

Synthesis of Nanocomposite Hydrogels Based on Sodium Alginate for Effective Removal of Methylene Blue and Antibacterial Applications

Hossein Hosseinzadeh* and Amin Ahmadi

Faculty of Chemistry, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-4697, Tehran, Iran

Received: 14 January 2018, accepted: 7 May 2018

ABSTRACT

Hypothesis: Water pollution has been emphasized as one of the major threats to environment and human health. In this regard, various adsorbents with high adsorption capacities and rapid sorption rates have been synthesized. In the present study, we report the synthesis, structure characterization and methylene blue adsorption of a novel hydrogel nanocomposite based on sodium alginate and silver nanoparticles.

Methods: The hydrogel nanocomposite was prepared using grafting of acrylic monomers onto sodium alginate by using ammonium persulfate (APS) as free radical initiator and methylene bisacrylamide (MBA) as crosslinker in the presence of Ag nanoparticles synthesized by an in situ chemical reduction method. The structure of hydrogel nanocomposite was then characterized by FTIR, SEM, TEM, EDX, XRD, and TGA techniques.

Findings: The adsorption behavior of methylene blue dye on the synthesized hydrogel nanocomposites was studied. In order to obtain the maximum adsorption capacity, the effects of various parameters were optimized with respect to dye adsorption capacity of hydrogel nanocomposites in detail. The thermodynamic parameters also demonstrated that the dye adsorption process was spontaneous and exothermic in nature. Moreover, the hydrogel nanocomposite adsorbents showed a high selectivity for the adsorption of cationic dyes with a high adsorption capacity of 168 mg/g. The antibacterial activity of the nanocomposites was examined against *E. coli* using disk diffusion method. In general, the results indicated that the synthesized hydrogel nanocomposite with antibacterial and dye adsorption properties is a potential material for medical applications as well as wastewater treatment.

Keywords:

hydrogel,
nanocomposite,
sodium alginate,
antibacterial,
Ag nanoparticles

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: h_hoseinzadeh@pnu.ac.ir

Please cite this article using:

Hosseinzadeh H. and Ahmadi A., Synthesis of Nanocomposite Hydrogels Based on Sodium Alginate for Effective Removal of Methylene Blue and Antibacterial Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 187-202, 2018.

سنتز هیدروژل نانوکامپوزیتی بر پایه سدیم آلژینات برای حذف مؤثر آبی متیلن از محلول‌های آبی و کاربردهای ضدباکتری

حسین حسین‌زاده*، امین احمدی

تهران، دانشگاه پیام نور، دانشکده شیمی، صندوق پستی: ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵

دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲۴، پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۱۷

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و یکم، شماره ۲

صفحه ۲۰۲-۱۸۷، ۱۳۹۷

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2018.1567

چکیده

آلودگی آب از دیدگاه زیست‌محیطی و سلامت انسان به‌عنوان مهم‌ترین تهدید مورد تأکید قرار گرفته است. در این راستا، جاذب‌های مختلف با ظرفیت و سرعت جذب مناسب سنتز شده‌اند. در پژوهش حاضر، سنتز، شناسایی ساختار و بررسی خواص جذب رنگینه آبی متیلن به‌وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی جدید بر پایه سدیم آلژینات و نانوذرات نقره گزارش شده است. هیدروژل نانوکامپوزیتی مزبور از پلیمرشدن پیوندی مونومرهای آکریلی روی پلی‌ساکارید سدیم آلژینات به‌وسیله آمونیوم پرسولفات به‌عنوان آغازگر رادیکالی و متیلن‌بیس‌آکریل‌آمید به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده و سنتز هم‌زمان نانوذرات نقره از روش کاهش شیمیایی درجا به‌دست آمد. ساختار هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی به‌وسیله فنون طیف‌سنجی FTIR، SEM، TEM، EDX، XRD و TGA تأیید شد. در ادامه، برای مطالعه رفتار نانوکامپوزیت در مقابل جذب رنگینه آبی متیلن اثر پارامترهای مختلف بر مقدار جذب این رنگینه بررسی شد. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگینه نشان داد، فرایند جذب، خودبه‌خود و گرماگیر است. همچنین، جاذب‌های سنتز شده گزینش‌پذیری زیادی در برابر جذب رنگینه‌های کاتیونی و ظرفیت جذب رنگینه 168 mg/g نشان دادند. خاصیت ضدباکتری نانوکامپوزیت نیز روی گونه باکتری گرم منفی (*E.coli*) به‌کمک روش انتشار صفحه انجام و اثر ضدباکتری آن نیز تأیید شد. به‌طور کلی، نتایج به‌دست آمده نشان داد، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی سنتز شده با خواص ضدباکتری و جذب رنگینه می‌توانند در کاربردهای پزشکی و نیز تصفیه آب و پساب‌های صنعتی از راه حذف و جذب مواد رنگینه به‌کار گرفته شوند.

واژه‌های کلیدی

هیدروژل،
نانوکامپوزیت،
سدیم آلژینات،
ضدباکتری،
نانوذرات نقره

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

h_hoseinzadeh@pnu.ac.ir

مقدمه

هیدروژل‌ها طبقه‌ای از مواد پلیمر شبکه‌ای شده هستند که قابلیت جذب آب و محلول‌های آبی را، بدون حل شدن در آن‌ها، به اندازه چند برابر وزن خود دارند [۱،۲]. دلیل حل نشدن این ترکیبات، وجود اتصالات عرضی شیمیایی و فیزیکی در ساختار آن‌هاست. قابلیت هیدروژل‌ها برای جذب زیاد آب نیز ناشی از وجود گروه‌های عاملی آب دوست متصل به پیکره پلیمر است. هیدروژل‌ها قابلیت تورم دارند و صدها برابر وزن خود آب جذب می‌کنند، بنابراین به آن‌ها ابرجاذب می‌گویند [۳]. آب وارد شده به هیدروژل این امکان را فراهم می‌کند تا برخی از مولکول‌های حل شده به درون هیدروژل نفوذ کنند. هیدروژل‌ها ممکن است، تغییرات حجمی زیادی را در برابر محرک‌های خارجی مثل دما، نوع حلال، pH و میدان الکتریکی نشان دهند. به این نوع هیدروژل‌ها، هیدروژل‌های هوشمند گفته می‌شود. بسته به طرح بستر هیدروژل، این تغییر حجم ممکن است، به طور پیوسته در محدوده گسترده‌ای از مقدار محرک یا به طور ناپیوسته در سطحی بحرانی از محرک رخ دهد. هیدروژل‌ها کاربردهای متعددی دارند، از جمله در محصولات آرایشی و بهداشتی، مواد نگه‌دارنده آب، نم‌گیر، غلیظ‌کننده، سامانه‌های دارورسانی، به‌عنوان عدسی تماسی در چشم پزشکی، به‌عنوان پلیمری که اساس کار ماهیچه‌های مصنوعی است، به‌عنوان مواد جاذب در پوشک بچه، برای بهبود ظرفیت و حفظ و نگه‌داری آب در خاک و نیز استفاده بهینه از آب، به‌عنوان ماده حامل آب در ترکیبات ضدآتش و نیز در بسیاری از حسگرها استفاده می‌شوند [۴-۶].

کامپوزیت‌های هیدروژل، موادی آب دوست با استحکام گرمایی و مکانیکی بهبودیافته نسبت به هیدروژل‌های معمولی هستند. این ترکیبات اغلب افزون بر مواد آلی تشکیل‌دهنده زنجیرهای پلیمری شبکه خود، شامل مواد افزودنی هستند [۷،۸]. استفاده از هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی شامل نانوذرات فلزی مانند مس، طلا و نقره به‌طور گسترده به علت خواص نوری، الکتریکی و کاتالیزگری منحصر به فرد آن‌ها افزایش یافته است [۹-۱۲]. از خواص متنوع نانوکامپوزیت‌ها می‌توان به بیشتر بودن نسبت سطح به حجم، انعطاف‌پذیری زیاد بدون کاهش استحکام و مقاومت در برابر خراشیدگی و نیز خواص نوری مطلوب مانند شفافیت اشاره کرد که به اندازه ذرات بستگی دارد [۱۳،۱۴]. در واقع، نانوذرات به دلیل داشتن اندازه کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل بلوری و نظم شبکه‌ای منحصر به فرد و در نتیجه واکنش‌پذیری زیاد می‌توانند در بسیاری از مطالعات زیست‌شناختی و محیطی استفاده شوند. از این رو، توجه زیاد دانشمندان و پژوهشگران را جلب کرده‌اند [۱۵،۱۶].

از مهم‌ترین مسائل درباره حفاظت از محیط زیست و سلامت انسان‌ها، سلامت و پاکیزگی آب است. محدود بودن منابع آب و گسترش روزافزون واحدهای صنعتی، افزایش تولید فاضلاب‌های صنعتی و آلوده شدن منابع آب، از معضلات اجتماعی و اقتصادی به‌شمار می‌آید. فاضلاب حاصل از کارخانه‌ها و مراکز تولیدی همچون صنایع نساجی، کاغذسازی، داروسازی و چرم‌سازی به علت مصرف انواع مواد شیمیایی و رنگی، روند تصفیه فاضلاب را پیچیده می‌کنند. از این رو، با توجه به خطرهای زیست‌محیطی ترکیبات رنگی مصرفی در صنایع مختلف، بهره‌گیری از روش‌های نوین در حذف مواد شیمیایی همچون رنگ از فاضلاب‌های نساجی و کارخانه‌های تولید رنگ از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۷].

پساب‌ها را می‌توان با روش‌هایی نظیر تصفیه، اسمز، ضدعفونی کردن و رسوب دادن آلاینده‌ها تصفیه کرد [۱۸،۱۹]. در میان این روش‌ها، روش جذب مزایای بسیار زیادی نسبت به سایر روش‌ها دارد [۲۰،۲۱]. این روش پدیده‌ای سطحی است که طی آن آلاینده از راه نیروهای فیزیکی به سطح جاذب جذب می‌شوند. جذب به عوامل بسیار زیادی از جمله دما، pH، غلظت آلاینده، زمان تماس فاز جاذب با آلاینده، اندازه ذرات فاز جاذب و آلاینده و ماهیت آلاینده و ماده جاذب بستگی دارد.

رنگینه‌ها، مواد آلی غالباً سمی، سرطان‌زا، زیست‌تخریب‌ناپذیری و از مهم‌ترین آلاینده‌های فاضلاب صنایع مختلف هستند [۲۲]. وجود رنگینه در منابع آب از مشکلات مهم زیست‌محیطی است. این مواد سمی اثرهای خطرناکی روی سلامتی انسان دارند. صنایع تولید رنگینه مصرف آب زیادی دارند و حجم زیادی از پساب‌های دارای مواد خطرناک و سمی تولید می‌کنند [۲۳]. در صنایع نساجی، مقادیر زیادی از فاضلاب‌های رنگی تولید می‌شود که به دلیل سمیت روی سلامت انسان، گیاهان و جانوران مورد توجه جدی قرار گرفته‌اند.

