

# The Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP Nanocomposite: An Experimental and Theoretical Study

## ABSTRACT

Colors are one of the major environmental pollutants that lead to ecological problems. Methylene blue cationic dye with a complex aromatic structure is one of the most common dyes for coloring silk, cotton, and wool. In this study, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP nanocomposite was synthesized as an adsorbent for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions and was characterized using IR, XRD, and SEM techniques. The study also examined the effects of pH, contact time, and adsorbent mass on the dye's adsorption efficiency. The maximum adsorption efficiency of methylene blue was achieved at a pH of 12, with a contact time of 90 minutes and an adsorbent mass of 1 gram, resulting in an efficiency of approximately 65%. Kinetic studies of the adsorption process were also conducted by applying two models. Kinetic studies demonstrated that the adsorption of methylene blue onto the CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP nanocomposite conformed well to a pseudo-second-order kinetic model. Density functional theory (DFT) simulations explored methylene blue's interactions and potential adsorption of methylene blue onto the adsorbent. DFT simulations confirmed the stability of methylene blue adsorption on the nanocomposite surface, with binding energies ranging from 0.831 to 0.971 eV. The adsorption of methylene blue also reduced the energy gap, indicating easier electron transmission.

**Keywords:** Adsorption, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP, Density functional theory, Methylene blue

## حذف متیلن بلو از محلول‌های آبی توسط نانو کامپوزیت CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP:

### مطالعه آزمایشگاهی و نظری

#### چکیده

رنگ‌ها از بزرگ‌ترین آلاینده‌های محیط زیست هستند که منجر به بروز مشکلات زیست محیطی می‌شوند. رنگ کاتیونی متیلن بلو با ساختار آروماتیکی پیچیده از جمله کاربردی‌ترین ماده رنگی است که برای رنگ آمیزی ابریشم، پنبه و پشم به کار می‌رود. در این مطالعه ابتدا نانو کامپوزیت CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP به‌عنوان جاذب به‌منظور جذب سطحی متیلن بلو از محیط آبی سنتز شده و خصوصیات آن با روش‌های IR، XRD و SEM بررسی گردید. اثر متغیرهای pH، زمان تماس و مقدار جاذب بر روی راندمان جذب رنگ بررسی شد. حداکثر راندمان جذب متیلن بلو در pH برابر با ۱۲، زمان تماس ۹۰ دقیقه و با مقدار جاذب ۱ گرم در حدود ۶۵ درصد حاصل شد. همچنین مطالعات سینتیکی فرایند جذب با به کار بردن دو مدل سینتیکی صورت گرفت. سینتیک جذب متیلن بلو توسط نانو کامپوزیت CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP به خوبی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مطابقت دارد. علاوه بر آزمایش‌ها، شبیه‌سازی‌های تئوری تابعی چگالی دقیق (DFT) با موفقیت برای بررسی فعل و انفعالات و جذب احتمالی متیلن بلو بر روی جاذب مورد استفاده قرار گرفت. مطالعات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی نشان داد که جذب متیلن بلو روی سطح جاذب CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP به‌صورت پایدار است و انرژی پیوندی آن با جاذب در حدود ۰/۸۳۱ تا ۰/۹۷۱ الکترون ولت است. جذب این رنگ میزان شکاف انرژی را کاهش داده و بنابراین نقل و انتقالات الکترون آسان‌تر انجام می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** جذب سطحی، CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP، نظریه تابعی چگالی، متیلن بلو

#### مقدمه

در حال حاضر آلودگی آب از مهم‌ترین چالش‌های زیست محیطی در جهان می‌باشد. از بزرگ‌ترین آلاینده‌های محیط زیست که در پساب صنایعی مانند نساجی وجود دارد، رنگ‌ها و فلزات سنگین می‌باشند. بیشتر رنگ‌های مورد استفاده در صنایع نساجی از نوع رنگ‌های سنتتیک می‌باشند و در صورتی که قبل از تصفیه کامل وارد محیط زیست شوند، به علت سمیت بالا و تجزیه پذیری طولانی مدت مشکلات فراوانی را ایجاد می‌کنند (Aravind Raj *et al.*, 2019; Albayati *et al.*, 2022; Dao *et al.*, 2023; Khalaf *et al.*, 2021).

(Radoor *et al.*, 2024; Park *et al.*, 2024). شونند. تا به امروز روش‌های گوناگونی مانند فرآیندهای غشایی، انعقاد، اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیست و تصفیه بیولوژیکی جهت حذف رنگ از فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است (Ur Rehman *et al.*, 2023; Mu and Wang., 2016; Khataee *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2007; Ling and Mohd Suah., 2017; Alkenani and Saleh., 2022; Ihaddaden *et al.*, 2022; Zhou *et al.*, 2024; Leng *et al.*, 2022; Jjagwe *et al.*, 2021; Shen *et al.*, 2019). واکنش، تولید لجن‌های سمی، کارایی کم، شرایط عملیاتی حساس و ... در این روش‌ها سبب شده است که به‌طور گسترده مورد استفاده قرار نگیرند. فرایند جذب سطحی به علت هزینه بسیار پایین و سادگی فرایند بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در این روش مولکول‌های گاز یا مایع به‌عنوان جذب شونده روی سطح یک جاذب، جذب می‌شوند. انواع زیادی جاذب مانند کربن فعال، جاذب‌های بیولوژیکی، جاذب‌های پلیمری و غیره برای حذف رنگ از محلول‌های آبی استفاده شده است (Medhat *et al.*, 2021; Abbas *et al.*, 2018; Alardhi *et al.*, 2020; Ahmed and Gupta., 2021; Zang *et al.*, 2021; Foroughnia *et al.*, 2021; Dao *et al.*, 2023; Hajjaligol and Masoum., 2019; Wu *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2021).

نانوجاذب‌ها به‌علت ویژگی‌های منحصر به فردی مانند تخلخل سطح بسیار بالا، روش‌های ساخت گوناگون و ساده، قابلیت تنظیم اندازه‌ی منافذ، چگالی کم، زیست تخریب پذیری زیاد و .. توجه محققین را به خود جلب کرده‌اند. همچنین اندازه نانوذرات، سینتیک سریعتر را تسهیل کرده و فرآیند جذب را کارآمدتر می‌کنند (Alghanmi, and Abdelrahman., 2024; Al-Kadhi *et al.*, 2024). نانوذرات مغناطیسی مانند  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  با ساختار اسپینل مکعبی به دلیل کاربردهای مختلف در فتوکاتالیست‌ها، حسگرها، کاتالیزورهای تصفیه آب و سیستم‌های تصفیه هوا و عدم سمیت مورد توجه بسیاری از محققین بوده‌اند. تعداد زیادی از محققان نیز علاقه‌مند به مطالعه خواص فیزیکی مختلف نانوذرات  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  به دلیل خواص مغناطیسی عالی همراه با خواص الکتریکی و نیمه هادی آن هستند (Satheeshkumar *et al.*, 2019; Peymanfar *et al.*, 2018). علاوه بر این به دلیل خواص مغناطیسی نانوذرات  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ، جداسازی و بازیابی آنها با استفاده از میدان‌های مغناطیسی خارجی امکان‌پذیر می‌شود. بنابراین استفاده مجدد از آنها در چرخه‌های تصفیه متعدد تسهیل می‌گردد. این ویژگی منحصر به فرد به  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  برتری قابل توجهی نسبت به سایر جاذب‌های مبتنی بر اکسید می‌دهد (Ansari *et al.*, 2022). به طور کلی قرار دادن پلیمرها روی نانوذرات مغناطیسی روش منحصر به فردی است که موجب اصلاح سطح و پایداری موثر نانوذرات مغناطیسی می‌شود. معمولاً برای پایدار کردن ترکیبات نانو از پلی وینیل پیرولیدون (PVP) که محلول در آب، خنثی و چسبندگی ذاتی با توانایی تشکیل کمپلکس با مواد دیگر است، استفاده می‌شود. پلیمر پلی وینیل پیرولیدین خواص ساختاری، مورفولوژیکی، دی الکتریکی و مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی را بهبود می‌بخشد (Vadivel *et al.*, 2017). بیشترین کاربرد PVP به‌عنوان چسب در قرص‌ها و گرانول‌هاست (Garrec *et al.*, 2004; Sivakumar *et al.*, 2013).

