

Kinetic and Isotherm Investigations of Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution Using PVA/AG/CuFe₂O₄ Magnetic Nanocomposite

Roya Nayebi, Abdollah Fallah Shojaei*, Maryam Pourjamal

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, P.O. Box: 4193833697, Rasht, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 18-11-2023

Accepted: 28-01-2024

Available online: 09-03-2024

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.4.6.1

Keywords:

Adsorption

Methylene blue

Isotherm

Kinetic

Nanocomposite

PVA/AG/ CuFe₂O₄

ABSTRACT

This research aims to synthesize a novel adsorbent and reduce the contact time in removing methylene blue dye. Copper ferrite nanoparticles were prepared by solvothermal method and CuFe₂O₄/PVA/AG magnetic nanocomposite by freeze-thaw method and drying at room temperature. The structure and morphology of magnetic nanocomposite were investigated using FTIR, XRD, SEM, and EDX methods. CuFe₂O₄/PVA/AG adsorbent under optimal conditions of pH = 7, contact time 60 min, amount of adsorbent 40 mg, dye concentration 5ppm and temperature 25 °C was investigated. The maximum absorption and absorption capacity were obtained as 81.1 % and 14.93 mg/g, respectively. In addition to investigating the recovery effect of the adsorbent for comparison, the PVA/AG adsorbent was investigated under the aforementioned optimal conditions, and the maximum removal efficiency was 63.5 %. Examining the isotherm of the equilibrium state of dye removal matches well with the Freundlich isotherm. The kinetics of surface adsorption were investigated, and observed that the adsorption process on the magnetic nanocomposite follows pseudo-second-order kinetic equations.

*Corresponding author: * a.f.shojaie@guilan.ac.ir



بررسی سینتیک و ایزوترم جذب متیلن بلو از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی PVA/AG/CuFe₂O₄

رویا ناییبی^۱، عبدالله فلاح شجاعی^{۲*}، مریم پورجمال^۳

۱- دانشجوی دکتری، دانشگاه گیلان، دانشکده شیمی، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹۳۸۳۳۶۹۷

۲- استاد، دانشگاه گیلان، دانشکده شیمی، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹۳۸۳۳۶۹۷

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه گیلان، دانشکده شیمی، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹۳۸۳۳۶۹۷

چکیده

هدف از این پژوهش، سنتز یک جاذب جدید به منظور حذف رنگزای متیلن بلو از محلول در زمان کمتر بوده است. در ابتدا نانوذرات فریت مس با روش سولوترمال و نانوکامپوزیت مغناطیسی PVA/AG /CuFe₂O₄ با روش انجماد-ذوب و خشک کردن در دمای اتاق تهیه شدند. ساختار و ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت مغناطیسی با استفاده از روش‌هایی مانند FTIR، XRD، SEM و EDX بررسی شد. جاذب PVA/AG /CuFe₂O₄ در شرایط بهینه pH=۷، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب ۴۰ mg، غلظت رنگزا ۵ ppm و دمای ۲۵ °C بررسی شد. بیشینه جذب و ظرفیت جذب به ترتیب برابر با ۱۱،۱ درصد و ۱۴،۹۳ mg/g به دست آمد. علاوه بر بررسی اثر بازیابی جاذب به منظور مقایسه، جاذب PVA/AG نیز در شرایط بهینه مذکور بررسی و بیشینه بازده حذف برای آن ۶۳ درصد به دست آمد. در بررسی ایزوترم حالت تعادل حذف رنگزا تطابق خوبی با ایزوترم فروندلیچ دارد. سینتیک جذب سطحی بررسی شد و مشاهده گردید که فرآیند جذب بر روی نانوکامپوزیت مغناطیسی از معادلات سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۸/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۸

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۱۲/۱۹

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.4.6.1

واژه‌های کلیدی:

جذب سطحی

متیلن بلو

ایزوترم

سینتیک

نانوکامپوزیت

PVA/AG /CuFe₂O₄

۱- مقدمه

آب برای بقای موجودات زنده روی زمین بسیار اهمیت دارد و آلودگی آب می‌تواند به عنوان هر آبی که برای آشامیدن انسان و حیوانات نا ایمن باشد تعریف گردد (۱). یکی از این مواد آلاینده رنگزها هستند که به طور گسترده در صنایع نساجی، صنایع غذایی، چرم، صنایع چاپ و لوازم آرایشی استفاده می‌شوند (۲). تخلیه فاضلاب حامل رنگزا به رودخانه‌ها به دلیل سمی بودن آن برای آبزیان، سلامت انسان و محیط زیست، مشکلات شدیدی را ایجاد می‌کند (۳، ۴). متیلن بلو^۱ (MB) یک رنگزای کاتیونی است که کاربردهای گسترده‌ای در نساجی، رنگرزی چوب و کاغذهای رنگی دارد. این رنگزا به دلیل اثرات مضر مختلف مانند تحریک دستگاه گوارش به پوست و سوختگی چشم دارد و یک آلاینده به شمار می‌آید. MB در آب بسیار پایدار است (۵، ۶).

فریت مس به علت خواص ویژه‌ای همچون خواص مغناطیسی، حرارتی، الکتریکی و کاتالیزوری یکی از مهم‌ترین فریت‌های مغناطیسی به شمار می‌رود. مقدار باند گپ^۲ گزارش شده برای این ترکیب در محدوده ۳،۰۹-۱،۴۲ eV است (۷). نانوذرات $CuFe_2O_4$ معمولاً از نظر اندازه کوچک و با نسبت سطح به حجم بالاتر هستند و ممکن است هنگام پراکندگی در آب تجمع پیدا کنند. بنابراین، پوشش جزئی یا کامل این نانوذرات به بهبود پایداری آنها در مواجهه با محیط‌های مختلف کمک می‌کند. با تمرکز بر تصفیه آب، نانوذرات $CuFe_2O_4$ جاذب خوبی نیستند، بنابراین اصلاح سطح نانوذرات $CuFe_2O_4$ با یک جاذب^۳ خوب، جذب آن را افزایش می‌دهد. به منظور کاهش محدودیت‌های فوق، انواع مختلفی از مواد مانند اکسید گرافن، نیتريد کربن گرافیتی، رزین پلی ساکارید، کربن فعال و پلیمرها، به عنوان پوشش سطحی برای نانوذرات $CuFe_2O_4$ استفاده شده است (۸).

آگارز^۴ (AG) یکی از فراوان‌ترین پلی ساکاریدها در طبیعت است. آگارز غیرسمی و به راحتی قابل تجزیه است و اغلب به عنوان ماده پایه برای تهیه آئروژل^۵ استفاده می‌شود (۶). آگارز می‌تواند در دماهای بالا در آب حل شود و با سرد کردن محلول آبی خود در زیر دمای انتقال سل به ژل، هیدروژل‌های برگشت‌پذیر حرارتی را تشکیل دهد (۹). در این میان، ذرات آگارز مغناطیسی به دلیل پایداری فیزیکی و شیمیایی، اصلاح سطح و زیست‌سازگاری کاربردهای زیادی دارند (۱۰).

در میان پلیمرها نیز، پلی‌وینیل الکل (PVA) دارای چندین

ویژگی سودمند است. علاوه بر این، گروه‌های هیدروکسیل آن بر روی زنجیره اصلی به عنوان منبعی برای تشکیل پیوند هیدروژنی عمل می‌کنند و تشکیل نانوکامپوزیت را افزایش می‌دهند (۱۱). پلی‌وینیل الکل (PVA)، به عنوان یک پلیمر مصنوعی و غیرسمی با خواص مکانیکی و زیست‌سازگاری خوب، می‌تواند یک هیدروژل را از طریق روش انجماد - ذوب^۶ تشکیل دهد.

انجماد - ذوب یکی از روش‌های فیزیکی آماده‌سازی هیدروژل است که با تکرار چرخه‌های انجماد و ذوب منجر به تشکیل محل‌های پیوند متقابل می‌شود (۱۲). فناوری انجماد - ذوب، که می‌تواند شبکه‌های اتصال متقابل فیزیکی را بدون نیاز به عامل اتصال متقابل سمی تولید کند (۱۳). تعدادی از پلی‌ساکاریدها می‌توانند از طریق پیوند هیدروژنی با کمک گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل موجود در زنجیره‌های پلیمری خود، هیدروژل ایجاد کنند. همین مفهوم را می‌توان برای تهیه هیدروژل‌های PVA با فرآیند انجماد و ذوب استفاده کرد (۱۴).

به طور کلی، هیدروژل‌ها به عنوان محیط‌های برتر در جذب آلاینده‌های معدنی و آلی شناخته شده‌اند. با این حال، استفاده از آن‌ها چالش‌هایی را نیز به همراه دارد. از جمله این چالش‌ها زمان‌های تعادل (زمانی است که حذف رنگزا برای جاذب به تعادل رسیده است) طولانی هیدروژل‌ها است. بسیاری از هیدروژل‌ها به زمان‌های تعادل طولانی مانند ۱۲، ۲۴، یا ۴۸ ساعت نیاز دارند که دلیل آن انتقال کند انتشار آلاینده‌ها به مکان‌های جذب در داخل شبکه هیدروژل است (۱۴). در سال ۲۰۱۶ سنو^۷ و همکارانش، در مطالعه‌ای ژل‌های آگارز یخ‌زده را به عنوان جاذب‌های کارآمد برای حذف متیلن بلو از فاضلاب معرفی نمودند. عواملی مانند حجم، غلظت محلول آگارز، زمان قرار گرفتن در معرض متیلن بلو، pH و سطح تماس ژل/آب را بررسی کردند. آنها بالاترین درصد حذف متیلن بلو را برابر با ۷۰ درصد در pH برابر با ۵،۴ مربوط به غلظت ۴۰ ppm برای آلاینده متیلن بلو در زمان ۲۴ ساعت گزارش کردند (۱۵).

