

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT HẤP PHỤ CỦA VẬT LIỆU COMPOZIT POLYANILIN – NHÔM OXIT

Bùi Minh Quý^{1*}, Vũ Quang Tùng¹, La Thị Cẩm Vân²

¹Trường Đại học Khoa học – ĐH Thái Nguyên,

²Trường Cao đẳng Kinh tế Kỹ thuật – ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Compozit polyaniline (PANi) – nhôm oxit là vật liệu có nhiều ứng dụng trong thực tế. PANi – nhôm oxit đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp hóa học. Các nghiên cứu đặc trưng cấu trúc vật liệu cho thấy, vật liệu tồn tại ở dạng sợi ngắn và kết đám, kích thước đường kính sợi khoảng 100 nm. Compozit PANi – nhôm oxit có khả năng hấp phụ Pb (II) trong dung dịch nước tại pH = 3, thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 60 phút. Khi nồng độ ban đầu của Pb (II) tăng thì dung lượng hấp phụ tăng, hiệu suất hấp phụ giảm. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình hấp phụ Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevich. Dung lượng hấp phụ cực đại đạt 44,05 mg/g, trong đó dung lượng hấp phụ đơn lớp đạt 32,30 mg/g. Động học hấp phụ tuân theo mô hình giả động học hấp phụ bậc 2 với năng lượng hoạt động hóa quá trình hấp phụ bằng 13,17 kJ/mol. Do vậy đây là quá trình hấp phụ vật lý.

Từ khóa: Polyanilin – nhôm oxit; hấp phụ Pb (II); mô hình hấp phụ đẳng nhiệt; động học hấp phụ; Freundlich; Langmuir; Dubinin – Radushkevich; Giả động học bậc 1; giả động học bậc 2.

Ngày nhận bài: 10/3/2020; Ngày hoàn thiện: 27/4/2020; Ngày đăng: 04/5/2020

SYNTHESIS AND STUDY ADSORPTION CHARACTERS OF ALUMINIUM OXIDE – POLYANILINE COMPOSITE MATERIAL

Bui Minh Quy^{1*}, Vu Quang Tung¹, La Thi Cam Van²

¹TNU - University of Sciences,

²TNU - College of Economics and Techniques

ABSTRACT

Aluminium oxide – polyaniline composite material has many applications in fact. This material was successfully synthesized by chemical method. The studies of material structure characteristics shows that the Al₂O₃ - PANi existed in the short fibers form and clusters with the diameter about 100 nm. Al₂O₃ - PANi composite has the ability to adsorb Pb (II) in aqueous solution at pH of 3.0, the equilibrium contact time of 60 minutes. When the initial concentration of Pb (II) increases, the adsorption capacity increases and the adsorption efficiency decreases. The adsorption isotherm fitted well to three models: Langmuir, Freundlich and Dubinin - Radushkevich models. The maximum adsorption capacity was 44.05 mg/g, in which the single-layer adsorption capacity was 32.30 mg/g. The adsorption kinetic followed the pseudo-second-order kinetic model with activation energy of adsorption equal 13.17 kJ/mol. So that was physical adsorption process.

Keywords: Aluminium oxide – polyaniline; Pb (II) adsorption; adsorption isotherm; kinetic adsorption; Freundlich, Langmuir; Dubinin – Radushkevich; the pseudo-second-order; the pseudo – first – order.

Received: 10/3/2020; Revised: 27/4/2020; Published: 04/5/2020

* Corresponding author. Email: bminhquy09@gmail.com

1. Mở đầu

Nhôm oxit là một hợp chất hóa học của nhôm với oxi, có công thức hóa học là Al_2O_3 . Nhôm oxit đã được nghiên cứu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như công nghiệp gốm sứ, các loại sensor [1], [2], vật liệu chống ăn mòn kim loại [3]-[5], vật liệu y sinh [2], chất xúc tác [6],... Nhờ có cấu trúc tinh thể nhỏ, nên nhôm oxit có bề mặt riêng lớn. Do vậy nhôm oxit còn được biết đến như một chất hấp phụ truyền thống, đặc biệt là đối với các ion kim loại nặng [7], [8]. Nhôm oxit cũng được biến tính với nhiều vật liệu khác nhau nhằm tăng dung lượng hấp phụ và ứng dụng của nó trong thực tế [4], [9], [10]. Một trong những vật liệu được lựa chọn để biến tính với nhôm oxit là polyanilin (PANi), đây là một polyme dẫn dễ tổng hợp lại thân thiện với môi trường [11], [12]. Việc kết hợp giữa polyanilin và nhôm oxit ngoài việc tăng dung lượng hấp phụ còn hướng đến khả năng tái sử dụng vật liệu nhờ những đặc tính riêng của polyanilin [5], [10]-[13]. Tuy nhiên hướng nghiên cứu này ở Việt Nam còn chưa được quan tâm nghiên cứu.