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، روش‌های مختلفی برای جداسازی رنگینه از پساب‌ها استفاده می‌شود. فرایند جذب از روش‌هایی است که در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. پژوهش‌های زیادی در زمینه جست‌وجوی جاذب‌های ارزان‌قیمت و مؤثر در جذب انواع مختلف رنگینه انجام شده است [۲۴-۲۶]. ذکر این نکته ضروری است که نانوذرات نقره سطح ویژه زیاد در مقیاس نانومتر دارند، به همین دلیل می‌توان از آن‌ها به‌عنوان جاذب منحصر به فردی در حذف آلاینده‌ها استفاده کرد [۲۷]. از سوی دیگر، نقره به علت عملکرد ضد میکروبی متمایز در برابر محدوده گسترده‌ای از باکتری‌ها، مخمرها، قارچ‌ها و ویروس‌ها در میان سایر نانوفلزات، کاربرد پزشکی گسترده‌ای دارد [۲۸]. در واقع،

آمریکا، همزن مغناطیسی Heidolph مدل RZR 2102 ساخت آلمان و حمام فراصوت Bandelin مدل DT 537H ساخت آلمان، دستگاه TGA مدل Metler-TGA/SDTA 853 ساخت کانادا، پراش سنج پرتو X-ray SIEMENS(D5777) ساخت آلمان با ولتاژ 40 kV و طول موج $\lambda = (\text{Cu-K}\alpha)$ برابر 1.54 \AA و دستگاه TEM مدل Philips CM10 ساخت هلند با شدت 60 kV به کار گرفته شد.

روش‌ها

سنتر هیدروژل نانوکامپوزیتی

برای تهیه هیدروژل مدنظر، از پلی‌ساکارید سدیم آلزینات استفاده شد. هیدروژل پایه طبیعی سنتر شده مزایای ذاتی مربوط به پلیمر طبیعی را به همراه دارد. واکنش هوموپلیمر شدن پیوندی مونومرهای آکرلیک اسید (AA) و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) روی سدیم آلزینات (NaAlg)، با آمونیوم پرسولفات (APS) به‌عنوان آغازگر رادیکالی و متیلن بیس آکریل آمید (MBA) به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده در مجاورت نانوذرات نقره و در ۲ مرحله به ترتیب زیر انجام شد:

ابتدا، 30 mL آب مقطر درون بالن دودهانه ریخته و روی گرمکن قرار گرفت و دما روی 70°C تنظیم شد. سپس، 2 g سدیم آلزینات داخل بالن دودهانه در شرایط آب گرمایی ریخته و با همزن مغناطیسی در دمای 70°C به مدت 20 min همزده شد تا NaAlg به‌طور کامل حل شود. سپس، 2 mL از AA و 2 g از AMPS به بالن دودهانه و محلول اضافه شد. در ادامه، محلول به مدت 10 min همزده شد و 0.1 g از APS و 0.1 g از MBA، که هر یک در 5 mL آب مقطر حل شده بودند، به آن اضافه شد. پس از ژل شدن مخلوط، برای کامل شدن فرایند، واکنش به مدت 60 min ادامه یافت. هیدروژل تهیه شده پس از رسیدن به دمای محیط، درون 200 mL اتانول به مدت 2 h قرار گرفت تا ضمن آب‌زدایی، مونومرهای واکنش نکرده، زنجیرهای کوتاه پلیمری و هوموپلیمرهای محلول که وارد شبکه شده، ولی شبکه‌ای نشده‌اند، از هیدروژل جدا شوند. سپس، هیدروژل از اتانول خارج و به تکه‌های کوچک برش داده شد و به داخل بشر 200 mL انتقال یافت.

نانوذرات نقره به علت سمیت کم برای سلول‌های انسانی، مقاومت گرمایی زیاد و فراریت کم در زمینه‌های مختلف به‌ویژه در پزشکی و داروسازی استفاده می‌شوند. در پژوهش حاضر، سنتر، شناسایی ساختار و بررسی خاصیت جذب رنگینه کاتیونی آبی متیلن و کاربرد ضدباکتری نانوکامپوزیت جدید بر پایه سدیم آلزینات گزارش شده است. زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری هیدروژل‌های سنتر شده به دلیل پلی‌ساکاریدی بودن آن، از مزایای این سنتر است. افزون بر این، نانوکامپوزیت‌های پایه طبیعی حاصل به دلیل فراوانی، تجدیدپذیری، تنوع، ارزانی و سمی نبودن اهمیت شایان توجهی دارند. نانوکامپوزیت مزبور با روش هوموپلیمر شدن پیوندی مونومرهای وینیلی روی پلی‌ساکارید سدیم آلزینات و سنتر هم‌زمان نانوذرات نقره سنتر شد. پس از سنتر، ساختار هیدروژل نانوکامپوزیتی با فنون مختلف طیف‌سنجی بررسی شد. همچنین، رفتار جذب رنگینه و اثر ضدباکتری هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی سنتر شده به تفصیل ارزیابی شد.

تجربی

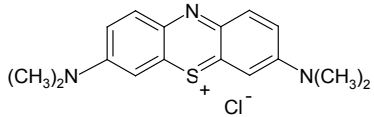
مواد

سدیم آلزینات، آکرلیک اسید، ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید و متیلن بیس آکریل آمید از شرکت Merck آلمان و آمونیوم پرسولفات، نقره نترات و سدیم بوروهیدرید از شرکت Sigma-Aldrich آمریکا تهیه و به همان شکل اولیه استفاده شدند. رنگینه کاتیونی آبی متیلن از شرکت Sigma-Aldrich آمریکا خریداری شد. ساختار مولکولی و اطلاعات شناسایی این رنگینه در جدول ۱ آمده است.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، از طیف‌سنج FTIR مدل Bommem MB ساخت کانادا، طیف‌نورسنج UV-vis مدل Cary 100 ساخت آمریکا، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل 1455Leo VP ساخت

جدول ۱- ساختار شیمیایی و برخی از خواص رنگینه کاتیونی آبی متیلن.

نام آیوپاک	ساختار شیمیایی	جرم مولی (g/mol)	شاخص رنگ	λ_{max} (nm)
۳، ۷-بیس (دی متیل آمینو) - فنوتیازین-۵-ایوم کلرید		319/85	۵۲۰۱۵	۶۶۴

برای جذب رنگینه کاتیونی (آبی متیلن) از محلول‌های آبی است. سازوکار سنتر هیدروژل نانوکامپوزیتی مزبور بر پایه سدیم آلژینات (NaAlg)، آکرلیک اسید (AA) و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) و شبکه‌ای شدن آن با متیلن بیس آکریل آمید (MBA) به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده به‌کمک آمونیوم پرسولفات (APS) به‌عنوان آغازگر رادیکالی در مجاورت نانوذرات نقره در طرح ۱ نشان داده شده است. در مرحله اول، آغازگر گرمایی APS در دمای ۷۰°C به رادیکال-آنیون سولفات شکسته می‌شود. سپس، این رادیکال-آنیون سبب پلیمرشدن رادیکالی مونومرهای AA و AMPS روی NaAlg می‌شود. به دلیل وجود عامل شبکه‌ای‌کننده MBA در مخلوط واکنش، تشکیل اتصالات عرضی نیز بین زنجیرهای هوموپلیمر اتفاق می‌افتد. طی کوپلیمرشدن پیوندی و برای سنتر هیدروژل نانوکامپوزیتی مدنظر، به محلول هیدروژل سنتر شده محلول نیترات نقره در نیتریک اسید اضافه شد تا یون‌های نقره در پیکره هیدروژل نفوذ کنند. در نهایت، به منظور تشکیل نانوذرات نقره، محلول NaBH_4 به مخلوط واکنش اضافه شد. در واقع، واکنش کاهش یون‌های نقره به نانوذرات نقره با سدیم بوروهیدرید انجام شد که در ساختار شبکه‌ای هیدروژل قرار گرفت و به تشکیل هیدروژل نانوکامپوزیتی منجر شد.

شناسایی ساختار هیدروژل نانوکامپوزیتی

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

شکل ۱ طیف FTIR سدیم آلژینات، مونومر AA، مونومر AMPS و هیدروژل نانوکامپوزیتی سدیم آلژینات-g-پلی(آکرلیک اسید-co-۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید)-نانوذرات نقره حاصل را نشان می‌دهد. در طیف FTIR سدیم آلژینات، پیک‌های مشاهده شده در اعداد موجی ۱۰۳۲، ۱۴۱۶، ۱۶۱۲، ۲۹۲۶ و 3427 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O، ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن COOH و ارتعاش‌های کششی اتصالات Csp³-H و O-H پلی ساکارید خالص است. در طیف FTIR مونومر AA، پیک‌های مشاهده شده در اعداد موجی ۱۰۴۵، ۱۴۳۱، ۱۵۱۲ و 1665 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O، ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه کربوکسیلات و ارتعاش کششی گروه کربوکسیلیک اسید مونومر AA است. همچنین، اعداد موجی ۲۸۱۳ و 3331 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی اتصالات Csp³-H و O-H این مونومر است.

در طیف FTIR مونومر AMPS، پیک مشاهده شده در عدد موجی 624 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند S-O، اعداد موجی ۱۰۶۵

در مرحله دوم سنتر، برای تهیه هیدروژل نانوکامپوزیتی، مقدار مشخصی (۰/۵ g) از هیدروژل سنتر شده در مرحله قبل در ۳۰ mL آب مقطر حل شد. پس از اضافه کردن محلول نقره نیترات در نیتریک اسید (۵۰ mg) نقره نیترات در ۵۰ mL حلال نیتریک اسید (۰/۲ مولار) به آن طی ۲۴ h و نفوذ یون‌های نقره در پیکره هیدروژل، محلول کاهنده NaBH_4 (۵۰ mL با غلظت ۰/۱ مولار) در دمای محیط به‌آرامی و به همراه همزدن مخلوط واکنش اضافه شد. مشاهده شد، رنگ محلول به سیاه تغییر می‌کند که نشانگر تشکیل نانوذرات نقره است. در انتها، پس از غوطه‌ورکردن محصول در اتانول، هیدروژل نانوکامپوزیتی خشک شده در هاون چینی کوبیده شد و ذرات با الک درجه‌بندی شده بین مش ۶۰-۴۰ ($250 \mu\text{m}$ تا $350 \mu\text{m}$) برای بررسی رفتار تورم آماده شدند.

