

Synthesis and Characterization of Nanocomposites of Biodegradable Polymers Based on Chitin, Alginate, Sr, SiO₂ and Graphene Oxide Nanoparticles to Remove Some Colored Contaminants

Omid Moradi*, Saeid Taghavi, Sajjad Sedaghat

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 1479-18899, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 22-12-2020

Accepted: 22-07-2021

Available online: 11-12-2022

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.3.2.8

Keywords:

Dye removal

Biodegradable polymer

Nanocomposite

Methylene blue

ABSTRACT

Biodegradable polymers are not considered an environmental hazard to the health of living organisms. This research used a nanocomposite adsorbent based on natural (biodegradable) polymer materials. This nanocomposite was made from natural chitin and alginate monomers with graphene oxide, silicon oxide nanoparticles, and strontium metal nanoparticles under reflux and ultrasonic. FTIR, XRD, SEM, TEM, EDX, Zeta potential, and TGA analyses were performed to identify and characterize the synthesized materials. Methylene blue dye was used as a contaminant to remove from the aqueous media. The removal ability of the synthesized adsorbent from aqueous media was studied using methylene blue as an organic pollutant. The maximum removal percentage of methylene blue by the synthesized adsorbent was 98.5 %. The results indicated that the synthesized nanocomposite is an acceptable adsorbent for removing methylene blue dye from aqueous media.

*Corresponding author: o.moradi@qodsiau.ac.ir
moradi.omid@gmail.com





سنتز و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه کیتین، آلژینیک، نانوذرات Sr و SiO₂ و اکسید گرافن به منظور حذف آلاینده رنگی

امید مرادی^{۱*}، سعید تقوی^۲، سجاد صداقت^۳

۱- دانشیار، گروه شیمی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر قدس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۷۹-۱۸۸۹۹

۲- کارشناس ارشد، گروه شیمی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر قدس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۷۹-۱۸۸۹۹

۳- استاد، گروه شیمی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر قدس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۷۹-۱۸۸۹۹

چکیده

پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر برای سلامتی موجودات زنده خطری محسوب نمی‌گردد. در این تحقیق، از جاذب نانوکامپوزیت بر پایه مواد پلیمر طبیعی (زیست‌تخریب‌پذیر) استفاده شد. نانوکامپوزیت از ترکیب شدن منومر طبیعی کیتین و آلژینیک با نانوذره اکسید گرافن و نانوذره فلزی اکسید سیلیسیم و استرانسیم تحت تقطیر برگشتی و فراصوت تهیه شد. برای شناسایی و مشخصه‌یابی مواد سنتز شده، آنالیزهای FTIR، XRD، SEM، TEM، EDX، Zeta potential و TGA مورد بررسی قرار گرفت. رنگزای متیلن آبی به عنوان آلاینده آلی برای حذف از محیط‌های آبی با جاذب سنتز شده، مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. بیشینه میزان حذف رنگزای متیلن آبی با جاذب سنتزی ۹۸٫۵ درصد می‌باشد. نتایج نشان داد نانوکامپوزیت سنتز شده جاذب قابل قبولی برای حذف رنگزای متیلن آبی از محیط آبی است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۴/۳۱

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۹/۲۰

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.3.2.8

واژه‌های کلیدی:

حذف رنگزا

پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر

نانوکامپوزیت

متیلن آبی

*Corresponding author: o.moradi@qodsiau.ac.ir

moradi.omid@gmail.com



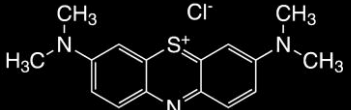
۱- مقدمه

مقرون به صرفه بودن از مؤثرترین فرآیندهای جذب برای فازهای مایع یا گاز است که مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۱۰]. امروزه بسیاری از پژوهشگران به دنبال استفاده از جاذب‌هایی بر پایه نانوذرات فلزی با ترکیبات پلیمری دارای ظرفیت جذب بالا و هزینه پایینی می‌باشند که از این جمله می‌توان به سیلسیم، استرانسیم، کیتین، آلژینات و اکسید گرافن اشاره نمود. سیلسیم از نظر فراوانی دومین عنصر در سطح پوسته زمین می‌باشد (۳۱ درصد) که در طبیعت به صورت آزاد یا به صورت ترکیب با سایر اکسیدها وجود دارد [۱۱]. کیتین پس از سلولز فراوان‌ترین پلیمر زیستی موجود در طبیعت و مشتقات آن به دلیل دارا بودن ماهیت پلی‌کاتیونی، خواص زیستی، سازگاری زیستی و قابلیت تجزیه‌پذیری مورد توجه قرار گرفته است [۱۲]. مهم‌ترین خاصیتی که پلیمر آلژینات را برای مصارف صنعتی و زیست‌فناوری مورد توجه قرار داده است، قابلیت ایجاد پیوند الکتروستاتیک میان زنجیرهای پلیمر با یون‌های دو ظرفیتی مانند Ca^{2+} ، Ba^{2+} و Sr^{2+} و تشکیل هیدروژل حاصل از این پیوندهاست [۱۳]. همچنین مهم‌ترین کاربرد آلژینات به عنوان ماده پلیمری طبیعی در راستای افزایش گرانروی، خواص پایدارکنندگی و قابلیت آنها در حفظ آب است لذا این پلیمر به طور گسترده به عنوان عامل افزایش دهنده گرانروی در صنایع چاپ نساجی به کار می‌رود [۱۴]. استرانسیم به صورت غبار است و به میزان مشخصی در اثر فعالیت‌های انسانی مانند سوختن زغال و نفت در هوا وجود دارد [۱۵]. حضور گروه‌های عاملی کربونیل، کربوکسیل و هیدروکسیل در ساختار GO باعث آب‌گریزی آن می‌گردد و دارای کاربردهای بالقوه در زیست پزشکی، تحویل دارو، سرطان درمانی، داربست بافتی و داروی ضدباکتریایی می‌شود. مطالعات مختلفی برای عامل‌دار کردن اکسید گرافن بر پایه نانومواد، برای کاربردهای مختلف با موادی مانند طلا، نقره، اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیوم انجام شده است. اخیراً از گرافن به دلیل استحکام مکانیکی، مساحت سطح بالا (۲۶۰۰ مترمربع در گرم) و هدایت الکتریکی خوب برای کاربردهای مختلف از جمله زیست‌پزشکی، کاتالیزور نوری، داربست بافتی و سلول‌های خورشیدی گزارش داده است [۱۶].

