



## جذب ماده رنگزای متیل نارنجی با استفاده از نانوکامپوزیت اکسید روی - اکسید منگنز بر پایه آلومینای فعال شده

مهناز سادات میری<sup>۱</sup>، سید علی حسن زاده تبریزی<sup>۲\*</sup>، علی صفار تلوری<sup>۲</sup>

۱- کارشناس ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران، صندوق پستی: ۸۵۱۴۱۴۳۱۳۱-۵۱۷

۲- دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران، صندوق پستی: ۸۵۱۴۱۴۳۱۳۱-۵۱۷

۳- استادیار، دانشکده علوم پایه، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران، صندوق پستی: ۸۵۱۴۱۴۳۱۳۱-۵۱۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۲/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۶/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۱۰/۲۵

### چکیده

در این پژوهش نانوجاذب کامپوزیتی اکسید روی - اکسید منگنز بر پایه آلومینای فعال شده به روش رسوبدهی ناهمگن با عامل آبکافت همگن اوره که روشی اقتصادی و کاربردی می باشد سنتز گردید. تاثیر دمای کلسیناسیون بر شکل ذرات، تشکیل فاز، نوع پیوندهای تشکیل شده و اندازه بلورکهای نانوکامپوزیت، توسط آزمون های تفرق پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) و آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR) تحقیق گردید. در ادامه اثر نسبت های مختلف وزنی اکسید روی و اکسید منگنز (با ثابت نگه داشتن درصد وزنی آلومینا) بر سطح ویژه، بار سطحی نانوکامپوزیت و در نهایت جذب ماده رنگزای آنیونی متیل نارنجی بررسی شد. با توجه به نتایج نمونه شامل ۳۵ درصد وزنی اکسید روی کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد، جذب ۹۶ درصد (در مدت زمان بیست دقیقه) را برای ماده رنگزای آنیونی متیل نارنجی نشان داد که به دلیل سطح ویژه بالا (۸۸ m<sup>2</sup>/gr) و مراکز فعال جذب خوب این نانوکامپوزیت می باشد. مشاهدات میکروسکوپی حاکی از آن است که شکل نمونه به صورت نانوپولک بود.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت، جذب سطحی، سطح ویژه، رسوبدهی ناهمگن.

## Adsorption of Methyl Orange Dye Using Zinc Oxide-Manganese Oxide Nanocomposite Based on Active Alumina

M. S. Miri<sup>1</sup>, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi<sup>1\*</sup>, A. Saffar-Teluri<sup>2</sup>

1- Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering Najafabad Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 85143131-517, Najafabad, Iran.

2- Department of Chemistry, School of Science, Najafabad Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 85143131-517, Najafabad, Iran.  
Received: 03-05-2017 Accepted: 16-09-2017 Available online: 15-01-2018

### Abstract

In this research, zinc oxide-manganese oxide nanocomposite adsorbent based on active alumina was synthesized by heterogeneous precipitation method of urea homogeneous hydrolysis that is an applied and economical method. The effect of calcination temperature on morphology, formation of phase, type of formed bonds and the crystallite size of nano-composite were tested by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), analysis of gravimetric thermal (TGA) and fourier transform infrared (FT-IR). The effect of different weight ratios of zinc oxide and manganese oxide (alumina with constant wt%) on surface area, surface charge of nanocomposites and eventually adsorption of methyl orange anionic dye were investigated. The results indicated that the sample contains 35 wt.% of zinc oxide calcined at 400 °C, showed 96 % adsorption efficiency (within twenty minutes) for the methyl orange anionic dye. These can be attributed to the high surface area (88 m<sup>2</sup>/gr) and also active sites of the nanocomposite. Microscopic observations showed formation of nanoflakes on surfaces of active alumina particle. *J. Color Sci. Tech.* 11(2018), 245-255©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Nanocomposites, Adsorption, Surface area, Heterogeneous precipitation.

## ۱- مقدمه

در سطح حاصل از اکسایش‌های مختلف ( $Mn^{+n}$  و  $O^{-2}$ ) به طور گسترده‌ای اغلب به عنوان یک جزء کاتالیزور به کار می‌روند [۹]. در صحت این مطلب دونواون و همکارانش [۱۰]، در سال ۲۰۰۴ کاتالیزورهای مختلفی از اکسیدهای کروم، منگنز، کبالت، نیکل، مس و آهن بر پایه اکسید تیتانیم برای جذب اکسید نیتروژن تهیه کردند. در میان کاتالیزورهای تهیه شده  $MnOx/TiO_2$  بهترین بازدهی با جذب ۱۰۰٪ اکسید نیتروژن را داشت. همچنین گزارش شد که فعالیت کاتالیزور تهیه شده از اکسید منگنز با افزایش رسوب منگنز و دمای واکنش بالا می‌رفت. دو فاز  $MnO_2$  و  $Mn_2O_3$  دو فاز مهم در میان فازهای حاصله برای افزایش فعالیت کاتالیزور مشاهده شد. همچنین اکسید روی نیز به عنوان یک کاتالیزور، به طور گسترده در صنایع مرتبط با نفت، گاز و پتروشیمی استفاده می‌شود. این ماده در کنار نقش کاتالیزوری خود به عنوان جاذب گوگرد نیز در صنایع ذکر شده و به ویژه پیل‌های سوختی کاربرد دارد. ساختار و ترتیب اکسید روی دارای ساختار هگزاگونال است. این اکسید دارای یک گاف نواری پهن و مستقیم ( $3.37 \text{ eV}$ ) و انرژی برانگیختگی (در حدود  $60 \text{ meV}$ ) در دمای اتاق می‌باشد [۱۱].

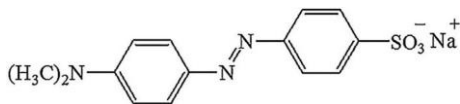
از سوی دیگر نشان داده شده است که ترکیب کردن اکسیدهای فلزات واسطه باعث اصلاح رفتار حرارتی، ساختار هندسی و خواص الکترونیکی و در نهایت بهبود کارایی کاتالیزوری و جذب آنها می‌شود. دوران و همکارانش [۱۲]، در سال ۲۰۰۹ گزارش دادند که در کاتالیزورهایی که اکسید منگنز با اکسید دیگری ترکیب شده، به دلیل تعامل پایه و دیگر ترکیبات، رفتار کاتالیزوری بهتری مشاهده شده است. از این بین سیستم اکسید روی-اکسید منگنز توسط محققین دیگر بررسی شده و نشان داده شده که خواص الکتریکی و مغناطیسی منحصر به فردی دارد و به دلیل پایداری دمایی بالای این ماده از آن می‌توان در تهیه مواد مورد استفاده در دمای بالا، کاتالیزورها و حتی زمینه مواد متخلخل استفاده نمود [۱۳]. در سال ۲۰۱۵، لی فنگ هو و همکارانش اکسید روی-اکسید منگنز را بر روی آلومینای فعال شده سنتز کرده و برای جذب سولفید هیدروژن در دمای  $350-600^\circ \text{C}$  بررسی کردند. آنها نشان دادند که ترکیب اکسید منگنز و اکسید روی خواص فیزیکی و شیمیایی جاذب را بهبود بخشیده و ظرفیت جذب سولفید هیدروژن را بالا برده است. نتایج نشان دهنده تعامل خوب این دو اکسید برای جذب سولفید هیدروژن بود [۱۴]. اگر چه این کامپوزیت برای حذف سولفید هیدروژن استفاده شده تا به حال گزارشی بر مبنای ساخت این کامپوزیت و استفاده برای حذف مواد رنگزای آلی مشاهده نگردیده است.