در سال ۲۰۲۰، اسما سید و همکارانش هیدروژل نانوکامپوزیت کیتوزان - پلی‌آکرلیک اسید/ TiO_2 را با روش تابش گاما سنتز کردند. حذف رنگزا متیلن بلو در pH برابر با ۱۰ با غلظت ۲۰ ppm در زمان تماس ۲۴ ساعت گزارش کردند (۱۶).

در سال ۲۰۲۱، توماس شومان و همکارانش هیدروژل‌های پلی‌استایرن سولفونات سدیم-کو-دی‌متیل آکریل آمید را برای حذف متیلن بلو از محیط آبی بررسی کردند. بازده حذف متیلن بلو ۹۸ درصد در غلظت ۱۰ ppm در زمان ۲۴ ساعت گزارش شده است (۱۷).

- 1- Methylene blue
- 2- Band gap
- 3- Adsorbent
- 4- Agarose
- 5- Aerogel

6- Freeze-thaw method

7- Seow

۲-۳-۲- روش‌ها

۲-۳-۲-۱- سنتز نانوذرات CuFe_2O_4

روش سنتز نانوذرات CuFe_2O_4 به روش سولوترمال توسط ماوو^۵ و همکارانش در سال ۲۰۱۷ مورد بررسی قرار گرفته است (۱۸). برای این منظور مقدار ۰٫۸۵ گرم (۴٫۹۸ میلی‌مول) از $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و ۰٫۲۷۰ گرم (۱ میلی‌مول) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ به عنوان پیش‌ماده وزن شد و به این پیش‌ماده‌ها مقدار ۵ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول و ۱ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. سپس محلول ۲ مولار NaOH به آرامی به محلول اضافه شد تا pH محلول روی ۱۲ تنظیم شد. محلول به مدت ۳۰ دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی هم زده شد و سپس به یک اتوکلاو ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد و برای ۶ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار گرفت و پس از سرد کردن رسوب مغناطیسی با استفاده از آهن‌ربای خارجی جدا گردید و چندین بار با استفاده از آب و اتانل شستشو داده شد تا pH محلول زیر صافی ۷ گردد. نهایتاً محصول به دست آمده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون به مدت ۱۲ ساعت خشک شد تا رسوب سیاه رنگ مغناطیسی فریت مس به دست آید.

۲-۳-۲-۲- سنتز هیدروژل PVA/AG

سنتز هیدروژل PVA/AG به روش چرخه انجماد-ذوب که توسط لی^۶ و همکارانش در سال ۲۰۱۷ بیان گردیده بود با اندکی تغییرات تهیه شد (۱۹). برای این منظور مقدار ۰٫۱۹۰ گرم (۰٫۳۰۱ میلی‌مول) از آگارز (به منظور بهبود خواص مکانیکی و افزایش تخلخل هیدروژل) و ۰٫۱۲۰ گرم پلی‌وینیل الکل به عنوان پیش‌ماده وزن شد و به این پیش‌ماده‌ها ۱۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه گردید. محلول به دست آمده در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تحت هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. سپس ژل به دست آمده در یک ظرف دربسته برای انجماد درون فریزر در دمای ۱۷- درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت قرار گرفت. سپس نمونه از شرایط انجماد خارج شد و به مدت ۸ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت. این چرخه انجماد-ذوب سه بار تکرار شد و در انتها هیدروژل به دست آمده دو بار با آب دیونیزه به مدت ۵ دقیقه و با دور ۵۰۰۰ rpm با استفاده از سانتریفیوژ شستشو داده شد. هیدروژل به یک پتری دیش منتقل و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

در سال ۲۰۲۲، قنبری و همکارانش هیدروژل PVA/GO به روش انجماد-ذوب را برای حذف متیلن بلو تهیه کردند. نتایج آنها نشان داد که با افزودن آلونته ورا به کامپوزیت PVA/GO حاوی ۲ درصد وزنی GO، بازده حذف متیلن بلو از ۹۶ درصد به ۹۹ درصد پس از ۷۲ ساعت افزایش یافته است (۱۲).

در این تحقیق فریت مس مغناطیسی با روش سولوترمال تهیه شد. جاذب‌های PVA/AG و نانو کامپوزیت مغناطیسی CuFe_2O_4 /PVA/AG با روشی آسان و کم هزینه به صورت خشک کردن هیدروژل در دمای محیط تهیه شد و زمان جذب رنگزای متیلن بلو را تا حد زیادی کاهش داد. خصوصیات نانوکامپوزیت با استفاده از روش‌های دستگاهی مانند FT-IR، XRD، SEM، EDX مورد مطالعه قرار گرفت و عوامل مهم موثر بر بازده حذف متیلن بلو از محلول‌های آبی همچون غلظت اولیه رنگزای pH، مقدار جاذب و زمان تماس با استفاده از دستگاه بررسی شد. علاوه بر این، سازوکارهای حذف آلاینده‌ها مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر نیز مطالعه شد و از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم نیز برای بررسی رفتار سینتیکی جاذب استفاده گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

کلیه مواد از شرکت مرک تهیه شده و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- دستگاه‌ها

برای تعیین مشخصه‌های نانوذرات، هیدروژل و نانوکامپوزیت پلیمری تهیه شده از دستگاه‌های زیر استفاده شد: طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه^۱ (FT-IR) مدل VERTEX 70 Bruker Company ساخت آمریکا، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM) مدل LEO 1430VP ساخت آلمان، پراش پرتو ایکس^۳ (XRD) مدل Panalytical X'Pert Pro ساخت هلند، پراش انرژی پرتو ایکس^۴ (EDX) مدل EDAX EDS Silicon 2017 ساخت انگلستان مورد بررسی قرار گرفت. به علاوه، میزان جذب آلاینده متیلن‌بلو با استفاده از طیف‌سنج فرابنفش - مرئی (UV-vis) مدل Rayleigh مدل UV-۱۸۰۰ ساخت ژاپن بررسی شد.

5- Mao

6- Li

1- Fourier Transform Infrared Spectroscopy

2- Scanning Electron Microscope

3- X-Ray Diffraction

4- Energy-dispersive X-ray

عوامل، براساس میزان بازده جذب رنگزا و ظرفیت جذب نانوکامپوزیت (q_e) که طبق رابطه ۳ محاسبه می‌شود صورت پذیرفت.

$$q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (3)$$

در این رابطه q_e (mg/g) ظرفیت جذب نانوکامپوزیت در حالت تعادل، V (L) حجم محلول حاوی رنگزا، C_0 و C_e (mg/l) به ترتیب غلظت رنگزای اولیه و غلظت خروجی در حالت تعادل و W (g) مقدار جاذب است (۲۲).

۳- بحث و نتایج

۳-۱- ایزوترم جذب

تعیین ایزوترم‌های جذب و ظرفیت جاذب از مهم‌ترین مشخصه‌های مورد مطالعه در بررسی جذب آلاینده‌ها توسط محققان می‌باشند. بررسی ایزوترم‌های جذب می‌تواند چگونگی جذب یک ماده جذب شونده را تفسیر کند و رابطه بین غلظت آلاینده موجود در محلول و میزان جذب با استفاده از فاز جامد را وقتی که هر دو فاز در حالت تعادل هستند نشان دهد. پرکاربردترین مدل‌های ارائه شده برای ایزوترم‌های جذب عبارتند از: ایزوترم لانگمویر^۱ و ایزوترم فروندلیچ^۲ (۲۳، ۲۴).

که به ترتیب با استفاده از رابطه‌های ۴ و ۵ تعریف شده است.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e} \quad (4)$$

در رابطه ۴، K_L ثابت لانگمویر بر حسب واحد لیتر بر میلی‌گرم (L/mg) است. با رسم نمودار $\frac{1}{q_e}$ بر حسب $\frac{1}{C_e}$ یک معادله خط به دست می‌آید. که شیب آن برابر است با $\frac{1}{K_L q_m}$ و عرض از مبدأ آن $\frac{1}{q_m}$ می‌باشد.

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (5)$$

ثابت‌های تعادل فروندلیچ با ترسیم نمودار $\text{Log } q_e$ بر حسب $\text{Log } C_e$ براساس داده‌های تجربی (عرض از مبدأ منحنی حاصل تحت عنوان K_F و شیب خط تحت عنوان $\frac{1}{n}$) حل می‌شوند.

۳-۲- سینتیک جذب

روابط سینتیکی به جهت بیان رفتار انتقال مولکول‌های ماده جذب شونده در واحد زمان و یا برای بررسی متغیرهای موثر بر سرعت واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرند. دو نوع مدل شبه درجه اول و شبه

۳-۳- سنتز نانو کامپوزیت PVA/AG /CuFe₂O₄

مقدار ۰،۱۹۰ گرم (۰،۳۰۱ میلی‌مول) از آگارز، ۰،۱۲۰ گرم پلی‌وینیل الکل و ۰،۱۰۰ گرم (۰،۴۲ میلی‌مول) فریت مس به عنوان پیش‌ماده وزن شد و به این پیش‌ماده‌ها مقدار ۱۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه گردید. محلول به دست آمده در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد در حمام شن به مدت ۲ ساعت روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت تا اختلاط خوبی بین مواد صورت بگیرد. سپس ژل به دست آمده در یک ظرف در بسته برای انجماد در فریزر تحت دمای ۱۷- درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت قرار گرفت. در ادامه نمونه از شرایط انجماد خارج شد و به مدت ۸ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت این چرخه انجماد-ذوب سه بار تکرار شد. در انتها، هیدروژل به دست آمده دو بار با آب دیونیزه به مدت ۵ دقیقه و در سانتریفیوژ با دور ۵۰۰۰ rpm قرار داده شد و با استفاده از آهنربای خارجی جدا و شستشو داده شد. هیدروژل به یک پتری دیش منتقل و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

۳-۴- ارزیابی فعالیت و عملکرد جاذب

برای هر مرحله ارزیابی آزمایش جذب آلاینده متیلن بلو، مقدار معینی از جاذب برداشته شد و سپس در محلول متیلن بلو قرار گرفت و هر کدام از عوامل موثر مانند pH، مقدار جاذب و زمان ماند و همچنین غلظت ماده آلاینده و در بازه‌های مربوط به خود سنجیده شده و مقدار بهینه آن‌ها به ثبت رسید. بازده جذب ماده جاذب در هر مرحله با استفاده از رابطه ۱ به دست آمد.

$$(A_0 - A/A_0) * 100 = (C_0 - C/C_0) * 100 \quad (1)$$

که در این رابطه A_0 جذب اولیه، A جذب تعادلی خوانده شده است که با استفاده از طیف‌سنج فرابنفش - مرئی (UV-vis)، به ثبت رسیده‌اند (۲۰).

