

ذرات نیمه رساناستز و مشخصه یابی پودر کمپلکس گاما آلومینا-نانولوله کربنی با هدف جذب سطحی رنگ مصنوعی ایندیگو کارماین از آب

شقایق شعبانی^{۱*}، یاسمن اکبری^۲، سارا رادمان

^۱ دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده

رنگ‌های مصنوعی مانند ایندیگو کارماین به دلیل پایداری بالا و زیست‌تخریب‌پذیری ضعیف، تهدیدی جدی برای محیط‌زیست و سلامت انسان هستند. جذب سطحی به دلیل بازدهی بالا، هزینه پایین و سهولت کاربرد، از روش‌های برتر حذف این آلاینده‌ها به شمار می‌رود. در این پژوهش کمپلکس گاما آلومینا و نانولوله کربنی ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$) با هدف بررسی جذب رنگ صنعتی ایندیگو کارماین از آب سنتز و با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز توزین حرارتی (TGA)، جذب-واجذب نیتروژن (BJH/BET) و بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مشخصه‌یابی شد. افزودن نانولوله‌های کربنی سطح ویژه را از $332.04 \text{ m}^2/\text{g}$ به $277.04 \text{ m}^2/\text{g}$ کاهش داد، در حالی که میانگین اندازه حفره‌ها از 2.07 nm به 3.02 nm افزایش یافت و حجم ویژه حفره‌ها تقریباً ثابت باقی ماند ($0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$)؛ این پدیده با تصاویر میکروسکوپ الکترونی که پرشدن برخی از حفره‌های ماتریس آلومینا توسط نانولوله‌های کربنی را با حضور شبکه‌های نانولوله‌ای درهم‌تنیده در اطراف ذرات آلومینا نشان می‌دهند، همخوانی داشت. ارزیابی قابلیت جذب در دمای 25°C ، pH برابر ۷ و غلظت اولیه 100 mg/L میکرومولار ایندیگو کارماین انجام شد. پس از ۲۴ ساعت، بازده حذف به 60.64% و ظرفیت جذب تعادلی تجربی به 56.28 mg/g رسید. بررسی کینتیک جذب نشان داد مدل شبه‌مرتبه دوم ($R^2 = 0.995$) در مقایسه با مدل شبه‌مرتبه اول ($R^2 = 0.945$) برازش بهتری دارد و ظرفیت جذب محاسبه‌شده توسط این مدل (57.28 mg/g) تطابق مناسبی با مقدار تجربی نشان می‌دهد. مقایسه نتایج با دانه‌های کروی گاما آلومینا نشان داد کمپلکس سنتز شده ظرفیت جذب تجربی بالاتری دارد (56.28 mg/g در برابر 39.47 mg/g) که می‌توان به اثر همزمان مکانیزم‌های ذاتی جذب گاما آلومینا و برهم‌کنش‌های مکمل $\pi\text{-}\pi$ نانولوله‌های کربنی نسبت داد. این نتایج نشان می‌دهد که کمپلکس $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ جاذبی مناسب برای حذف ایندیگو کارماین از آب است.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ ، ایندیگو کارماین، گاما آلومینا، نانولوله‌های کربنی

ایمیل نویسنده مسئول: shabani.sh@sharif.edu

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۲/۲۷

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۵/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۵/۲۴

۱- مقدمه

رنگ‌های مصنوعی حاصل از صنایع نساجی و سایر صنایع، به دلیل پایداری بالا در سامانه‌های آبی و زیست‌تخریب‌پذیری ضعیف، تهدیداتی جدی برای محیط‌زیست و سلامت انسان ایجاد می‌کنند (۱-۳). ایندیگو کارماین نمونه‌ای قابل‌توجه در دسته رنگ‌های مصنوعی است که به طور گسترده در صنعت نساجی استفاده می‌شود. ایندیگو کارماین با فرمول مولکولی $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ و جرم مولکولی 466.4 g/mol ، نمک دی‌سدیمی اسید ایندیگودی‌سولفونیک و یک رنگ ایندیگوئیدی آنیونی است (۴). ساختار این ترکیب شامل هسته ایندیگو با یک سامانه π مزدوج و دو گروه سولفونات است که در فرم نمک دی‌سدیمی به‌صورت گونه‌های سولفونات با بار منفی همراه با دو یون سدیم وجود دارند. گروه‌های سولفونات ماهیت یونی و قطبی ترکیب را افزایش داده و موجب افزایش حلالیت آن در آب می‌شوند. همچنین، سامانه π مزدوج هسته ایندیگو، همراه با گروه‌های کربونیل موجود در ساختار، در ایجاد ویژگی‌های نوری و رنگ مشخصه این ترکیب نقش دارد (۴، ۵). پژوهش‌ها نشان می‌دهند این ماده می‌تواند منجر به اثرات مخرب جدی از جمله آسیب به دستگاه تنفسی و ایجاد آلرژی شود؛ بنابراین، اقدام برای حذف این ماده از پساب صنعتی امری ضروری قلمداد می‌شود (۶).

روش‌های متعددی برای حذف ایندیگو کارماین از پساب توسعه یافته‌اند که هر یک دارای مزایا و محدودیت‌های خاص خود هستند. از جمله روش‌های متداول می‌توان به اوزون‌زنی^۱ (۷، ۸)، جداسازی غشایی^۲ (۹، ۱۰)، تخریب الکتروشیمیایی^۳ (۱۱، ۱۲)، تخریب فوتوکاتالیستی^۴ (۱۳، ۱۴) و جذب سطحی^۵ (۱۵، ۱۶)

اشاره کرد. لازم به ذکر است که در میان این روش‌ها، جذب سطحی به دلیل چندین مزیت کلیدی، به عنوان یکی از فناوری‌های برتر برای حذف رنگ‌ها مطرح شده است. در حالی که عموماً بازدهی پایین و هزینه‌های بالای روش‌های سنتی منجر به محدودیت استفاده از آن‌ها می‌شود (۱۷، ۱۸)، بازدهی بالا، هزینه پایین و سهولت استفاده، جذب سطحی را به یکی از مناسب‌ترین گزینه‌ها تبدیل کرده است. تا کنون جاذب‌های گوناگونی برای حذف رنگ‌های صنعتی از آب مانند گاما آلومینای مزومتخلخل (۱۹، ۲۰)، کربن‌های فعال (۲۱، ۲۲) و سیستم‌های مبتنی بر کیتوسان (۲۳، ۲۴) استفاده شده‌اند.

جاذب‌های گاما آلومینایی مزومتخلخل به دلیل سطح ویژه بالا، توزیع حفره‌های قابل تنظیم و پایداری حرارتی و شیمیایی مطلوب در محیط‌های آبی بسیار مورد توجه بوده‌اند (۲۵-۲۷). وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل در سطح گاما آلومینا به عنوان مکان‌های جذب فعال عمل می‌کنند که تمایل جذب بالا نسبت به طیف گسترده‌ای از رنگ‌های آنیونی و کاتیونی را به دنبال دارد. به طور خاص در مورد ایندیگو کارماین، ماهیت آنیونی مولکول به دلیل وجود گروه‌های سولفونات در حالت محلول منجر به برقراری برهم‌کنش‌های قوی الکترواستاتیک و هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیل سطح گاما آلومینا می‌شود. شدت این برهم‌کنش‌ها به pH محلول و وضعیت بار سطح جاذب وابسته است. مکانیزم مؤثر دیگر در افزایش تمایل جذب، برهم‌کنش‌های اسید-بازی لویس بین سطح آلومینا با نقاط غنی از الکترون ایندیگو کارماین مانند حلقه‌های آروماتیک و گروه سولفونات است (۲۰، ۲۵).