بر این اساس و بر پایه تحقیقات حاصله، نانوکامپوزیت اکسید منگنز - اکسید روی بر روی آلومینای فعال شده به دلیل پایداری خوب، تکرارپذیر و دوست‌دار محیط‌زیست بودن آن انتخاب و به روش رسوب‌دهی همگن اوره که روشی اقتصادی و کاربردی سنتز گردید.

پساب‌های حاصل از صنایع مختلف به دلیل اینکه حاوی آلاینده‌های آلی مانند مواد رنگزا هستند، در سرتاسر دنیا مشکلی جدی به شمار می‌آیند. این پساب‌ها منبع عمده‌ای برای آلودگی محیط‌زیست از نظر طیف وسیع آلاینده‌ها و پیچیدگی ساختار هستند که بنا به دلایلی از قبیل کاهش قابلیت نفوذ نور و به دنبال آن ایجاد اختلال در انجام فرآیند فوتوسنتز در منابع آبی از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردار می‌باشد [۱]. روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی مختلفی برای از بین بردن مواد آلی از پساب خروجی صنایع به کار می‌روند مانند جذب سطحی، انعقاد، اکسایش پیشرفته و الکترولیز [۲]. از بین این روش‌ها فرآیند جذب سطحی در مقایسه با سایر روش‌ها مطلوب‌تر است زیرا با هزینه کم، انعطاف‌پذیری بالا، طراحی و ساخت آسان و حساسیت بالا نسبت به مواد سمی، آب را تصفیه کرده و برای استفاده مجدد آماده می‌کند، افزون بر این، مواد خطرناکی نیز ایجاد نمی‌کند [۳]. از آن جایی که ظرفیت حذف یک جاذب عمدتاً به خواص سطحی مانند سطح ویژه و مراکز تبادل یونی سطح بستگی دارد، استفاده از نانومواد به دلیل سطح ویژه بالا مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۴]. ولیکن مواد در مقیاس نانو به دلیل انرژی سطحی بسیار بالا تمایل زیادی به کلوخه‌ای شدن و کاهش سطح دارند [۵]. از همین رو در سال‌های اخیر تحقیقات گوناگونی با استفاده از نانوجاذب‌های کامپوزیتی صورت گرفته که شامل توزیع یکنواختی از نانوذرات فلزی و یا اکسید فلزی با متوسط اندازه ۱ تا ۲۰ نانومتر بر زیرپایه‌های متخلخل مانند  $SiO_2$  یا  $Al_2O_3$  می‌باشد. این کامپوزیت‌ها در بسیاری از صنایع از قبیل پتروشیمی، کنترل گاز خروجی خودروها، سنتز مواد پیشرفته در جهت کاهش آلودگی‌های محیط‌زیستی کاربرد دارند [۶]. از بین پایه‌های مذکور، آلومینای فعال شده به دلیل داشتن حفرات نانومتری بیشماری که از خروج گروه‌های هیدروکسیل در طی عملیات کلسیناسیون ایجاد شده است، دارای سطح ویژه بالایی حدود  $150-350 \text{ m}^2/\text{g}$  و اندازه ذراتی حدود  $10-20$  نانومتر می‌باشد. بنابراین به عنوان ماده دارای سطح ویژه بالا در جاذب‌ها، کاتالیزورها و به ویژه پایه کاتالیزورها کاربرد زیادی پیدا کرده است [۷]. آلومینا تا حد زیادی به پراکندگی فاز فعال کمک کرده، همچنین مانع رشد دانه و در نتیجه افزایش فعالیت می‌گردد [۸].

علاوه بر این از گذشته تاکنون تحقیقات زیادی برای بهبود جذب و کاتالیزوری مواد با اضافه کردن اکسید منگنز و اکسید روی به عنوان فاز فعال بر روی پایه‌های متخلخل  $TiO_2$ ،  $Al_2O_3$ ،  $CeO_2$  و  $SiO_2$  صورت گرفته است [۹]. به طور کلی نانوذرات اکسید منگنز دارای سطح ویژه بالایی بوده و از این رو عملکرد آن‌ها به عنوان یک جزء فعال‌کننده سطح باعث بهبود خواص کامپوزیت می‌شود. اکسیدهای منگنز با توجه به ارزش اقتصادی بالا، حضور مراکز نقص

هدف اصلی از انجام این تحقیق ارائه روش جذب ماده رنگزای آنیونی متیل نارنجی در فاضلاب سینتیک بر پایه استفاده از نانوکامپوزیت حاصله و بررسی عوامل بهینه این روش است.



شکل ۱: ساختار شیمیایی ماده رنگزای آنیونی متیل نارنجی.

در ادامه به منظور بررسی و میزان چگونگی تاثیر عوامل موثر بر فرآیند رنگبری ماده رنگزای آنیونی متیل نارنجی، محلولی از ماده رنگزای متیل نارنجی (۱۰ mg/l) با انحلال ۱۰ mg از آن در یک لیتر آب مقطر آماده شد. سپس pH آن به ۵ رسانده شد. در ادامه ۰,۰۱ گرم جاذب به ۱۰ میلی لیتر از محلول متیل نارنجی (۱۰ mg/l) اضافه شد. مخلوط به مدت زمان معین در دمای اتاق با دور ۴۰۰ rpm همزده شد. سپس برای جدا کردن محلول ماده رنگزا از جاذب، مخلوط حاصله سانتریفوژ شد. غلظت متیل نارنجی در دستگاه طیف سنج نور UV (UV 3220-Optizen) در طول موج ۴۶۵ نانومتر اندازه گیری شد. در نهایت با استفاده از رابطه ۱ درصد ماده رنگزای متیل نارنجی جذب شده تعیین شد.

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت های اولیه و نهایی ماده رنگزای (پس از جذب) می باشند.

### ۲-۲-۳ روش دستگاهی

رفتار حرارتی نمونه ها با روش آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) تحت نرخ افزایش دما  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  و با استفاده از دستگاه TGA/SDTA METTLER 851E بررسی شد. فازهای تشکیل شده و ساختار بلوری نمونه ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD, Philips) مجهز به لامپ مس (Cu-Ka) بررسی شد. تشخیص فازها با بهره گیری از نرم افزار X'Pert Philip Panalytical صورت پذیرفت. همچنین پیک های به دست آمده از نمونه های مورد آزمایش با الگوهای پراش استاندارد (JCPDS) مقایسه و ارزیابی گردید. به جهت تشخیص نوع پیوندهای تشکیل شده، به ویژه در نمونه های کامپوزیتی، آنالیز FT-IR توسط دستگاه JASCO, FT/IR-6300, Japan انجام گرفت. ریخت شناسی محصولات به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع گسیل میدانی (Mira-3-XMU TESCAN) مطالعه و بررسی شد. سطح ویژه (SBET) طبق روش BET و با استفاده از ایزوترم جذب  $\text{N}_2$  در دمای  $77^\circ\text{C}$  درجه کلون اندازه گیری شد.