این تحقیق با هدف تهیه نانوکامپوزیت  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$  به روش آسان، دمای پایین، بازده خوب و جداسازی و بازیابی آسان از محیط واکنش و بررسی جذب رنگ متیلن بلو توسط آن به روش آزمایشگاهی و روش‌های محاسباتی مبتنی بر نظریه تابعی چگالی که نظریه‌ای با کاربرد بالا در چارچوب مکانیک کوانتومی است، صورت گرفته است. در روش‌های محاسباتی با استفاده از نظریه تابعی چگالی خصوصیات الکترونیکی، اپتیکی، مغناطیسی و پایداری سیستم‌های اتمی (مولکول‌ها، بلورها و ساختارهای زیستی و...) مورد بررسی قرار می‌گیرند. همچنین با استفاده از شیمی محاسباتی می‌توان پارامترهایی مانند انرژی مولکول و ساختار آن، ساختار بهینه به دست آمده از داده‌های تجربی، انرژی و ساختار حالت برانگیخته، انرژی پیوند، انرژی واکنش، ویژگی‌های ترمودینامیکی و... را بررسی کرد. از مزایای روش‌های محاسباتی، بررسی برهمکنش‌ها در مقیاس اتمی، کاهش هزینه‌های آزمایشگاهی و انجام آنالیزهایی است که در مقیاس آزمایشگاهی امکان‌پذیر نیستند (Hosseini *et al.*, 2024; Kasaeian *et al.*, 2018). در این مطالعه پس از سنتز نانوذرات  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$  جذب سطحی متیلن بلو توسط آن بررسی شده است. تعدادی از پارامترهای موثر بر جذب سطحی شامل pH، زمان تماس t و وزن

جاذب W مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در ادامه با انجام بهینه سازی، ساختارهای متیلن بلو و جاذب، تعیین شده و در نهایت فرآیند جذب با استفاده از تکنیک‌های مبتنی بر مکانیک کوانتوم بررسی شد.

## بخش تجربی

### مواد و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی شامل  $\text{PVP}$  ,  $\text{NaOH}$  ,  $\text{FeCl}_3$  ,  $\text{CuCl}_2$  (پلی وینیل پلی پیرولیدین) از شرکت مرک آلمان، اتانول از شرکت صنایع شیمیایی و دارویی هامون طب و متیلن بلو از شرکت دکتر مجلی خریداری شده‌اند. در این تحقیق برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در نانوکامپوزیت از دستگاه FT-IR مدل (Perkin Elmer, Spectrum RX1) استفاده شد. برای بررسی تصویر و مورفولوژی سطح جاذب از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل (MIRA III کمپانی سازنده TESCAN) استفاده شد. از دستگاه UV-Vis مدل (انگلیس UV PG instrument Ltd) برای بررسی میزان نور عبوری از محلول استفاده شد. pH محلول‌ها توسط pH متر مدل (Metron 827 pH Lab) تعیین شدند.

### سنتز نانوکامپوزیت $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$

ابتدا در یک بشر به ۲/۷ گرم  $\text{FeCl}_3$  حدود ۱۵ میلی لیتر آب مقطر افزوده و تا حل شدن کامل هم زده شد. سپس در بشر دیگری به ۱ گرم  $\text{CuCl}_2$  حدود ۱۵ میلی لیتر آب مقطر افزوده و تا حل شدن کامل هم زده شد. حال محلول مس (II) (بشر دوم) به محلول آهن (III) (بشر اول) افزوده شده و به مدت ۱۰ دقیقه روی هیتر استیرر هم زده شده تا به خوبی با یکدیگر ترکیب شوند. برای رسیدن pH به ۱۱ چند قطره سدیم هیدروکسید به محلول اضافه شد.

محلول حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای  $80^\circ\text{C}$ – $70^\circ\text{C}$  هم زده شد. بعد از گذشت این زمان، رسوبات تیره رنگ به دست آمده از محلول جدا شده و بعد از خشک شدن کامل، در هاون به مدت ۲۰ دقیقه نرم و یکدست شدند. سپس در کوره تحت دمای  $600^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت حرارت داده شد. ماده حاصل مجدداً درون هاون کوبیده شده تا یکدست شود. از نانوفریت سنتز شده طیف IR گرفته شد.

به ۳ گرم PVP حدود ۳۰ میلی لیتر اتانول افزوده و تا ترکیب شدن کامل روی استیرر هم زده شد.  $0.75$  گرم نانوفریت (نانوذره سنتز شده در مرحله قبل) را در حین همزدن به بشر محتوی PVP افزوده و به منظور ترکیب کامل، ۲۴ ساعت روی استیرر در دمای اتاق هم زده شد. سپس محلول، صاف شده و رسوب حاصل بعد از خشک شدن کامل مجدداً درون هاون کوبیده شده تا ذرات یکدست حاصل شود. سپس از آن طیف IR گرفته شد.

### آزمایش‌های جذب سطحی

#### آماده سازی محلول‌ها

آزمایش‌ها با مخلوط کردن مقدار مشخصی از جاذب ( $1/5$ – $0/1$  گرم) با ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر ( $0/1$  گرم) در دمای اتاق انجام شد. pH محلول‌ها با افزودن محلول هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید  $0/1$  نرمال در گستره ( $4/0$ – $12/0$ ) تنظیم شدند. محلول‌های حاصل به مدت ۱۲۰ دقیقه روی استیرر با دور یکسان هم زده شدند. پس از پایان زمان مذکور محلول‌ها سانتریفیوژ شده و غلظت رنگ باقی مانده با دستگاه اسپکتروفوتومتری در طول موج ۶۶۸ نانومتر اندازه‌گیری شد.

راندمان جذب رنگ و ظرفیت جذب جذب توسط روابط (۱) و (۲) تعیین شدند. تمام آزمایش‌ها سه بار تکرار شده و نتیجه با محاسبه میانگین نشان داده شده است.

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

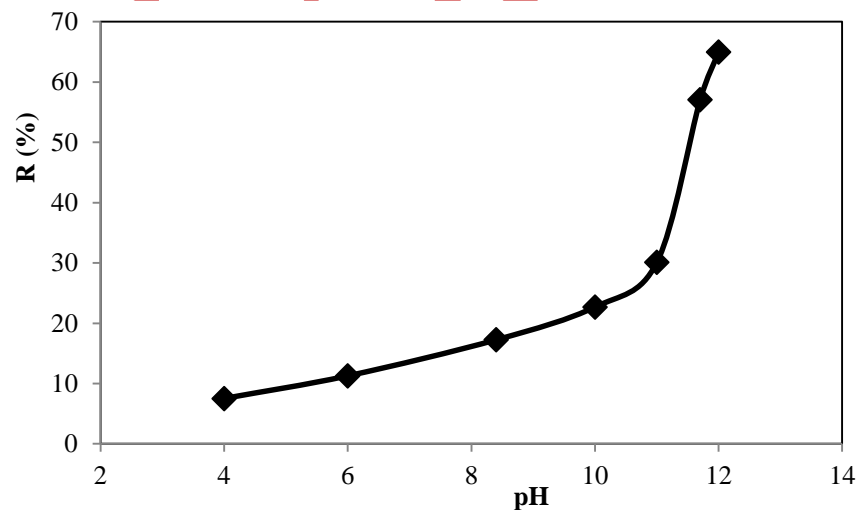
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (2)$$

در روابط (۱) و (۲)،  $C_0$  غلظت اولیه رنگ ( $mg/L$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی رنگ، ( $mg/L$ )،  $V$  حجم محلول ( $L$ ) و  $W$  وزن جاذب ( $g$ ) و  $q_t$  مقدار رنگ جذب شده در واحد وزن جاذب یا ظرفیت جذب جاذب می‌باشد.

## بحث و نتایج

### بررسی اثر pH بر روی راندمان جذب

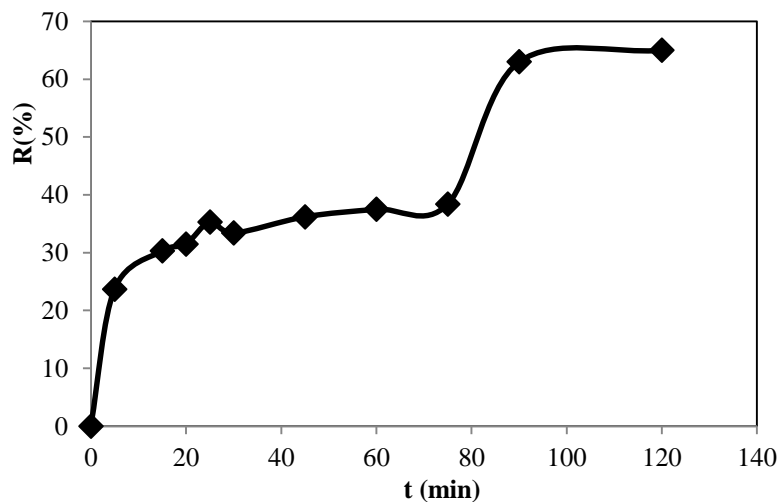
شکل ۱ نتایج تأثیر pH بر راندمان جذب رنگ را نشان می‌دهد. pH محلول می‌تواند بر ساختار مولکول رنگ و درجه یونیزاسیون آلانده‌های مختلف همچنین بار سطحی جاذب موثر باشد. سطح جاذب، کاتیون‌ها را در pH بالاتر و در حضور یون‌های هیدروکسیل بهتر جذب می‌کند. با توجه به ماهیت کاتیونی متیلان بلو، با افزایش pH و قرارگیری یون‌های هیدروکسیل بر روی سطح جاذب، نیروی الکترواستاتیک بین سطح جاذب و مولکول‌های رنگ کاتیونی متیلان بلو، با افزایش یافته و بازدهی جذب بیشتر می‌شود. با توجه به شکل ۱ با افزایش pH راندمان جذب افزایش یافته و در pH حدود ۱۲ بیشترین راندمان جذب مشاهده می‌شود. pH های بزرگ‌تر از ۱۲ گزارش نمی‌شوند چون این مقادیر از pH، ساختار رنگ را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهند و میزان جذب مشاهده شده در این مقادیر تنها ناشی از کاهش غلظت رنگ در اثر جذب سطحی نیست (Al-Ghouti and Al-Absi., 2020; Jiagwe et al., 2021).