در سمت دیگر، نانولوله‌های کربنی^۶ (CNT) به دلیل ساختار توخالی استوانه‌ای، سطح ویژه بالا، نسبت طول به قطر زیاد، دیواره‌های آب‌گریز و قابلیت اصلاح آسان سطح به‌عنوان یکی

^۵ Adsorption

^۶ Carbon nano-tubes

^۱ Ozonation

^۲ Membrane filtration

^۳ Electrochemical degradation

^۴ Photo-catalytic degradation

جاذب‌های مناسب مطرح هستند (۲۸، ۲۹). مطالعات نشان می‌دهند که جذب رنگ‌هایی مانند ایندیگو کارمین که ماهیت آروماتیک دارند توسط نانولوله‌های کربنی از طریق مکانیزم‌های π - π کنش، پیوند هیدروژنی و جاذبه الکترواستاتیک انجام می‌شود. در نانولوله‌های کربنی خالص، مکانیزم غالب جذب، برهم‌کنش π - π بین سطح CNT و حلقه‌های آروماتیک در رنگ‌ها است؛ در حالی که با عامل‌دار کردن سطحی آن‌ها، امکان ایجاد پیوندهای هیدروژنی نیز فراهم می‌شود که افزایش ظرفیت جذب را به دنبال دارد (۳۰، ۳۱). با این حال، کاربرد عملی نانولوله‌های کربنی با محدودیت‌هایی نظیر کلوخه‌شدن^۱ در محیط‌های آبی، دشواری در جداسازی و بازیابی و هزینه بالای ماده مواجه است. این عوامل می‌توانند سطح مؤثر در دسترس را کاهش داده و به‌کارگیری آن‌ها را در مقیاس صنعتی را با چالش مواجه سازد (۳۱).

در این پژوهش، سنتز و مشخصه‌یابی سیستم کمپلکس گاما آلومینا-نانولوله کربنی انجام شده و عملکرد آن به عنوان جاذب ایندیگو کارمین از آب ارزیابی شده است. با توجه به ویژگی‌های گاما آلومینا و نانولوله‌های کربنی در حالت خالص، می‌توان انتظار داشت اثر همزمان مکانیزم‌های جذب مکمل در گاما آلومینا و نانولوله کربنی منجر به بهبود عملکرد جذب در مقایسه با گاما آلومینای خالص شود. همچنین، به‌کارگیری گاما آلومینا به عنوان ماده پایه می‌تواند از شدت کلوخه‌شدن ذرات نانولوله کربنی در محلول آبی نسبت به حالت خالص آن جلوگیری کند.

۲- روش پژوهش

۲-۱- آماده‌سازی پودر آلومینا

برای تولید پودر γ - Al_2O_3 از مسیر سل-ژل مبتنی بر بوهمیت استفاده شد (۲۰). در مرحله نخست، محلول ۲ مولار بوهمیت با مخلوط کردن مقدار ۲۰ میلی‌مول $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت یک ساعت با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به دست آمد. سپس در دو مرحله مقدار ۱۶ میلی‌لیتر HNO_3 به محلول اضافه شد. در این مرحله سوسپانسیون به حالت نیمه‌ژل تبدیل شد و به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد

تحت رفلکس شدید قرار گرفت. در نهایت محصول به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد خشک شد و پودر حاصل با هدف تکمیل دگرگونی فاز^۲ بوهمیت به گاما آلومینا به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد.

۲-۲- عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربن

از نانولوله کربنی چندجداره (MWCNT) خریداری شده^۳ به عنوان پیش‌ماده استفاده شد. مطابق روش گزارش شده توسط صالح و همکاران (۳۲)، به منظور عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربن، مقدار ۰٫۵ گرم CNT در ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر و ۵۰ میلی‌لیتر HNO_3 حل شد. سپس به مدت ۱ ساعت نمونه تحت فراصوت‌دهی^۴ در دمای اتاق قرار گرفت. در مرحله بعد، ماده به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد مخلوط شد و پس از آن به مدت یک ساعت سانتریفیوژ شد. در پایان، ماده حاصل به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد خشک شد تا نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده نهایی حاصل شوند.

۲-۳- ساخت کمپلکس $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$

در مرحله نخست، مقدار ۱۲٫۳۲ گرم پودر گاما آلومینای سنتز شده و ۰٫۵۲ گرم نانولوله کربنی عامل‌دار شده به محلول ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۲۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و ۱ ساعت تحت فراصوت‌دهی قرار گرفت. سپس سوسپانسیون تولید شده به مدت ۷ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد مخلوط شد و در پایان به منظور دستیابی به پودر کمپلکس نهایی به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد خشک شد (۳۲).

۲-۴- مشخصه‌یابی

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Pert'X PANalytical MPD PRO و با تابش پرتو $\alpha\text{K}-\text{Cu}$ بازه زاویه اسکن ۲۰ تا ۸۰ درجه انجام شد. آنالیز فاز^۲ مواد با نرم‌افزار Plus HighScore Pert'X انجام شد و برای رسم الگوی پراش نمونه‌ها از کتابخانه Matplotlib پایتون استفاده گردید. آنالیزهای ریزساختاری پودر کمپلکس سنتز شده با استفاده

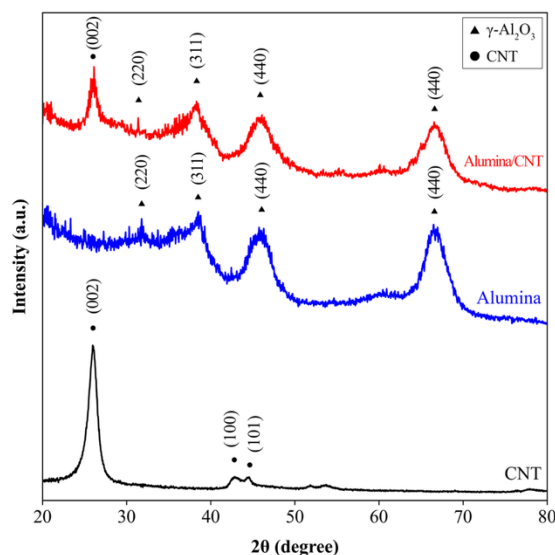
^۲ Phase transformation

^۳ Sigma-Aldrich, Cas No.: 308068-56-6

^۴ Sonication

^۱ Agglomeration

تشکیل موفق فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و عدم مشاهده هرگونه فاز ثانویه در محدوده تشخیص دستگاه پراش پرتو ایکس را تایید می‌کند (۳۵). در نمونه پودر کمپلکس، علاوه بر پیک‌های مربوط به $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، پیک اصلی مرتبط با صفحه (۰۰۲) CNT به‌وضوح در موقعیت حدودی 2θ برابر با ۲۶ درجه مشاهده می‌شود (۳۶). حضور همزمان این پیک‌ها در الگوی پراش نمونه بیانگر موفقیت‌آمیز بودن راهبرد ساخت کمپلکس $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و CNT است (۳۸). نکته‌ی قابل توجه دیگر درباره شکل ۱، تغییرات کوچک موقعیت و پهنای پیک‌ها در نمونه گاما آلومینا-نانولوله کربنی است. این موضوع به برهم‌کنش‌های بین سطوح دو فاز، میکرو-کرنش‌ها و اعوجاجات شبکه‌ای نسبت داده می‌شود (۳۹) - (۴۱).