Bài báo này trình bày việc tổng hợp, nghiên cứu những đặc trưng của vật liệu compozit polyanilin – nhôm oxit, từ đó nghiên cứu tính chất của vật liệu thông qua khả năng hấp phụ Pb (II) trên compozit đã tổng hợp trong môi trường nước.

2. Thục nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu compozit PANi – nhôm oxit (PANi - Al_2O_3) được tổng hợp bằng phương pháp hóa học [11], [13]. Phản ứng polyme hóa được tiến hành trong môi trường axit HCl 1M, nhiệt độ từ $0 \div 5$ °C, sử dụng chất oxi hóa là amonipersulfat với tỉ lệ số mol aniline : amonipersulfat là 1:1. Aniline được nhỏ từ từ vào hỗn hợp trên với tỉ lệ số mol nhôm oxit : aniline là 1 : 2. Sau khoảng 10 phút, dung dịch trong cốc bắt đầu xuất hiện màu xanh, đó là thời điểm các polyme hình thành, rồi chuyển sang màu xanh đen. Tiếp tục cho phản ứng tiến

hành trong thời gian 8 giờ ở nhiệt độ từ $0 \div 5$ °C trên máy khuấy từ, để hỗn hợp qua đêm cho quá trình polyme hóa được xảy ra hoàn toàn.

Sản phẩm được lọc trên bom hút chân không và rửa bằng dung dịch acetone : metanol tỉ lệ 1:1 để loại bỏ hết aniline dư. Sấy khô sản phẩm ở nhiệt độ $60^{\circ}C$ trong thời gian 4 giờ, sau đó đưa vào lọ đựng và bảo quản trong bình hút ẩm. Vật liệu đã tổng hợp được nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và khả năng hấp phụ Pb (II) trong nước.

2.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Pb (II) của vật liệu compozit PANi – nhôm oxit

Trong mỗi thí nghiệm, cân chính xác 50,0 mg vật liệu PANi – Al_2O_3 cho vào cốc thủy tinh 200 mL, thể tích dung dịch Pb (II) là 50,0 mL. Hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Pb (II) của PANi – Al_2O_3 trong môi trường nước thông qua nghiên cứu ảnh hưởng của pH, thời gian đạt cân bằng hấp phụ và nồng độ ban đầu của Pb (II). Dung lượng và hiệu suất hấp phụ được xác định theo phương trình (1) và (2).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$H = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

Trong đó: C_0 , C_t : lần lượt là nồng độ dung dịch Pb (II) ban đầu và tại thời điểm t (mg/L); V: thể tích dung dịch Pb (II) được lấy để hấp phụ (L); m: khối lượng chất hấp phụ PANi – Al_2O_3 (g); H: hiệu suất quá trình hấp phụ (%).

2.3. Phương pháp nghiên cứu

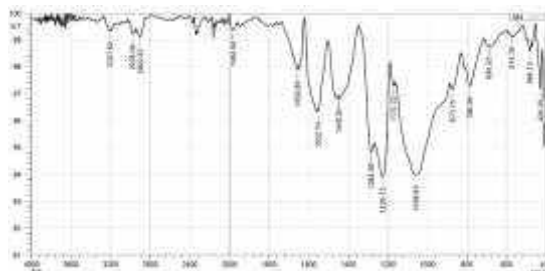
Phổ FT-IR của vật liệu được đo dưới dạng viên ép KBr trên máy FTIR (Shimadzu – Nhật Bản), giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu được phân tích trên hệ D8 ADVANCE (Bruker - Đức) tại Khoa Hóa học – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Hình dạng, kích thước của vật liệu được quan sát qua ảnh hiển vi điện tử quét trên máy FE-SEM (Hitachi S-4800 - Nhật Bản) tại Viện Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Nồng độ Pb (II) trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (Thermo - Anh) tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên.