بررسی جذب رنگینه آبی متیلن با هیدروژل نانوکامپوزیتی

برای بررسی آزمون‌های مربوط به قابلیت جذب رنگینه کاتیونی آبی متیلن، مقدار مشخصی پودر هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتر شده با مش ۶۰-۴۰ به ۱۰ mL محلول رنگ اضافه شد. اجازه داده شد، محلول به‌مدت ۲۴ h در دمای معینی همزده شود تا رنگ به‌طور کامل جذب هیدروژل نانوکامپوزیتی شود. مقدار رنگینه جذب شده در هر آزمون دو مرتبه و در دمای محیط از معادله (۱) محاسبه شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{W} \quad (1)$$

در این معادله، q_e مقدار جذب تعادلی، C_0 غلظت اولیه رنگینه در محلول، C_{eq} غلظت تعادلی رنگینه در محلول، V حجم محلول و W وزن هیدروژل نانوکامپوزیتی خشک است. شایان ذکر است، دقت آزمون‌های اندازه‌گیری جذب رنگ ۳٪± بود. انحراف استاندارد (s) نمونه‌ها نیز از معادله (۲) محاسبه شد:

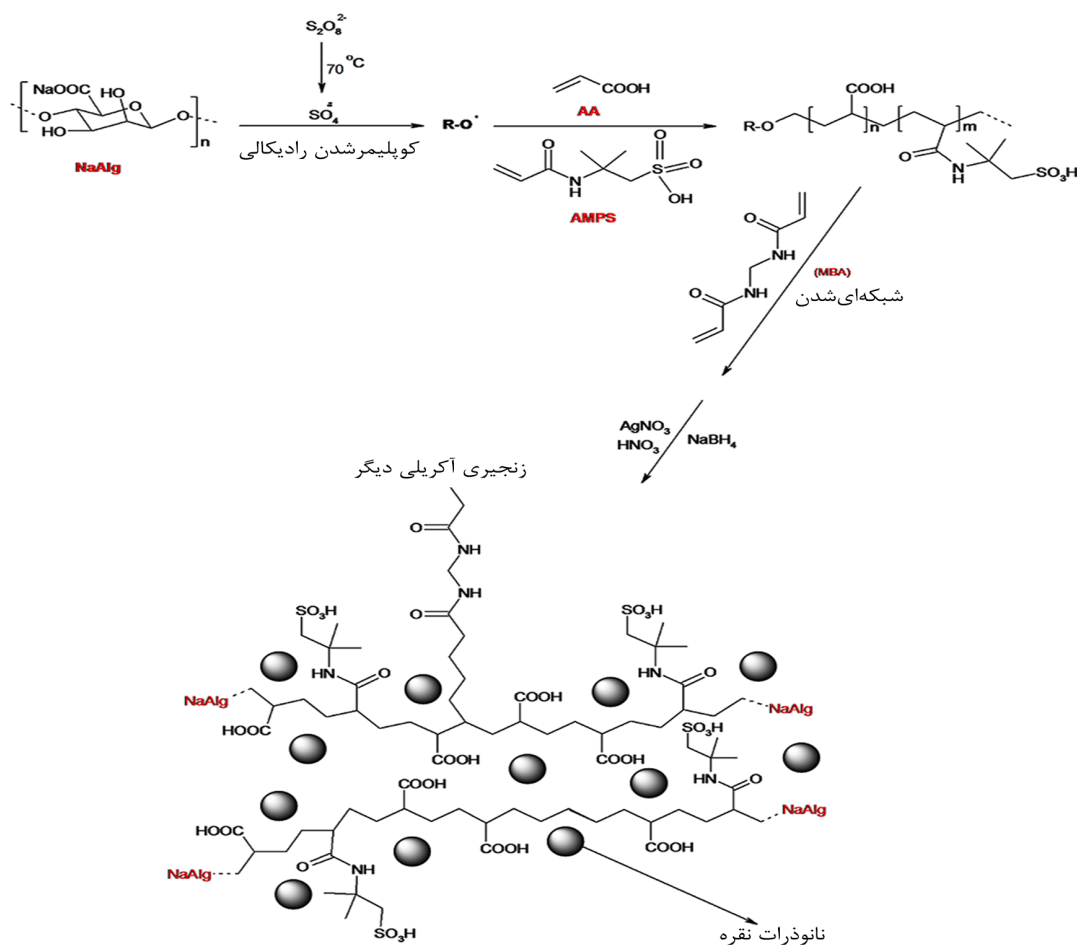
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (2)$$

در این معادله، $(X_i - \bar{X})^2$ انحراف از میانگین آزمون اندازه‌گیری و N تعداد تکرارپذیری در هر آزمون (در اینجا $N=3$) است.

نتایج و بحث

سازوکار سنتر هیدروژل نانوکامپوزیتی

هدف اصلی در پژوهش حاضر، سنتر هیدروژل نانوکامپوزیتی آنیونی



طرح ۱- سازوکار کلی سنتز هیدروژل نانوکامپوزیتی.

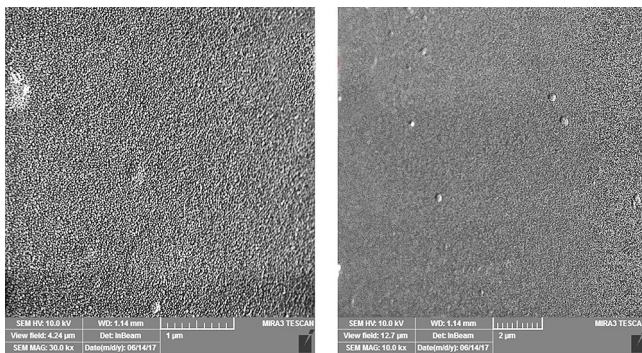
تأیید می‌کند (مربوط به پیوند Ag-O).

میکروسکوپی الکترونی پوششی (SEM)

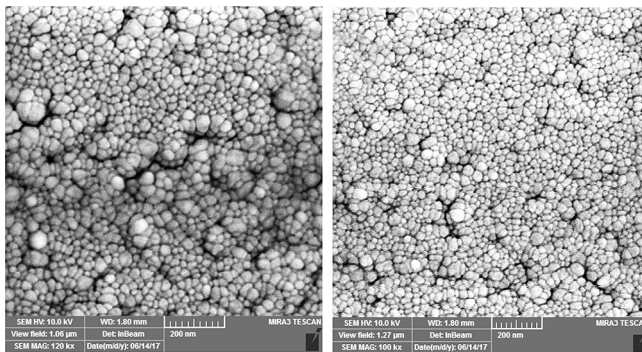
برای نشان دادن شکل شناسی سطح از مشاهدات میکروسکوپی الکترونی پوششی (SEM) استفاده شد. در این بررسی لازم است، پودر خشک شده هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی با لایه نازکی از پلاتین-طلا با استفاده از SEM، تصویربرداری شود. شکل ۲ تصاویر SEM هیدروژل معمولی (بدون نانوذرات نقره) و هیدروژل نانوکامپوزیتی (دارای نانوذرات نقره) را با بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، هیدروژل معمولی ساختاری شبکه‌ای سه‌بعدی، لایه‌ای، بی‌شکل، سخت، فشرده و ضخیم دارد. در مقایسه با هیدروژل معمولی، محصول نهایی هیدروژل نانوکامپوزیتی وجود این نانوذرات را با اندازه ذرات در گستره نانومتری نشان می‌دهد که به‌طور تقریباً یکنواخت در سرتاسر سطح متخلخل هیدروژل پخش شده است. در واقع، نانوذرات نقره با برقراری پیوندهای

و 1227 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن پیوند S=O و عدد موجی 1371 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه متیل در مونومر AMPS است. همچنین، اعداد موجی مشاهده شده در 1615 ، 3042 و 3239 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش‌های کششی پیوندهای مزدوج C=O و $\text{Csp}^3\text{-H}$ و N-H مونومر AMPS نسبت داده می‌شود.

در طیف FTIR هیدروژل نانوکامپوزیتی، مشاهده اعداد موجی مربوط به پلی‌ساکارید و مونومرها نشان می‌دهد، پلی‌(آکرلیک اسید)-2-آکریل آمیدو-2-متیل پروپان سولفونیک اسید) بر اثر واکنش پلیمر شدن پیوندی روی زنجیرهای سدیم آلزینات پیوند خورده است. همچنین، شدت و موقعیت پیک‌ها به دلیل برهم‌کنش یون نقره با گروه‌های آنیونی سولفات و کربوکسیلات مونومرهای پیوندی روی پلی‌ساکارید تا حدودی تغییر کرده است که به پیوند Ag-O نسبت داده می‌شود [29]. همچنین، پیک مشاهده شده در عدد موجی 622 cm^{-1} نیز وجود نانوذرات نقره را در هیدروژل نانوکامپوزیتی



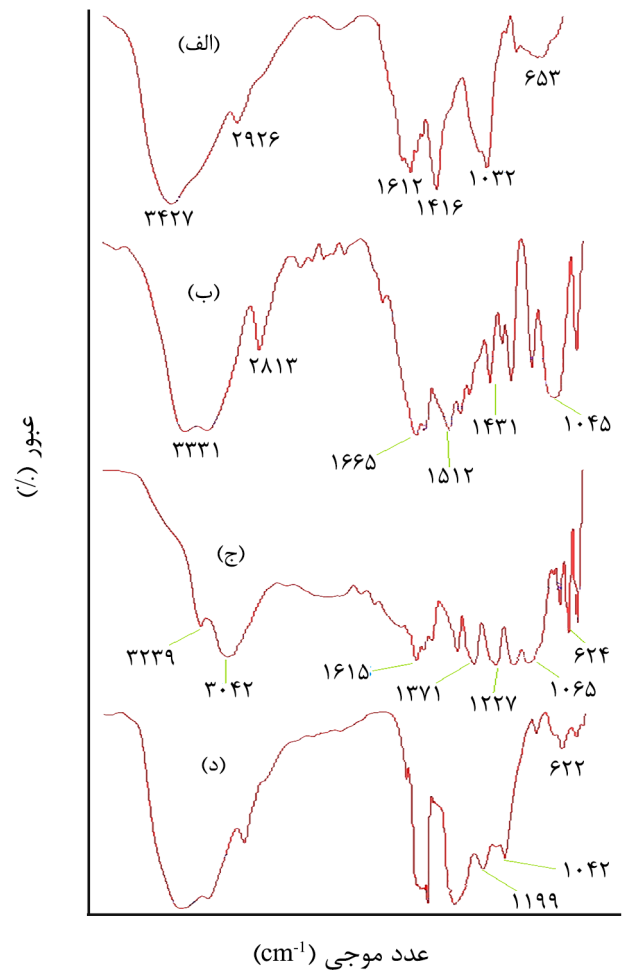
(الف)



(ب)

شکل ۲- تصاویر SEM هیدروژل: (الف) معمولی و (ب) نانوکامپوزیتی با بزرگ‌نمایی‌های مختلف (۱۰۰۰۰ تا ۱۲۰۰۰۰ برابر).

