماهای بالا، ظرفیت جذب بالا، مقاومت در برابر سایش، اکسایش، عایق الکتریکی بودن و غیر سمی بودن کاربردهای بالقوه زیادی در زمینه‌های مختلف صنعتی دارند [۲]. امروزه، نیاز فزاینده‌ای برای توسعه روش‌های پاک، غیر سمی و سازگار با محیط زیست برای سنتز و تولید نانوذرات وجود دارد. سنتز سبز با پیش‌ماده گیاهی یکی از این روش‌ها است که می‌تواند برای تولید نانوذرات آلومینا مورد استفاده قرار گیرد. تاکنون از تعدادی از گونه‌های گیاهی مانند پونه کوهی، مرزنجوش، کاکائو، کاسنی، میخک و عصاره لیمو برای سنتز نانوذرات آلومینا استفاده شده است [۳ و ۴]. علاوه بر این، نانوکامپوزیت آلومینا-اکسید آهن سنتز شده به روش سبز با استفاده از عصاره میخک به عنوان جاذب آلاینده فلوراید از آب و پساب مورد بررسی قرار گرفته است [۵].

میخک از هزاران سال قبل به عنوان یک گیاه دارویی سنتی چینی مورد استفاده قرار گرفته است. این گیاه خواص ضدعفونی کننده، ضد باکتری، ضد قارچ، ضد ویروس و ضد سرطان دارد. ویژگی‌های خاص و متمایز این گیاه به دلیل وجود طیف وسیعی از ترکیبات زیست‌فعال در میخک است که شامل اوژنول<sup>۲</sup>،  $\beta$ -کاریوفیلین<sup>۳</sup>، هومولن<sup>۴</sup>، چاویکول<sup>۵</sup>، متیل سالیسیلات<sup>۶</sup>،  $\alpha$ -یلانژن<sup>۷</sup> و اوژنون<sup>۸</sup>. فلاونوئیدهایی مانند اوژنین<sup>۹</sup>، رامنتین<sup>۱۰</sup>، کامفرول<sup>۱۱</sup> و اوژنتین<sup>۱۲</sup> و تریترپنوئیدها مانند اسید اولئانولیک<sup>۱۳</sup>، استیگماسترول<sup>۱۴</sup> و کمپسترول<sup>۱۵</sup> و چندین سسکوئیتیرپن<sup>۱۶</sup> است [۶]. عصاره میخک با توجه به تمام ویژگی‌های منحصر به فرد این گیاه در سنتز نانوذرات طلا و فریت نیکل مورد استفاده قرار گرفته است [۷ و ۸]. همچنین، این ماده به همراه نانوذرات پلیمری زیرمیکرونی مغناطیسی فلورسنت<sup>۱۷</sup> برای درمان سرطان سینه به

10. Rhamnetin

11. Kaempferol

12. Eugenitin

13. Oleanolic acid

14. Stigmasterol

15. Kampesterol

16. Sesquiterpenes

۱۷. Fluorescent magnetic submicronic polymer nanoparticles

18. Membrane filtration

1. Stiffness

۲. Eugenol

3.  $\beta$ -caryophyllene

4. Humulene

5. Chavicol

6. Methyl salicylate

7.  $\alpha$ -ylangene

8. Eugenone

9. Eugenin

سنتز نانوذرات آلومینا به دو بخش اصلی تقسیم می‌شود. در ابتدا، عصاره‌گیری از میخک انجام شده و سپس این عصاره برای سنتز نانوذرات به کار رفت.

برای عصاره‌گیری، در ابتدا میخک دو بار با آب معمولی و سپس با آب وایونیده (DI) شسته، خشک، آسیاب و مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه، ۱۰ گرم میخک به ۵۰ میلی لیتر آب DI اضافه و به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس داخل اجاق قرار گرفت. سپس مجموعه میخک و آب به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج کاونده فراصوت با بسامد ۲۰ کیلوهرتز، توان ۲۰۰ وات و زمان روشن-خاموش به ترتیب ۷ و ۳ ثانیه قرار گرفت. مجموعه با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ و عصاره جداسازی شد تا برای سنتز مورد استفاده قرار گیرد.

برای سنتز نانوذرات آلومینا در ابتدا ۱۰ میلی لیتر عصاره میخک جدا و با اضافه کردن ۵۰ میلی لیتر آب DI رقیق شد. سپس، محلول ۰/۰۷ مولار آلومینیوم کلرید ۶ آبه،  $(AlCl_3 \cdot 6H_2O)$ ، با اضافه کردن ۲/۶۵۳ گرم آلومینیوم کلرید به ۶۰ میلی لیتر آب DI به دست آمد. این دو محلول به مدت ۲۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی در دمای ۲۰ درجه سلسیوس هم‌زده شدند. سپس به صورت قطره قطره به بشر واقع بر روی همزن مغناطیسی با دور چرخش ۵۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۷۰ درجه سلسیوس اضافه شده و مجموعه به مدت یک ساعت در این شرایط قرار گرفت. در این مدت pH محلول با اضافه کردن مقدار لازم از NaOH (۲ مولار) به عدد ۸ رسانده شد. در مرحله بعد، محلول به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت ۲۰۰ وات قرار گرفت و سپس برای تشکیل رسوب به مدت ۱۵ ساعت داخل اجاق در دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. جداسازی محصول توسط سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. در این مرحله، محصول ۳ بار با آب DI و ۲ بار با اتانول ۹۸ درصد شسته شد. در نهایت برای خشک شدن به مدت ۱۲ ساعت در اجاق ۷۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. محصول

حاضر، نانوذرات فلزی با ظرفیت صفر مانند Fe, Ag, Zn و نانوذرات اکسیدهای فلزی مانند  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ , ZnO، نانولوله‌های کربنی<sup>۱</sup> و نانوکامپوزیت‌ها برای تصفیه آب و فاضلاب مورد توجه قرار دارند و بر روی آنها بررسی می‌شود [۱۳]. نانوالومینا از جمله اکسیدهای فلزی است که به عنوان یکی از جاذب‌های با کارایی بالا در حذف آلاینده‌های فلزی از آب و پساب کارخانه‌ها می‌تواند عمل کند.

