

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گرایش شیمی آلی

رساله دکتری

# سنتز بیونانو کامپوزیت‌های جدید با قابلیت حذف یون‌های فلزی

نگارنده: زری فلاح

اساتید راهنما

دکتر حسین نصر اصفهانی

دکتر محمود تاجبخش

اساتید مشاور

دکتر عبدالایمان عمویی

دکتر حامد تشکریان

دی ۱۳۹۷



فرم شماره ۱۲: صورت جلسه نهایی دفاع از رساله دکتری (Ph.D)

(ویژه دانشجویان ورودی های ۹۴ و ما قبل)

بدینوسیله گواهی می شود خانم زری فلاح دانشجوی دکتری رشته شیمی آلی به شماره دانشجویی ۹۱۲۷۰۴۵ ورودی بهمن ماه سال ۹۱ در تاریخ ۱۲ دی ماه سال ۹۷ از رساله نظری / عملی خود با عنوان: سنتز بیونانوکامپوزیت های جدید با قابلیت حذف یون های فلزی دفاع و با اخذ نمره ۱۹/۲۰ به درجه عالی نائل گردید.

<input type="checkbox"/> الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰	<input checked="" type="checkbox"/> ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۷
<input type="checkbox"/> ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹ - ۱۵	<input type="checkbox"/> د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد
<input type="checkbox"/> ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد	

ردیف	هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبۀ علمی	امضاء
۱	دکتر حسین نصر اصفهانی	استاد راهنمای اول	دانشیار	
۲	دکتر محمود تاجبخش	استاد راهنمای دوم	استاد	
۳	دکتر عبدالایمان عمویی	مشاور	استاد	
۴	دکتر حامد تشکریان	مشاور	استادیار	
۵	دکتر مهدی میرزایی	استاد مدعو داخلی	دانشیار	
۶	دکتر قدمعلی باقریان دهقی	استاد مدعو داخلی	دانشیار	
۷	دکتر حسین بهنیاfer	استاد مدعو خارجی	استاد	
۸	دکتر حسین نیکوفرد	نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده	دانشیار	

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه: جناب آقای دکتر غلامحسین کرمی

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم در خصوص انجام مراحل دانش آموختگی خانم زری فلاح بعمل آید.



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی میرزایی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: ۹۷/۱۰/۱۲

به یاد پدر

و

تقدیم به چشمان پر مهر مادر

باسپاس فراوان

از اساتید فرہمختہ

پروفیسور محمود تاج بخش

و

دکتر حسین نصر اصفہانی

# تعهد نامه

اینجانب زری فلاح دانشجوی دوره دکتری رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز بیونانوکامپوزیت‌های جدید با قابلیت حذف یون‌های فلزی تحت راهنمایی آقایان دکتر حسین نصر اصفهانی / دکتر محمود تاجبخش متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

## تاریخ

### امضای دانشجو

#### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

در این پروژه بیونانو کامپوزیت‌های زیست سازگار بر پایه ماتریس میکرو کریستالین سلولز و  $\beta$ -سیکلودکسترین همراه با پرکننده نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم از طریق واکنش کلیک سنتز شدند. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در فاز آنا تا با درصد خلوص بالا و با اندازه متوسط ذرات ۲۰-۱۵ نانومتر به روش سل-ژل سنتز شدند. برای جلوگیری از مشکلات تجمع و برای ایجاد توزیع خوب نانوذرات دی-اکسید تیتانیوم در حلال‌ها و بسترهای آلی، سطح آن‌ها به کمک اصلاح کننده‌های سیلانی مناسب اصلاح شد. نانوذرات اصلاح شده به کمک واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین در مجاورت کاتالیزور مس (کلیک) بر روی سطح ماتریس‌های میکرو کریستالین سلولز و  $\beta$ -سیکلودکسترین عامل‌دار شده قرار گرفتند. بیونانو کامپوزیت‌های ساخته شده، به وسیله‌ی روش‌های آنالیزی مرسوم شناسایی نظیر طیف-سنجی مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی نقشه-برداری پراش انرژی پرتو ایکس و ... مورد شناسایی قرار گرفتند. بیونانو کامپوزیت‌های سنتزی به عنوان جاذب برای حذف یون‌های فلزی سنگین نظیر روی، کادمیم، سرب و جیوه، و همچنین آنیون فلوراید از محلول آبی با تکنیک ناپیوسته مورد استفاده قرار گرفتند. با بررسی ایزوترم (مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادشکوویچ)، سینتیک (مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و الوویچ) و ترمودینامیک جذب، مکانیسم جذب یون‌ها به وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت (Cell.Com) و سیکلودکسترین نانوکامپوزیت (CD.COM) احتمالاً نشان دهنده جذب شیمیایی تک-لایه یون‌ها روی جایگاه‌های جذبی هموزن جاذب می‌باشد. نتایج جذب یون نشان داد که Cell.Com و CD.COM جاذب‌های مؤثری برای حذف یون از محلول آبی بوده و ظرفیت جذب بالای آن‌ها به دلیل اثرات هم‌افزایی بخش‌های دی‌اکسید تیتانیوم، حلقه‌های تری‌آزول و ماتریس سلولز/سیکلودکسترین می‌باشد. Cell.Com و CD.COM به دلیل مساحت سطح بالا، ساختار متخلخل، دارا بودن گروه‌های عاملی فراوان به عنوان جایگاه‌های جذبی، هترواتم‌های نیتروژن حلقه کلیک با توانایی کیلیت کردن و

قابلیت تشکیل کمپلکس میزبان-مهمان به خوبی یون‌ها را در مدت زمان کوتاهی جذب می‌کنند. خواص ضد باکتریایی Cell.Com و CD.COM با استفاده از تکنیک انتشار قرص در محیط آگار بر علیه باکتری‌های گرم مثبت (استافیلوکوکوس اورئوس و باسیلوس سوبتیلیس) و گرم منفی (شرشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که Cell.Com و CD.COM به دلیل وجود نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و حلقه‌های تری‌آزول، دارای طیف وسیعی از خاصیت ضدباکتریایی بر علیه باکتری‌های گرم مثبت و منفی می‌باشند. اثر سمیت بیونانوکامپوزیت‌های سنتزی به صورت برون تنی به روش MTT بر روی سلول‌های سالم فیبروبلاست و سلول‌های سرطانی [Hela (دهانه رحم)، MCF-7 (سینه) و Saos (استخوان)] مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که بیونانوکامپوزیت‌ها سمیت معنی‌داری بر سلول‌های سالم فیبروبلاست نداشته و توانایی ایجاد سمیت و از بین بردن سلول‌های سرطانی را دارا هستند. حلقه‌های تری‌آزول موجود در ساختار بیونانوکامپوزیت‌ها احتمالاً نقش مهمی در ایجاد خواص ضد سرطانی آن‌ها ایفا می‌کنند.

**واژه‌های کلیدی:** میکرو کریستالین سلولز،  $\beta$ -سیکلودکسترین، دی‌اکسید تیتانیوم، نانوکامپوزیت، جذب یون، فعالیت ضد باکتریایی، اثر سمیت.



## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

1. TiO<sub>2</sub>-grafted cellulose via click reaction: an efficient heavy metal ions bioadsorbent from aqueous solutions
2. Cyclodextrin-Triazole-Titanium Based Nanocomposite: Preparation, Characterization and Adsorption Behavior Investigation
3. Removal of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Titania-Grafted  $\beta$ -Cyclodextrin
4. Antibacterial and Cytotoxicity Effects of TiO<sub>2</sub>-Grafted Cellulose nanocomposite
5. Antibacterial and Cytotoxicity Effects of Cyclodextrin-Triazole-Titanium Based Nanocomposite
6. Adsorption behavior investigation of Cellulose-Triazole-TiO<sub>2</sub> bionanocomposite for removal of Hg<sup>+2</sup> ion from aqueous solution
7. Preparation of Cellulose-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite by Click Reaction (Shiraz university)
8. Heavy Metal Ions Adsorption Behavior of Novel Cellulose-TiO<sub>2</sub> Bionanocomposite: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies (Iran University of Science and Technology)
9. Preparation of Highly Functionalized  $\beta$ -Cyclodextrin-Grafted-Titania (Iran University of Science and Technology)
10. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution by Cyclodextrin-Triazole-Titanium Based Nanocomposite (Amirkabir University of Technology)
11. Adsorption Behavior of Cyclodextrin-Triazole-Titanium Based Nanocomposite for Heavy Metal Ions from Aqueous Solution (Amirkabir University of Technology)
12. Adsorption behavior of Cellulose-Triazole-TiO<sub>2</sub> bionanocomposite for removal of Hg<sup>+2</sup> ions from aqueous solutions (Bu-Ali Sina University)
13. Antibacterial effect of Cellulose-Triazole-TiO<sub>2</sub> bionanocomposite (Bu-Ali Sina University)
14. Antibacterial effect of Cyclodextrin-Triazole-TiO<sub>2</sub> bionanocomposite (Bu-Ali Sina University)

## فهرست مطالب

فصل اول.....	۱
۱ مقدمه و تئوری .....	۲
۱-۱ نانوفناوری .....	۲
۲-۱ کامپوزیت .....	۲
۳-۱ نانوکامپوزیت .....	۳
۴-۱ بیونانو کامپوزیت .....	۴
۱-۴-۱ ماتریس .....	۵
۱-۴-۱-۱ سلولز .....	۵
۲-۴-۱-۱ سیکلودکسترین ها .....	۹
۲-۴-۱ تقویت کننده یا پرکننده .....	۱۳
۱-۲-۴-۱ راه‌های ورود نانوذرات به درون ساختار کامپوزیت .....	۱۴
۲-۲-۴-۱ اصلاح سطح نانوذرات .....	۱۵
۳-۲-۴-۱ معرف‌های اصلاح کننده نانوذرات .....	۱۶
۳-۴-۱ واکنش کلیک .....	۱۸
۱-۳-۴-۱ مکانیسم واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس (CuAAC) .....	۱۹
۲-۳-۴-۱ کاربرد ترکیبات حاوی حلقه‌های ۱،۲،۳-تری‌آزول .....	۲۰
۵-۱ آلاینده‌های شیمیایی .....	۲۰
۶-۱ بررسی جذب و عوامل مؤثر بر آن .....	۲۳
۱-۶-۱ بررسی مکانیسم جذب .....	۲۴