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس آلومینا و کمپلکس آلومینا-نانولوله کربنی سنتز شده

به منظور ارزیابی رفتار حرارتی کمپلکس آلومینا-نانولوله کربنی سنتز شده، نتایج آنالیز توزین حرارتی نمونه کمپلکس سنتز شده با نمونه آلومینای خالص سنتز شده به روش مشابه این پژوهش (۲۰) مقایسه شد (شکل ۲). در هر دو نمونه، یک کاهش وزن تدریجی با مقدار تقریبی ۱۰٪ در دماهای پایین (کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد) مشاهده می‌شود که مربوط به تبخیر آب باقی‌مانده در تخلخل‌ها است. در ادامه، کاهش وزن ۱۵-۲۰ درصدی مشاهده شده در بازه دمایی ۲۵۰-۴۵۰ درجه سانتیگراد با تجزیه و خروج گروه‌های هیدروکسیل، نیترات‌ها و تشکیل گاما

از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل III Mira - TeScan انجام شد. بررسی ساختار تخلخل‌های پودرهای سنتز شده با استفاده از آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن (N_2) به‌وسیله دستگاه BELSORP-Microtrac II Mini انجام شد. لازم به ذکر است که نخست تمامی نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد گاززدایی شدند. بر اساس نظریه بروناور-امت-تالر (BET)، سطح ویژه از شاخه جذب ایزوترم محاسبه گردید. همچنین با روش بارت-جوینر-هالندا (BJH) قطر متوسط حفره‌ها و توزیع اندازه حفره‌ها از شاخه وادذب استخراج شد.

۵-۲- اندازه‌گیری‌های جذب

فرایند جذب ایندیگو کارمین به صورت خارج از محل (ex-situ) و با پایش طیف‌های فرابنفش-مرئی (Vis-UV) محلول‌های حاوی ایندیگو کارمین، با استفاده از اسپکتروفومتر DR Hach ۳۹۰۰، بررسی شد. اندازه‌گیری جذب نوری محلول‌ها پیش و پس از فرایند جذب، در محدوده طول موج ۳۵۰ تا ۸۰۰ نانومتر انجام شد تا غلظت رنگزای باقی‌مانده در محلول تعیین شود. ظرفیت جذب نیز با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

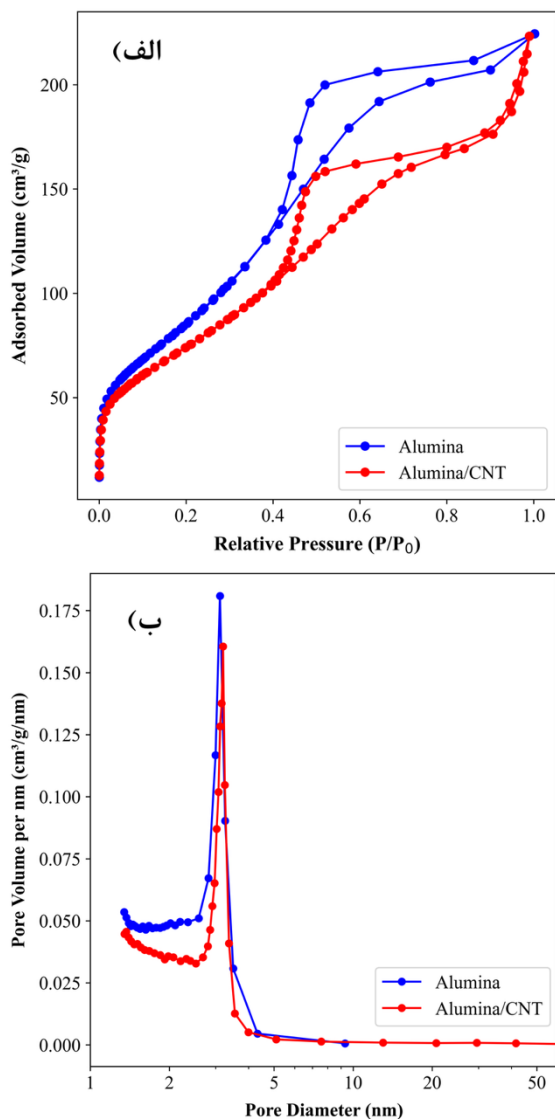
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

در این رابطه، q_e ظرفیت جذب بر حسب (mg/g)، C_0 غلظت اولیه و C_e غلظت تعادلی ایندیگو کارمین در محلول بر حسب (mg/L)، V حجم محلول بر حسب (L) و m جرم بر حسب (g) است.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۱-۳- مشخصه‌یابی جاذب‌ها

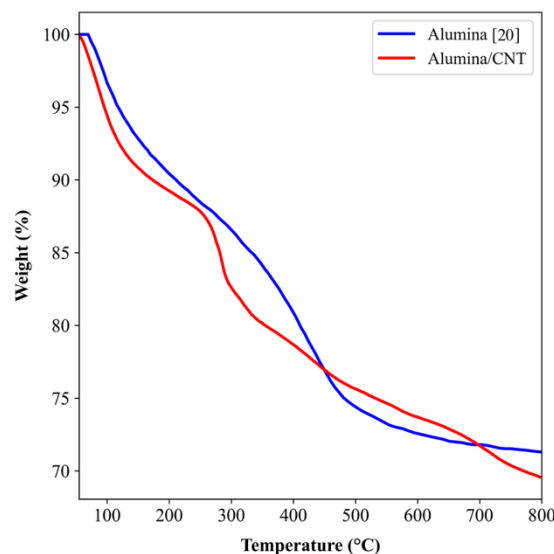
الگوی پراش پرتو ایکس CNT خالص، آلومینای خالص و کمپلکس آلومینا-نانولوله کربنی در شکل ۱ نمایش داده شده است. در الگوی پراش نمونه آلومینای خالص، پیک‌های متناسب با صفحات (۳۱۱)، (۴۰۰) و (۴۴۰) به‌ترتیب در محدوده 2θ برابر با ۳۷، ۴۰ و ۴۶ درجه مشاهده می‌شوند که پیک‌های اصلی مشخصه فاز کریستالین $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ هستند (۳۳، ۳۴). نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که الگوی پراش نمونه آلومینای سنتز شده با کارت استاندارد JCPDS No. 10-0425 مطابقت دارد. این تطابق،



شکل ۳- الف) نمودار همدمای جذب-وا جذب N_2 و ب) توزیع حجم حفره‌ها بر حسب اندازه حفره‌ها برای نمونه‌های آلومینا و کمپلکس آلومینا-نانولوله کربنی