3. Kết quả và thảo luận

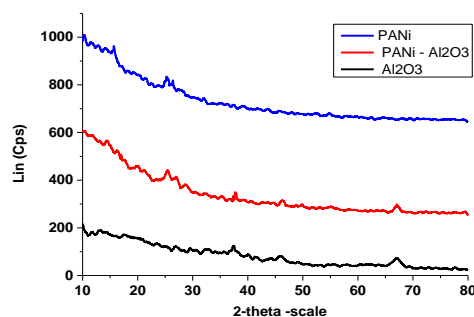
3.1. Đặc trưng cấu trúc vật liệu PANi – nhôm oxit

Trong phổ FT-IR của vật liệu PANi – Al₂O₃ (hình 1), ngoài các pic đặc trưng cho các liên kết của PANi còn xuất hiện các dải hấp thụ nhẹ từ 428 cm⁻¹ đến 690 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết của Al – O trong Al₂O₃ [12]. Chứng tỏ, trong vật liệu có sự tồn tại của Al₂O₃ để tạo vật liệu dạng compozit. Sự tồn tại của Al₂O₃ trong vật liệu đã làm cho vị trí các pic đặc trưng của PANi bị dịch chuyển nhẹ. Cụ thể: Pic tại $\nu = 2904\text{ cm}^{-1}$; 2978 cm^{-1} tương ứng với dao động của nhóm C – H. Pic tại $\nu = 3206\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động liên kết của nhóm amin N – H không bão hòa. Pic tại các vị trí $\nu = 1656\text{ cm}^{-1}$; 1552 cm^{-1} ; 1448 cm^{-1} tương ứng với liên kết liên hợp của C=C. Pic ở các vị trí $\nu = 1226\text{ cm}^{-1}$; 1284 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị của C – N thơm. Pic tại các vị trí $\nu = 787\text{ cm}^{-1}$; 873 cm^{-1} tương ứng với dao động biến dạng của C – H [5], [10]. Điều này chứng tỏ, vật liệu PANi – Al₂O₃ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp hóa học.

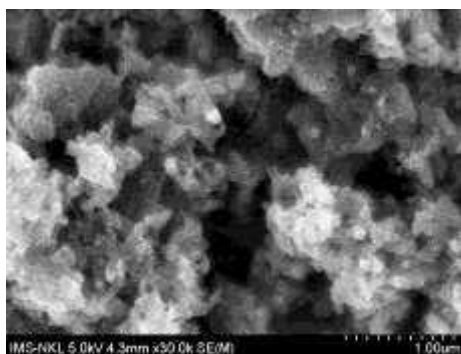


Hình 1. Phổ FT-IR của vật liệu PANi – Al₂O₃

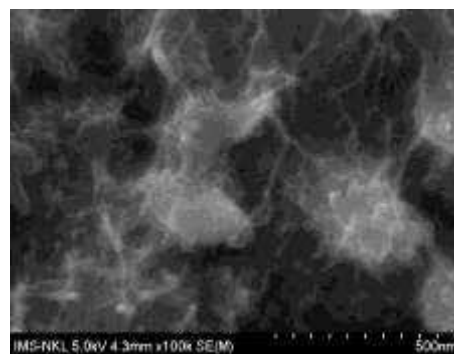
Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu PANi, Al₂O₃ và PANi – Al₂O₃ (hình 2) cho thấy, trên giản đồ nhiễu xạ tia X của PANi – Al₂O₃ ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của PANi tại vị trí 2θ bằng 15°; 25,80°; 27,01°, còn có sự xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho Al₂O₃ tại các vị trí 2θ bằng 37,55°; 46,03°; 66,99° [4],[5],[7].



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của Al₂O₃, PANi và PANi – Al₂O₃



(a)



(b)

Hình 3. Ảnh SEM của PANi – Al₂O₃

Kết quả phân tích ảnh SEM của PANi – Al₂O₃ (hình 3) cho thấy, vật liệu tồn tại ở dạng sợi ngắn, kết đám và xốp. Trên bề mặt vật liệu còn có những chỗ sáng có thể là do sự tồn tại của Al₂O₃. Những sợi PANi – Al₂O₃ có đường kính khoảng 100 nm.

