

Investigation of Nickel Removal from Water by Electrospun Alumina Nanofiber Adsorbent

H. S. Hosseini Shekarabi¹, F. Hashemzadeh², A. H. Javid³, A. H. Hassani³

1. PhD in Environmental Engineering (Water and Wastewater), Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. PhD Student of Environmental Engineering (Water and Wastewater), Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran (Corresponding Author) farzadhashemzadeh91@gmail.com
3. Prof., Dept. of Environmental Engineering (Water and Wastewater), Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

(Received June 28, 2020 Accepted Sep. 17, 2020)

To cite this article:

Hosseini Shekarabi, H. S., Hashemzadeh, F., Javid, A. H., Hassani, A. H. 2021. "Investigation of nickel removal from water by electrospun alumina nanofiber adsorbent" Journal of Water and Wastewater, 32(2), 1-14. Doi: 10.22093/wwj.2020.236920.3043. (In Persian)

Abstract

Environmental pollution due to heavy metals has increased enormously in the world in the last two centuries. The presence of some heavy metals in aquatic ecosystems is a continuous hazard to human health. Electrospinning technology is the most effective way to produce nanofibers. In this study, the technology of producing nanofiber aluminum for maximum separation of nickel through the adsorption process has been investigated. In this research, nanofiber alumina has been synthesized by electrospinning method. Spinning solution with a concentration of 10% by weight of aluminum precursor was selected. Considering different weight ratios of polymer to precursor, the electrolysis process was better selected. The stable spinning voltage was in the range of 17-20 kV and the flow rate was 0.5 ml/h. Eventually, XRD, SEM, FTIR, and Raman tests were performed to ensure the formation of nanoparticles and to determine their physical, chemical, and morphological structure. The pH, contact time, nano-adsorption value, pollutant concentration, and solution volume parameters were evaluated. Therefore, the optimal conditions for separating nickel-metal were provided and isothermal and



kinetic absorption calculations were performed for it. The results indicate that the best conditions for nickel adsorption by this type of nano-adsorbent occurs at pH=8, a contact time of 60 minutes, nano-adsorbent in the amount of 0.05 gr, concentration of 5 mg/L of nickel metal and the solution volume of 50 ml and it has been 99%. In addition, the adsorbent behavior was consistent with the Langmuir and Freundlich isotherms and the first and second-degree quasi-quintet kinetic models. Finally, it is clear that the method of nanofiber aluminum synthesis by electrospinning is complex but at the same time very practical and effective, leading to its use as a new and promising solution in removing nickel metal ions from water.

Keywords: Alumina Nanofibers, Electrospinning, Nickel Adsorption, Water Treatment.



مجله آب و فاضلاب، دوره 32، شماره 2، صفحه: 14-1

بررسی حذف فلز نیکل از آب توسط جاذب الکترولیسی آلومینای نانولیفی

حلیاسادات حسینی شکرابی^۱، فرزاد هاشم‌زاده^۲، امیرحسین جاوید^۳، امیرحسام حسینی^۳

- ۱- دکترای مهندسی محیط‌زیست گرایش آب و فاضلاب، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران
 ۲- دانشجوی دکترای مهندسی محیط‌زیست گرایش آب و فاضلاب، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران
 (نویسنده مسئول) farzadhashemzadeh91@gmail.com
 ۳- استاد، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران

(دریافت ۹۹/۸/۸ پذیرش ۹۹/۶/۲۷)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

حسینی شکرابی، ح. س.، هاشم‌زاده، ف.، جاوید، ا. ح.، حسینی، ا. ح.، ۱۴۰۰، " بررسی حذف فلز نیکل از آب توسط جاذب الکترولیسی آلومینای نانولیفی " مجله آب و فاضلاب، ۳۲(۲)، ۱۴-۱۰.
 Doi: 10.22093/wwj.2020.236920.3043

چکیده

امروزه استفاده از فناوری‌های نو برای حذف فلزات سنگین و ارتقای کیفیت آب یکی از الزامات رفع آلودگی محیط‌زیست ناشی از فلزات سنگین است. تکنولوژی الکترولیسی یکی از مؤثرترین روش‌ها برای تولید نانوالیاف است. در این پژوهش فناوری ساخت آلومینای نانولیفی برای جداسازی حداکثری نیکل از طریق فرایند جذب بررسی شد. در این پژوهش سنتز آلومینای نانولیفی به روش مورد نظر الکترولیسی بود. محلول ریسندگی با غلظت ۱۰ درصد وزنی پیش ماده آلومینیوم انتخاب شد و با در نظر گرفتن نسبت‌های مختلف وزنی پلیمر به پیش ماده، فرایند الکترولیسی بهتر انتخاب شد. ولتاژ ریسندگی پایدار در محدوده ۱۷ تا ۲۰ کیلوولت و نرخ جریان ۵/۰ میلی لیتر بر ساعت تنظیم بود. برای اطمینان از تشکیل نانوذرات و تعیین ساختار فیزیکی، شیمیایی و ریخت‌شناسی آنها آنالیزهای SEM، XRD، FTIR و Raman انجام شد. متغیرهای بررسی شده شامل pH، زمان تماس، مقدار نانوجاذب، غلظت آلاینده و حجم محلول بوده‌اند. پس از تعیین بهینه شرایط جذب فلز نیکل توسط جاذب الکترولیسی آلومینای نانولیفی، محاسبات ایزوترم‌ها و سینتیک جذب با رسم نمودارهای مقایسه‌ای انجام شده است. نتایج حاکی از آن است که بهترین شرایط برای جذب و حذف نیکل توسط نانوجاذب الکترولیسی آلومینای نانولیفی در pH برابر ۸، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار نانوجاذب ۰/۵ گرم، غلظت ۵ میلی گرم در لیتر فلز نیکل و حجم محلول ۵۰ میلی لیتر اتفاق افتاده و به مقدار ۹۹ درصد بوده است. همچنین رفتار جذب در فرایند جذب با ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ و مدل‌های سینتیک شبه‌درجه اول و دوم تطبیق داشته است. در نهایت آنچه مسلم است روش سنتز نانوجاذب آلومینای نانولیفی به روش الکترولیسی در این پژوهش پیچیده، اما در عین حال بسیار کاربردی و مؤثر است که می‌تواند به‌عنوان راهکاری نوین و نویدبخش در حذف یون فلز نیکل از آب استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: نانوالیاف آلومینای، الکترولیسی، جذب نیکل، تصفیه آب



۱- مقدمه

با پیشرفت جوامع بشری و گسترش روزافزون صنایع مختلف در جهان، منابع آب با خطر جدی آلودگی به وسیله پساب‌های حاصل از فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی همراه هستند. این پساب‌ها حاوی آلاینده‌هایی مانند فلزات سنگین، ترکیبات آلی و رنگ‌ها هستند. وجود بیش از حد مجاز این مواد مخاطره‌آمیز در آب می‌تواند مشکلات جدی را از نظر محیط‌زیست و سلامتی انسان‌ها به وجود آورد (Yuen and Hameed, 2009).

فلزات سنگین به‌عنوان عوامل خطرناک و آلاینده محیط‌زیست مورد توجه و ارزیابی فراوان قرار گرفته‌اند. این فلزات از طریق آب، خاک و هوا به واسطه منابع مختلف طبیعی و مصنوعی به چرخه طبیعت وارد شده و اثرات کوتاه‌مدت و بلندمدت خطرناکی در آنها ایجاد می‌کنند. بنابراین می‌توانند با پراکنده شدن و تجمع در گیاهان و جانوران به وسیله انسان مصرف شوند (Wcislo et al., 2002).

همچنین فلزات سنگین می‌توانند با تجمع زیستی در زنجیره غذایی به سمیت مزمن و شدید دامن بزنند (Ahmed et al., 2011).

