



تهیه و شناسایی نانو ذرات اکسیدی مس و کاربرد آن در جذب آلومینون

حسین طغرلی | حمیده سراوانی*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، سیستان و بلوچستان

چکیده: در این تحقیق نانو ذرات مس اکسید به روش هم رسوبی تهیه شده و توانایی آن در جذب سطحی آلومینون در مقیاس آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفته است. نمونه‌های تهیه شده با استفاده از روش های EDX، SEM، VSM، XRD و FT-IR مورد شناسایی قرار گرفتند نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) تشکیل پیوند کوالانسی CuO در نمونه ی تهیه شده را تایید می‌کند. پراش پرتو ایکس (XRD) نشان می‌دهد که نمونه‌ی مورد نظر تک فازی با سیستم کریستالی مونوکلینیک می‌باشد. همچنین سایز ذرات تشکیل شده در حدود ۴۱/۱۱ نانومتر می‌باشد. بررسی طیف های به دست آمده از اسپکتروفتومتری UV-Vis نشان می‌دهد که نانو ذرات مس اکسید تهیه شده می‌تواند به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف آلومینون از محیط آبی مورد استفاده قرار گیرد. بیشترین درصد حذف آلومینون، در شرایط pH=۲، زمان ۴۰ دقیقه و غلظت 3×10^{-4} مولار از آن انجام شد. از داده های تجربی در شرایط بهینه، برای مدل سازی رفتار جذب سطحی در پنج معادله ایزوترم استفاده شده است که عبارتند از لانگموئر، فرنللیچ، لانگموئر-فرنللیچ، توس و خان، داده های جذب مطابقت خوبی با ایزوترم لانگموئر-فرنللیچ دارد و سینتیک بر هم کنش های جذب با چهار مکانیسم جذبی: سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم، الویچ و نفوذ درون مولکولی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج داده های به دست آمده با سینتیک شبه درجه دوم بیشترین مطابقت را دارد.

واژگان کلیدی: مس اکسید، نانو ذرات، آلومینون، جذب سطحی.

saravani@chem.usb.ac.ir

۱- مقدمه

یک روش ساده، کم هزینه و دارای عملکرد بالا از آنجایی که علم نانومواد به سرعت توسعه پیدا کرده است، بسیار مهم می باشد [۳]. ذرات CuO، نیمه هادی نوع P می باشند که به عنوان کاتالیست، نیمه هادی، سنسورهای گازی و جامد، رنگدانه های سرامیکی، آهن رباهای قابل چرخش، دستگاه های الکترو کرومیک، مواد الکترودی، مواد فوق آب دوست، ابر رساناها با (Tc دمای بحرانی) بالا، تبدیل کننده انرژی خورشیدی و ترانزیستورهای اثر میدانی مورد استفاده قرار می گیرد. عملکرد ذرات CuO در این کاربردها زمانی که اندازه ذرات در محدوده مقیاس نانو کنترل بشوند، به طور

نانو اکسیدهای فلزی به دلیل این که دارای خواص قابل توجه کاتالیزوری، مغناطیسی، نوری و الکترونیکی می باشند و کاربردهای بالقوه ای در زمینه های مهندسی و علمی دارند، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۱]. در میان اکسیدهای فلزی، نانو ذرات CuO واکنش پذیری شیمیایی ویژه ای را به علت تراکم بالای جابجاشدگی و سطح ویژه بالا دارا می باشند [۲].

در سالهای اخیر روش های شیمیایی و فیزیکی بسیاری برای سنتز نانو ذرات اکسیدهای فلزی توسعه پیدا کرده اند. سنتز نانومواد با

شده است. بدین منظور اثر غلظت اولیه آلومینون و pH مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور درک مکانسیم و بازده جذب توسط نانو ذرات اکسید مس ایزوترم‌های جذب سطحی و سنتیک مورد مطالعه قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد استفاده هیدروکسید سدیم (NaOH)، هیدروکلریک اسید (HCl)، اولئیک اسید $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH})$ ، آلومینون، پودر قرمز رنگ آمونیوم اورین تری کربوکسیلیک اسید $(\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_9)$ با وزن مولکولی $473/43 \text{ g/mol}$ می باشد. مس II کلرید دو آبه (Cu Cl_2) با خلوص ۹۹٪ از شرکت شیمیایی Merck تهیه شده اند.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

در این تحقیق برای شناسایی نانو ذرات سنتز شده از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) مدل PerkinElmer با استفاده از قرص KBr استفاده شده است، پرتو پراش ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنج تفرق انرژی (EDX)، استفاده شده است. همچنین با استفاده از دستگاه طیف سنج نمونه ارتعاشی (VSM) ساخت آمریکا در دانشگاه سیستان و بلوچستان خاصیت مغناطیس نانو ذرات سنتز شده مورد مطالعه قرار گرفته است. برای بررسی میزان جذب آلومینون توسط نانو ذرات سنتز شده از دستگاه pH متر رومیزی، سانتریفیوژ و اسپکتروفوتومتر استفاده شد است.

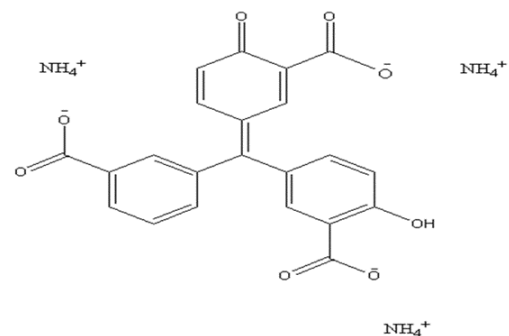
۲-۳- روش آزمایش

برای سنتز نانو ذرات مس اکسید به روش هم‌رسوبی، ابتدا محلول ۰/۲ مولار مس (II) کلرید دو آبه به عنوان پیش ماده تهیه شد، مقدار کمی اولئیک اسید به عنوان سورفاکتانت به محلول حاوی پیش ماده اضافه شد محلول مورد نظر بر روی هم‌زن قرار گرفت. در این مرحله محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید قطره

قابل ملاحظه ای بهبود پیدا می کند [۴].