۲۶	۷-۱ بررسی خواص ضد باکتریایی
۲۸	۸-۱ بررسی خواص ضد سرطانی
۲۹	۹-۱ مروری بر کارهای انجام شده
۳۴	۱۰-۱ هدف تحقیق
۳۵	فصل دوم
۳۶	۲ نتایج و بحث
۳۶	۲الف سنتز و شناسایی سلولز نانوکامپوزیت
۳۸	۲الف-۱ تعیین درجه جایگزینی
۳۹	۲الف-۲ تجزیه و تحلیل طیف‌های مادون قرمز
۴۳	۲الف-۳ تفسیر الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در سنتز سلولز نانوکامپوزیت
۴۵	۲الف-۴ تعیین شاخص بلورینگی
۴۵	۲الف-۵ تعیین اندازه کریستالیت نانوذرات
۴۶	۲الف-۶ تعیین درصد Ti با آنالیز ICP-OES
۴۶	۲الف-۷ تفسیر داده‌های آنالیز EDX در سنتز سلولز نانوکامپوزیت
۴۸	۲الف-۸ تفسیر نتایج TGA در سنتز سلولز نانوکامپوزیت
۴۹	۲الف-۹ تفسیر نتایج BET در سنتز سلولز نانوکامپوزیت
۵۱	۲الف-۱۰ تفسیر نتایج آنالیز FESEM در سنتز سلولز نانوکامپوزیت
۵۲	۲ب سنتز و شناسایی سیکلودکسترین نانوکامپوزیت
۵۳	۲ب-۱ تفسیر طیف‌های FTIR نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت
۵۶	۲ب-۲ تجزیه و تحلیل نتایج NMR مشتقات سیکلودکسترین
۶۳	۲ب-۳ تجزیه و تحلیل نتایج CHN مشتقات سیکلودکسترین
۶۳	۲ب-۴ تحلیل پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

- ب-۲ ۵- تفسیر تصاویر FESEM نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت ..... ۶۶
- ب-۲ ۶- تفسیر تصاویر TEM دی‌اکسید تیتانیوم و سیکلودکسترین نانوکامپوزیت ..... ۶۷
- ب-۲ ۷- تفسیر نتایج EDX نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت ..... ۶۸
- ب-۲ ۸- تفسیر نتایج TGA در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت ..... ۷۰
- ب-۲ ۹- تفسیر نتایج BET در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت ..... ۷۱
- ب-۲ بررسی جذب ..... ۷۲
- ب-۲ ۱- ایزوترم جذب ..... ۷۳
- ب-۲ ۱-۱ مدل ایزوترمی لانگمویر ..... ۷۳
- ب-۲ ۱-۲ مدل ایزوترمی فروندلیچ ..... ۷۴
- ب-۲ ۱-۳ مدل ایزوترمی تمکین ..... ۷۴
- ب-۲ ۱-۴ مدل ایزوترمی دوپینین-رادشکوویچ ..... ۷۵
- ب-۲ ۲- سینتیک جذب ..... ۷۶
- ب-۲ ۱-۲ مدل سینتیکی شبه درجه اول ..... ۷۶
- ب-۲ ۲-۲ مدل سینتیکی شبه درجه دوم ..... ۷۶
- ب-۲ ۲-۳ مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای ..... ۷۷
- ب-۲ ۲-۴ مدل سینتیکی الوویچ ..... ۷۷
- ب-۲ ۳- ترمودینامیک جذب ..... ۷۸
- ب-۲ ۴- محاسبات انرژی فعال‌سازی جذب ..... ۷۸
- ب-۲ بررسی کارایی‌های سلولز نانوکامپوزیت ..... ۷۹
- ت-۲ ۱- مطالعات جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۷۹
- ت-۲ ۱-۱- بهینه‌سازی فرآیند جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۸۰
- ت-۲ ۱-۱-۱ اثر pH بر جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۸۰

- ۲-۱-۱-۱ اثر مقدار جاذب سلولز نانوکامپوزیت بر جذب یون‌های فلزی ..... ۸۱
- ۲-۱-۱-۳ اثر زمان تماس بر جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۸۲
- ۲-۱-۱-۴ اثر دما بر جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۸۲
- ۲-۱-۱-۵ اثر غلظت اولیه یون فلزی بر درصد جذب و ظرفیت جذب سلولز نانوکامپوزیت ..... ۸۳
- ۲-۱-۲ مقایسه کارایی جذب Cell.Com با MCC و  $TiO_2$  ..... ۸۴
- ۲-۱-۳ بررسی نتایج ایزوترم جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۸۴
- ۲-۱-۳-۱ بررسی داده‌های مدل ایزوترمی لانگمویر ..... ۸۵
- ۲-۱-۳-۲ بررسی داده‌های مدل ایزوترمی فروندلیچ ..... ۸۶
- ۲-۱-۳-۳ بررسی داده‌های مدل ایزوترمی تمکین ..... ۸۷
- ۲-۱-۴ بررسی نتایج سینتیک جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۸۸
- ۲-۱-۴-۱ بررسی نتایج مدل سینتیکی شبه درجه اول ..... ۸۸
- ۲-۱-۴-۲ بررسی نتایج مدل سینتیکی شبه درجه دوم ..... ۸۹
- ۲-۱-۴-۳ بررسی نتایج مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای ..... ۹۰
- ۲-۱-۵ بررسی ترمودینامیک جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۹۱
- ۲-۱-۶ بررسی انرژی فعال‌سازی جذب ..... ۹۲
- ۲-۱-۷ روش‌های تأیید جذب یون فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۹۲
- ۲-۱-۷-۱ آنالیز FTIR برای تأیید جذب یون سرب ..... ۹۳
- ۲-۱-۷-۲ آنالیز EDX برای تأیید جذب یون کادمیم ..... ۹۴
- ۲-۱-۷-۳ آنالیز AFM برای تأیید جذب یون کادمیم ..... ۹۴
- ۲-۱-۷-۴ آنالیز FESEM برای تأیید جذب یون کادمیم ..... ۹۵

- ت۲-۱-۸ بررسی اثر یون‌های رقیب بر کارآیی جذب سلولز نانوکامپوزیت ..... ۹۶
- ت۲-۱-۹ بررسی فرآیند جذب- واجذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۹۷
- ت۲-۲ مطالعات جذب یون جیوه به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۹۹
- ت۲-۱-۲ بهینه‌سازی شرایط جذب یون جیوه به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۹۹
- ت۲-۱-۲-۱ تأثیر pH بر جذب یون جیوه ..... ۹۹
- ت۲-۱-۲-۲ تأثیر مقدار جاذب بر جذب یون جیوه ..... ۱۰۰
- ت۲-۱-۲-۳ تأثیر زمان تماس بر جذب یون جیوه ..... ۱۰۰
- ت۲-۱-۲-۴ تأثیر دما بر جذب یون جیوه ..... ۱۰۱
- ت۲-۱-۲-۵ تأثیر غلظت اولیه یون جیوه ..... ۱۰۱
- ت۲-۲-۲ بررسی ایزوترم‌های جذبی برای حذف یون جیوه ..... ۱۰۲
- ت۲-۲-۱-۲ بررسی ایزوترم لانگمویر برای حذف یون جیوه ..... ۱۰۲
- ت۲-۲-۲-۲ بررسی ایزوترم فروندلیچ برای حذف یون جیوه ..... ۱۰۲
- ت۲-۲-۳-۲ بررسی ایزوترم تمکین برای حذف یون جیوه ..... ۱۰۳
- ت۲-۲-۳-۱ بررسی سینتیک‌های جذبی برای حذف یون جیوه ..... ۱۰۴
- ت۲-۳-۲-۱ بررسی مدل سینتیکی شبه درجه اول برای حذف یون جیوه ..... ۱۰۴
- ت۲-۳-۲-۲ بررسی مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای حذف یون جیوه ..... ۱۰۵
- ت۲-۳-۲-۳ بررسی مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای برای حذف یون جیوه ..... ۱۰۶
- ت۲-۲-۴ بررسی پارامترهای ترمودینامیکی جذب یون جیوه ..... ۱۰۷
- ت۲-۲-۵ بررسی بازیافت سلولز نانوکامپوزیت در فرآیند جذب یون جیوه ..... ۱۰۸
- ت۲-۲-۶ مقایسه کارآیی سلولز نانوکامپوزیت با جاذب‌های مشابه در جذب یون جیوه ..... ۱۰۸

- ت۳-۳ بررسی خواص ضد باکتریایی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۱۰۹
- ت۴-۴ بررسی اثر سمیت سلولز نانوکامپوزیت ..... ۱۱۰
- ت۳-۳ بررسی کارایی‌های سیکلودکستری‌ن نانوکامپوزیت ..... ۱۱۳
- ت۱-۱ مطالعات جذب یون‌های فلزی سنگین ..... ۱۱۳
- ت۱-۱-۱ بررسی  $pH_{PZC}$  سطح سیکلودکستری‌ن نانوکامپوزیت ..... ۱۱۴
- ت۱-۲ بررسی اثر  $pH$  ..... ۱۱۴
- ت۱-۳ بررسی اثر مقدار جاذب ..... ۱۱۵
- ت۱-۴ بررسی اثر زمان تماس ..... ۱۱۶
- ت۱-۵ بررسی اثر دما ..... ۱۱۷
- ت۱-۶ تأثیر غلظت اولیه یون فلزی بر ظرفیت جذب سیکلودکستری‌ن نانوکامپوزیت ..... ۱۱۸
- ت۱-۷ مقایسه کارایی  $CD.COM$  با مواد اولیه و  $CD.Click$  ..... ۱۱۸
- ت۱-۸ مقایسه کارایی  $CD.COM$  با برخی جاذب‌های گزارش شده ..... ۱۱۹
- ت۱-۹ بررسی ایزوترم جذب یون‌های فلزی به وسیله‌ی سیکلودکستری‌ن نانوکامپوزیت ..... ۱۲۱
- ت۱-۹-۱ بررسی ایزوترم لانگمویر ..... ۱۲۱
- ت۱-۹-۲ بررسی ایزوترم فروندلیچ ..... ۱۲۲
- ت۱-۹-۳ بررسی ایزوترم تمکین ..... ۱۲۳
- ت۱-۹-۴ بررسی ایزوترم دوینین-رادشکوچ ..... ۱۲۳
- ت۱-۱۰-۱ بررسی سینتیک جذب یون‌های فلزی به وسیله‌ی سیکلودکستری‌ن نانوکامپوزیت ..... ۱۲۵
- ت۱-۱۰-۱-۱ بررسی سینتیک شبه درجه اول ..... ۱۲۵
- ت۱-۱۰-۱-۲ بررسی سینتیک شبه درجه دوم ..... ۱۲۵
- ت۱-۱۰-۱-۳ بررسی سینتیک نفوذ درون ذره‌ای ..... ۱۲۶