فعالیت‌های زمین‌شناختی و انسانی دو منبع اصلی فلزات در محیط‌زیست هستند. فعالیت‌های زمین‌شناختی همان فرایندهای طبیعی مانند فرسایش صخره‌ها و فعالیت‌های آتشفشانی است که نقش قابل ملاحظه‌ای در آلودگی منابع آب با فلزات سنگین دارند (Farkas et al., 2007).

منابع انسانی وابسته به فعالیت‌های انسانی مانند صنایع، کشاورزی، معدن‌کاری و زیرساخت‌های توسعه شهری هستند که می‌توانند باعث انتقال آلاینده‌ها به آب‌ها از طریق رودخانه‌ها و دیگر خروجی‌ها شوند (Sany et al., 2014).

یکی از فلزات سنگینی که ممکن است با ورود بیش از حد آن به منابع آبی و محیط‌زیست باعث مخاطره برای انسان و سایر موجودات زنده شود، نیکل است. نیکل فلزی مقاوم، چکش‌خوار، براق با ساختار بلورین و مکعبی شکل به رنگ سفید و نقره‌ای است. این عنصر از نظر خواص و فعالیت شیمیایی شبیه به آهن و کبالت است. معمول‌ترین حالت اکسیداسیون نیکل دو ظرفیتی است و این در حالی است که نیکل ۱ و ۳ ظرفیتی نیز به‌ندرت مشاهده می‌شود. کانی‌های نیکل دو دسته‌اند: سولفید و اکسید، کانی سولفید دو سوم مصرف جهان را به خود اختصاص داده است. کانی‌های سولفید به کمک شناوری و تصفیه به اکسید نیکل ته‌نشین شده پالایش

می‌شوند. اکسید نیکل هم به کمک پالایش هیدرومتالوژی مانند شستشو با آمونیاک پالایش می‌شوند (Nalbandian et al., 2017). کارخانه‌ها و سوزاندن زباله‌ها دو عامل اصلی در تولید نیکل و ورود آن به هوا هستند. مقدار نیکلی که در هوا وجود دارد به مراتب از نیکل موجود در خاک بیشتر است. مدت زمان از بین رفتن نیکل موجود در هوا زیاد است. زمانی که رواناب‌ها جریان پیدا می‌کنند مقداری نیکل را وارد آب‌های سطحی می‌کنند. بخش اعظم ترکیبات نیکل در طبیعت جذب ذرات خاک و رسوبات شده و در نهایت به صورت غیرمتحرک در می‌آیند. در زمین‌های اسیدی نیکل بسیار متحرک می‌شود و معمولاً در آب‌های زیرزمینی شسته می‌شود (Mahapatra et al., 2013).

شواهد چندانی درباره تأثیر نیکل بر سایر موجودات زنده به غیر از انسان وجود ندارد و از آنجایی که نیکل در بافت‌های گیاهی و جانوری نمی‌تواند تجمع پیدا کند، اثری در زنجیره غذایی ندارد. اما آنچه قابل توجه است وجود نیکل در اکثر مواد هیدروژنی و مجموعه‌های گوگرد-آهنی است. هسته نیکل یک عنصر اصلی در تمام مواد هیدروژنی بوده که عملکرد آن بیشتر از آنکه آزاد کردن هیدروژن باشد، اکسیداسیون است (Carnes et al., 2009).

آژانس حفاظت از محیط‌زیست^۱ حداکثر مجاز نیکل در آب آشامیدنی کودکان را ۰/۴ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است. مقدار مجاز نیکل در هوا یک میلی‌گرم در مترمکعب برآورد شده است. مقدار نیکل در خاک نیز ۰/۲ تا ۴۵۰ میلی‌گرم در مترمکعب گزارش شده است. نیکل در همه جای طبیعت وجود دارد و مواجهه جمعیت‌های عمومی با آن معمولاً از طریق سیگار، هوا، آب و غذا است اما مقدار نیکل در این مواد آنقدر کم است که از نظر سم‌شناسی کم‌اهمیت است. عمده‌ترین خطر مواجهه با نیکل در کارگرانی است که در مشاغلی چون استخراج معادن، صنایع ذوب، آبکاری الکترونیک، باتری‌سازی و جوشکاری مشغول به کارند. در حال حاضر تنفس و پوست به‌عنوان مهم‌ترین مسیرهای مواجهه با این فلز در جوامع انسانی است. از مهم‌ترین علائم مواجهه با نیکل می‌توان به درماتیت اشاره کرد که در ۱۰ تا ۲۰ درصد جمعیت عمومی مشاهده می‌شود که علت آن می‌تواند ناشی از مواجهه پوستی مدت‌دار با نیکل موجود در هوا، محلول نیکل یا مواجهه با اقلام

¹ Environmental Protection Agency (EPA)



کاتالیزوی است. این ماده در ساختارهای کریستالی مختلف بسته به شرایط عملیاتی که در آن تشکیل می‌شود، ایجاد می‌شود. آلومینا ماده با دوام سختی است که می‌تواند به‌عنوان یک فیلتر نیز استفاده شود. عایق الکتریکی بسیار خوبی است و دارای هدایت حرارتی نسبتاً زیاد است. همچنین خود می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیزور و یا حامل کاتالیزور استفاده شود چون که از نظر شیمیایی بی‌اثر است (Kim et al., 2014).

روش الکتروریسی یکی از پرکاربردترین و پیشروترین روش‌های تولید آلومینای نانولیفی است. در این روش یک منبع تغذیه ولتاژ بالا برای تولید بار الکتریکی در جریان محلول یا مذاب پلیمری استفاده می‌شود. به‌منظور تولید نانوالیاف، یکی از الکترودهای منبع تغذیه ولتاژ بالا به محلول پلیمری و الکتروود دیگر به زمین و یا جمع‌کننده رسانا متصل می‌شود. با عبور محلول از درون لوله موئینه، در اثر میدان الکتریکی حاصل از منبع تغذیه ولتاژ بالا مابین نوک لوله موئینه و جمع‌کننده متصل به زمین، سیال باردار شده و از نوک لوله موئینه به سمت جمع‌کننده کشیده می‌شود. در اثر حرکت سیال، حلال تبخیر شده و رشته‌هایی با قطر زیر میکرون بر روی جمع‌کننده تولید می‌شود. در اثر کشش نیروهای الکتریکی، بار سطحی جریان سیال، نیروهای ویسکوالاستیک و نیز کشش سطحی، حرکت مارپیچی به سیال باردار القا شده و بر اثر آن نانوالیاف تولیدی به‌صورت لایه بهم پیوسته یا بی‌بافت تولید می‌شوند (Xia et al., 2017).

در این روش یک محلول پلیمری داخل سرنگ ریخته می‌شود و در فاصله ۲۰ سانتی‌متری از آن، صفحه‌ای فلزی قرار می‌گیرد. صفحه به زمین ثابت می‌شود و سرنگ روی پمپ قرار گرفته و سوزن آن به منبع تغذیه با ولتاژ بالا وصل می‌شود. محلول با دبی پایین به سمت سرنگ رفته و هنگامی که ولتاژ بین ۵ تا ۳۰ کیلوولت اعمال می‌شود، قطره به‌صورت جت درآمده، در طول مسیر کشیده می‌شود و پس از تبخیر شدن حلال به صفحه فلزی برخورد می‌کند و سپس به‌صورت الیاف نانو ساختار از صفحه فلزی جمع‌آوری می‌شود (Noordin and Liew, 2010).

تاکنون پژوهش منحصربه‌فردی در خصوص جذب نیکل توسط این نوع جاذب‌ها انجام نشده است، بر همین اساس هدف از این پژوهش جذب و حذف فلز سنگین نیکل از آب با استفاده از جاذب الکترولیسی آلومینای نانولیفی بود.