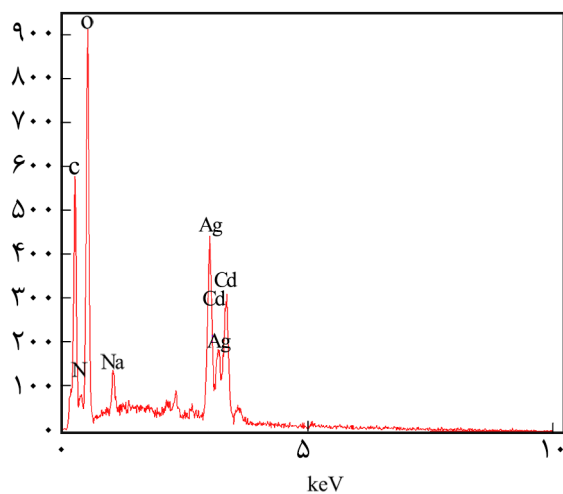
هیدروژنی (گیرنده پیوند هیدروژنی) با گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل سدیم آلزینات اصلاح شده به کمک مونومرهای آکریلی (دهنده پیوند هیدروژنی) به سطح پلی ساکارید متصل می‌شوند [۳۰]. اصولاً پلی ساکاریدهای زیست‌سازگار، غیرسمی و تجدیدپذیر به دلیل



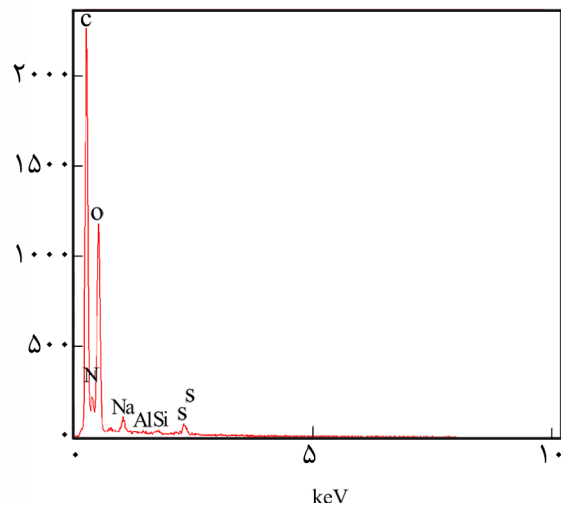
عبور (%)

عدد موجی (cm^{-1})

شکل ۱- طیف FTIR: (الف) سدیم آلزینات، (ب) مونومر AA، (ج) مونومر AMPS و (د) هیدروژل نانوکامپوزیتی.



(ب)



(الف)

شکل ۳- الگوی EDX هیدروژل: (الف) معمولی و (ب) نانوکامپوزیتی.

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

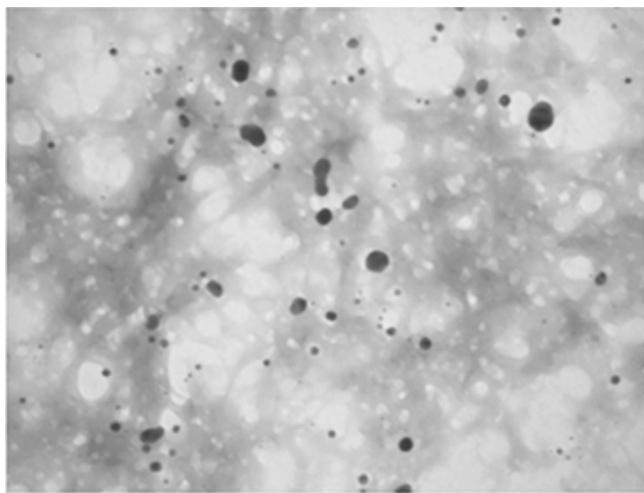
شکل ۴ تصاویر TEM هیدروژل نانوکامپوزیتی را با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، بسیاری از نانوذرات نقره اندازه نانومتر دارند و به‌وضوح دیده می‌شود، نانوذرات نقره به شکل مجتمع در آمده‌اند که دلیل این موضوع تشکیل پیوند میان گروه‌های اسیدی آکرلیک متصل بر پیکره سدیم آلزینات و نانوذرات نقره است.

الگوی پراش پرتو X (XRD)

ساختار فازی و بلوری هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده با روش

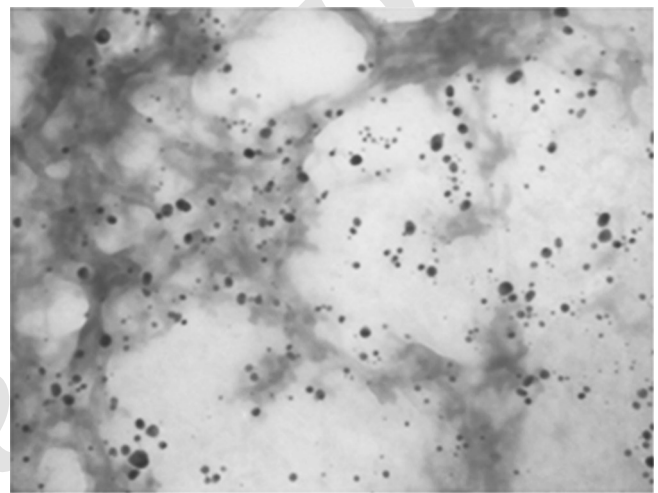
داشتن گروه‌های عاملی شیمیایی ویژه در ساختار، رایج‌ترین پلیمرها برای تثبیت و پوشش‌دادن نانوذرات به‌شمار می‌روند. به عبارت دیگر، پلیمر سنتز شده به‌عنوان پایدارکننده عمل می‌کند و با تشکیل شبکه‌ای از پیوندهای هیدروژنی در اطراف نانوذرات نقره، از لخته‌شدن آن جلوگیری می‌کند.

برای تأیید وجود نانوذرات نقره در محصول نهایی، ترکیب شیمیایی هیدروژل معمولی و هیدروژل نانوکامپوزیتی با روش EDX ارزیابی شد (شکل ۳). در مقایسه با هیدروژل معمولی، در محصول نهایی هیدروژل نانوکامپوزیتی وجود اتم نقره نشان‌دهنده وجود نانوذرات آن در پیکره محصول نهایی است.



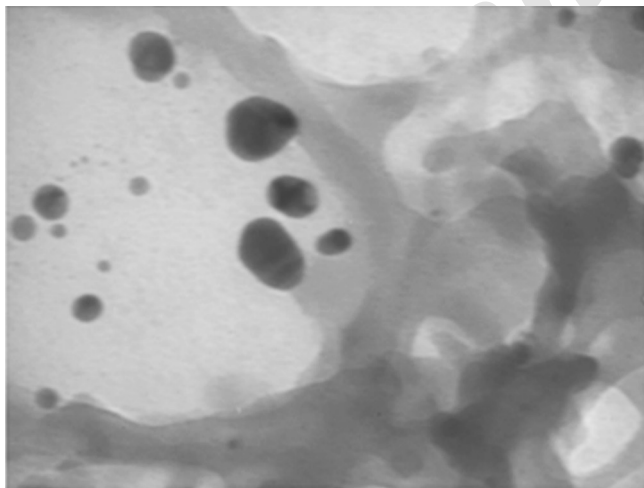
۵۰ nm

(ب)



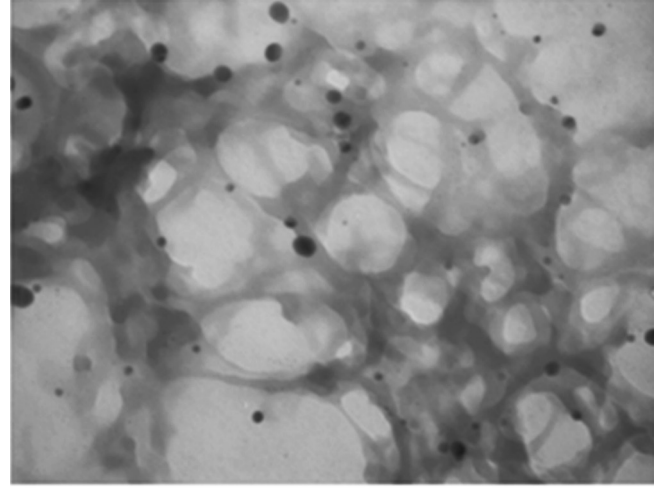
۵۰ nm

(الف)



۱۵ nm

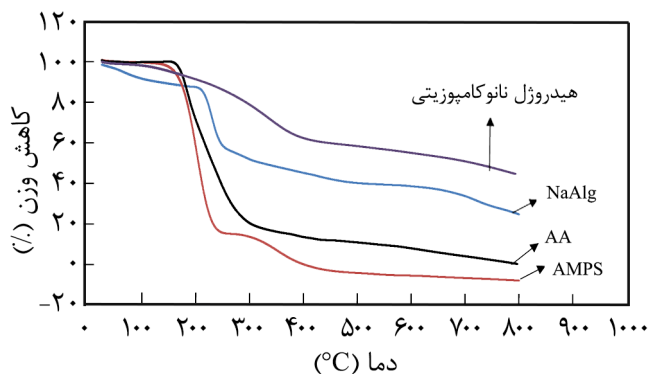
(د)



۲۵ nm

(ج)

شکل ۴- تصاویر TEM هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی با بزرگ‌نمایی‌های مختلف.



شکل ۶- دمانگاشت TGA پلی ساکارید مونومرها و هیدروژل نانوکامپوزیتی.

شد، هیدروژل نانوکامپوزیتی دمای تخریب و درصد جرمی باقی مانده بیشتری دارد. بنابراین نتایج مزبور نشان می‌دهد، شبکه‌ای شدن ساختار هیدروژل و وارد کردن نانوذرات نقره به درون پیکره پلیمر به دلیل ایجاد برهم‌کنش‌های قوی از نوع پیوند هیدروژنی و واندروالسی و سد گرمایی قوی حاصل به‌عنوان لایه محافظ قوی در برابر تخریب گرمایی، موجب افزایش پایداری گرمایی نانوکامپوزیت حاصل می‌شود.

مطالعه جذب رنگینه آبی متیلن

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، هدف اصلی مطالعه حاضر، سنتز هیدروژل نانوکامپوزیتی آنیونی برای جذب رنگینه کاتیونی (آبی متیلن) از محلول‌های آبی است. **طرح ۲** به‌طور کلی برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی میان گروه‌های منفی کربوکسیلات و نانوذرات نقره هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده را با مولکول‌های رنگینه نشان می‌دهد.

