

## استفاده از نانوکامپوزیت $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ برای حذف رنگ متیل نارنجی از محلول آبی

علی اکبر دهنوخلجی

دانشیار، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران، صندوق پستی: ۱۵۵

### چکیده

نانوکامپوزیت  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  توسط روش تخریب گرمایی مخلوطی از مس ( $\text{II}$ ) استات تک آبه و پلی(وینیل الکل) و به کمک روش‌های طیف‌سنجی تبدیل فوری زیر قرمز ( $\text{FT-IR}$ )، پراش پرتو ایکس ( $\text{XRD}$ ) و میکروسکوپ الکترونی عبوری ( $\text{TEM}$ ) شناسایی شدند. پیک‌های ظاهر شده در طیف  $\text{FT-IR}$ ، و همچنین در الگوی  $\text{XRD}$  سنتز نانوکامپوزیت  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  را تایید می‌کنند. تصویر  $\text{TEM}$  نشان می‌دهد که نانوذرات کلوخه‌ای می‌باشند. نانوکامپوزیت  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  به‌عنوان یک جاذب جدید برای حذف رنگ متیل نارنجی از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حذف رنگ نشان می‌دهند که غلظت اولیه رنگ تاثیری بر بازده حذف ندارد، و بازده حذف رنگ در محدوده ۹۷ درصد ثابت باقی می‌ماند. اما با افزایش  $\text{pH}$  از ۲ تا ۸ مقدار حذف رنگ زیاد می‌شود، که بیشترین بازده در  $\text{pH}$  برابر ۸ به‌دست آمد. پس از آن با افزایش  $\text{pH}$  و رسیدن به ۱۲ حذف رنگ به حدود ۱۱ درصد کاهش پیدا می‌کند. همچنین با افزایش مقدار جاذب از ۵ به ۲۰ میلی‌گرم و افزایش مدت زمان تماس از ۵ به ۳۰ دقیقه کارایی جذب رنگ به حدود ۹۹٫۵ درصد افزایش پیدا کرده است.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:  
تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۱۸  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۴/۲۰  
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۱/۳۰  
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹  
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.1.5.7

### واژه‌های کلیدی:

نانوکامپوزیت  
 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$   
تخریب گرمایی  
جاذب  
حذف  
متیل نارنجی

## Use of CuO/Cu<sub>2</sub>O Nanocomposite to Removal of Methyl Orange Dye from Aqueous Solution

Aliakbar Dehno Khalaji

Faculty of Science, Golestan University, P.O. Box: 155, Gorgan, Iran

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 07-01-2021

Accepted: 11-07-2021

Available online: 19-04-2022

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.1.5.7

### Keywords:

Nanocomposite

CuO/Cu<sub>2</sub>O

Thermal decomposition

Adsorbent

Adsorption

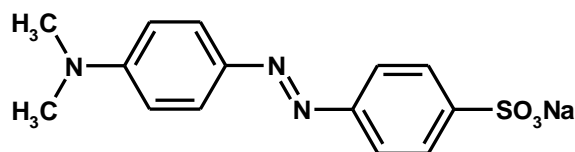
Methyl orange

### ABSTRACT

Thermal decomposition of copper (II) acetate monohydrate and polyvinyl alcohol results in CuO/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite synthesis. It was characterized by FT-IR, XRD, and TEM techniques. The peaks appeared in the FT-IR spectrum and the XRD pattern, confirming the CuO/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite preparation. The TEM image shows that the particles are agglomerated. The CuO/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite was used as a new adsorbent to remove methyl orange dye from the aqueous solution. The results of the dye removal study show that initial dye concentration has no effect on the removal percentage, and the dye removal percentage was constant at about 97%. However, dye removal increased with an increase in pH from 2 to 8, with the highest yield occurring at pH equal to 8. After increasing the pH and reaching 12, the removal percentage has been reduced. The dye removal efficiency increases to 99.5% by increasing the amount of adsorbent from 5 to 20 mg and by increasing the contact time from 5 to 30 minutes.

## ۱- مقدمه

در سالیان اخیر، استفاده از رنگ‌های مختلف در صنایع و ورود آن‌ها به محیط زیست، مشکلات زیادی را برای انسان‌ها، حیوانات و گیاهان بوجود آورده است. بنابراین تجزیه و یا حذف رنگ‌ها از محیط زیست امری مهم و حیاتی به‌شمار می‌رود [۱، ۲]. وجود رنگ‌ها در محیط زیست می‌تواند به‌دلیل ورود پساب کارخانه‌های نساجی، کاغذ، چوب، آرایشی و بهداشتی، صنایع غذایی و غیره صورت بگیرد. در این بین، پساب صنایع نساجی دارای بیشترین مقدار آلودگی رنگ می‌باشند. مطالعات نشان می‌دهد که حدود ۱۵-۱۰ درصد رنگ مصرفی این صنایع در پساب آن‌ها یافت می‌شود [۳]. عمده رنگ‌های مورد استفاده، ترکیبات آزویی (دارای گروه -N=N-) می‌باشند که این رنگ‌ها دارای یک یا چند حلقه آروماتیک نیز هستند [۱، ۲]. چنین رنگ‌هایی به‌دلیل پایداری زیاد، در مقابل تجزیه شدن مقاوم بوده و علاوه بر آن سمیت بالایی نیز از خود نشان می‌دهند. بنابراین اگر پساب کارخانه‌ای دارای چنین رنگ‌هایی باشد باید قبل از ورود به محیط زیست تصفیه شود [۳]. در غیر این صورت می‌تواند صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست (انسان‌ها، حیوانات، گیاهان و موجودات زنده دیگر) وارد کند. این رنگ‌ها تحت شرایط مناسب (روده انسان) می‌توانند به آمین‌های آروماتیک تبدیل شوند که می‌توانند باعث ایجاد سردرد در بزرگسالان و حواس‌پرتی در کودکان شوند. همچنین ممکن است سبب بروز سرطان مثانه در انسان نیز شوند. رنگ متیل نارنجی (شکل ۱) آنیونی بوده و جزو رنگ‌های آزو محسوب می‌شود. عمده‌ترین مصرف این رنگ در صنایع نساجی است. این رنگ سمیت زیادی داشته و در مقابل نور و شستشو بسیار مقاوم و پایدار می‌باشد. این رنگ به‌دلیل داشتن گروه‌های کوئوردینه شونده و  $\text{SO}_3^-$  و  $\text{N}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$  به راحتی به یون‌های فلزی متصل شده و کمپلکس‌های پایداری را تشکیل می‌دهد. کمپلکس‌های تشکیل شده توسط فرآیندهای تصفیه‌ای معمول مانند استفاده از صافی‌های غشایی، روش تبادل یونی، انعقاد و لخته‌سازی و اکسیدشدن از محیط آبی حذف نمی‌شوند.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگ متیل نارنجی.