فلزی حاوی نیکل همچون سکه و جواهرات باشد. در مطالعات اپیدمیولوژی مشاهده شده که نیکل می‌تواند به‌عنوان یک سرطان‌زای ناحیه تنفسی عمل کند. از ترکیب نیکل فلزی با منوکسید کربن، نیکل کربونیل تشکیل می‌شود که به شدت سمی و کشنده است. یون‌های فلز نیکل در صورتی که بیشتر از حد مجاز استاندارد اعلام شده در بدن وجود داشته باشند باعث سرطان ریه، سینوس بینی و استخوان می‌شوند. همچنین مسمومیت حاد نیکل باعث سردرد، سرگیجه، تهوع و استفراغ، تنگی نفس، سیانوز و ضعف شدید و در نهایت ممکن است موجب مرگ انسان شود (Onder et al., 2007).

امروزه روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از آب از جمله انعقاد، جذب، فیلتراسیون و تبادل یونی وجود دارد. بسیاری از این تکنیک‌ها گران هستند و کارایی کمی دارند. در یک سیستم کارآمد سرعت فرایند، سازگاری با محیط‌زیست و رفع آلودگی مؤثر اهمیت زیادی دارد. امروزه جذب سطحی به‌عنوان یک روش مؤثر و اقتصادی برای تصفیه آب و فاضلاب از فلزات سنگین شناخته می‌شود. از میان این روش‌ها، برای حذف آلاینده‌ها از نانوذرات به‌عنوان یک راه‌حل مدیریتی و جاذب خوب یاد می‌شود. با وجود روش‌های دیگر، نانوذرات یک طیف گسترده‌ای از علوم را در بر می‌گیرد که از خصوصیات اصلی آن کاهش سایز مواد است (Carnes et al., 2009).

ماده‌ای که از نظر شیمیایی غیرفعال است، در مقیاس نانو می‌تواند به یک کاتالیزور تبدیل شود. بنابراین، برای تصفیه فلزات سنگین از آب، فناوری نانو بسیار کاربردی است. نانوالیاف‌ها به‌عنوان یک فیلتر عمل کرده و آلاینده‌ها را به خود جذب می‌کنند. از جمله ویژگی‌های جالب توجه نانوالیاف‌ها می‌توان به نسبت سطح به حجم زیاد (این نسبت هزاران برابر برای نانوالیاف در مقایسه با میکروالیاف افزایش یافته است)، انعطاف‌پذیری در خصوصیات سطح و عملکرد مکانیکی عالی (به‌عنوان مثال سختی و مقاومت کششی) اشاره کرد. نانوالیاف‌ها می‌توانند اکثر آلاینده‌ها را جذب و همچنین در فرایند حذف فلزات سنگین استفاده شوند (Sajid et al., 2018).

در این پژوهش حذف نیکل از آب با استفاده از آلومینای نانولیفی بررسی شد. آلومینای نانولیفی (Al_2O_3) یکی از باارزش‌ترین مواد از نظر مقاومت، عایق بودن، مقاومت شیمیایی و



۲- مواد و روش‌ها

۱-۱- مواد و تجهیزات

در این پژوهش پارامترهای pH، زمان تماس، مقدار نانوجاذب، غلظت آلاینده و حجم محلول به‌عنوان متغیرهای بررسی شده در نظر گرفته شدند. تمام مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش از مواد با بیشترین مقدار خلوص و از شرکت مرک^۱ تهیه شده است. ظروف شیشه‌ای قبل از استفاده در محلول نیتریک اسید ۱۰ درصد غوطه‌ور شده و سپس با استفاده از آب دوبار تقطیر شستشو داده شد. از آب دوبار تقطیر برای استفاده در محلول‌سازی، رقیق کردن و شستشو استفاده شد. پلی‌آکریلونیتریل^۲ با درجه خلوص ۹۹ درصد، آلومینیوم ایزوپروپوکساید^۳ با جرم مولی ۲۰۴/۲۷ گرم بر مول (Mahapatra et al., 2013)، اتانول با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد، مالیک اسید با درجه خلوص ۹۹ درصد، دی‌متیل فرمامید^۴ با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد استفاده شد. نیکل نیز به‌صورت محلول استاندارد نترات نیکل استفاده شد.

از شیکر^۵ IKAKS260، pH متر مدل ۷۱۳ ساخت شرکت مترهم^۶ سوئیس و سانتی‌فیوژ و ترازو با دقت چهار رقم اعشار برای موارد مورد نیاز استفاده شد.

محلول‌های آزمایشی با غلظت دلخواه توسط رقیق‌سازی محلول مادر با آب دوبار تقطیر آماده شدند. همچنین به‌منظور تعیین ساختار و مورفولوژی نانوالیاف سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۷ مدل LEO-1455vp یک دستگاه پراش پرتو X^۸ مدل PW3040 and Philips Netherland wavelenght: طیف‌سنجی FTIR^۹ cuka.5405A, depth:2-120μm استفاده شد. طیف‌سنجی برای شناسایی پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عامل اتصال‌شونده بر روی نانوالیاف آلومینا به‌وسیله اسپکترومتر مادون قرمز مدل اسپکترام^{۱۰} ۱۰۰ به‌کار رفت. همچنین از دستگاه طیف‌سنجی رامان مدل FT-Raman960 نیز استفاده شد. به‌منظور اندازه‌گیری نیکل نیز دستگاه جذب اتمی Narian-AAS-240 استفاده شد.

۲-۲- آماده‌سازی جاذب

آماده‌سازی جاذب در این پژوهش با استفاده از نانوالیاف الکتروسپان^{۱۱} آلومینای در سنتز است. محلول ریسندگی با غلظت ۶ درصد وزنی پیش ماده آلومینیوم و نسبت وزنی پلیمر به پیش ماده AP، ۱۰ به ۶ که مطابق شرایط فوق با افزودن ۰/۳ گرم AP به محلول پلیمری تهیه می‌شود. در این مرحله نسبت PAN/DMF/AP به ترتیب برابر ۰/۳ / ۴/۵ / ۰/۵ است. در تهیه محلول با رویکرد نسبت وزنی پلیمر به پیش ماده AP ۱۰ به ۶، فرایند الکترورسی بهتر انجام شد و سطوح نانوالیاف این نمونه همواری و صافی بیشتری دارد. بعد از انتقال محلول به درون سرنگ ۱۰ میلی‌لیتر، الکتروود مثبت منبع تغذیه به سوزن استیل شماره ۲۳ و الکتروود منفی به صفحه جمع‌کننده متصل شد. فاصله بین نوک سوزن و صفحه جمع‌کننده ۱۵ سانتی‌متر و ولتاژ ریسندگی پایدار در محدوده ۱۷ تا ۲۰ کیلوولت و نرخ جریان ۰/۵ میلی‌لیتر بر ساعت تنظیم شد.