پساب‌های رنگی تولیدی صنایع مختلف از جمله صنایع نساجی، کاغذسازی، چاپ، لاستیک و پلاستیک‌سازی در صورت تخلیه به محیط قبل از تصفیه می‌توانند باعث ایجاد مشکلات عدیده و قابل توجهی به محیط‌زیست شوند [۱]. گزارش شده است که بیش از ۷۰۰ هزار تن و ۱۰ هزار نوع رنگزای تجاری در سراسر جهان تولید می‌شود که به علت عدم تثبیت مناسب مولکول‌های رنگزا بر روی الیاف و عدم کارایی واحدهای رنگریزی، حدود ۲۰ درصد این رنگزاهای وارد پساب صنایع می‌شوند [۲]. تخلیه این نوع پساب‌ها به آب‌های پذیرنده می‌تواند باعث ایجاد سمیت برای محیط‌زیست و همچنین احتمال تجمع زیستی در محیط شود [۳]. غلظت رنگزای موجود در پساب‌ها متنوع و برای مثال غلظت آن در صنعت چرم بین ۱۰۲۴ تا ۵۰۸۳ میلی‌گرم بر لیتر متغیر می‌باشد [۴]. این رنگزاهای معمولاً از لحاظ شیمیایی و فتولیتیکی پایدار هستند و همچنین به علت داشتن ساختارهای آروماتیک پیچیده بدون تغییر باقی می‌مانند و بنابراین باعث ایجاد کدورت و نیز بوهای نامطبوعی می‌شود [۵]. رنگزای متیلن آبی یک ترکیب آروماتیک چند هسته‌ای است که نه تنها می‌تواند باعث اثرات حاد سمیت شده، بلکه سبب ایجاد مشکلاتی مثل تنگی نفس، درد قفسه سینه، سرگیجه، سندرم، احساس سوزش، تهوع، استفراغ و اسهال شود [۶]. در جدول ۱ مشخصات رنگزای متیلن آبی ارائه شده است. متداول‌ترین روش‌های مورد استفاده برای حذف رنگزاهای پساب صنایع رنگی شامل جذب، تجزیه زیستی، کاتالیزور نوری، تبادل یونی، واکنش فنتون و فرآیند اکسید شدن ازن بوده است که هر کدام دارای محدودیت‌های خاصی هستند و از جاذب‌هایی نظیر کیتوسان، کربن فعال، زئولیت و سیلیکاژل استفاده شده است. امروزه فرآیند جذب سطحی به عنوان گزینه‌ای مورد موثر جهت حذف مواد رنگزا، فلزات و ترکیبات تولید کننده بو از محلول‌های آبی را دارا می‌باشد [۸]. روش‌های جذب مولکول‌های رنگزا بر روی انواع جاذب‌ها می‌تواند دارای مزایایی از جمله به صرفه بودن، حساس نبودن به ترکیبات سمی و راحتی کار باشد [۹]. فرآیند جذب به دلیل بازده عالی، آسانی کار و

جدول ۱: مشخصات رنگزای متیلن آبی.

Table 1: Characteristics of methylene blue dye.

| Chemical structure |  |
|--|--|
| Type of Dye | Cationic |
| Abbreviation | MB |
| Chemical formula | $C_{16}H_{18}ClN_3S$ |
| Molecular mass | 319.85 g/mol |
| Maximum wavelength (λ_{max}) | 665 nm |

کیتین، آلژینیک و هم چنین از اکسید گرافن و دو نانوذره فلزی اکسید سیلیسیم و استرانسیم تحت تقطیر برگشتی و فراصوت تهیه شد. برای شناسایی و مشخصه‌یابی مواد سنتز شده، آنالیزهای FTIR (طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه)، XRD (آنالیز پراش پرتو ایکس)، SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی)، TEM (میکروسکوپ الکترونی عبوری)، EDX (طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس)، Zeta potential (پتانسیل زتا) و TGA (گرما وزن‌سنجی) مورد استفاده قرار گرفت. از رنگزای متیلن آبی به عنوان آلاینده آلی برای بررسی قابلیت جذب جاذب از محیط‌های آبی، استفاده شد. لازم به ذکر است که تمامی آزمایش‌ها در دمای اتاق انجام گردید.

۲-۲-۱ بخش تجربی

۲-۲-۱-۱ مواد شیمیایی

آلژینات سدیم (sodium Alginate) از شرکت نانو مواد تحقیقاتی ایالات متحده خریداری شد. کیتین (chitin) و دی‌اکسید سیلیسیم (SiO_2)، اسید هیدرکلریک (HCl) از قطران شیمی، اکسید گرافن (GO)، نیترات استرانسیم ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) از سیگما آلدریج گرفته شد. رنگزای متیلن آبی از شرکت مرک خریداری شد.

۲-۲-۲ دستگاه‌های آنالیز

از دستگاه طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) با مدل دستگاهی Spectrum Two برای شناسایی ترکیبات گروه‌های عاملی مواد نانوکامپوزیتی سنتز شده در محدوده $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی ماهیت بلورینگی نانوکامپوزیت پلیمر/نانوذره از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) با مدل دستگاهی Panalytical استفاده شد. به منظور بررسی شکل و اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با استفاده از مدل دستگاهی (SIGMA PV ZEISS, Germany) استفاده شد. از پتانسیل زتا (zeta potential) به منظور بررسی بار سطحی جاذب نانوکامپوزیت پلیمر/نانوذره استفاده شد. برای بررسی و تجزیه و تحلیل عنصری نانوکامپوزیت سنتز شده از EDX استفاده شد. محلول حاوی رنگزا با استفاده از دستگاه طیف‌سنج تک‌پرتویی (UV/Vis) با مدل دستگاهی Jenway مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲-۳ سنتز

ابتدا به طور جداگانه مقدار ۱ گرم سدیم آلژینات، ۱٫۵ گرم کیتین و ۲ گرم نیترات استرانسیم در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه بر روی هم‌زن، حل شد همچنین برای محلول حاوی کیتین و آلژینات سدیم دو الی سه قطره اتانل غلیظ اضافه شد. بعد از حل شدن، مقدار ۲۰ میلی‌لیتر از هر محلول برداشته و در یک شیشه خالی اضافه شد بعد