Figure 1: Chemical structure of methyl orange dye.

از بین روش‌های شیمیایی، فیزیکی و زیستی برای حذف رنگ‌های مختلف، روش جذب فیزیکی مناسب‌ترین است [۳]. فرآیند جذب سطحی توسط جاذب‌های مختلف یکی از معمول‌ترین و کارآمدترین روش‌ها برای حذف آلودگی ناشی از رنگ‌ها از پساب‌های صنعتی به‌شمار می‌رود [۱۴-۴]. تاکنون از جاذب‌های مختلفی برای حذف و یا تخریب کاتالیزوری نوری رنگ متیل نارنجی استفاده شده است [۱۵-۱۸]. برای مثال سبحان اردکانی و زندی پاک از نانوفوریت نیکل ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) جهت حذف رنگ متیل نارنجی از محیط آبی استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که با افزایش زمان تماس تا ۲۰ دقیقه و استفاده از ۰٫۰۴ گرم جاذب نانوفوریت، بازده حذف متیل نارنجی بیشترین مقدار است [۱۹]. حبیب‌ا و همکارانش [۱۵] در سال ۲۰۱۸ حذف متیل نارنجی را به کمک کامپوزیت سه جزئی کیتوسان/پلی‌وینیل الکل/ژئولیت مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که بیشترین مقدار حذف رنگ متیل نارنجی در مدت زمان ۶ دقیقه انجام می‌شود. در شرایط بهینه، مقدار حذف ۱۵۳ میلی‌گرم رنگ بر گرم جاذب می‌باشد. هالدوراج و شیم [۳] از کامپوزیت کیتوسان/MgO سنتزی برای حذف رنگ متیل نارنجی استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که بهترین شرایط حذف رنگ استفاده از ۰٫۵ گرم جاذب، pH برابر با ۸ و مدت زمان ۵ دقیقه است. لذا مشاهده می‌شود که برای حذف رنگ‌های مختلف از محلول‌های آبی، کارآمدترین روش استفاده از روش جذب سطحی است [۲۰-۲۲]. از مزیت‌های جذب سطحی می‌توان به بازایی مجدد جاذب، سادگی روش و طراحی آن اشاره کرد. از نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  [۲۳] و نانوکامپوزیت‌های حاوی اکسید گرافن [۲۴] نیز برای حذف رنگ‌ها استفاده شده است. احمدیان و همکارانش [۲۵] از چارچوب آل‌فلزی حاوی تیتانیوم به‌عنوان کاتالیزور در حضور نور UV برای تخریب و حذف ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹۹ استفاده کرده و بازده حذف بیش از ۹۰ درصد را گزارش کردند.

مس اکسید (CuO) نیمه‌هادی نوع p بوده و دارای گپ انرژی پایینی (۱٫۲ eV) است. از این رو به‌عنوان یک کاتالیزور نوری و جاذبی خوب برای حذف آلودگی ناشی از رنگ‌های مختلف از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۶، ۲۷]. ساهو و همکارانش [۲۸] از نانوذرات مس اکسید برای تخریب و حذف متیل آبی و متیل نارنجی استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که تخریب متیل آبی و متیل نارنجی به ترتیب در زمان ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه کامل شده است. همچنین نانوذرات مس اکسید در مدت زمان ۵ دقیقه، احیای کامل ۴-نیتروافنل به ۴-آمینوافنل را انجام دادند. راتول و همکارانش [۲۹] از نانوصفحات مس اکسید برای جذب یون  $\text{Pb}^{2+}$  استفاده کردند. نانوکامپوزیت CuO/Cu<sub>2</sub>O به‌دلیل داشتن خواص و کاربردهای متنوعی مانند تشخیص فتوالکتروشیمی L-سیستئین، حسگر گلوکز و CO، مورد توجه گروه‌های زیادی قرار گرفته است

آزمایشگاه انجام شده‌اند. ابتدا یک لیتر محلول ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگ متیل نارنجی تهیه شد. سپس ۲۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ به ارلن‌های جداگانه منتقل شد و به کمک افزودن محلول ۰٫۱ مولار HCl و یا NaOH مقدار pH آنها در مقادیر ۲، ۴، ۶، ۷، ۸ و ۱۰ تنظیم گردید. سپس به هر یک از ارلن‌ها ۱۰ میلی‌گرم جاذب اضافه شد و به مدت ۶۰ دقیقه هم زده شدند. بعد از آن هر یک از محلول‌ها را سانتریفیوژ و جاذب آن جدا شد. سپس جاذب هر محلول به کمک UV در طول موج ۴۶۹ نانومتر ثبت شد. مقدار pH=۸ به‌عنوان بهترین pH برای ادامه کار انتخاب شد. در ادامه محلول‌های دیگری با غلظت‌های ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر متیل نارنجی تهیه شدند. جاذب هر یک از این محلول‌ها در pH برابر با ۸، در حضور ۱۰ میلی‌گرم جاذب و مدت زمان ۶۰ دقیقه هم‌زدن در طول موج ۴۶۹ نانومتر ثبت شدند. نتایج نشان داد که تغییر غلظت رنگ تأثیری در جذب آن نداشت. در ادامه به ۳ ارلن ۵۰ میلی‌لیتری، جداگانه مقدار ۲۰ میلی‌لیتر محلول رنگ با غلظت ۴۰ میلی‌گرم منتقل و مقدار pH هر یک برابر ۸ تنظیم شد. به هر ارلن به‌ترتیب مقدار ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم جاذب اضافه شد. ارلن‌ها بر روی یک هم‌زن مغناطیسی با دور ثابت و یکسان در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شدند. پس از آن جاذب به کمک سانتریفیوژ جدا و جاذب هر محلول در طول موج ۴۶۹ نانومتر ثبت شد. پس از انتخاب بهترین مقدار جاذب، با تکرار آزمایش جذب محلول در زمان‌های مختلف (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه) ثبت شد. درصد جذب و ظرفیت جذب در هر مرحله به کمک فرمول‌های زیر محاسبه شدند.

$$R = \{(C_i - C_f) / C_i\} \times 100 \quad (\text{درصد جذب})$$

$$q = \{(C_i - C_f) \times V\} / M \quad (\text{ظرفیت جذب})$$

$C_i$  غلظت اولیه رنگ،  $C_f$  غلظت نهایی رنگ،  $V$  حجم محلول مورد آزمایش و  $M$  جرم جاذب مورد استفاده می‌باشند.

### ۳- نتایج و بحث

با استفاده از تخریب گرمایی حالت جامد مخلوط ۱:۱ وزنی مس(II) استات یک آبه و پلی(وینیل‌الکل)، نانوکامپوزیت CuO/Cu<sub>2</sub>O تهیه شد. در این تحقیق، از مس(II) استات به‌عنوان پیش ماده در تهیه نانوذرات و از پلی(وینیل‌الکل) به‌عنوان عامل فاصله‌انداز بین مولکول‌های پیش‌ماده جهت جلوگیری از چسبیده شدن مولکول‌های آن هنگام سائید شدن در بوته چینی استفاده شده است.