آزمایش‌ها در سیستم بسته در دمای اتاق و با بشرهایی به حجم ۵۰، ۲۵ و ۱۰۰ میلی‌لیتر، pH ۲ تا ۱۱ و جاذب ۰/۵ تا ۰/۱۲ گرم و غلظت ۰، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر انجام شد. این ترکیب در زمان ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه در یک همزن هم زده شد و به‌مدت ۵ دقیقه با سرعت ۲۵۰۰ دور در دقیقه در دستگاه سانتی‌فیوژ قرار گرفته و سانتی‌فیوژ شد. در نهایت، حذف نیکل با استفاده از جذب اتمی اندازه‌گیری شد. تأثیر هر پارامتر در نتایج حذف نیکل توسط آلومینای نانولیفی بررسی شد. مقدار ماده جذب شده محلول در هر گرم جاذب q(mg/g) از طریق معادله ۱ به‌دست آمد

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

که در آن

q_e مقدار نیکل جذب شده در واحد جرم ماده جاذب برحسب میلی‌گرم بر گرم، V حجم محلول برحسب لیتر، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی ماده جذب‌شونده برحسب میلی‌گرم در لیتر و w جرم جاذب برحسب گرم است. درصد حذف یون فلز توسط جاذب از طریق معادله ۲ محاسبه می‌شود

- 1 Merck
- 2 Poly Achrylo Nitrile (PAN)
- 3 Aluminium Isopropoxide
- 4 Dy Mthyl Formamide (DMF)
- 5 Shaker
- 6 Metrohm
- 7 Scanning Electron Microscope (SEM)
- 8 X-Ray Diffraction (XRD)
- 9 Fourier Transform Infrared (FTIR)
- 10 Spectrum

¹¹ Electrospun



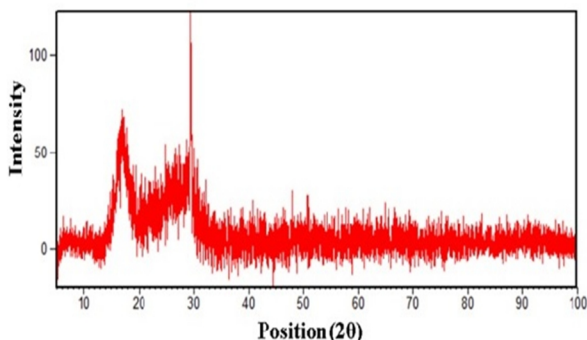


Fig. 2. XRD spectrum of alumina nanofiber
شکل ۲- طیف XRD آلومینای نانولیفی

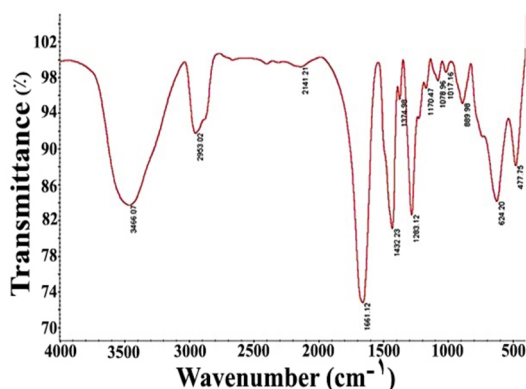


Fig. 3. FTIR spectrum of alumina nanofiber
شکل ۳- طیف FTIR آلومینای نانولیفی

نشان داده شده است. این شکل، یک گروه جذب گسترده در منطقه ۳۱۰۰ تا 3400 cm^{-1} وجود دارد که مربوط به پیوند بین ساختار OH و C-H است که کشش نامتقارن است. گروه دیگر در 2939 cm^{-1} و 2437 cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش گروه کشش CH است. البته کشش C=C با 2190 cm^{-1} تا 2260 cm^{-1} و C=O برابر 1735 cm^{-1} با جذب ضعیف گروه C=C تداخل دارد. پیک قوی در 1357 cm^{-1} دیده می‌شود و مربوط به C-N موجود در DMF است. 1176 cm^{-1} تا 1044 cm^{-1} C-N موجود در ترکیبات PAN را نشان می‌دهد. پیک بین 960 cm^{-1} تا 829 cm^{-1} نیز نشان از C-H دارد و جذب معمولی در 629 cm^{-1} مربوط به Al-O در AP است.

با توجه به اهمیت شناسایی مولکول‌های موجود در ترکیبات به‌کار رفته و اطمینان از حضور برخی عناصر در این پژوهش به دنبال تکمیل و تأیید آنالیز FTIR از طیف‌سنجی رامان از نوع

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (2)$$

که در آن R بازده حذف یون فلز نیکل است.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- بررسی ساختار جاذب

بررسی ساختار مورفولوژی و ساختار نانوذرات توسط SEM انجام می‌شود که در این پژوهش با هدف اطمینان از ساختار الیاف نانو به دست آمده بود. SEM نشان داد که قطر آلومینای نانوالیاف تولید شده حدود 10^2 نانومتر بوده و رشته‌های باریک و درهم تنیده با فواصل کم کاملاً مشهود است. شکل ۱ نمایانگر این توضیحات است.

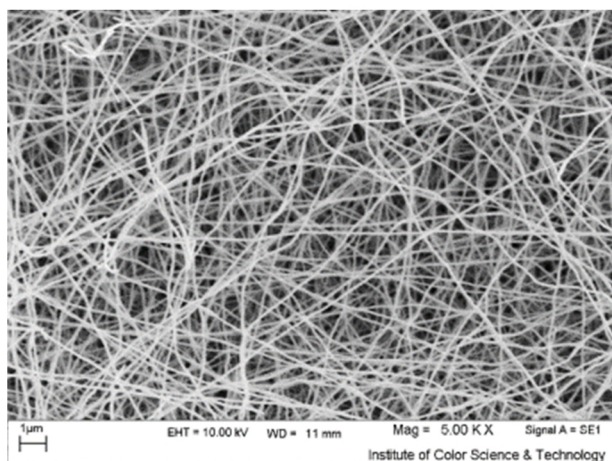


Fig. 1. SEM images of alumina nanofiber
شکل ۱- تصاویر SEM از آلومینای نانولیفی

مشخصات XRD نانوالیاف آلومینا در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل دویک قابل مشاهده است که پیک اول در $2\theta = 17/02$ مربوط به فاصله $D=5/20$ است و پیک بزرگتر در $2\theta = 29/38$ در فاصله $D=3/03$ است. همان طور که در نمودار مشخص است میزان فاصله این دو پیک در حدود $\sqrt{3}$ است که نشان دهنده زنجیره شش ضلعی PAN است.

به منظور بررسی ساختمان مولکولی و ترکیبات مختلف استفاده شده در آلومینای نانولیفی از آنالیز FTIR استفاده شد که در شکل ۳



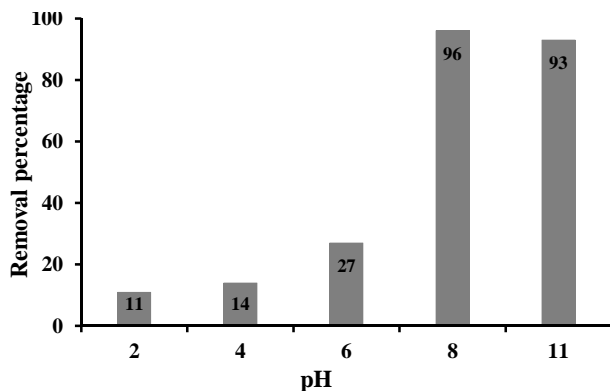


Fig. 5. Nickel removal efficiency at different pH. Conditions: 0.1 gr of alumina nanofiber, 50 ml solution of nickel with 5 mg/L concentration, contact time 4 hours

شکل ۵- درصد حذف نیکل در pH های مختلف. شرایط: ۰/۱ گرم آلومینای نانوفایبر، ۵۰ میلی لیتر محلول از نیکل با غلظت ۵ mg/L، زمان تماس ۴ ساعت

بیشتری انجام می شود، اما در $pH > 8$ مولکول های نیکل نیز دارای بار منفی شده که موجب ایجاد دافعه الکترواستاتیک می شود. پدیده دافعه در $pH < 8$ نیز وجود دارد که این بار به دلیل بارهای مثبت سطح آلومینای نانوفایبر و بارهای مثبت سطح نیکل است (Piri et al., 2015).