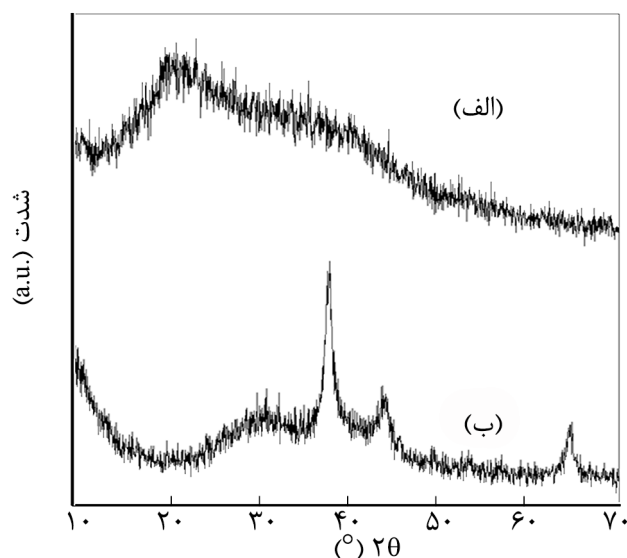
اثر pH محلول بر مقدار جذب رنگینه

به‌طور کلی، pH محلول رنگینه نقش بسیار کلیدی بر کل فرایند جذب به‌ویژه بر مقدار جذب آن دارد. با تغییر pH محلول رنگ طبیعی مرکز فعال روی جاذب (هیدروژل نانوکامپوزیتی) تغییر می‌کند و در نتیجه اثر زیادی روی قدرت جذب جاذب‌ها می‌گذارد. از این‌رو در این مجموعه از آزمون‌ها، اثر pH محلول رنگی روی مقدار جذب رنگینه آبی متیلن به‌وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی با تغییر pH از ۱ تا ۱۲ بررسی و نتایج در **شکل ۷** نشان داده شده است. بدیهی است، در طول فرایند جذب رنگینه، وجود تعداد کافی از گروه‌های عاملی آنیونی کربوکسیلات برای برهم‌کنش با گروه‌های کاتیونی

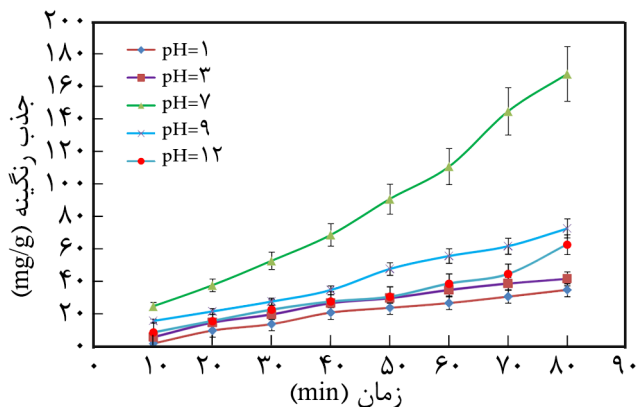
XRD بررسی شد (**شکل ۵**). بدین منظور و نیز مقایسه بهتر، الگوی XRD هیدروژل‌های معمولی و نانوکامپوزیتی ثبت شد. در الگوی XRD هیدروژل معمولی بدون نانوذرات، پیک پهن مشاهده شده در گستره 2θ برابر $20-32^\circ$ مربوط به ساختار بی‌شکل پلی ساکارید سدیم آلژینات است. برای هیدروژل نانوکامپوزیتی (دارای نانوذرات Ag)، پیک‌های جدید و تقریباً تیز مشاهده شده در 2θ برابر $38, 44$ و 65° مربوط به ساختار بلوری نانوذرات نقره هستند. به عبارت دیگر، در محصول نهایی، وجود این پیک‌های تیز در الگوی XRD، ساختار بلوری و وجود نانوذرات نقره را در ساختار شبکه‌ای هیدروژل نانوکامپوزیتی تأیید می‌کند. همچنین، وجود پیک پهن مشاهده شده حدوداً در 2θ برابر $23-28^\circ$ تأییدکننده حفظ ساختار پلی ساکارید پس از ورود نانوذرات به درون پیکره هیدروژل نانوکامپوزیت است.

بررسی دمانگاشت (TGA)

برای بررسی پایداری گرمایی هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده از روش TGA استفاده شد. آزمون TGA در واقع برای مشخص کردن پایداری گرمایی هیدروژل نانوکامپوزیتی در مقایسه با پلی ساکارید و مونومرها به‌کار رفته است. **شکل ۶** دمانگاشت TGA این مواد را نشان می‌دهد. این شکل پایداری گرمایی بهبودیافته هیدروژل نانوکامپوزیتی را در مقایسه با پلی ساکارید و مونومرها تأیید می‌کند. تخریب‌های گرمایی مشاهده شده در طیف TGA معمولاً مربوط به حذف آب، شکسته شدن زنجیرهای پلی ساکارید و مونومرها و نیز شکستن اتصالات شبکه‌ای است. با توجه به دمانگاشت‌ها مشاهده



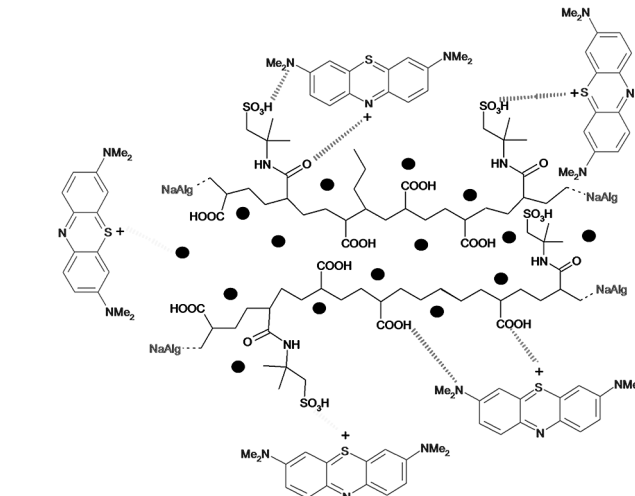
شکل ۵- الگوی XRD هیدروژل: (الف) معمولی و (ب) نانوکامپوزیتی.



شکل ۷- اثر pH اولیه محلول رنگینه بر جذب رنگینه آبی متیلن به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی (شرایط جذب رنگینه $AA=3\text{ mL}$, $AMPS=5\text{ g}$, $AgNO_3=80\text{ mg}$ (شرایط جذب رنگینه $V=10\text{ mL}$, $W=3\text{ g}$, $T=45^\circ\text{C}$, $t=60\text{ min}$, $C_0=100\text{ mg/L}$).

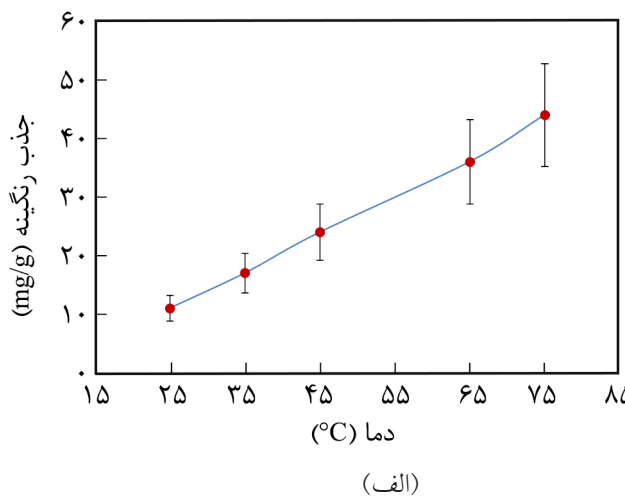
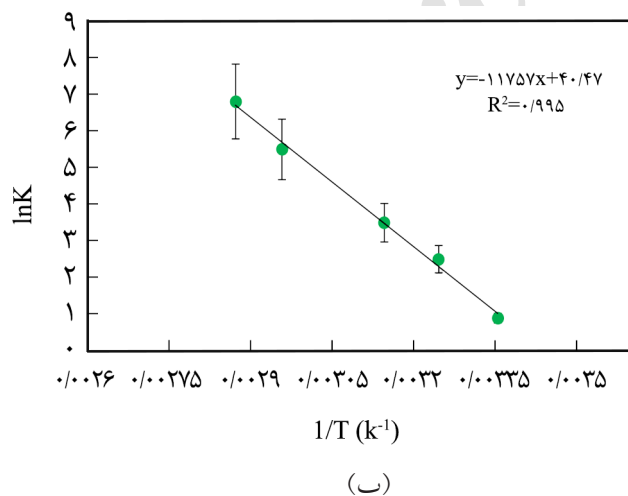
اثر دما بر مقدار جذب رنگینه

اثر دما بر جذب رنگینه به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی در پنج دمای متفاوت (۲۵، ۳۵، ۴۵، ۶۵ و 75°C) بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۸-الف مشاهده می‌شود، مقدار جذب رنگینه آبی متیلن به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی با افزایش دما افزایش می‌یابد. ازدیاد دما به نفوذ بیشتر مولکول‌های رنگینه در ساختار هیدروژل نانوکامپوزیتی منجر می‌شود و نشان می‌دهد، فرایند جذب رنگینه، گرماگیر است. برای نشان دادن این واقعیت، پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییر آنتالپی (ΔH°)، تغییر آنتروپی (ΔS°) و تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°) به وسیله معادلات زیر محاسبه شد:



طرح ۲- برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی بین گروه‌های عاملی مثبت و منفی هیدروژل نانوکامپوزیتی و مولکول‌های رنگینه.

مولکول‌های رنگینه ضروری است. بنابراین در محیط اسیدی، اکثر گروه‌های کربوکسیلات و سولفات پروتون‌دار می‌شوند که به کاهش جذب آبی متیلن به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی منجر می‌شود. در pHهای بیشتر بخش عمده‌ای از این گروه‌ها آنیونی هستند و در نتیجه جاذبه بین آنها و گروه‌های کاتیونی مولکول‌های رنگینه موجب افزایش جذب رنگینه می‌شود. شایان ذکر است، دلیل کاهش مجدد جذب رنگینه در pHهای ۹ و ۱۲ اثر هم‌پوشانی بار یون‌های سدیم است که از جذب مؤثر مولکول‌های رنگینه بر پیکره هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی جلوگیری به عمل می‌آورند.