در شکل ۲ طیف ارتعاشی عبوری نانوکامپوزیت سنتری CuO/Cu<sub>2</sub>O نشان داده شده است. وجود سه پیک ظاهر شده در اعداد موجی ۴۸۵، ۵۳۴ و ۵۸۰  $\text{cm}^{-1}$  دلالت بر ارتعاش‌های پیوند Cu-O در اکسیدهای CuO و Cu<sub>2</sub>O دارند [۲۹-۳۴]. علاوه بر این پیک‌ها، یک پیک ضعیف و پهن در عدد موجی ۱۶۲۴  $\text{cm}^{-1}$  ظاهر

[۳۴-۳۰]. سان و همکارانش [۳۵] از نانوکامپوزیت Cu<sub>2</sub>O-Cu/C به‌عنوان کاتالیزور برای تخریب رنگ‌های آلی متیل نارنجی، متیلن آبی و رودامین B استفاده و اثر عوامل pH، زمان واکنش، مقدار جاذب و غلظت آب اکسیژنه را بررسی کردند. لیانگ و همکارانش [۳۶] ساختارهای مختلفی مانند نانوسیم و نانوکره از نانوکامپوزیت CuO/Cu<sub>2</sub>O را به کمک روش شیمیایی تر تهیه و خواص کاتالیزوری و پایداری آن‌ها را نسبت به Cu<sub>2</sub>O بررسی کردند.

لذا با توجه به کاربردهای متنوع کامپوزیت‌های CuO/Cu<sub>2</sub>O در حذف آلودگی‌های مختلف از محیط‌های آبی، در این مقاله، با استفاده از روش ساده و آسان تخریب گرمایی حالت جامد مخلوطی از مس (II) استات یک آبه و پلی(وینیل‌الکل)، نانوکامپوزیت CuO/Cu<sub>2</sub>O سنتز و به کمک روش‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) شناسایی شد. در ادامه بررسی حذف رنگ متیل نارنجی توسط نانوکامپوزیت CuO/Cu<sub>2</sub>O در شرایط مختلف (pH، مقدار جاذب، زمان تماس) مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده شامل مس(II) استات یک آبه، پلی(وینیل‌الکل) و رنگ متیل نارنجی از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. از دستگاه طیف‌سنج تک پرتوی Jasco برای خواندن جذب محلول‌ها در طول موج ۴۶۹ نانومتر استفاده شد. طیف ارتعاشی نانوذرات توسط دستگاه FT-IR Perkin-Elmer با استفاده از قرص KBr گرفته شد. الگوی پراش XRD نانوذرات به کمک دستگاه Empyrean powder diffractometer و با طول موج ۱٫۵۴۱۸ آنگستروم و منبع Cu-Ka ثبت شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی توسط دستگاه electron microscope Philips CM120 با دوربین Olympus Veleta گرفته شد.

### ۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت CuO/Cu<sub>2</sub>O

ابتدا یک گرم نمک مس(II) استات یک آبه و یک گرم پلی(وینیل-الکل) را جداگانه وزن کرده و به یک هاون منتقل شدند. سپس آن‌ها را به مدت ۱۰ دقیقه به هم مخلوط کرده تا به‌صورت پودر یکنواختی درآمدند. در ادامه پودر حاصل در یک کوره الکتریکی با دمای ۶۰۰ درجه به مدت ۳ ساعت قرار گرفت. رسوبات سیاه رنگ حاصل با حداقل آب و اتانل سرد شسته شدند. سپس در یک آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند.

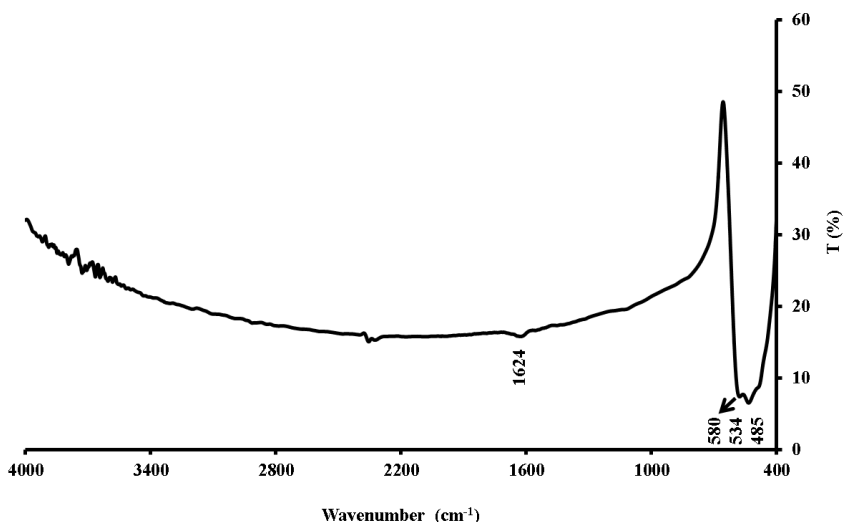
### ۲-۳- بررسی جذب رنگ متیل نارنجی

تمامی آزمایشات مربوط به جذب رنگ در شرایط دمایی و نوری

ظاهر شده‌اند مربوط به ترکیب CuO می‌باشند که به ترتیب با کارت‌های مرجع شماره 05-0667 برای Cu<sub>2</sub>O و شماره 80-1260 برای CuO سازگار می‌باشند [۲۹-۳۴]. در این الگوی پراش، پیک‌های دیگری که نشان‌دهنده وجود ناخالصی باشند، دیده نمی‌شود. شدت بالای پیک‌ها و پهنای کم آن‌ها بلوری شدن خوب و بزرگ بودن اندازه ذرات را تایید می‌کنند. به کمک معادله شرر،  $D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$ ، با استفاده از پهنای نیم ارتفاع شدیدترین پیک مربوط به صفحه بلوری (۱۱۱) ظاهر شده در زاویه ۳۶٫۵ درجه، میانگین اندازه ذرات در حدود ۱۲۵ نانومتر به دست آمد که با میانگین اندازه ذرات نشان داده شده در تصویر TEM (شکل ۴) سازگاری خوبی دارد.