۳-۳- اثر زمان تماس

زمان تماس بین جاذب و ماده جذب شونده یک فاکتور مهم است که روی عملکرد فرایند جذب تأثیر می گذارد. اثر زمان تماس برای عملکرد جذب فلز نیکل توسط آلومینای نانولیفی در غلظت اولیه فلز ۵ میلی گرم در لیتر، حجم محلول ۵۰ میلی لیتر و مقدار جاذب ۰/۱ گرم بررسی شد که نتایج آن در شکل ۶ قابل مشاهده است. آزمایش در سیستم بسته انجام شد و مشخص شد بعد از گذشت ۶۰ دقیقه مقدار نیکل در محیط حدود ۹۶ درصد کاهش یافته است. بنابراین زمان تماس بهینه برای جذب نیکل در این شرایط ۶۰ دقیقه است. در زمان تماس کمتر از ۶۰ دقیقه به دلیل عدم تکمیل ظرفیت جذب و پر شدن کامل خلل و فرج الیاف، مقدار جذب کمتر و در زمان بیشتر از ۶۰ دقیقه نیز به دلیل ادامه تماس بین سطح جاذب و محلول، عمل واجذب انجام می شود و با برگشت دوباره نیکل به محیط، مقدار جذب کاهش یافت.

عبوری نیز استفاده شد که نتایج آن در شکل ۴ نشان می دهد سه طیف بلند در ۲۵۴۶، ۳۳۷۷ و 1409 cm^{-1} ، به ترتیب مربوط به کشش OH موجود در DMF، C-H و گروه متیل است. همچنین بلندترین طیف در 1299 cm^{-1} مربوط به حضور در PAN است و بعد از آن در 1587 cm^{-1} مربوط به (حالت G) گروه گرافیتی دیده می شود. در 1963 cm^{-1} از طیف های میانی C-O و کربونیل دیده می شود. در 726 cm^{-1} نیز طیف کوچکی وجود Al مربوط به Al-O را تأیید کرد.

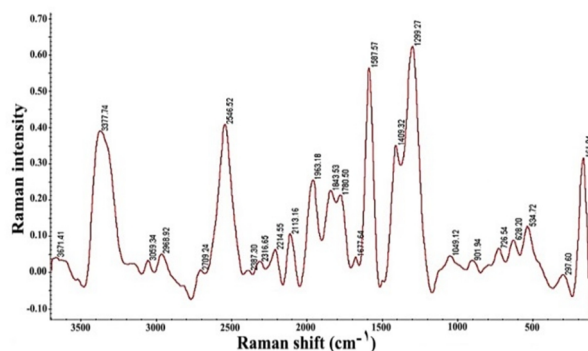


Fig. 4. Raman spectrum of alumina nanofiber
شکل ۴- طیف رامان از آلومینای نانولیفی

۳-۲- اثر pH

pH محلول یک پارامتر مهم است که در فرایند جذب بسیار تأثیرگذار است. pH های محلول هم بر روی محلول آبی و هم بر روی سایت های پیوندی سطح جاذب اثر می گذارد (Shekarabi et al., 2017).

اثر pH محلول بر روی جذب سطحی نیکل بر روی آلومینای نانوفایبر در مقدار مختلف در گستره ۲ تا ۱۱ بررسی شد. شرایط در این آزمایش به گونه ای بود که محلول حاوی جاذب به مدت ۴ ساعت هم زده شده، غلظت فلز ۵ میلی گرم در لیتر، حجم محلول ۵۰ میلی لیتر و مقدار جاذب ۰/۱ گرم بوده و آزمایش در شرایط بسته انجام شد. شکل ۵ نتایج اثر pH محلول روی بازده حذف نیکل را بیان می کند. برای حذف نیکل pH برابر ۸ به عنوان بهینه به دست آمد. پژوهش ها با سیستم جذب بسته نشان داد که این جاذب انتخاب مناسبی برای حذف نیکل در pH برابر ۸ بوده است. در pH برابر ۸ به دلیل غالب بودن جاذبه الکترواستاتیک بین مولکول های نیکل با بار مثبت و مولکول های سطح آلومینا با بار منفی جذب

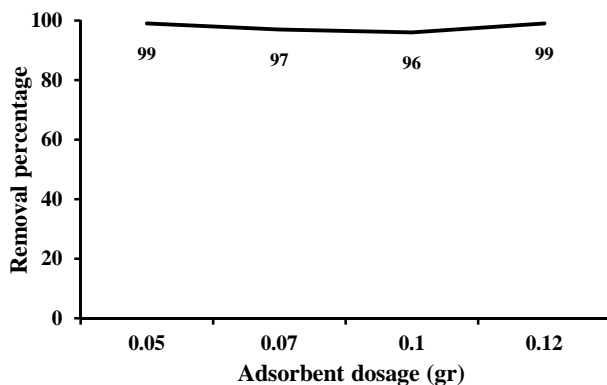


Fig. 7. Removal efficiency of nickel with respect to change in adsorbent mass. Conditions: 50 ml solution of nickel with 5 mg/L concentration, pH=8, contact time 60 min

شکل ۷- درصد حذف نیکل در مقدار مختلف جاذب. شرایط: ۵۰ میلی‌لیتر از نیکل ۵ mg/L، pH برابر ۸، زمان تماس ۶۰ دقیقه

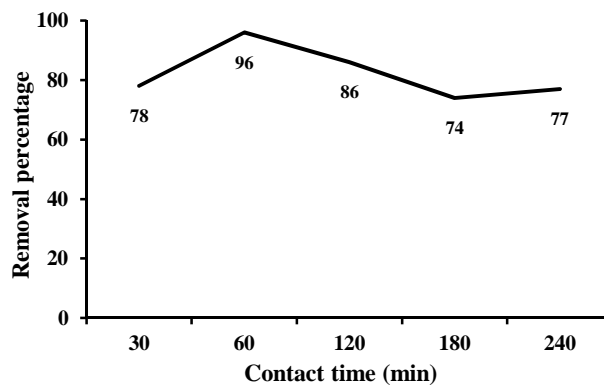


Fig. 6. Removal efficiency of nickel with respect to change in contact time. Conditions: 0.1 gr of alumina nanofiber, 50 ml solution of nickel with 5 mg/L concentration, pH=8

شکل ۶- اثر زمان تماس بر درصد حذف نیکل. شرایط: مقدار جاذب ۰/۱ گرم، ۵۰ میلی‌لیتر از نیکل ۵ mg/L، pH برابر ۸

۳-۴- اثر مقدار جاذب

اثر مقدار جاذب بر روی حذف به وسیله اضافه کردن مقدار مختلف جاذب در گستره ۰/۰۵ تا ۰/۱۲ گرم به داخل یک ارلن شامل ۵۰ میلی‌لیتر محلول فلز نیکل در pH برابر ۸ به صورت آزمایش‌ها با شرایط محیطی بسته بررسی شد. نتایج به دست آمده در شکل ۷ نشان داده شده است و بیانگر این است که اضافه کردن ۰/۰۵ گرم جاذب آلومینای نانولیفی الکترورسی شده در هر ۵۰ میلی‌لیتر محلول نیکل ۵ میلی‌گرم در لیتر منجر به بیشترین بازده جداسازی معادل ۹۹ درصد می‌شود. محلول به مدت ۶۰ دقیقه بر روی شیکر به هم خورده و پس از سانتریفیوژ مقدار نیکل بررسی شد. نتایج حاصل از پارامتر مقدار جاذب نشان می‌دهند که در صورت افزایش مقدار جاذب به بیشتر از ۰/۰۵ گرم، مقدار جذب نیکل به میزان ۰/۱ تا ۰/۱۲ گرم به دلیل افزایش میزان خلل و فرج و نسبت سطح به حجم که امکان قرارگیری مولکول نیکل در آنها را کاهش می‌دهد، کاهش می‌یابد. از طرفی با کاهش مقدار جاذب به میزان ۰/۰۵ گرم نیز مجدداً مقدار جذب نیکل کاهشی حدود ۲ درصد داشت که آن هم به دلیل کمتر شدن میزان خلل و فرج نانوفایبر است (Huang et al., 2018).