شکل ۸- (الف) اثر دما بر جذب رنگینه آبی متیلن به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی و (ب) نمودار lnK بر حسب $1/T$ (شرایط جذب رنگینه $AA=3\text{ mL}$, $AMPS=5\text{ g}$, $AgNO_3=80\text{ mg}$ (شرایط جذب رنگینه $V=10\text{ mL}$, $W=3\text{ g}$, $pH=7$, $t=60\text{ min}$, $C_0=100\text{ mg/L}$).

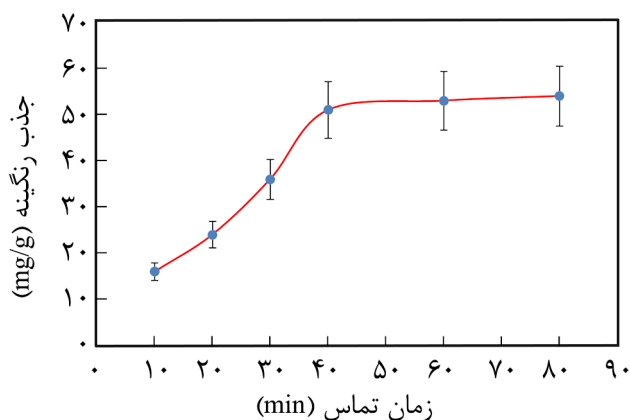
جدول ۲- مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب آبی متیلن به وسیله هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی.

ΔG° (kJ/mol)					ΔS° (J/Kmol)	ΔH° (kJ/mol)
۳۳۸ K	۳۲۸ K	۳۱۸ K	۳۰۸ K	۲۹۸ K		
-۱۵/۸۱۸	-۱۲/۴۵۸	-۹/۰۹۸	-۵/۷۳۸	-۲/۳۷۸	۳۳۶/۴۷	۹۷/۷۵

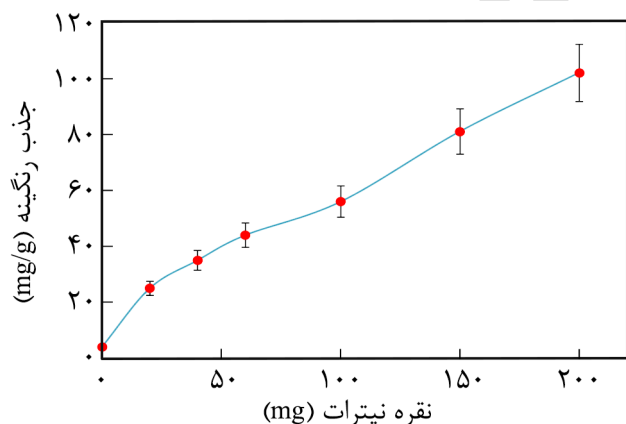
همچنین همان‌طور که از شکل مشخص است، نمونه بدون نانوذرات نقره (هیدروژل معمولی) در مقایسه با نمونه‌های دارای نانوذرات نقره (هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی) کمترین مقدار جذب رنگ را دارد.

اثر غلظت اولیه رنگینه بر مقدار جذب آن

غلظت‌های متفاوتی از محلول رنگینه (۲۵ mg/L تا ۳۰۰ mg/L) برای نشان دادن اثر غلظت رنگینه بر قابلیت مقدار جذب رنگینه آبی متیلن



(الف)



(ب)

شکل ۹- اثر (الف) زمان تماس و (ب) غلظت نانوذرات نقره بر جذب رنگینه آبی متیلن به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی (شرایط جذب رنگینه $AA=3$ mL, $AMPS=5$ g, $C_0=100$ mg/L, $V=10$ mL, $W=3$ g, $T=75^\circ C$, $pH=7$).

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

در این معادلات، K برابر با (q_e/C_e) و نشان‌دهنده تمایل به جذب، R ثابت گاز (8.314 J/molK) و T دمای مطلق (K) است. مقادیر ΔH° و ΔS° به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln K$ بر حسب $1/T$ به دست می‌آیند (شکل ۸-ب). سپس، مقادیر ΔG° با استفاده از معادله (۴) محاسبه شد. نتایج محاسبات در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در تمام دماها مقادیر ΔG° طی فرایند جذب رنگینه، منفی است. این داده‌ها تأیید می‌کند که فرایند جذب از نظر ترمودینامیکی مناسب و خودبه‌خود است. همچنین مقادیر مثبت ΔS° و ΔH° نشان می‌دهد، جذب رنگینه به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی فرایندی گرماگیر و خودبه‌خود است.

اثر زمان تماس بر مقدار جذب رنگینه

شکل ۹-الف اثر زمان تماس هیدروژل نانوکامپوزیتی با محلول رنگی را بر مقدار جذب آبی متیلن نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد، با افزایش زمان تا ۴۰ min، مقدار جذب رنگینه به وسیله هیدروژل افزایش یافته و پس از آن تغییر زمان اثر چندانی بر افزایش مقدار جذب رنگینه ندارد. با تغییر زمان تماس از ۴۰ min تا ۸۰ min مقدار جذب رنگینه از ۵۱ mg/g تا ۵۴ mg/g افزایش می‌یابد. بدیهی است، با افزایش زمان، فرصت و شانس برخورد و برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده بیشتر می‌شود.

اثر غلظت یون نقره بر مقدار جذب رنگینه

برای مطالعه اثر غلظت پیش‌ماده نقره (برای سنتز نانوذرات نقره) بر مقدار جذب رنگینه آبی متیلن به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی، غلظت محلول نیترات نقره از ۲۰ mg تا ۲۰۰ mg تغییر داده شد. مطابق با شکل ۹-ب، با افزایش غلظت یون نقره در محلول، مقدار جذب رنگینه به دلیل افزایش تعداد برهم‌کنش‌های نانوذرات حاصل با گروه‌های عاملی مثبت مولکول‌های رنگینه (طرح ۲) افزایش می‌یابد.

نشان داده شده است، مقدار جذب رنگینه تا مقدار مشخصی (4 g) از هیدروژل نانوکامپوزیتی افزایش می‌یابد و پس از آن تقریباً ثابت می‌ماند. افزایش اولیه در جذب رنگینه با افزایش مقدار جاذب را می‌توان به سطح تماس بیشتر و دسترسی بیشتر به مکان‌های جذب مولکول‌های رنگینه نسبت داد. به هر حال، دلیل افزایش نیافتن محسوس مقدار جذب رنگینه با افزایش بیشتر در مقدار جاذب می‌تواند ناشی از اشباع شدن سطح جاذب باشد.

اثر غلظت مونومرها بر مقدار جذب رنگینه

اثر غلظت مونومرهای آکرلیک اسید (AA) و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) بر مقدار جذب رنگینه آبی متیلن به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی در شکل‌های ۱۱-الف و ب نشان داده شده است. بدیهی است، با افزایش غلظت مونومرهای دارای گروه‌های عاملی کربوکسیل و سولفونات، مقدار جذب رنگینه به دلیل افزایش تعداد گروه‌های عاملی مزبور و در نتیجه برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای بیشتر با مولکول‌های رنگینه (طرح ۲) افزایش می‌یابد.

شایان ذکر است، پس از بهینه‌سازی شرایط و عوامل مؤثر بر مقدار جذب رنگینه، مقدار بیشینه جذب رنگینه آبی متیلن به وسیله نانوکامپوزیت سنتز شده برابر ۱۶۸ mg/g به دست آمد. جدول ۳ نیز مقدار جذب آبی متیلن به وسیله مواد جاذب مختلف را در مقایسه با جاذب سنتز شده در پژوهش حاضر نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، قدرت جذب رنگینه نانوکامپوزیت سنتز شده در این کار پژوهشی به دلیل وجود تعداد زیادی از گروه‌های عاملی کربوکسیل و سولفونات و نیز وجود نانوذرات نقره قابل مقایسه با سایر جاذب‌هاست.

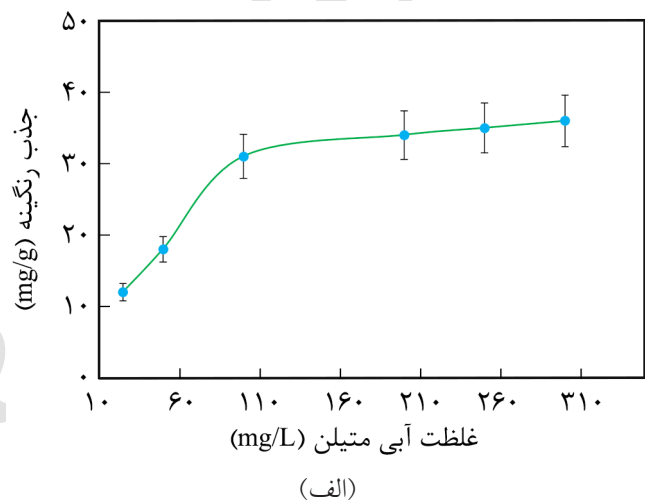
مطالعه جذب رنگینه به وسیله UV-Vis

برای مطالعه بیشتر قابلیت جذب رنگینه کاتیونی به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی آنیونی از طیف‌سنجی UV-Vis استفاده شد. به عنوان نمونه، شکل ۱۲ طیف UV-Vis محلول اولیه رنگینه آبی متیلن و محلول نهایی آن را پس از افزایش جاذب هیدروژل نانوکامپوزیتی (پس از ۲ روز) نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل مشخص است، پس از اضافه کردن جاذب سنتز شده به محلول رنگینه، مقدار شایان توجهی از آن به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی از محلول حذف می‌شود (کاهش مقدار λ_{max} رنگ پس از افزودن جاذب). بنابراین به عنوان نتیجه کلی می‌توان گفت، هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده در این پژوهش قابلیت جذب قابل قبولی از رنگینه‌های کاتیونی را دارد.

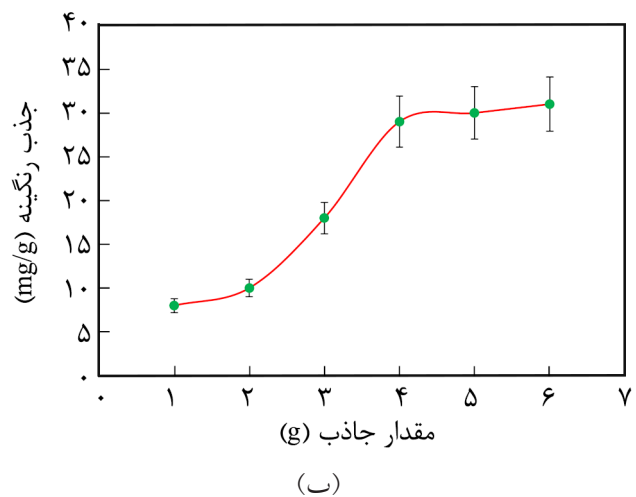
به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی به کار گرفته شد (شکل ۱۰-الف). همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب رنگ با افزایش غلظت رنگ تا ۱۰۰ mg/L افزایش می‌یابد، ولی افزایش بیش از این مقدار اثر چندانی بر مقدار رنگینه جذب شده به وسیله جاذب ندارد. بدیهی است، افزایش اولیه در مقدار رنگینه جذب شده را می‌توان به در دسترس بودن بیشتر مولکول‌های رنگینه در مجاورت سطح هیدروژل نانوکامپوزیتی نسبت داد.