شکل ۱. اثر pH بر راندمان جذب رنگ  
(غلظت اولیه جذب شونده: ۱۰ mg/L، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، وزن جاذب: ۱ g)

## بررسی اثر زمان تماس روی جذب

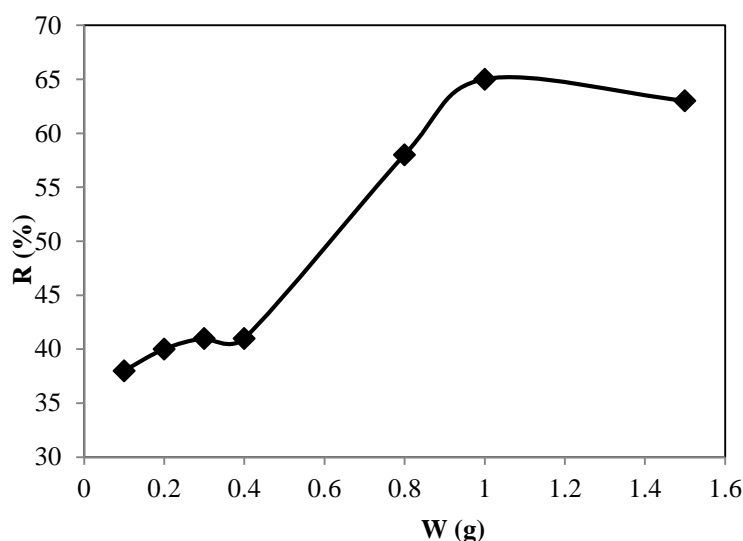
شکل ۲ تأثیر زمان تماس را بر راندمان جذب رنگ نشان می‌دهد. همان طور که از شکل پیداست، با افزایش زمان تماس به دلیل افزایش امکان تماس جذب شونده با گروه‌های عاملی موجود در مکان‌های جذب، راندمان جذب رنگ افزایش می‌یابد تا در یک زمان مشخص که زمان تعادل نامیده می‌شود، به مقدار ماکزیمم می‌رسد. بعد از رسیدن به زمان تعادل به دلیل اشباع مکان‌های جذب، تغییر چندانی در جذب رنگ صورت نمی‌گیرد. با توجه به شکل ۲، از آنجایی که تغییر قابل توجهی در راندمان جذب بین ۲ ساعت و ۹۰ دقیقه مشاهده نشده است، منطقی به نظر می‌رسد که زمان کمتر یعنی ۹۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه در نظر گرفته شود. در نمودار تا زمان ۱۲۰ دقیقه به منظور تأیید رسیدن به تعادل، نشان داده شده است.



شکل ۲. اثر زمان بر راندمان جذب رنگ  
(غلظت اولیه جذب شونده: ۱۰ mg/L، وزن جاذب: ۱ g، pH= ۱۲)

## بررسی اثر مقدار جاذب روی جذب

در شکل ۳، اثر مقدار جاذب روی راندمان جذب رنگ نشان داده شده است. همان طور که از شکل پیداست، با افزایش مقدار جاذب از ۱/۱ تا ۱ گرم به دلیل افزایش تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترس برای جذب شونده، راندمان جذب افزایش می‌یابد به طوری که به ازای ۱ گرم جاذب، راندمان جذب به مقدار تعادلی ۶۵ درصد می‌رسد. با افزایش بیشتر جاذب از ۱ تا ۱/۵ گرم نه تنها افزایش در راندمان جذب مشاهده نشده است بلکه اندکی نیز کاهش یافته است. علت این است که به دلیل بالا بودن سطح ویژه نانوذرات، با افزایش مقدار آن‌ها در محلول به جای جذب سطحی متیلن بلو همپوشانی مکان‌های فعال اتفاق می‌افتد. در نتیجه سطح ویژه کاهش یافته و در نهایت راندمان جذب توسط این ذرات کاهش می‌یابد. بنابراین وزن بهینه جاذب حدود ۱ گرم انتخاب شد.



شکل ۳. اثر وزن جاذب بر راندمان جذب رنگ  
(غلظت اولیه جذب شونده: ۱۰ mg/L، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، pH= ۱۲)

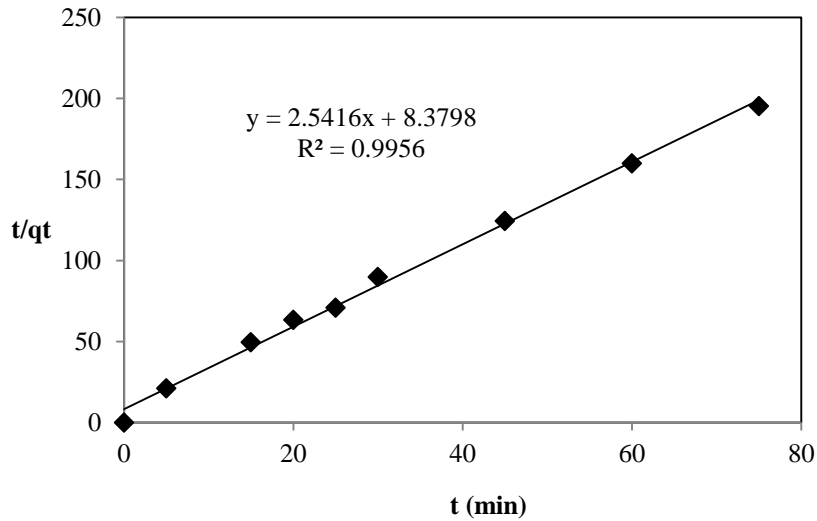
### بررسی سینتیک جذب

از مطالعات مهم در فرآیند جذب، تعیین چگونگی تغییرات غلظت جذب شونده با گذشت زمان و مشخص کردن مکانیزم جذب است که به نام مطالعات سینتیکی معروف است. به منظور بررسی مکانیزم فرآیند جذب، از مدل لاگرگرن یا مکانیسم شبه مرتبه اول و مدل هو و همکاران یا مکانیسم شبه مرتبه دوم که بیشترین کاربرد را دارند، بر داده‌های جذب آزمایشگاهی استفاده شد. شکل کلی مکانیسم شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به صورت رابطه زیر می‌باشند (Lagergren., 1898; Ho and McKay., 2000):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (4)$$

در روابط ۳ و ۴،  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ثابت سرعت مکانیسم شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم می‌باشند. در رابطه (۳) از رسم منحنی تغییرات  $\ln(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  خط راستی با شیب منفی به دست می‌آید که از روی شیب و عرض از مبدا نمودار به ترتیب  $k_1$  و  $q_e$  به دست می‌آیند. در رابطه (۴)  $k_2$  و  $q_e$  به ترتیب از عرض از مبدا و شیب نمودار  $t/q_t$  بر حسب  $t$  به دست می‌آیند (شکل ۴). بررسی نتایج نشان می‌دهند که مدل هو و همکاران با ضریب همبستگی بالا (۰/۹۹) در مقایسه با مدل لاگرگرن با ضریب همبستگی  $r^2$  (۰/۸)، داده‌های آزمایش را بهتر توصیف می‌نماید. یکی از مهم‌ترین فاکتورها در طراحی سیستم‌های جذب پیش بینی سرعت فرآیند جذب است. در این مدل ثابت سرعت مکانیسم شبه مرتبه دوم، مقدار  $0.77 \text{ min}^{-1}$  به دست آمده است. پارامترهای حاصل از برازش مدل‌های سینتیک جذب متیلن بلو توسط  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$  در جدول ۱ ارائه شده است.