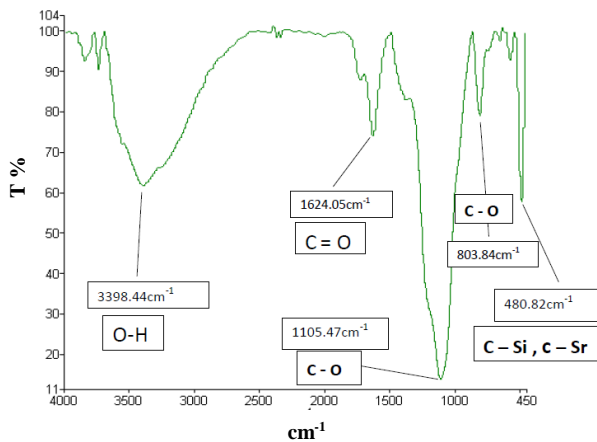
در مطالعه‌ای که با استفاده از کامپوزیت کیتوسان/رس انجام شد، مشخص گردید که این جاذب قادر به حذف مؤثر رنگزای متیلن آبی می‌باشد. هم چنین نتایج ایزوترم نشان داد که ظرفیت جذب این جاذب ۸۲ میلی‌گرم بر گرم است و سینتیک جذب نشان داد که ۵۰ درصد جذب رنگزا در ۱۳ دقیقه اول رخ داده است [۱۷]. در تحقیقات دیگری، از کیتوسان برای حذف رنگزای متیلن آبی انجام شد، مشخص گردید که حذف رنگزا به مقدار مناسبی صورت می‌گیرد و جذب رنگزا از ایزوترم فروندلیچ ($R^2 > 0.99$) تبعیت می‌کند [۱۸]. حجازی‌فر و همکارانش در سال ۲۰۱۲ با بررسی کربن فعال تولید شده از پوست درخت انگور به عنوان جاذب جهت حذف رنگزای متیلن آبی در مقایسه با کربن فعال تجاری گزارش کردند که جذب رنگزای متیلن آبی در pH های بازی بالاترین بازده حذف را دارد و کارایی کربن فعال تهیه شده از پوست درخت انگور خیلی بیشتر از کربن فعال تجاری بوده است [۱۹]. طی پژوهشی که توسط شرما و همکارانش بر روی حذف رنگزای متیلن آبی با استفاده از سبوس برنج و خاکستر سبوس برنج صورت گرفت نتیجه گرفته شد که با تیمارهای شیمیایی و فیزیکی می‌توان ظرفیت جذب متیلن آبی را افزایش داد و بهترین نتایج در pH=۷ و دمای ۳۲۳ کلوین به دست آمد. همچنین مطالعات ترمودینامیک نشان داد که فرآیند جذب خود به خودی و گرماگیر می‌باشد [۲۰]. طی تحقیقی به منظور حذف سرب، از جاذب کلسیم آلژینات و کلسیم آلژینات اصلاح شده از کیتوسان استفاده شد که ظرفیت این جاذب‌ها به ترتیب ۱۰۰٫۴ و ۱۰۶٫۹ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد [۲۱]. در مطالعه انجام گرفته توسط کرینی و همکارانش از آمینوپلی ساکارید طبیعی کیتوسان به عنوان جاذب برای حذف رنگزای متیلن آبی از محلول‌های آبی استفاده شد. در این تحقیق، ایزوترم و سینتیک واکنش‌ها مورد بررسی قرار گرفت [۲۲]. هونگ و همکارانش مطالعاتی بر روی حذف رنگزای متیلن آبی از محلول آبی با استفاده از خاک بنتونیت در دماهای مختلف انجام دادند نتایج نشان داد که حذف رنگزا با خاک بنتونیت تابع دماست و ظرفیت جذب با افزایش دما افزایش می‌یابد [۲۳]. در تحقیق صورت گرفته شده توسط حامد و همکارانش حذف رنگزای متیلن آبی با استفاده از پودر سنگ مرمر بیشترین درصد حذف در ۱۱ دقیقه اول نزدیک به ۹۸ درصد است و همچنین فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند و بیشینه ظرفیت جذب آن ۱۶٫۳۶ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد [۲۴]. در مطالعه دیگری کومار و همکارانش حذف رنگزای اسید زرد ۱۷ را به وسیله نانوکامپوزیت کربن فعال / اکسید آهن مورد بررسی قرار دادند و گزارش کردند که تاثیر منفی در بازده جذب دارد ولی با افزایش دما، بازده افزایش قابل ملاحظه‌ای دارد و از سینتیک شبه مرتبه دو تبعیت کرده است [۲۵].

در این تحقیق از نانوکامپوزیت مواد پلیمری طبیعی (زیست‌تخریب‌پذیر) استفاده شد. نانوکامپوزیت از منومر طبیعی

از گذشت مدت زمانی مخلوط حاصل به طور کامل یکنواخت شد. سپس مقدار ۱ گرم پودر اکسید گرافن و ۱ گرم پودر دی‌اکسید سیلیسیم به مخلوط حاوی محلول آلژینات سدیم، کیتین و نیترات استرانسیم اضافه گردید و توسط هم‌زن به مدت یک ساعت به هم زده شد تا کاملاً یکنواخت شود. سپس به مدت ۲ ساعت داخل حمام فراصوت با دمای ۴۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از حمام فراصوت محلول به مدت ۴ ساعت تحت تقطیر برگشتی با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا ترکیبات به طور کامل با یکدیگر واکنش داده شوند. پس از ۴ ساعت رفلکس، دوباره به مدت ۲۰ دقیقه داخل حمام فراصوت قرار داده شد. مراحل فوق ظرف مدت ۳ روز به دقت و پشت سر هم و در مدت زمان یکسان در هر روز، هم برای فراصوت و هم برای تقطیر برگشتی انجام شد. مخلوط به دست آمده پس از سانتریفیوژ، با استفاده از قیف بوختر و به کمک پمپ هوا از میکروفیلتر سلولزی ۰٫۲۲ میکرومتر عبور داده شد و چندین بار با آب دی‌یونیزه و متیل فرمالدهید به نسبت ۳:۳۰ و در ادامه چندین بار با آب دی‌یونیزه و استن به نسبت ۲۰:۸۰ شستشو داده شد. در نهایت دو روز در دمای محیط قرار داده شد تا رسوب حاصل کاملاً خشک شود. ماده به دست آمده به‌عنوان جاذب نانوکامپوزیت پلیمر/نانوذره نام گذاری شد.

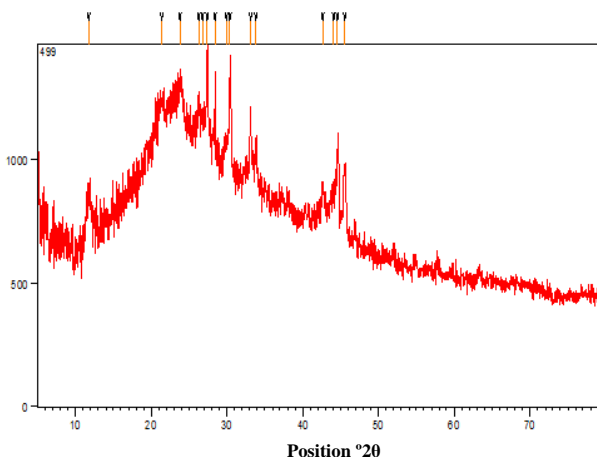
۳-۱-۲- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوی XRD مواد نانو کامپوزیتی پلیمر/نانوذره در شکل ۲ ارایه شده است. با توجه به شکل ۲ طیف XRD نمونه سنتز شده با کارهای قبلی گزارش شده مطابقت دارد [۲۱، ۳۵، ۳۶]. پیک‌های تیز الگوی XRD در ۲θ در حدود ۱۲°، ۲۵°، ۲۸° و ۳۱° مربوط به صفحات بلوری نانوکامپوزیت پلیمر/نانوذره بوده و نشان دهنده ساختار بلوری نمونه می‌باشد. همچنین پیک‌های عریض به دلیل وجود بستر پلیمری در نمونه می‌باشد.