بررسی دقیق‌تر منحنی جذب/وا جذب نشان می‌دهد نمونه Al_2O_3 در سراسر محدوده فشار نسبی بالاتر از منحنی کمپلکس آلومینا-نانولوله کربنی قرار دارد که بیان می‌کند آلومینای خالص حجم بیشتری از نیتروژن را جذب می‌کند. این موضوع نمایان‌گر آن است که افزودن نانولوله‌های کربنی موجب کاهش نسبی سطح ویژه قابل دسترس و حجم حفره‌های ماده شده است. محاسبات نشان داد پس از فرایند ساخت کمپلکس، سطح ویژه نمونه از 332.4 به 277.4 m^2/g کاهش یافت و حجم ویژه حفره‌ها تقریباً ثابت ماند (0.22 cm^3/g). چنین رفتاری را می‌توان به سطح ویژه پایین‌تر CNT خریداری شده (110 m^2/g) نسبت به آلومینای

آلومینا مرتبط است ($20, 42, 43$). اصلی‌ترین تفاوت دو منحنی کاهش وزن شدید در حدود دمای 250 درجه سانتیگراد نمونه کمپلکس است که می‌تواند وابسته به تجزیه و خروج گونه‌های اکسیژنی تشکیل‌شده در سطح CNT حین فرایند عامل‌دارسازی با HNO_3 باشد (۴۴).



شکل ۲- نمودار آنالیز توزین حرارتی نمونه‌های آلومینای خالص (۲۰) و کمپلکس آلومینا-نانولوله کربنی در بازه دمایی 50 تا 800 درجه سانتیگراد

نمودارهای فرایند جذب-وا جذب نیتروژن و همچنین نمودار توزیع حجم ویژه حفره‌ها بر حسب اندازه حفره‌ها برای نمونه آلومینا خالص و کمپلکس آلومینا-نانولوله کربنی در شکل ۳ نمایش داده شده است. در شکل ۳-الف، برای هر دو نمونه منحنی نوع IV جذب/وا جذب نیتروژن به همراه یک حلقه هیستریزیس از نوع H1 مشاهده می‌شود که مشخصه $\gamma-Al_2O_3$ مزومتخلخل است (۴۵، ۴۶). شکل ۳-ب نشان می‌دهد حجم حفره‌ها برای هر دو نمونه توزیع بسیار باریکی داشته و اکثریت حفره‌ها در بازه حدودی 2 تا 5 نانومتر قرار می‌گیرند.

در شکل ۴-الف مشاهده می‌شود، کمپلکس $\text{CNT}/\text{Al}_2\text{O}_3$ شامل ذرات آلومینای با مورفولوژی نامنظم است. این ذرات به صورت کلوخه‌شده مشاهده می‌شوند و دارای سطوح نسبتاً زبر هستند. ساختارهای رشته‌ای متعددی که در میان ذرات آلومینا دیده می‌شود، مربوط به نانولوله‌های کربنی هستند. تصویر با بزرگمایی بالاتر در شکل ۴-ب به‌وضوح حضور نانولوله‌های درهم‌تنیده را نشان می‌دهد که در اطراف ذرات آلومینا توزیع شده‌اند. این نانولوله‌ها به صورت ساختارهای فیبری کشیده در مقیاس نانومتری ظاهر می‌شوند.

مشاهدات تصاویر FESEM با نتایج آنالیز جذب-واجذب نیتروژن همخوانی کامل دارد. حضور شبکه‌های نانولوله‌های کربنی در میان ذرات آلومینا می‌تواند بخشی از حفره‌های اولیه آلومینا را اشغال کند که این موضوع کاهش سطح ویژه در کمپلکس آلومینا-نانولوله کربنی نسبت به آلومینای خالص را توجیه می‌کند. در عین حال، فضاهای خالی ایجادشده میان نانولوله‌ها و ذرات آلومینا می‌توانند حفره‌های بین‌ذره‌ای بزرگ‌تری ایجاد کنند که با جابجایی جزئی توزیع اندازه حفره‌ها به سمت قطرهای بزرگ‌تر در نتایج توزیع اندازه حفره به روش BJH سازگار است.

سنتز شده و همچنین مسدود شدن جزئی حفره‌ها و اشغال فضای حفره‌ها توسط نانولوله‌های کربن در حین تشکیل کمپلکس نسبت داد که منجر به کاهش تعداد مکان‌های فعال در دسترس برای جذب می‌شود.

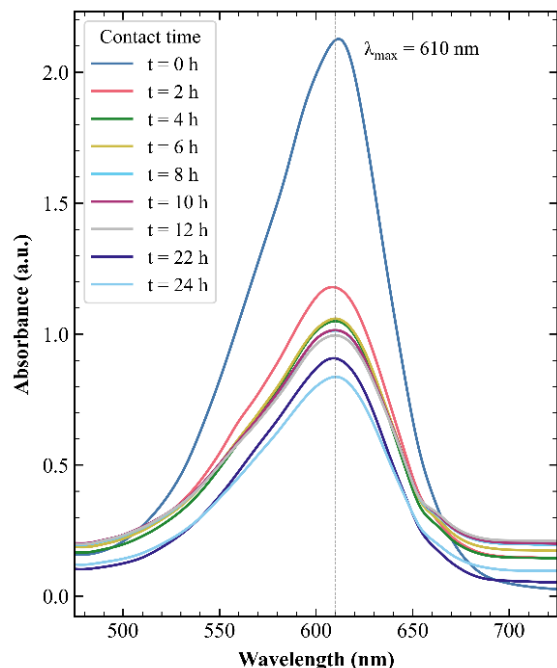
علاوه بر این، حضور نانولوله‌های کربنی ساختار متخلخل ماتریس آلومینایی را تغییر می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد توزیع اندازه حفره‌های کمپلکس آلومینا-نانولوله کربنی در مقایسه با نمونه Al_2O_3 خالص، اندکی به سمت قطر حفره‌های بزرگ‌تر جابه‌جا شده است (۳,۲ در برابر ۲,۷ نانومتر، به‌ترتیب برای نمونه کمپلکس و آلومینای خالص). این پدیده می‌تواند به دلیل پر شدن برخی از حفره‌ها و فضاهای خالی ماتریس آلومینایی توسط نانولوله‌های کربنی، ایجاد حفره‌های جدید میان ذرات نانولوله‌های کربنی و یا تغییر در نحوه آرایش و فشردگی ذرات آلومینا حین فرایند ساخت کمپلکس باشد. لازم به ذکر است که با وجود این که نمونه گاما آلومینا-نانولوله کربنی دارای قطر متوسط حفره‌ها بزرگ‌تری است، اما ماهیت مزومتخلخل ماده همچنان حفظ شده است. در جدول ۱، مقادیر سطح ویژه BET، حجم ویژه حفره‌ها و میانگین اندازه حفره‌ها برای دو نمونه خالص و کمپلکس فهرست شده است.