۳-۵- اثر حجم محلول

حجم محلول نیز پارامتر دیگری است که می‌تواند در مقدار جذب نیکل توسط آلومینای نانولیفی تأثیرگذار باشد. حجم‌های بررسی

شده ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌لیتر بود. آزمایش‌ها در شرایط محیطی بسته، غلظت نیکل ۵ میلی‌گرم در لیتر و مقدار جاذب بهینه ۰/۰۵ گرم، pH برابر ۸ و زمان تماس بهینه ۶۰ دقیقه انجام شد. شکل ۸ نتایج این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. نتایج پارامتر حجم محلول حاکی از آن است که بهترین حذف نیکل ۲ ظرفیتی در محلول ۵۰ میلی‌لیتر انجام شد که همان ۹۹ درصد بود. در حجم‌های کمتر و بیشتر از این مقدار میزان جذب کاهش پیدا کرده که این کاهش ناچیز بود. این نتایج به آن معناست که در حجم زیاد محلول، به دلیل کم بودن میزان مولکول‌های نیکل نسبت به محلول، امکان تماس کمتری بین فلز و سطح جاذب برقرار بوده و در حجم کمتر نیز میزان فلز نسبت به محلول بیشتر بوده که این موضوع به دلیل نسبت سطح به حجم ثابت جاذب و افزایش میزان مولکول‌های نیکل در محلول جذب به سرعت انجام شده و سپس واجذب اتفاق می‌افتد (Abbas et al., 2016) به عبارت دیگر در حجم کمتر از ۵۰ میلی‌لیتر به دلیل افزایش میزان مولکول‌های نیکل نسبت به محلول و افزایش میزان برخورد با جاذب، جذب سریع انجام شده اما خلل و فرج موجود در سطح نانوفایبر اشباع شده و ظرفیت جذب کافی نبود.

۳-۶- اثر غلظت

تغییر غلظت فلز سنگین مدنظر در فرایند جذب توسط جاذب از دیگر پارامترهای بررسی شده، البته در این سنجش همان طور که بیان شد، محدودیتی در دستگاه جذب اتمی وجود داشت که باعث عدم



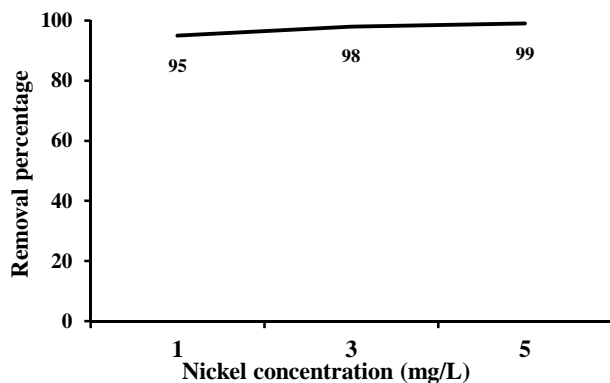


Fig. 9. The effect of nickel concentration on its removal by alumina nanofiber. Conditions: 0.07 gr of alumina nanofiber, 50 ml solution of nickel with 5 mg/L concentration, contact time 60 min, pH=8

شکل ۹- تأثیر میزان غلظت نیکل بر حذف آن توسط آلومینای نانوفایبر. شرایط: ۵۰ میلی لیتر محلول pH برابر ۸، مقدار جاذب ۰/۰۷ گرم و زمان تماس ۶۰ دقیقه

استفاده شد. محلول های به کار رفته همگی تحت شرایط بهینه ساخته شدند. نتایج نشان داد نیتریک اسید ۱ مولار شوینده مناسبی است و می تواند برای بازیابی آلومینای نانولیفی به کار رود. همچنین آزمایش ها نشان داد که مقدار حذف نیکل توسط آلومینای نانولیفی احیا شده چشم گیر نبوده است تا جایی که حذف نیکل در شرایط بهینه با pH برابر ۸، ۰/۱ گرم جاذب و محلول ۵۰ میلی لیتر فلز با غلظت ۵ میلی گرم در لیتر، تنها حدود ۴۰ درصد امکان پذیر است. در رابطه با حجم نیتریک اسید ۵۰ میلی لیتر و ۱۰۰ میلی لیتر استفاده شده در احیای آلومینای نانولیفی نیز مشخص شد. نتایج آزمایش ها حذف فلز نیکل تغییر قابل ملاحظه ای نداشته و هر دو حجم مناسب است.

۳-۸- ایزوترم های جذب

مطالعات تعادلی که مشخص کننده ظرفیت جاذب و نسبت های تعادلی بین ماده جاذب و جذب شونده هستند، توسط ایزوترم های جذب سطحی قابل توصیف هستند که معمولاً شامل نسبت بین مقدار جذب شده و باقیمانده در محلول در حال تعادل و در دمای ثابت است. نخستین و ساده ترین روابط شناخته شده در توصیف معادله جذب سطحی، ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ است (Zhu et al., 2009). مدل های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ معمولاً برای توصیف ایزوترم جذب سطحی ترکیبات حاصل از مایعات بر روی جامدات استفاده می شوند که در این پژوهش از این دو مدل

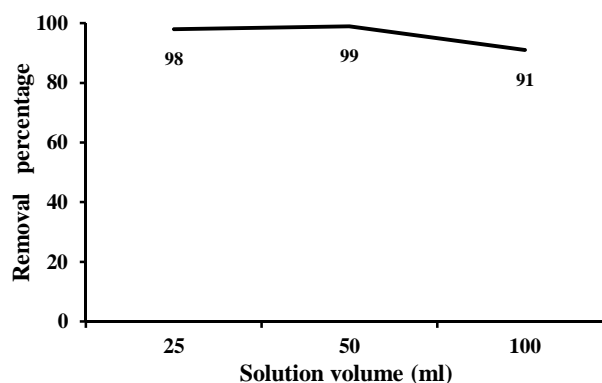


Fig. 8. Removal efficiency of nickel in different volumes of solution. Conditions: 0.07 gr of alumina nanofiber, 50 ml solution of nickel with 5 mg/L concentration, contact time 60 min, pH=8

شکل ۸- درصد حذف نیکل در حجم های متفاوت محلول. شرایط: نیکل ۵ mg/L، مقدار جاذب ۰/۰۷ گرم، pH برابر ۸ و زمان تماس ۶۰ دقیقه

امکان سنجش غلظت بیش از ۵ میلی گرم در لیتر شد. بنابراین غلظت های بررسی شده در گستره ۱ تا ۳ میلی گرم در لیتر هستند. شکل ۹ اثر تغییر غلظت نیکل در مقدار جذب را نشان می دهد. بیشترین مقدار جذب نیکل مربوط به همان غلظت ۵ میلی گرم در لیتر است و غلظت های کمتر از این مقدار، جذب کمتری داشتند. این موضوع به دلیل کم بودن مقدار فلز در محلول و در نتیجه تماس کمتر با جاذب کاملاً منطقی و درست به نظر می رسد. (Berenjian et al., 2018)

۳-۷- واجذب از آلومینای نانولیفی

واجذب یون های فلزی و بازیابی و احیای دوباره جاذب یک مسئله مهم از نظر قابلیت استفاده مجدد از جاذب است. برای بررسی واجذبی نانوالیاف آلومینای الکتروریسی شده پس از جذب نیکل، در ابتدا با آب دوبار تقطیر شسته شده تا فلزات جذب نشده که به ظرف نمونه و جاذب چسبیده اند، حذف شدند. آزمایش های واجذبی با ۵۰ و ۱۰۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۱ مولار برای شستشوی ۰/۵ گرم جاذب انجام شد. پس از واجذب یون فلز نیکل جامد در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت خشک شد و برای اطمینان از خشک شدن آن ۲۴ ساعت نیز در دمای اتاق قرار گرفت. سپس جاذب به دست آمده مجدداً آزمایش شد. جاذب های احیا شده بعد از ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه تماس با محلول ها جمع آوری شدند و برای ارزیابی حذف فلز محلول ها طیف سنجی جذب اتمی برای نیکل



هستند.