شکل ۱: طیف FTIR جاذب نانوکامپوزیت پلیمر/نانوذرات.

Figure 1: FTIR spectrum of polymer/nanoparticle nanocomposite adsorbent.



شکل ۲: طیف XRD حاصل از جاذب نانوکامپوزیت پلیمر/نانوذره.

Figure 2: XRD spectrum obtained from polymer/nanoparticle nanocomposite adsorbent.

۴-۲- آزمایش‌های جذب

به منظور حذف رنگزای متیلن آبی از محیط‌های آبی، با افزودن مقدار مشخصی از جاذب سنتز شده پلیمر/نانوذره (۰٫۰۵ گرم برلیتر) در غلظت معین (۰٫۰۱ میلی‌گرم برلیتر) در ظرف ۵۰ میلی‌لیتر در دمای محیط انجام شد. در فواصل زمانی مشخص بر روی دستگاه تکان دهنده نمونه‌گیری انجام شد. در پایان نمونه‌گیری، جاذب موجود در محلول با کاغذ صافی جدا شد. در ادامه میزان جذب نوری در محلول، قبل و بعد از جذب با استفاده از دستگاه طیف‌سنج UV-Visible خوانده شد. بیشینه پیک جذب برای رنگزای متیلن آبی در ۶۶۵ نانومتر ظاهر شد. سپس با مشخص شدن غلظت رنگزا، درصد حذف آلاینده‌ها، توسط رابطه ۱ محاسبه شد:

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (1)$$

۳- نتایج و بحث

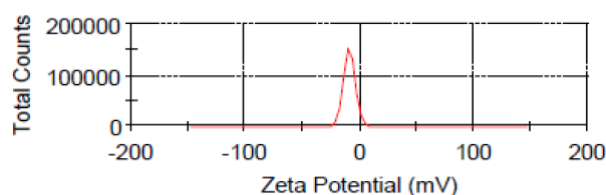
۳-۱- مشخصه‌یابی

۳-۱-۱- طیف‌سنجی زیر قرمز (FTIR)

برای بررسی و شناسایی گروه‌های عاملی پلیمر/نانوذره، طیف FTIR محدوده 4000 تا 400 cm^{-1} گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود پیک په‌ن در ناحیه $3398,44$ cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (O-H) آلژینیک نسبت داد. پیک در ناحیه

بر روی سطح نمونه مربوط به نانو ذرات سیلیس با میانگین اندازه ذرات ۵۰ نانومتر هستند و همچنین اشکال کروی کوچک‌تر مربوط به نانو ذرات استرانسیم با میانگین اندازه ذرات ۴۲ نانومتر هستند که علت بزرگ‌تر بودن نانو ذرات سیلیس را می‌توان به بیشتر بودن وزن اتمی و شعاع اتمی نسبت به استرانسیم ارتباط داد. همان‌طور که از شکل ۴ مشاهده می‌شود پلیمرهای طبیعی کیتین و آلژینیک بر روی اکسید گرافن قرار گرفتند و به صورت جداگانه قابل مشاهده نیستند. با توجه به تصاویر SEM ذکر شده نانوذرات فلزی سیلیس و استرانسیم بر روی سطح پلیمرها توزیع و پخش شده اند.

Zeta Potential Distribution



شکل ۳: پتانسیل زتای جاذب نانوکامپوزیت سنتز شده.

Figure 3: Zeta potential of synthesized nanocomposite adsorbent.