- ث۲-۱-۱۰-۴ بررسی سینتیک الویج ..... ۱۲۷
- ث۲-۱-۱۱ بررسی ترمودینامیک جذب یون‌های فلزی ..... ۱۲۸
- ث۲-۱-۱۲ بررسی انرژی فعال‌سازی جذب یون‌های فلزی ..... ۱۲۹
- ث۲-۱-۱۳ تأیید جذب یون به‌وسیله‌ی سیکلودکسترنین نانوکامپوزیت ..... ۱۲۹
- ث۲-۱-۱۳-۱ بررسی طیف FTIR بعد از جذب یون سرب ..... ۱۳۰
- ث۲-۱-۱۳-۲ بررسی آنالیز EDX بعد از جذب یون سرب ..... ۱۳۱
- ث۲-۱-۱۳-۳ بررسی تصاویر MAP بعد از جذب یون سرب ..... ۱۳۱
- ث۲-۱-۱۳-۴ بررسی نتایج FESEM بعد از جذب یون سرب ..... ۱۳۲
- ث۲-۱-۱۳-۵ بررسی نتایج آنالیز BET بعد از جذب یون سرب ..... ۱۳۲
- ث۲-۱-۱۴ بررسی مکانیسم جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی CD.COM ..... ۱۳۳
- ث۲-۱-۱۵ بررسی اثر یون رقیب بر جذب یون‌های فلزی ..... ۱۳۴
- ث۲-۱-۱۶ مطالعات جذب-واجذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی CD.COM ..... ۱۳۵
- ث۲-۲ مطالعات جذب یون فلوراید با سیکلودکسترنین نانوکامپوزیت ..... ۱۳۷
- ث۲-۱-۲-۱ بهینه‌سازی شرایط جذب یون فلوراید ..... ۱۳۷
- ث۲-۱-۲-۱-۱ اثر pH بر حذف یون فلوراید ..... ۱۳۸
- ث۲-۱-۲-۲ اثر مقدار جاذب بر حذف یون فلوراید ..... ۱۳۹
- ث۲-۱-۲-۳ اثر زمان تماس بر حذف یون فلوراید ..... ۱۳۹
- ث۲-۱-۲-۴ اثر دما بر حذف یون فلوراید ..... ۱۴۰
- ث۲-۱-۲-۵ اثر غلظت اولیه یون فلوراید ..... ۱۴۰
- ث۲-۲-۲ مقایسه کارایی CD.COM با  $TiO_2/AS$  برای جذب یون فلوراید ..... ۱۴۱



- ۱۴۲-۳-۲-۳ مقایسه کارآیی CD.COM با برخی جاذب‌های گزارش شده برای جذب یون فلوراید. ۱۴۲
- ۱۴۳-۴-۲-۲ بررسی ایزوترم جذب یون فلوراید به وسیله‌ی CD.COM. ۱۴۳
- ۱۴۳-۱-۴-۲-۲ بررسی ایزوترم لانگمویر برای جذب یون فلوراید. ۱۴۳
- ۱۴۳-۲-۴-۲-۲ بررسی ایزوترم فروندلیچ برای جذب یون فلوراید. ۱۴۳
- ۱۴۴-۳-۴-۲-۲ بررسی ایزوترم تمکین برای جذب یون فلوراید. ۱۴۴
- ۱۴۵-۵-۲-۲ بررسی سینتیک جذب یون فلوراید به وسیله‌ی CD.COM. ۱۴۵
- ۱۴۵-۱-۵-۲-۲ بررسی سینتیک شبه درجه اول برای جذب یون فلوراید. ۱۴۵
- ۱۴۶-۲-۵-۲-۲ بررسی سینتیک شبه درجه دوم برای جذب یون فلوراید. ۱۴۶
- ۱۴۷-۳-۵-۲-۲ بررسی سینتیک نفوذ درون ذره‌ای برای جذب یون فلوراید. ۱۴۷
- ۱۴۸-۶-۲-۲ بررسی ترمودینامیک جذب یون فلوراید. ۱۴۸
- ۱۴۸-۷-۲-۲ بررسی انرژی فعال‌سازی جذب یون فلوراید. ۱۴۸
- ۱۴۹-۸-۲-۲ روش‌های تأیید جذب یون فلوراید. ۱۴۹
- ۱۴۹-۱-۸-۲-۲ آنالیز EDX-MAP برای جذب فلوراید به وسیله‌ی  $TiO_2/AS$ . ۱۴۹
- ۱۵۰-۲-۸-۲-۲ آنالیز EDX-MAP برای جذب یون فلوراید به وسیله‌ی CD.COM. ۱۵۰
- ۱۵۱-۳-۸-۲-۲ آنالیز AFM سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون فلوراید. ۱۵۱
- ۱۵۲-۹-۲-۲ اثر آنیون‌های رقیب بر روی جذب یون فلوراید. ۱۵۲
- ۱۵۲-۱۰-۲-۲ کارآیی جذب-واجذب یون فلوراید به وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت. ۱۵۲
- ۱۵۳-۱۱-۲-۲ مکانیسم جذب یون فلوراید به وسیله‌ی سیلودکسترتین نانوکامپوزیت. ۱۵۳
- ۱۵۵-۳-۳ ارزیابی خواص ضد باکتریایی سیکلودکسترتین کلک و سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت. ۱۵۵
- ۱۵۷-۴-۴ ارزیابی اثر سمیت سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت. ۱۵۷

۱۵۹	ج نتیجه‌گیری
۱۶۰	د پیشنهاد برای کارهای آینده
۱۶۱	فصل سوم
۱۶۲	۳ بخش تجربی
۱۶۲	۳-۱ دستگاه‌ها
۱۶۵	۳-۲ مواد شیمیایی
۱۶۷	۳-۳ خشک کردن حلال
۱۶۷	۳-۳-۱ خشک کردن تولوئن
۱۶۷	۳-۳-۲ خشک کردن دی‌متیل‌فرمامید
۱۶۷	۳-۴ سنتز
۱۶۷	۳-۴-۱ سنتز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم
۱۶۸	۳-۴-۲ سنتز سلولز نانوکامپوزیت
۱۶۸	۳-۴-۲-۱ عامل‌دار کردن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با اپوکسی‌سیلان
۱۶۹	۳-۴-۲-۲ سنتز دی‌اکسید تیتانیوم-اپوکسی‌سیلان-پروپارژیل‌آمین
۱۶۹	۳-۴-۲-۳ آماده‌سازی میکروکریستالین سلولز
۱۷۰	۳-۴-۲-۴ سنتز سلولز توسیلات
۱۷۱	۳-۴-۲-۵ سنتز سلولز آزید
۱۷۱	۳-۴-۲-۶ سنتز کامپوزیت سلولز-تری‌آزول-دی‌اکسید تیتانیوم
۱۷۲	۳-۴-۳ سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت
۱۷۲	۳-۴-۳-۱ عامل‌دار کردن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با آمینوسیلان
۱۷۳	۳-۴-۳-۲ سنتز سیکلودکسترین بروماید

- ۳-۴-۳ سنتز سیکلودکسترین آزید ..... ۱۷۴
- ۳-۴-۴ سنتز سیکلودکسترین کلید ..... ۱۷۴
- ۳-۴-۵ سنتز نانو کامپوزیت سیکلودکسترین-تری آزل-دی اکسید تیتانیوم ..... ۱۷۵
- ۳-۵ تعیین نقطه بار صفر سیکلودکسترین نانو کامپوزیت ..... ۱۷۶
- ۳-۶ مطالعات جذب یون ها از محلول های آبی ..... ۱۷۶
- ۳-۶-۱ جذب یون های فلزی روی، کادمیم و سرب به وسیله ی سلولز نانو کامپوزیت ..... ۱۷۷
- ۳-۶-۲ جذب یون جیوه به وسیله ی سلولز نانو کامپوزیت ..... ۱۷۸
- ۳-۶-۳ جذب یون های فلزی روی، کادمیم و سرب به وسیله ی سیکلودکسترین نانو کامپوزیت ..... ۱۷۸
- ۳-۶-۴ جذب یون فلوراید به وسیله ی سیکلودکسترین نانو کامپوزیت ..... ۱۷۸
- ۳-۶-۵ بررسی اثر یون رقیب در جذب یون های فلزی به وسیله ی سلولز نانو کامپوزیت ..... ۱۷۹
- ۳-۶-۷ بررسی اثر یون رقیب در جذب یون های فلزی به وسیله ی سیکلودکسترین نانو کامپوزیت ..... ۱۷۹
- ۳-۶-۸ بررسی اثر آنیون های رقیب در جذب یون فلوراید ..... ۱۸۰
- ۳-۶-۹ بررسی کارایی جذب-واجذب سلولز نانو کامپوزیت برای یون های فلزی ..... ۱۸۰
- ۳-۶-۱۰ بررسی کارایی جذب-واجذب سلولز نانو کامپوزیت برای یون جیوه ..... ۱۸۰
- ۳-۶-۱۱ بررسی کارایی جذب-واجذب سیکلودکسترین نانو کامپوزیت برای یون های فلزی ..... ۱۸۱
- ۳-۶-۱۲ بررسی کارایی جذب-واجذب سیکلودکسترین نانو کامپوزیت برای یون فلوراید ..... ۱۸۱
- ۳-۷ بررسی اثر ضد باکتریایی ..... ۱۸۲
- ۳-۸ بررسی اثر سمیت ..... ۱۸۳
- منابع ..... ۱۸۵