جدول ۱- مقادیر سطح ویژه، حجم حفره‌ها و میانگین اندازه حفره‌ها برای نمونه‌های آلومینا و کمپلکس آلومینا-نانولوله کربنی

نمونه	سطح ویژه (m^2/g)	حجم ویژه	میانگین اندازه حفره‌ها
		(cm^3/g)	(nm)
Alumina	۳۳۲,۴	۰,۲۲	۲,۷
Alumina/CNT	۲۷۷,۴	۰,۲۲	۳,۲

مورفولوژی کمپلکس سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۴ نمایش داده شده است. همان طور که

خنثی/نزدیک به شرایط آب طبیعی انتخاب شده است و به عنوان pH بهینه ادعا نمی‌شود. پس از گذشت ۲۴ ساعت، بازده حذف به ۶۰٫۶۴٪ رسید و بیشینه ظرفیت جذب تعادلی (eq) با مقدار ۵۶٫۲۸ mg/g به دست آمد.

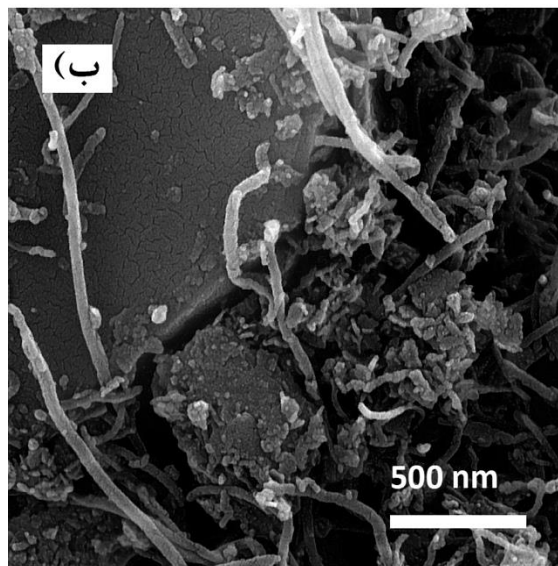
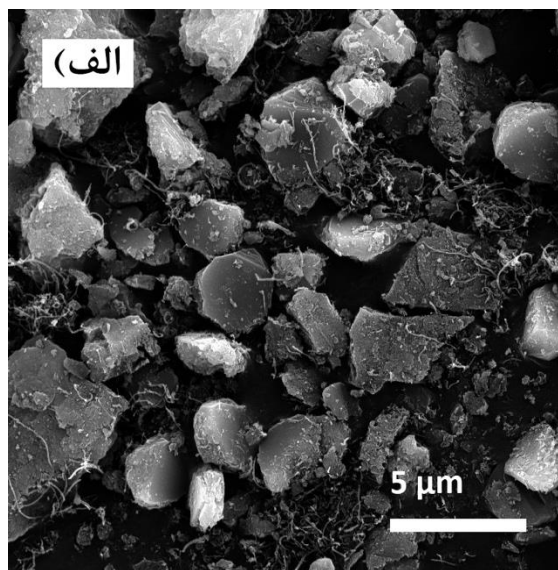


شکل ۵- طیف‌های UV-Vis محلول ۱۰۰ میکرومولار ایندیگو کارماین در آب در حضور کمپلکس آلومینا-نانولوله کربنی در زمان‌های مختلف

به منظور بررسی سازوکار جذب، مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتبه اول^۱ و شبه‌مرتبه دوم^۲ مورد استفاده قرار گرفتند. مدل شبه‌مرتبه اول فرض می‌کند که سرعت جذب متناسب با تعداد جایگاه‌های خالی موجود بر سطح جاذب است و به صورت زیر بیان می‌شود (۴۷):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

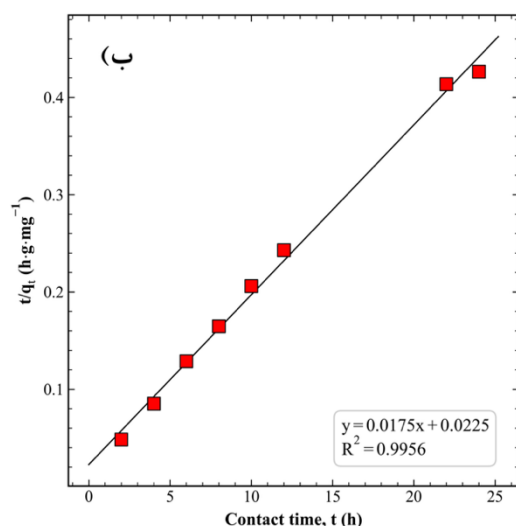
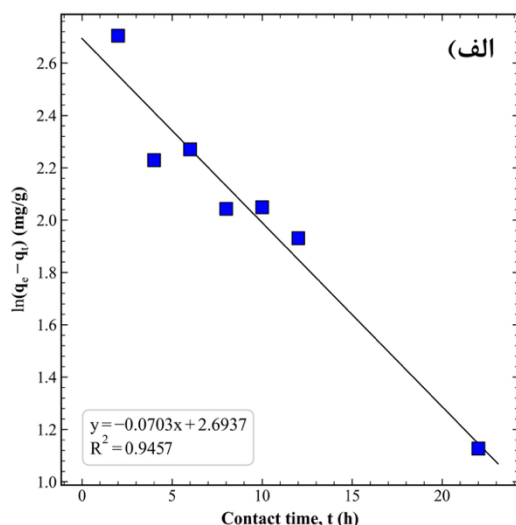
در این رابطه، q_t و q_e به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی و ظرفیت جذب (mg/g) در زمان t را نشان می‌دهند و k_1 ثابت سرعت جذب در مدل شبه‌مرتبه اول (h^{-1}) است. در مقابل، مدل شبه‌مرتبه دوم بر این فرض استوار است که مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت، فرایند جذب شیمیایی مولکول‌های جذب‌شده بر سطح جاذب هستند. در این مدل، k_2 ثابت سرعت



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از پودر کمپلکس آلومینا-نانولوله کربنی

۲-۳- بررسی عملکرد جذب ایندیگو کارماین

برای ارزیابی جذب سطحی ایندیگو کارماین توسط پودر کمپلکس سنتز شده از آنالیز UV-Vis به ترتیب پس از ۲ تا ۲۴ ساعت مواجهه استفاده شد. طیف‌های UV-Vis کاهش سیستماتیک پیک جذب مشخصه ایندیگو کارماین در طول موج بیشینه (λ_{max}) تقریباً برابر با ۶۱۰ نانومتر را با افزایش زمان تماس نشان دادند (شکل ۵). این فرایند در دمای ۲۵ °C و pH برابر با ۷ در شرایطی که غلظت اولیه‌ی محلول آبی ایندیگو کارماین برابر با ۴۶٫۴۰ میلی‌گرم بر لیتر (۱۰۰ μM) بود انجام شد (۲۰). لازم به ذکر است که pH=۷ به عنوان یک شرایط عملیاتی



شکل ۶- برآزش داده‌های تجربی جذب ایندیگو کارمین توسط کمپلکس آلومینا-نانو لوله کربنی با مدل‌های الف) شبه مرتبه اول، ب) شبه مرتبه دوم