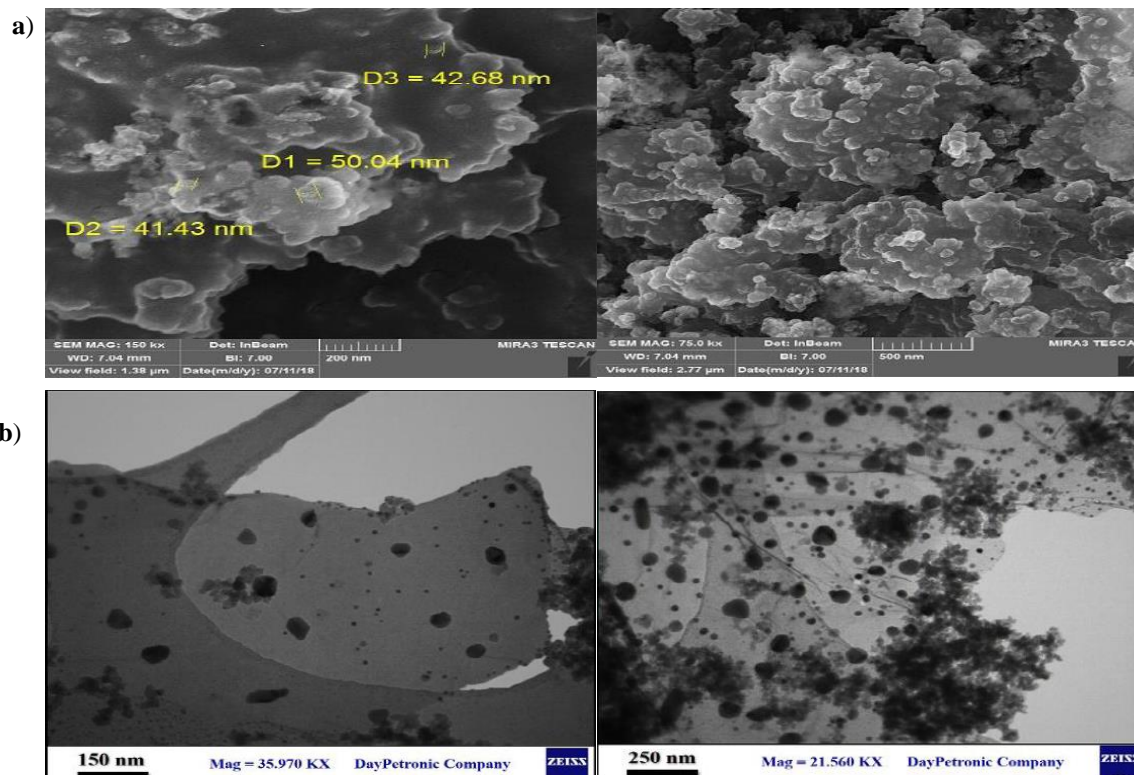
1- Zeta potential

۳-۱-۳- پتانسیل زتا^۱

به منظور بررسی بار سطحی نانوکامپوزیت پلیمر/ نانوذره از پتانسیل زتا استفاده شد. با توجه به نتایج به دست آمده از شکل ۳ مشخص گردید که بار سطحی نانوکامپوزیت منفی و برابر با ۸,۷۸- است که علت منفی شدن آن وجود گروه‌های عاملی کربوکسیلیک و کربن در نانو ذره اکسید گرافن است که دارای بار منفی است. با توجه به اینکه بار سطحی نانوکامپوزیت منفی بوده از رنگزای کاتیونی متیلن آبی که یک رنگزای دارای بار مثبت است استفاده شد. رقابت یون‌های H^+ و رنگزای متیلن آبی در pH پایین برای اتصال به سطح منجر به برتری یون‌های H^+ می‌شود اما با افزایش pH مقدار جذب به علت کاهش غلظت یون‌های H^+ افزایش می‌یابد [۳۲].

۴-۱-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری (SEM, TEM)

به منظور بررسی ریخت‌شناسی و اندازه ذرات نانوکامپوزیت پلیمر/ نانوذره تصاویر SEM و TEM گرفته شد که مطابق با کارهای انجام شده قبلی است [۳۳، ۳۴] (شکل ۴). همان‌طور که در شکل ۴a مشاهده می‌شود تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM به دست آمده از نانوکامپوزیت پلیمر/ نانوذره، حضور پلیمرهای طبیعی کیتین، آلژینات و اکسید گرافن و هم چنین حضور نانو ذرات سیلیس و استرانسیم را بر روی سطح نمونه نشان می‌دهد. اشکال کروی بزرگ‌تر



شکل ۴: (a) تصویر SEM جاذب نانوکامپوزیت سنتز شده، (b) تصویر TEM جاذب نانوکامپوزیت سنتز شده.

Figure 4: a) SEM image of synthesized nanocomposite adsorbent, b) TEM image of synthesized nanocomposite adsorbent.

با توجه به شکل ۴ b تصاویر TEM حضور پلیمرهای طبیعی کیتین، آلزینات و اکسید گرافن و نانوذرات فلزی سیلیس و استرانسیم را نشان می‌دهد. پلیمرهای طبیعی کیتین آلزینات و اکسید گرافن به صورت توده‌ای، ورقه‌های نازک و لایه لایه بر روی یکدیگر قرار گرفتند و قابل تفکیک از یکدیگر نیستند و بر روی سطح نانوکامپوزیت به خوبی قابل مشاهده هستند. شکل نانوذرات فلزی سیلیس و استرانسیم به صورت کروی بوده و بر روی سطح نانوکامپوزیت قابل مشاهده هستند که اشکال کروی بزرگ‌تر مربوط به نانو ذره سیلیس و اشکال کروی کوچک‌تر مربوط به نانو ذره استرانسیم است، که دلیل آن را می‌توان به بیشتر بودن وزن و شعاع اتمی سیلیس نسبت به استرانسیم ارتباط داد.

۳-۱-۶- طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا به عبارتی خصوصیات شیمیایی و خلوص نمونه EDX گرفته شد. نتایج EDX حضور عناصر شیمیایی اصلی یعنی C، O، N، Sr و Si را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در جدول ۲ نشان داده شده است درصد عناصر موجود در نانوکامپوزیت پلیمر/نانوذره برای عنصر کربن ۷,۳۴ درصد، نیتروژن ۲,۰۲ درصد، اکسیژن ۴۴,۵۶ درصد، سیلیسیم ۴۲,۹۹ درصد و استرانسیم ۳,۱۰ درصد است. همچنین با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۲ به وضوح حضور نانو ذرات فلزی یعنی سیلیسیم و استرانسیم را در نانوکامپوزیت پلیمر/نانوذره نشان می‌دهد.

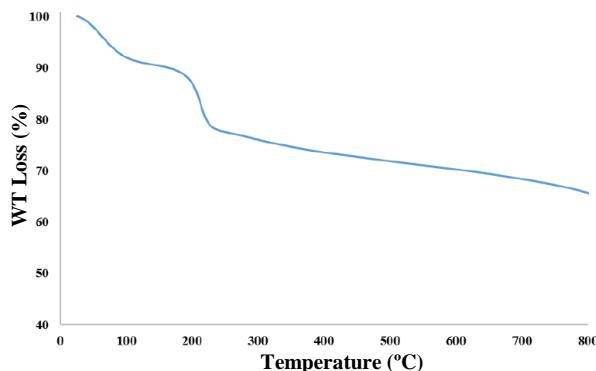
۳-۱-۵- گرما وزن‌سنجی (TGA)

به منظور پایداری حرارتی نانوکامپوزیت پلیمر/نانوذره، آنالیز TGA در محدوده دمایی °C ۸۰۰-۰ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). با توجه به شکل ۵ از دمایی °C ۲۵ تا دمایی °C ۷۱ کاهش وزن ۵ درصدی نانوکامپوزیت مشاهده می‌شود که این کاهش وزن را می‌توان ناشی از تبخیر شدن رطوبت موجود در پلیمر/نانوذره نسبت داد که مطابق با کارهای گزارش شده قبلی است [۲۷]. از دمایی ۹۲ تا دمایی

جدول ۲: نتایج حاصل از آنالیز عنصری نانوکامپوزیت مورد مطالعه.

Table 2: The results of the elemental analysis of the studied nanocomposite.

| Element | Line | Int | Error | K | Kr | W % | A % | ZAF | Formula | Ox % | Pk/Bg | Class | LConf | HConf | Cat # |
|---------|------|--------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|------|--------|-------|-------|-------|-------|
| C | Ka | 103.3 | 382.1621 | 0.0141 | 0.0069 | 7.34 | 11.97 | 0.0940 | | 0.00 | 126.86 | A | 7.13 | 7.56 | 0.00 |
| N | Ka | 44.7 | 382.1621 | 0.0061 | 0.0030 | 2.02 | 2.82 | 0.1492 | | 0.00 | 9.55 | A | 1.93 | 2.11 | 0.00 |
| O | Ka | 1630.1 | 382.1621 | 0.2257 | 0.1108 | 44.56 | 54.54 | 0.2486 | | 0.00 | 546.57 | A | 44.23 | 44.89 | 0.00 |
| Si | Ka | 4698.4 | 722.0579 | 0.7020 | 0.3445 | 42.99 | 29.97 | 0.8014 | | 0.00 | 339.53 | A | 42.80 | 43.17 | 0.00 |
| Sr | La | 347.0 | 722.0579 | 0.0521 | 0.0255 | 3.10 | 0.69 | 0.8250 | | 0.00 | 339.53 | A | 3.05 | 3.15 | 0.00 |
| | | | | 1.0000 | 0.4907 | 100.00 | 100.00 | | | 0.00 | | | | | 0.00 |