از قانون بیر لامبرت به منظور محاسبه غلظت رنگزا استفاده شد. pH محلول‌ها با استفاده از مقادیر مشخصی از محلول‌های ۰،۱ مولار هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلریک تنظیم شد. در تمامی مراحل اندازه‌گیری آزمون‌ها، نانوکامپوزیت مغناطیسی توسط آهن‌ربای خارجی جدا شده و مقادیر جذب متیلن بلو در طول موج بیشینه ۶۶۴ نانومتر توسط دستگاه UV-Vis ثبت گردید.

$$A = \epsilon bc \quad (2)$$

در رابطه ۲، A : مقدار جذب محلول، ϵ ضریب جذب خاموشی (l/mol.cm)، b طول سل (cm)، c غلظت محلول (mol/l) است (۲۱). در هر مرحله از انجام آزمایش‌ها تعیین مقدار بهینه هر کدام از

1- Langmuir
2- Freundlich

تفسیر طیف a گفته شد پیک مربوط به 444 cm^{-1} و 601 در طیف c را می‌توان به ارتعاشات کششی پیوند Cu-O در فریت اسپینل مکعبی نسبت داد.

۳-۳-۲- بررسی الگوی XRD

الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت PVA/AG در شکل a ۲ وجود یک پیک اصلی در $2\theta = 13.66^\circ$ درجه و پیک دیگری در $2\theta = 19.10^\circ$ درجه را نشان می‌دهد، که ساختار هیدروژل PVA/AG را تایید می‌کند (۲۹). الگوی پراش پرتو ایکس نانو کامپوزیت پلیمری PVA/AG/CuFe₂O₄ در شکل b ۲ پیک‌های در 36.21° درجه مربوط به صفحه (۳۱۱)، پیک 44.31° درجه مربوط به صفحه (۴۰۰) و قله دیگری در 62.33° درجه مربوط به دسته صفحه (۴۴۰) را نشان می‌دهد. شناسایی نمونه سنتز شده، با مقایسه نتایج به دست آمده از آنالیز XRD نمونه حاصل و نمودار پراش پرتو ایکس مرجع JCPDS به شماره (۰۱-۰۷۷-۰۰۱۰) صورت گرفت که ساختار مکعبی نانوذرات فریت مس را تایید می‌کند (۳۰). براساس الگوی PVA/AG ذکر شده در شکل ۳ و ۴ پهن شدگی در ناحیه $20-10^\circ$ وجود PVA/AG را در الگوی ۲ (a) تایید می‌کند.

۳-۳-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

برای بررسی ساختار، ریخت‌شناسی و توپوگرافی ذرات از تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده می‌گردد. هدف از انجام این آنالیز بررسی شکل و تخلخل در ترکیبات سنتز شده است. شکل a ۳ مربوط به نمونه پلی‌وینیل الکل (PVA) خالص است، همان‌طور که تصویر نشان می‌دهد نمونه سطح کاملاً یک دست دارد و فاقد هر گونه تخلخل است. شکل b ۳ تصویر مربوط به نمونه PVA/AG است تصویر نشان دهنده سنتز موفق با تخلخل بالا نمونه است. شکل c ۳ مربوط به نانوکامپوزیت پلیمری PVA/AG/CuFe₂O₄ همان‌طور که تصویر نشان می‌دهد نمونه سطحی متخلخل دارد. به علاوه ابعاد نانوذرات پراکنده در بستر پلیمر را 71.55 نانومتر نشان می‌دهد.

۳-۳-۴- بررسی طیف پراش پرتو انرژی ایکس EDX

برای تعیین عناصر تشکیل دهنده نانو کامپوزیت می‌توان از آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس استفاده نمود. شکل ۴ الگوی EDX مربوط به نانوکامپوزیت پلیمری PVA/AG/CuFe₂O₄ را نشان می‌دهد. براساس الگوی EDX می‌توان دریافت که در نانو کامپوزیت عناصر کربن، مس، آهن و اکسیژن وجود دارد، که دلیلی بر اثبات موفقیت آمیز نانو کامپوزیت پلیمری است. درصد وزنی عناصر مربوطه در شکل ۴ ذکر شده است.

درجه دوم وجود دارد که در مدل شبه درجه اول فرض بر تناسب مستقیم بین تغییرات سرعت جذب ماده حل شده با زمان است و در آن ثابت سرعت واکنش صرفاً به دما بستگی داشته و مستقل از غلظت گونه و سایر شرایط آزمایش می‌باشد. سینتیک شبه مرتبه دوم کنترل‌کننده سرعت واکنش جذب می‌باشد (۲۶، ۲۵). در تحقیق حاضر از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول^۱ و شبه درجه دوم^۲ که بیشترین کاربرد را دارند استفاده می‌شود. رابطه ۶ و ۷ روابط خطی‌سازی شده شبه مرتبه اول و دوم را بیان می‌کند.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (6)$$

در رابطه ۶ نمودار مقادیر $\text{Log}(q_e - q_t)$ در مقابل t رابطه خطی را ارائه می‌دهد که K_1 و q_e به ترتیب از شیب و عرض از مبدا این نمودار محاسبه شده است.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

در رابطه ۷ از شیب و عرض از مبدا نمودار $\frac{t}{q_t}$ در مقابل t به ترتیب ظرفیت جذب تعادل q_e و K_2 محاسبه می‌شوند.