عملکرد جذب پودر کمپلکس آلومینا-نانولوله‌های کربنی با پژوهشی در شرایط اولیه مشابه (۲۰) که که از دانه‌های کروی میلی‌متری گاما آلومینا برای حذف ایندیگو کارمین استفاده شده بودند، مقایسه شد (جدول ۲). هر دو سامانه از مدل کینتیکی شبه‌مرتبه دوم پیروی می‌کنند که نشان می‌دهد جذب شیمیایی، صرف‌نظر از مورفولوژی جاذب، سازوکار غالب کنترل‌کننده‌ی سرعت جذب است. نکته قابل توجه این است که با وجود سطح ویژه کمتر نمونه کمپلکس (۲۷۷،۴ در برابر ۳۰۵،۹ m²/g) ظرفیت جذب تعادلی تجربی و محاسبه‌شده در این پژوهش (به‌ترتیب برابر با ۵۶،۲۸ و ۵۷،۲۸ mg/g) نسبت به مقادیر گزارش شده در

جذب را نشان می‌دهد (g/mg·h) و کینتیک فرایند با رابطه زیر توصیف می‌شود (۴۸):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

شکل ۶ برآزش داده‌ها با هر دو مدل شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که مدل شبه‌مرتبه دوم با ضریب تعیین ($R^2 = 0.995$) داده‌های تجربی را به‌مراتب بهتر از مدل شبه‌مرتبه اول ($R^2 = 0.945$) توصیف می‌کند. مقدار q_e محاسبه‌شده توسط مدل شبه‌مرتبه دوم (۵۷،۲۸ mg/g) تطابق بسیار خوبی با مقدار تجربی (۵۶،۲۸ mg/g) دارد که بیانگر غالب بودن جذب شیمیایی به‌عنوان سازوکار کنترل‌کننده سرعت فرایند است. علاوه بر این، ثابت سرعت مدل شبه‌مرتبه دوم (k_2) مقدار ۰،۰۱۳۶ g/mg·h را نشان داد. پارامترهای توصیف‌کننده هر دو مدل کینتیکی در جدول ۲ نمایش داده شده است.

پژوهش مورد مقایسه (به ترتیب ۳۹,۴۷ و ۴۸,۵۴ g/mg برای مقادیر تجربی و محاسبه شده) بیشتر است.

ظرفیت جذب بالاتر مشاهده شده برای کمپلکس آلومینا- نانولوله های کربنی را می توان به تاثیر برهم کنش های $\pi-\pi$ میان نانولوله های کربنی و ایندیگو کارمین، در کنار مکانیزم های ذاتی جذب در گاما آلومینا از جمله برهم کنش های الکترواستاتیک، هیدروژنی و اسید-باز با مولکول های ایندیگو کارمین نسبت داد (۲۰, ۳۰, ۳۱). حضور این برهم کنش های مکمل، جایگاه های جذب فعال تر و در دسترس تری نسبت به ساختار ماکروسکوپی دانه های کروی آلومینا فراهم می کند و بدین ترتیب فرایند جذب را تسهیل می بخشد.

اگرچه ثابت های سرعت ظاهری حاصل از هر دو مدل کینتیکی در پژوهش حاضر نسبت به مقادیر گزارش شده برای دانه های کروی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در مرجع (۲۰) کمتر است، این اختلاف را می توان با تفاوت در مورفولوژی و ویژگی های بافتی دو جاذب مرتبط دانست. در پژوهش حاضر، افزودن نانولوله های کربنی ضمن ایجاد برهم کنش های مکمل با مولکول های ایندیگو کارمین، موجب کاهش سطح ویژه و تغییر توزیع اندازه حفره ها شده است. همچنین، حضور نانولوله ها می تواند بخشی از حفره ها و مسیرهای انتقال جرم در ماتریس آلومینا را مسدود یا تغییر دهد. بنابراین، افزایش ظرفیت جذب نهایی در نمونه پودر کمپلکس الزاما به افزایش سرعت ظاهری جذب منجر نمی شود. علاوه بر این، مقادیر k_1 و k_2 پارامترهای وابسته به مدل و شرایط آزمایش هستند و مقایسه مستقیم آن ها باید با توجه به تفاوت مورفولوژی، اندازه ذرات، ویژگی های بافتی و شرایط عملیاتی دو سامانه انجام شود.

جدول ۲- پارامترهای مدل های کینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم جذب رنگ بر آلومینای خالص و کمپلکس آلومینا- نانولوله کربنی با غلظت اولیه ۱۰۰ میکرومولار ایندیگو کارمین در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و pH برابر با ۷.

پژوه	h ⁻¹	mg/g	mg/g	شبه	Alumina
ش	۰,۰۷	۵۶,۲	۱۴,۷	رتبه	/CNT
فعلی	۰	۸	۹	اول	
	g/mg	mg/g	۰,۹۹	شبه	
	۰h	۵۷,۲	۵	رتبه	
	۰,۰۱	۸		دوم	
	۳۶				
پژوه	h ⁻¹	mg/g	mg/g	شبه	Alumina
(۲۰)	۰,۰۹	۳۹,۴	۲۹,۳	رتبه	
	۰	۷	۹	اول	
	g/mg	mg/g	۰,۹۹	شبه	
	۰h	۴۸,۵	۴	رتبه	
	۰,۳۹	۴		دوم	
	۶				

۴- جمع بندی

در این پژوهش، پودر کمپلکس گاما آلومینا-نانولوله کربنی با استفاده از روش سل-ژل مبتنی بر بوهمیت و ترکیب با نانولوله های کربنی عامل دار شده با موفقیت سنتز شد و عملکرد آن به عنوان جاذب ایندیگو کارمین از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج XRD تشکیل فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ همراه با حضور همزمان پیک مشخصه CNT را تایید کرد که نشان دهنده موفقیت راهبرد ساخت پودر کمپلکس است. آنالیز جذب-واجذب نیتروژن نشان داد که افزودن نانولوله های کربنی به کاهش سطح ویژه از ۳۳۲,۴ به ۲۷۲,۴ m²/g و افزایش اندک میانگین اندازه حفره ها از ۲,۷ به ۳,۲ nm منجر شد، در حالی که حجم ویژه حفره ها تقریبا بدون تغییر (۰,۲۲ cm³/g) باقی ماند؛ این یافته ها