شکل ۴. برازش مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بر داده‌های آزمایش

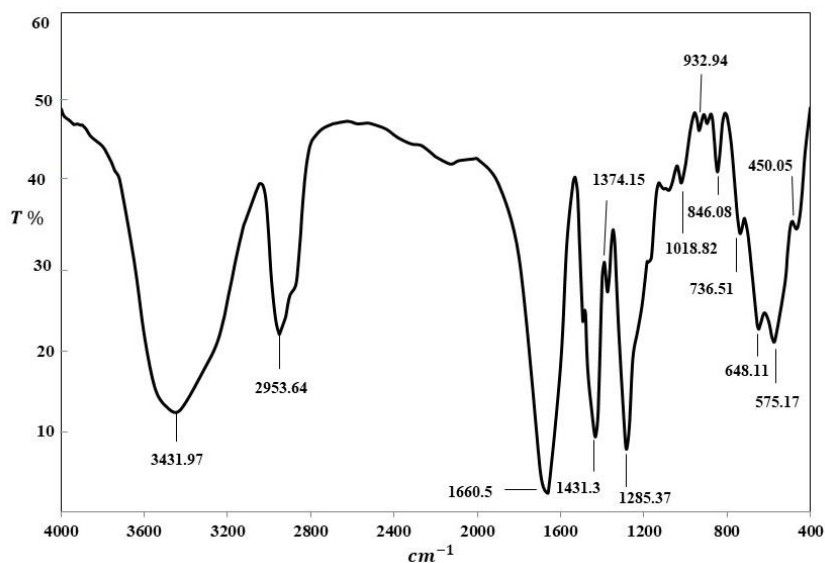
جدول ۱- پارامترهای مدل‌های سینتیکی جذب متیلن بلو توسط جاذب  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$

مدل‌های سینتیکی	ضرایب مدل	
Pseudo-first-order	$q_e$ ( $\text{mg. g}^{-1}$ )	۰/۳۶
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	۰/۰۰۵۸
	$r^2$	۰/۸
Pseudo-second-order	$q_e$ ( $\text{mg. g}^{-1}$ )	۰/۳۹
	$k_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	۰/۷۷
	$r^2$	۰/۹۹

### اسپکتروسکوپی مادون قرمز (FT-IR)

جهت شنا سایی گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب، آنالیز FT-IR (شکل ۵) صورت گرفته است. مهم‌ترین گروه‌های عاملی موجود روی سطح جاذب شامل  $\text{C}=\text{O}$  ( $1660/50 \text{ cm}^{-1}$ )،  $\text{C}-\text{H}$  آلیفاتیک ( $2953/64 \text{ cm}^{-1}$ )،  $\text{O}-\text{H}$  ( $3431/97 \text{ cm}^{-1}$ )،  $\text{C}-\text{C}$  ( $932/94 \text{ cm}^{-1}$ )،  $\text{Fe}-\text{O}$  ( $575/17 \text{ cm}^{-1}$  و  $648/11 \text{ cm}^{-1}$ )،  $\text{Cu}-\text{O}$  ( $450/05 \text{ cm}^{-1}$ ) و  $\text{C}-\text{N}$  ( $1285/37 \text{ cm}^{-1}$ ) می‌باشند. این گروه‌ها نقش مهمی در جذب رنگ دارند به طوری که در تشکیل پیوند شیمیایی بین سطح جاذب و تترا سایکلین موثرند. فرکانس

های ارتعاشی به دست آمده در محدوده  $450-580\text{ cm}^{-1}$  فاز فریت را در فریت مس تایید می‌کنند. این فرکانس‌ها با حالت‌های ارتعاشی پیوندهای فلز-اکسیژن در محیط هشت‌وجهی (Fe-O) با نوار جذبی در  $575/17\text{ cm}^{-1}$  و چهار وجهی (Cu-O) با نوار جذبی در  $450/05\text{ cm}^{-1}$  مطابقت دارند که مشخصه‌ای از پیکربندی اسپینل  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  است (Satheeshkumar *et al.*, 2019; Vergis *et al.*, 2018; Safartoobi *et al.*, 2022; Al-Wasidi *et al.*, 2024).

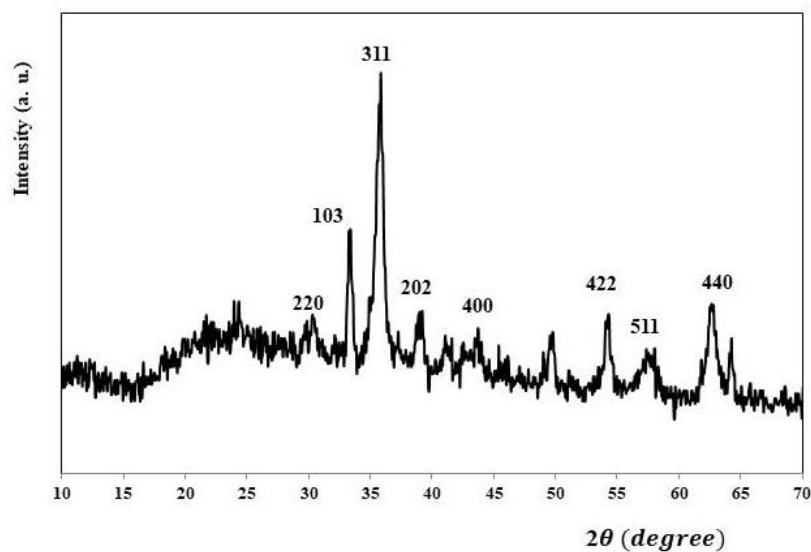


شکل ۵. طیف FT-IR جاذب

### اسپکتروسکوپی پراش اشعه ایکس (XRD)

الگوی پراش اشعه ایکس  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$  در شکل ۶ نشان داده شده است. پیک پهن با شدت کم در ناحیه  $2\theta$  کمتر از  $30^\circ$  به دلیل حضور PVP آمورف در ساختار نانوکامپوزیت است. فاز  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  با  $2\theta = 29/71, 35/86, 43/46, 54/06, 57/11$  و با کارت شماره  $35-0425$  مشخص می‌شود. این پیک‌ها به ترتیب با مقادیر hkl برابر با  $220, 311, 400, 422, 511$  مطابقت دارند. فازهای  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{CuO}$  با پیک‌هایی با  $2\theta = 33/26, 38/71, 62/51$  و با مقادیر hkl برابر با  $103, 202, 440$  مشخص شده‌اند که با کارت شماره  $77-0199$  و  $89-0596$  مطابقت دارند. قله‌های تیز و شارپ نشان دهنده تشکیل مواد کریستالی خوب و اندازه‌های کوچک جاذب  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$  هستند (Bomio *et al.*, 2008; Sivakumar *et al.*, 2013; Vergis *et al.*, 2018; Satheeshkumar *et al.*, 2019; Peimanfar *et al.*, 2018; Safartoobi *et al.*, 2022; Al-Wasidi *et al.*, 2024).

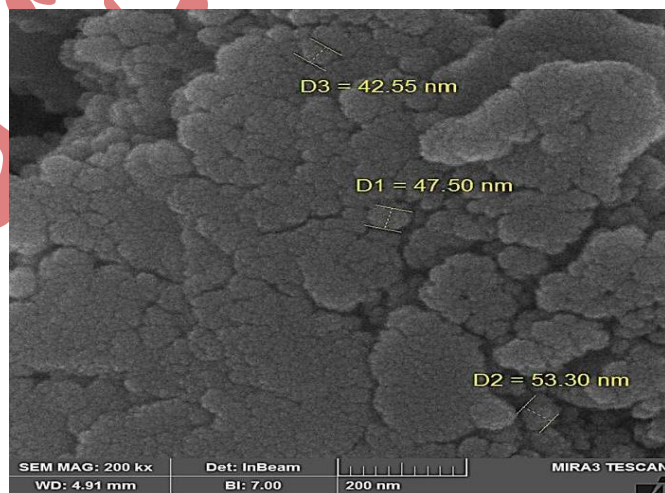




شکل ۶. طیف XRD جاذب

### بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

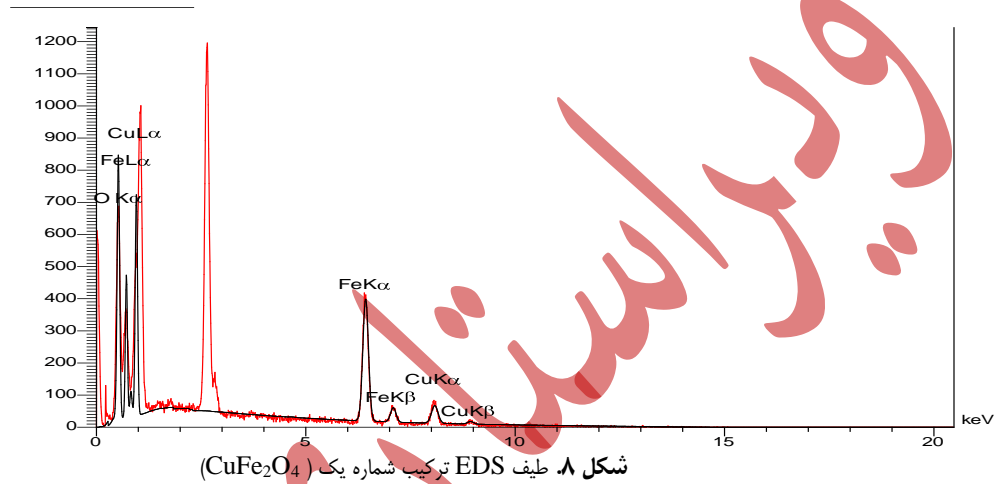
تصویر SEM (شکل ۷)، اطلاعاتی شامل مورفولوژی، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح در اختیار ما قرار می‌دهد. همانطور که از شکل پیداست، مورفولوژی این ذرات، کروی و به شدت متراکم شده است. نانوذرات  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$  با اندازه‌های حدود ۴۲/۵۵ تا ۵۳/۳۰ نانومتر سنتز شده‌اند که این در تطابق با اندازه نانو کریستال‌های برآورد شده از پراش اشعه ایکس است و ممکن است ویژگی تقریباً تک‌بلوری نانوذرات فریت را در نانوکامپوزیت نشان دهد.