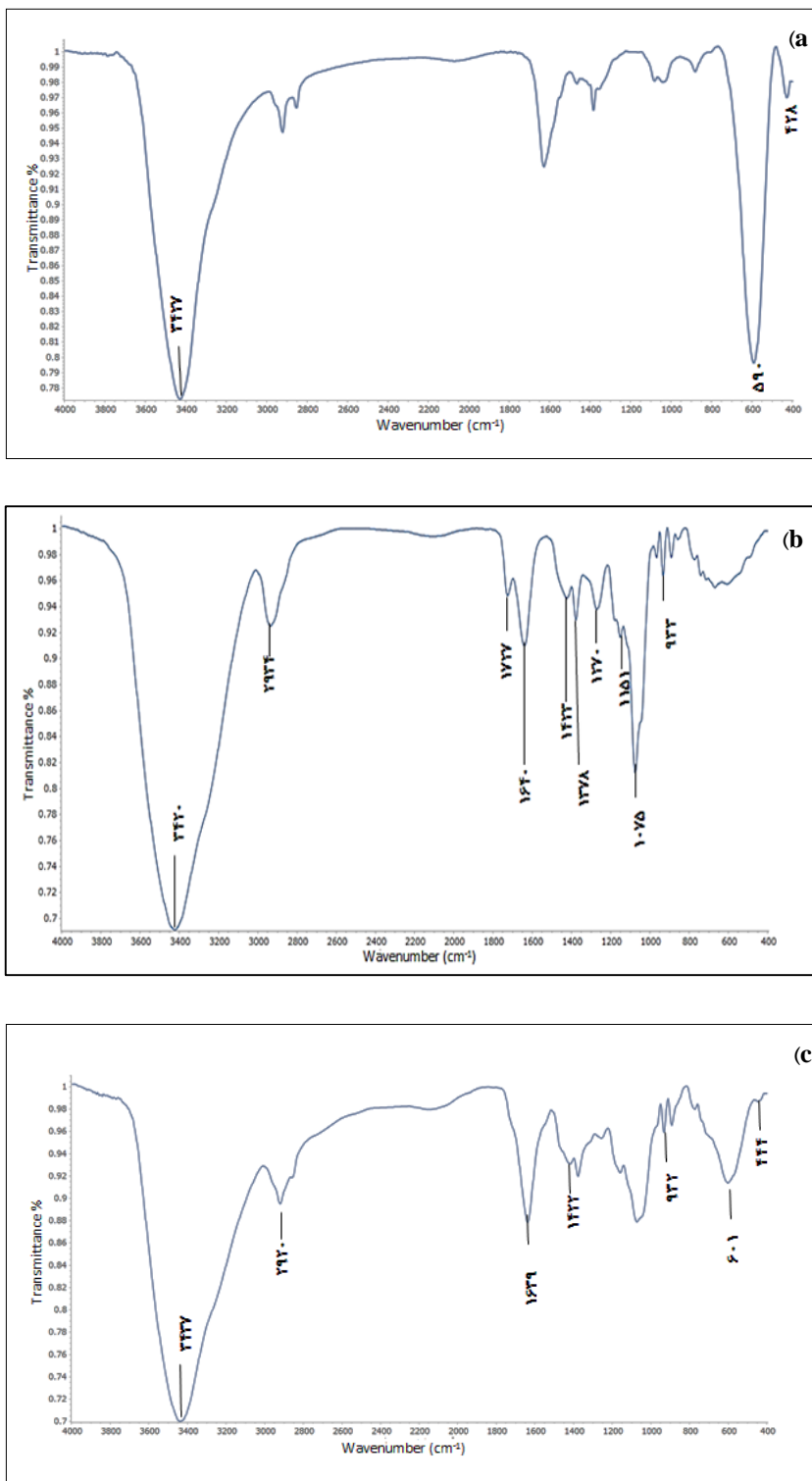
۳-۳-۳- شناسایی جاذب

۱-۳-۳- بررسی طیف‌سنجی FT-IR

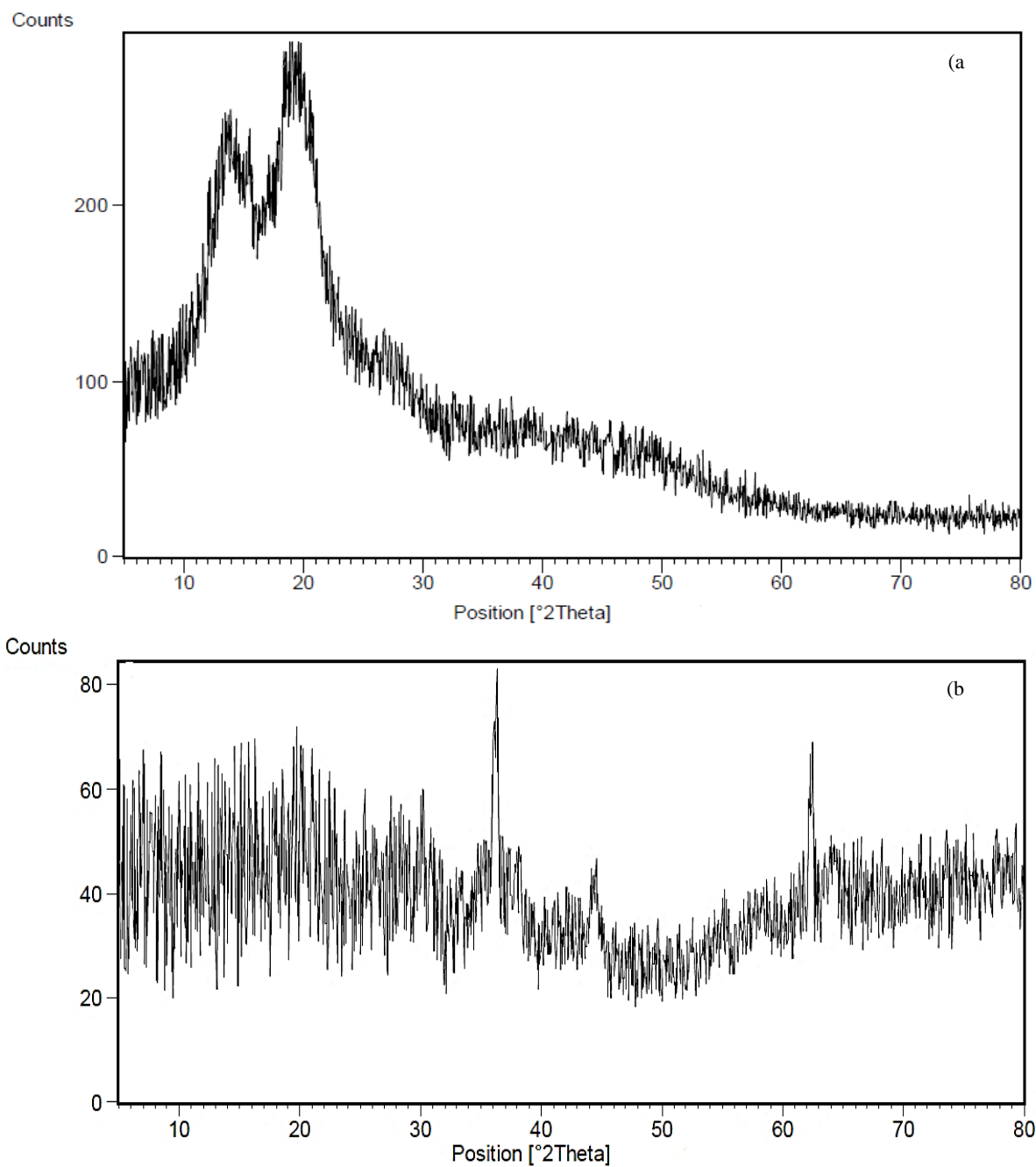
شکل ۱، طیف فروسرخ تبدیل فوریه به دست آمده از پودر نمونه‌های (a) نانو ذرات فریت مس (b) هیدروژل خشک PVA/AG (c) نانوکامپوزیت PVA/AG/CuFe₂O₄ را نشان داده است. در طیف‌ها، دو باند جذبی اصلی در 590 و 428 cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوند Cu-O در چهاروجهی و هشت وجهی فریت اسپینل مکعبی نسبت داده می‌شود (۲۵). از آنجایی که در طیف‌های b و c بسیاری از گروه‌های یکسان در دو نمونه وجود دارد، برخی از قله‌های مشخصه مشترک در طیف‌ها یافت می‌شود. پیک 932 cm^{-1} حضور OH در موقعیت‌های ۳ و ۶ اتر انتهای گالاکتوز موجود در آگارز را تایید می‌کند. پیک مربوط به 1422 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش خمشی گروه OH- نسبت داد. پیک موجود در 1639 cm^{-1} مربوط به OH- آب می‌باشد. پیک حاصل از 2920 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی -CH₂ است. پیک مشاهده شده در 3437 cm^{-1} می‌تواند به ارتعاش کششی گروه‌های OH سطحی اشاره نماید (۲۸، ۲۷) مطابق آنچه در

1- Pseudo-first-order

2- Pseudo-second-order

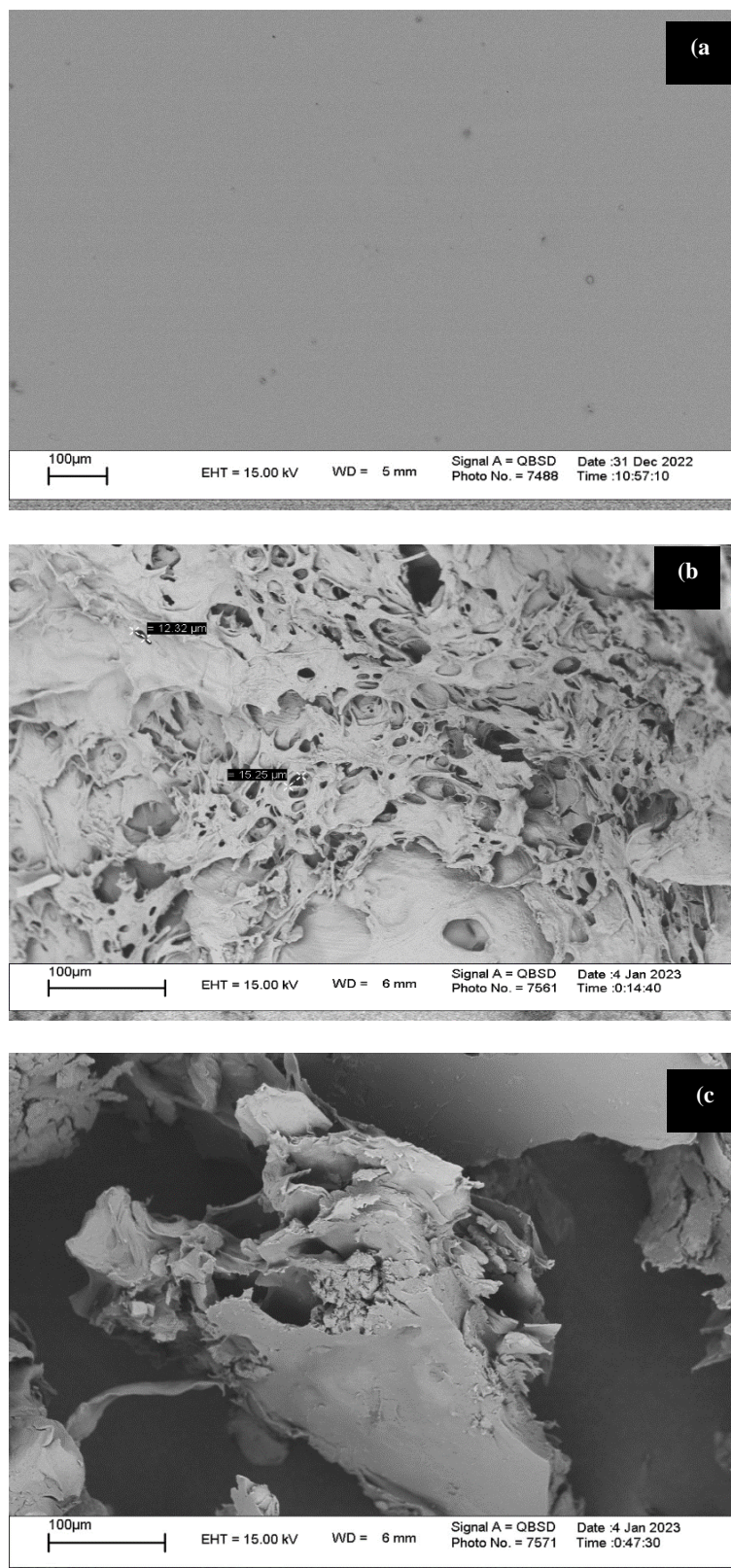


شکل ۱: طیف FTIR (a) نانوذرات CuFe_2O_4 (b) کامپوزیت PVA/AG (c) نانوکامپوزیت $\text{PVA/AG/CuFe}_2\text{O}_4$.
Figure 1: FTIR analysis of a) CuFe_2O_4 nanoparticles b) PVA/AG c) PVA/AG/ CuFe_2O_4 nanocomposite.