## فهرست جداول

- جدول ۱-۱: انواع نانسولولز ..... ۸
- جدول ۲-۱: مقایسه خصوصیات سیکلودکسترین‌ها ..... ۱۰
- جدول ۱-۲: داده‌های ایزوترم‌های جذب-واجذب گاز نیتروژن نمونه‌ها در سنتز سلولز نانوکامپوزیت. ۵۱
- جدول ۲-۲: داده‌های آنالیز عنصری نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت ..... ۶۳
- جدول ۳-۲: اطلاعات جذب-واجذب گاز نیتروژن نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت .... ۷۲
- جدول ۴-۲: ایزوترم‌ها، معادلات خطی و پارامترهای مرتبط به آن‌ها ..... ۸۵
- جدول ۵-۲: پارامترهای ایزوترمی جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۸۷
- جدول ۶-۲: معادلات مدل‌های سینتیکی و پارامترهای مرتبط به آن‌ها ..... ۸۸
- جدول ۷-۲: پارامترهای سینتیکی جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۹۱
- جدول ۸-۲: پارامترهای ترمودینامیکی جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۹۲
- جدول ۹-۲: بازیافت سلولز نانوکامپوزیت با استفاده از محلول HCl در فرآیند جذب یون‌های فلزی. ۹۸
- جدول ۱۰-۲: بازیافت سلولز نانوکامپوزیت با استفاده از محلول EDTA در فرآیند جذب یون‌های فلزی ..... ۹۸
- جدول ۱۱-۲: پارامترهای ایزوترمی جذب یون جیوه به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۱۰۴
- جدول ۱۲-۲: پارامترهای سینتیکی برای جذب یون جیوه به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۱۰۶
- جدول ۱۳-۲: پارامترهای ترمودینامیکی جذب یون جیوه به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ..... ۱۰۷
- جدول ۱۴-۲: مقایسه کارایی جذب یون جیوه به‌وسیله‌ی جاذب‌ها ..... ۱۰۹
- جدول ۱۵-۲: مقایسه کارایی سیکلودکسترین نانوکامپوزیت با جاذب‌ها برای حذف یون‌های فلزی ۱۲۰
- جدول ۱۶-۲: پارامترهای ایزوترمی در جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سیکلودکسترین

- نانوکامپوزیت ..... ۱۲۴
- جدول ۱۷-۲: پارامترهای سینتیکی در جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سیکلودکستین نانوکامپوزیت ..... ۱۲۸
- جدول ۱۸-۲: پارامترهای ترمودینامیکی جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سیکلودکستین نانوکامپوزیت ..... ۱۲۹
- جدول ۱۹-۲: اطلاعات جذب-واجذب گاز نیتروژن CD.COM قبل و بعد از جذب یون سرب ..... ۱۳۳
- جدول ۲۰-۲: استفاده مجدد CD.COM در جذب یون‌های فلزی بعد از واجذب با محلول HCl ..... ۱۳۶
- جدول ۲۱-۲: استفاده مجدد CD.COM در جذب یون‌های فلزی بعد از واجذب با محلول EDTA ..... ۱۳۶
- جدول ۲۲-۲: مقایسه کارایی CD.COM با تعدادی از جاذب‌ها برای جذب یون فلوراید ..... ۱۴۲
- جدول ۲۳-۲: پارامترهای ایزوترمی جذب یون فلوراید به‌وسیله‌ی سیکلودکستین نانوکامپوزیت ..... ۱۴۵
- جدول ۲۴-۲: پارامترهای سینتیکی جذب یون فلوراید به‌وسیله‌ی سیکلودکستین نانوکامپوزیت ..... ۱۴۷
- جدول ۲۵-۲: پارامترهای ترمودینامیکی جذب یون فلوراید به‌وسیله‌ی سیکلودکستین نانوکامپوزیت ..... ۱۴۸
- جدول ۲۶-۲: فعالیت ضد باکتریایی سیکلودکستین کلک و سیکلودکستین نانوکامپوزیت ..... ۱۵۷
- جدول ۱-۳: لیست مواد شیمیایی ..... ۱۶۵

## فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: ساختار شیمیایی سلولز ..... ۵
- شکل ۲-۱: ساختار سه بعدی سلولز ..... ۵
- شکل ۳-۱: ساختار فیبرهای سلولزی ..... ۶
- شکل ۴-۱: منابع سلولزی ..... ۶
- شکل ۵-۱: ساختار بخش‌های کریستالی و آمورف ..... ۷
- شکل ۶-۱: تصاویر TEM (a) MFC، (b) NCC و (c) BNC ..... ۹
- شکل ۷-۱: ساختار سیکلودکسترین ..... ۱۰
- شکل ۸-۱: کمپلکس میزبان-مهمان ..... ۱۲
- شکل ۹-۱: ساختارهای بلوری دی‌اکسید تیتانیوم شامل (a) روتایل، (b) آناتاز و (c) بروکیت ..... ۱۳
- شکل ۱۰-۱: مدل‌های ساختاری فازهای مختلف دی‌اکسید تیتانیوم ..... ۱۴
- شکل ۱۱-۱: ساختار ترکیبات سیلان‌دار ..... ۱۶
- شکل ۱۲-۱: ساختار معرف‌های اصلاح‌کننده سیلان ..... ۱۶
- شکل ۱۳-۱: سنتز نانوکامپوزیت سلولز-دی‌اکسید تیتانیوم ..... ۳۰
- شکل ۱۴-۱: سنتز بتا-سیکلودکسترین متصل شده روی سطح نانوذرات دی‌اکسید سیلیسیوم ..... ۳۰
- شکل ۱۵-۱: نانوکامپوزیت بتا-سیکلودکسترین / اکسید هیبریدی آهن-زیرکونیوم ..... ۳۱
- شکل ۱-۲: طیف FTIR نمونه‌های سنتزی (a) دی‌اکسید تیتانیوم، (b) Ti/GPS، (c) Ti/GPS/PA، (d) MCC، (e) Cell-OTS، (f) Cell-N<sub>3</sub> و (g) Cell.Com ..... ۴۲
- شکل ۲-۲: الگوی XRD نمونه‌ها در سنتز سلولز نانوکامپوزیت ..... ۴۴
- شکل ۳-۲: آنالیز EDX نمونه‌ها در سنتز سلولز نانوکامپوزیت ..... ۴۷

- شکل ۲-۴: نمودارهای حرارتی TGA نمونه‌ها در سنتز سلولز نانوکامپوزیت ..... ۴۸
- شکل ۲-۵: ایزوترم‌های جذب-واجذب گاز نیتروژن نمونه‌ها در سنتز سلولز نانوکامپوزیت ..... ۵۰
- شکل ۲-۶: تصاویر FESEM نمونه‌های (a) میکروکریستالین سلولز، (b) سلولز توسیلات، (c) سلولز آزید، (d)  $TiO_2$ ، (e)  $Ti/GPS$ ، (f)  $Ti/GPS/PA$  و (g, h, i) Cell.Com ..... ۵۱
- شکل ۲-۷: طیف مادون قرمز نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت ..... ۵۴
- شکل ۲-۸: طیف  $^1H-NMR$  ترکیب  $\beta$ -سیکلودکسترین ..... ۵۷
- شکل ۲-۹: طیف  $^{13}C-NMR$  ترکیب  $\beta$ -سیکلودکسترین ..... ۵۸
- شکل ۲-۱۰: طیف  $^1H-NMR$  ترکیب سیکلودکسترین بروماید ..... ۵۹
- شکل ۲-۱۱: طیف  $^{13}C-NMR$  ترکیب سیکلودکسترین بروماید ..... ۶۰
- شکل ۲-۱۲: طیف  $^1H-NMR$  ترکیب سیکلودکسترین آزید ..... ۶۱
- شکل ۲-۱۳: طیف  $^{13}C-NMR$  ترکیب سیکلودکسترین آزید ..... ۶۲
- شکل ۲-۱۴: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت ..... ۶۵
- شکل ۲-۱۵: تصاویر FESEM نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت ..... ۶۷
- شکل ۲-۱۶: تصاویر TEM نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم و سیکلودکسترین نانوکامپوزیت ..... ۶۸
- شکل ۲-۱۷: طیف EDX نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت ..... ۶۹
- شکل ۲-۱۸: نمودارهای حرارتی TGA نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت ..... ۷۱
- شکل ۲-۱۹: ایزوترم‌های جذب-واجذب گاز نیتروژن برای نمونه‌ها در سنتز CD.COM ..... ۷۲
- شکل ۲-۲۰: تأثیر pH بر درصد جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت در ۲۰ mL محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$  ..... ۸۱
- شکل ۲-۲۱: تأثیر مقدار جاذب سلولز نانوکامپوزیت بر درصد جذب یون‌های فلزی در ۲۰ mL محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$  ..... ۸۱
- شکل ۲-۲۲: تأثیر زمان تماس بر درصد جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت در mL ..... ۸۱

۲۰ محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$  ..... ۸۲

شکل ۲-۲۳: تأثیر دما بر درصد جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت در  $20 \text{ mL}$  محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$  ..... ۸۳

شکل ۲-۲۴: تأثیر غلظت اولیه یون فلزی روی (الف) درصد جذب یون و (ب) ظرفیت جذب جاذب در شرایط تجربی (غلظت یون فلزی:  $20-80 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ ) ..... ۸۳

شکل ۲-۲۵: مقایسه کارایی جذب  $\text{TiO}_2$ ، MCC و Cell.Com برای حذف یون‌های فلزی در شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ ) ..... ۸۴

شکل ۲-۲۶: نمودار لانگمویر سلولز نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده غلظت  $\text{mg L}^{-1}$   $20-80$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ ) ..... ۸۶

شکل ۲-۲۷: نمودار فروندلیچ سلولز نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده غلظت  $\text{mg L}^{-1}$   $20-80$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ ) ..... ۸۷

شکل ۲-۲۸: نمودار تمکین سلولز نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده غلظت  $\text{mg L}^{-1}$   $20-80$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ ) ..... ۸۸

شکل ۲-۲۹: نمودار شبه درجه اول سلولز نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده زمانی  $10-100 \text{ min}$  تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ ) ..... ۸۹

شکل ۲-۳۰: نمودار شبه درجه دوم سلولز نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده زمانی  $10-100 \text{ min}$  تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ ) ..... ۹۰

شکل ۲-۳۱: نمودار نفوذ درون ذره‌ای سلولز نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده زمانی



۱۰-۱۰۰ min تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )..... ۹۰

شکل ۲-۳۲: نمودار وانت-هوف جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت در محدوده دمایی  $5-35^\circ \text{C}$  تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان: min  $60$  و  $\text{pH} = 7$ )..... ۹۲

شکل ۲-۳۳: طیف‌های FTIR سلولز نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون سرب..... ۹۳

شکل ۲-۳۴: آنالیز EDX سلولز نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون کادمیم..... ۹۴

شکل ۲-۳۵: تصاویر AFM سلولز نانوکامپوزیت (الف) قبل و (ب) بعد از جذب یون کادمیم..... ۹۵

شکل ۲-۳۶: تصاویر FESEM سلولز نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون کادمیم..... ۹۵

شکل ۲-۳۷: تأثیر یون‌های رقیب روی جذب یون‌های فلزی..... ۹۶

شکل ۲-۳۸: کارآیی بازیافت Cell.Com بر اثر واجذب با محلول‌های (الف) HCl و (ب) EDTA تحت شرایط بهینه..... ۹۸