جذب نیز ناشی از انرژی سطحی می‌باشد. به طور کلی در یک حجم از جسم، اتم‌های سازنده بوسیله پیوندهای مختلف به یکدیگر مربوط هستند. اما اتم‌های واقع در سطح از آنجا که به طور کامل با اتم‌های دیگر احاطه نشده‌اند، قادرند تا مواد جذب شونده را جذب نمایند. ماهیت دقیق این پیوند بستگی به مواد جاذب و جذب شونده دارد [۵].

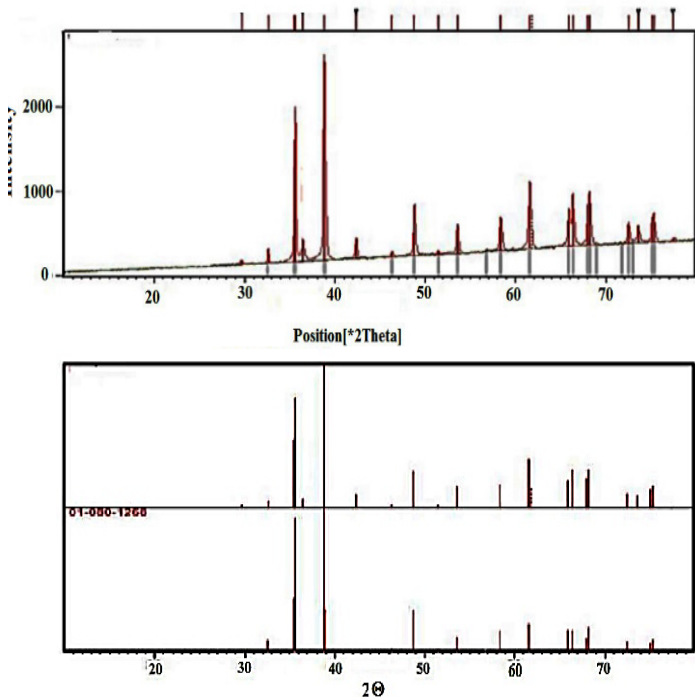
شناساگرها برای شناسایی ترکیبات آلی و معدنی بکار می‌روند. در بسیاری از مواقع بدون در نظر گرفتن تاثیر آنها بر محیط زیست، بعد از شناسایی در محیط رها و وارد فاضلاب می‌شوند. تاکنون تاثیر این شناساگرها بر محیط زیست کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. آلومینون که به عنوان نمک آمونیوم اورین تری کربوکسیلیک اسید $(\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_9)$ تعریف می‌شود، یک شناساگر است که از آن برای شناسایی مقادیر جزئی آلومینیوم در محلول استفاده می‌شود. این ترکیب به صورت پودرهای قهوه‌ای رنگ است که پس از انحلال در آب به رنگ قرمز در می‌آید. آلومینون به تنهایی و بخصوص زمانی که به همراه فلزاتی نظیر آلومینیم و کروم ترکیب شود اثرات مخربی بر محیط زیست و سلامتی موجودات زنده دارد. از جمله این خطرات ماندگاری آن در کبد و تخریب بافت آن، و در ادامه ایجاد ضایعات مغزی و نخاعی است. همچنین با پراکنده شدن در محیط‌های گیاهی می‌تواند از رشد و نمو گیاهان جلوگیری کند. ساختار مولکولی این ترکیب در شکل ۱ آمده است [۶ و ۷].



شکل ۱: ساختار مولکولی آلومینون

در این تحقیق، از نانو ذرات مس اکسید سنتز شده به روش هم‌رسوبی به عنوان جاذب در جذب آلومینون از محلول آبی استفاده

خوبی با پارامتر استاندارد (۱۲۶۸-۰۸۰-۰۱) مطابقت دارد. با استفاده از معادله دبای - شرر مقدار میانگین اندازه ذرات ۴۱/۱۱ نانومتر تعیین شد [۸]. برخی از نتایج پراش پرتو ایکس در جدول ۱ آمده است.



شکل ۳: طیف XRD نانو ذرات مس اکسید

جدول ۱: نتایج مربوط به XRD نانو ذرات مس اکسید

2θ	H	K	L	FWHM	Size(nm)
۳۵/۶۰۵	-۱	۱	۱	۰/۲۳۶	۳۵/۳۱۱
۳۶/۵۵۴	۰	۰	۰	۰/۱۹۶	۵۳/۱۳۲
۳۸/۸۳۱	-۲	۰	۰	۰/۲۱۶	۸۵/۵۶۹
۴۲/۴۱۰	۰	۰	۰	۰/۲۳۶	۶۱/۸۱
۴۸/۸۴۶	-۲	۰	۲	۰/۲۱۶	۵۵/۴۱
۶۱/۵۸۹	-۱	۱	۳	۰/۲۱۶	۵۸/۷۳۳

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه بازپخت شده در دمای ۷۵۰ °C در شکل ۴ نشان داده شده است. عدم وجود زمینه تیره و آمورف و وضوح نانو ذرات نشان دهنده تشکیل ساختار بلوری اکسید مس می‌باشد، که با نتایج XRD مطابقت دارد و به دلیل داشتن تخلخل، جذب رنگ بهتر انجام می‌شود [۹].

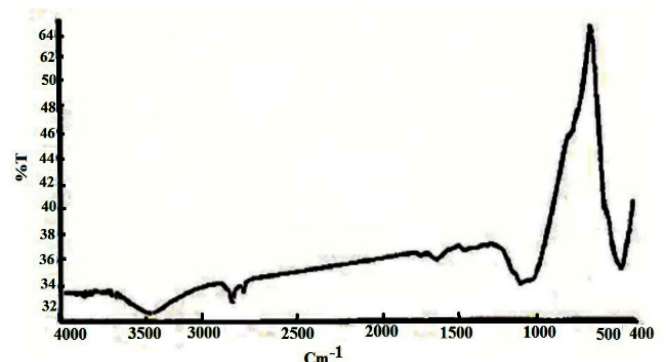
قطره به محلول تهیه شده در مرحله قبل اضافه گردید، تا زمانی که pH محلول به ۱۰ برسد. سدیم هیدروکسید نقش رسوب دهنده را بر عهده دارد و از این طریق باعث رسوب فلز مس بصورت هیدروکسید در محلول می‌شود.