## ۲- بخش تجربی

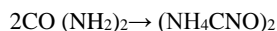
### ۲-۱-۲ مواد

در این پژوهش از آلومینای فعال شده به عنوان پایه و از نمک های نیترات روی و نیترات منگنز چهار آبه به عنوان پیش ماده های فلزی و از اوره به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده شد. همچنین آب مورد استفاده، آب مقطر بوده و از ماده رنگزای آنیونی متیل نارنجی (شکل ۱) به عنوان مدل صنعتی آلوده کننده برای ایجاد فاضلاب سینتیک استفاده شد. همه مواد اولیه مورد استفاده ساخت شرکت مرک آلمان می باشد. با ثابت نگه داشتن درصد آلومینا (۵۰٪)، کامپوزیت هایی با نسبت های مختلف وزنی اکسید منگنز-اکسید روی بر آلومینای فعال شده ( $15-35$ ،  $15-35$ ،  $10-40-50$ ) تهیه شد. به منظور مقایسه کامپوزیت اکسید منگنز/آلومینای فعال شده با نسبت وزنی  $50-50$  ساخته شد. لازم به ذکر است که درصد مولی مواد اولیه به نحوی محاسبه و توزین شده اند که پس از کلسینه کردن، درصد ترکیب مواد به صورت اکسید منگنز و اکسید روی باشند.

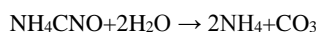
### ۲-۲-۲ روش کار

به منظور تهیه کامپوزیت ها ابتدا آلومینای فعال شده به همراه آب مقطر روی همزن مغناطیسی با دور ۶۰۰ rpm به جهت یکنواخت شدن آن قرار داده شد. سپس نیترات منگنز و نیترات روی چهار آبه جهت تامین اکسیدهای مورد نیاز وزن شده و به مواد اضافه شد. سپس به مواد اوره به صورت ۶ برابر درصد وزنی اکسید روی برای تامین pH مورد نظر اضافه شد و دما تا  $75^\circ\text{C}$  بالا برده شد و جهت رسیدن به pH مورد نظر به مدت ۸ ساعت در این دما نگه داشته شد. در همین حالت، با افزایش دمای محلول، اوره طبق واکنش (۱ و ۲) به صورت همگن آبکافت می شود و به عنوان عامل رسوب دهی عمل می کند [۱۵].

(۱) تشکیل آمونیم سیانات  $(\text{NH}_4\text{CNO})_2$  به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت



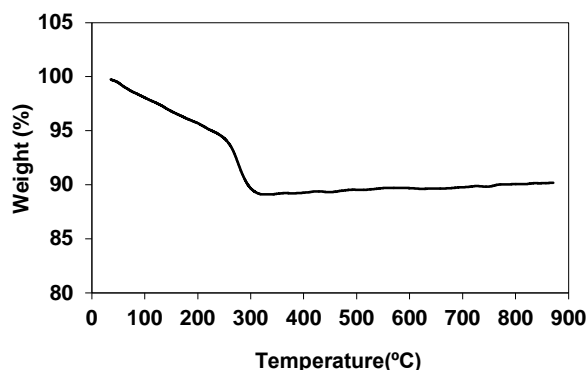
(۲) آبکافت سریع سیانات به کربنات آمونیم



بعد از این مرحله رسوب به دست آمده با پمپ خلا صاف شده و در دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت در آن خشک گردید. در نهایت رسوب خشک شده در دماهای  $300$ ،  $400$  و  $550^\circ\text{C}$  در کوره با اتمسفر هوا و نرخ حرارتی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  کلسینه گردید.

## ۳- نتایج و بحث

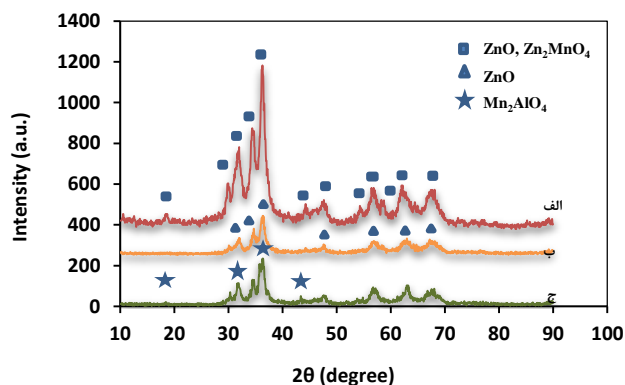
## ۳-۱- بررسی نمودار حرارتی



شکل ۲: منحنی TGA مربوط به رسوبات نمونه ی شامل ۳۵ درصد وزنی اکسید روی قبل از کلسیناسیون.

شکل ۲ منحنی TGA مربوط به رسوبات نمونه حاوی ۳۵ درصد وزنی اکسید روی قبل از کلسیناسیون می باشد. همان طور که از منحنی TGA مشاهده می گردد کاهش وزن در دو مرحله صورت گرفته است. مرحله اول زیر  $250^{\circ}\text{C}$  کاهش وزن مشاهده شده مربوط به خروج مولکول های آب جذب شده فیزیکی است [۱۶]. کاهش وزن در  $300^{\circ}\text{C}$  -  $250^{\circ}\text{C}$  در مرحله دوم نشانگر انتقال فازی رسوبات به فازهای اکسیدی است [۱۷]. با توجه به آنکه در منحنی TGA کاهش وزن در بالاتر از  $300^{\circ}\text{C}$  مشاهده نمی شود، بنابراین دمای  $300^{\circ}\text{C}$  با نرخ افزایش  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به عنوان پایین ترین دمای کلسیناسیون که در آن حذف مواد آلی به پایان می رسد، برای همه نمونه ها انتخاب گردید. زمان نگهداری در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت به منظور انجام کامل واکنش ها انتخاب گردید.

## ۳-۲- بررسی فازی



شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت شامل ۳۵ درصد وزنی اکسید روی در دماهای الف ( $300^{\circ}\text{C}$ ، ب)  $400^{\circ}\text{C}$  و ج)  $550^{\circ}\text{C}$ .

به منظور مشخص شدن و بررسی فاز تشکیل شده، نمونه شامل ۳۵ درصد وزنی اکسید روی با استفاده از روش XRD مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه مورد نظر کلسینه شده در دماهای  $300^{\circ}\text{C}$ ،  $400^{\circ}\text{C}$  و  $550^{\circ}\text{C}$  را نشان می دهد. با توجه به نمودارهای ارائه شده در شکل ۳-الف، ساختار ناپایدار  $\text{Zn}_2\text{MnO}_4$  (JCPDS 19-1459) به همراه ساختار ورتزیت  $\text{ZnO}$  (JCPDS 36-) مشاهده می گردد. همان طور که در شکل ۳-ب (۱۴۵۱) در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  دیده شد. همان طور که در شکل ۳-ب مشاهده می گردد با افزایش دما تا  $400^{\circ}\text{C}$  ساختار ناپایدار حذف شد و در این دما تنها ساختار ورتزیت اکسید روی مشاهده شد. با افزایش دما تا  $550^{\circ}\text{C}$  نشان داده شده در شکل ۳-ج، علاوه بر ساختار ورتزیت اکسید روی، ساختار اسپینلی  $\text{Mn}_2\text{AlO}_4$  (JCPDS 29-0881) مشخص شد. علاوه بر این در هر سه دما ساختار  $\text{Al}_2\text{O}_3$  مشاهده نشد. عدم ظهور پیک های مربوط به فاز آلومینا را می توان به پوشش یک لایه از محصولات فرآیند بر روی زیرلایه آلومینا نسبت داد، به طوری که اطلاعات مربوط به زیرلایه توسط XRD تشخیص داده نشده است. با افزایش دما تا  $550^{\circ}\text{C}$  پهنای پیک کاهش یافته که تاییدی بر رشد ذرات در دماهای بالا می باشد. به منظور محاسبه اندازه بلورک های  $\text{ZnO}$  در نمونه شامل ۳۵ درصد اکسید روی سنتز شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  از رابطه دبی شرر (رابطه ۲) استفاده شد که اندازه بلورک  $14\text{ nm}$  اندازه گیری شد.