شکل ۷. تصویر SEM جاذب

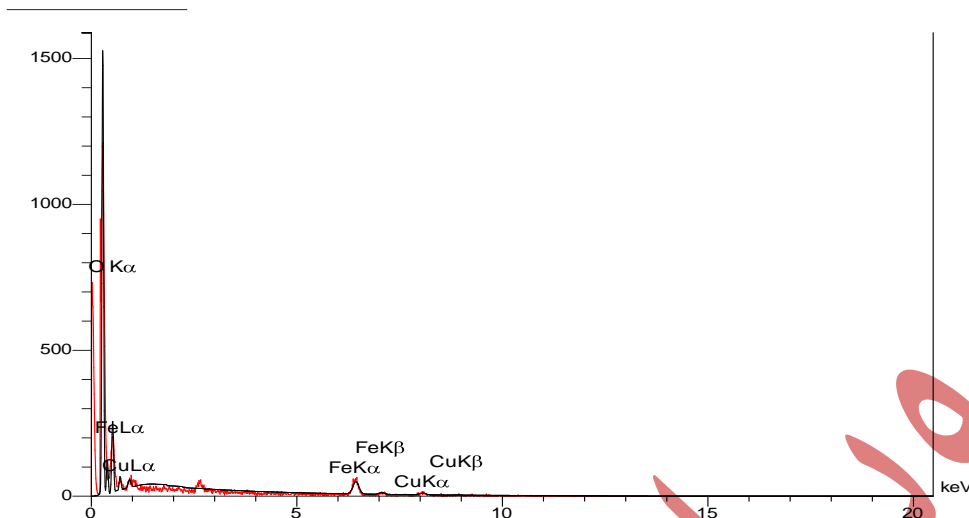
## آنالیز EDS یا EDAX (طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس)

آنالیز EDS یک افزونه در دستگاه‌های SEM برای تشخیص درصد عناصر در نمونه‌های جامد است که با استفاده از انرژی اشعه ایکس منحصر به فرد ساطع شده از نمونه، نوع عنصر و درصد وزنی یا اتمی آن را مشخص می‌کند. در جدول ۱ و ۲ درصد وزنی عناصر ترکیب شماره ۱ ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) و ۲ ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$ ) آورده شده است. با بررسی جداول و نمودارهای زیر می‌توان نتیجه گرفت درصد نیتروژن (N) و کربن (C) در ترکیب شماره ۲ وجود پلیمر پلی وینیل پیرولیدین  $\text{n}(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})$  را در نمونه جاذب تایید می‌کند. همچنین درصد اتم اکسیژن (O) در این دو ترکیب وجود اتم اکسیژن (O) را برای PVP و  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  تایید می‌کند.



جدول ۱: درصد وزنی عناصر ترکیب شماره یک ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )

Elt	W%
O	۳۴٫۸۷
Fe	۴۷٫۴۰
Cu	۱۷٫۷۳
جمع کل	۱۰۰٫۰۰



شکل ۹. طیف EDS ترکیب شماره دو (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP)

جدول ۲. درصد وزنی عناصر ترکیب شماره دو ( CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP )

Elt	W%
C	۴۹٫۴۵
N	۲۶٫۴۹
O	۱۹٫۴۱
Fe	۳٫۶۱
Cu	۱٫۰۵
جمع کل	۱۰۰٫۰۰

### روش محاسباتی

ابتدا نانوکامپوزیت CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP و رنگ متیلن بلو را با روش DFT با استفاده از برنامه محاسباتی DMol3 بهینه کرده تا طول و زوایای آن به مقدار واقعی نزدیک و انرژی هر یک از این ساختارها محاسبه گردد. این نانوکامپوزیت دارای موقعیت‌های مختلف برای نزدیک شدن مولکول رنگ می‌باشد. طبق الگوریتم‌های محاسباتی مولکول رنگ را به CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP نزدیک کرده پس از بررسی جهت‌گیری‌ها و فاصله‌های متفاوت در دو حالت جذب اتفاق افتاد. ساختار بهینه شده دارای فرمول مولکولی C<sub>70</sub>H<sub>103</sub>N<sub>12</sub>O<sub>15</sub>SClFe<sub>7</sub>Cu<sub>6</sub> با ۲۱۵ اتم می‌باشد. با قرار دادن رنگ متیلن بلو در فاصله‌ی حدودی ۳ آنگستروم که از محاسبه بهینه سازی به دست آمده و منجر به کاهش انرژی و پایداری سیستم می‌شود، میزان جذب سطحی از فرمول زیر محاسبه می‌گردد.

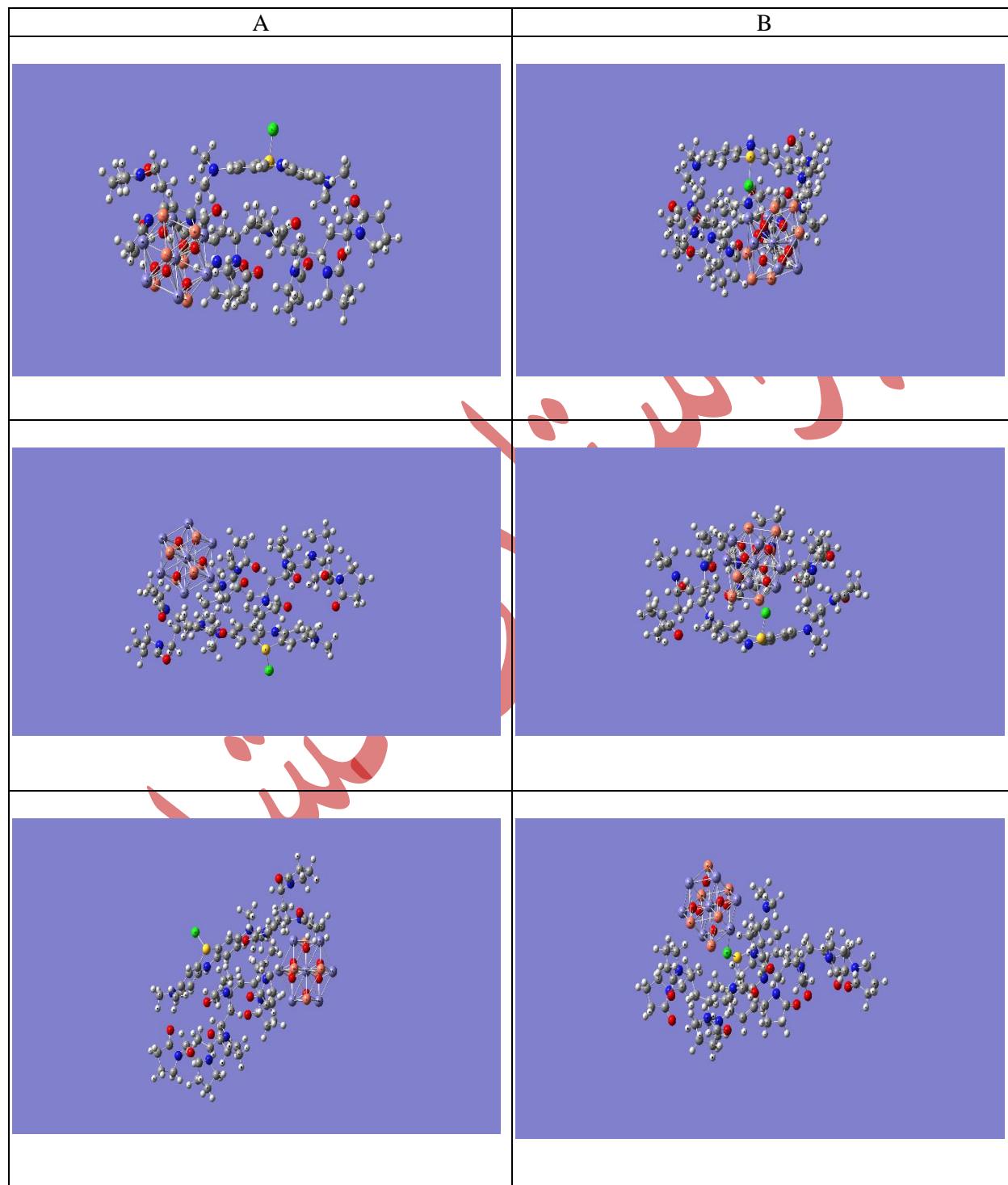
$$BE = E_{(A+B)} - E_{(A)} - E_{(B)} \quad (۵)$$