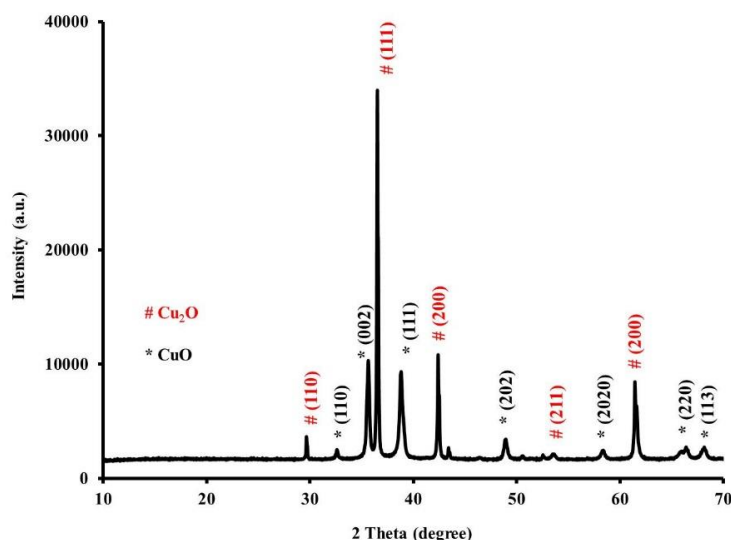
شده است که نشان‌دهنده جذب رطوبت و مولکول‌های آب توسط نانوکامپوزیت سنتزی است [۲۹-۳۴]. در این طیف پیک‌هایی مبنی بر وجود ناخالصی دیده نمی‌شود. بنابراین دمای ۶۰۰ °C برای تهیه نانوکامپوزیت CuO/Cu<sub>2</sub>O مناسب است.

در شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت سنتزی CuO/Cu<sub>2</sub>O نشان داده شده است. پیک‌های ظاهر شده در زوایای ۲θ مختلف، تشکیل نانوکامپوزیت CuO/Cu<sub>2</sub>O را تایید می‌کنند [۲۹-۳۴]. در شکل ۳ پیک‌های نشان داده شده با علامت # که در زوایای ۲۹٫۵، ۳۶٫۵، ۴۲٫۴، ۵۳٫۷، ۶۱٫۴ و ۷۳٫۵ درجه ظاهر شده‌اند مربوط به ترکیب Cu<sub>2</sub>O و پیک‌های نشان داده شده با علامت \* که در زوایای ۲θ ۳۲٫۵، ۳۵٫۴، ۳۸٫۶، ۴۸٫۷، ۵۸٫۵، ۶۱٫۴، ۶۵٫۸ و ۶۸٫۳ درجه



شکل ۲: طیف ارتعاشی FT-IR نانوکامپوزیت CuO/Cu<sub>2</sub>O.

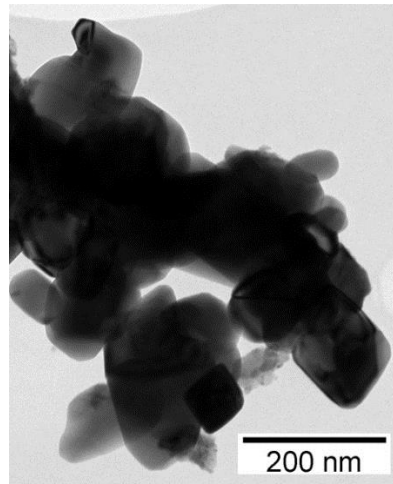
Figure 2: FT-IR spectrum of CuO/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite.



شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت سنتزی CuO/Cu<sub>2</sub>O.

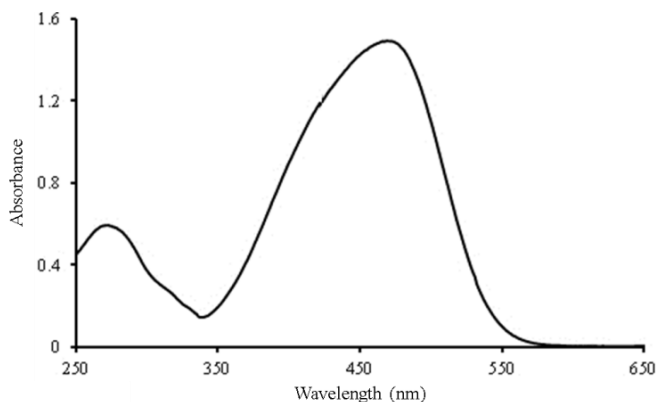
Figure 3: XRD pattern of CuO/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite.

الکترونی  $n \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$  می‌باشند. برای ثبت جذب محلول‌های رنگ پس از تماس با جاذب، از طول موج ۴۶۹ نانومتر به عنوان مبنای مطالعه استفاده شده است. نمودارهای مربوط به تاثیر pH و غلظت اولیه رنگ بر درصد حذف متیل نارنجی هنگام استفاده از ۲۰ میلی‌گرم نانوکامپوزیت به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده‌اند. در شکل ۶ دیده می‌شود که بیشترین مقدار درصد حذف رنگ در pH برابر با ۸ و حدود ۹۸ درصد است. لذا این pH به عنوان مبنای ادامه کار و مطالعه حذف رنگ متیل نارنجی مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۷ نشان می‌دهد که تغییر غلظت رنگ تاثیر زیادی بر مقدار درصد حذف رنگ توسط جاذب بعد از ۶۰ دقیقه در pH برابر با ۸ ندارد. مشابه چنین نتیجه‌ای توسط هولدر و راج و شیم در سال ۲۰۱۴ برای حذف رنگ متیل نارنجی به کمک نانوکامپوزیت کیتوسان/MgO گزارش شده است [۳].



شکل ۴: تصویر TEM نانوکامپوزیت CuO/Cu<sub>2</sub>O

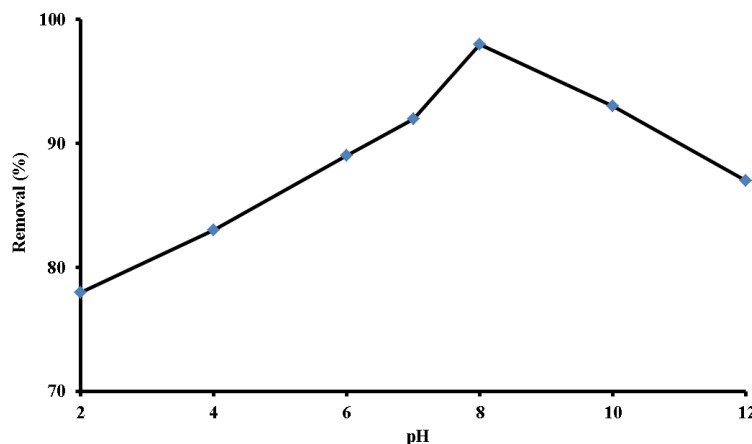
Figure 4: TEM image of CuO/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite



شکل ۵: طیف جذبی رنگ متیل نارنجی.