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

در این رابطه D اندازه بلورک،  $\lambda$  طول موج،  $\theta$  زاویه پراش،  $\beta$  پهنای پیک در نصف شدت بیشینه می باشد.

## ۳-۳- بررسی پیوندهای شیمیایی

در ادامه به منظور تایید نتایج XRD و TGA، از رسوب خشک شده نمونه حاوی ۳۵ درصد وزنی اکسید روی در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  و کلسینه شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$ ، طیف FT-IR در دمای محیط گرفته شد. مطابق با شکل ۴ جذب های  $1047\text{ cm}^{-1}$  و  $3416\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات خمشی و کششی گروه O-H مولکول آب نسبت داده شده است [۱۸]. همچنین باند جذبی گروه های  $\text{NO}_3^-$  در  $1390\text{ cm}^{-1}$  و  $1505\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد [۱۹] که حضور نیترات منگنز  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  و نیترات روی  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  را تأیید می کند که با افزایش دما باعث کاهش این قله ها و در نتیجه تجزیه گروه  $\text{NO}_3^-$  می شود. در ناحیه زیر  $1000\text{ cm}^{-1}$  سه قله شاخص جذب در  $483\text{ cm}^{-1}$ ،  $637\text{ cm}^{-1}$  و  $822\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود که به ترتیب فرکانس ارتعاش مربوط به Zn-O، Mn-O و Al-O می باشد [۲۰]. علاوه بر این پیک های مربوط به فلز-اکسیژن با افزایش دما شدیدتر شده و به صورت پیک پیوسته ظاهر شده اند که

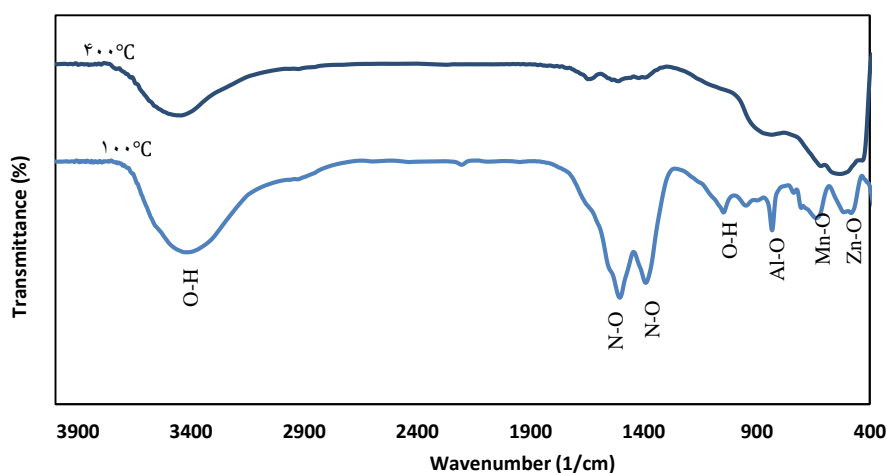
نشان‌دهنده تشکیل ساختار اکسیدی پس از عملیات حرارتی می‌باشد.

گسترده می‌شوند و سپس رشد می‌کند.

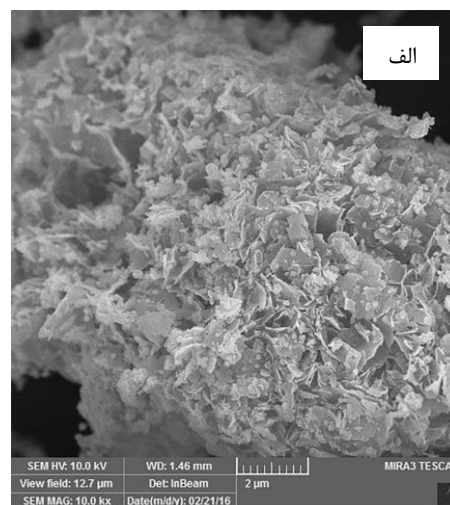
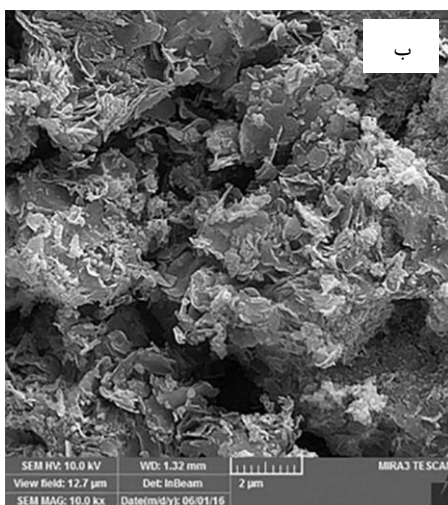
در نهایت بعد از مرحله کلسیناسیون، نانوذرات اکسیدی تحت نرخ رشد بالاتر در لبه‌های ذرات آلومینا (با انرژی سطحی بالاتر) و نرخ رشد پایین‌تر در مرکز وجوه ذرات آلومینا (با انرژی سطحی پایین‌تر) قرار می‌گیرند. همین‌طور در تصاویر، ساختار متخلخل و ابعاد و سایز بزرگ تخلخل‌ها مشاهده می‌گردد. شکل ۵-ب نشان‌دهنده رشد ذرات و به هم چسبیدگی پولک‌ها در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. شکل ۶ آنالیز عنصری EDS را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد عناصر Mn، Zn و Al وجود دارند که تایید کننده رسوب ترکیبات منگنز و روی بر آلومینا می‌باشند. وجود طلا نشان‌دهنده پوشش طلا برای عکس‌برداری برای تصاویر SEM می‌باشد.

#### ۴-۳- بررسی ریزساختاری

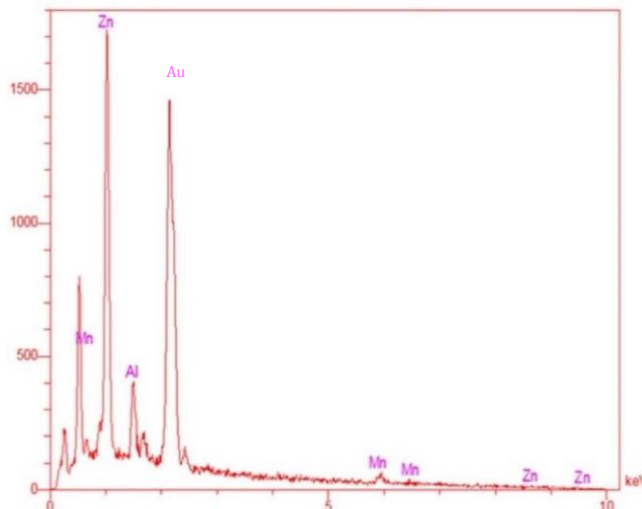
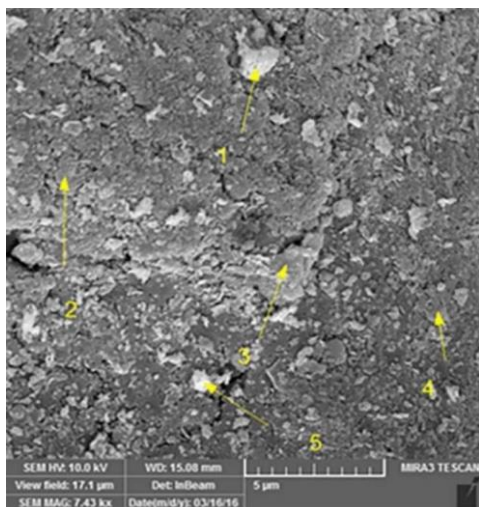
در تصاویر گرفته شده از FE-SEM شکل ۵ ریخت و اندازه نمونه شامل ۳۵ درصد وزنی اکسید روی کلسینه شده در دو دمای ۴۰۰ و ۵۵۰ °C با هم مقایسه شده است. شکل ۵-الف نشان‌دهنده شکل پولکی شکل بر روی ذرات آلومینا در دمای ۴۰۰ °C می‌باشد. در این باره سازوکار رشد را می‌توان با پدیده کاهش انرژی سطحی ذرات پیشنهاد و تفسیر نمود [۷]. به طوری که لبه‌ها به منظور کاهش انرژی سطحی زیاد خود نسبت به نواحی دیگر، شرایط مناسبی را برای رشد جوانه‌ها فراهم می‌آورد. یک لبه، به شکل ورق نازک



شکل ۴: طیف FT-IR نانوکامپوزیت حاوی ۳۵ درصد وزنی اکسید روی.