در این پژوهش، جذب نیکل توسط آلومینای نانوفایبر، ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ با هدف بررسی رفتار جذب بررسی شد که در شکل ۱۰-a و ۱۰-b، منحنی‌های حاصل از معادله این دو نوع ایزوترم نمایش داده شده است.

جدول ۱ داده‌های حاصل از محاسبات و روش‌های تجربی مربوط به دو مدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ به نمایش درآمده است. از این جدول می‌توان درک کرد که مدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ برای جذب نیکل (II) توسط آلومینای نانوفایبر الکترورسی شده مناسب است.

با توجه به جدول ۱، مقایسه ضرایب هم‌بستگی منحنی‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ نشان می‌دهد ایزوترم لانگمیر نسبت به فروندلیچ مطابقت بیشتری با داده‌های تجربی به دست آمده در این پژوهش دارد. بیشترین مقدار ظرفیت جذب با استفاده از مدل لانگمیر برای فلز نیکل به دست آمد که بیشترین ظرفیت جذب برای نیکل ۳/۷ میلی‌گرم بر گرم بود.

۳-۹- سینتیک جذب

پس از مطالعه سینتیک جذب نیکل توسط آلومینای نانوفایبر که نتایج آن در قالب جدول ۲ به نمایش درآمده، مشخص شد سینتیک جذب فلز نیکل با سینتیک شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم تطابق دارد (شکل ۱۱).

برای بیان کمی جذب فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم استفاده شد. مدل فروندلیچ به ناهمگنی سطوح جاذب می‌پردازد و مدل لانگمیر به در دست بودن سطوح محدودی از ماده برای جذب سطحی اشاره دارد. معادله لانگمیر توسط معادله ۳ بیان می‌شود

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{k_L q_{\max}} \quad (3)$$

که در آن

q_e مقدار میلی‌گرم جذب شده به ازای واحد جرم جذب در شرایط تعادل بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت تعادلی آلاینده بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_{\max} مقدار میلی‌گرم ماده جذب شده مورد نیاز برای ظرفیت تک‌لایه به ازای واحد جرم جاذب بر حسب میلی‌گرم در لیتر و k_L ضریب لانگمیر بر حسب میلی‌گرم بر لیتر که مربوط به انرژی اتصال است می‌باشد.

معادله فروندلیچ توسط معادلات ۴ و ۵ بیان می‌شود

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

که در آن

q_e و C_e مشابه موارد لانگمیر هستند. مقدار k و n ثابت‌های تجربی هستند که به ترتیب با حداکثر ظرفیت پیوند و قدرت پیوند مرتبط

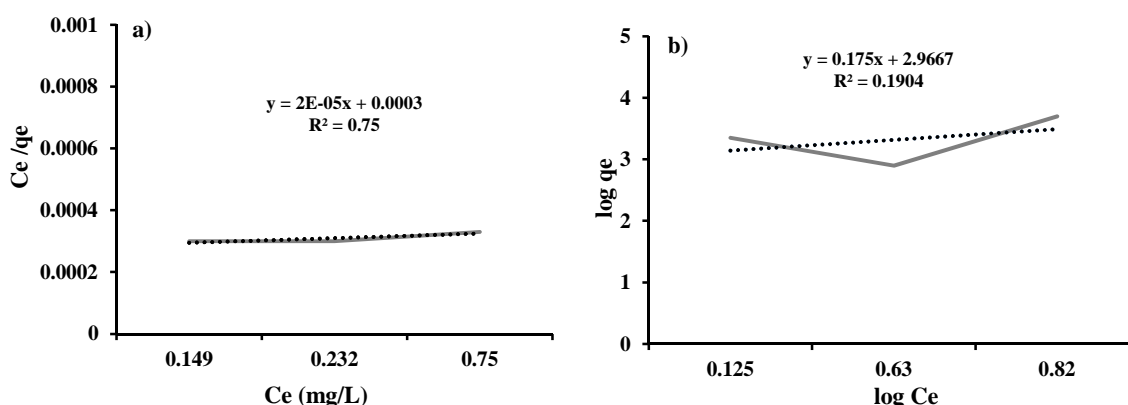


Fig. 10. Langmuir a) and Freundlich b) Isotherm diagram for nickel adsorption by alumina nanofiber (Conditions: 0.05 gr adsorbent, 50 ml solution of nickel with 1 mg/L, 3 mg/L and 5 mg/L concentration, contact time 60 min, pH=8) شکل ۱۰- نمودار ایزوترم جذب لانگمیر (a) و فروندلیچ (b) برای جذب نیکل (شرایط: ۵۰ میلی‌لیتر محلول نیکل با غلظت‌های ۱، ۳ و ۵ mg/L و pH برابر ۸ و مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم)



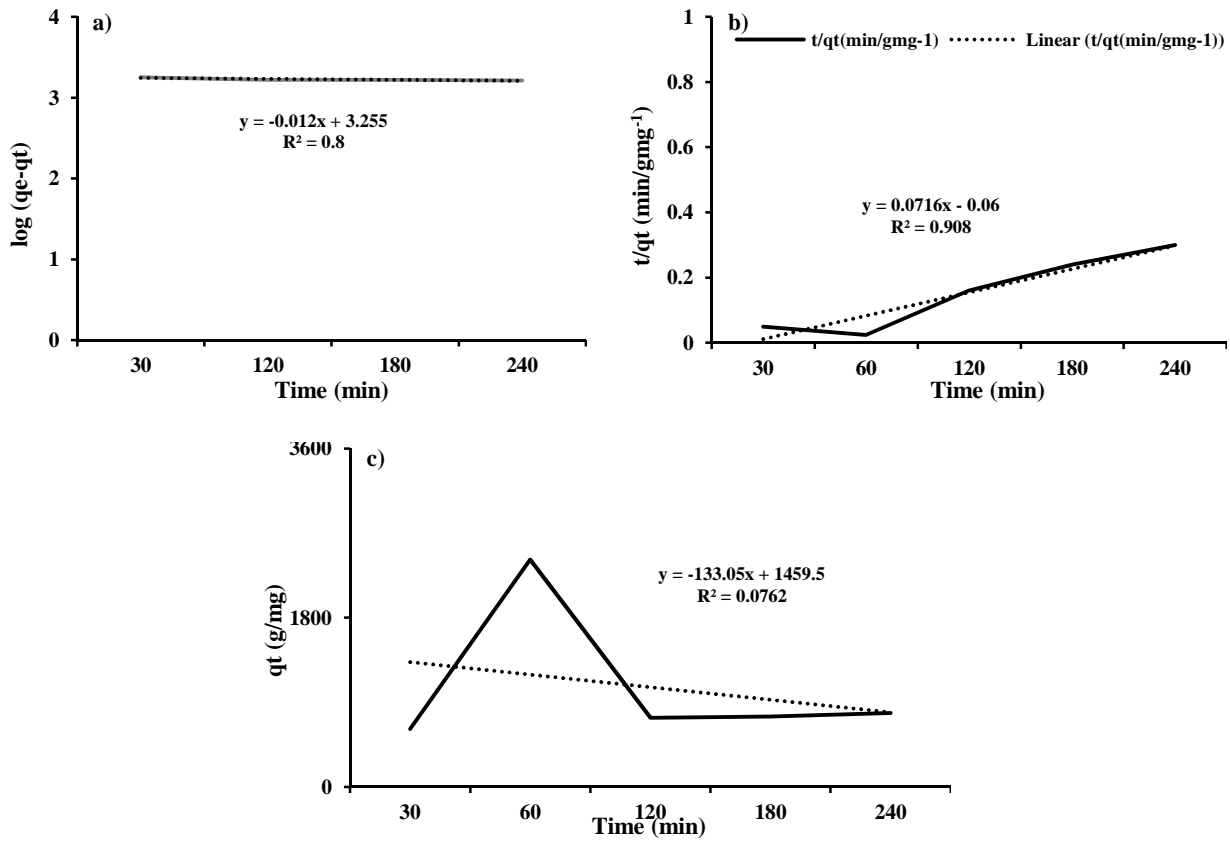


Fig. 11. Pseudo-first-order kinetic a), pseudo-second-order kinetic b) and synthetic model of interparticle penetration c) model for nickel adsorption by alumina nanofiber (Conditions: 0.05 gr adsorbent, 50 ml solution of nickel with 1 mg/L, 3 mg/L and 5 mg/L concentration, contact time 60 min, pH=8)