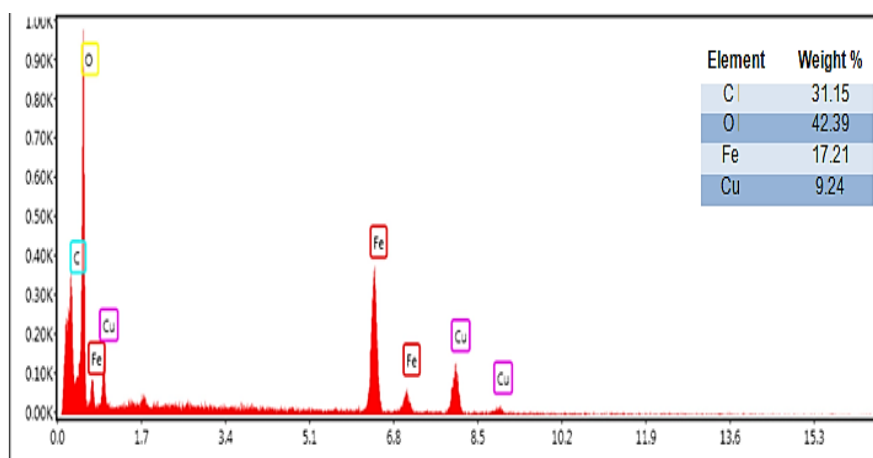
شکل ۲: (a) الگو XRD کامپوزیت PVA/AG (b) الگو XRD نانو کامپوزیت PVA/AG/CuFe₂O₄.

Figure 2: (a) XRD pattern of PVA/AG composite (b) XRD pattern of PVA/AG/CuFe₂O₄ nanocomposite.



شکل ۳: تصاویر SEM (a) فیلم PVA (b) کامپوزیت PVA/AG (c) نانوکامپوزیت PVA/AG/CuFe₂O₄.

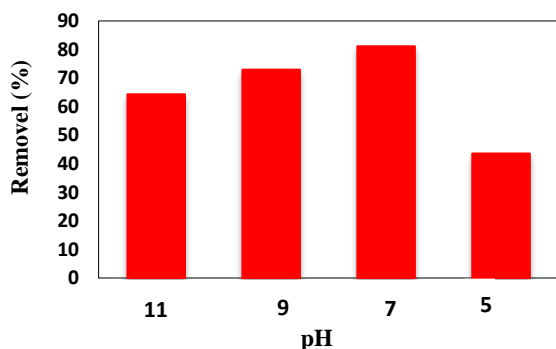
Figure 3: SEM images of a) Film PVA, b) PVA/AG composite, c) PVA/AG/CuFe₂O₄ nanocomposite.



شکل ۴: آنالیز EDX نانو کامپوزیت PVA/AG/CuFe₂O₄.

Figure 4: EDX analysis of PVA/AG/CuFe₂O₄ nanocomposite.

برای زمان ۶۰ دقیقه (شرایط بهینه: مقدار جاذب ۴۰ میلی گرم، pH=۷، غلظت آلاینده ۵ ppm و دمای ۲۵ °C) به دست آمد. درصد حذف متیلن بلو برای جاذب PVA/AG/CuFe₂O₄ در ۶۰ دقیقه اولیه آزمایش به سرعت افزایش یافت، اما رفته رفته با افزایش زمان به میزان ثابتی رسید که این خود نشان دهنده رسیدن به حالت تعادل است. به نظر می رسد که میان مولکول های رنگزا و جاذب نیروی کشش قوی وجود دارد. در ابتدا مکان های خالی موجود در جاذب و نیز غلظت متیلن بلو بالا است، پس از گذشت زمان و انجام فرآیند جذب، به دلیل کاهش مکان های خالی باقی مانده روی جاذب، سرعت جذب به میزان قابل توجهی کاهش یافت و به مقدار ثابتی رسید (۳۲).



شکل ۵: اثر pH بر جذب MB در شرایط: مقدار جاذب ۴۰ میلی گرم، غلظت رنگزا ۵ ppm، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دمای ۲۵ °C.

Figure 5: The effect of pH on the adsorption of MB at the conditions of: adsorbent dose 40 mg, dye concentration 5 ppm, contact time 60 min and temperature 25 °C.

۳-۴- بررسی عوامل موثر بر بازدهی جذب متیلن بلو با استفاده از جاذب PVA/AG/CuFe₂O₄

۳-۴-۱- اثر pH

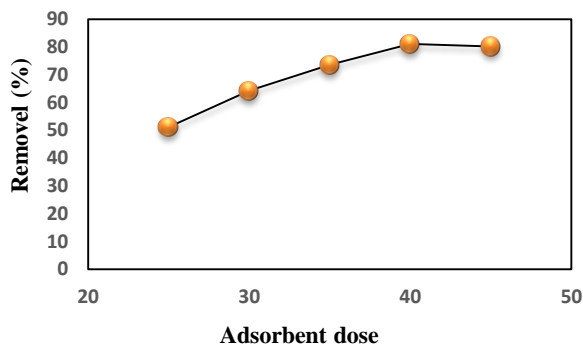
pH محلول را می توان یکی از عوامل مهم در فرآیند حذف رنگزا نام برد که می تواند بر خصوصیات جاذب و آلاینده جذب شونده تاثیر بگذارد. این عامل مهم در فرآیند حذف رنگزا در محیط های اسیدی، خنثی و بازی ارزیابی شد. شکل ۵، نمودار درصد جذب بر حسب مقادیر pH را برای جاذب PVA/AG/CuFe₂O₄ در pH های ۵، ۷، ۹ و ۱۱ نشان داد که pH=۷ (شرایط بهینه: مقدار جاذب ۴۰ میلی گرم، غلظت رنگزا ۵ ppm، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دمای ۲۵ °C) با جذب ۸۱،۱ درصد بهترین اثر را دارد. مقادیر جذب برای سایر pH ها ۵، ۹ و ۱۱ به ترتیب برابر با ۷۳، ۶۴،۳ و ۴۳،۶ درصد به دست آمد. همان طور که از شکل ۵ ملاحظه می گردد با افزایش pH محلول از ۵ به ۷ مقدار حذف افزایش می یابد و حذف رنگ قابل توجهی در pH=۷ اتفاق می افتد با توجه به اینکه متیلن بلو از دسته رنگزاهای کاتیونی است و به صورت پروتونی در آب حل می شود لذا در محیط اسیدی میزان بارهای مثبت افزایش یافته و به عنوان یک سد مانع جذب مولکول های رنگزا بر سطح جاذب می شود (۳۱). اما در مقادیر بالاتر pH میزان جذب متیلن بلو را با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی تضعیف شده است (۶).

۳-۴-۲- اثر زمان تماس

شکل ۶ نمودار درصد جذب بر حسب زمان (دقیقه) را نشان می دهد. مطابق شکل ۶ درصد جذب برای جاذب PVA/AG/CuFe₂O₄ در زمان های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه به ترتیب برابر ۴۹،۶، ۶۴،۳، ۸۱،۱، ۸۰،۹ و ۸۰،۲ درصد با بهترین درصد جذب ۸۱،۱ درصد

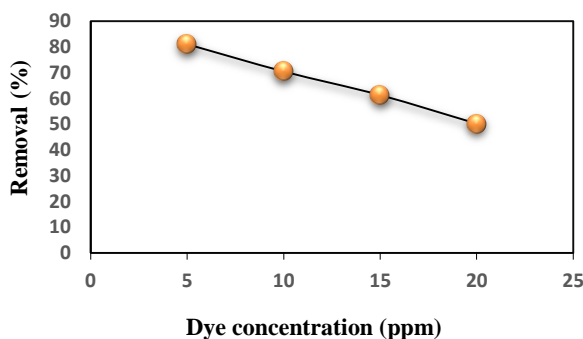
۳-۴-۵- اثر بازیابی جاذب

برای بررسی اثر بازیابی جاذب، در ابتدا جاذب با ۵ میلی لیتر استن به مدت یک ساعت هم زده شد و سپس مجدداً با ۵ میلی لیتر اتانل شستشو داده شد تا رنگزا از جاذب حذف گردد و در نهایت نیز با آب دیونیزه شسته شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق خشک شد. جاذب بازیابی شده مجدداً برای حذف آلاینده متیلن بلو با غلظت ۵ ppm (شرایط بهینه: pH=7، مقدار جاذب ۴۰ میلی گرم، زمان ۶۰ دقیقه و دمای ۲۵ °C) استفاده گردید. شکل ۹ نمودار درصد جذب برحسب تعداد دفعات بازیابی جاذب را در طول موج ماکزیمم ۶۶۴ نانومتر نشان می دهد. جذب رنگزا متیلن بلو با شرایط بهینه بررسی شد. مطابق شکل (۳-۱۶) درصد جذب برای جاذب PVA/AG/CuFe₂O₄ سه بار مورد بازیابی قرار گرفت که به ترتیب برابر با ۷۰، ۱، ۷۴، ۲ و ۵۸، ۶ درصد به دست آمد.



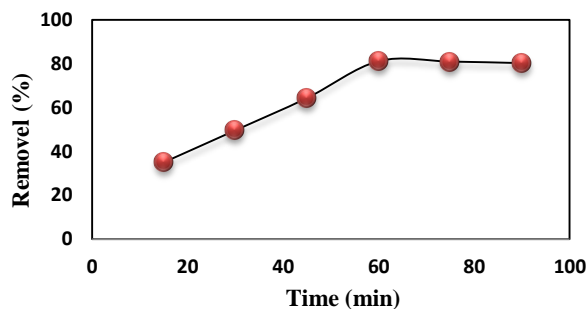
شکل ۷: اثر مقدار جاذب بر جذب MB. در شرایط: pH=7، غلظت آلاینده ۵ ppm، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دمای ۲۵ °C.