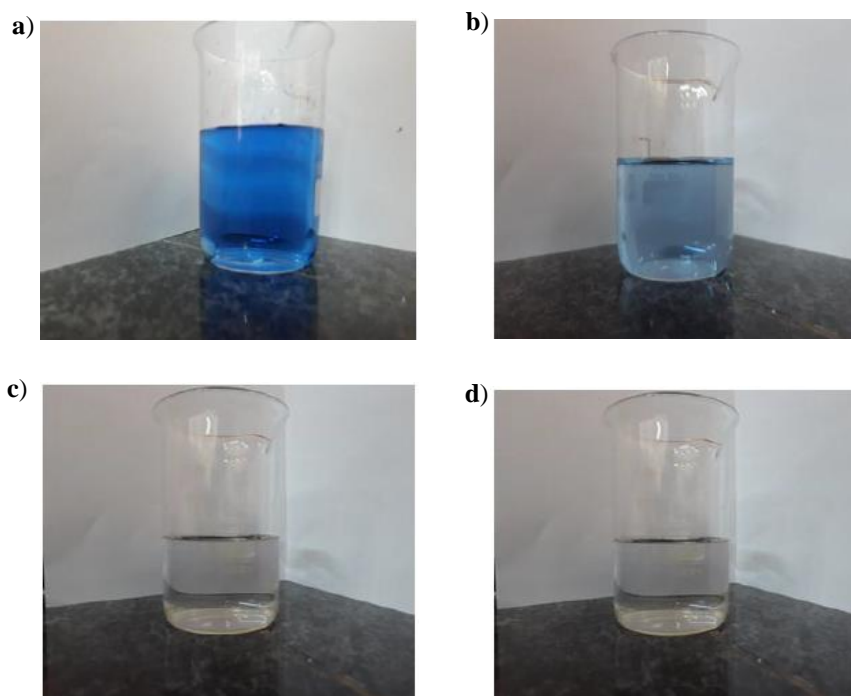
شکل ۵: آنالیز گرما وزن‌سنجی جاذب نانوکامپوزیت مورد مطالعه.

Figure 5: Thermo gravimetric analysis of the studied nanocomposite adsorbent.

۳-۲- حذف آلاینده

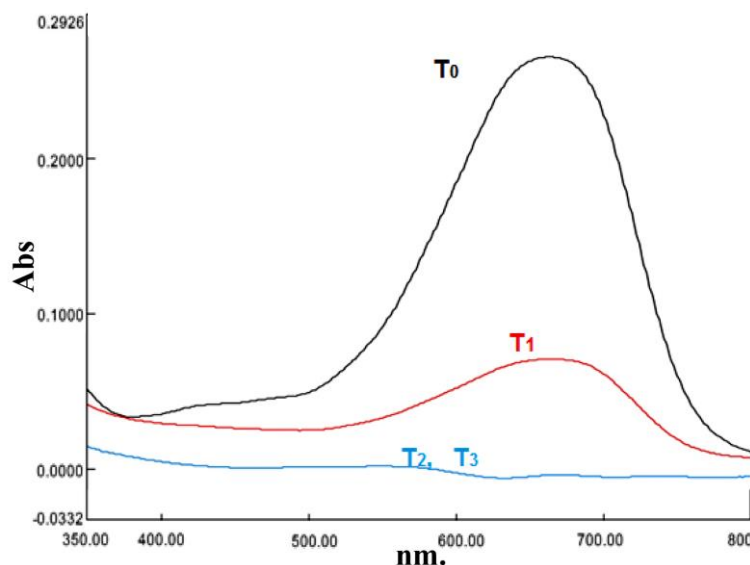
طبیعی (کیتین، آلژینیک و اکسید گرافن) بوده است. باتوجه به غیرقابل تجزیه بودن پلیمرهای سنتزی، رویکرد استفاده از پلیمرهای طبیعی در حال افزایش می‌باشد. اما مهم‌ترین مشکل این نوع از پلیمرها، بازده پایین حذف آلاینده‌ها می‌باشد. حضور نانوذرات می‌تواند باعث افزایش بازده حذف آلاینده‌ها شود. هدف نهایی ما در این تحقیق سنتز هم‌زمان دو نانو ذره (SiO_2 و Sr) بر روی کامپوزیت بر پایه ترکیبات طبیعی (کیتین، آلژینیک و اکسید گرافن) می‌باشد و اثبات اتصال نانوذرات بر روی سطوح می‌باشد. در مرحله بعد کارایی جاذب تهیه شده در حذف آلاینده رنگزا می‌باشد و سپس جاذب مورد نظر مشخصه‌یابی شد. اگر شرایط بهینه جاذب در دستور کار قرار گیرد، باتوجه به هزینه‌های بالا و شرایط فعلی کرونا امکان‌پذیر نمی‌باشد. چون علاوه بر درصدهای مختلف نانوذرات، بایستی پلیمرها نیز بهینه شوند. طبق جدول ۲، حدود ۳۰ درصد وزنی SiO_2 و کمتر از ۱ درصد وزنی Sr استفاده شده است. چون هدف اولیه تحقیق بصورت کیفی در نظر گرفته شده است، در انتها مشاهده شده است ۹۸٫۵ درصد حذف رنگ انجام شده است که این بازده خوب و بالا بخاطر حضور نانو ذرات بکار گرفته در این مطالعه بوده است. باتوجه به بالا بودن بازده حذف، بهینه کردن حضور دو نانو ذره در سنتز کامپوزیت، خیلی مفید به نظر نمی‌رسد و معمولاً بازده‌های حذف تا ۹۹ درصد جزء جاذب‌های بسیار موثر محسوب می‌گردند.