شکل ۵: تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت شامل ۳۵ درصد وزنی اکسید روی در دو دمای (الف) ۴۰۰ °C و (ب) ۵۵۰ °C.



شکل ۶: آنالیز عنصری EDS نمونه شامل ۳۵ درصد وزنی اکسید روی سنتز شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد.

میانگین تخلخل به ترتیب ۱۰ و ۰٫۲۷ نانومتر است، در حالی که با افزایش درصد ZnO در نمونه شامل ۳۵ درصد وزنی اکسید روی مقادیر آن به ۱۷ و ۰٫۳۸ نانومتر افزایش پیدا کرده است. به طور کلی روشن است که اضافه کردن ZnO باعث افزایش حجم تخلخل در نانوکامپوزیت می‌شود.

### ۳-۶- بررسی بار سطحی

با توجه به اینکه متیل نارنجی ماده رنگزای آنیونی است، بنابراین در ادامه برای تعیین وضعیت الکتریکی سطح ذرات جاذب، آزمون زتامتر گرفته شد، زیرا این آزمون نشان‌دهنده میزان تجمع بار در لایه غیرمتحرک و شدت جذب یون‌های مخالف بر روی سطح ذره است و بنابراین بار ذرات اغلب بر حسب پتانسیل زتا گزارش می‌شود [۲۲]. نتایج به دست آمده نشان‌دهنده سطح منفی کامپوزیت اکسید منگنز/آلومینای فعال شده و سطح مثبت نمونه شامل ۳۵ درصد اکسید روی در pH برابر ۵ بود. همان‌طور که مشاهده می‌گردد اضافه کردن اکسید روی باعث تغییر بار سطحی نانوکامپوزیت سنتز شده می‌باشد. نتایج حاصله در جدول ۱ نشان داده شده است.

### ۳-۵- اندازه‌گیری سطح ویژه

به منظور مقایسه خواص سطحی از دو نمونه اکسید منگنز/آلومینای فعال شده و نمونه شامل ۳۵ درصد اکسید روی کلسینه شده در دمای ۴۰۰ °C آزمون BET گرفته شد. جذب معمولاً از طریق ایزوترم‌هایی بیان می‌گردد که معادل میزان ماده جذب شونده بر روی سطح جاذب است که تابعی از میزان فشار (در مورد گازها) و یا غلظت (در مورد مایعات) ماده جذب شونده در شرایط دمای ثابت می‌باشد. برعکس ایزوترم واجذب به وسیله اندازه‌گیری مقدار گاز واجذب شده حاصل می‌شود [۲۱].

نتایج تعیین سطح ویژه، میانگین قطر و حجم کلی تخلخل‌ها که با استفاده از BET به دست آمده، در جدول ۱ آورده شده است که سطح ویژه برای نمونه اکسید منگنز/آلومینای فعال شده و نمونه شامل ۳۵ درصد وزنی اکسید روی به ترتیب برابر  $104 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $88 \text{ m}^2/\text{g}$  به دست آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اضافه کردن اکسید روی سطح ویژه را کاهش داده که در اثر پوشش رسوبات ترکیبات اکسیدی بر روی سطح آلومینا است. در نمونه اکسید منگنز/آلومینای فعال شده بزرگ‌ترین اندازه تخلخل و حجم

جدول ۱: مقایسه سطح ویژه، حجم و قطر میانگین تخلخل و بار سطحی نمونه‌های سنتز شده.

نمونه	سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	قطر میانگین تخلخل (nm)	حجم میانگین تخلخل ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	بار سطحی
اکسید منگنز/آلومینای فعال شده (۵۰-۵۰)	۱۰۴	۱۰	۰٫۲۷	-۱۲
اکسید منگنز-اکسید روی/آلومینای فعال شده (۵۰-۳۵-۱۵)	۸۸	۱۷	۰٫۳۸	+۱۷

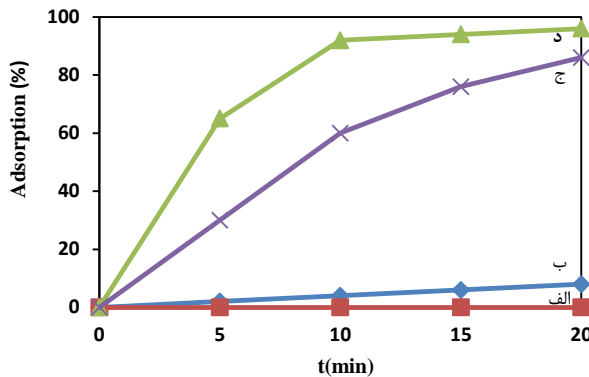
## ۷-۳-۲- آزمایشات جذب

## ۳-۱-۷- بررسی جذب نانوکامپوزیت‌های سنتز شده

شکل ۷ درصد جذب را برای نانوکامپوزیت‌های مختلف نشان می‌دهد. برای بررسی جذب نانوکامپوزیت‌های سنتز شده، از ماده رنگزای متیل نارنجی به عنوان مدلی از ماده رنگزای آنیونی با غلظت ۱۰ ppm به عنوان مدل آلاینده و مقدار ۰,۰۱ گرم نانوکامپوزیت در pH=۵ استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۷-الف مشاهده می‌گردد، نمونه اکسید منگنز/آلومینای فعال شده کمتر از ده درصد جذب نشان داد که علیرغم سطح ویژه بالا ( $104 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) به دلیل بار سطحی منفی جاذب، جذبی صورت نگرفت. جذب صفر درصدی نمونه شامل ۱۵ درصد اکسید روی در شکل ۷-ب نیز تاییدی بر اهمیت بار سطحی ذرات در جذب سطحی ذرات می‌باشد. نمونه حاوی ۳۵ درصد اکسید روی در شکل ۷-ج بیشترین جذب را داراست که به دلیل بار مثبت سطحی و سطح ویژه بالا ( $88 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) می‌باشد. جذب در شکل ۷-د کاهش پیدا کرده که مربوط به نمونه شامل ۴۰ درصد اکسید روی می‌باشد که این امر احتمالاً به دلیل کاهش سطح ویژه به دلیل کاهش اکسید منگنز می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نتایج حاصل از جذب، با توجه به نتایج آنالیز پتانسیل زتا و سطح ویژه قابل توجه است. با توجه به نتایج حاصله به نظر می‌رسد بار سطحی جاذب، قدرت جذب بالاتری نسبت به مساحت سطحی بر روی کارایی حذف ماده رنگزا دارد.