2. Castillo-Suárez LA, Sierra-Sánchez AG, Linares-Hernández I, Martínez-Miranda V, Teutli-Sequeira EA. A critical review of textile industry wastewater: green technologies for the removal of indigo dyes. *Int J Environ Sci Technol* (Tehran). 2023;1–38.
3. Sayadian M, Shahryari Ghoshekandi R, Masjedi A, Mahmoodi Z, Kazemi M. A review on Carbon nanotubes adsorbents for the removal of pollutants from aqueous solutions. *International Journal of Nano Dimension*. 2024;7(2).
4. Information NCfB. PubChem: Indigo carmine 2026 [Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Indigotine>.
5. Braz S, Justino LLG, Ramos ML, Fausto R. Indigo Carmine Binding to Cu(II) in Aqueous Solution and Solid State: Full Structural Characterization Using NMR, FTIR and UV/Vis Spectroscopies and DFT Calculations. *Molecules*. 2024;29(13).
6. Ristea ME, Zarnescu O. Indigo Carmine: Between Necessity and Concern. *J Xenobiot*. 2023;13(3):509–28.
7. Chen D, Hu X, Yip ACK, Lam FL-Y. Bentonite/cerium-modified LDH composite catalyst for catalytic ozonation of high-concentration indigo carmine dye solution. *Applied Catalysis A: General*. 2024;671:119560.
8. Bernal M, Romero R, Roa G, Barrera-Díaz C, Torres-Blancas T, Natividad R. Ozonation of Indigo Carmine Catalyzed with Fe-Pillared Clay. *International Journal of Photoenergy*. 2013;2013(1):918025.
9. Zhang Y, Yu W, Li R, Xu Y, Shen L, Lin H, et al. Novel conductive membranes breaking through the selectivity-permeability trade-off for Congo red removal. *Separation and Purification Technology*. 2019;211:368–76.
10. Umam K, Sagita F, Pramono E, Ledyastuti M, Kadja GTM, Radiman CL. Polyvinylidene fluoride (PVDF)/surface functionalized-mordenite mixed matrix membrane for congo red dyes removal: Effect of types of organosilane. *JCIS Open*. 2023;11:100093.
11. Mansour D, Alblawi E, Alsukaibi AKD, Al Shammari B. Removal of Congo red dye by electrochemical advanced oxidation process: optimization, degradation pathways, and mineralization. *Sustainable Water Resources Management*. 2024;10(1):41.
12. Zhan W, Du Y, Lan J, Lei R, Li R, Du D, et al. Electrochemical degradation of indigo carmine by low voltage pulse electrolysis. *Journal of Molecular Liquids*. 2022;348:118006.
13. Ahmed RS, Hameed HM, Muayad MW, Salih CN, Nayef UM, Abed AA, et al. Photocatalytic Degradation of Indigo Carmine by Zinc Oxide

با مشاهدات FESEM مبنی بر توزیع نانولوله‌های درهم‌تنیده در اطراف ذرات آلومینا سازگار بود.

بررسی فرایند جذب نشان داد پودر کمپلکس سنتز شده در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و pH برابر ۷، پس از ۲۴ ساعت مواجهه با محلول ۱۰۰ میکرومولار ایندیگو کارماین، به بازده حذف ۶۰٫۶۴٪ و ظرفیت جذب تعادلی ۵۶٫۲۸ mg/g دست یافت. برآزش داده‌های کینتیکی نشان داد مدل شبه مرتبه دوم ($R^2 = ۰٫۹۹۵$) به مراتب بهتر از مدل شبه مرتبه اول ($R^2 = ۰٫۹۴۵$) رفتار جذب را توصیف می‌کند و ظرفیت جذب محاسبه شده توسط این مدل (۵۷٫۲۸ mg/g) با مقدار تجربی تطابق خوبی داشت، که بیانگر غلبه سازوکار جذب شیمیایی بر فرایند است.

مقایسه با سامانه مشابه مبتنی بر دانه‌های کروی گاما آلومینای خالص (۲۰) نشان داد که نمونه کمپلکس آلومینا-نانولوله کربنی سنتز شده، علیرغم سطح ویژه کمتر (۲۷۷٫۴) در برابر m^2/g (۳۰۵٫۹) ظرفیت جذب تعادلی و محاسبه شده بالاتری دارد (۵۶٫۲۸، ۵۷٫۲۸ mg/g) به ترتیب برای ظرفیت جذب تعادلی تجربی و محاسبه شده برای نمونه کمپلکس گاما آلومینا-نانو لوله کربنی در برابر ۳۹٫۴۷ و ۴۸٫۵۴ mg/g برای مقادیر به ترتیب ظرفیت جذب تجربی و محاسبه شده نمونه آلومینای خالص)، در حالی که هر دو سامانه از مدل کینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کنند. این بهبود عملکرد جذب به اثر همزمان مکانیزم‌های ذاتی جذب گاما آلومینا (برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک، هیدروژنی و اسید-باز) و برهم‌کنش‌های اضافی $\pi-\pi$ ناشی از حضور نانولوله‌های کربنی نسبت داده می‌شود. در مجموع، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که کمپلکس گاما آلومینا-نانو لوله کربنی جاذبی مؤثر و کارآمد برای حذف ایندیگو کارماین از محلول‌های آبی است.

۵- منابع

1. Islam MM, Aidid AR, Mohshin JN, Mondal H, Ganguli S, Chakraborty AK. A critical review on textile dye-containing wastewater: Ecotoxicity, health risks, and remediation strategies for environmental safety. *Cleaner Chemical Engineering*. 2025;11:100165.



24. Fatombi JK, Idohou EA, Osseni SA, Agani I, Neumeyer D, Verelst M, et al. Adsorption of Indigo Carmine from Aqueous Solution by Chitosan and Chitosan/Activated Carbon Composite: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics Studies. *Fibers and Polymers*. 2019;20(9):1820–32.
25. Li Z, Du Y, Zhang S, Chen Z, Yang K, Lv X, et al. Synthesis and characterization of hierarchical γ -AlOOH and γ -Al₂O₃ microspheres with high adsorption performance for organic dyes. *RSC Advances*. 2016;6(92):89699–707.
26. Torres-Pérez J, Medellín-Castillo N, Reyes-López SY, Gollakota ARK. α and γ Alumina Spheres for Azo Dye (Allura Red) Removal from Aqueous Media. *Adsorption Science & Technology*. 2022;2022:3786561.
27. Rajendran S, Palani G, Shanmugam V, Trilaksanna H, Kannan K, Nykiel M, et al. A Review of Synthesis and Applications of Al₂O₃ for Organic Dye Degradation/Adsorption. *Molecules*. 2023;28(23):7922.
28. Gupta VK, Kumar R, Nayak A, Saleh TA, Barakat MA. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2013;193-194:24–34.
29. Zare K, Gupta VK, Moradi O, Makhlof ASH, Sillanpää M, Nadagouda MN, et al. A comparative study on the basis of adsorption capacity between CNTs and activated carbon as adsorbents for removal of noxious synthetic dyes: a review. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2015;5(2 (June 2015)).
30. Dastgerdi ZH, Meshkat SS, Esrafil MD. Enhanced adsorptive removal of Indigo carmine dye performance by functionalized carbon nanotubes based adsorbents from aqueous solution: equilibrium, kinetic, and DFT study. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2019;9(4 (December 2019)).
31. Almoisheer N, Alseroury FA, Kumar R, Aslam M, Barakat MA. Adsorption and anion exchange insight of indigo carmine onto CuAl-LDH/SWCNTs nanocomposite: kinetic, thermodynamic and isotherm analysis. *RSC Adv*. 2018;9(1):560–8.
32. Saleh TA. Carbon nanotube-incorporated alumina as a support for MoNi catalysts for the efficient hydrodesulfurization of thiophenes. *Chemical Engineering Journal*. 2021;404:126987.
33. Prins R. On the structure of γ -Al₂O₃. *Journal of Catalysis*. 2020;392:336–46.
34. Levin I, Brandon D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998;81(8):1995–2012.
- Nanoparticles: Effect of Experimental Parameters and Kinetic Degradation. *Plasmonics*. 2025;20(11):10013–29.
14. Haleem A, Ullah M, Rehman Su, Shah A, Farooq M, Saeed T, et al. In-Depth Photocatalytic Degradation Mechanism of the Extensively Used Dyes Malachite Green, Methylene Blue, Congo Red, and Rhodamine B via Covalent Organic Framework-Based Photocatalysts. *Water*. 2024;16(11):1588.
15. El-Kammah M, Elkhatib E, Gouveia S, Cameselle C, Aboukila E. Enhanced removal of Indigo Carmine dye from textile effluent using green cost-efficient nanomaterial: Adsorption, kinetics, thermodynamics and mechanisms. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2022;29:100753.
16. Harja M, Buema G, Bucur D. Recent advances in removal of Congo Red dye by adsorption using an industrial waste. *Scientific Reports*. 2022;12(1):6087.
17. Adel M, Ahmed MA, Mohamed AA. Effective removal of indigo carmine dye from wastewaters by adsorption onto mesoporous magnesium ferrite nanoparticles. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2021;16:100550.
18. Lan D, Zhu H, Zhang J, Li S, Chen Q, Wang C, et al. Adsorptive removal of organic dyes via porous materials for wastewater treatment in recent decades: A review on species, mechanisms and perspectives. *Chemosphere*. 2022;293:133464.
19. Al-Salihi S, Jasim AM, Fidalgo MM, Xing Y. Removal of Congo red dyes from aqueous solutions by porous γ -alumina nanoshells. *Chemosphere*. 2022;286:131769.
20. Shabani S, Mohammad Mirkazemi S, Mohammadi B, Magni M, Trasatti S. Spherical gamma-alumina macroscopic beads as easy to remove adsorbents for water remediation: Modeling of indigo carmine case study. *Applied Surface Science*. 2024;676:161019.
21. Harrache Z, Abbas M, Aksil T, Trari M. Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon. *Microchemical Journal*. 2019;144:180–9.
22. Bhowmik S, Chakraborty V, Das P. Batch adsorption of indigo carmine on activated carbon prepared from sawdust: A comparative study and optimization of operating conditions using Response Surface Methodology. *Results in Surfaces and Interfaces*. 2021;3:100011.
23. Kekes T, Tzia C. Adsorption of indigo carmine on functional chitosan and β -cyclodextrin/chitosan beads: Equilibrium, kinetics and mechanism studies. *Journal of Environmental Management*. 2020;262:110372.