پس از اتمام این مرحله رسوب بدست آمده ابتدا توسط کاغذ صافی صاف و سپس با آب مقطر شستشو داده شد. پس از خشک شدن رسوب جهت کلسینه کردن و تولید نانو ذرات مس اکسید، رسوب حاصله به مدت ۴ ساعت و در دمای ۷۵۰ °C در کوره الکتریکی قرار داده شد. نانو ذرات مس اکسید تهیه شده توسط دستگاه‌هایی VSM، EDX، SEM، XRD و FT-IR مورد شناسایی و بررسی قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نانو ذرات سنتز شده

بررسی طیف مادون قرمز نمونه کلسینه شده نانو ذرات مس اکسید در شکل ۲ آمده است. نوار پهن در ناحیه $3434/99 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند O-H است. پیک تیز در ناحیه cm^{-1} ۴۷۸/۹۹ معرف پیوند Cu-O است، این طیف تشکیل نانو ذرات مس اکسید را تأیید می‌کند [۷].

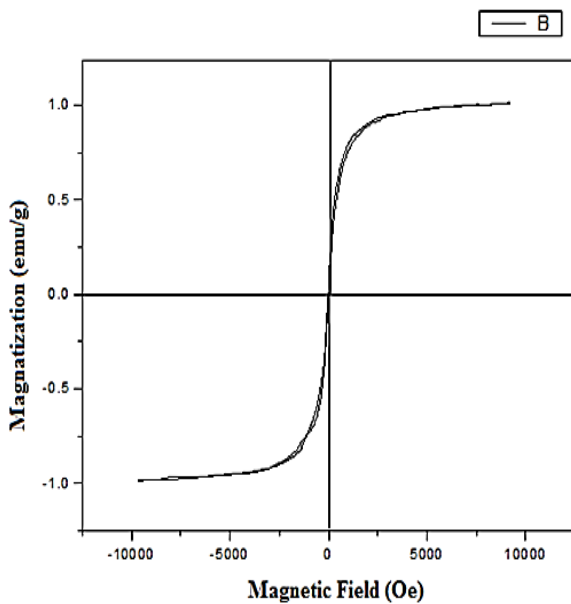


شکل ۲: طیف FT-IR نمونه کلسینه شده نانو ذرات مس اکسید سنتز شده (به روش قرص KBr)

۳-۲- طیف XRD نانو ذرات مس اکسید

شکل ۳ نشان می‌دهد که نمونه مورد نظر تک فاز و دارای تقارن مکعبی با سیستم کریستالی مونوکلینیک با پارامترهای شبکه $a=4/6833 \text{ \AA}$ ، $b=3/4208 \text{ \AA}$ ، $c=5/1294 \text{ \AA}$ می‌باشد. که به

نشان می‌دهد. نتایج حاصل از مغناطیس‌سنج نشان دهنده این است که نانو ذرات بدست آمده فرومغناطیس می‌باشد.



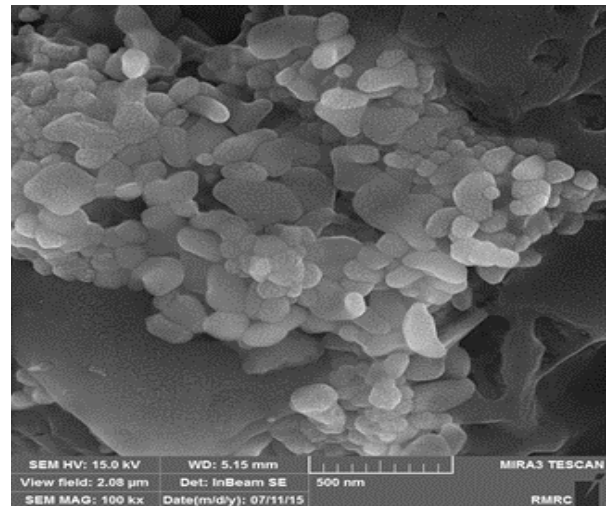
شکل ۶: منحنی هیستریزیس نانو ذرات مس اکسید

۴- نتیجه گیری

۴-۱- بررسی عوامل موثر بر جذب سطحی آلومینون

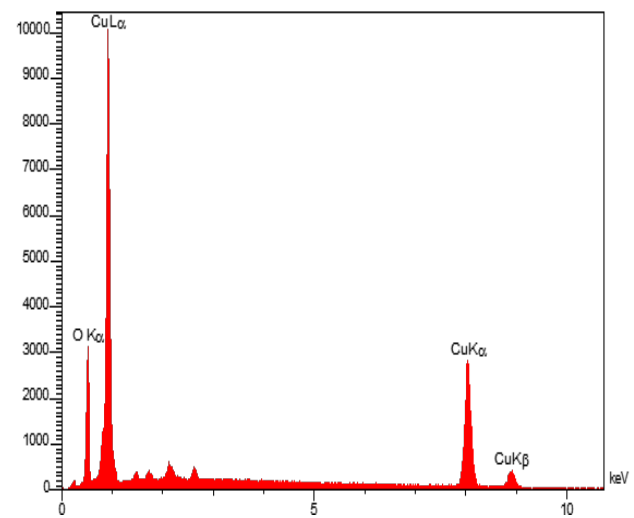
۴-۱-۱- بررسی اثر pH اولیه بر جذب سطحی آلومینون