Figure 7: Effect of adsorbent dose on the adsorption of MB at the conditions of: pH = 7, dye concentration 5 ppm, contact time 60 min and temperature 25 °C.



شکل ۸: اثر غلظت اولیه بر جذب متیلن بلو در شرایط: زمان ۶۰ دقیقه، pH=7، مقدار جاذب ۴۰ میلی گرم و دمای ۲۵ °C.

Figure 8: The effect of initial concentration on adsorption of MB at the conditions of pH = 7, adsorbent dose 40 mg, contact time 60 min and temperature 25 °C.



شکل ۶: اثر زمان تماس بر جذب MB. در شرایط: مقدار جاذب ۴۰ میلی گرم، pH=7، غلظت آلاینده ۵ ppm و دمای ۲۵ °C.

Figure 6: The effect of contact time on the adsorption of MB at the conditions of: adsorbent dose 40 mg, pH = 7, dye concentration 5 ppm and temperature 25 °C.

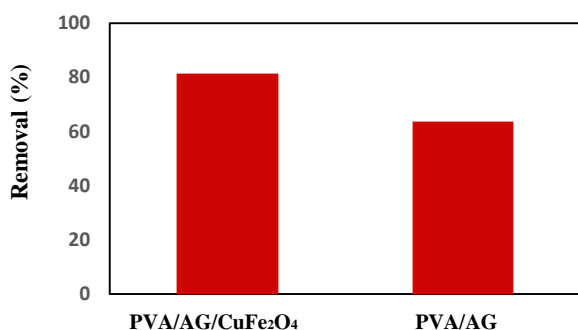
۳-۴-۳- اثر مقدار جاذب

شکل ۷ نمودار درصد جذب بر حسب مقدار جاذب را نشان می دهد. همان طور که مشاهده شد وقتی مقدار جاذب از ۲۵ میلی گرم به ۴۰ میلی گرم افزایش یافت، درصد حذف رنگزای متیلن بلو برای جاذب PVA/AG/CuFe₂O₄ از ۵۱، ۲ به ۸۱، ۱ درصد (شرایط بهینه: pH=7، غلظت آلاینده ۵ ppm، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دمای ۲۵ °C) افزایش یافت. چنین روندی را می توان به افزایش سطح جذب و در دسترس بودن محل های اتصال بیشتر نسبت داد. اما با افزایش بیشتر در مقدار جاذب به ۴۵ میلی گرم، افزایش قابل توجهی در درصد حذف رنگزا دیده نشد، زیرا این افزایش مقدار جاذب در یک غلظت ثابت از محلول متیلن بلو، منجر به تشکیل مکان های جذبی غیراشباع در اثر برخورد و چسبیدن ذرات جاذب به همدیگر در طول فرایند جذب می شود. چنین تراکمی منجر به کاهش سطح جاذب و افزایش طول مسیر نفوذ می شود (۳۳). بنابراین، ۴۰ میلی گرم جاذب به عنوان مقدار بهینه برای این آزمایش در نظر گرفته شد.

۳-۴-۳- اثر غلظت اولیه

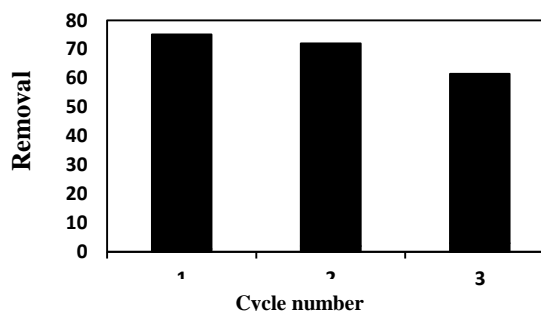
نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت آلاینده متیلن بلو، برای جاذب PVA/AG/CuFe₂O₄ در شکل ۸ مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل ۸ میزان جذب به شدت به غلظت اولیه متیلن بلو وابسته است. در غلظت ۵ ppm رنگزا (شرایط بهینه: زمان ۶۰ دقیقه، pH=7، مقدار جاذب ۴۰ میلی گرم و دمای ۲۵ °C)، نسبت سطوح مکان های فعال جاذب به جذب شونده بالا می باشد. علاوه بر این، یونها می توانند با اشغال مکان های فعال موجود در سطح جاذب از محلول حذف شوند. اما با افزایش بیشتر در غلظت اولیه رنگزا به ۲۰ ppm تعداد مکان های فعال جاذب برای قرار گیری یونها کافی نبوده و درصد حذف پایین می آید.

روابط لانگمویر و فروندلیچ بیان گردیده است در شکل‌های a ۱۱ و b نشان داده شده است و خلاصه نتایج و ثابت‌های ایزوترم جذب در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده برای ضرایب همبستگی (R^2) از مدل ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. بنابراین نتایج مذکور بیان می‌کند که جذب بر لایه‌های همگن و ناهمگن بوده است که نشان دهنده این است که سازوکارهای متعددی در این فرآیند دخیل هستند. همان‌طور که داده‌های جدول نشان می‌دهد R_L کمیتی است که مقدار تمایل جذب شونده و جاذب را پیش‌بینی می‌کند که بین ۰ تا ۱ و n به دست آمده بین ۱ تا ۱۰ است که نشان دهنده جذب مطلوب بر روی جاذب است (۳۴). به علاوه بر اساس ایزوترم لانگمویر بیشینه ظرفیت جذب $q_{max} = 14.93 \text{ mg/g}$ به دست آمد.



شکل ۱۰: اثر دو جاذب PVA/AG و PVA/AG/CuFe₂O₄ بر جذب MB در شرایط: pH=۷، مقدار جاذب ۴۰ میلی‌گرم، زمان ۶۰ دقیقه و غلظت آلاینده ۵ ppm و دمای ۲۵ °C.

Figure 10: Effect two adsorbent PVA/AG and PVA/AG/CuFe₂O₄ at the conditions of: pH = 7, adsorbent dose 40 mg, contact time 60 min, dye concentration 5 ppm and temperature 25 °C .



شکل ۹: اثر بازیابی بر جذب MB در شرایط: pH=۷، مقدار جاذب ۴۰ میلی‌گرم، زمان ۶۰ دقیقه، غلظت آلاینده ۵ ppm و دمای ۲۵ °C.

Figure 9: Effect of recovery absorption of MB at the conditions of: pH = 7, adsorbent dose 40 mg, contact time 60 min, dye concentration 5 ppm and temperature 25 °C .

۳-۴-۶ مقایسه جذب دونمونه PVA/AG و PVA/AG/CuFe₂O₄

برای بررسی اثر جاذب PVA/AG/CuFe₂O₄ در حذف رنگزا متیلن بلو جاذب PVA/AG مطابق با آنچه در قسمت (۲-۳-۲) توضیح داده شده است تهیه گردید. به منظور مقایسه بازده حذف، جاذب PVA/AG (شرایط بهینه pH=۷، مقدار جاذب ۴۰ میلی‌گرم، زمان ۶۰ دقیقه و غلظت آلاینده ۵ ppm) بررسی شد. مطابق با آنچه در شکل ۱۰ مشاهده شد درصد حذف جاذب PVA/AG، ۶۳٫۵ درصد و برای جاذب PVA/AG/CuFe₂O₄، ۸۱٫۱ درصد به دست آمد که تاثیر مثبت فریت مغناطیسی را بر عملکرد جاذب نشان می‌دهد.

۳-۵ بررسی ایزوترم‌های مدل جذب

در این بخش نتایج بررسی دو نمونه از ایزوترم‌های جذب که بر اساس

جدول ۱: ثابت‌ها و مشخصه‌های تعیین شده از مدل‌های ایزوترمی مختلف برای حذف MB با استفاده از نانوکامپوزیت PVA/AG/CuFe₂O₄.

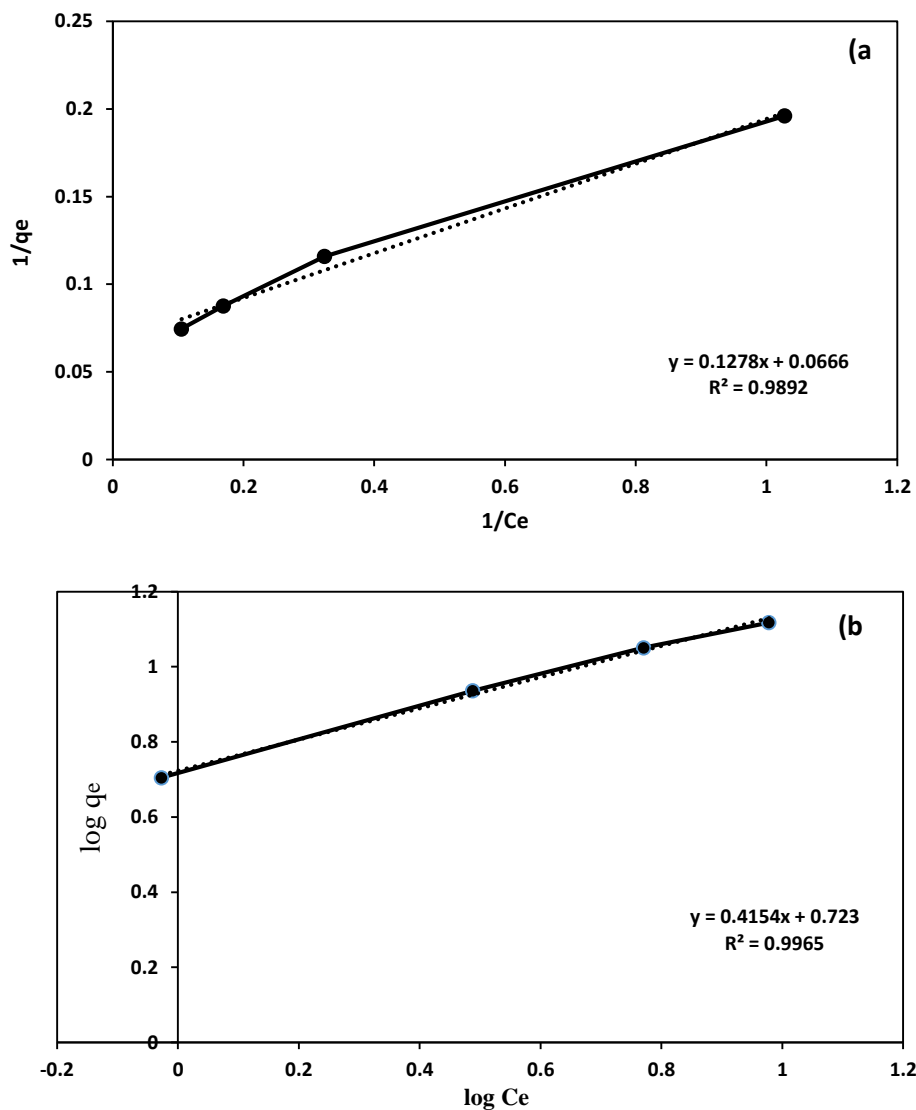
Table 1: Constants and parameters determined using different isotherm models for the removal of MB dye by PVA/AG/CuFe₂O₄ nanocomposite.