با توجه به اهمیت حذف مس از پساب کارخانه‌ها، در این مقاله نانوذرات آلومینا به عنوان نانوذراتی با جذب سطحی بالا پیشنهاد، سنتز و مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین، سنتز بر پایه دو پیش ماده مختلف (آلومینیوم کلرید و آلومینیوم نیترات) انجام و تأثیر پیش ماده بر نانوذرات آلومینای سنتز شده، مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. همانطور که بیان شد، عصاره گیاهانی مثل میخک می‌توانند به عنوان عوامل کاهنده برای سنتز با روش سبز و بیولوژیکی نانوذرات آلومینا به کار رود و جایگزین مناسبی برای روش‌های متداول سنتز باشند، بنابراین، در این مقاله سنتز سبز با عصاره میخک انجام شده است. سپس، پیوندهای شیمیایی، ویژگی بلوری، ریخت‌شناسی، عناصر موجود در نمونه، ویژگی‌های نوری نمونه‌های سنتز شده با دو پیش ماده مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد و تأثیر انتخاب پیش ماده بر مشخصه‌های نانوذرات سنتز شده ارائه می‌شود. در مرحله نهایی، تأثیر روش سبز و نیز انتخاب پیش ماده در حذف مس به عنوان یکی از آلاینده‌های مهم فلزی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲.۱. سنتز نانوذرات

آلومینیوم نیترات ۹ آبه ( $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O, 95\%)$ )، آلومینیوم کلرید ۶ آبه ( $(AlCl_3 \cdot 6H_2O)$ ) و NaOH و  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  از شرکت مرک<sup>۲</sup> خریداری شد و بدون هیچ گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. میخک مورد استفاده در این کار از مناطق گرمسیری شرقی ایران به دست آمده است.

دستگاه بلسورپ<sup>۹</sup> (MicrotracBEL، ژاپن) انجام شد و مقادیر SSA با روش BET<sup>۱۰</sup> چند نقطه‌ای (برنوئر-امت-تلا) از داده‌ها محاسبه شد.

### ۲.۳. حذف آلاینده فلزی

غلظت یون‌های مس موجود در فاضلاب شهرک صنعتی به طور نوعی ppm ۲۰ است [۱۴]. بنابراین، در این مطالعه این غلظت یون مس مورد بررسی قرار گرفته است. محلول حاوی یون  $Cu^{2+}$  با اضافه کردن ۰/۰۱۶ گرم از  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  به ۲۰۰ میلی لیتر آب DI تهیه شد. به طور مجزا مقدار ۶۰ میلی لیتر از این محلول استاندارد در دو بشر ریخته و مقدار ۱۶ میلی گرم از نانوذرات مورد نظر به هر کدام از آنها اضافه شد. در زمان‌های مختلف ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه مقدار ۱۰ میلی-لیتر از محلول یون با سرنگ جدا شد. سپس، نانوذرات آلومینا پس از سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه از آب جدا شدند و میزان مس موجود در آب با استفاده از طیف سنج جذب اتمی شعله‌ای اجیلست تکنولوژی<sup>۱۱</sup> مدل AA۲۴۰ واقع در مجتمع آلومینای جاجرم مورد ارزیابی و درصد حذف مس محاسبه شد.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳.۱. مطالعات طیف‌سنجی FTIR

طیف‌سنجی FTIR روی نمونه‌های GA-C و GA-N انجام شد تا حالت‌های ارتعاشی و ساختار شیمیایی نمونه‌های آلومینای سنتز شده با پیش‌ماده‌های مختلف آلومینیوم کلرید و آلومینیوم

نهایی که یک پودر قهوه ای تیره بود که به نام GA-C نامگذاری شد.

به منظور بررسی تأثیر پیش‌ماده، تمام مراحل فوق به‌طور مشابه به جای آلومینیوم کلرید ۶ آبه با آلومینیوم نیترات ۹ آبه  $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$  انجام شد. لازم به ذکر است که برای ایجاد مولاریته یکسان (۰/۰۷ مولار)، مقدار ۲/۵ گرم از آلومینیوم نیترات به ۶۰ میلی لیتر آب DI اضافه و کلیه مراحل فوق انجام شد. پودر نهایی به رنگ قهوه‌ای تیره بود و GA-N نامیده شد.

#### ۲.۲. مشخصه‌یابی

تحلیل پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> (XRD) با دستگاه مدل ADVANCE-DA انجام شد تا مشخصه‌های بلوری نمونه‌های سنتز شده بررسی شود. بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها و عناصر شیمیایی آنها با تحلیل‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۲</sup> (FESEM) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۳</sup> (EDX) با میکروسکوپ الکترونی مدل MIRA<sup>۳</sup> TESCAN- LMU به دست آمد. پیوندهای شیمیایی نمونه‌ها نیز با تحلیل طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروقرمز<sup>۴</sup> (FTIR) با دستگاه طیف‌سنج شیمادز<sup>۵</sup> و مدل S۸۴۰۰ با تکنیک قرص KBr در محدوده NIR انجام شد تا حالت‌های ارتعاشی، پیوندهای شیمیایی و مولکولی مورد بررسی قرار گیرد. مشخصه‌های نوری نمونه‌های سنتز شده با طیف‌سنجی<sup>۶</sup> UV-Vis-NIR با طیف‌سنج مدل پرکین‌المر لامبدا ۲۵<sup>۷</sup> در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۱۹۰۰ نانومتر مطالعه شد. مساحت سطح ویژه<sup>۸</sup> (SSA) با استفاده از

۷. Perkin Elmer Lambda 25

۸. Specific surface areas

۹. BELSORP

۱۰. Brunauer-Emmett-Teller

۱۱. Agilist Technologies

۱. X-ray diffraction

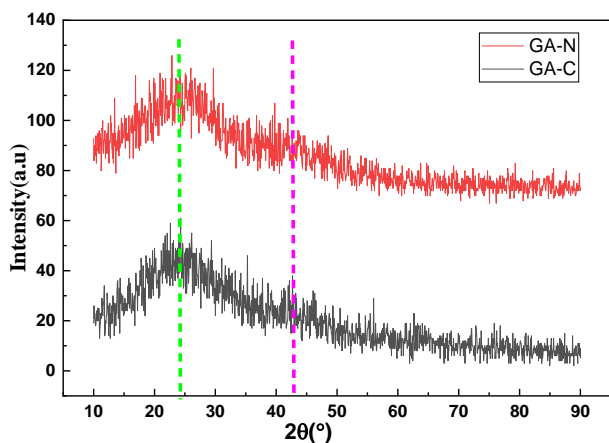
۲. Field emission scanning electron microscopy