به منظور بررسی اثر pH بر جذب سطحی آلومینون، سه محلول با حجم ۲۰ میلی لیتر و غلظت 1×10^{-4} مولار از آلومینون تهیه شد. با استفاده از شکل ۷ می‌توان دریافت که حذف آلومینون با افزایش pH کاهش می‌یابد. حذف بیشتر آلومینون در pH اسیدی، ممکن است در اثر جاذبه الکترواستاتیک بین سطح جاذب با بار مثبت و یون‌های آلومینون با بار منفی باشد. چرا که در pH اسیدی پروتون‌های بیشتری در دسترس خواهند بود که به موجب آن جاذبه الکترواستاتیک بین یون‌های آلومینون با بار منفی و محل‌های جذب دارای بار مثبت افزایش می‌یابد. کاهش حذف در pH=۲ و pH=۷ نیز به دلیل کاهش پروتون در محیط است. در pH=۱۰ کاهش حذف به دلیل فراوانی یون OH^- در محیط و ایجاد نیروی دافعه بین سطح دارای بار منفی و مولکول‌های آنیونی آلومینون می‌باشد [۱۰].



شکل ۴: SEM نانو ذرات مس اکسید

جهت بررسی ترکیب عناصر موجود در نمونه نانو ذرات مس اکسید از تکنیک طیف سنجی تفرق انرژی (EDX) استفاده می‌شود. نتایج حاصل از (EDX) نانو ذرات مس اکسید در شکل ۵ نشان داده شده است. بر اساس این نتایج نمونه سنتز شده از عنصرهای اکسیژن، و مس تشکیل شده است. در صد اتمی و درصدوزنی عناصر موجود در نمونه ی سنتز شده در جدول ۲ آمده است.

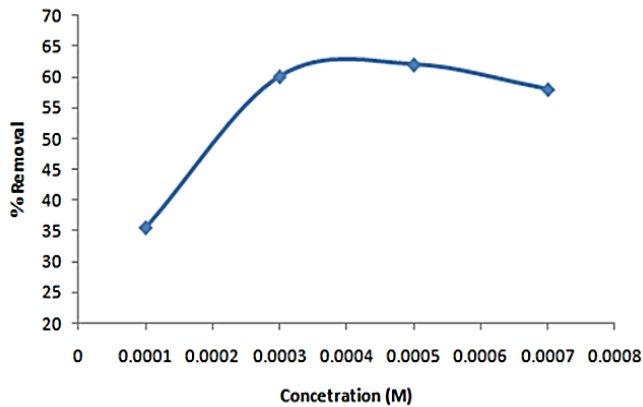


شکل ۵: طیف حاصل از EDX نانو ذرات مس اکسید

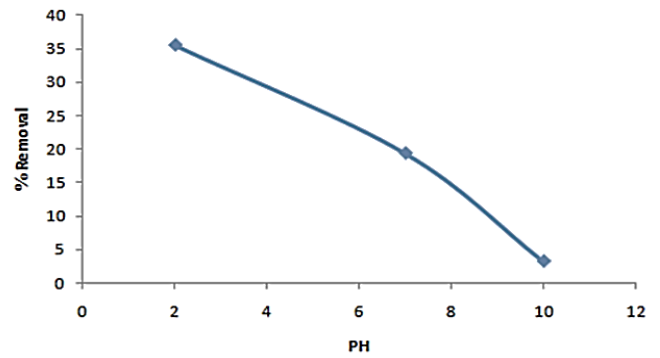
جدول ۲: نتایج حاصل از EDX نانو ذرات مس اکسید

عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
O	۲۰/۰۲	۴۹/۸۴
Cu	۷۹/۹۸	۵۰/۱۶

برای مطالعه رفتار مغناطیسی مواد، استفاده از منحنی هیستریزیس بسیار متداول است. شکل ۶ نمودار هیستریزیس نمونه سنتز شده را



شکل ۸: تغییرات درصد حذف آلومینوم در غلظت‌های اولیه‌ی مختلف (شرایط آزمایش: ۰/۳ گرم از جاذب، ۲۰ دقیقه هم‌زدن، $\text{PH}=2$)

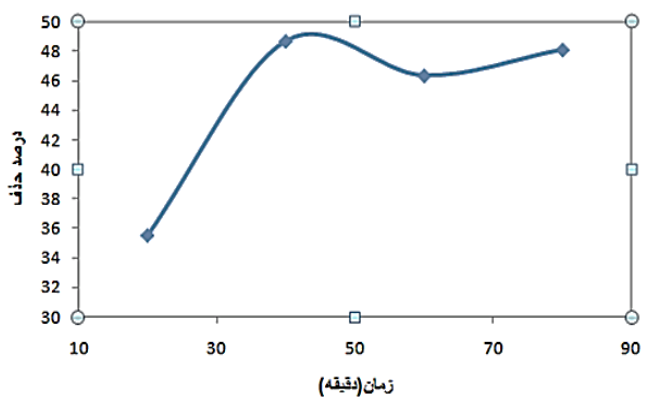


شکل ۷: تاثیر PH بر میزان حذف آلومینوم توسط جاذب (شرایط آزمایش ۰/۳ گرم جاذب، ۲۰ دقیقه هم‌زدن، حجم اولیه‌ی ۲۰ میلی لیتر، غلظت اولیه‌ی 1×10^{-4} مولار)

۴-۱-۳- بررسی اثر زمان تماس جاذب بر جذب سطحی آلومینوم

برای بررسی این پارامتر ضمن نگه داشتن شرایط بهینه $\text{PH}=2$ ، پس از تهیه محلول رنگی با حجم اولیه ۲۰ میلی لیتر و غلظت 1×10^{-4} مولار از آلومینوم، اثر زمان تماس جاذب مورد بررسی قرار گرفت.

با توجه به نتایج در شکل ۹ مشاهده می‌شود. پس از گذشت ۴۰ دقیقه مقدار درصد جذب به بالاترین حد خود رسیده و بعد از آن افزایش چندانی در درصد جذب سطحی مشاهده نمی‌شود [۱۲].