$$BE_{(A)} = -۰٫۹۷۱ \text{ eV}$$

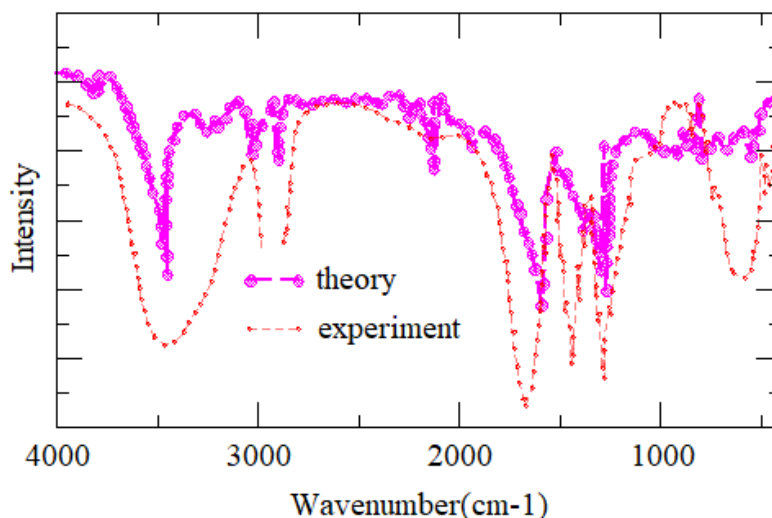
$$BE_{(B)} = -۰٫۸۳۱ \text{ eV}$$

که در رابطه ۵، BE انرژی بستگی، E<sub>(A)</sub> انرژی کل ترکیب A و E<sub>(B)</sub> انرژی کل ترکیب B بر حسب الکترون ولت می‌باشد. انرژی کل کمپلکس با E<sub>(A+B)</sub> نمایش داده شده است. علامت منفی انرژی بستگی نشان دهنده پایداری کمپلکس ایجاد شده است. با توجه

به مقادیر به دست آمده هر دو ترکیب پایدار هستند و انرژی بستگی آنها به ترتیب ۰/۹۷۱ و ۰/۸۳۱ الکترون ولت است. میزان انرژی جذب آن‌ها نشان می‌دهد که جذب به صورت فیزیکی اتفاق افتاده است. در شکل ۱۰ پیکربندی ساختار A و B از زوایای مختلف نمایش داده شده است.



شکل ۱۰. جهت‌گیری‌های رنگ متیلن بلو بر روی نانو کامپوزیت  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$



شکل ۱۱. طیف IR تجربی با داده های نظری

جهت بررسی بیشتر داده های نظری، طیف IR نمونه های مورد مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۱۱ طیف IR تجربی با داده های نظری مورد مقایسه قرار گرفته است. با توجه به شکل توافق خوبی بین داده های تجربی و نظری وجود دارد.

### گپ انرژی

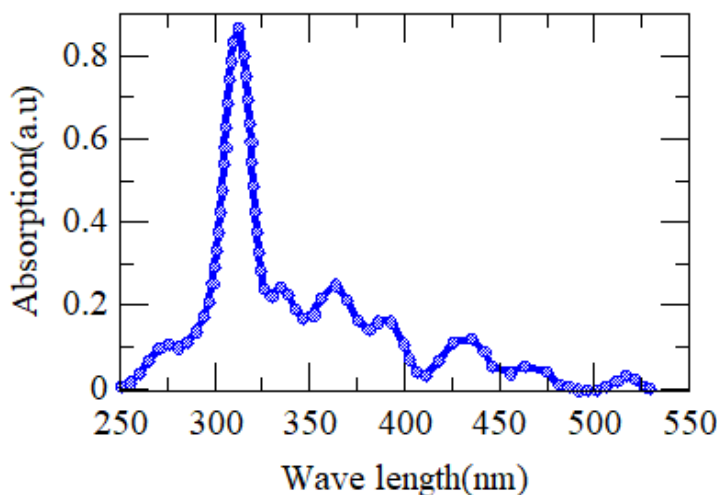
گپ انرژی عبارت است از اختلاف انرژی میان اوربیتال های HOMO و LOMO که شاخص مهمی برای نشان دادن پایداری الکترونی ترکیبات است. هرچه اختلاف بیشتر باشد پایداری نیز بیشتر می گردد. مقادیر انرژی پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده ( $E_{LUMO}$ ) و انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده ( $E_{HOMO}$ ) و  $E_g$  (اختلاف انرژی HOMO و LOMO) بر حسب (eV) در جدول ۳ نشان داده شده است. گپ انرژی یک پارامتر بسیار مهم در تعیین رسانایی مولکول هاست که هرچه این مقدار کمتر باشد رسانایی مولکول بیشتر می شود. از مقادیر جدول ۳ با توجه به مقدار  $E_g$  می توان نتیجه گرفت که در حالت B با نزدیک شدن متیلن بلو گپ انرژی کاهش یافته است. بنابراین در حالت B یونش الکترون ها راحت تر اتفاق می افتد.

جدول ۳. انرژی پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده ( $E_{LUMO}$ ) و بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده ( $E_{HOMO}$ ) و گپ انرژی  $E_g$  بر حسب (eV) در سطح نظری محاسبه شده است.

	A	B
$E_{LUMO}$	-۴,۰۷۳	-۴,۱۱۴
$E_{HOMO}$	-۴,۳۷۷	-۴,۵۸۵
$E_g$	+۰,۳۰۴	+۰,۴۷۱

اختلاف انرژی ترازهای Homo و Lumo در واقع سد پیش روی الکترون را جهت گذار به حات های بالاتر نشان می دهد در ترکیباتی که این فاصله کم است عمدتا الکترون ها به سادگی از آن عبور می کنند. لذا این سد می تواند معیاری برای پایداری الکترونی یک سیستم باشد.

در شکل ۱۲ طیف جذب اپتیکی ساختار پایدارتر A مورد بررسی قرار گرفته است. نمونه دارای یک پیک برجسته در ناحیه بین ۳۰۰ تا ۳۵۰ نانومتر است. علاوه بر آن در نواحی ۳۶۰، ۳۸۰ و ۴۳۰ نیز دارای قله‌های جذبی می‌باشد.



شکل ۱۲. طیف جذب اپتیکی ساختار A

مقادیر ممان دوقطبی معیار مهمی در تعیین قطبیت یک مولکول است. هنگام بهینه سازی یک مولکول مقادیر ممان دوقطبی در جهت محور  $X$  ( $\mu_x$ ) و ممان دوقطبی در جهت محور  $Y$  ( $\mu_y$ ) و ممان دوقطبی در جهت محور  $Z$  ( $\mu_z$ ) و ممان دوقطبی کل محاسبه می‌شود که هر چه ممان دوقطبی کل بیشتر باشد قطبیت مولکول بیشتر است.

جدول ۴ نشان می‌دهد که رسانایی نانوکامپوزیت هنگام نزدیک کردن رنگ متیلن بلو در حالت A افزایش یافته و در نتیجه قطبیت افزایش یافته است.

جدول ۴. اندازه و بردار ممان دوقطبی الکتریکی و مولفه‌های آن در واحد (Debye) که در سطح نظری برای مولکول‌ها محاسبه شده است.