به منظور حذف رنگزای متیلن آبی از محیط‌های آبی، با افزودن مقدار مشخصی از جاذب سنتز شده پلیمر/نانوذره (۰٫۰۵ گرم بر لیتر) در غلظت معین (۰٫۰۱ میلی گرم بر لیتر) در ظرف ۵۰ میلی لیتر در دمای محیط انجام شد. در فواصل زمانی مشخص (۱-۳ ساعت) بر روی دستگاه شیکر نمونه‌گیری انجام شد. در پایان نمونه‌گیری، جاذب موجود در محلول با کاغذ صافی جدا شد. تصاویر عملی حذف رنگزای متیلن آبی با جاذب پلیمر/نانوذره در زمان‌های مختلف در شکل ۶ ارائه شده است. در ادامه میزان جذب نوری در محلول، قبل و بعد از جذب با استفاده از دستگاه طیف‌سنج UV-Visible خوانده شد. با توجه به شکل ۷ پیک اول مربوط به رنگزای متیلن بلو در زمان صفر ($T=0$) بدون جاذب است که توسط دستگاه UV مشخص گردیده است. برای $T=1$ ، $T=2$ و $T=3$ کارایی حذف به ترتیب ۷۳ درصد، ۹۸٫۵ درصد و ۹۸٫۵ درصد به دست آمد. $T=1$ ، $T=2$ و $T=3$ به ترتیب بعد از سپری شدن یک ساعت، دو ساعت و سه ساعت در محلول رنگزای متیلن آبی حاوی جاذب پلیمر/نانوذره است که نشان می‌دهد در زمان $T=2$ به تعادل رسیده و با افزایش زمان در $T=3$ تاثیری در فرآیند جذب ندارد. که به عبارتی می‌توان به اشباع شدن تدریجی مکان‌های فعال جذبی توسط مولکول‌های رنگزا نسبت داد. تحقیق صورت گرفته با هدف سنتز دو نانو ذره بر روی پلیمرهای



شکل ۶: تصاویر عملی حذف رنگزای متیلن آبی با جاذب پلیمر/نانوذره (a) $T=0$ ، (b) $T=1$ ، (c) $T=2$ و (d) $T=3$.

Figure 6: Practical pictures of removal of methylene blue dye with polymer/nanoparticle adsorbent a) $T=0$, b) $T=1$, c) $T=2$ and d) $T=3$.



شکل ۷: نمودار جذب متیلن آبی قبل از استفاده از جاذب در T=0 و بعد از استفاده از جاذب در یک ساعت اول، دوم و سوم.

Figure 7: Absorption graph of methylene blue dye before using the adsorbent at T=0 and after using the adsorbent in the first, second and third hour.

آلاینده رنگزای متیلن آبی از محیط‌های آبی بود. توانایی جاذب در حذف رنگزای متیلن آبی توسط جاذب سنتز شده مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت که نتایج نشان داد بیشینه میزان حذف رنگزای متیلن آبی با جاذب سنتز شده به ۹۸٫۵ درصد به دست آمد. نتایج نشان داد نانوکامپوزیت سنتز شده تا دمای ۷۰ درجه پایدار می‌باشد. به علت منفی بودن بار سطحی نانوکامپوزیت سنتز شده را می‌توان به‌عنوان جاذب موثر برای رنگزاهای کاتیونی به کار برد. نتایج نشان داد که رنگبری در زمان دو ساعت به تعادل رسیده و با افزایش زمان در سه ساعت تاثیری در فرآیند جذب ندارد که این پدیده را می‌توان به اشباع شدن تدریجی مکان‌های فعال جذب توسط مولکول‌های رنگزا نسبت داد. با توجه به نتایج به‌دست آمده نانوکامپوزیت سنتز شده جاذب قابل قبولی برای حذف رنگزای متیلن آبی از محیط‌های آبی است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرقدس، تشکر می‌نمایند.

پس از سنتز، اتصالات شیمیایی بین اجزای نانو کامپوزیت زیست تخریب‌پذیر مورد بررسی و تایید قرار گرفت. در انتهای تحقیق، کاربرد نانو کامپوزیت سنتزی به عنوان جاذب در حذف رنگ، انجام شده است. آنالیزهای Zeta، EDX، TEM، SEM، XRD، FTIR، TGA و potential بررسی شد و در قسمت آخر تحقیق، تاثیر زمان‌های مختلف صفر، یک و دو ساعت در حذف رنگ بررسی شد. تاثیر pH، دما، غلظت اولیه، دوز جاذب و دوز نانوذرات ثابت در نظر گرفته شده است (عوامل ذکر شده باتوجه به بازده بالای به دست آمده، ضروری به نظر نمی‌رسد). باتوجه به آنالیز پتانسیل زتا و نوع رنگ انتخاب شده (متیلن آبی که رنگزای کاتیونی می‌باشد) می‌تواند پیش‌بینی نمود که نانوکامپوزیت سنتزی به عنوان جاذب می‌تواند برای حذف سایر رنگزاهای کاتیونی نیز قرار گیرد.

۴- نتیجه‌گیری

هدف از این پژوهش سنتز و ساخت نانوکامپوزیت پلیمر/نانوذره بر پایه پلیمرهای طبیعی کیتین، آلژینات و نانوذره اکسید گرافن، نانوذره اکسید سیلیسیم و استرانسیم به عنوان جاذب برای حذف

۵- مراجع

1. M. Sadeghi-Kiakhani, M. Arami, K. Gharanjig, Preparation of chitosan-ethyl acrylate as a biopolymer adsorbent for basic dyes removal from colored solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 406–415.
2. I. M. Jauris, S. B. Fagan, M. A. Adebayo, F. M. Machado, Adsorption of acridine orange and methylene blue synthetic dyes and anthracene on single wall carbon nanotubes: A first principle approach. *Comput. Theor. Chem.* 1076 (2016) 42–