۳. Energy-dispersive X-ray

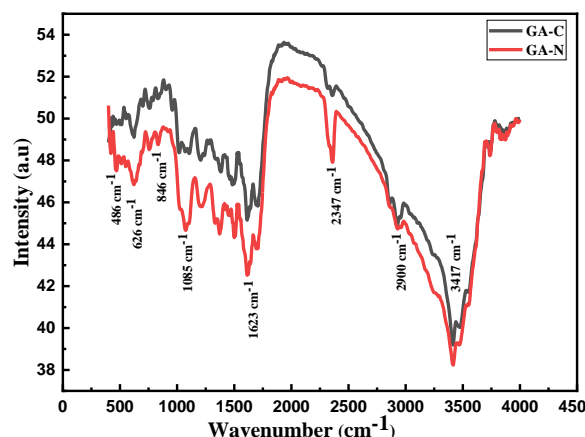
۴. Fourier-transform infrared

۵. Shimadzu

۶. Ultraviolet-visible-near-IR



شکل ۲. طرح پراش پرتو ایکس نمونه‌های GA-N و GA-C.



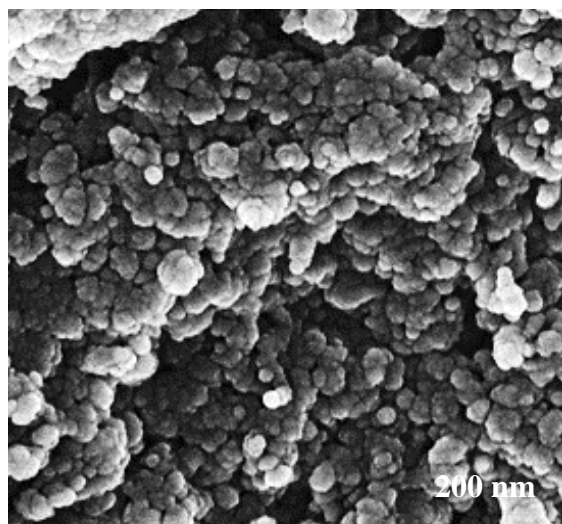
شکل ۱. طیف FTIR نمونه‌های GA-N و GA-C در بازه عدد موج‌های  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ .

آنتی اکسیدان‌های موجود در گیاهان (از جمله میخک) مانند پلی ساکاریدها، پلی فنل‌ها، فلاونوئیدها، ویتامین‌ها، اسیدهای آمینه، آلکالوئیدها، تانن‌ها، ساپونین‌ها و ترپنوئیدها احیاکننده هستند. بنابراین می‌توان از عصاره‌های گیاهی به‌عنوان عوامل کاهنده و پوشش دهنده استفاده کرد که با محلول نمک آلومینیوم نیترات و آلومینیوم کلرید واکنش داده و نانوذرات  $\text{Al}_2\text{O}_3$  را تشکیل می‌دهند [۲۰]. به طور کلی، بیوسنتز نانوذرات زمانی اتفاق می‌افتد که عصاره آبی گیاه تحت یک فرایند کاهش زیستی با محلول آبی نمک فلزی مناسب قرار گیرد [۲۱].

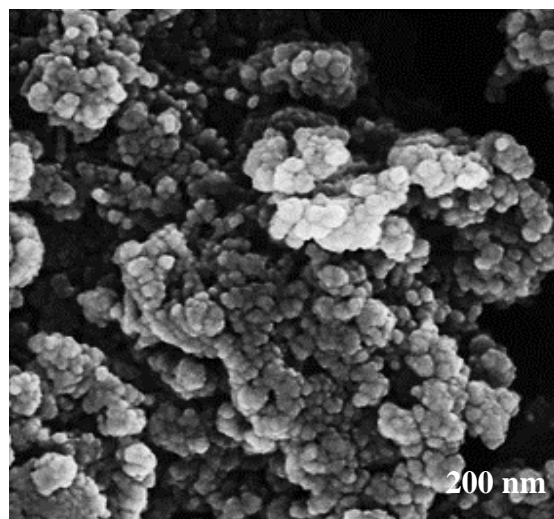
### ۲.۳. مطالعات XRD

کیفیت فاز و ماهیت بلوری نانوذرات سنتز شده با تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. در شکل ۲ طرح پراش پرتو ایکس نانو ساختارهای آلومینا سنتز شده با دو پیش ماده مختلف در محدوده  $2\theta$  از  $10^\circ$  تا  $90^\circ$  درجه و با اندازه گام‌های  $0.65^\circ$  درجه ترسیم شده است. با توجه به نتایج، هیچ قله پر شدت و متمایزی در الگوی XRD این دو ساختار به چشم نمی‌خورد که مؤید ساختار غیربلوری و آمورف نانو ساختارهای سنتز شده به روش سبز است. بنابراین هر دو ساختار سنتز شده با دو پیش ماده آلومینیوم نیترات و آلومینیوم کلرید از نظر بلوری با یکدیگر تفاوتی ندارند. همچنین، قله بسیار پهن و گسترده در ناحیه  $15^\circ-25^\circ=2\theta$  که در هر دو نمونه مشاهده می‌شود، می‌تواند به مواد آلی استفاده شده در سنتز سبز مربوط باشد

نیترات مورد بررسی قرار گیرد. در شکل ۱، طیف نمونه‌های GA-N و C در محدوده  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، قله‌های جذب مختلف در طیف جذب نمونه‌ها به چشم می‌خورد که در عدد موج‌های تقریباً یکسان ظاهر شده است و مؤید ساختار مولکولی یکسان نمونه‌ها است. قله‌های بین  $1750-1000 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های عملکردی زیستی است که به دلیل استفاده از عصاره میخک در طیف FTIR نمونه‌ها به چشم می‌خورد. این گروه‌ها فلاونوئیدها، تانن‌ها و ترپنوئیدهای متصل به نانوذرات هستند و نقش مهمی در سنتز و تثبیت نانوذرات دارند [۱۵]. همچنین به دلیل استفاده از عصاره گیاهی در سنتز این نانوذرات شاهد قله در ناحیه  $3417 \text{ cm}^{-1}$  هستیم که مؤید وجود پیوندهای C-H در نمونه است [۱۶]. از طرفی بیشتر بودن شدت قله در نمونه GA-N در این ناحیه به دلیل وجود پیش ماده نیترات و تشکیل پیوند N-C-N است [۱۷]. قله پهن در ناحیه  $3700-3200 \text{ cm}^{-1}$  مشخصه ارتعاش کششی OH- است که به  $\text{Al}^{3+}$  متصل شده است. قله موجود در  $1623 \text{ cm}^{-1}$  مؤید وجود آب در نمونه است [۱۸]. همچنین، قله‌های جذب پهن در ناحیه  $1000-500 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند کششی نامتقارن Al-O-Al اشاره دارد [۱۹]. پدیدار شدن قله‌های جذب در ناحیه  $1500-1000 \text{ cm}^{-1}$  بر ایجاد پیوند دوگانه  $\text{Al}=\text{O}$  دلالت دارد. بنابراین، در هر دو نمونه GA-N و GA-C عملاً ساختار  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ایجاد شده است.