Isotherms	parameter	Nanocomposite PVA/AG/CuFe ₂ O ₄
Langmuir	q_m	14.93
	K_L	0.529
	R_L	0.274
	R^2	0.989
Freundlich	K_F	5.28
	n	2.154
	R^2	0.996

جدول ۲: مشخصه‌های سینتیکی تعیین شده توسط مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم در جذب MB.

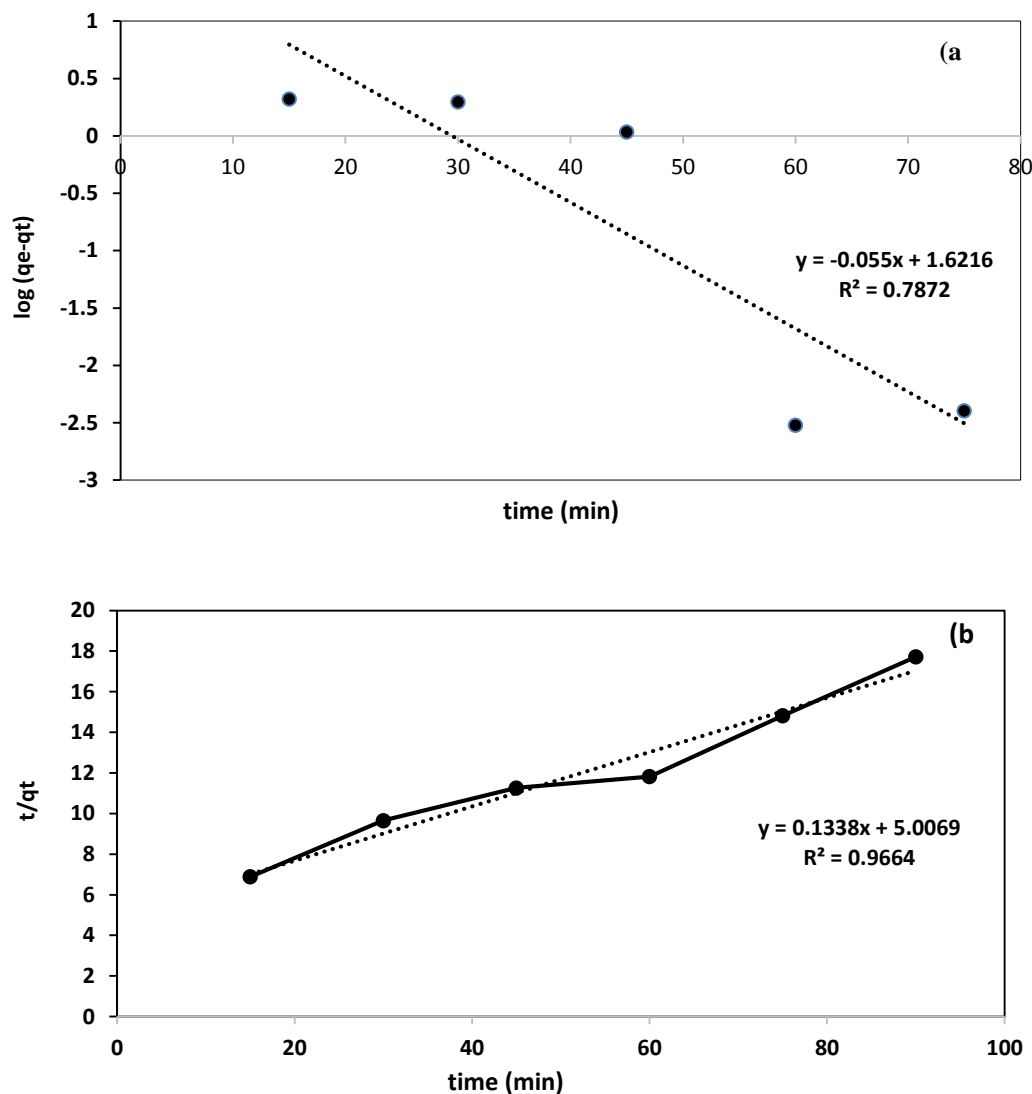
Table (2): Kinetic characteristics determined using different kinetic models in the adsorption of MB.

Kinetic	parameter	Nanocomposite PVA/AG/CuFe ₂ O ₄
Pseudo-first-order	q _{e.cal} (mg/g)	41.86
	q _{e.exp} (mg/g)	5.82
	K ₁ (l/min)	0.126
	R ²	0.78
Pseudo-second-order	q _{e.cal} (mg/g)	7.52
	q _{e.exp} (mg/g)	5.82
	K ₂ (l/min)	0.003
	R ²	0.96



شکل ۱۱: ایزوترم‌های جذب بر روی داده‌های جذب MB (a لانگمویر، b فروندلیچ).

Figure 11: Adsorption isotherms on MB adsorption data (a) Langmuir (b) Freundlich.



شکل ۱۲: بررسی مدل‌های سینتیکی بر روی داده‌های جذب MB (a) شبه مرتبه اول (b) شبه مرتبه دوم.

Figure 12: Kinetic models on MB adsorption data (a) pseudo-first-order, (b) pseudo-second-order.

مقایسه نتایج این تحقیق با مطالعات دیگر

همان‌گونه که قبلاً بیان گردید یکی از مشکلات استفاده از هیدروژل‌ها برای حذف آلاینده‌ها، زمان تماس طولانی آنها است. در این پژوهش از نانوکامپوزیت مغناطیسی $PVA/AG/CuFe_2O_4$ و کامپوزیت PVA/AG که با روشی آسان، کم هزینه و با خشک کردن هیدروژل‌ها در دمای اتاق تهیه شده‌اند استفاده شد. در ادامه مقایسه‌ای با دیگر هیدروژل‌های جاذب نیز انجام شد که نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج حاصل از این مقایسه، توانایی نانوکامپوزیت مغناطیسی را پس از خشک کردن در دمای اتاق برای حذف رنگزای متیلن بلو در زمان تماس کمتر به خوبی نشان داده است.

۳-۶- بررسی سینتیک جذب

در این پژوهش از روابط سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم در شکل‌های a و b برای بررسی داده‌های حاصل از آزمایشات استفاده گردید و پارامترهای حاصل از معادلات سینتیک در جدول ۲ گزارش شد. با توجه به اینکه ضریب همبستگی (R^2) جاذب به کار گرفته شده برای مدل شبه مرتبه دوم بالاتر بوده می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند، بنابراین سازوکار جذب از نوع جذب شیمیایی است (۳۲).

جدول ۳: مقایسه زمان تماس جاذب‌های مختلف در حذف رنگزا MB.

Table 3: Comparison of contact time of different adsorbents in MB dye removal.