- 50.
3. A. Shamsi Kasmaei, M. K. Rofouei, M. E. Olya, S. Ahmed, Kinetic and thermodynamic studies on the reactivity of hydroxyl radicals in wastewater treatment by advanced oxidation processes. *Prog. Color Colorants Coat.*, 13 (2020), 1-10.
 4. J. S. Piccin, C. S. Gomes, L. A. Feris, M. Gutterres, Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 30–38.
 5. K. Seifpanahi-Shabani, A. Eyvazkhani, P. Heidari, Bioremediation of textile dyes wastewater: potential of bacterial isolates from a mining soils and wetlands. *Prog. Color Colorants Coat.* 12 (2019), 155-161.
 6. K. G. Bhattacharya, A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dye. Pigment.* 65 (2005) 51–59.
 7. V. K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 2313–2342.
 8. A. Bagheri, H. Hoseinzadeh, B. Hayati, N. M. Mahmoodi, E. Mehraeen, Post-synthetic functionalization of the metal-organic framework: Clean synthesis, pollutant removal, and antibacterial activity. *Biochem. Pharmacol.* 3437 (n.d.) 104590.
 9. A. Seidmohammadi, Gh. Asgari, A. Dargahi, M. Leili, Y. Vaziri, B. Hayati, A. A. Shekarchi, A. Mobarakian, A. Bagheri, S. B. Nazari Khanghah, A. Keshavarzpour, A comparative study for the removal of methylene blue dye from aqueous solution by novel activated carbon based adsorbents. *Prog. Color Colorants Coat.* 12 (2019), 133-144
 10. C. Wang, X. Liu, N. Keser Demir, J. P. Chen, K. Li, Applications of water stable metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016), 5107–5134.
 11. P. Colarusso, B. Guo, K. Q. Zhang, P. F. Bernath, High-resolution infrared emission spectrum of strontium monofluoride. *J. Mol. Spectrosc.* 175 (1996), 158–171.
 12. C. G. Lee, C. A. Da Silva, J. Y. Lee, D. Hartl, J. A. Elias, Chitin regulation of immune responses: an old molecule with new roles. *Curr. Opin. Immunol.* 20 (2008), 684–689.
 13. N. M. Mahmoodi, J. Abdi, Surface modified cobalt ferrite nanoparticles with cationic surfactant: synthesis, multicomponent dye removal modeling and selectivity analysis. *Prog. Color Colorants Coat.* 12 (2019), 163-177.
 14. X. Li, J. Feng, R. Zhang, J. Wang, T. Su, Z. Tian, D. Han, C. Zhao, M. Fan, C. Li, B. Liu, X. Feng, Y. Nie, K. Wu, Y. Chen, H. Deng, C. Feng, Quaternized chitosan/alginate-Fe₃O₄ magnetic nanoparticles enhance the chemosensitization of multidrug-resistant gastric carcinoma by regulating cell autophagy activity in mice. *J. Biomed. Nanotechnol.* 12 (2016), 948–961.
 15. H. Safari, A. Shokrollahi, M. Jamialahmadi, M. H. Ghazanfari, A. Bahadori, S. Zendejboudi, Prediction of the aqueous solubility of BaSO₄ using pitzer ion interaction model and LSSVM algorithm. *Fluid Phase Equilib.* 374 (2014), 48–62..
 16. S. M. Caçaci, M. Martini, C. Cinzia, G. Torelli, R. Bugli, F. Graphene. Oxide coatings as tools to prevent microbial biofilm formation on medical device. *Adv. Exp. Med. Biol.* (2019).
 17. A. Bée, L. Obeid, R. Mbolantenaina, M. Welschbillig, D. Talbot, Magnetic chitosan/clay beads: A magsorbent for the removal of cationic dye from water. *J. Magn. Magn. Mater.* 421 (2017), 59–64.
 18. A. Ahmadiabar, M. D. Dehghani, F. Izadpanah, Removal of basic violet 16 dye from aqueous solutions by using chitosan extracted from shrimp shells. *J. Res. Environ. Health.* 1(2015), 186–192.
 19. M. Hejazifar, S. Azizian, Adsorption of cationic and anionic dyes onto the activated carbon prepared from grapevine rhytidome. *J. Dispers. Sci. Technol.* 33 (2012) 846–853.
 20. W. Paul, C. P. Sharma, Chitosan, a drug carrier for the 21st century: A review, S. T. P. *Pharma Sci.* 10 (2000) 5–22.
 21. N. E. Mousa, C. M. Simonescu, R. E. Pătescu, C. Onose, C. Tardei, D.C. Culiță, O. Oprea, D. Patroi, V. Lavric, Pb²⁺ + removal from aqueous synthetic solutions by calcium alginate and chitosan coated calcium alginate. *React. Funct. Polym.* 109 (2016) 137–150.
 22. G. Crini, P. M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 399–447.
 23. S. Hong, C. Wen, J. He, F. Gan, Y.S. Ho, Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. *J. Hazard. Mater.* 167 (2009), 630–633.
 24. M. M. Hamed, I. M. Ahmed, S. S. Metwally, Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent. *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014), 2370–2377.
 25. V. Ranjithkumar, S. Sangeetha, S. Vairam, Synthesis of magnetic activated carbon/ α -Fe₂O₃ nanocomposite and its application in the removal of acid yellow 17 dye from water. *J. Hazard. Mater.* 273 (2014), 127–135.
 26. R. Cataluña, L. A. Feris, M. Fernando, F. A. Pavan, T. Calvete, Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* (2014).
 27. R. Dong, L. Wang, J. Zhu, L. Liu, Y. Qian, A novel SiO₂-GO/acrylic resin nanocomposite: fabrication, characterization and properties. *Appl. Phys. A.* (2019).
 28. J. Xu, Y. Yang, R. Wan, Y. Shen, W. Zhang, Hydrothermal Preparation and Characterization of Ultralong Strontium-Substituted Hydroxyapatite Whiskers Using Acetamide as Homogeneous Precipitation Reagent. *Sci. World J.* 863137, 2014 (2014).
 29. M. Abolhassani, C. S. Griggs, L. A. Gurtowski, J. A. Matteiosa, M. Nevins, V. F. Medina, T. A. Morgan, L. F. Greenlee, Scalable Chitosan-Graphene Oxide Membranes: The Effect of GO Size on Properties and Cross-Flow Filtration Performance, *ACS Omega.* 7 (2017), 8751-8759.
 30. N. Gu, H. Zhang, H. Ge, F. Wang, B. Liu, phenolic resin for improved thermal stability at an ultralow filler loading, *Polym. Bull.* (2020).
 31. M. Wysokowski, M. Motylenko, J. Walter, G. Lota, R. Galli, A. L. Stelling, C. Himcinschi, E. Niederschlag, E. Langer, V. V. Bazhenov, Synthesis of nanostructured chitin – hematite composites under extreme biomimetic conditions, *RSC Advances*, 4 (2014), 61743–61752.
 32. N. M. Mahmoodi, M. Oveisi, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, Novel magnetic amine functionalized carbon nanotube/metal-organic framework nanocomposites: From green ultrasound-assisted synthesis to detailed selective pollutant removal modelling from binary systems. *J. Hazard. Mater.* 368 (2019), 746–759.
 33. O. Rahmani, B. Bouzid, A. Guibadj, Extraction and characterization of chitin and chitosan: applications of

- chitosan nanoparticles in the adsorption of copper in an aqueous environment. *E-Polymers*. 17 (2017), 1–16.
- 34.X. Qin, H. Zhang, Z. Wang, Y. Jin, RSC Advances Magnetic chitosan / graphene oxide composite loaded with novel photosensitizer for enhanced photodynamic therapy. *RSC Adv*. 8 (2018), 10376–10388.
- 35.P. V. Shitre, R. R. Harale, B. R. Sathe, Silica nanosphere–graphene oxide (SiO₂–GO) hybrid catalyzed facile synthesis of functionalized quinoxaline derivatives. *Res Chem Intermed*. 43 (2017), 829–841.
- 36.J. Luo, P. Shen, W. Yao, Synthesis, characterization, and microwave absorption properties of reduced graphene oxide/strontium ferrite/polyaniline nanocomposites. *Nanoscale Res. Lett*. 11(2016), 141.

How to cite this article:

O. Moradi, S. Taghavi, S. Sedaghat, Synthesis and Characterization of Nanocomposites of Biodegradable Polymers Based on Chitin, Alginic, Sr, SiO₂ and Graphene Oxide Nanoparticles to Remove Some Colored Contaminants. *J. Color Sci. Tech*. 16, 3(2022), 185-195.

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.3.2.8