(ب)



(الف)

شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) نمونه‌های (الف) GA-N و (ب) GA-C.

به نمودار ستونی توزیع قطر نانوذرات برازش شد.

$$y(x) = y_0 + \frac{A}{\sqrt{r\pi}} \left( \frac{\ln(x/x_0)}{rw} \right)^2, \quad (1)$$

که  $x$  قطر نانوذرات کروی و  $y$  تعداد دفعات تکرار هر قطر است.  $x_0$ ،  $y_0$  و  $w$  نیز پارامترهای برازش هستند و مقدار متوسط قطر نانوذرات کروی،  $\langle x \rangle$ ، و پراکندگی اندازه نانوذرات با روابط (۲) و (۳) قابل محاسبه است [۲۳]:

$$\langle x \rangle = x_0 \exp(w^2 / r), \quad (2)$$

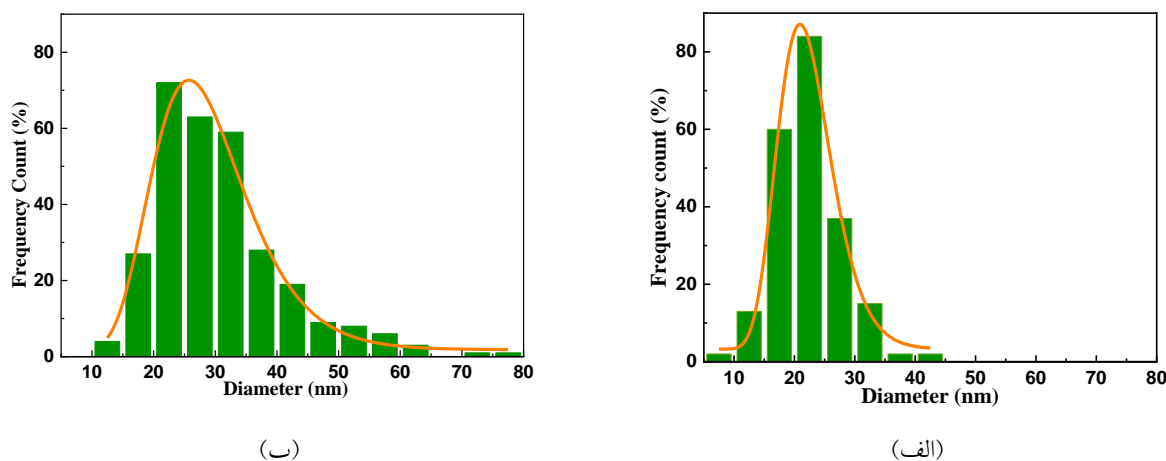
$$\sigma_D = \langle x \rangle \left( \exp(w^2 / r) - 1 \right)^{1/2}, \quad (3)$$

نمودار ستونی توزیع قطر نانوذرات آلومینای سنتز شده با دو پیش‌ماده و نیز تابع Log-Normal برازش شده در شکل‌های ۴ الف و ۴ ب نشان داده شده است. علاوه بر این، مقدار میانگین قطر نانوذرات، پراکندگی قطر نانوذرات و درصد انحراف از میانگین در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به نتایج، میانگین قطر نانوذرات آلومینای سنتز شده با پیش‌ماده آلومینیوم نیترات (۲۲/۳ نانومتر) کوچک‌تر از آلومینای سنتز شده با پیش‌ماده آلومینیوم کلرید (۲۹/۲ نانومتر) است. انحراف معیار این نمونه (GA-N) نیز نسبت به نمونه دیگر (GA-C) بسیار کمتر است و این یعنی نانوذرات آلومینای سنتز شده با پیش‌ماده آلومینیوم نیترات قطر یکسان و ابعاد یکنواخت‌تری دارد.

که اطراف نانوساختارهای سنتز شده را پوشانده و مسئول تثبیت نانوذرات سنتز شده هستند. این گروه‌های عملکردی زیستی در نتایج FTIR نیز ظاهر شده است و بنابراین نتایج XRD با نتایج طیف‌سنجی FTIR در تطابق است.

### ۳.۳ تحلیل FESEM و تحلیل ریخت‌شناسی ذرات

ریخت‌شناسی نمونه‌های سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی‌ها در شکل‌های ۳ الف و ۳ ب به ترتیب برای نمونه‌های GA-C و GA-N ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های آلومینای سنتز شده با هر دو پیش‌ماده به صورت نانوذرات کروی شکل، بسیار ریز و کلوخه شده هستند و بنابراین، تغییر پیش‌ماده باعث تغییرات قابل توجهی در ریخت‌شناسی نانوذرات آلومینا نمی‌شود. همچنین، نانو دانه‌های ریز به صورت خوشه‌هایی در نمونه دیده می‌شوند که به طور یکنواخت توزیع نشده‌اند. حضور این خوشه‌ها ممکن است به دلیل سطح ویژه بزرگ نانوذرات باشد که آنها را از نظر ترمودینامیکی ناپایدار می‌کند به طوری که تمایل به تجمع دارند [۲۲]. به منظور دستیابی اطلاعات در مورد مقدار میانگین قطر نانوذرات آلومینا از نرم‌افزار دیجی‌مایزر استفاده شده و تابع Log-Normal زیر (معادله (۱))



شکل ۴. نمودار ستونی توزیع قطر نانوذرات آلومینای سنتز شده با دو پیش ماده (الف) GA-N و (ب) GA-C.

جدول ۱. میانگین قطر، انحراف معیار استاندارد و درصد انحراف از معیار نمونه های GA-C و GA-N.