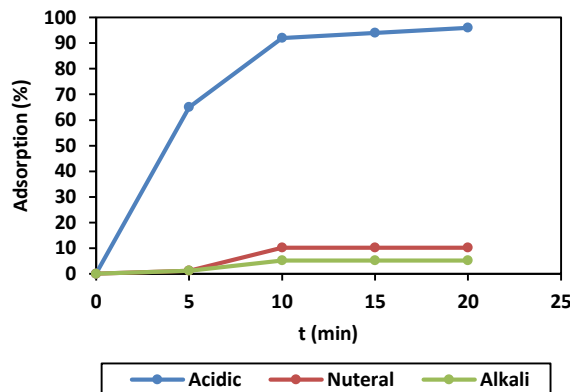
## ۳-۲-۷- بررسی اثر pH بر جذب

pH یکی از عوامل مهمی است که بر خصوصیات سطحی و بار سطحی جاذب در فرآیند جذب تاثیر می‌گذارد. pH محلول، شیمی محیط آبی و پیوندهای سطح جاذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد و لذا pH محلول به عنوان یک عامل مهم در طی فرآیند جذب ماده رنگزا مطرح می‌باشد [۲۳]. برای بررسی اثر pH محلول، آزمایش جذب در pHهای مختلف (۵، ۷، ۹) که از اسید HCl ۰,۱ مولار و NaOH ۰,۱ مولار در محیط‌های اسیدی، خنثی و بازی استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌گردد، با تغییرات در میزان pH از ۹ به ۵، کارایی فرآیند جذب افزایش می‌یابد به طوری که در pH برابر ۵ بالاترین میزان بازده (۹۶٪) حاصل شد. این را می‌توان با در نظر گرفتن جاذبه الکترواستاتیکی موجود بین بارهای مثبت در سطح گسترده‌ای از جاذب توضیح داد که منجر به جذب ماده رنگزای آنیونی متیل نارنجی می‌شود. در مقادیر پایین pH محلول، غلظت بالای یون‌های هیدروژن سبب می‌شود جاذب‌ها بار مثبت بیشتری را روی سطح خود جای داده که این امر باعث جذب مواد رنگزای آنیونی بر روی جاذب می‌شود. بنابراین ظرفیت جذب سطحی جاذب‌ها به میزان زیادی در مقادیر pH پایین افزایش می‌یابد.



شکل ۷: بازده میزان جذب نمونه‌ها بر حسب زمان الف) اکسید

منگنز/آلومینای فعال شده (۵۰-۵۰)، ب) ۱۵ درصد اکسید روی، ج) ۳۵ درصد اکسید روی و د) ۳۵ درصد اکسید روی (غلظت ۱۰ mg/l ماده رنگزای متیل نارنجی، ۰,۰۱ گرم جاذب، pH=۵).

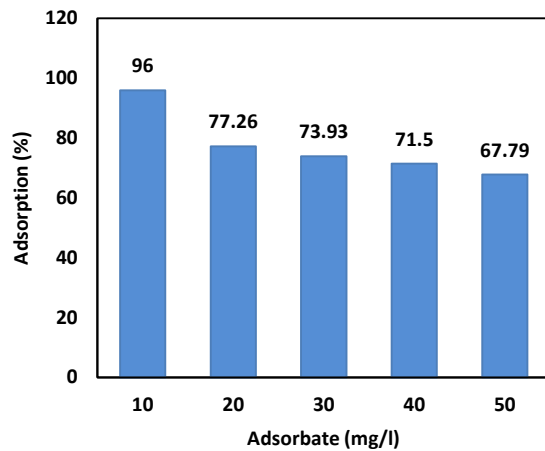


شکل ۸: تاثیر pH در جذب ماده رنگزای متیل نارنجی توسط نانوکامپوزیت شامل ۳۵ درصد وزنی اکسید روی. (غلظت ۱۰ mg/l ماده رنگزا و ۰,۰۱ گرم جاذب).

برعکس کاهش در جذب ماده رنگزای متیل نارنجی با افزایش مقدار pH نیز به دلیل رقابت بین مواد رنگزای آنیونی و یون  $\text{OH}^-$  بیش از حد در محلول است. به عبارت دیگر، یون‌های هیدروژن اضافی، با مولکول‌های ماده رنگزای آنیونی برای جذب بر روی مکان‌های فعال رقابت می‌کنند، بنابراین جذب کاهش می‌یابد [۲۳].

## ۳-۳-۷-۳- اثر مقدار جاذب

میزان جاذب مورد استفاده در فرآیند جذب یک عامل فرآیندی مهم برای تخمین ظرفیت جاذب برای یک مقدار معین جاذب در شرایط عملیاتی است که اغلب در سیستم‌های بزرگ تجاری به دلیل هزینه بالای تأمین جاذب مورد توجه قرار می‌گیرد. این میزان جاذب مصرفی برای حذف آلاینده‌های مختلف اغلب به خصوصیات جاذب نظیر سطح



شکل ۱۰: بازده میزان جذب در غلظت‌های متفاوت ماده رنگزا (۰.۰۱ گرم جذب، pH=۵).

### ۳-۷-۵- بررسی اثر زمان تماس بر جذب

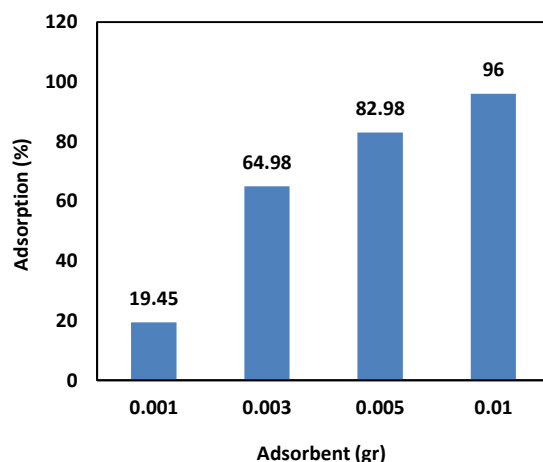
زمان تماس یک متغیر مهم در فرآیند جذب می‌باشد. بازده حذف و ظرفیت جذب با زمان تماس رابطه مستقیم دارد. تاثیر زمان تماس در جذب ماده رنگزا در شکل ۱۱ نشان داده شده است. نتایج حاصل از سنجش این متغیر نشان داد که ظرفیت جذب سطحی و درصد حذف ماده رنگزای متیل نارنجی توسط جاذب طی مراحل اولیه جذب به سرعت افزایش یافته و سپس با سرعت کمتر تا رسیدن به حالت تعادل طی مدت زمانی معادل ۱۰ دقیقه طی می‌نماید. حداکثر بازده حذف ماده رنگزای متیل نارنجی در زمان تماس ۲۰ دقیقه معادل ۹۶ درصد حاصل گردید. جذب سریع در زمان تماس اولیه ممکن است به دلیل فراوانی و در دسترس بودن مراکز فعال در سطح کامپوزیت بوده و با افزایش زمان تماس، این مراکز به تدریج اشغال شده، در نتیجه بازده جذب کاهش می‌یابد. به طور کلی ظرفیت جذب با افزایش زمان تماس افزایش و در یک زمان مشخص ثابت می‌ماند و از آن زمان به بعد ماده رنگزای موجود در محلول حذف نمی‌شود در این حالت مقدار ماده رنگزای جذب شده با مقدار واجذب شده در حالت تعادل قرار دارد [۲۶، ۲۷].

جدول ۲ ظرفیت جذب نانوکامپوزیت سنتز شده را با انواع جاذب‌های مختلف استفاده شده برای حذف ماده رنگزای متیل نارنجی مقایسه می‌کند. اگرچه شرایط جذب یکسان نیست ولی داده‌های ذکر شده در جدول ۲ نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت سنتز شده در تحقیق حاضر می‌تواند یک جاذب امیدوارکننده برای حذف ماده رنگزای متیل نارنجی باشد.