- Materials. Adsorption Science & Technology. 2004;22(10):773–82.
46. Seah GL, Wang L, Tan LF, Tipjanrawee C, Sasangka WA, Usadi AK, et al. Ordered Mesoporous Alumina with Tunable Morphologies and Pore Sizes for CO₂ Capture and Dye Separation. ACS Applied Materials & Interfaces. 2021;13(30):36117–29.
47. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. Journal of Colloid and Interface Science. 2004;276(1):47–52.
48. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry. 1999;34(5):451–65.
35. Shabani S, Mirkazemi SM, Rezaie H, Vahidshad Y, Trasatti S. A comparative study on the thermal stability, textural, and structural properties of mesostructured γ -Al₂O₃ granules in the presence of La, Sn, and B additives. Ceramics International. 2022;48(5):6638–48.
36. Huq MM, Hsieh C-T, Ho C-Y. Preparation of carbon nanotube-activated carbon hybrid electrodes by electrophoretic deposition for supercapacitor applications. Diamond and Related Materials. 2016;62:58–64.
37. Ngoma MM, Mathaba M, Moothi K. Effect of carbon nanotubes loading and pressure on the performance of a polyethersulfone (PES)/carbon nanotubes (CNT) membrane. Scientific Reports. 2021;11(1):23805.
38. Zoladz F, Rhodes S, Patterson D, Cribb W, Chapagain P, Seifu D, et al. Enhanced magnetic properties of aluminum oxide nanopowder reinforced with carbon nanotubes. Journal of Nanoparticle Research. 2020;22(6):157.
39. Duoni, Di Z, Chen H, Yin Z, Cui C, Qian W, et al. Carbon nanotube-alumina strips as robust, rapid, reversible adsorbents of organics. RSC Adv. 2018;8(19):10715–8.
40. Mokdad F, Chen DL, Liu ZY, Xiao BL, Ni DR, Ma ZY. Deformation and strengthening mechanisms of a carbon nanotube reinforced aluminum composite. Carbon. 2016;104:64–77.
41. Morsali S, Omidkhah MR, Moharrami M. Synthesis and characterization of modified alumina membrane with carbon nano-tubes for separation of ethanol from water using sweeping gas membrane distillation. RSC Advances. 2025;15(30):24102–16.
42. Merle N, Tabassum T, Scott SL, Motta A, Szeto K, Taoufik M, et al. High-Field NMR, Reactivity, and DFT Modeling Reveal the γ -Al(2) O(3) Surface Hydroxyl Network. Angew Chem Int Ed Engl. 2022;61(37):e202207316.
43. Shabani S, Mirkazemi SM, Rezaie H, Vahidshad Y, Trasatti S, Bossola F. Improving thermal stability and textural properties of mesoporous γ -alumina granules by Zr-La dopants. Journal of Alloys and Compounds. 2023;938:168491.
44. Ganguly A, Sharma S, Papakonstantinou P, Hamilton J. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies. The Journal of Physical Chemistry C. 2011;115(34):17009–19.
45. Sing KSW, Williams RT. Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous



Synthesis and characterization of γ -Alumina/carbon nanotube complex powder for the adsorption of the synthetic dye Indigo carmine from water

Shaghayegh Shabani¹*, Yasaman Akbari¹, Sara Radman¹

¹Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

Synthetic dyes such as indigo carmine pose a serious threat to the environment and human health due to their high stability and poor biodegradability. Adsorption is considered one of the superior methods for removing such pollutants owing to its high efficiency, low cost, and ease of application. In this study, a γ -Al₂O₃/carbon nanotube (CNT) complex was synthesized to investigate its adsorption performance toward indigo carmine dye removal from water, and was characterized using XRD, thermogravimetric analysis, N₂ adsorption-desorption, and FESEM. The incorporation of CNTs decreased the specific surface area from 332.4 to 277.4 m²/g, while the average pore diameter increased from 2.7 to 3.2 nm and the specific pore volume remained nearly constant (0.22 cm³/g); this behavior was consistent with FESEM images showing entangled carbon nanotube networks partially occupying the pores of the alumina matrix around the alumina particles. Adsorption experiments were performed at 25 °C, pH 7, and an initial indigo carmine concentration of 100 μ M. After 24 hours, a removal efficiency of 60.64% and an experimental equilibrium adsorption capacity of 56.28 mg/g were obtained. Kinetic analysis revealed that the pseudo-second-order model ($R^2 = 0.995$) provided a better fit, with the calculated adsorption capacity (57.28 mg/g) showing good agreement with the experimental value. Comparison with spherical γ -alumina beads showed that the synthesized composite exhibited a higher experimental adsorption capacity (56.28 vs. 39.47 mg/g), attributed to the synergistic effect of γ -Al₂O₃ adsorption mechanisms combined with π - π interactions provided by the carbon nanotubes.

Keywords Adsorption γ -Al₂O₃/CNT; Indigo carmine γ -Alumina; Carbon nanotubes

فصلنامه
ISC
انجمن
نانو
فناوری
ایران

Corresponding Author. Email: shabani.sh@sharif.edu

Received: 2026-05-17

Revised: 2026-08-03

Accepted: 2026-08-15