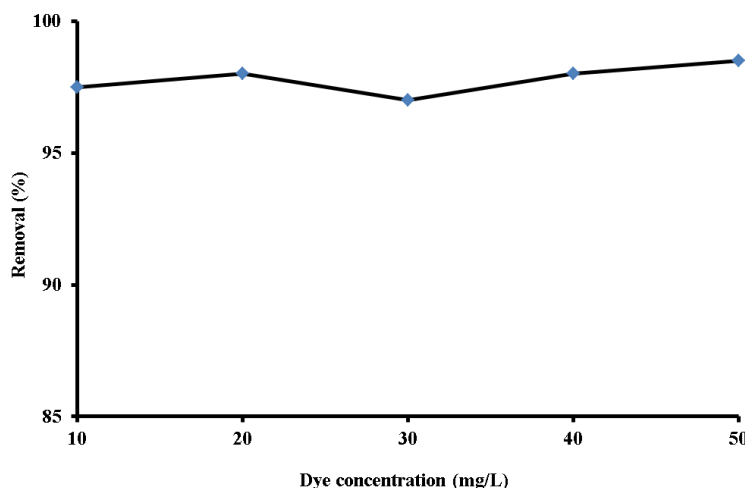
Figure 5: UV-Vis spectrum of methyl orange dye.

در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوکامپوزیت سنتزی CuO/Cu<sub>2</sub>O نشان داده شده است. در این شکل ذراتی مسطح با شکل‌های مکعبی (cube) و صفحه‌ای (disc) و اندازه‌های مختلف کمتر از ۵۰ نانومتر تا ۲۰۰ نانومتر دیده می‌شود. علاوه بر آن کلوخه‌ای شدن ذرات به دلیل فعالیت بالای سطح آنها به‌وضوح در این تصاویر دیده می‌شود. وجود شکل‌ها و اندازه‌های مختلف در این تصویر، وجود هم‌زمان دو اکسید CuO و Cu<sub>2</sub>O برای تشکیل نانوکامپوزیت CuO/Cu<sub>2</sub>O را تایید می‌کنند. با توجه به پهنای بیشتر پیک‌های مربوط به CuO، باید نانوذرات مربوطه کوچک‌تر باشند. در شکل ۵ طیف جذبی محلول متیل نارنجی با غلظت ۴۰ mgL<sup>-1</sup> نشان داده شده است. دو قله جذب در طول موج‌های ۴۶۹ و ۲۷۵ نانومتر دیده می‌شود که به ترتیب برای انتقالات



شکل ۶: تاثیر pH بر جذب رنگ متیل نارنجی توسط جاذب نانوکامپوزیت CuO/Cu<sub>2</sub>O.

Figure 6: Effect of pH solution on the methyl orange adsorption using CuO/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite



شکل ۷: تاثیر غلظت اولیه رنگ متیل نارنجی بر حذف آن توسط جاذب نانوکامپوزیت CuO/Cu<sub>2</sub>O (pH = 8).

Figure 7: Effect of initial concentration on the methyl orange adsorption using CuO/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite (pH of 8).

بیشترین مقدار درصد حذف (۷۱٫۵ درصد)، می توان چنین گفت که در این حالت تمامی گروه های فعال روی سطح نانوکامپوزیت سنتزی به طور کامل و به صورت تک لایه رنگ متیل نارنجی را جذب سطحی کرده اند. لذا به دلیل عدم وجود گروه های فعال سطحی دیگر، حذف رنگ پس از ۳۰ دقیقه هم زدن محلول متوقف شده است. در جدول ۲ اطلاعات مربوط به حذف رنگ متیل نارنجی در حضور ۲۰ میلی گرم جاذب، در دمای اتاق و زمان های مختلف تماس ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می شود مقدار درصد حذف رنگ متیل نارنجی با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۳۰ دقیقه به بیشترین مقدار (۹۸٫۴ درصد) می رسد و پس از آن شیب جذب رنگ تقریباً صفر می شود (شکل ۹). بنابراین بهترین زمان برای حذف رنگ ۳۰ دقیقه و در حضور مقدار ۲۰ میلی گرم جاذب انتخاب شد.

در جدول ۱ اطلاعات مربوط به مقدار جذب، درصد حذف و ظرفیت جذب رنگ متیل نارنجی در حضور مقادیر ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی گرم جاذب در دمای اتاق، pH محلول برابر با ۸ و مدت زمان هم زدن ۳۰ دقیقه ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می شود با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب کاهش و درصد حذف رنگ افزایش (شکل ۸) پیدا کرده است [۱۴]. بیشترین مقدار درصد حذف رنگ برای استفاده ۲۰ میلی گرم جاذب به مقدار ۹۸٫۴ درصد به دست آمده است. بنابراین مقدار ۲۰ میلی گرم جاذب برای مطالعه اثر زمان بر جذب رنگ متیل نارنجی انتخاب شد. جدول ۱ نشان می دهد که مقدار ظرفیت جذب رنگ با افزایش مقدار جاذب کاهش یافته است که به دلیل افزایش گروه های فعال روی جاذب و ثابت ماندن غلظت اولیه رنگ است. در مقادیر کم جاذب و با توجه به

جدول ۱: اطلاعات مربوط به جذب رنگ در حضور مقادیر ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی گرم جاذب (دمای اتاق و مدت زمان ۳۰ دقیقه هم زدن).

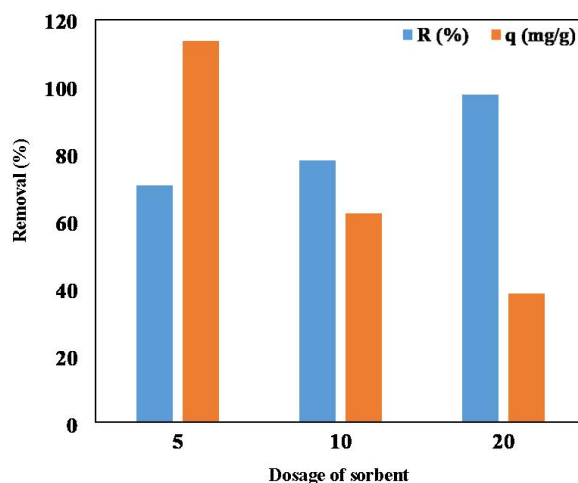
Table 1: Methyl orange adsorption data at the presence of 5, 10, and 20 mg of adsorbent (room temperature and 30 min contact time).

qt (mg/g)	R (%)	MO concentration (mg/L)	$\Delta$ ( $\lambda = 469$ nm)	sorbent dose (mg)
---	---	40	1.492	0
11.4	71.5	11.4	0.425	5
63.12	78.9	8.44	0.315	10
39.36	98.4	0.64	0.024	20

جدول ۲: اطلاعات مربوط به حذف رنگ در حضور مقدار ۲۰ میلی گرم جاذب در دمای اتاق و در زمان‌های مختلف تماس.