شکل ۹: اثر زمان تماس بر روی درصد حذف سطحی آلومینوم توسط جاذب (در شرایط آزمایش $\text{PH}=2$ ، در حضور ۰/۳ گرم جاذب با حجم اولیه ۲۰ میلی لیتر و غلظت 1×10^{-4} مولار)

۴-۲- مطالعه ایزو ترم‌های جذب سطحی

ایزوترم‌های جذب سطحی، نشان دهنده‌ی رابطه غلظت آنالیت جذب شده در واحد جرم جاذب بر روی غلظت آنالیت باقی‌مانده در

۴-۱-۲- بررسی اثر غلظت اولیه آلومینوم بر جذب سطحی آلومینوم

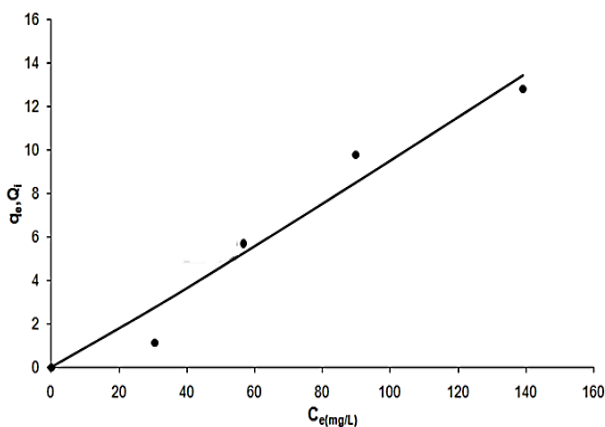
منحنی تغییرات درصد جذب آلومینوم در غلظت‌های اولیه‌ی مختلف (1×10^{-4} ، 3×10^{-4} ، 5×10^{-4} ، 7×10^{-4} مولار) که با توجه به نمودار درصد حذف آلومینوم توسط نانو ذرات مس اکسید (جاذب) با افزایش غلظت آلومینوم از 1×10^{-4} مول بر لیتر به 3×10^{-4} مول بر لیتر جذب سطحی آلومینوم بر روی سطح مس اکسید افزایش می‌یابد و از ۳۵/۱۵٪ به ۶۰/۱۲٪ می‌رسد. در این بازه بیشترین راندمان حذف مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت آلومینوم از 3×10^{-4} مول بر لیتر به 5×10^{-4} مول بر لیتر افزایش چشم‌گیری در حذف آلومینوم مشاهده نمی‌شود و تقریباً ثابت می‌گردد (شکل ۸).

به نظر می‌رسد که، افزایش راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه رنگ را می‌توان به دلیل افزایش نیروی رانش با افزایش غلظت اولیه‌ی آلومینوم توضیح داد و افزایش اندک سرعت جذب آلومینوم با افزایش اولیه‌ی غلظت آلومینوم را می‌توان به اشغال شدن محل‌های جذب بر روی سطح جاذب نسبت داد [۱۱].

۴-۲-۲- ایزوترم فرندلیچ

ایزوترم فرندلیچ جذب سطحی را بر روی سطح ناهمگون توضیح می‌دهد و بیان می‌دارد که جذب شونده به صورت چند لایه بر روی جاذب جذب می‌شود. این ایزوترم در بررسی جذب سطحی انواع ترکیبات آلی و معدنی استفاده می‌شود. با توجه به معادله‌ی این ایزوترم، برای یک جذب سطحی مطلوب مقدار n ما بین یک تا ده است. مقادیر بزرگتر n ، به برهم‌کنش‌های قوی‌تر ما بین جاذب و جذب شونده دلالت دارد. هنگامی که $n=1$ باشد، بدین معنی است که جذب سطحی برای تمامی مکان‌های جذبی دارای انرژی‌های یکسان می‌باشد.

که در این معادله q_e مقدار جذب شونده بر روی جاذب در حالت تعادل (mg/g) ، n شدت جذب، C_e غلظت جذب شونده در حالت تعادل (mg/l) ، K ثابت مرتبط با ظرفیت جذب در یک غلظت $(\frac{mg}{g})(\frac{l}{mg})^{1/n}$ است [۱۵]. منحنی ایزوترم جذب سطحی فرندلیچ که در آن جذب سطحی آلومینون توسط نیکل اکسید (q_e) در مقایسه با منحنی حاصل از داده‌های تجربی (Q_i) در شکل ۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۱۱: منحنی جذب سطحی ایزوترم فرندلیچ

۴-۳-۲- ایزوترم لانگموئر-فرندلیچ

این ایزوترم ترکیبی از دو ایزوترم لانگموئر و فرندلیچ می‌باشد و توزیع متقارن انرژی جذب را نشان می‌دهد.

$$q_e = \frac{(K \times C_e)^n \times q_{max}}{1 + (K \times C_e)^n} \quad (2)$$

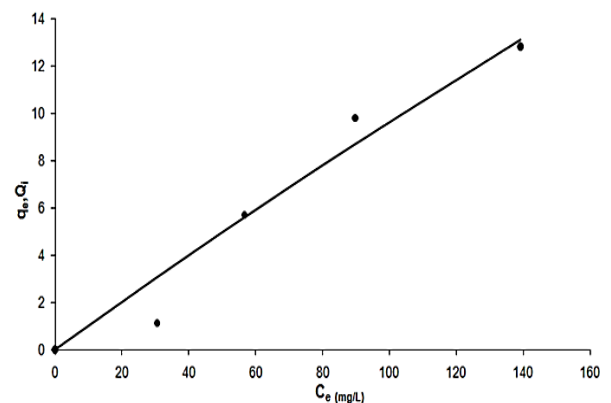
محلول هستند. مطالعه ایزوترم‌های جذب به ما این امکان را می‌دهد که بوسیله روش‌های ریاضی خواص سطح جاذب، انرژی جاذب و مکانیسم آن را بررسی کنیم. ایزوترم‌های جذب سطحی توسط مدل ریاضی تعریف شده بررسی می‌شود. در این کار تحقیقاتی چهار مدل ایزوترم جذب سطحی شامل ایزوترم‌های لانگموئر، لانگموئر-فرندلیچ، فرندلیچ و توس مورد بررسی قرار گرفته اند [۱۳].