Adsorbents	Contact time	Removal Efficiency (%)	Reference
Freeze-dried agarose gel	24 hours	70	(15)
CS-PAAc/TiO ₂ nanocomposite	24 hours	96	(16)
Poly(sodium styrenesulfonate-co dimethylacrylamide) hydrogel	24 hours	98	(17)
PVA/GO/aloe vera hydrogel	24 hours	99	(12)
PVA/AG/CuFe ₂ O ₄	60 min	81	This study

از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. مطابق با ایزوترم لانگمویر بیشینه ظرفیت جذب $q_m = 14,93 \text{ mg/g}$ به دست آمد. با توجه به ضریب همبستگی $0,96$ ، سینتیک جذب نیز از نوع مدل شبه مرتبه دوم است که نشان می‌دهد جذب متیلن بلو در این نانو کامپوزیت از فرآیند جذب شیمیایی پیروی می‌کند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند مراتب تقدیر و تشکر خود را از معاونت پژوهشی دانشگاه گیلان اعلام نمایند.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

۴- نتیجه گیری

با توجه به اینکه حذف رنگزها با استفاده از مواد هیدروژل زمان زیادی لازم دارد در این پژوهش، با استفاده از نانو کامپوزیت PVA/AG /CuFe₂O₄ یک جاذب با روش کم هزینه و آسان برای حذف رنگزا متیلن بلو از محیط آبی تهیه گردید. شرایط بهینه حذف متیلن بلو با استفاده از جاذب PVA/AG /CuFe₂O₄ در غلظت 5 ppm ، $\text{pH} = 7$ ، زمان 60 دقیقه، مقدار جاذب 40 mg در حجم 50 ml در دمای اتاق به دست آمد که در این شرایط بیشترین بازده حذف برابر $81,1$ درصد بود. به منظور مقایسه و بررسی تاثیر فریت مس جاذب PVA/AG تهیه شد که در شرایط بهینه بیشترین بازده جذب $63,5$ درصد به دست آمده‌های جذب با ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ بررسی شدند و نتایج نشان داد که فرآیند جذب

۵- مراجع

- Kodasma R, Palas B, Ersöz G, Atalay S. Photocatalytic activity of copper ferrite graphene oxide particles for an efficient catalytic degradation of Reactive Black 5 in water. *Ceramics International*. 2020;46(5):6284-92. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.100>.
- Liakos IL, Abdellatif MH, Innocenti C, Scarpellini A, Carzino R, Brunetti V, et al. Antimicrobial lemongrass essential oil—copper ferrite cellulose acetate nanocapsules. *Molecules*. 2016;21(4):520. <https://doi.org/10.3390/molecules21040520>.
- Foroutan R, Peighambaroust SJ, Esvandi Z, Khatooni H, Ramavandi B. Evaluation of two cationic dyes removal from aqueous environments using CNT/MgO/CuFe₂O₄ magnetic composite powder: A comparative study. *J Environ Chem Eng*. 2021;9(2):104752. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104752>.
- Boushehrian MM, Esmaeili H, Foroutan R. Ultrasonic assisted synthesis of Kaolin/CuFe₂O₄ nanocomposite for removing cationic dyes from aqueous media. *J Environ Chem Eng*. 2020;8(4):103869. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103869>.
- Othman I, Abu Haija M, Kannan P, Banat F. Adsorptive removal of methylene blue from water using high-performance alginate-based beads. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2020;231:1-16. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04751-3>
- Fu Q, Shi D, Mo C, Lou J, Zhou S, Zha L, et al. Adsorption behavior of methylene blue on regenerable composite Cu-BTC@ AG. *J Solid State Chem*. 2022;311:123100. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123100>
- Kamel Attar Kar M, Fazaali R, Manteghi F, Ghahari M. Sol gel auto combustion synthesis of copper ferrite nanoparticles and study of adsorption isotherms in photocatalytic degradation of direct red 264. *J Color Sci Tech*. 2017; 11(4):297-304. https://dorl.net/dor_20.1001.1.17358779.1396.11.4.7.0 [In persian].
- Zou L, Wang Q, Shen X, Wang Z, Jing M, Luo Z. Fabrication and dye removal performance of magnetic CuFe₂O₄@ CeO₂ nanofibers. *Appl Surf Sci*. 2015;332:674-81. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.176>
- Liao J, Wang Y, Hou B, Zhang J, Huang H. Nano-chitin reinforced agarose hydrogels: Effects of nano-chitin addition and acidic gas-phase coagulation. *Carbohydrate Polym*. 2023;313:120902. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120902>
- Gu J-L, Tong H-F, Sun L-Y. Preparation and preliminary evaluation of macroporous magnetic agarose particles for

- bioseparation. *Biotechnol Bioprocess Eng.* 2017;22:76-82. <https://doi.org/10.1007/s12257-016-0511-z>.
11. Abebe B, HC AM, Zerefa E, Abdisa E. Porous PVA/Zn-Fe-Mn oxide nanocomposites: methylene blue dye adsorption studies. *Mater Res Express.* 2020;7(6):065002. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab94fc>.
 12. Goodarzi R, Ghanbari H, Sarpoolaky H. An eco-friendly polyvinyl alcohol/graphene oxide-based hydrogel as a methylene blue adsorbent. *Chemistry Select.* 2022;7(12):e202200053. <https://doi.org/10.1002/slct.202200053>.
 13. Niu Y, Han X, Song J, Huang L. Removal of methylene blue and lead (ii) via PVA/SA double-cross-linked network gel beads loaded with Fe₃O₄@ KHA nanoparticles. *New J Chem.* 2021;45(12):5605-20. <https://doi.org/10.1039/D1NJ00006C>
 14. Samaddar P, Kumar S, Kim K-H. Polymer hydrogels and their applications toward sorptive removal of potential aqueous pollutants. *Polym Reviews.* 2019;59(3):418-64. <https://doi.org/10.1080/15583724.2018.1548477>
 15. Seow WY, Hauser CA. Freeze-dried agarose gels: A cheap, simple and recyclable adsorbent for the purification of methylene blue from industrial wastewater. *J Environ Chem Eng.* 2016;4(2):1714-21. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.013>.
 16. Mahmoud G. A, Sayed A, Thabit, M, Safwat, G. Chitosan biopolymer based nanocomposite hydrogels for removal of methylene blue dye. *SN Appl Sci.* 2020; 2 (1), 1-10. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2753-9>
 17. Salunkhe B, Schuman T. P. Super-adsorbent hydrogels for removal of methylene blue from aqueous solution: dye adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamic properties. *Macromol.* (2021).1(4), 256-275. <https://doi.org/10.3390/macromol1040018>.
 18. Mao H, Zuo Z, Yang N, Huang JS, Yan Y. A microfluidic colorimetric biosensor for chlorpyrifos determination based on peroxidase-like CuFe₂O₄/GQDs magnetic nanoparticles. *J Residuals Sci Technol.* 2017;14(1). <https://doi.org/10.12783/issn.1544-8053/11/1/30>.
 19. Li H, Wu C-w, Wang S, Zhang W. Mechanically strong poly (vinyl alcohol) hydrogel with macropores and high porosity. *Mater Lett.* 2020;266:127504. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127504>.
 20. Heidari A, Moghimi H, Rashidiani J, Taheri R. Molecular development of silver nanoparticles-loaded poly acrylic acid hydrogel as a catalyst for dye degradation. *Physical Chemistry Research.* 2018;6(4):857-69. <https://doi.org/10.22036/pcr.2018.145269.1528>.
 21. Kabir S, Cueto R, Balamurugan S, Romeo LD, Kuttruff JT, Marx BD, et al. Removal of acid dyes from textile wastewaters using fish scales by absorption process. *Clean Technol.* 2019;1(1):311-24. <https://doi.org/10.3390/clean-technol1010021>.
 22. Ariffin N, Abdullah MMAB, Zainol MRRMA, Murshed MF, Faris MA, Bayuaji R, editors. Review on adsorption of heavy metal in wastewater by using geopolymer. *MATEC Web of Conferences*; 2017: EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20179701023>.
 23. Gulnaz O, Sahnurova A, Kama S. Removal of reactive red 198 from aqueous solution by *Potamogeton crispus*. *Chem Eng J.* 2011;174(2-3):579-85. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.061>.
 24. Amin NK. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination.* 2008;223(1-3):152-6. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.2031>.
 25. Renault F, Morin-Crini N, Gimbert F, Badot P-M, Crini G. Cationized starch-based material as a new ion-exchanger adsorbent for the removal of CI Acid Blue 25 from aqueous solutions. *Bioresour Technol.* 2008;99(16):7573-86. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.011>.
 26. Leyva-Ramos R, Bernal-Jacome L, Mendoza-Barron J, Hernandez-Orta M. Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption onto granular activated carbon. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2009;40(6):622-9. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2009.05.006>.
 27. Zeynizadeh B, Mohammad Aminzadeh F, Mousavi H. Green and convenient protocols for the efficient reduction of nitriles and nitro compounds to corresponding amines with NaBH₄ in water catalyzed by magnetically retrievable CuFe₂O₄ nanoparticles. *Research on Chemical Intermediates.* 2019; 45:3329-57. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03794-4>.
 28. Date P, Tanwar A, Ladage P, Kodam KM, Oottoo D. Biodegradable and biocompatible agarose-poly (vinyl alcohol) hydrogel for the in vitro investigation of ibuprofen release. *Chemical Papers.* 2020;74:1965-78. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-01046-8>.
 29. Ni A, Lin P, Wang X, Fu D, Hua S, Pei D, et al. Facile preparation of high strength aerogel evaporator for efficient solar-driven water purification. *Sustainable Materials and Technologies.* 2022;32:e00443. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00443>.
 30. Parmekar MV, Salker A. An incredible magnetic Pd/CuFe₂O₄ catalyst for low-temperature aqueous Suzuki-Miyaura coupling. *Journal of Nanoparticle Research.* 2019;21:1-10. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4667-2>.
 31. Turp SM, Turp GA, Ekinci N, Özdemir S. Enhanced adsorption of methylene blue from textile wastewater by using natural and artificial zeolite. *Water Science and Technology.* 2020;82(3):513-23. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.358>.
 32. Ai L, Li M, Li L. Adsorption of methylene blue from aqueous solution with activated carbon/cobalt ferrite/alginate composite beads: kinetics, isotherms, and thermodynamics. *J Chem Eng Data.* 2011;56(8):3475-83. <https://doi.org/10.1021/je200536h>.
 33. El Qada EN, Allen SJ, Walker GM. Adsorption of basic dyes onto activated carbon using microcolumns. *Industrial & engineering chemistry research.* 2006;45(17):6044-9. <https://doi.org/10.1021/ie060289e>.
 34. Ghanizadeh G, Asgari G. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* 2011;102(1):127-42. <https://doi.org/10.1007/s11144-010-0247-2>.

How to cite this article:

Nayebi R, Fallah shojaei A, Pourjamal M. Kinetic and Isotherm Investigations of Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution Using PVA/AG/CuFe₂O₄ Magnetic Nanocomposite. *J Color Sci Tech.* 2024;17(4):365-380. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1402.17.4.6.1> [In Persian].