3.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

Để nghiên cứu ảnh hưởng của pH quá trình hấp phụ Pb (II) trên PANi – Al₂O₃, tiến hành các thí nghiệm tại nồng độ ban đầu của Pb (II) là 16,75 mg/L, thời gian hấp phụ là 120 phút, thay đổi các giá trị pH từ 1 ÷ 6. Kết quả trong bảng 1 cho thấy: Khi pH tăng từ 1 đến 3, hiệu suất hấp phụ Pb (II) tăng từ 39,55% lên 73,01%, dung lượng hấp phụ tăng từ 6,63 mg/g đến 12,23 mg/g; khi pH tiếp tục tăng lên 6, hiệu suất hấp phụ giảm xuống 52,59%, dung lượng hấp phụ giảm còn 8,81 mg/g. Tại pH = 3, hiệu suất hấp phụ đạt giá trị cực đại. Để thuận lợi cho việc khảo sát các yếu tố khác trong nghiên cứu, lựa chọn pH = 3 là giá trị pH tối ưu để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo cho quá trình hấp phụ Pb (II) trên PANi – Al₂O₃.

Bảng 1. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ

pH	C _e (mg/L)	q (mg/g)	H (%)
1	10,12	6,63	39,55
2	9,81	6,94	41,42
3	4,52	12,23	73,01
4	7,75	9,00	53,73
5	7,84	8,91	53,18
6	7,94	8,81	52,59

3.3. Ảnh hưởng của thời gian và động học quá trình hấp phụ

Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian quá trình hấp phụ Pb (II) trên PANi – Al₂O₃ trong khoảng thời gian từ 5 ÷ 120 phút, tại pH = 3, nồng độ ban đầu của Pb (II) là 16,75 mg/L. Kết quả trong bảng 2 cho thấy: Dung lượng và hiệu suất hấp phụ Pb (II) của composit PANi – Al₂O₃ tăng dần theo thời gian. Trong

thời gian khảo sát hấp phụ từ 5 ÷ 120 phút, dung lượng hấp phụ tăng từ 6,63 đến 12,74 mg/g, hiệu suất hấp phụ tăng từ 39,58% đến 76,06%.

Trong khoảng thời gian từ 60 ÷ 120 phút, quá trình hấp phụ Pb (II) gần như đạt đến trạng thái cân bằng, dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng không đáng kể, do vậy t = 60 phút được chọn là thời gian vật liệu đạt cân bằng hấp phụ cho các nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dung lượng hấp phụ Pb (II) của PANi – Al₂O₃

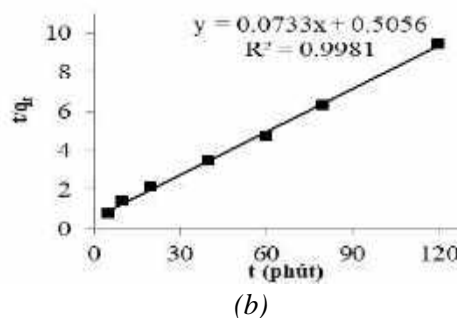
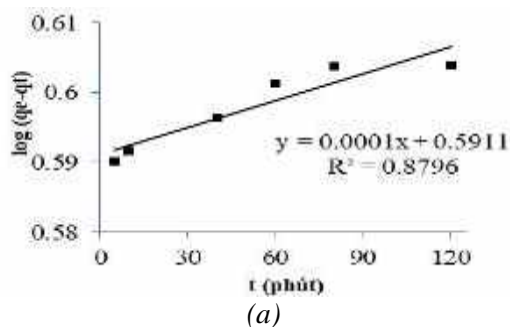
Thời gian (phút)	C _t (mg/L)	q (mg/g)	H (%)
5	10,12	6,63	39,58
10	9,45	7,30	43,58
40	5,12	11,63	69,43
60	4,03	12,72	75,94
80	4,02	12,73	76,00
120	4,01	12,74	76,06

Từ kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ, động học quá trình hấp phụ của Pb (II) trên composit PANi – Al₂O₃ được nghiên cứu theo các phương trình giả động học bậc 1 (3) và phương trình giả động học bậc 2 (4) dạng tuyến tính [13],[14].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Trong đó: q_e, q_t: dung lượng hấp phụ của Pb (II) trên composit PANi – Al₂O₃ tại thời điểm cân bằng và thời điểm t (mg/g); k₁: hằng số tốc độ hấp phụ bậc 1 (1/phút); k₂: hằng số tốc độ hấp phụ bậc 2 (g/(mg.phút)); t: thời gian hấp phụ (phút);