شکل ۲-۳۹: تأثیر pH محلول بر درصد جذب یون جیوه به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت در  $20 \text{ mL}$  محلول یون جیوه با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ..... ۹۹

شکل ۲-۴۰: تأثیر مقدار جاذب سلولز نانوکامپوزیت بر درصد جذب یون جیوه در  $20 \text{ mL}$  محلول یون جیوه با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ..... ۱۰۰

شکل ۲-۴۱: تأثیر زمان تماس بر درصد جذب یون جیوه به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت در  $20 \text{ mL}$  محلول یون جیوه با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ..... ۱۰۰

شکل ۲-۴۲: تأثیر دما بر درصد جذب یون جیوه به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت در  $20 \text{ mL}$  محلول یون جیوه با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ..... ۱۰۱

شکل ۲-۴۳: تأثیر غلظت اولیه بر درصد جذب یون جیوه و ظرفیت جذب سلولز نانوکامپوزیت در شرایط تجربی (غلظت یون فلزی:  $20-120 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $45 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و

- ۱۰۱ .....(pH = ۷
- شکل ۲-۴۴: نمودار لانگمویر سلولز نانوکامپوزیت برای حذف یون جیوه در محدوده غلظت  $\text{mg L}^{-1}$  ۱۲۰-۲۰ تحت شرایط بهینه (وزن جاذب: ۱۰ mg، مدت زمان: ۴۵ min، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = ۷$ ) ۱۰۲
- شکل ۲-۴۵: نمودار فروندلیچ سلولز نانوکامپوزیت برای حذف یون جیوه در محدوده غلظت  $\text{mg L}^{-1}$  ۱۲۰-۲۰ تحت شرایط بهینه (وزن جاذب: ۱۰ mg، مدت زمان: ۴۵ min، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = ۷$ ) ۱۰۳
- شکل ۲-۴۶: نمودار تمکین سلولز نانوکامپوزیت برای حذف یون جیوه در محدوده غلظت  $\text{mg L}^{-1}$  ۱۲۰-۲۰ تحت شرایط بهینه (وزن جاذب: ۱۰ mg، مدت زمان: ۴۵ min، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = ۷$ ) ..... ۱۰۳
- شکل ۲-۴۷: نمودار شبه درجه اول سلولز نانوکامپوزیت برای حذف یون جیوه در محدوده زمانی min ۶۰-۵ تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب: ۱۰ mg، دما:  $25^\circ\text{C}$  و ۷
- ۱۰۵ .....(pH=
- شکل ۲-۴۸: نمودار شبه درجه دوم سلولز نانوکامپوزیت برای حذف یون جیوه در محدوده زمانی min ۶۰-۵ تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب: ۱۰ mg، دما:  $25^\circ\text{C}$  و ۷
- ۱۰۵ .....(pH=
- شکل ۲-۴۹: نمودار نفوذ درون ذره‌ای سلولز نانوکامپوزیت برای حذف یون جیوه در محدوده زمانی min ۶۰-۵ تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب: ۱۰ mg، دما:  $25^\circ\text{C}$  و ۷
- ۱۰۶.....(pH =
- شکل ۲-۵۰: نمودار وانت-هوف برای جذب یون جیوه در محدوده دمایی  $15-35^\circ\text{C}$  تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب: ۱۰ mg، مدت زمان: ۴۵ min و  $\text{pH} = ۷$ ) ..... ۱۰۷
- شکل ۲-۵۱: کارایی بازیافت سلولز نانوکامپوزیت در فرآیند جذب جیوه تحت شرایط بهینه ..... ۱۰۸
- شکل ۲-۵۲: منطقه بازداری سلولز نانوکامپوزیت بر علیه باکتری‌های مختلف ..... ۱۱۰
- شکل ۲-۵۳: مقایسه فعالیت ضد باکتریایی سلولز نانوکامپوزیت نسبت به شاهد های آنتی‌بیوتیکی. ۱۱۰
- شکل ۲-۵۴: درصد زنده ماندن سلول‌ها بعد از تماس با سلولز نانوکامپوزیت ..... ۱۱۲

شکل ۲-۵۵: تصویر میکروسکوپ نوری معکوس از فیبروبلاست و سلول‌های سرطانی در غلظت‌های انتخاب شده از سلولز نانوکامپوزیت ..... ۱۱۳

شکل ۲-۵۶: منحنی تعیین نقطه بار صفر سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت ..... ۱۱۴

شکل ۲-۵۷: تأثیر pH بر درصد جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در mL ۳۰ محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$  ..... ۱۱۵

شکل ۲-۵۸: تأثیر مقدار جاذب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت بر درصد جذب یون‌های فلزی در mL ۳۰ محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$  ..... ۱۱۶

شکل ۲-۵۹: تأثیر زمان تماس بر درصد جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در mL ۳۰ محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$  ..... ۱۱۷

شکل ۲-۶۰: تأثیر دما بر درصد جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در mL ۳۰ محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$  ..... ۱۱۷

شکل ۲-۶۱: تأثیر غلظت اولیه بر (الف) درصد جذب و (ب) ظرفیت جذب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در شرایط تجربی (غلظت یون فلزی:  $120-20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ ) ..... ۱۱۸

شکل ۲-۶۲: مقایسه کارایی جذب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت با مواد اولیه و CD.Click در شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH}=7$ ) ..... ۱۱۹

شکل ۲-۶۳: نمودار لانگمویر سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده غلظت  $120-20 \text{ mg L}^{-1}$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ ) ..... ۱۲۲

شکل ۲-۶۴: نمودار فروندلیچ سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده غلظت  $120-20 \text{ mg L}^{-1}$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

۱۲۲ ..... (pH = ۷)

شکل ۶۵-۲: نمودار تمکین سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده غلظت  $20-120 \text{ mg L}^{-1}$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و

۱۲۳ ..... (pH = ۷)

شکل ۶۶-۲: نمودار دوبینین-رادشکوچ سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده غلظت  $20-120 \text{ mg L}^{-1}$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:

۱۲۴ ..... (pH = ۷ و  $25^\circ \text{C}$ )

شکل ۶۷-۲: نمودار شبه درجه اول سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده زمانی  $5-100 \text{ min}$  تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$

۱۲۵ ..... (pH = ۷ و  $25^\circ \text{C}$ )

شکل ۶۸-۲: نمودار شبه درجه دوم سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده زمانی  $5-100 \text{ min}$  تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$

۱۲۶ ..... (pH = ۷ و  $25^\circ \text{C}$ )

شکل ۶۹-۲: نمودار نفوذ ذره‌ای سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده زمانی  $5-100 \text{ min}$  تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ،

دما:  $25^\circ \text{C}$  و pH = ۷) ..... ۱۲۷

شکل ۷۰-۲: نمودار الوویچ سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده زمانی  $5-100 \text{ min}$  تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و

۱۲۷ ..... (pH = ۷)

شکل ۷۱-۲: نمودار وانت-هوف جذب یون‌های فلزی به وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در محدوده دمایی  $10-35^\circ \text{C}$  تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ،

مدت زمان:  $60 \text{ min}$  و pH = ۷) ..... ۱۲۹

شکل ۲-۷۲: طیف FTIR سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون سرب..... ۱۳۰

شکل ۲-۷۳: آنالیز EDX سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون سرب..... ۱۳۱

شکل ۲-۷۴: تصاویر MAP و SEM سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت بعد از جذب یون سرب..... ۱۳۲

شکل ۲-۷۵: تصاویر FESEM سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت بعد از جذب یون سرب..... ۱۳۲

شکل ۲-۷۶: ایزوترم‌های جذب-واجذب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون سرب..... ۱۳۳

شکل ۲-۷۷: تأثیر کاتیون‌های رقیب بر جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی CD.COM تحت شرایط بهینه..... ۱۳۵

شکل ۲-۷۸: کارآیی جذب مجدد به‌وسیله‌ی CD.COM واجذب شده با محلول‌های (الف) HCl و (ب) EDTA..... ۱۳۶

شکل ۲-۷۹: تأثیر pH بر جذب یون فلوراید به‌وسیله‌ی CD.COM در ۳۰ mL محلول یون فلوراید با غلظت  $4 \text{ mg L}^{-1}$ ..... ۱۳۸

شکل ۲-۸۰: تأثیر مقدار CD.COM بر جذب یون فلوراید در ۳۰ mL محلول یون فلوراید با غلظت  $4 \text{ mg L}^{-1}$ ..... ۱۳۹

شکل ۲-۸۱: تأثیر زمان تماس بر جذب یون فلوراید به‌وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در ۳۰ mL محلول یون فلوراید با غلظت  $4 \text{ mg L}^{-1}$ ..... ۱۴۰

شکل ۲-۸۲: تأثیر دما بر جذب یون فلوراید به‌وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در ۳۰ mL محلول یون فلوراید با غلظت  $4 \text{ mg L}^{-1}$ ..... ۱۴۰

شکل ۲-۸۳: تأثیر غلظت اولیه بر درصد جذب یون فلوراید و ظرفیت جذب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در شرایط تجربی (غلظت یون فلوراید:  $10-2 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب: ۵ mg، مدت زمان: ۴۰ min، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 5$ )..... ۱۴۱

شکل ۲-۸۴: مقایسه جذب یون فلوراید به‌وسیله‌ی CD.COM و  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  تحت شرایط بهینه (غلظت

یون فلوراید:  $4 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $5 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $40 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 5$  ..... ۱۴۲

شکل ۸۵-۲: نمودار لانگمویر سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای حذف یون فلوراید در محدوده غلظت

$2-10 \text{ mg L}^{-1}$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $5 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $40 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $5$

$\text{pH} =$  ..... ۱۴۳

شکل ۸۶-۲: نمودار فروندلیچ سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای حذف یون فلوراید در محدوده غلظت

$2-10 \text{ mg L}^{-1}$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $5 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $40 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $5$

$\text{pH} =$  ..... ۱۴۴

شکل ۸۷-۲: نمودار تمکین سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای حذف یون فلوراید در محدوده غلظت

$2-10 \text{ mg L}^{-1}$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $5 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $40 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $5$

$\text{pH} =$  ..... ۱۴۵

شکل ۸۸-۲: نمودار شبه درجه اول سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای حذف یون فلوراید در محدوده

زمانی  $10-50 \text{ min}$  تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلوراید:  $4 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $5 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$