۴-۲-۱- ایزوترم لانگموئر

ایزوترم لانگموئر بر اساس فرآیند جذب سطحی تک لایه از آنالیت بر روی جاذب است. این مدل بر اساس سه فرض استوار است. هر مکان جذب، تک مولکول ماده جذب شونده را در خود نگه می‌دارد. همه مکان‌های جذب سطحی شبیه هم می‌باشند. هیچ اثر متقابلی بین مولکول‌های جذب شونده روی مکان‌های جذب مجاور هم وجود ندارد.

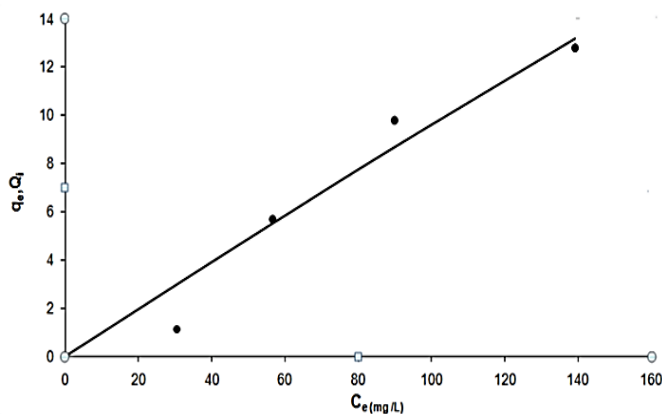
$$q_e = \frac{K_L \times C_e \times q_{max}}{1 + (K_L \times C_e)} \quad (1)$$

که در این معادله q_e مقدار جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل (mg/g) ، q_{max} بیشترین مقدار غلظت جذب شونده بر روی جاذب (mg/g) ، C_e غلظت جذب شونده در حالت تعادل (mg/L) ، K_L ثابت مرتبط با گرمای جذب سطحی (l/mg) می‌باشد [۱۴]. منحنی ایزوترم جذب سطحی لانگموئر در شکل ۱۰ نشان داده شده است، که در آن جذب سطحی آلومینون توسط مس اکسید (q_e) در مقایسه با منحنی حاصل از داده‌های تجربی (Q_i) رسم شده است.



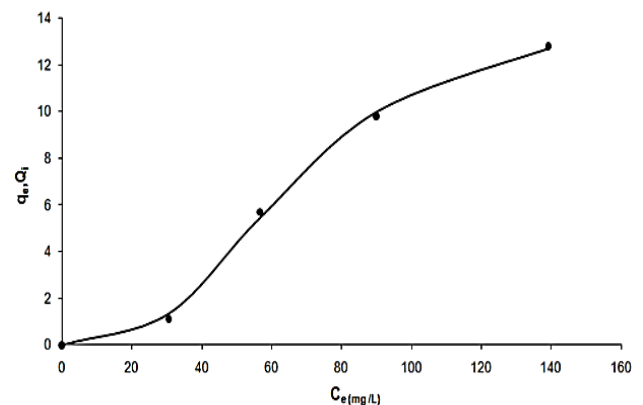
شکل ۱۰: منحنی جذب سطحی ایزوترم لانگموئر

که در این معادله q_e مقدار جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل n ، (mg/g) فاکتور غیر یکنواختی سطح، C_e غلظت جذب شونده در حالت تعادل K ، (mg/l) ثابت توس، q_{max} ماکزیمم غلظت تئوری تک لایه جذب شونده در جاذب بر حسب (mg/g) جاذب است [۱۷]. در شکل ۱۳ منحنی جذب سطحی ایزوترم توس نشان داده شده است، که در آن جذب سطحی آلومینون توسط نیکل اکسید (q_e) در مقایسه با منحنی حاصل از داده‌های تجربی (Q_i) رسم شده است.

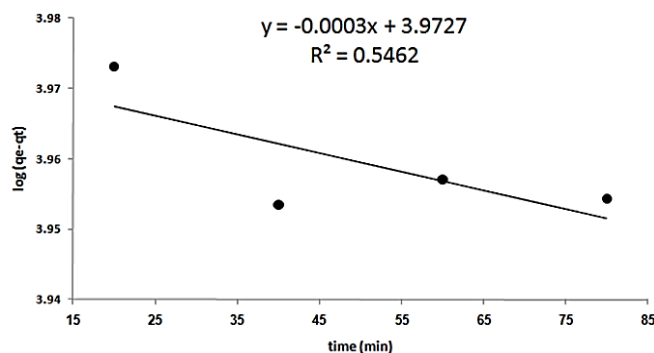


شکل ۱۳: نمودار ایزوترم جذب سطحی توس سطحی آلومینون

که در این معادله q_e مقدار جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل n ، (mg/g) فاکتور غیر یکنواختی سطح، C_e غلظت جذب شونده در حالت تعادل K ، (mg/l) ثابت لانگموئر-فرندلیچ، q_{max} ماکزیمم غلظت تئوری تک لایه جذب شونده در جاذب بر حسب (mg/g) جاذب است [۱۶]. منحنی ایزوترم جذب سطحی لانگموئر-فرندلیچ در شکل ۱۲ آمده است که در آن جذب سطحی آلومینون توسط نیکل اکسید (q_e) در مقایسه با منحنی حاصل از داده‌های تجربی (Q_i) نشان داده شده است.