اثر مقدار جاذب بر مقدار جذب رنگینه

برای ارزیابی اثر مقدار جاذب بر مقدار جذب رنگینه، مقدار هیدروژل نانوکامپوزیتی از ۱ g تا ۶ g تغییر داده شد. همان‌طور که در شکل ۱۰-ب

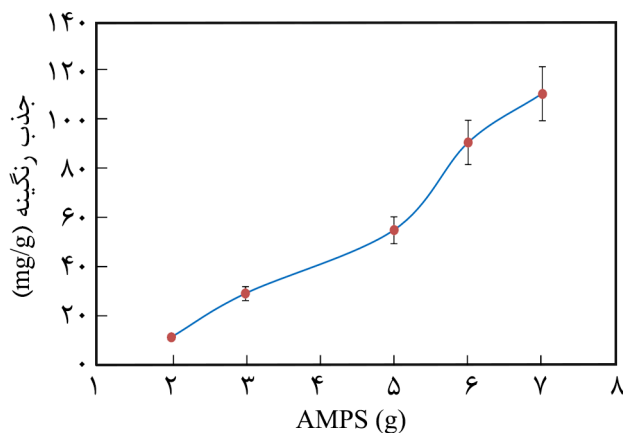


(الف)

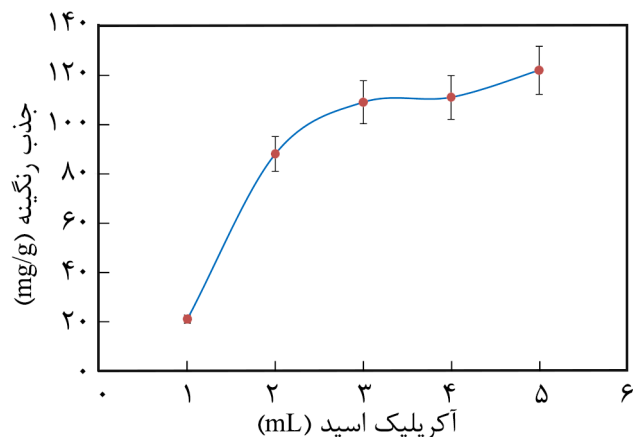


(ب)

شکل ۱۰- اثر (الف) غلظت اولیه رنگینه و (ب) مقدار جاذب بر جذب رنگینه آبی متیلن به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی (شرایط جذب رنگینه AA=۳ mL, AMPS=۵ g, AgNO₃=۲۰۰ mg, (V=۱۰ mL, pH=۷, T=۷۵°C, t=۴۰ min).



(ب)



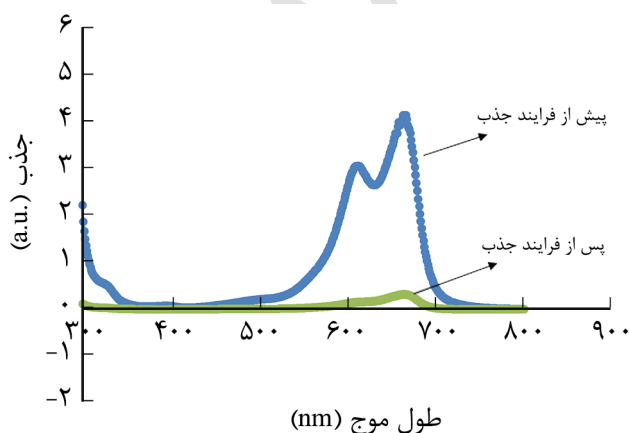
(الف)

شکل ۱۱- اثر غلظت مونومر بر جذب رنگینه آبی متیلن به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیتی: (الف) AA و (ب) AMPS (شرایط جذب رنگینه $C_0=110 \text{ mg/L}$, $T=75^\circ\text{C}$, $\text{AgNO}_3=200 \text{ mg}$, $t=40 \text{ min}$, $\text{pH}=7$, $W=4 \text{ g}$, $V=10 \text{ mL}$).

مجدداً برای جذب رنگینه آبی متیلن استفاده شد. این فرایند جذب- واجذب رنگینه برای پنج مرتبه و هر مرتبه با محلول تازه و در شرایط یکسان تکرار شد. همان‌طور که از شکل ۱۳ مشخص است، پس از انجام چرخه پنجم، فقط ۱۱٪ از رنگینه کاتیونی جذب شده از جاذب جدا شده است. بنابراین نتایج به دست آمده نشان داد، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی سنتز شده در پژوهش حاضر قابلیت بازیابی مناسب برای استفاده در کاربردهای صنعتی را دارد.

بررسی خاصیت ضدباکتری هیدروژل نانوکامپوزیتی

خاصیت ضدباکتری نقره از دیرباز شناخته شده و به کار گرفته شده است. دانشمندان سازوکارهای متفاوتی را برای تبیین اثرگذاری نقره بر میکروب‌ها یافته‌اند. به دلیل همین تعدد سازوکارهاست که



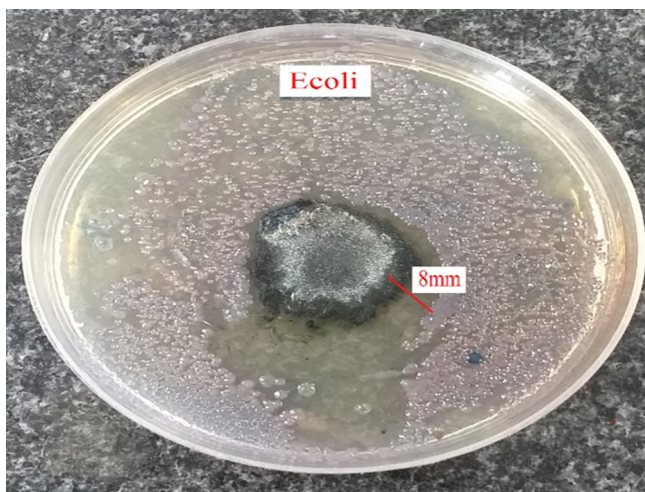
شکل ۱۲- طیف UV-Vis محلول رنگینه کاتیونی آبی متیلن، پیش و پس از افزودن جاذب به مدت دو روز.

قابلیت بازیابی هیدروژل‌ها در فرایند جذب رنگینه

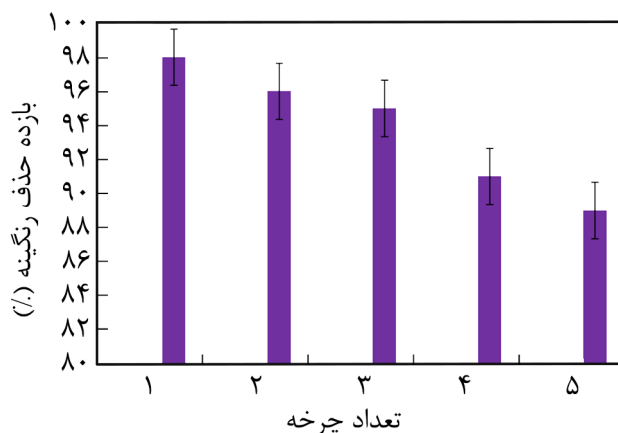
از دیدگاه کاربردهای صنعتی، قابلیت بازیابی و امکان استفاده مجدد از جاذب‌ها بسیار حائز اهمیت است. بنابراین، در این مجموعه از آزمون‌ها، مقدار مشخصی از هیدروژل نانوکامپوزیتی (2 g) پس از فرایند جذب تعادلی رنگینه آبی متیلن در 50 mL محلول اسید نیتریک 1 مولار (به عنوان عامل واجذب‌کننده) غوطه‌ور شد. تعلیق حاصل به مدت 12 h همزده شد. سپس، جاذب با روش مرکزگریزی جمع‌آوری و با آب مقطر شست‌وشو داده شد. در نهایت، جاذب به مدت 24 h درون گرم‌خانه خلأ خشک شد. جاذب خشک شده

جدول ۳- مقایسه ظرفیت جذب رنگینه آبی متیلن به وسیله مواد جاذب مختلف.

مرجع	ظرفیت جذب رنگ (mg/g)	جاذب
۳۱	۵۳	پلی (آکرلیک اسید)/ MnFe_2O_4
۳۲	۱۵۴	گرافن اکسید/ Fe_3O_4
۳۳	۲۴	کیتوسان-ژئولیت
۳۴	۴۴	کربن فعال
۳۵	۹۵	کیتوسان-بتونیت
۳۶	۱۱۱	کائولن
۳۷	۸۹	آلومینوسیلیکات
۳۸	۵۰	الیاف آناناس
پژوهش حاضر	۱۶۸	سدیم آلزینات اصلاح شده



شکل ۱۴- فعالیت ضدباکتری هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده.



شکل ۱۳- قابلیت بازیابی هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، هیدروژل نانوکامپوزیتی جدید متشکل از سدیم آلزینات و نانوذرات نقره از کوپلیم شدن مونومرهای آکرلیک اسید و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید تهیه شد. پس از سنتز، ساختار هیدروژل نانوکامپوزیتی با روش‌های FTIR، SEM، EDX، XRD و TGA بررسی شد. در ادامه، جذب رنگینه آبی متیلن با هیدروژل نانوکامپوزیتی بررسی شد. عوامل مهم و مؤثر بر مقدار جذب رنگینه به وسیله هیدروژل سنتز شده بررسی و بهینه‌سازی شد. نتایج نشان داد، اثر غلظت یون نقره، pH محلول رنگینه، دما، غلظت اولیه رنگینه، غلظت مونومرها، مقدار جاذب و زمان جذب اثر بسیار زیادی بر مقدار جذب رنگینه می‌گذارد. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی نیز نشان داد، فرایند جذب رنگینه خودبه‌خود و گرماگیر است. اثر ضدباکتری هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی نیز در برابر باکتری *E. coli* بررسی شد. نتایج پژوهش حاضر نشان داد، هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده با قابلیت زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، قیمت مناسب و قابلیت بازیابی زیاد، کارایی قابل قبولی را در جذب محدوده گسترده‌ای از رنگینه‌های کاتیونی به منظور به‌کارگیری در تصفیه آب و پساب‌های صنعتی دارد.