و  $\text{pH} = 5$  ..... ۱۴۶

شکل ۸۹-۲: نمودار شبه درجه دوم سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای حذف یون فلوراید در محدوده

زمانی  $10-50 \text{ min}$  تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلوراید:  $4 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $5 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$

و  $\text{pH} = 5$  ..... ۱۴۶

شکل ۹۰-۲: نمودار نفوذ درون ذره‌ای سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای حذف یون فلوراید در محدوده

زمانی  $10-50 \text{ min}$  تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلوراید:  $4 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $5 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$

و  $\text{pH} = 5$  ..... ۱۴۷

شکل ۹۱-۲: نمودار وانت-هوف برای جذب یون فلوراید به وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در

محدوده دمایی  $15-35^\circ \text{C}$  تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلوراید:  $4 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $5 \text{ mg}$ ،

مدت زمان:  $40 \text{ min}$  و  $\text{pH} = 5$  ..... ۱۴۸

- شکل ۲-۹۲: تصاویر MAP ترکیب  $TiO_2/AS$  بعد از جذب یون فلوراید..... ۱۴۹
- شکل ۲-۹۳: آنالیز EDX ترکیب  $TiO_2/AS$  قبل و بعد از جذب یون فلوراید..... ۱۵۰
- شکل ۲-۹۴: آنالیز EDX ترکیب CD.COM قبل و بعد از جذب یون فلوراید..... ۱۵۰
- شکل ۲-۹۵: تصاویر MAP ترکیب CD.COM بعد از جذب یون فلوراید..... ۱۵۱
- شکل ۲-۹۶: تصاویر AFM ترکیب CD.COM (الف) قبل از جذب و (ب) بعد از جذب یون فلوراید..... ۱۵۱
- شکل ۲-۹۷: تأثیر آنیون‌های رقیب بر درصد جذب یون فلوراید به وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت..... ۱۵۲
- شکل ۲-۹۸: بازیافت سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در فرآیند جذب یون فلوراید..... ۱۵۳
- طرح ۲-۷: مکانیسم احتمالی جذب یون فلوراید به وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت..... ۱۵۵
- شکل ۲-۹۹: تصاویر آزمون ضد باکتریایی CD.Click و CD.COM..... ۱۵۶
- شکل ۲-۱۰۰: درصد زنده ماندن سلول‌های رده‌های مختلف بعد از تماس با CD.COM..... ۱۵۸

## فهرست طرح‌ها

- طرح ۱-۱: روش‌های مختلف اصلاح سطح نانوذرات ..... ۱۵
- طرح ۲-۱: مکانیسم سه مرحله‌ای برای تشکیل پوشش تک‌لایه سیلان روی سطح نانوذرات ..... ۱۷
- طرح ۳-۱: مکانیسم واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس ..... ۱۹
- طرح ۴-۱: سنتز کربوکسی‌متیل- $\beta$ -سیکلودکسترین پلیمر اصلاح شده با نانوذرات اکسید آهن ..... ۳۱
- طرح ۵-۱: نانوکامپوزیت پلی (تری‌آزول-آمید-ایمید)/دی‌اکسید تیتانیوم ..... ۳۲
- طرح ۶-۱: سنتز کامپوزیت سیکلودکسترین/دی‌اکسید سیلیسیم ..... ۳۳
- طرح ۷-۱: کامپوزیت سیکلودکسترین/دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان فاز ثابت کایرال ..... ۳۳
- طرح ۱-۲: روش تهیه سلولز نانوکامپوزیت ..... ۳۷
- طرح ۲-۲: فرآیند توسیل‌دار کردن میکرو کریستالین سلولز ..... ۳۸
- طرح ۳-۲: فرآیند آزیددار کردن سلولزت توسیلات ..... ۳۹
- طرح ۴-۲: تهیه سیکلودکسترین نانوکامپوزیت ..... ۵۳
- طرح ۵-۲: مکانیسم کاهش MTT ..... ۱۱۱
- طرح ۶-۲: (a) تشکیل معرف SPADNS-ZrOCl<sub>2</sub> و (b) واکنش معرف با یون فلوراید ..... ۱۳۷
- طرح ۷-۲: مکانیسم احتمالی جذب یون فلوراید به وسیله‌ی سیکلودکسترین نانوکامپوزیت ..... ۱۵۵



# فصل اول

## مقدمه و تئوری

# ۱ مقدمه و تئوری

## ۱-۱ نانوفناوری

فناوری نانو<sup>۱</sup>، فناوری پیشرفته‌ای است که در بر گیرنده و توصیف کننده طراحی، ساخت، شناسایی و کاربرد مواد و سیستم‌های در نانومقیاس (۱۰۰-۱ نانومتر) می‌باشد. اصطلاح فناوری نانو اولین بار توسط تانیگوچی<sup>۲</sup> در سال ۱۹۷۴ به کار برده شده و به عنوان علم نانو مواد و سیستم‌های نانو با خواص شیمیایی، فیزیکی، حرارتی و زیستی توسعه یافته است [۱]. از همین تعریف ساده برمی‌آید که نانوفناوری یک رشته جدید نیست؛ بلکه رویکردی جدید در تمام رشته‌ها می‌باشد. تصور دنیای آینده فناوری بدون فناوری نانو، تقریباً غیر ممکن است. ایجاد تغییراتی در مواد در سطح اتمی و ریز مولکولی می‌تواند راه را برای ایجاد تحولاتی عظیم در علوم مختلف هموار کند. برای فناوری نانو کاربردهایی در حوزه‌های مختلف از غذا، دارو، پزشکی و زیست‌فناوری تا الکترونیک، کامپیوتر، ارتباطات، حمل و نقل، انرژی، محیط زیست، هوافضا و امنیت ملی برشمرده‌اند [۲]. کاربردهای وسیع این عرصه، فناوری نانو را به عنوان یک زمینه فرا رشته‌ای مطرح نموده است. فناوری نانو با توسعه فناوری سبز توانایی حفظ محیط زیست را دارا بوده و قابلیت حذف آلودگی‌ها از آب و هوا را دارد. آلودگی حاصل از مصرف مواد در نانومقیاس در مقایسه با مواد شیمیایی صنعتی چندان مشکل ساز نیست، ولی با این حال قابل چشم پوشی نیز نمی‌باشد. نگرانی‌های عمده در رابطه با استفاده از مواد با ابعاد نانو مربوط به اثرهای ناشناخته آن‌ها بر سلامتی انسان است که ممکن است به علت خواص وابسته به اندازه باشد [۳].

## ۱-۲ کامپوزیت<sup>۳</sup>

کامپوزیت یک ماده مرکب چند سازه است؛ به عبارتی ترکیب دو یا چند ماده با یکدیگر به طوری که به صورت شیمیایی مجزا و غیر محلول در یکدیگر باشند و بازده و خواص سازه‌ای این ترکیب نسبت به

---

<sup>1</sup> Nanotechnology

<sup>2</sup> Taniguchi

<sup>3</sup> Composite

هریک از اجزاء تشکیل دهنده آن به تنهایی، در موقعیت برتری قرار بگیرد را کامپوزیت می‌نامند. به عبارت دیگر کامپوزیت به دسته‌ای از مواد اطلاق می‌شود که آمیزه‌ای از مواد مختلف و متفاوت در فرم و ترکیب باشند و اجزاء تشکیل دهنده آن‌ها خاصیت خود را حفظ کرده، در یکدیگر حل نشده و با هم ممزوج نمی‌شوند. کامپوزیت از فاز زمینه<sup>۱</sup> (ماتریس) و تقویت کننده (پرکننده<sup>۲</sup>) تشکیل شده و دارای سطح مشترک مشخص بین این دو جزء است. ماتریس با احاطه کردن تقویت کننده آن را در خود نگه داشته و تقویت کننده باعث بهبود خواص فیزیکی و حتی شیمیایی ساختار می‌گردد. هدف از تهیه کامپوزیت ایجاد تغییر و بهینه کردن خواص فیزیکی و شیمیایی مواد است. کامپوزیت‌ها را به دو طریق می‌توان تقسیم‌بندی کرد: الف) از لحاظ فاز زمینه: کامپوزیت‌های با زمینه سرامیکی، کامپوزیت‌های با زمینه پلیمری و کامپوزیت‌های با زمینه فلزی و ب) از لحاظ تقویت کننده: کامپوزیت‌های تقویت شده با فیبر و کامپوزیت‌های تقویت شده به وسیله ذرات.

### ۱-۳ نانوکامپوزیت<sup>۳</sup>

نانوکامپوزیت دسته‌ای از مواد کامپوزیتی است که حداقل یکی از اجزای تشکیل دهنده آن در یک بعد اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارد. در این مواد زمانی که یکی از فازها به ابعاد نانو می‌رسد، خواص نانوکامپوزیت نسبت به کامپوزیت‌های مرسوم از همان فازها، تغییر می‌کند. برای تبدیل کردن یک کامپوزیت به نانوکامپوزیت می‌توان بخش‌های زمینه و یا تقویت کننده آن را در ابعاد نانو تبدیل کرد. شایان ذکر است که برای رسیدن به خواص بهتر در نانوکامپوزیت‌ها می‌بایست توزیع اندازه نانوذرات و پراکندگی آن‌ها در فاز ماتریس کامپوزیت را کنترل نمود. علت این که این مواد نسبت به کامپوزیت‌های متداول خواص ویژه و مطلوب‌تری را از خود نشان می‌دهند این است که در یک نانوکامپوزیت به علت ابعاد نانومتری ذرات، نیروهای بین سطح مشترک تقویت کننده و زمینه نسبت به اندازه این نیروها در

---

<sup>1</sup> Matrix

<sup>2</sup> Filler

<sup>3</sup> Nanocomposite

یک کامپوزیت معمولی قوی تر می‌باشند [۴]. از مهم‌ترین ماتریس‌های کامپوزیتی، پلیمرها را می‌توان نام برد. برای تولید نانوکامپوزیت‌ها از ماتریس‌های پلیمری متنوعی استفاده شده است. همچنین استفاده از نانومواد معدنی مختلف در تهیه نانوکامپوزیت‌ها، آن‌ها را برای اهداف و کاربردهای خاصی مناسب ساخته است. به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا، کار کردن با نانوذرات از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در صورتی که نانوذرات در بستر پلیمری با استفاده از برهم‌کنش‌های فیزیکی یا شیمیایی تثبیت شوند، از دو جنبه حائز اهمیت می‌شوند: اول این‌که مانع تجمع و کلوخه‌ای شدن نانوذرات شده و نانوذرات پایدار به دست می‌دهد و دوم این‌که توزیع مناسب نانوذرات در ساختار پلیمر، خواص فیزیکی (نظیر استحکام، چقرمگی، سختی و مقاومت حرارتی) آن را نسبت به پلیمر خالص اولیه، مطلوب‌تر می‌سازد. در صورت توزیع ناهمگن نانوذرات در ماده زمینه، خواص پایه‌ای نانوکامپوزیت کاهش یافته، انرژی سطحی آن افزایش و خواص مکانیکی مطلوب آن کاهش می‌یابد.