شکل ۱۲: منحنی ایزوترم جذب سطحی لانگموئر-فرندلیچ



شکل ۱۴: تطبیق داده‌های تجربی با رابطه خطی سرعت درجه اول برای جذب آلومینون

۴-۲-۴- ایزوترم توس

ایزوترم توس برای جذب در سطح غیر یکنواخت بدون برهم کنش جانبی تعریف شده است و توزیع انرژی نامتقارن با انرژی جذب پایین مربوط می‌شود.

$$q_e = \frac{(K \times C_e)^n}{(1 + (K \times C_e)^n)^{1/n}} \quad (3)$$

جدول ۳: پارامترهای محاسبه شده حاصل از تطبیق ایزوترم‌های جذب سطحی آلومینون توسط جاذب

	روش محاسبه	پارامترها			
		N	k	q_{max}	R
Langmuir	Equation (Q_i, q_e) $(K \times C_e \times q_{max}) / (1 + kC_e)$	-	۰/۰۰۰۶۱	۱۶۷/۴۳۲	۰/۹۱۷۲
Freundlich	$kC_e^{1/n}$	۰/۹۵۶	۰/۰۷۶۹۳	-	۰/۹۰۳۲۵
Langmuir-Freundlich	$(KC)^n q_{max} / (1 + KC)^n$	۲/۸۷۵	۰/۰۱۴۹	۱۴/۲۸۱	۰/۱۶۱۶
Toth	$KCq_{max} / (1 + (KC)^n)^{1/n}$	۰/۰۰۱۶۹	۱/۸۷۳۲	۵۷/۷۹	۰/۹۰۳۳

۴-۳- مطالعه سنتیک‌های جذب سطحی

سینتیک جذب به عنوان سرعت حذف جذب شونده، زمان اقامت جذب شونده در حد فاصل جامد-محلول را کنترل می‌کند. برای سینتیک جذب سطحی مدل‌های مختلفی وجود دارد، که هر کدام مکانیسم و سرعت را به طریقی بیان می‌کند. در این کار تحقیقاتی سینتیک فرآیند جذب با استفاده از مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم، بررسی شدند [۱۸].

۴-۳-۱- سنتیک شبه درجه اول

فرآیند جذب سطحی در دو مرحله، انتقال مولکول جذب شونده از محلول به سطح جذب انتقال می‌یابد و در مرحله بعدی از سطح جذب به داخل آن نفوذ می‌کند در این سینتیک، مرحله دوم فرآیندی آهسته و مرحله تعیین کننده سرعت می‌باشد. طبق سینتیک شبه درجه اول، واکنش جذب به ظرفیت جذب بستگی دارد.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

که در این رابطه q_t ظرفیت جذب سطحی در زمان t (mg/g)، q_e ظرفیت جذب سطحی در زمان تعادل (mg/g)، k_1 ثابت سرعت واکنش درجه اول (min^{-1}) و t زمان (min) است. اگر سینتیک شبه درجه اول در این واکنش صادق باشد بایستی نمودار $\text{Log}(q_e - q_t)$ نسبت به t خطی باشد. شکل ۱۴ نمودار رسم شده برای تطبیق داده‌های تجربی با رابطه خطی سرعت درجه اول برای جذب آلومینون می‌باشد.

۴-۳-۲- سنتیک شبه درجه دوم

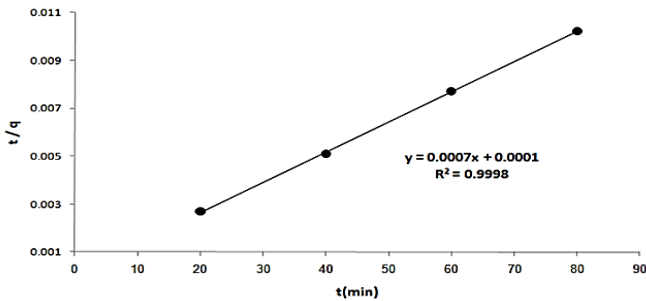
مکانیسم شبه درجه دوم توسط مکی و هو به این منظور ارائه شد، که در آن شدت جذب با توان دوم تفاضل شدت جذب تعادلی و لحظه ای متناسب است. با توجه به رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

که در این رابطه q_t ظرفیت جذب سطحی در زمان t (mg/g)، q_e ظرفیت جذب سطحی در زمان تعادل (mg/g)، k_2 ثابت سرعت واکنش درجه دوم $\frac{g}{\text{mg} \cdot \text{min}}$ است.

چنانچه معادله سینتیکی درجه دوم کاربردی باشد، منحنی با غلظت k ، با زمان خطی خواهد بود. در مدل دوم نیز t/q_t و دمای واکنش

تغییر pH، اولیه فلز در محلول، غلظت جذب افزایش k خواهد کرد. در این مدل نیز با افزایش غلظت فلز، k افزایش می‌یابد [۱۹]. شکل ۱۵ نمودار رسم شده برای تطبیق داده‌های تجربی با رابطه خطی سرعت درجه دوم برای جذب آلومینون می‌باشد.



شکل ۱۵: زیر تطبیق داده‌های تجربی با رابطه خطی سرعت درجه دوم برای جذب آلومینون

۴-۴- بررسی کارایی جذب

آزمایش‌های بررسی جذب آلومینون توسط نانو ذرات مس اکسید در غلظت‌های مختلفی از آلومینون صورت گرفته است. در این آزمایش‌ها مقدار جذب و دما ثابت و برابر ۰/۵ گرم و 25°C می‌باشد. محلول حاوی جذب و آلومینون با هم‌زن مغناطیسی هم زده شده و پس از گذشت ۲۰ دقیقه مقداری از محلول برداشته شده، سانتریفیوژ شده و جذب نمونه توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج حداکثر آلومینون یعنی 306 نانومتر قرائت شده و با استفاده از منحنی کالیبراسیون به غلظت تبدیل می‌شود. مقدار آلومینون جذب شده توسط نانو ذرات مس اکسید از معادله زیر بدست می‌آید:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (6)$$

که در رابطه C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی از گونه‌ی مورد نظر بر حسب میلی گرم بر میلی لیتر می‌باشند و حجم محلول (V)، جرم ماده (m) و ظرفیت جذب سطحی (q_e) به ترتیب بر حسب میلی لیتر گرم و میلی گرم بر گرم می‌باشند [۲۰].