نمونه	D (nm)	انحراف معیار استاندارد
GA-C	۲۹/۲	۱/۳
GA-N	۲۲/۳	۰/۵

### ۴.۳. بررسی عناصر شیمیایی نمونه

ترکیب شیمیایی نانوذرات آلومینا، میزان خلوص نانوذرات آلومینای سنتز شده و نوع ناخالصی های موجود در نمونه را می توان با استفاده از تحلیل EDX مورد بررسی قرار داد.

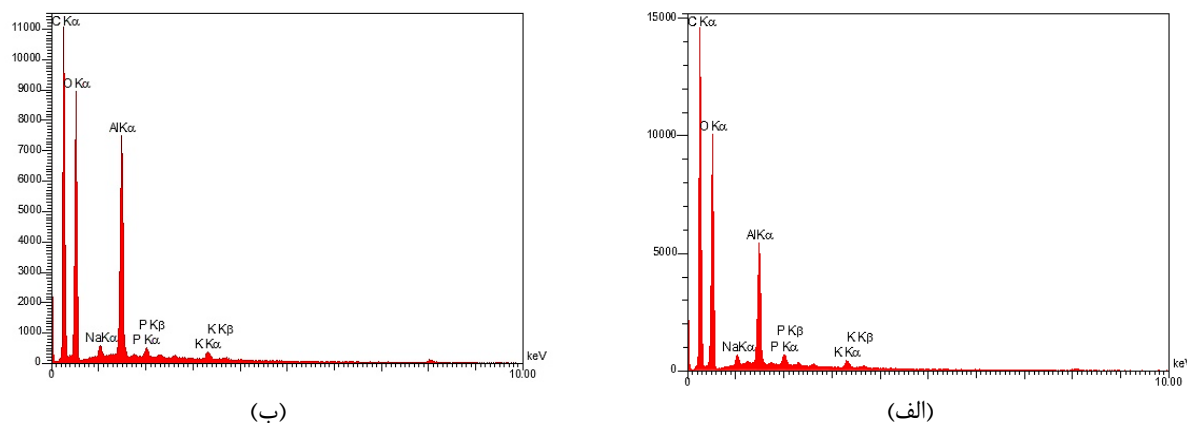
نتایج این بررسی ها در شکل ۵ برای نمونه های GA-N و GA-C نشان داده شده است. بر طبق شکل ۵، وجود آلومینیوم و اکسیژن در هر دو نمونه اثبات می شود. علاوه بر این، در هر دو نمونه کربن وجود دارد که به دلیل استفاده از عصاره میخک است.

در شکل ۶ درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه های GA-C و GA-N نشان داده شده است. مقدار کربن در هر دو نمونه قابل توجه است که به دلیل استفاده از عصاره میخک است. به طور مشابه در سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره میخک، مقدار بالای کربن گزارش شده است [۲۴]. سایر عناصر موجود در نمونه بسیار ناچیز و قابل صرف نظر کردن هستند اما در هر حال

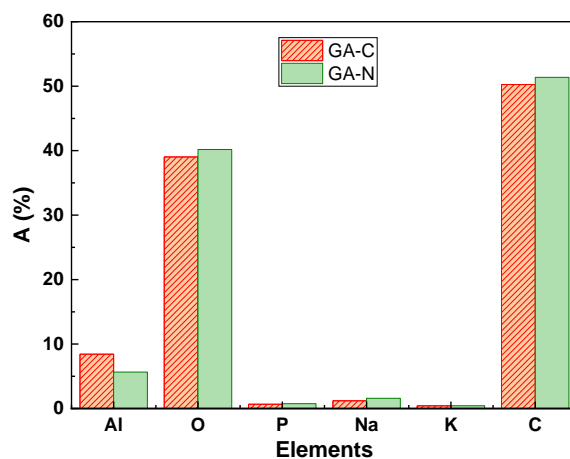
این عناصر نیز به دلیل استفاده از عصاره میخک در نمونه ها ظاهر شده اند.

### ۴.۵. مشخصه های نوری

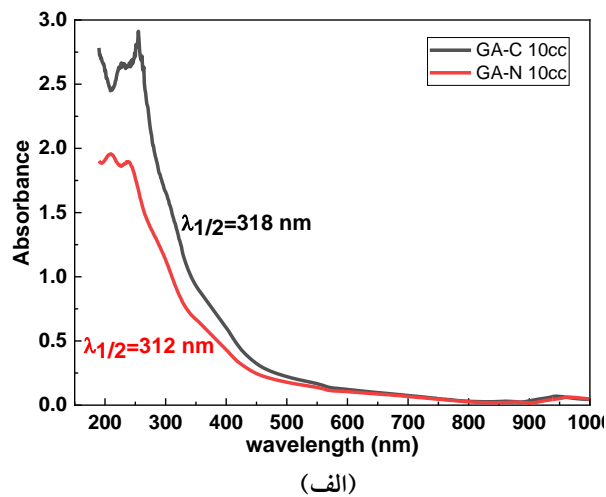
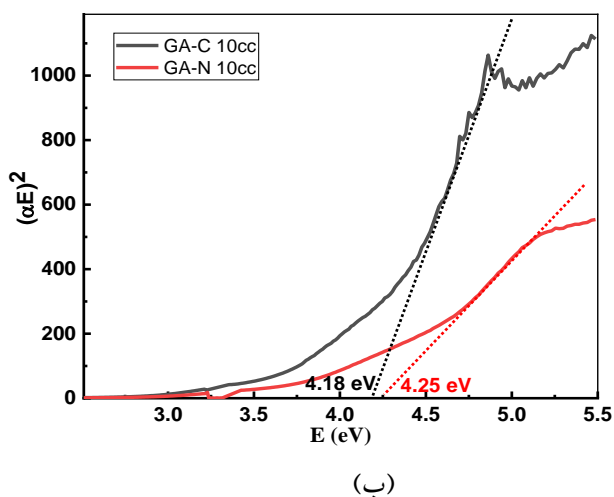
مشخصه های نوری نمونه ها با طیف سنجی UV-Vis-NIR مورد بررسی قرار گرفت و طیف جذب نمونه های GA-C و GA-N با غلظت ۱۰۰ پی پی ام از نانوذرات ثبت و در شکل ۷ الف ارائه شده است. همانطور که در شکل ۷ الف مشخص است، بیشترین مقدار جذب نور در هر دو نمونه آلومینای سنتز شده در ناحیه فرابنفش است. مقدار جذب این نانو ساختارها در ناحیه مرئی و فروسرخ تقریباً به صفر می رسد و این نانو ساختارها در این دو ناحیه از نظر نوری شفاف هستند. همچنین نتایج نشان می دهد که انتخاب پیش ماده، بر روی طیف جذب نانوذرات آلومینا بسیار تأثیر گذار است؛ به طوری که نانوذرات سنتز شده با پیش ماده آلومینیوم کلرید (GA-C) جذب بسیار بیشتری در ناحیه فرابنفش



شکل ۵. نمودار طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) نمونه‌های (الف) GA-N و (ب) GA-C.