میکروب‌ها نمی‌توانند نسبت به نقره سازگار شوند یا مقاومت پیدا کنند. نانوذرات نقره به ما این امکان را می‌دهند که با کمترین غلظت، خاصیت ضدباکتری بسیار قوی از فلز نقره مشاهده شود. در پژوهش حاضر، آزمون خاصیت ضدباکتری روی گونه باکتری گرم منفی موجود در آزمایشگاه انجام شد. باکتری *E. coli* به‌عنوان نمونه‌ای از گونه‌های باکتری‌های گرم منفی انتخاب شد.

وقتی مواد شیمیایی روی آگار قرار داده شود، از آگار به داخل ژل نفوذ می‌کنند. این انتشار مواد شیمیایی فقط در اطراف آن‌ها رخ می‌دهد. حساسیت مواد شیمیایی و اندازه مولکولی آن‌ها تعیین‌کننده اندازه ناحیه انتشار در اطراف این مواد است. اگر میکروارگانیسمی روی آگار قرار داده شود و به مواد شیمیایی موجود حساس باشد، در اطراف ماده شیمیایی رشد نمی‌کند. این ناحیه عدم رشد اطراف ماده شیمیایی را هاله ممانعت رشد می‌نامند.

در این روش، از روز قبل محیط جامد غنی برای رشد و تغذیه باکتری در پلیت ساخته شد. از طرفی، باکتری‌ها در محیط مناسب تلقیح کرده در 37°C به مدت چند ساعت می‌مانند تا به کدورت مدنظر برای کشت‌دادن روی پلیت آماده شوند. در ادامه، باکتری آماده شده روی پلیت کشت داده شدند. سپس، ماده شیمیایی مدنظر در مکان مشخصی روی پلیت قرار گرفت و پس از ۲۴ h در دمای 37°C انکوبه شده و اثر ضدباکتری آن به شکل ایجاد هاله در اطراف صفحه مدنظر که مانع رشد باکتری شده مشخص شد (شکل ۱۴). قطر هاله پس از اندازه‌گیری با خط‌کش، ۸ mm به دست آمد.

مراجع

- Nagam S.P., Jyothi A.N., Poojitha J., Aruna S., and Nadendla R.R., A Comprehensive Review on Hydrogels, *Int. J. Curr. Pharm. Res.*, **8**, 19-23, 2016.
- Ahmad E.M., Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications: A Review, *J. Adv. Res.*, **6**, 105-121, 2015.
- Akhtar M.F., Hanif M., and Ranjha N.M., Methods of Synthesis of Hydrogels: A Review, *Saudi Pharm. J.*, **24**, 554-559, 2016.
- Vosoughi S., Hojati S.M., and Kasraian A., Preparation and Study on Properties Superabsorbent Hydrogel Composites of Acrylamide-Acrylic Acid and Zeolite in Agricultural Uses, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 391-404, 2017-2018.
- Ullah F., Bisyrul M., Othman H., Javed F., Ahmad Z., and Akil H.M., Classification, Processing and Application of Hydrogels: A Review, *Mater. Sci. Eng., Part C*, **57**, 414-433, 2015.
- Ghasemzadeh Mohammadi H., and Keshavarz Ghasemi A., Controlled Release of Indomethacin Prepared from Smart Hydrogels Based on Starch, Acrylic Acid and β -Cyclodextrin as a Nanocarrier, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 497-506, 2017.
- Roy N., Sengupta R., and Bhowmick A.K., Modifications of Carbon for Polymer Composites and Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 781-819, 2012.
- Thoniyot P., Tan M.J., Karim A.A., Young D.J., and Loh X.J., Nanoparticle-Hydrogel Composites: Concept, Design, and Applications of these Promising, Multi-functional Materials, *Adv. Mater.*, **2**, 1-13, 2015.
- Jalili N.A., Muscarello M., and Gaharwar A.K., Nanoengineered Thermoresponsive Magnetic Hydrogels for Biomedical Applications, *Bioeng., Transl. Med.*, **17**, 297-305, 2016.
- Satarkar N.S., Biswal D., and Hilt J.Z., Hydrogel Nanocomposites: A Review of Applications as Remote Controlled Biomaterials, *Soft Matter*, **6**, 2364-2371, 2010.
- Gaharwar A.K., Peppas N.A., and Khademhosseini A., Nanocomposite Hydrogels for Biomedical Applications, *Biotechnol. Bioeng.*, **111**, 441-453, 2014.
- Geramipour M., Kurdtabar M., and Rezanejade Bardajee G., Synthesis and Characterization Iron Magnetic Nanocomposite Hydrogel Based on Modified Sodium Carboxymethyl Cellulose Using Acrylamide and Acrylic Acid and Investigation of Its Drug Delivery Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 265-275, 2016.
- Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., and Wypych F., Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities, *Mater. Res.*, **12**, 1-39, 2009.
- Paul D.R., and Robeson L.M., Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, **49**, 3187-3204, 2008.
- Gaharwar A.K., Wong J.E., Müller-Schulte D., Bahadur D., and Richtering W.J., Magnetic Nanoparticles Encapsulated with in a Thermoresponsive Polymer, *Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 5355-5361, 2009.
- Pasqui D., Atrei A., Giani G., De Cagna M., and Barbucci R., Metal Oxide Nanoparticles as Cross-Linkers in Polymeric Hybrid Hydrogels, *Mater. Lett.*, **65**, 392-395, 2011.
- Chowdhury S. and Balasubramanian R., Recent Advances in the Use of Graphene-Family Nanoadsorbents for Removal of Toxic Pollutants from Waste-Water, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **204**, 35-56, 2014.
- Madaeni S.S., Jamali, Z., and Islami N., Highly Efficient and Selective Transport of Methylene Blue Through a Bulk Liquid Membrane Containing Cyanex 301 as Carrier, *Sep. Purif. Technol.*, **81**, 116-123, 2011.
- Ma X., Liu X., Anderson D.P., and Chang P.R., Modification of Porous Starch for the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution, *Food Chem.*, **181**, 133-139, 2015.
- Ghasemzadeh H. and Shidrang S., Methyl Violet Dye Adsorption from Aqueous Solutions by Nanomagnetic Hydrogels Based on κ -Carrageenan and Acrylic Acid, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 365-376, 2016.
- Chatterjee S., Chatterjee T., Lim S.R., and Woo S.H., Effect of the Addition Mode of Carbon Nanotubes for the Production of Chitosan Hydrogel Core-Shell Beads on Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution, *Biores. Technol.*, **102**, 4402-4409, 2011.
- Oladipo A.A., Gazi M., and Saber-Samandari S., Adsorption of Anthraquinone Dye onto Eco-friendly Semi-IPN Biocomposite Hydrogel: Equilibrium Isotherms, Kinetic Studies and Optimization, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45**, 664-653, 2014.
- Zhou L., Huang J., He B., Zhang F., and Li H., Peach Gum for Efficient Removal of Methylene Blue and Methyl Violet Dyes from Aqueous Solution, *Carbohydr. Polym.*, **101**, 574-581, 2014.

24. Wang Y., Zhu L., Jiang H., Hu F., and Shen X., Application of Longan Shell as Non-Conventional Low-Cost Adsorbent for the Removal of Cationic Dye from Aqueous Solution, *Spectrochimica Acta A*, **159**, 254-261, 2016.
25. Sanghi R. and Bhattacharya B., Review on Dcolorisation of Aqueous Dye Solutions by Low Cost Adsorbents, *Color Technol.*, **118**, 256-269, 2012.
26. Saber-Samandari S., Saber-Samandari S., and Heydaripour S., Novel Carboxymethyl Cellulose Based Nanocomposite Membrane: Synthesis, Characterization and Application in Water Treatment, *J. Environ. Manag.*, **166**, 465-457, 2012.
27. Ahmed M.A., Abdel Messih M.F., El-Sherbeny Suzan E.F., El-Hafez Aliaa F., and Khalifa M.M., Synthesis of Metallic Silver Nanoparticles Decorated Mesoporous SnO₂ for Removal of Methylene Blue Dye by Coupling Adsorption and Photocatalytic Processes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **346**, 77-88, 2017.
28. Salomoni R., Leo P., Montemor A.F., Rinaldi B.G., and Rodrigues M.F.A., Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles in *Pseudomonas aeruginosa*, *Nanotechnol. Sci. Appl.*, **10**, 115-121, 2017.
29. Yang Y.K., He C.E., He W.J., Yu L.J., Peng R.G., Xie X.L., Wang X.B., and Mai Y.W., Reduction of Silver Nanoparticles onto Graphene Oxide Nanosheets with N,N-Dimethylformamide and SERS Activities of GO/Ag Composites, *J. Nanopart. Res.*, **13**, 5571-5581, 2011.
30. Zhao F., Liu L., Yang Y., Zhang R., Ren G., Xu D., Zhou P., and Han K., Effect of the Hydrogen Bond on Photochemical Synthesis of Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 12579-12585, 2015.
31. Wang W., Ding Z., Caic M., Jiane H., Zeng Z., Lia F., and Liu P., Synthesis and High-Efficiency Methylene Blue Adsorption of Magnetic PAA/MnFe₂O₄ Nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.*, **346**, 348-353, 2015.
32. Le M.Q.C., Cao X.T., Lee W.K., Hong S.S., and Lima K.T., Fabrication and Adsorption Properties of Novel Magnetic Graphene Oxide Composites for Removal of Methylene Blue, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **644**, 160-167, 2017.
33. Dehghani M.H., Dehghan A., Alidadi H., Dolatabadi M., Mehrabpour M., and Converti A., Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions by a New Chitosan/Zeolite Composite from Shrimp Waste: Kinetic and Equilibrium Study, *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 1699-1707, 2017.
34. Pathania D., Sharma S., and Singh P., Removal of Methylene Blue by Adsorption onto Activated Carbon Developed from *Ficus carica* bast, *Arab. J. Chem.*, **10**, 1445-1451, 2017.
35. Bulut Y. and Karaer H., Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Crosslinked Chitosan/Bentonite Composite, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **36**, 61-67, 2015.
36. Boukhemkhem A. and Rida K., Improvement Adsorption Capacity of Methylene Blue onto Modified Tamazert Kaolin, *Adsorp. Sci. Technol.*, **35**, 753-773, 2017.
37. Policiano Almeida C.A., Zanela T.M., Machado C., Altamirano Flores J.A., Scheibe L.F., Hankins N.P., and Debacher N.A., Removal of Methylene Blue by Adsorption on Aluminosilicate Waste: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters, *Water Sci. Technol.*, **74**, 2437-2445, 2016.
38. Wong Y.C., Senan M.S.R., and Atiqah N.A., Removal of Methylene Blue and Malachite Green Dye Using Different Form of Coconut Fibre as Absorbent, *J. Basic Appl. Sci.*, **9**, 172-177, 2013.