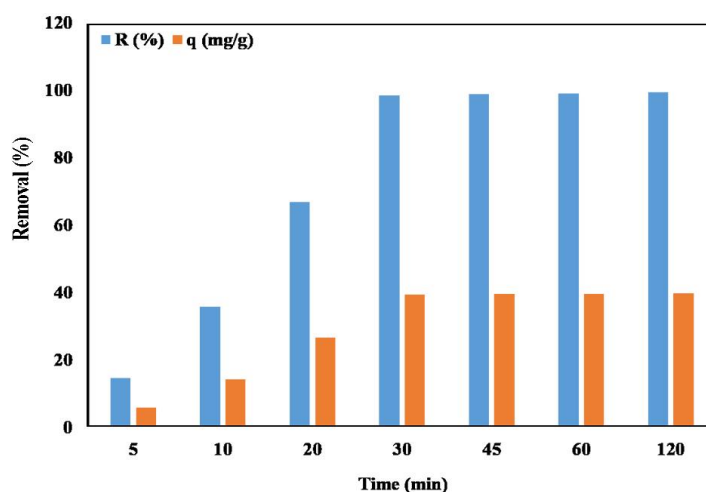
**Table 2:** Methyl orange adsorption data at the presence of 20 mg of adsorbent (room temperature and different contact time).

qt (mg/g)	R (%)	MO concentration (mg/L)	$\Delta$ ( $\lambda = 469$ nm)	Contact time (min)
---	---	40	1.492	0
5.84	14.6	34.16	1.274	5
14.28	35.7	25.72	0.959	10
26.72	66.8	13.28	0.495	20
39.36	99.4	0.64	0.024	30
39.64	99.1	0.36	0.013	60
39.8	99.5	0.2	0.007	120



شکل ۸: تاثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب و درصد حذف رنگ.

**Figure 8:** Effect of sorbent dose on adsorption capacity and removal percentage of dye.



شکل ۹: تاثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب و درصد حذف رنگ متیل نارنجی.

**Figure 9:** Effect of contact time on adsorption capacity and removal percentage of dye.

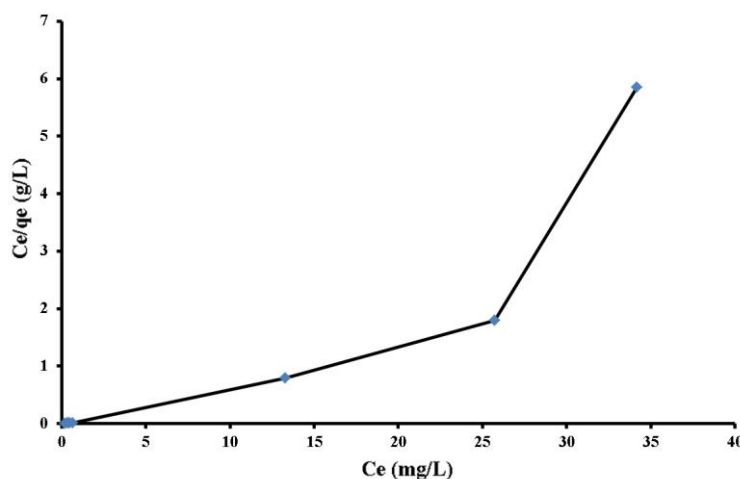


ایزوترم جذب تعادلی رنگ متیل نارنجی بر روی جاذب سنتزی CuO/Cu<sub>2</sub>O مورد مطالعه قرار گرفت که نمودار آن در شکل ۱۰ ارائه شده است. این مدل به بررسی جذب تک لایه برای تعداد محدودی از مکان‌های فعال سطحی جاذب زمانی که غلظت رنگ در محلول و مقدار رنگ جذب شده بر روی جاذب در حال تعادل با یکدیگر قرار دارند، می‌پردازد [۱۹]. در این مدل انرژی همه مکان‌های جذب را ثابت و جاذب را همگن در نظر می‌گیرند [۳۹-۴۱]. با مقایسه این تحقیق و تحقیقی مشابه [۱۹] که از نانوفریت NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> برای حذف رنگ متیل نارنجی استفاده شده است، نتیجه می‌گیریم که زمان رسیدن به حذف کامل رنگ (۹۸،۴ درصد) در این تحقیق حدود ۱۰ دقیقه بیشتر است.

اما مشابه با مقالات گزارش شده در زمینه حذف رنگ‌های مختلف [۳، ۱۹-۱۳]، با افزایش زمان تماس، مقدار حذف رنگ بیشتر شده تا جایی که در زمان معینی تقریباً بازده حذف ثابت شده که در این حالت به نظر می‌رسد تمام سطوح فعال جاذب توسط رنگ اشغال شده است. انتظار می‌رود که با افزایش زمان تماس و مقدار جاذب بازده حذف رنگ بیشتر شود. با افزایش مقدار جاذب، مکان‌های فعال برای جذب سطحی رنگ افزایش می‌یابد، بنابراین مقدار حذف رنگ در زمان‌های یکسان با افزایش مقدار جاذب افزایش پیدا می‌کند. همچنین در غلظت یکسان جاذب استفاده شده باید در ابتدا با سرعت زیادی حذف رنگ را مشاهده کنیم چون مکان‌های فعال روی سطح نانوذرات نسبتاً زیاد است. اما پس از مدت زمان مشخصی که بستگی به ساختار و اندازه نانوذرات دارد، به دلیل جذب شدن رنگ توسط مکان‌های فعال، جاذب دیگر تمایلی برای جذب رنگ از خود نشان نخواهند داد. از این زمان به بعد شیب حذف رنگ تقریباً خطی می‌شود.

بیشترین ظرفیت جذب برابر با ۳۹،۸ میلی‌گرم بر گرم جاذب بعد از زمان ۱۲۰ دقیقه به دست آمده است. در صورتی که در زمان ۳۰ دقیقه این مقدار به ۳۹،۳۶ میلی‌گرم بر گرم جاذب رسیده است. لذا با تقریب می‌توان گفت که بهترین زمان برای حذف رنگ متیل نارنجی مدت زمان ۳۰ دقیقه تماس می‌باشد. از این زمان به بعد مقدار ظرفیت جذب تقریباً ثابت بوده و تغییر چندانی نمی‌کند. می‌توان چنین نتیجه گرفت که جذب متیل نارنجی بر روی جاذب در دو مرحله صورت گرفته است. در مرحله اول جذب سریع رنگ روی سطح جاذب با توجه به خالی بودن مکان‌های فعال را خواهیم داشت. با گذشت زمان مکان فعال کمتری در دسترس بوده، لذا در مرحله دوم تنها انتقال جرم داخلی را خواهیم داشت که مرحله‌ای آهسته است [۳۷، ۱۹]. سبحان اردکانی و زندی‌پاک [۱۹] بیشینه ظرفیت جذب ۲۴،۸۸ میلی‌گرم بر گرم را در زمان ۲۰ دقیقه تماس با استفاده از جاذب NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> گزارش کردند. یوواراجا و همکارانش [۳۸] بیشینه ظرفیت جذب ۱۱۱،۱۱ میلی‌گرم بر گرم را در زمان ۲۰ دقیقه تماس و دمای ۳۲۳ کلوین با استفاده از جاذب بازشیف کیتوسانی آمین‌دار شده ACSB@ZnO گزارش کردند. جاذب سنتز شده در این مقاله، در زمان ۲۰ دقیقه حداکثر مقدار جذب حدود ۱۷ میلی‌گرم بر گرم را در حضور ۲۰ میلی‌گرم جاذب از خود نشان می‌دهد. از دلایل کم بودن مقدار رنگ جذب شده می‌توان به حضور کمتر گروه‌های فعال برای جذب رنگ در این جاذب نسبت به جاذب بازشیف کیتوسانی آمین‌دار شده ACSB@ZnO و همچنین کلوخه‌ای بودن و اندازه نسبتاً بزرگ نانوکامپوزیت سنتزی اشاره کرد.