شکل ۶. درصد اتمی عناصر در نمونه‌های GA-C و GA-N.



شکل ۷. (الف) طیف جذب نمونه‌های GA-C و GA-N در بازه ۱۰۰۰-۱۹۰ نانومتر و (ب) نمودار تاک نمونه‌های سنتز شده برای محاسبه انرژی گاف نواری مستقیم نمونه‌ها.



جدول ۲. مقادیر انرژی گاف نواری نمونه‌های GA-C و GA-N با استفاده از روش‌های  $\lambda_{cut-off}$ ،  $\lambda_{1/2}$  و روش تاک.

$E_1$ با روش $\lambda_{cut-off}$ (eV)		$E_1$ با روش $\lambda_{1/2}$ (eV)		$E_1$ با روش تاک (eV)	
GA-C	GA-C	GA-C	GA-C	GA-C	GA-C
۵/۱	۴/۸	۴/۰	۳/۹	۴/۲۵	۴/۱۸

که می‌تواند به نقص‌های ریخت‌شناسی مرتبط باشد. این نقص‌های نانوذرات آلومینا امکان گذار الکترونی تحت تابش نور خورشید را فراهم می‌کنند [۲۷]. انرژی گاف نواری مشابه نانوساختارهای آلومینای ما در مقالات گزارش شده است که از آن جمله می‌توان به انرژی گاف نواری  $3.0 \text{ eV}$  در مرجع [۲۸] اشاره کرد.

### ۶.۳. حذف آلاینده فلزی (مس)

تأثیر نانوذرات آلومینای سنتز شده با دو پیش‌ماده آلومینیوم کلرید و آلومینیوم نیترات بر غلظت مس باقی‌مانده در محلول استاندارد مس و بازده حذف به ترتیب در شکل‌های ۸ الف و ۸ ب نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، انتخاب پیش‌ماده سنتز بر فرایند حذف آلاینده مس توسط نانوذرات آلومینا تأثیر بسزایی دارد. به طوری که، درصد حذف مس در نمونه‌های GA-C و GA-N در زمان ۳۰ دقیقه به ترتیب برابر ۶ و ۵۳ درصد است که نشان می‌دهد که نانوساختارهای سنتز شده با آلومینیوم نیترات برای حذف مس بسیار مناسب‌تر هستند.

غلظت مس/درصد حذف مس با هر دو نمونه آلومینا در طی زمان کاهش/افزایش می‌یابد و این روند در کل بازه مورد بررسی مشاهده می‌شود. البته شیب این کاهش/افزایش در دو نمونه متفاوت است. بررسی درصد حذف آلاینده در زمان ۱۸۰ دقیقه با دو نمونه آلومینا نشان می‌دهد که درصد حذف نمونه GA-C و GA-N به ترتیب به ۷۳ درصد و ۹۱ درصد می‌رسد که مؤید اهمیت انتخاب پیش‌ماده در فرایند سنتز آلومینا با عصاره میخک و به روش سبز است.

برای درک فرایند فوق، مساحت سطح ویژه (SSA) نمونه‌های

نسبت به نانوذرات سنتز شده با پیش‌ماده آلومینیوم نیترات (GA-N) دارند.

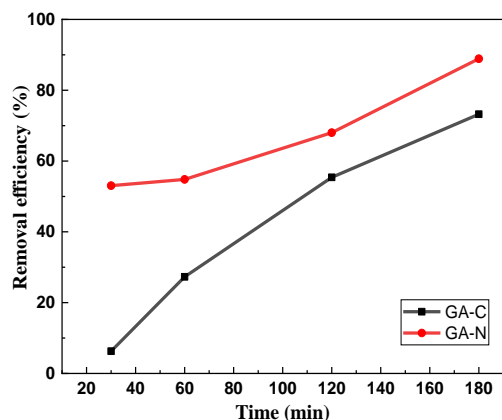
روش‌های مختلف برای محاسبه انرژی گاف نواری نانوذرات از روی طیف UV-Vis-NIR مورد استفاده قرار می‌گیرد که از آن جمله می‌توان به استفاده از  $\lambda_{cut-off}$ ،  $\lambda_{1/2}$  و روش تاک اشاره کرد [۲۵]. منظور از  $\lambda_{cut-off}$  و  $\lambda_{1/2}$  به ترتیب طول موج بیشینه جذب و طول موجی است که جذب نانوساختار به نصف مقدار بیشینه رسیده است. برای محاسبه انرژی گاف نواری در دو روش اول از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$E_g = \frac{1240}{\lambda (nm)}, \quad (4)$$

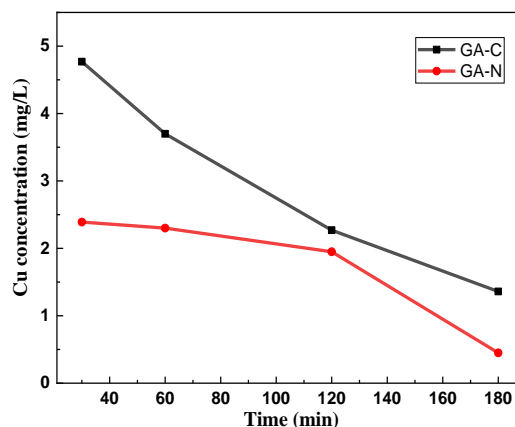
که  $\lambda$  همان  $\lambda_{cut-off}$  و  $\lambda_{1/2}$  به ترتیب برای روش اول و دوم محاسبه انرژی گاف نواری است. در روش تاک برای محاسبه انرژی گاف نواری مستقیم از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$(\alpha E)^2 = \beta (E - E_g), \quad (5)$$