ویژه، اندازه خلل و فرج و حجم کل خلل و فرج بستگی دارد. به منظور تعیین اثر مقدار جاذب بر روی جذب ماده رنگزای متیل نارنجی، مقادیر مختلف (۰.۰۱، ۰.۰۰۵، ۰.۰۰۳، ۰.۰۰۱ گرم) نانوکامپوزیت مورد آزمایش قرار گرفت. با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۹، با افزایش جرم جاذب میزان بازده جذب افزایش یافته است به طوری که بیشترین جذب در مقدار ۰.۰۱ گرم جاذب و کمترین جذب در مقدار جاذب ۰.۰۰۱ گرم برای کامپوزیت حاصله می‌باشد. این نتیجه بر اساس این حقیقت قابل تفسیر است که با افزایش مقدار جاذب در شرایط برابر، مکان‌های فعال و در دسترس برای فعل و انفعالات بین جاذب و جزء جذب شونده (ماده رنگزای متیل نارنجی) از محلول افزایش می‌یابد و در همین راستا ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد [۲۴].

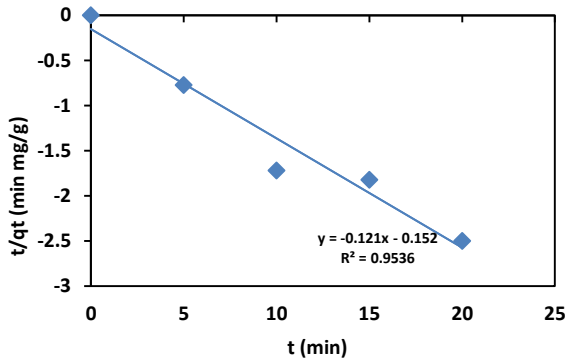
### ۳-۷-۴- اثر غلظت اولیه ماده رنگزا

اثر غلظت اولیه ماده رنگزا بستگی به رابطه بین غلظت ماده رنگزا و مکان‌های موجود روی سطح جاذب دارد. برای بررسی اثر غلظت ماده رنگزا، آزمایش جذب در غلظت‌های مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) انجام شد و نتایج در شکل ۱۰ آورده شد. با توجه به شکل بیشترین جذب در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر نشان داده شده است و افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا باعث کاهش بازده جذب می‌شود. این موضوع ممکن است ناشی از این حقیقت باشد که در غلظت‌های کم، مولکول‌های ماده رنگزا به سرعت روی سطح جاذب، جذب شده و افزایش غلظت اولیه آن منجر به اشباع شدن سطح جاذب در زمان کوتاه شده و یا به دلیل دافعه ایجاد شده بین مولکول‌های ماده رنگزا می‌باشد [۲۵].

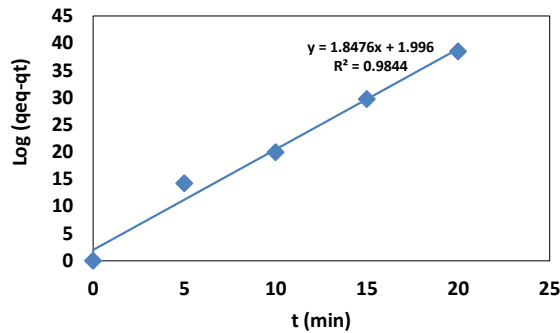


شکل ۹: بازده میزان جذب در مقدار متفاوت جاذب (غلظت ۱۰ mg/l ماده رنگزا متیل نارنجی، pH=۵).





شکل ۱۲: نمودار سینتیک مرتبه اول برای محلول متیل نارنجی.

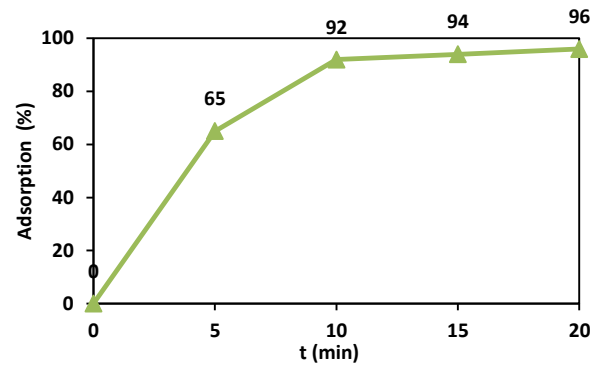


شکل ۱۳: نمودار سینتیک مرتبه دوم برای محلول متیل نارنجی.

آمده از نمودارهای سینتیک جذب، ضریب همبستگی ۰٫۹۵ برای معادله سینتیکی مرتبه اول و ۰٫۹۸ برای معادله سینتیکی مرتبه دوم را نشان می‌دهد. بنابر این جذب از معادله سینتیکی مرتبه دوم پیروی می‌کند. در مدل سینتیکی مرتبه دوم فرض بر این است که فرآیند جذب قابل کنترل به وسیله جذب شیمیایی است.

جدول ۲: مقایسه ظرفیت جذب ماده رنگزای متیل نارنجی با جاذب‌های مختلف.

منبع	ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب
تحقیق حاضر	۵۲۳	اکسید روی-اکسید منگنز/آلومینای فعال شده
[۲۸]	۱۳۶٫۸	chitosan/bentonite
[۲۹]	۱۲۱۹٫۵	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /MgAl-LDO
[۳۰]	۴۲٫۸۵	functionalized-CNTs loaded TiO <sub>2</sub>
[۳۱]	۴۵۰	chitosan/polyvinyl alcohol
[۳۲]	۱۶۶، ۱۵۷، ۱۸۷	Fe/CMK-3, Co/CMK-3, Ni/CMK-3
[۳۳]	۷۵۸	chitosan-coated Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>



شکل ۱۱: تاثیر زمان تماس بر روی فرآیند جذب نمونه ۳۵ درصد اکسید روی (غلظت ۱۰ mg/l ماده رنگزای متیل نارنجی، ۰٫۰۱ گرم جاذب، pH=۵).

### ۸-۳- بررسی مدل‌های سینتیکی جذب

سینتیک جذب برای تعیین سازوکار کنترل فرآیندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا سازوکارهای نفوذ استفاده می‌گردد [۳۴]. برای بررسی سینتیک فرآیند جذب از مدل‌های مختلفی می‌توان استفاده کرد که در این تحقیق دو مدل مرتبه اول (رابطه ۴) و مرتبه دوم (رابطه ۵) مقایسه شده است (شکل ۱۲ و ۱۳).

$$\log (q_t - q_e) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (۴)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (۵)$$

که در این دو رابطه  $q_t$  و  $q_{eq}$  به ترتیب مقدار ماده جذب شده برحسب mg/g در حالت تعادل و در زمان  $t$  می‌باشند. نتایج به دست

پراش پرتو ایکس و رابطه دبای شرر، اندازه بلورک های اکسید روی ۱۴ نانومتر تشخیص داده شد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی حاکی از شکل نمونه ۳۵ درصد اکسید روی به صورت نانوپولک بود. در نهایت اضافه نمودن اکسید روی بر کامپوزیت اکسید منگنز بر آلومینا باعث تغییر بار سطحی کامپوزیت، افزایش حجم میانگین تخلخل حدود  $0.11 \text{ cm}^3/\text{gr}$ ، جذب ماده رنگزای آنیونی متیل نارنجی برخلاف سطح ویژه پایین تر شد.