ترکیب	A	B
$\mu_x$ (ممان دو قطبی)	۱۴,۶۶	۸,۹۴

## نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج آزمایش‌های ناپیوسته، بهترین شرایط برای حذف رنگ از محلول توسط نانوکامپوزیت  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$ ، مقدار ۱ گرم جاذب و pH برابر با ۱۲ به دست آمد. افزایش pH منجر به افزایش راندمان جذب شد. طبق نتایج آزمایش‌های انجام شده با افزایش مدت زمان تماس، راندمان جذب افزایش یافته و زمان تعادل ۹۰ دقیقه است. در شرایط بهینه راندمان جذب حدود ۶۵ درصد و ظرفیت جذب جاذب ۳/۸ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. این در حالی است که مقدار گزارش شده راندمان جذب برای جاذب  $\text{HO-CaWO}_4$  (Igwegbe *et al.*, 2019) ۷۱/۱۷ درصد، برای جاذب پوست گردو و دو نوع پوست گردوی اصلاح شده با استیک اسید و مخلوط استیک اسید - هیدروژن پروکساید به ترتیب حدود ۳۰، ۵۵ و ۷۵ درصد (Halysh *et al.*, 2018)، برای جاذب کربن فعال حاصل از چوب بادام زمینی حدود ۷۰ درصد و با ظرفیت جذب ۲/۵۷ میلی‌گرم بر گرم (Ghaedi *et al.*, 2013) و برای جاذب  $\text{Zn}_2(\text{Bdc})_2(\text{Dabco})$  با

چارچوب آلی-فلزی و نانوکامپوزیت پلی اورتان آن (Motakef Kazemi, and Asadi., 2022) تا حدود ۱۰۰ درصد نیز گزارش شده است. همانطور که مشاهده می شود، راندمان جذب متیلن بلو در تحقیق حاضر تا حدی قابل مقایسه با جاذب‌های گزارش شده است. با این حال چنین مقایسه‌ای دقیق نیست زیرا شرایط تجربی آزمایش‌ها متفاوت هستند. از مزایای نانوکامپوزیت تهیه شده می‌توان به روش تهیه آسان، دمای پایین مراحل تهیه و بازده نسبتاً خوب آن اشاره کرد. علاوه بر این از آنجایی که اغلب جداسازی نانوذرات از محیط واکنش به دلیل اندازه بسیار کوچک آنها دشوار است، نانوکامپوزیت مغناطیسی تهیه شده را می‌توان به راحتی به کمک آهنربای خارجی از محیط واکنش جدا کرد. در تحقیق حاضر سینتیک جذب نیز بررسی شد و نتایج نشان داد که جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از جاذب مورد نظر از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. همچنین جذب سطحی رنگ با روش تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پایداری ساختاری نانوکامپوزیت با نزدیک کردن رنگ متیلن بلو افزایش یافته زیرا انرژی الکترونی کل در این مولکول‌ها منفی‌تر شده است. با توجه به مقدار انرژی جذب می‌توان گفت که نانوکامپوزیت  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$  برای جذب رنگ متیلن بلو بستر مناسبی دارد. جذب رنگ متیلن بلو بر روی خواص الکترونی نانوکامپوزیت تاثیر گذاشته و میزان گپ انرژی را کاهش داده است. انرژی جذب متیلن بلو بر روی ساختار  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$  در حدود  $0/831$  - تا  $0/971$  - الکترون ولت می‌باشد.

## سپاسگزاری

این تحقیق با حمایت مالی دانشگاه گلستان در گروه شیمی انجام شده است و نویسندگان بدین وسیله تقدیر می‌نمایند.

"هیچگونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

## REFERENCES

- Abbas, A. M., Abdulrazzak, F. H. and Himdan, T. A. (2018). Kinetic study of adsorption of azo dye from aqueous solutions by zeolite and modified synthetic zeolite. *Journal of Materials and Environmental Science*, 9 (9), 2652–2659F
- Ahmed, T., and Gupta, S. S. (2021). Adsorptive accumulation of methylene blue dye from aqueous effluent by NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-GO nano-adsorbent. *World Journal of Chemical Education*, 9(1), 28-41
- Alardhi, S. M., Alrubaye, J. M. and Albayati, T. M. (2020). Adsorption of Methyl Green dye onto MCM-41: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 179, 323–331
- Albayati, T. M., Sabri, A. A. and Abed, D. B. (2022). Functionalized SBA-15 by amine group for removal of Ni (II) heavy metal ion in the batch adsorption system. *Desalination and Water Treatment*, 174, 301–310
- Alghanmi, R. M., and Abdelrahman, E. A. (2024). Simple production and characterization of ZnO/MgO nanocomposite as a highly effective adsorbent for eliminating Congo red dye from water-based solutions. *Inorganic Chemistry Communications*, 161, 112137.
- Al-Ghouti, M. A., and Al-Absi, R. S. (2020). Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater. *Scientific Reports*, 10(1), 15928.
- Al-Kadhi, N. S., Al-Senani, G. M., Algethami, F. K., Shah, R. K., Saad, F. A., Munshi, A. M., Rehman, K., Khezami, L., and Abdelrahman, E. A. Calcium Ferrite Nanoparticles: A Simple Synthesis Approach for the Effective Disposal of Congo Red Dye from Aqueous Environments. *Inorganics*, 2024, 12 (3), 69.
- Alkenani, A., and Saleh, T. A. (2022). Synthesis of amine-modified graphene integrated membrane as protocols for simultaneous rejection of hydrocarbons pollutants, metal ions, and salts from water. *Journal of Molecular Liquids*, 367(Part B), 120291.
- Al-Wasidi, A. S., Shah, R. K., Abdelrahman, E. A., and El-Sayed M. Mabrouk, E. S. M. (2024). Facile synthesis of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for efficient removal of acid Blue 113 and malachite Green Dyes from aqueous media. *Inorganics*, 12 (6), 143-167
- Ansari, M. J., Jasim, S. A., Olegovich Bokov, D., Thangavelu, L., Yasin, Gh., and Dehno Khalaji, A. (2022). Preparation of new bio-based chitosan/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an efficient removal of methyl green from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 198, 128-134
- Aravind Raj, R., Manimozhi, V., and Saravanathamizhan, R. (2019). Adsorption studies on removal of Congo red dye from aqueous solution using petroleum coke. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 37 (8), 913–924
- Bomio, M., Lavela, P., and Tirado, J. L. (2008). Electrochemical evaluation of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples obtained by sol-gel methods used as anodes in lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12, 729–737
- Dao, M. U., Ha, T. D., Sirotkin, A., Le, V. T., Nguyen, L. A., Do, T. H., Mac, T. V., and Hoang, H. Y. (2023) Combination of magnetic activated carbon and activated sludge for methylene blue and nickel (II) ions removal in aerobic biological treatment. *Vietnam Journal of Chemistry*, 61(S3), 90-96



Foroughnia, A., Dehno Khalaji, A., Kolvari, S., and Koukabi, N. (2021). Synthesis of new chitosan Schiff base and its Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite: Evaluation of methyl orange removal and antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 177, 83-91

Garrec, D.L., Gori, S., Luo, L., Lessard, D., Smith, D., Yessine, M.-A., Ranger, M., and Leroux, J.-C. (2004). Poly (N-vinylpyrrolidone)-block-poly (d, l-lactide) as a new polymeric solubilizer for hydrophobic anticancer drugs: in vitro and in vivo evaluation. *Journal of Controlled Release*, 99, 83–101

Ghaedi, M., Golestani, Nasab, A., Khodadoust, S., Rajabi, M., and Azizian, S. (2013). Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (4), 2317-2324

Hajjaligol, S., and Masoum, S. (2019). Optimization of biosorption potential of nano biomass derived from walnut shell for the removal of Malachite Green from liquids solution: Experimental design approaches, 286, 110904

Halysh, V., Sevastyanova, O., Riazanova, An. V., Pasalskiy, B., Budnyak, T., Lindstrom, M. E., and Kartel, M. (2018). Walnut shells are a potential low-cost lignocellulosic sorbent for dyes and metal ions. *Cellulose*, 25 (1) 4729-4742

Ho, Y. S., McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34 (3), 735-742

Hosseini, S. A., Samadani Langeroodi, N., Bahlakeh, Gh., Khalafi, M., and Ramezanzadeh, B. (2024). A detailed electronic-scale DFT simulation and a response surface methodology for the removal of Fe (III) ions from aqueous solutions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 45 (2), 342–354

Igwegbe, Ch. A., Mohmmadi, L., Ahmadi, Sh., Rahdar, A., Khadkhodaiy, D., Dehghani, R., Rahdar, S. (2019). Modeling of adsorption of Methylene Blue dye on Ho-CaWO<sub>4</sub> nanoparticles using Response Surface Methodology (RSM) and Artificial Neural Network (ANN) techniques. *MethodsX*, 6, 1779-1797

Ihaddaden, S., Aberkane, D., Boukerroui, A., and Robert, D. (2022) Removal of Methylene Blue (Basic Dye) by Coagulation-Flocculation with Biomaterials (Bentonite and Opuntia Ficus Indica). *Journal of Water Process Engineering*, 49, 102952.