که  $E$  انرژی فوتون،  $\alpha$  ضریب جذب،  $\beta$  مقدار ثابت و  $E_g$  گاف نواری ماده است [۱۳]. در صورتی که به ناحیه خطی نمودار تاک، یک خط مستقیم برازش شود، محل تقاطع این خط مستقیم با محور افقی برابر با انرژی گاف نواری نانوذرات آلومینا سنتز شده با روش سبز را می‌دهد. نمودار تاک برای نمونه‌های GA-N و GA-C در شکل ۷ ب نشان داده شده است. همچنین، انرژی گاف نواری نانوذرات سنتز شده با روش سبز و دو پیش‌ماده متفاوت با هر سه روش محاسبه و نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌کنید، مقادیر انرژی گاف نواری محاسبه شده برای نمونه‌ها با این سه روش با هم متفاوت است. البته، مقدار انرژی گاف نواری نانوساختار آلومینا سنتز شده با پیش‌ماده آلومینیوم کلرید (GA-C) در هر سه روش کمتر از نانوساختار آلومینا سنتز شده با آلومینیوم نیترات (GA-N) است. بنابراین، در صورتی که برهم‌کنش نور با این نانوذرات آلومینا مورد نظر باشد، پیش‌ماده آلومینیوم کلرید با توجه به جذب بالاتر و انرژی گاف نواری کوچک‌تر نسبت به پیش‌ماده آلومینیوم نیترات مناسب‌تر است. انرژی گاف نواری به دست آمده برای نانوذرات آلومینا از آلومینای کپه‌ای (۷ تا ۹/۵ الکترون ولت) کمتر است [۲۶]

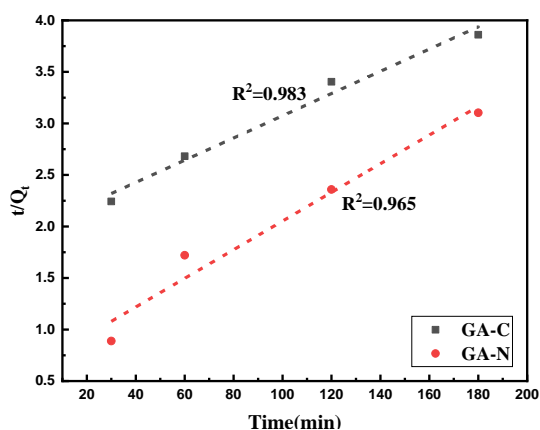


(ب)

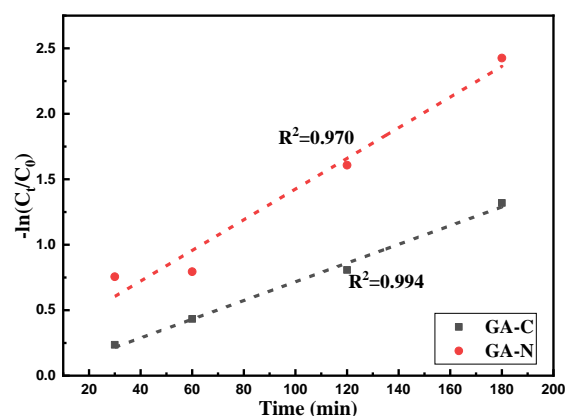


(الف)

شکل ۸. نمودار (الف) غلظت مس و (ب) درصد حذف مس توسط نمونه‌های GA-C و GA-N بر حسب زمان.



شکل ۹. نمودار سینتیک شبه‌مرتبه اول برای حذف مس توسط نمونه‌های GA-C و GA-N.



شکل ۱۰. نمودار سینتیک شبه‌مرتبه دوم برای حذف مس توسط نمونه‌های GA-C و GA-N.

مساحت سطح ویژه حتی  $4/1$ ،  $26/74$   $m^2/g$  برای حذف فلزاتی مثل کادمیم با جذب سطحی مناسب هستند [۲۹]. همچنین، حذف متیلن بلو با جذب سطحی توسط نانوذرات آلومینا نیز گزارش شده است [۳۰] که مؤید اهمیت این نانوذرات در حذف آلاینده‌ها با فرایند جذب سطحی است.

برای درک بیشتر ساز و کار جذب، سینتیک جذب مس روی نانوذرات  $Al_2O_3$  با استفاده از سینتیک‌های شبه‌مرتبه اول و شبه-مرتبه دوم بررسی می‌شود.

معادله سینتیکی شبه‌مرتبه اول این واکنش با رابطه (۶) و شکل خطی آن به صورت رابطه (۷) نشان داده می‌شود [۳۱]:

فوق با استفاده از تحلیل BET به دست آمد. نمونه‌ها قبل از آزمایش به مدت ۲ ساعت در دمای  $100^\circ C$  تحت خلأ گاز زدایی و آماده شدند. مساحت سطح ویژه نمونه‌های GA-C و GA-N با تحلیل BET به ترتیب  $101/62$  و  $14/92$   $m^2/g$  و قطر متوسط حفره برای این نمونه‌ها به ترتیب  $10/05$  nm و  $8/08$  nm به دست آمد. همانطور که مشاهده می‌کنید، مساحت سطح ویژه نمونه GA-N تقریباً ۷ برابر بزرگ‌تر از GA-C است و بنابراین، حذف بیشتر مس توسط نانوذرات آلومینای سنتز شده با پیش‌ماده آلومینیوم نیترات به دلیل SSA بالاتر این نانوذره توجیه می‌شود. محققان مختلف نشان دادند که نانوذرات آلومینا با

#### ۴. نتیجه گیری

در این مقاله سنتز نانوذرات آلومینا با هدف حذف مس از پساب کارخانه‌ها و تصفیه آب کارخانه‌ها با روش سبز با عصاره میخک و دو پیش ماده آلومینیوم نیترات و آلومینیوم کلرید انجام و نانوذرات سنتز شده مشخصه‌یابی شدند تا تأثیر انتخاب پیش ماده بر تولید نانوذرات آلومینا مورد ارزیابی قرار گیرد. سپس این نانوذرات در حذف مس از محلول مس استاندارد مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج بررسی‌ها نشان داد انتخاب پیش ماده در این روش سنتز بر روی ریخت شناسی و ویژگی‌های بلوری نانوذرات آلومینا تأثیر چندانی ندارد و در هر دو مورد نانوذرات آمورف و کریستال آلومینا تولید می‌شود. البته قطر این نانوذرات از انتخاب پیش ماده متأثر می‌شود و قطر نانوذرات آلومینای سنتز شده با آلومینیوم کلرید از آلومینیوم نیترات بیشتر است. انتخاب پیش ماده به شدت بر روی ویژگی‌های نوری و حذف مس از محلول استاندارد مس تأثیرگذار است. انرژی گاف نواری و جذب نانوذرات آلومینا سنتز شده با آلومینیوم کلرید از آلومینیوم نیترات به ترتیب کمتر و بیشتر است. همچنین، درصد حذف مس در هر زمان در فرایند تصفیه محلول استاندارد مس با نانوالومینای سنتز شده با آلومینیوم نیترات بسیار بیشتر از آلومینیوم کلرید است. بنابراین، نانوذرات سنتز شده به روش سبز با پیش ماده نیترات آلومینیوم به عنوان یک ماده کاربردی در حوزه تصفیه پساب‌های صنعتی پیشنهاد می‌شود.