#### ۱-۴ بیونانوکامپوزیت<sup>۱</sup>

بیونانوکامپوزیت‌ها یک زمینه بین رشته‌ای جذاب را تشکیل می‌دهند که در برگیرنده زیست‌شناسی، علم مواد و فناوری نانو می‌باشد. بیونانوکامپوزیت‌ها از ترکیب الیگومرها و یا پلیمرهای طبیعی با پرکننده‌های آلی یا معدنی تشکیل می‌شوند. مشابه با نانوکامپوزیت‌های متداول که شامل پلیمرهای سنتزی هستند، این بیوهیبریدها خواص عاملی و ساختاری بهبود یافته‌ای را نشان داده و در عین حال دارای خواص ذاتی از جمله زیست‌سازگاری<sup>۲</sup> و زیست‌تخریب‌پذیری<sup>۳</sup> هستند که باعث می‌شود به عنوان مواد دوست‌دار محیط زیست محسوب شوند [۵].

---

<sup>1</sup> Bionanocomposite

<sup>2</sup> Biocompatible

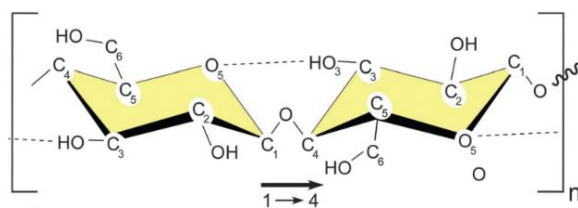
<sup>3</sup> Biodegradable

## ۱-۴-۱ ماتریس

از جمله الیگومر و بیوپلیمرهایی که در ساخت بیونانو کامپوزیت‌ها به عنوان ماتریس استفاده می‌شوند می‌توان سیکلودکسترین [۶]، سلولز [۷]، کیتوسان [۸]، آلژینات [۹] و نشاسته [۱۰] را نام برد. در سال‌های اخیر توجه زیادی به استفاده از سیکلودکسترین و سلولز به عنوان ماتریس ساختار کامپوزیتی شده است.

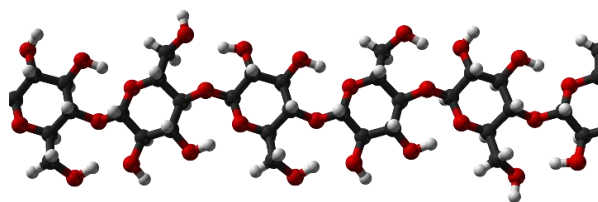
### ۱-۴-۱-۱ سلولز

سلولز یک هموپلیمر خطی با فرمول عمومی  $(C_6H_{10}O_5)_n$  و دارای واحدهای D-گلوکوزی با اتصال  $\beta(1 \rightarrow 4)$  می‌باشد که از طریق نیروهای وان دروالس و پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی به یکدیگر متصل شده‌اند (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱: ساختار شیمیایی سلولز [۱۱]

ساختار شیمیایی سه بعدی سلولز به گونه‌ای است که در مولکول سلولز مولکولهای  $\beta$ -گلوکز نسبت به یکدیگر چرخش  $180^\circ$  درجه‌ای دارند (شکل ۲-۱). هنگام برقراری اتصال بین دو مولکول  $\beta$ -گلوکز از OH متصل به کربن ۴ یک مولکول و OH کربن شماره ۱ مولکول بعدی یک مولکول آب جدا شده و پل استالی برقرار می‌شود. از سوی دیگر در مولکول سلولز امکان برقراری پیوندهای هیدروژنی نیز وجود دارد [۱۱].



شکل ۲-۱: ساختار سه بعدی سلولز [۱۱]

واحد تکرار شونده بخش سلولزی دو حلقه گلوکوپیرانوز متصل به یکدیگر با اتصال بتا ۱ به ۴ می‌باشد که به سلوبیوز<sup>۱</sup> معروف است. هر ۵ مولکول سلوبیوز با آرایش فضایی مکعبی شکل، بلور سلولز را به وجود آورده و از مجموعه بلورهای سلولز، رشته ابتدایی یا میسل سلولز تشکیل می‌شود. مجموعه میسل‌ها، میکروفیبریل سلولزی را به وجود می‌آورند که قطری حدود ۲۵ نانومتر دارد. از مجموع حدود ۲۰ میکروفیبریل، ماکروفیبریل سلولزی تشکیل می‌شود. مجموعه‌ای از ماکروفیبریل‌ها فیبر را تشکیل می‌دهند که جزئی از ساختار اولیه دیواره سلولی گیاهان محسوب می‌شود (شکل ۳-۱) [۱۲].



شکل ۳-۱: ساختار فیبرهای سلولزی [۱۲]

سلولز ساختار اولیه دیواره سلولی گیاهان را تشکیل می‌دهد. سلولز را می‌توان از منابعی چون پنبه، کتان، ساقه گندم، چوب درختانی مثل بامبو، شاخه درختانی چون توت تهیه نمود (شکل ۴-۱) [۱۳].

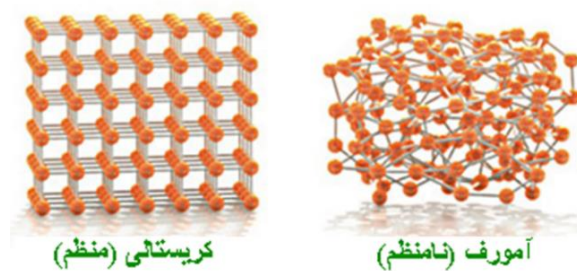


شکل ۴-۱: منابع سلولزی [۱۳]

<sup>1</sup> Cellobiose

خواص سلولز تا حد زیادی به طول زنجیره و یا درجه پلیمریزاسیون<sup>۱</sup> آن بستگی دارد. با کاهش طول زنجیره، فرآیند پذیری افزایش یافته ولی استحکام سلولز کاهش می‌یابد. متوسط درجه پلیمریزاسیون سلولز به‌دست آمده از منابع مختلف متفاوت می‌باشد. به عنوان مثال سلولز به‌دست آمده از منابع الیاف کتان، چوب و پنبه به ترتیب دارای متوسط درجه پلیمریزاسیون  $(10^3) 7-8$ ،  $(10^3) 8-9$  و  $(10^3) 15-$  می‌باشند.

سلولز، پلیمری نیمه بلوری<sup>۲</sup> است و به عبارتی از بخش‌های بلورین و آمورف<sup>۳</sup> تشکیل شده اند، که بر حسب منبع تولید سلولز نسبت بین بخش‌های بلورین و آمورف متنوع می‌باشد. خواص فیزیکی سلولز، رفتار شیمیایی و واکنش‌پذیری آن، به شدت تحت تأثیر قرار گرفتن مولکول‌های سلولز نسبت به یکدیگر و محور فیبر قرار دارند [۱۴]. در بخش بلورین زنجیره‌های گلوکزیدی در یک ساختار سه بعدی منظم با پیوندهای هیدروژنی قوی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند و یک شبکه بلورین<sup>۴</sup> را به وجود می‌آورند. در حالی که در بخش آمورف یا بی شکل نظم خاصی در کنار هم قرار گرفتن زنجیره‌ها با پیوندهای داخلی ضعیف وجود ندارد (شکل ۱-۵).



شکل ۱-۵: ساختار بخش‌های کریستالی و آمورف

سلولز بر اساس ابعاد، در دو دسته میکروکریستالین سلولز<sup>۵</sup> و نانوسلولز<sup>۶</sup> طبقه‌بندی می‌شود.

<sup>1</sup> Degree of polymerization (DP)

<sup>2</sup> Semi crystalline

<sup>3</sup> Amorphous

<sup>4</sup> Crystal lattice

<sup>5</sup> Microcrystalline cellulose (MCC)

<sup>6</sup> Nano cellulose

## میکروکریستالین سلولز:

میکروکریستالین سلولز اصطلاحی است که به سلولز با ساختار میکرو اختصاص داده می‌شود. میکروکریستالین سلولز (MCC) با نام تجاری آویسل<sup>۱</sup> از هیدرولیز اسیدی خمیر چوب یا خمیر پنبه از طریق دپلمریزه شدن بدست می‌آید؛ بدین ترتیب MCC دارای درجه پلیمریزاسیون پایین‌تری نسبت به مواد اولیه می‌باشد [۱۵]. میزان بلورینگی MCC به میزان زیادی به درجه بلوری بودن مواد اولیه آن و همچنین تکنولوژی پردازش آن بستگی دارد. در طی فرآیند هیدرولیز اسیدی مناطق آمورف از حوزه‌های بلوری خارج می‌شوند؛ بدین ترتیب میزان بلورینگی آن افزایش می‌یابد. میکروکریستالین سلولز تجدید پذیر، زیست تخریب پذیر، غیر سمی و از لحاظ فیزیولوژی بی اثر می‌باشد. به عنوان یک ماده بی خطر در صنایع غذایی [۱۶]، بهداشتی، دارویی و آرایشی مورد استفاده فراوان می‌باشد [۱۷].

## نانوسلولز:

نانوسلولزها بر اساس ابعاد، عملکرد و روش تهیه که بسته به منابع سلولزی و شرایط تولید دارد، عمدتاً در سه شاخه طبقه بندی می‌شوند که در جدول ۱-۱ به آن اشاره شده است [۱۸].