Hình 4. Phương trình giả động học bậc 1 (a) và giả động học bậc 2 (b) dạng tuyến tính

Bảng 3. Các tham số trong mô hình giả động học bậc 1, 2 của Pb (II) trên PANi – Al₂O₃

Mô hình giả động học bậc 1			Mô hình giả động học bậc 2		
q _e (mg/g)	k ₁ (1/phút)	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/(mg.phút))	R ²
3,99	-0,0005	0,881	13,64	0,0106	0,998

Kết quả các phương trình và tính toán các tham số trong 2 mô hình trong hình 4 và bảng 3 cho thấy, hệ số tương quan R² trong mô hình giả động học bậc 2 lớn hơn mô hình giả động học bậc 1; giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng trong mô hình giả động học bậc 2 là 13,64 mg/g sát với giá trị thực nghiệm hơn (q_e = 12,74 mg/g) so với q_e tính theo mô hình giả động học bậc 1 (q_e = 3,99 mg/g). Điều này chứng tỏ, quá trình hấp phụ Pb (II) trên vật liệu PANi – Al₂O₃ phù hợp hơn với mô hình giả động học bậc 2.

Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình động học bậc 2, do vậy có thể xác định được năng lượng hoạt động hóa học của quá trình hấp phụ theo công thức (5) [14]:

$$E_a = RT [\ln (k_2 q_e^2) - \ln k_1] \quad (5)$$

Trong đó: E_a: Năng lượng hoạt động hóa học quá trình hấp phụ (kJ/mol), R: Hằng số khí (8,314 J/mol), T: Nhiệt độ tuyệt đối (K);

Kết quả cho thấy năng lượng hoạt động hóa học quá trình hấp phụ Pb (II) trên composít PANi – Al₂O₃ ở 30 °C bằng 13,17 kJ/mol. Giá trị này nằm trong khoảng từ 5 ÷ 25 kJ/mol, do vậy quá trình hấp phụ Pb (II) trên composít PANi – Al₂O₃ là hấp phụ vật lý [14].

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu Pb (II) và mô hình hấp phụ

Tiến hành nghiên cứu quá trình hấp phụ với nồng độ ban đầu của Pb (II) từ 9,89 ÷ 48,68 mg/L, thời gian hấp phụ t = 60 phút, pH = 3. Kết quả trong bảng 4 cho thấy, khi nồng độ ban đầu của Pb (II) tăng từ 9,89 mg/L đến 48,68 mg/L thì hiệu suất hấp phụ giảm từ 77,46% xuống 60,27%; dung lượng hấp phụ tăng từ 7,66 mg/g đến 29,34 mg/g. Điều này chứng tỏ, khi nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ tăng thì hiệu suất hấp phụ giảm, dung lượng hấp phụ tăng. Kết quả này cùng trùng với các

kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ ban đầu chất bị hấp phụ trong nhiều nghiên cứu [10], [13], [14].

Bảng 4. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu Pb (II) đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ trên PANi – Al₂O₃

STT	C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	q (mg/g)	H (%)
1	9,89	2,23	7,66	77,46
2	16,75	4,03	12,72	75,94
3	19,76	5,25	14,51	73,43
4	30,25	9,5	20,75	68,59
5	39,99	15,13	24,86	62,17
6	48,68	19,34	29,34	60,27

Từ kết quả nghiên cứu về nồng độ ban đầu của Pb (II), tiến hành nghiên cứu mô hình quá trình hấp phụ Pb (II) trên PANi – Al₂O₃ theo các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt dạng tuyến tính Langmuir (6), Freundlich (7) và Dubinin – Radushkevich (8) [7], [14].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{N_F} \log C_e \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln q_{D-R} - \beta \epsilon^2 \quad (8)$$