Jjagwe, J., Olupot, P. W., Menya, E., and Mpagi Kalibbala, H. (2021). Synthesis and Application of Granular Activated Carbon from Biomass Waste Materials for Water Treatment: A Review. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 6 (4), 292–322

Kasaeian, M., Ghasemi, E., Ramezanzadeh, B., Mahdavian, M., and Bahlakeh, G. (2018). A combined experimental and electronic structure quantum mechanics approach for studying the kinetics and adsorption characteristics of zinc nitrate hexahydrate corrosion inhibitor on the graphene oxide nanosheets. *Applied Surface Science*, 462, 963–979

Khalaf, I. H., Talib Al- Sudani, F., AbdulRezak, A. A., Aldahri, T., and Rohani, S. (2021). Optimization of congo red dye adsorption from, wastewater by a modified commercial zeolite catalyst using response surface modeling approach. *Water Science and Technology*, 83 (6), 1369-1383

Khataee, A. R., Safarpour, M., Naseri, A., and Zarei, M. (2012). Photoelectro-Fenton/nanophotocatalysis decolorization of three textile dyes mixture: Response surface modeling and multivariate calibration procedure for simultaneous determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 672, 53-62

Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39

Leng, Q., Xu, S., Wu, X., Wang, S., Jin, D., Wang, P., Wu, D., and Dong, F. (2022). Electrochemical removal of synthetic methyl orange dyeing wastewater by reverse electrodialysis reactor: Experiment and mineralizing model. *Environmental Research*, 214 (Part 4), 114064

Ling, Y. Y., and Mohd Suah., F. B. (2017). Extraction of malachite green from wastewater by using polymer inclusion membrane. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 785-794

Medhat, A., El-Maghrabi, H. H., Abdelghany, A., Abdel Menem, N. M., Raynaud, P., Moustafa, Y. M., and Nada, A. A. (2021). Efficiently activated carbons from corn cob for methylene blue adsorption. *Applied Surface Science Advances*, 3, 100037.

Motakef Kazemi, N., and Asadi, A. (2022). Methylene blue adsorption from aqueous solution using  $Zn_2(Bdc)_2$ (Dabco) metal-organic framework and its polyurethane nanocomposite. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 41 (12), 4026-4038

Mu, B., and Wang, A. (2016). Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1274-1294

Park, D., Nam, S.N., Jung, B., Soo Choi, J., Min Park, C., Earn Choong, C., Jang, M., Cho, K.S., Jun, B.M, and Yoon, Y. (2024). Removal of selected contaminants of dyes and pharmaceuticals using MXene-based nanoadsorbents. A review. *Separation and Purification Technology*, 341 (12), 126864.

Peymanfar, R., Azadi, F., and Yassi, Y. (2018). Preparation and characterization of  $CuFe_2O_4$  nanoparticles by the sol-gel method and investigation of its microwave absorption properties at Ku-Band frequency using silicone rubber. *Proceedings*, 2018, 2, 1155.

Radoor, S., Karayil, J., Jayakumar, A., and Siengchin, S. (2024). Efficient removal of dyes, heavy metals, and oil-water from wastewater using electrospun nanofiber membranes: A Review. *Journal of Water Process Engineering*, 59, 104983.

Safartoobi, A., Mazloom, J., and Ghodsi, F. E. (2022). Electrochemical and optical properties of magnetic  $CuFe_2O_4$  nanofibers grown by PVP and PVA-assisted sol-gel electrospinning. *Applied Physics A*, 128(13), 4-15

Saleh, T. A., Mustaqeem, M., and Khaled, M. (2022). Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, 100617.

Satheeshkumar, M. K., Kumar, E. R., Srinivas, Ch., Prasad, G., Meena, Sh. S., Pradeep, I., Suriyanarayanan, N., and Sastry, D.L. (2019). Structural and magnetic properties of  $CuFe_2O_4$  ferrite nanoparticles synthesized by cow urine assisted combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 484, 120-125

Shen, C., Pan, Y., Wu, D., Liu, Y., Ma, C., Li, F., and Ma, H. (2019). A crosslinking-induced precipitation process for the simultaneous removal of poly (vinyl alcohol) and reactive dye: The importance of covalent bond forming and magnesium coagulation. *Chemical Engineering Journal*, 374, 904-913

Sivakumar, M., Kanagesan, S., Umapathy, V., Suresh Babu, R., and Nithiyantham, S. (2013). Study of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles synthesized with various concentrations of PVP polymer. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26, 725-731

Sun, J. H., Sun, S. P., Wang, G. L., and Qiao, L. p. (2007). Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*, 74 (3), 647-652

Ur Rehman, M., Babar Taj, M., and Carabineiro, S. A. C. (2023). Biogenic adsorbents for removal of drugs and dyes: A comprehensive review on properties, modification, and applications. *Chemosphere*, 338, 139477.

Vadivel, M., Babu, R. M., Ramamurthi, K., and Arivanandhan, M. (2017). Effect of PVP concentrations on the structural, morphological, dielectric, and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles, *Nano-structures & Nano-Objects*, 11, 112-123

Vergis, B. R., Krishna, R. H., Kottam, N., Nagabhushana, B. M., Sharath, R., and Darukaprasad, B. (2018).

Removal of malachite green from aqueous solution by magnetic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nano-adsorbent synthesized by one-pot solution combustion method. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8 (1), 1-12

Wu, R., Saud Abdulhameed, A., AlOthman, Z.A., Yong, S.K., Wilson, L.D., Jawad, A.H., and Algburi, S. (2024). Chitosan-Schiff base nano silica hybrid system for azo acid dye removal: Multivariable optimization, desirability function, and adsorption mechanism. *Inorganic Chemistry Communications*, 162, 112237.

Zhang, Z., Xu, L., Liu, Y., Feng, R., Zou, T., Zhang, Y. and Zhou, P. (2021). Efficient removal of methylene blue using the mesoporous activated carbon obtained from mangosteen peel wastes: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 315, 110904.

Zhou, B., Wang, J. J., Dangal, P., Lomnicki, S., Roy, A.D., and Park, J. H. (2024). A novel sugarcane residue-derived bimetallic Fe/Mn-biochar composite for activation of peroxymonosulfate in advanced oxidation process removal of azo dye: Degradation behavior and mechanism. *Journal of Water Process Engineering*, 58, 104740.

# The Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP Nanocomposite: An Experimental and Theoretical Study

## EXTENDED ABSTRACT

### Background and Purpose

Organic dyes pose significant environmental and health risks due to their toxic, mutagenic, and carcinogenic properties. Among these, methylene blue, a cationic dye with a complex aromatic structure, is widely used in the textile industry to color silk, cotton, and wool. This study focuses on synthesizing a CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP nanocomposite as an adsorbent for removing methylene blue from aqueous solutions. The nanocomposite was characterized using infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). The study also examined the effects of pH, contact time, and adsorbent mass on the dye's adsorption efficiency. Kinetic studies of the adsorption process were also conducted by applying two models. Density functional theory (DFT) simulations explored methylene blue's interactions and potential adsorption of methylene blue onto the adsorbent.

### Materials and Methods

All chemicals used were of analytical grade. The CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP nanocomposite adsorbent was synthesized through a multi-step process and characterized using IR, XRD, and SEM techniques. Adsorption experiments were conducted by agitating the adsorbent in 100 mL of a 10 M methylene blue solution in a 250 mL conical flask. After reaching equilibrium, the adsorbent was separated from the solution, and the residual concentration of methylene blue was measured using UV-Vis spectroscopy at a wavelength of 668 nm. Theoretical studies involved optimizing the CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP nanocomposite and methylene blue structures using DFT with the DMol<sup>3</sup> calculation program, followed by adsorption studies.

### Findings

The maximum adsorption efficiency of methylene blue was achieved at a pH of 12, with a contact time of 90 minutes and an adsorbent mass of 1 gram, resulting in an efficiency of approximately 65%. FT-IR spectra identified several important functional groups on the adsorbent surface that facilitate chemical bonding between the surface and the dye. The adsorbent exhibited well-defined IR bands at 575.17 cm<sup>-1</sup> and 450.05 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the Fe–O stretch in octahedral groups and the Cu–O stretch in tetrahedral groups. XRD analysis revealed sharp peaks indicative of well-crystallized materials. The SEM image showed that the nanocomposite particles were spherical and highly condensed, with sizes ranging from 42.55 to 53.30 nm. Kinetic studies demonstrated that the adsorption of methylene blue onto the CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP nanocomposite conformed well to a pseudo-second-order kinetic model. DFT simulations confirmed the stability of methylene blue adsorption on the nanocomposite surface, with binding energies ranging from 0.831 to 0.971 eV. The adsorption of methylene blue also reduced the energy gap, indicating easier electron transmission.

### Conclusion

The CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP nanocomposite demonstrated optimal conditions for methylene blue removal at a pH of 12, with 1 gram of adsorbent and a contact time of 90 minutes, achieving an adsorption efficiency of approximately 65% and an adsorption capacity of 3.8 mg/g. The adsorption process altered the electronic properties of the nanocomposite, reducing the energy gap and increasing conductivity. The theoretical and experimental findings suggest that the CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP nanocomposite is a suitable adsorbent for methylene blue adsorption.

**Keywords:** *Adsorption, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP, Density functional theory, Methylene blue*