شکل ۱۱- منحنی مدل سینتیک شبه درجه اول (a)، منحنی مدل سینتیک شبه درجه دوم (b) و منحنی مدل سینتیک نفوذ بین ذره‌ای (c) برای جذب نیکل توسط جاذب آلومینای نانوفایبر (شرایط: ۰/۰۵ گرم جاذب، pH برابر ۸، ۵۰ میلی لیتر محلول فلز با غلظت‌های مختلف ۱ mg/L، ۳ mg/L و ۵ mg/L، مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه).

جدول ۲- داده‌های سینتیکی محاسبه شده در جذب نیکل توسط آلومینای نانولیفی

Table 2. Kinetic model for nickel adsorption by alumina nanofiber

Synthetic model	Parameter	Value
Pseudo-first-order	k_1	0.012
	q_e	24119
	R^2	0.8
Pseudo-second-order	k_2	0.0716
	q_e	2419
	h	0.06
	R^2	0.908
	K_{id}	133.05
Interparticle penetration	C	1459.5
	R^2	0.0762

جدول ۱- نتایج و ثابت‌های ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ در جذب نیکل توسط آلومینای نانولیفی

Table 1. Langmuir and Freundlich isotherm constants for adsorption of nickel onto alumina nanofiber

Isotherm	Parameter	Value
Langmuir	Q_0	0.0003
	k_L	2E-05
	R^2	0.75
Freundlich	n	2.9667
	K_f	0.175
	R^2	0.1904



۴- نتیجه‌گیری

بر همین اساس جاذب آلومینای نانولیفی تولید شده از الکتروریسی و بدون کلسینه می‌تواند به‌عنوان راهکاری نوین و نویدبخش در حذف یون فلز نیکل از آب و محیط زیست استفاده شود.

نتایج حاصل از آزمایش‌ها انجام شده از این پژوهش نشان داد که بهترین شرایط برای جذب و حذف نیکل توسط نانوجاذب الکترولیسی آلومینای نانولیفی در pH برابر ۸، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار نانوجاذب ۰/۰۵ گرم، غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر فلز نیکل و حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر اتقاق افتاده و به مقدار ۹۹ درصد بود. همچنین رفتار جاذب در فرایند جذب با ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ و مدل‌های سینتیک شبه‌درجه اول و دوم تطبیق داشت. همچنین نتایج چرخه جذب و واجذب پتانسیل مناسبی برای کاربرد آلومینای نانوفایبر در حذف نیکل از آب را نشان داد.

۵- قدردانی

نویسنده، مراتب قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران برای فراهم کردن امکانات علمی و آزمایشگاهی و حمایت ستاد توسعه فناوری نانو ریاست جمهوری برای اجرای این پژوهش اعلام می‌کنند.

References

- Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S., Khraisheh, M., et al. 2016. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, 157, 141-161.
- Ahmed, K., Mehedi, Y., Haque, R. & Mondol, P. 2011. Heavy metal concentrations in some macrobenthic fauna of the Sundarbans mangrove forest, south west coast of Bangladesh. *Environmental Monitoring and Assessment*, 177, 505-514.
- Berenjian, A., Maleknia, L., Fard, G. C. & Almasian, A. 2018. Mesoporous carboxylated Mn₂O₃ nanofibers: synthesis, characterization and dye removal property. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 86, 57-72.
- Carnes, M., Buccella, D., Chen, J. Y. C., Ramirez, A. P., Turro, N. J., Nuckolls, C., et al. 2009. A stable tetraalkyl complex of nickel (IV). *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 290-294.
- Farkas, A., Erratico, C. & Vigano, L. 2007. Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po. *Chemosphere*, 68, 761-768.
- Huang, X., Yang, J., Wang, J., Bi, J., Xie, C. & Hao, H. 2018. Design and synthesis of core-shell Fe₃O₄@PTMT composite magnetic microspheres for adsorption of heavy metals from high salinity wastewater. *Chemosphere*, 206, 513-521.
- Kim, J. H., Yoo, S. J., Kwak, D. H., Jung, H. J., Kim, T. Y., Park, K. H., et al. 2014. Characterization and application of electrospun alumina nanofibers. *Nanoscale Research Letters*, 9, 44.
- Mahapatra, A., Mishra, B. & Hota, G. 2013. Studies on electrospun alumina nanofibers for the removal of chromium (VI) and fluoride toxic ions from an aqueous system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 1554-1561.
- Nalbandian, M. J., Zhang, M., Sanchez, J., Nam, J., Cwiertny, D. M. & Myung, N. V. 2017. Mesoporous-alumina/hematite (Al₂O₃/Fe₂O₃) composite nanofibers for heavy metal removal. *Science of Advanced Materials*, 9, 22-29.
- Noordin, M. & Liew, K. Y. 2010. Synthesis of alumina nanofibers and composites. *Nanofibers*, 21, 406-418.
- Onder, S., Dursun, S., Gezgin, S. & Demirbas, A. 2007. Determination of heavy metal pollution in grass and soil of city centre green areas (Konya, Turkey). *Polish Journal of Environmental Studies*, 16(1), 145-154.



- Piri, S., Piri, F., Rajabi, B., Ebrahimi, S., Zamani, A. & Yaftian, M. R. 2015. In situ one -pot electrochemical synthesis of aluminum oxide/polyaniline nanocomposite; characterization and its adsorption properties towards some heavy metal ions. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 62, 1045-1052.
- Sajid, M., Nazal, M. K., Baig, N. & Osman, A. M. 2018. Removal of heavy metals and organic pollutants from water using dendritic polymers based adsorbents: a critical review. *Separation and Purification Technology*, 191, 400-423.
- Sany, S. B. T., Hashim, R., Rezayi, M., Salleh, A., Rahman, M. A., Safari, O., et al. 2014. Human health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons from consumption of blood cockle and exposure to contaminated sediments and water along the Klang Strait, Malaysia. *Marine Pollution Bulletin*, 84, 268-279.
- Shekarabi, H. H., Javid, A., Azar, P. A. & Hasani, A. 2017. Comparison of fast elimination of Cr (VI) by alumina nanofiber and alumina nanoporous. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14, 803-812.
- Wcisło, E., Ioven, D., Kucharski, R. & Szdzuj, J. 2002. Human health risk assessment case study: an abandoned metal smelter site in Poland. *Chemosphere*, 47, 507-515.
- Xia, Z., Baird, L., Zimmerman, N. & Yeager, M. 2017. Heavy metal ion removal by thiol functionalized aluminum oxide hydroxide nanowhiskers. *Applied Surface Science*, 416, 565-573.
- Yuen, F. K. & Hameed, B. 2009. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. *Advances in Colloid and Interface Science*, 149, 19-27.
- Zhu, J., Deng, B., Yang, J. & Gang, D. 2009. Modifying activated carbon with hybrid ligands for enhancing aqueous mercury removal. *Carbon*, 47, 2014-2025.