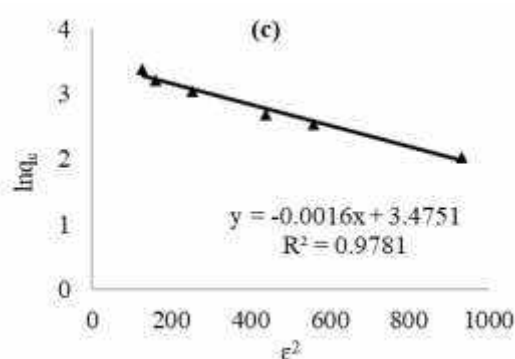
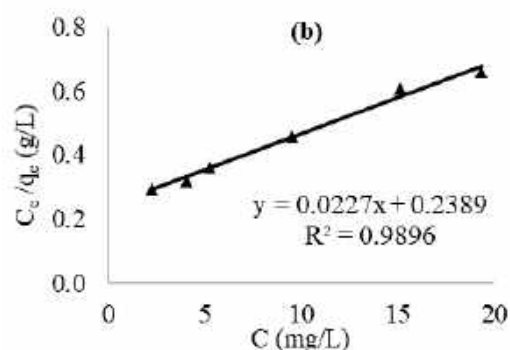
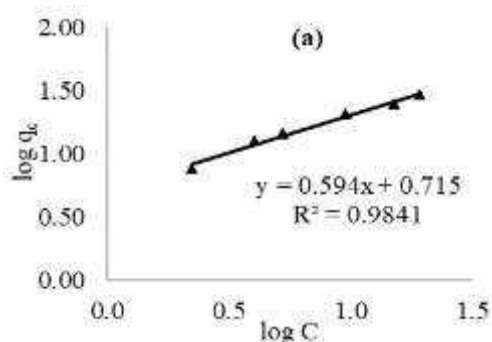
Trong đó: q_m: dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); K_L: hệ số Langmuir (L/mg); K_F: hệ số Freundlich (mg/g); q_{D-R}: dung lượng hấp phụ đơn lớp (mg/g); β: hằng số biểu thị năng lượng hấp phụ trung bình (g/J²); ε: thế năng Polanyi của bề mặt chất hấp phụ (J/g²), ε = RTln(1 + 1/C_e) [14].

Kết quả xử lý theo các mô hình hấp phụ cho thấy: các hệ số tương quan giữa kết quả thực nghiệm và mô hình R² của quá trình hấp phụ Pb (II) trên PANi – Al₂O₃ đều rất cao (R² > 0,97). Điều này chứng tỏ, quá trình hấp phụ Pb (II) tuân theo cả 3 mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Dubinin – Radushkevich. Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo

Langmuir của Pb (II) trên PANi – Al₂O₃ là 44,05 mg/g. Theo mô hình Dubinin – Radushkevich, dung lượng hấp phụ đơn lớp của vật liệu khá cao ($q_{DR} = 32,30$ mg/g) bằng 73,32% tổng lượng hấp phụ của vật liệu. Từ kết quả này có thể nhận thấy, quá trình hấp phụ Pb (II) trong dung dịch nước chủ yếu xảy ra ở lớp đầu tiên của vật liệu hấp phụ PANi – Al₂O₃.

Mặt khác, từ hệ số Langmuir đã xác định giá trị R_L theo phương trình (9) nằm trong khoảng từ 0,002 ÷ 0,010; giá trị hệ số Freundlich $K_F = 5,188$ đều là các giá trị nằm trong khoảng thuận lợi cho quá trình hấp phụ [14].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (9)$$



Hình 5. Các mô hình hấp phụ Langmuir (a), Freundlich (b) và Dubinin – Radushkevich (c) quá trình hấp phụ Pb (II) trên PANi – Al₂O₃

Bảng 5. Các tham số trong mô hình hấp phụ

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich			Mô hình Dubinin - Radushkevich		
q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F (mg/g)	R^2	q_{D-R} (mg.g)	β (g ² /J ²)	R^2
44,05	10,52	0,9896	1,68	5,188	0,9841	32,30	0,0016	0,9781

4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu compozit PANi – Al₂O₃ bằng phương pháp hóa học. Cấu trúc của vật liệu đã được chứng minh bằng phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR), nhiễu xạ tia X (XRD) và hiển vi điện tử quét (SEM). Vật liệu compozit PANi – Al₂O₃ tồn tại ở dạng sợi ngắn, có đường kính sợi khoảng 100 nm. Vật liệu compozit PANi – Al₂O₃ có khả năng hấp phụ Pb (II) trong môi trường nước. Quá trình hấp phụ Pb (II) trên PANi – Al₂O₃ đạt kết quả tối ưu tại pH = 3, thời gian đạt cân bằng hấp phụ là t = 60 phút, dung lượng hấp phụ tăng khi nồng độ ban đầu của