نانو ذرات مس اکسید سنتز شده یک جذب موثر در جذب آلومینون می‌باشند. با توجه به مقدار R بدست آمده مکانیسم جذب سطحی آلومینون توسط نانو ذرات مس اکسید از ایزوترم جذب سطحی لانگموئر-فرنڈلیچ و سرعت این واکنش نیز از سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند.

- [10] K. K. Singh, S. H. Hasan, M. Talat, V. K. Gangwar, "Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran", *Chemical Engineering Journal*, 151, 113-121, 2009.
- [11] P. Pengthamkeerati, T. Satapanajaru, O. Singchan, "Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash " *J Hazard Mater*, 153, 1149-1156, 2008.
- [12] Z. Song, L. Chen, J. Hu, R. Richards, "NiO (111) Nanosheet as efficient and Recyclable Adsorbents for Dye Pollutant Removal from Wastewater", *Nanotechnology*, 20, 275707-275716, 2009.
- [13] J. M. Thomas, W. J. Thomas, "Principle and Practice of Heterogeneous Catalysis", VCH. Publication, INC., New Yourk, 1996.
- [14] G. Grini, P. M. Bodat, "Applicanton of Chitson, A Natural Amino-polysaccharide, for Dye Removal from Aqueous Solutions by Adsorption Processes using Batch Studies: A Review of Recent Literature", *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447, 2008.
- [15] I. Marzouk, L. Chaabane, L. Dammak, B. Hamrouni, "Application of Donnan Dialysis Coupled to Adsorption onto Activated Alumina for Chromium (VI) Removal" *American Journal of Analytical Chemistry*, 4, 420-425, 2013.
- [16] S. K. Rangrajan, "Adsorption isotherms—A critique", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 45, 283-293, 1973.
- [17] R. Abu-Ellella, M. E. Ossman, M. Abd-Elfatah, A. Elgandy, "Kinetic Modeling and Isotherm Study for Naphthalene Adsorption on Boehmite Nanopowder", *Deslination and Water Treatment*, 51, 3472-3481, 2013.
- [18] U. Refique, A. Imtiazl, A. Khan, "Characterization and Application of Nanomaterials for the Removal of Emerging Pollutants from Industrial Waste Water & Kinetics and Equilibrium Model", *Water Sustaninability*, 2, 233-244, 2012.
- [1] H. H. Kung, "Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis", Elsevier, Netherland, 1989.
- [2] J. Hinklin, T. R. Azurdia, M. Kim, J. C. Marchal, S. Kumar, R. M. Laine, "Finding spinel in all the wrong places", *Advanced Materials*, 20, 7, 1373–1375, 2008.
- [3] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, "Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials", *J. Alloy Compd*, 5, 237-242, 2001.
- [4] E. Alizadeh-Gheshlaghi, B. Shaabani, A. Khodayari, Y. Azizian-Kalandaragh, R. Rahimi, "Investigation of the catalytic activity of nano-sized CuO, Co₃O₄ and CuCo₂O₄ powders on thermal decomposition of ammonium perchlorate", *Powder Technology*, 217, 330-339, 2011.
- [5] O. J. Murphy, G. Hitchenes, L. Kaba, "Surface electrochemistry a molecular level approach", *International Water Association*, 26, 443-451, 1992.
- [6] W. H. Smith, E. E. Sager, I. J. Siewers, "Preparation and Colorimetric Properties of Aluminon", *Analytical Chemistry*, 21, 1334-1338, 1949.
- [7] M. Guedes, M. F. Jose, Ferreira and Alberto C Ferro, "A study on the aqueous dispersion mechanism of CuO powders using Tiron", *Journal of Colloid and interface Science*, 330, 119-124, 2009.
- [8] W. Jia, E. Reitz, H. Sun, H. Zhang, Y. Lei, "Synthesis and characterization of novel nanostructured fishbone-like Cu(OH)₂ and CuO from Cu₄SO₄(OH)₆" *Materials Letters*, 63, 519–522, 2009.
- [9] T. Hsueh, C. Hsu, S. Chang, P. Guo, J. Hsieh, I. Chen, "Cu₂O/n-ZnO nanowire solar cells on ZnO: Ga/glass templates", *Scripta Materialia*, 57, 53–56, 2007.

[19] F. Falaki, A. Fakhri, “Study of the adsorption of methyl orange from aqueous solution using nickel oxide: nanoparticles: Equilibrium and Kinetics Studies”, Physical and Theoretical Chemistry, 10, 117-124, 2013.

[20] M. Salavati-Niasari, F. Davar, “Synthesis of copper and copper (I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor”, Materials Letters, 63, 441–443, 2009.

Synthesis and Characterization of Copper-oxide Nanoparticles and Their Application for Adsorbing Aluminon

H. Toghroli, H. Saravani*

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Sistan and Baluchestan

Abstract: In this research copper oxide nanoparticles prepared by co-precipitation method and its ability to adsorb Aluminon been studied in laboratory scale. Samples were detected using the EDX, SEM, VSM, XRD and FTIR methods. The results of infrared spectroscopy FT-IR confirm covalent bond for Cu-O. X-ray diffraction XRD indicates that the sample has single-phase with monoclinic crystal system. The average size of the particles of sample was calculated to be 11/41 nm. UV-Vis spectra obtained from the survey indicate that the copper oxide nano-particles can be adsorb Aluminon from aqueous solution. The highest percentages of aluminum, take place in pH 2, t 40 minutes and 3×10^{-4} M. Experimental data in optimum conditions have been used to model the absorption behavior in five isotherm equations, which are Langmuir, Freundlich, Langmuir-Ferrandich, Tous and Khan, absorption data are in good agreement with Langmuir-Freundlich isotherm and kinetics. Absorption interactions were investigated by four absorption mechanisms: pseudo-first kinetics, pseudo-second order, alleviation and intrinsic molecular penetration. The results of the data obtained with pseudo-second order kinetics are the most consistent.

Keywords: Copper oxide, Aluminon, Nanoparticles, Aqueous solution