در مورد سازوکار جذب سطحی مواد مختلف بر روی سطح جاذب، مطالعه سینتیکی آن‌ها می‌تواند اطلاعات مفیدی در مورد سرعت جذب و واجذب بدهد [۳۷، ۱۹]. مدل لانگمویر برای بررسی



شکل ۱۰: نمودار حذف رنگ توسط جاذب بر اساس مدل جذب لانگمویر.

Figure 10: removal dye curve according to the Langmuir isotherm model

نشان داد که بهترین شرایط برای جذب متیل نارنجی pH برابر با ۸، زمان تماس ۳۰ دقیقه و استفاده از ۲۰ میلی گرم جاذب است. در این شرایط بازده حذف رنگ به ۹۹٫۵ درصد می‌رسد. لذا نانوکامپوزیت تهیه شده توانایی خوبی برای حذف رنگ متیل نارنجی از خود نشان می‌دهد و به‌عنوان جاذبی کارآمد برای حذف رنگ‌های آنیونی در صنایع مختلف پیشنهاد می‌شود.

#### تشکر و قدردانی

نویسنده از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه گلستان تشکر می‌کند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانوکامپوزیت CuO/Cu<sub>2</sub>O به کمک روش ساده تخریب گرمایی حالت جامد مخلوطی از مس(II) استات یک آبه و پلی(وینیل‌الکل) سنتز و شناسایی شد. نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز و پراش پرتو ایکس خالص بودن نانوکامپوزیت تهیه شده را تایید می‌کنند. تصاویر TEM نشان می‌دهد که ذرات تقریباً مسطح و کلوخه‌ای بوده، دارای شکل‌های مختلفی مانند مکعبی و صفحه‌ای بوده و از اندازه توزیع یکنواختی برخوردار نیستند. مطالعه حذف رنگ متیل نارنجی در حضور نانوکامپوزیت سنتزی CuO/Cu<sub>2</sub>O به‌عنوان جاذب در شرایط دمایی و نوری آزمایشگاه

#### ۵- مراجع

1. S. M. Ibrahim, A. A. Badawy, H. A. Essawy, Improvement of dyes removal from aqueous solution by Nanosized cobalt ferrite treated with humic acid during coprecipitation. *J. Nanostruct. Chem.* 9 (2019), 281-298.
2. Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu, Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environ. Pollut.* 252 (2019), 352-365.
3. Y. Haldoraj, J. J. Shim, An efficient removal of methyl orange dye from aqueous solution by adsorption onto chitosan/MgO composite: A novel reusable adsorption. *Appl. Surface Sci.* 292 (2014), 447-453.
4. I. Ali, I. Burakova, E. Galunin, A. Burakov, E. Mkrtychyan, A. Melezhik, High-speed and high-capacity removal of methyl orange and malachite green in water using newly developed mesoporous carbon: kinetic and isotherm studies. *ACS Omega.* 4 (2019), 19293-19306.
5. R. Gong, J. Ye, W. Dai, X. Yan, J. Hu, X. Hu. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with finger-citron-residue-based activated carbon. *indust. Eng. Chem. Res.* 52 (2013), 14297-14303.
6. W. Wu, T. Yao, Y. Xiang, H. Zou, Y. Zhou, Efficient removal of methyl orange by a flower-like TiO<sub>2</sub>/MIL-101(Cr) composite nanomaterial. *Dalton Trans.* 49 (2020), 5722-5729.
7. L. Liu, Z.Y. Gao, X.P. Su, X. Chen, L. Jiang, J. M. Yao, Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015), 432-442.
8. A. Ahmad, S. H. Mohd-Setapar, C. S. Chuong, A. Khatoun, W. A. Wani, R. Kumar, Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Adv.* 5 (2015), 30801-30818.
9. Z. Maderova, E. Baldikova, K. Pospiskova, I. Safarik, M. Safarikova, Removal of dyes by adsorption on magnetically modified activated sludge. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13 (2016), 1653-1664.
10. M. Bahgat, A. A. Farghali, W. El Roubay, M. Khedr, M. Y. Mohassab-Ahmed, Adsorption of methyl green dye onto multi-walled carbon nanotube decorated with Ni nanoferrite. *Appl. Nanosci.* 3 (2013), 251-261.
11. Rahmi, Isamturrahmi, I. Mustafa, Methylene blue removal from water using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> crosslinked magnetic chitosan nanocomposite beads. *Microchem. J.* 144 (2019), 397-402.
12. T. Liu, Y. Zheng, A. Wang, Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly(acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites. *J. Environ. Sci.* 22 (2010), 486-493.
13. P. Sharma, B. K. Saikia, M. R. Das, Removal of methyl green dye molecule from aqueous system using reduced graphene oxide as an efficient adsorbent: Kinetics, isotherm, and thermodynamic parameters. *Coll. Surface A: Physicochem. Eng. Aspects.* 457 (2014), 125-133.
14. S. Cinar, U. H. Kaynar, T. Aydemir, S. C. Kaynar, M. Ayvacikli. An efficient removal of RB5 from aqueous solution by adsorption onto nano-ZnO/chitosan composite beads. *Int. J. Biol. Macromol.* 96 (2017), 459-465.
15. U. Habiba, T. A. Siddique, J. J. L. Lee, T. C. Joo, B. C. Ang, A. M. Affi, Adsorption study of methyl orange by chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane. *Carbohydr. Polym.* 191 (2018), 79-85.
16. F. C. Tsai, N. Ma, T. C. Chiang, L. C. Tsai, J. J. Shi, Y. Xia, T. Jiang, S. K. Su, F. S. Chuang, Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with crosslinking chitosan microspheres. *J. Water. Process Eng.* 1 (2014), 2-7.
17. L. Obeid, A. Bee, D. Talbot, S. B. Jaafar, V. Dupuis, S. Abramson, V. Cabuil, M. Welschbillig, Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange. *J. Coll. Interface Sci.* 410 (2013) 52-58.
18. L. Zhai, Z. Bai, Y. Zhu, B. Wang, W. Luo, Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl orange. *Chin. J. Chem. Eng.* 26 (2018), 657-666.
19. S. Sobhwardakani, R. Zandipak, Removal of methyl orange dye from aqueous solutions using NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Equilibrium and kinetic studies. *Iran. J. Health. Environ.* 9 (2016), 247-258.
20. S. H. Mortazavi Milani, A. A. Sabbagh Alvani, R. Salimi, H. Sameie, The study of methods for the degradation of organic dyes by photocatalytic nanoparticles using plasmonic property. *J. Stud. Color World.* 9(2) (2019), 1-8.
21. M. Ghaemizade, M. Khajeh Mehrizi, Application of photocatalysts and their effective parameters in the treatment of colored wastewaters. *J. Stud. Color World* 9(2) (2019), 9-20.
22. A. Soraya Keshtiban, S. M. Seyedahmadian, B. Habibi, K. Farhadi, An Electrospun Zein/Graphene Oxide Nanofibrous Composite: Typical Application as a New Biopolymeric Adsorbent in Removal of Methylene Blue and Malachite Green Dyes from Aqueous Media. *Prog. Color Colorants Coat.* 14