Pb (II) tăng. Quá trình hấp phụ Pb (II) trên compozit PANi – Al₂O₃ phù hợp với mô hình động học bậc 2, đây là quá trình hấp phụ vật lý với năng lượng hoạt động quá trình hấp phụ bằng 13,17 kJ/mol. Sự hấp phụ Pb (II) trên compozit PANi – Al₂O₃ tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Dubinin - Radushkevich. Dung lượng hấp phụ cực đại của Pb (II) trên PANi – Al₂O₃ tính theo phương trình Langmuir là 44,05 mg/g, trong đó dung lượng hấp phụ đơn lớp của vật liệu tính theo mô hình Dubinin – Radushkevich là 32,30 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1]. M. Nazari, S. Kashanian, P. Moradipour, and N. Maleki, "A novel fabrication of sensor using ZnO-Al₂O₃ ceramic nanofibers to simultaneously detect catechol and hydroquinone," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 812, pp. 122-131, Mar. 2018.
- [2]. Y. Tang et al., "ZnO-Al₂O₃ nanocomposite as a sensitive layer for high performance surface acoustic wave H₂S gas sensor with enhanced elastic loading effect," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 304, p. 127395, Feb. 2020.
- [3]. B. Szczygieł and M. Kołodziej, "Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 20, pp. 4188-4195, Jul. 2005.
- [4]. A. A. Ahmed Al-Dulaimi, S. Hashim, and M. I. Khan, "Corrosion protection of carbon steel using polyaniline composite with aluminium oxide," *Pertanika J. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 2, pp. 329-337, 2011.
- [5]. P. K. Selvaraj, S. Sivakumar, and S. Selvaraj, "Impervious nature of Al₂O₃-PANi composite against corrosion on mild steel in strong acidic environment," *Orient. J. Chem.*, vol. 34, no. 4, pp. 1832-1841, 2018.
- [6]. K. Kousi, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, and C. Papadopoulou, "Glycerol steam reforming over modified Ru/Al₂O₃ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 542, pp. 201-211, Jul. 2017.
- [7]. R. Zotov et al., "Influence of the composition, structure, and physical and chemical properties of aluminium-oxide-based sorbents on water adsorption ability," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 1, pp. 1-10, 2018.
- [8]. M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, and Q. Zhang, "Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 211-212, pp. 317-331, 2012.
- [9]. B. Tanhaei, A. Ayati, M. Lahtinen, and M. Sillanpää, "Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption," *Chem. Eng. J.*, vol. 259, pp. 1-10, Jan. 2015.
- [10]. A. Rajendran, "Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Nano Metal and Metal-Oxide Doped with Conducting Polymer Composites by in-Situ Chemical Polymerization," *MOJ Polym. Sci.*, vol. 1, no. 6, pp. 4-7, 2017.
- [11]. A. E. Sanches, M. S. Souza, L. P. A. Carvalho, G. Trovati, E. G. R. Fernandes, and Y. P. Mascarenhas, "The use of Le Bail Method to Analyze the semicrystalline Pattern of a Nanocomposite based on Polyaniline Emeraldine-Salt form base and a -Al₂O₃," *Int. J. Mater. Res.*, vol. 106, pp. 1-8, 2015.
- [12]. S. Piri, F. Piri, B. Rajabi, S. Ebrahimi, A. Zamani, and M. R. Yaftian, "In situ One-pot Electrochemical Synthesis of Aluminum Oxide/ polyaniline Nanocomposite; Characterization and Its Adsorption Properties towards Some Heavy Metal Ions," *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 62, no. 11, pp. 1045-1052, 2015.
- [13]. N. P. Raval, P. U. Shah, and N. K. Shah, "Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review," *Journal of Environmental Management*, vol. 179, pp. 1-20, 2016
- [14]. O. I. El-Shafey, N. A. Fathy, and T. A. El-Nabarawy, "Sorption of ammonium ions onto natural and modified Egyptian kaolinites: Kinetic and equilibrium studies," *Adv. Phys. Chem.*, vol. 2014, no. 11, pp. 1-12, 2014.