#### سپاس‌گزاری

بخش بررسی حذف مس با نانوذرات آلومینا در آزمایشگاه مرکزی شرکت آلومینای ایران واقع در شهر جاجرم انجام شده است که مراتب قدردانی خود را برای در اختیار قرار دادن تجهیزات آزمایشگاهی مورد نیاز و حمایت از این پژوهش ابراز می‌داریم.

$$-dC/dt = k_{app}t, \quad (6)$$

$$-\ln(C_t/C_0) = k_{app}t, \quad (7)$$

که در آن  $C_0$  غلظت اولیه محلول،  $C_t$  غلظت محلول پس از گذشت زمان  $t$  و  $k_{app}$  ثابتی است که سرعت واکنش را نشان می‌دهد و هرچه مقدار آن بیشتر باشد، نشانگر سرعت بالاتر واکنش است.

در شکل ۹ نمودار  $-\ln(C_t/C_0)$  برحسب زمان نشان داده شده است.

مدل واکنش سینتیک شبه مرتبه دوم به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_p Q_e} + \frac{t}{Q_e}, \quad (8)$$

که در آن  $k_2$  ( $g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) ثابت سرعت واکنش سینتیک شبه مرتبه دوم و  $Q_e$  و  $Q_t$  به ترتیب مقدار مس جذب شده در واحد جرم نانوذرات آلومینا در تعادل و در زمان  $t$  هستند.

در این رابطه،  $Q_t$  با استفاده از معادله زیر به دست می‌آید:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W}, \quad (9)$$

که در این رابطه  $V(L)$  حجم محلول مس،  $W(g)$  جرم جاذب مورد استفاده در آزمایش است.

در شکل ۱۰ نمودار تغییرات  $t/Q_t$  بر حسب زمان و تابع خط راست برازش شده نشان داده می‌شود. با توجه به نتایج شکل‌های ۹ و ۱۰، داده‌های تجربی تطابق خوبی با مدل شبه مرتبه اول دارد و از آنجایی که مقدار  $R^2$  (ضریب همبستگی) در سینتیک شبه مرتبه اول برای هر دو نمونه از  $R^2$  در سینتیک شبه مرتبه دوم بالاتر است می‌توان گفت سینتیک شبه مرتبه اول حاکم است. علاوه بر این، شیب نمودار برای نمونه GA-N از GA-C در شکل ۱۰ بیشتر است (بیش از ۲ برابر) که نشان می‌دهد  $k_{app}$  یا به عبارتی سرعت واکنش برای نمونه GA-N بیشتر از GA-C است و در کل نمونه GA-N برای حذف مس از نمونه GA-C مناسب‌تر است.

## مراجع

1. M N Lakhan et al., *J. Microbiol. Methods*, **173** (2020) 105934.
2. S Said, S Mikhail, and M Riad, *Mater. Sci. Energy Technol.* **3** (2020) 344.
3. M Hasanpoor, H Fakhr Nabavi, and M Aliofkhazraei, *J. Nanostructures*, **7**, 1 (2017) 40.
4. M V Narayanan and S G Rakesh, in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **402** (2018) 1.
5. P Mondal and M K Purkait, *Chemosphere* **235** (2019) 391.
6. M. Parlinska-Wojtan, J. Depciuch, B. Fryc, and M. Kus-Liskiewicz, *Appl. Organomet. Chem.* **32**, 4 (2018) 1.
7. R Deshpande, et al., *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, **79**, 1 (2010) 235.
8. G D Kulkarni et al., in *Journal of Physics: Conference Series* **1644** (2020) 1.
9. F A Khan, et al., *Int. J. Biomater.* **2018** (2018) DOI:10.1155/2018/8479439.
10. D F Cortés-Rojas, et al., *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, **4**, 2 (2014) 90.
11. P Daraei et al., *J. Memb. Sci.* **415–416** (2012) 250.
12. M Ince and O Kaplan Ince, “in *Biochemical Toxicology - Heavy Metals and Nanomaterials*”, *IntechOpen*, (2020).
13. M Amin, A Alazba, and U Manzoor, *Advances in Materials Science and Engineering*, **54** (2014) 786–789.
14. D Karabelli et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 14 (2008) 4758.
15. M Hasanpoor, H Fakhr Nabavi, and M Aliofkhazraei, *J. Nanostructures*, **7**, 1 (2017) 40.
16. A Panneerselvam, J Velayutham, and S Ramasamy, *IET Nanobiotechnology*, **15**, 2 (2021) 164.
17. Y Shimokawa et al., *J. Ceram. Soc. Japan*, **123**, 1435 (2015) 106.
18. R Romero Toledo, et al., *Nov. Sci.* **10**, 20, (2018) 83.
19. S Moez, et al., *J. Clust. Sci.* **28**, 4 (2017) 1981.
20. Y Xu, et al., *J. Eng. Fiber. Fabr.* **16** (2021).
21. S Ravichandran et al., *NANOCON Conf. Proc. - Int. Conf. Nanomater* (2021) 337.
22. A Amirsalari and S Farjami Shayesteh, *Superlattices Microstruct.* **82** (2015) 507.
23. M Abbaspoor, M Aliannezhadi, and F S Tehrani, *Opt. Mater. (Amst)*, **121** (2021) 111552.
24. M N Lakhan et al., *J. Microbiol. Methods*, **173** (2020) 105934.
25. R Jacob and J Isac, *Int. J. Sci. Res. Publ.* **4**, 12 (2014) 1.
26. M Schmid, et al., *Phys. Review Letter* (2006) 97.
27. N M Flores, et al., *RSC Adv.* (2014).
28. A Iqbal, et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **1**, 9 (2018) 4612.
29. N K Koju, et al., *Environ. Pollut.* **240** (2018) 255.
30. S Ali, et al., *Nanoscale Adv.*, **1**, 1 (2019) 213.
31. T Ghosh, et al., *Ultrasonics sonochemistry*, **20**, 2 (2013) 768.