#### ۴- نتیجه گیری

نانوکامپوزیت اکسید روی- اکسید منگنز بر پایه آلومینای فعال شده با روش رسوبدهی ناهمگن با عامل آبکافت همگن اوره که روشی کاربردی و اقتصادی است سنتز شد. نمونه شامل ۳۵ درصد وزنی اکسید روی کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد جذب ۹۶٪ در مدت زمان بیست دقیقه را برای ماده رنگزای آنیونی متیل نارنجی نشان داد که به دلیل سطح ویژه بالا ( $88.12 \text{ m}^2/\text{gr}$ ) و مراکز فعال جذب خوب این نانوکامپوزیت می باشد. با توجه به نتایج حاصل از

#### ۵- مراجع

- V. K. Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal, Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview. *Rsc. Adv.* 2(2012), 6380-6388.
- S. T. Ong, P. S. Keng, W. N. Lee, S. T. Ha, Y. T. Hung, Dye waste treatment. *Water.* 3(2011), 157-176.
۳. ف. ف. کندری، خ. بدیعی، م. ا. معصومی، بررسی حذف رنگزای آلی از پسابهای صنعتی توسط نانوجاذبها. نشریه علمی-ترویجی مطالعات در دنیای رنگ. (۱۳۹۱)، ۴۲-۳۳.
- W. Deligeer, Y. W. Gao, S. Asuha, Adsorption of methyl orange on mesoporous  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* 257(2011), 3524-3528.
- R. Y. Hong, J. H. Li, L. L. Chen, D. Q. Liu, H. Z. Li, Y. Zheng, J. Ding. Synthesis, Surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technol.* 189(2009), 426-432.
۶. م. طاووسی، ا.حیدرپور، ع. طوقیان، مواد نانو ساختار، جلد دوم، نصح، اصفهان، ۱۳۸۶، ۴۲.
- H. Tajizadegana, M. Jafari, M. Rashidzadehb, A. Saffar-Teluri a, A high activity. Adsorbent of ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite particles: Synthesis, Characterization and dye removal efficiency. *Appl. Surf. Sci.* 276(2013), 317-322.
- W. M. Shaheen, K. S. Hong, Thermal characterization and physico-chemicals properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. *J. Therm. Anal. Calorim.* 68(2002), 289-306.
- E. Park, H. A. Le, Y. S. Kim, S. Chin, G.-Nam Bae, J. Jurng, Preparation and characterization of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanomaterials synthesized by combination of CVC and impregnation method with different Mn loading concentration. *Mater. Res. Bull.* 47(2012), 1040-1044.
- A. Donovan, Peña, S. Balu. Uphade, Panagiotis G. Smirniotis, TiO<sub>2</sub>-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> I. Evaluation and characterization of first row transition metals. *J. Catal.* 221(2004), 421-431.
- Z. L. Wang. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Phys. Condens.* 16(2004), R829-R858.
- F. G. Durán, B. P. Barbero, L. E. Cadús, C. Rojas, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, Manganese and iron oxides as combustion catalysts of volatile organic compounds. *Appl. Catal B: Environ.* 92(2009), 194-201.
- P. Zhang<sup>1</sup>, X. Li, Q. Zhao, Sh. Liu, Synthesis and optical property of onedimensionalspinel ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods. *Nanoscale Res. Lett.* 6(2011), 323.
- L. F. Guo, K. L. Pan, H. M. Lee, M. B. Chang, High-Temperature Gaseous H<sub>2</sub>S Removal by Zn-Mn-based Sorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54(2015), 11040-11047.
- C. M. Munoz, A. M. Fernandez, Urea : synthesis, properties and uses, Nova, Inc., New York, 2012, 109-149
- B. Malecka, M. Rajska, Characterization of gold supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts obtained by thermal decomposition of aerosols. *J. Therm. Anal. Calorim.* 99(2010), 965-971.
- T. Yamashita, A. Vannice, Temperature-programmed desorption of NO adsorbed on Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Appl. Catal B: Environ.* 13(1997), 141-55.
- M. Anbia, M. Neyzeshdar, A. Ghaffarinejad. Humidity sensitive behavior of Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> loaded mesoporous silica MCM-41. *Sens. Actuators, B.* 193(2014), 225-229.
- K. Vivekanandan, S. Selvasekarapandian, P. Koldaivel, Raman and FT-IR studies of Pb<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O crystal. *Mater. Chem. Phys.* 39(1995), 284-289.
- T. Kohler, T. Armbruster, E. J. Libowitzky. Hydrogen bonding and Jahn-Teller distortion in Groutite, -MnOOH, and manganite, -MnOOH, and their relations to the manganese dioxides ramsdellite and pyrolusite. *J. Solid State Chem.* 133(1997), 486-500.
- S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57(1985), 603-619.
- H. Bouzid and M. Rabiller-Baudry, Impact of Zeta Potential and Size of Caseins as Precursors of Fouling Deposit on Limiting and Critical Fluxes in Spiral Ultrafiltration of Modified Skim Milks. *J. Membr. Sci.* 314(2008), 67-75.
۲۳. ر. انصاری، ن. الوانپور، ف. استوار، حذف جذبی ماده رنگزای کنگو قرمز با نانوکامپوزیت اکسید مس/آکاک اوره در سیستم ستونی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۶)، ۱۱۱-۹۹.
- E. C. Lima, B. Royer, J. C. P. Vagheti, N. M. Simon, B. M. Cunha, F. A. Pavan, E. V. Benvenuti, R. Cataluna-Veses, C. Airoldi, Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.* 155(2008), 536-550.

25. A. K. Kushwaha, N. Gupta, M. C. Chattopadhyaya, Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *J. Saudi Chem. Soc.* 18(2014), 200-207.
26. K. Pandiselvi, S. Thambidurai, Synthesis of porous chitosan-polyaniline/ZnO hybrid composite and application for removal of reactive orange 16 dye. *Colloid Surf. B.* 108(2013), 229-238.
27. N. K. Amin, Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.* 165(2009), 52-62.
28. L. Zhang, Q. Liu, P. Hu, R. Huang, Adsorptive removal of methyl orange using enhanced cross-linked chitosan/bentonite composite. *J. Desalin. Water Treat.* 57(2016), 17011-17022
29. L. Deng, Z. Shi, X. Peng, Sh. Zhou, Magnetic calcinated cobalt ferrite/magnesium aluminum hydrotalcite composite for enhanced adsorption of methyl orange. *J. Alloys Compod.* 15(2016), 101-112.
30. A. Ahmad, M. H. Razali, M. Mamat, F. Sh. B. Mehamod, Kh. A. M. Amin, Adsorption of methyl orange by synthesized and functionalized-CNTs with 3-aminopropyltriethoxysilane loaded TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Chemosphere.* 168(2017), 474-482.
31. U. Habiba, T. A. Siddique, T. CH. Joo, A. Salleh, B. Ch. Ang, A. M. Afifi, Synthesis of chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite composite for removal of methyl orange, Congo red and chromium(VI) by flocculation/adsorption. *Carbohydr. Poly.* 157(2017), 1568-1576.
32. J. Tingshun; F. Weibing; Z. Qian; L. Wangping; Z. Haibo; L. Shukun, Synthesis of Fe (Co or Ni) Loaded Mesoporous Carbon Composites and Their Adsorption Behaviors for Methyl Orange. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17(2017), 5261-5270.
33. D. Yang<sup>†</sup>, L. Qiu<sup>‡</sup>, Y. Yang, Efficient Adsorption of Methyl Orange Using a Modified Chitosan Magnetic Composite Adsorbent. *J. chem. eng. data.* 61(2016), 3933-3940.
34. S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical study. *J. Colloid Interface Sci.* 276(2004), 47-52.