- (2021), 55-65
23. M. Maghsoudi, S. khameneh Asl, Review on modification methods of TiO<sub>2</sub> nanotubes for photocatalytic degradation of dyes. *J. Studies Color World*. 9(2019), 21-29.
  24. M. Golmohammadi, A. A. Sabbagh Alvani, H. Sameie, R. Salimi, Characterization of photocatalytic nanocomposites contains reduced graphene oxide and polymeric membrane for dye degradation purpose. *J. Studies Color World*. 9(2019), 13-22.
  25. S. M. Seyedahmadian, A. R. Amani-Ghadim, F. Bipir, Synthesize of metal organic frameworks based on the titanium and investigations of its activity in photocatalytic removal of reactive blue 19 dye from aqueous solution. *J. Color Sci. Tech*. 13 (2019), 253-265.
  26. Saruchi, P. Thakur, V. Kumar, Kinetics and thermodynamic studies for removal of methylene blue dye by biosynthesis copper oxide nanoparticles and its antibacterial activity. *J. Environ. Heal. Sci. Eng*. 17 (2019), 367-376.
  27. G. Mustafa, H. Tahir, M. Sultan, N. Akhtar, Synthesis and characterization of cupric oxide (CuO) nanoparticles and their application for the removal of dyes. *Afr. J. Biotech*. 12 (2013), 6650-6660.
  28. K. Sahu, J. Singh, S. Mohapatra, Photocatalytic and catalytic removal of toxic pollutants from water using CuO nanosheets. *J. Mater. Sci. Mater. Elect*. 30 (2019), 6088-6099.
  29. P. K. Raul, S. Senapati, A. K. Sahoo, I. M. Umlong, R. R. Devi, A. J. Thakur, CuO nanorods: a potential and efficient adsorbent in water purification. *RSC Adv*. 4 (2014), 40580-40587.
  30. L. Zhang, Z. Cui, Q. Wu, D. Guo, Y. Xu, L. Guo, Cu<sub>2</sub>O-CuO composite microframes with well-designed micro/nano structures fabricated via controllable etching of Cu<sub>2</sub>O microcubes for CO gas sensors. *Cryst. Eng. Comm*. 15 (2013) 7462-7467.
  31. N. Lu, C. Shao, X. Li, T. Shen, M. Zhang, F. Miao, CuO/Cu<sub>2</sub>O nanofibers as electrode materials for non-enzymatic glucose sensors with improved sensitivity. *RSC Adv*. 4 (2014), 31056-31061.
  32. Y. Yang, H. Dong, Y. Wang, Y. Wang, N. Liu, D. Wang, A facile synthesis for porous CuO/Cu<sub>2</sub>O composites derived from MOFs and their superior catalytic performance for CO oxidation. *Inorg. Chem. Commun*. 86 (2017), 74-77.
  33. J. Lv, C. Kong, Y. Xu, Z. Yang, X. Zhang, S. Yang, et al. Facile synthesis of novel CuO/Cu<sub>2</sub>O nanosheets on copper foil for high sensitive nonenzymatic glucose biosensor. *Sens. Act. B: Chem*. 248 (2017), 630-638.
  34. S. Y. Yu, Y. Gao, F. Z. Chen, G. C. Fan, D. M. Han, C. Wang, Fast electrochemical deposition of CuO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction photoelectrode: Preparation and application for rapid cathodic photoelectrochemical detection of L-cysteine. *Sens. Act. B: Chem*. 290 (2019), 312-317.
  35. B. Sun, H. Li, X. Li, X. Liu, C. Zhang, H. Xu, X.S. Zhao, Degradation of Organic Dyes over Fenton-Like Cu<sub>2</sub>O-Cu/C Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res*. 57 (2018), 14011-14021.
  36. D. Jiang, J. Xue, L. Wu, W. Zhou, Y. Zhang, X. Li, Photocatalytic performance enhancement of CuO/Cu<sub>2</sub>O heterostructures for photodegradation of organic dyes: Effects of CuO morphology. *Appl. Catal. B: Environ*. 211 (2017), 199-204.
  37. E. Bazrafshan, F. Kord Mostafapour, Evaluation of color removal of methylene blue from aqueous solutions using plant stem ash of Persica. *J. North Khorasan Uni. Med. Sci*. 4 (2012), 523-532.
  38. G. Yuvaraja, D. Y. Chen, J. L. Pathak, J. Long, M. V. Subbaiah, J. C. Wen, C. L. Pan, Preparation of novel aminated chitosan schiff's base derivative for the removal of methyl orange dye from aqueous environment and its biological applications. *Int. J. Biol. Macromol*. 146 (2020), 1100-1110.
  39. A. Davoudi Rad, Z. Hejri, S. Ramezani Bajgiran, Adsorption optimization of reactive red 120 dye from aqueous media using chitosan-coated magnetically nanoparticles. *J. Environ. Water Eng*. 5 (2019), 47-57.
  40. A. Homayonfard, M. Miralinaghi, R. Haji Seyed Mohammad Shirazi, E. Moniri, Removal of Cd (II) ion from aqueous solution using nickel ferrite magnetic nanoparticles cross-linked chitosan. *J. Water Wastewater*, 31 (2020) 112-127.
  41. A. Shokouhi Rad, The synthesis of polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to removal of lead ions from water and wastewater samples. *J. Water Wastewater*, 31 (2020), 169-183.

#### How to cite this article:

A. A. Dehno Khalaji, Use of CuO/Cu<sub>2</sub>O Nanocomposite to Removal of Methyl Orange Dye from Aqueous Solution. *J. Color Sci. Tech*. 16, 1(2022), 57-67.

**DOR:** 20.1001.1.17358779.1401.16.1.5.7