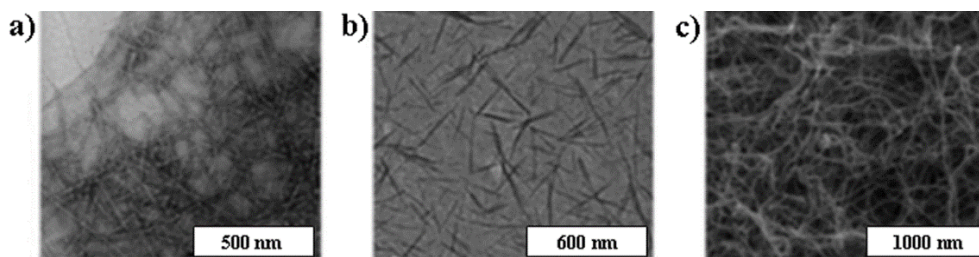
جدول ۱-۱: انواع نانوسلولز [۱۸]

نانوسلولز	اسامی مشابه	منابع	روش تولید
NFC/MFC	نانو/میکروفیبریل سلولز نانو/میکروسلولز فیبریل شده	چوب، چغندر قند، کنف، کتان و سیب زمینی	لایه لایه شدگی خمیر چوب با فشار مکانیکی قبل/بعد از فرآوری شیمیایی یا آنزیمی قطر ۵-۶۰ نانومتر و طول چند میکرومتر
NCC	نانوکریستال سلولز	چوب، پنبه، کتان، ساقه گندم، شاخه درخت توت و جلبک	هیدرولیز اسیدی از منابع بسیاری قطر ۵-۷۰ نانومتر و طول ۱۰۰-۲۵۰ نانومتر
BNC	سلولز میکروبی بیوسلولز	قندها و الکل‌های با وزن ملکولی پایین	سنتز باکتریایی قطر ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر با انواع شبکه‌های نانوالیاف

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری انواع مختلف نانوسلولزها در شکل ۱-۶ نمایش داده شده است [۱۸].

<sup>۱</sup> Avicel





شکل ۱-۶: تصاویر TEM (a) MFC، (b) NCC و (c) BNC [۱۸]

#### ۱-۴-۲-۱ سیکلودکسترین‌ها

سیکلودکسترین‌ها الیگوساکاریدهای با وزن ملکولی پایین، حاوی واحدهای D-گلوکوپیرانوزی با اتصال - $\alpha$ -(۴،۱)-گلوکوزیدی می‌باشند که از هیدرولیز آنزیمی نشاسته حاصل می‌شوند [۱۹]. انواع مختلف سیکلودکسترین‌ها را با حروف یونانی  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  نشان می‌دهند که هر کدام به ترتیب دارای ۶، ۷ و ۸ واحد گلوکوپیرانوزی در ساختار خود می‌باشند. گاهی اوقات  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  سیکلودکسترین را به ترتیب سیکلوهگزآمیلاز، سیکلوهپتآمیلاز و سیکلوآکتآمیلاز می‌نامند [۲۰]. به‌طور کلی سیکلودکسترین‌ها به-وسیله‌ی اداره غذا و دارو<sup>۱</sup> به عنوان مواد امن<sup>۲</sup> لیست شده‌اند. مطالعات سمیت نشان داده است که سیکلودکسترین‌ها به علت فقدان جذب در دستگاه گوارش، به صورت خوراکی غیر سمی هستند [۲۱].

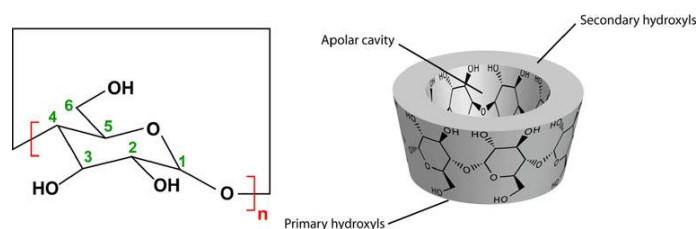
#### ساختار فضایی و خواص فیزیکی سیکلودکسترین‌ها

سیکلودکسترین‌ها شکلی دونات-مانند داشته و همه واحدهای گلوکزی آن‌ها در ساختار فضایی صندلی قرار گرفته‌اند. این ساختار باعث ترتیب خاص گروه‌های عاملی سیکلودکسترین و در نتیجه ویژگی‌های جالب آن‌ها می‌شود. تصور می‌شود سیکلودکسترین‌ها به علت قرار گرفتن گروه‌های هیدروکسیل زیاد در ملکول‌های گلوکز باید کاملاً قطبی باشند ولی با توجه به ساختار فضایی خاصی که اختیار می‌کنند ویژگی‌های منحصر به فردی دارند. گروه‌های هیدروکسیل نوع دوم اتم‌های C<sub>2</sub> و C<sub>3</sub> واحدهای گلوکزی روی دهانه عریض‌تر مخروط قرار گرفته‌اند؛ در حالی که گروه‌های هیدروکسیل نوع اول اتم C<sub>6</sub> روی

<sup>1</sup> Food and drug administration (FDA)

<sup>2</sup> Generally Recognized as Safe (GRAS)

بخش مخالف مخروط ناقص با دهانه باریک‌تر قرار دارند. داخل مخروط ناقص حلقه‌ای از گروه C<sub>1</sub>، حلقه‌ای از اکسیژن‌های گلوکوزیدی و حلقه دیگری از گروه‌های C-H قرار دارد، بنابراین داخل مخروط سیکلودکستریین نسبتاً غیرقطبی است. این‌ها باعث می‌شود ملکولی داشته باشیم که بیرون آن آب‌دوست است و می‌تواند در آب حل شود و حفره‌ای ناقطبی دارد که ماتریسی نسبتاً آب‌گریز به وجود می‌آورد. به همین دلیل سیکلودکستریین‌ها برای ایجاد کمپلکس میزبان-مهمان با گستره وسیعی از ترکیبات جامد، مایع و گاز به کار می‌روند (شکل ۷-۱) [۲۰].



شکل ۷-۱: ساختار سیکلودکستریین [۲۲]

مقایسه‌ای از خصوصیات  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  سیکلودکستریین‌ها در جدول ۲-۱ ارائه شده است.

جدول ۲-۱: مقایسه خصوصیات سیکلودکستریین‌ها [۲۳]

خاصیت	$\alpha$ -سیکلودکستریین	$\beta$ -سیکلودکستریین	$\gamma$ -سیکلودکستریین
تعداد گروه‌های گلیکوپیرانوز	۶	۷	۸
فرمول ملکولی	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> O <sub>30</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>70</sub> O <sub>35</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>80</sub> O <sub>40</sub>
وزن ملکولی (g mol <sup>-1</sup> )	۹۷۳	۱۱۳۵	۱۲۹۷
حلالیت در آب (g L <sup>-1</sup> )	۱۴/۵	۱۸/۵	۲۳/۲
قطر حفره (nm)	۰/۴۹	۰/۶۲	۰/۷۹
ارتفاع مخروط (nm)	۰/۷۹	۰/۷۹	۰/۷۹

### خواص شیمیایی سیکلودکستریین‌ها

در ترکیب سیکلودکستریین، هر حلقه گلوکوپیرانوز شامل گروه‌های هیدروکسیل نوع دوم در موقعیت‌های کربن ۲، ۳ و گروه هیدروکسیل نوع اول در کربن موقعیت ۶ است. از ۳ گروه هیدروکسیل، آن‌هایی که در موقعیت ۶ قرار گرفته‌اند دارای خاصیت هسته‌دوستی بیشتر، آن‌هایی که در موقعیت ۲ قرار گرفته‌اند دارای خاصیت هسته‌دوستی ضعیف‌تر و آن‌هایی که در موقعیت ۳ قرار گرفته‌اند دسترس‌ناپذیرترند.

بنابراین تحت شرایط معمولی، از آن جایی که گروه‌های هیدروکسیل نوع اول نوکلئوفیل‌تر از هیدروکسیل نوع دوم هستند، راحت‌تر عامل‌دار می‌شوند. معرف‌های دارای خاصیت الکترون‌دوستی ضعیف با گروه هیدروکسیل موقعیت ۶ وارد واکنش می‌شوند. معرف‌های واکنش‌پذیرتر نه تنها با گروه هیدروکسیل نوع اول بلکه با گروه هیدروکسیل نوع دوم نیز وارد واکنش خواهند شد؛ بنابراین تبدیل انتخابی یکی از انواع گروه‌های هیدروکسیل به مشتق مورد نظر کار بسیار مشکلی است. ملکول سیکلودکسترین در حالت طبیعی دارای ساختار سخت و محکمی است چون میان گروه‌های هیدروکسیل در موقعیت‌های ۲ و ۳، کمربندی از پیوندهای هیدروژنی بین ملکولی شکل می‌گیرد. گروه‌های عاملی این ترکیب به خاطر نوع ساختار، شکل و اندازه‌ای که دارند به راحتی وارد واکنش نشده و بازده عامل‌دار شدن گروه‌های هیدروکسیل پائین است. اصلاح انتخابی سیکلودکسترین‌ها به ۳ روش مختلف انجام پذیر است:

- روش هوشمندانه<sup>۱</sup>: با کوتاه‌ترین روش به محصول دلخواه می‌رسند.
- روش طولانی<sup>۲</sup>: با استفاده از روش‌های محافظت و محافظت‌زدایی، گروهی که دارای واکنش-پذیری کمتری است را عامل‌دار می‌کنند.
- روش چکشی<sup>۳</sup> یا سریع: در این روش بدون هیچ کنترلی واکنش انجام شده و مخلوطی از محصولات به‌دست می‌آیند. در نهایت با استفاده از روش کروماتوگرافی محصول مورد نظر به سختی جدا می‌شود [۲۴].

### کمپلکس‌های میزبان-مهمان سیکلودکسترین‌ها

قابل توجه‌ترین ویژگی سیکلودکسترین‌ها توانایی آن‌ها در تشکیل دادن کمپلکس‌های میزبان-مهمان با گستره وسیعی از ترکیبات جامد، مایع و گاز است (شکل ۱-۸). در این کمپلکس‌ها ملکول مهمان درون حفره سیکلودکسترین میزبان نگه داشته یا گنجانده می‌شود. تشکیل کمپلکس به خاطر اندازه مناسب

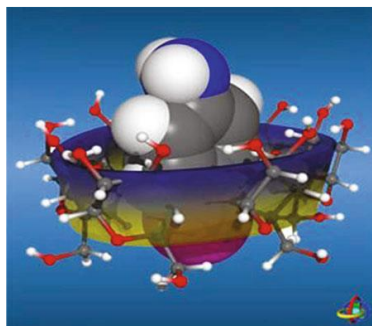
---

<sup>1</sup> Clever method

<sup>2</sup> Long method

<sup>3</sup> Sledgehammer method

ابعاد حفره میزبان و ملکول مهمان است. حفره نسبتاً آب‌گریز ملکول‌های سیکلودکستری‌ن، میکرو محیطی را پدید می‌آورد که عمدتاً ملکول‌های غیر قطبی با اندازه مناسب می‌توانند وارد آن شده و ایجاد کمپلکس کنند. در حین تشکیل کمپلکس میزبان-مهمان هیچ پیوند کووالانسی شکسته یا تشکیل نمی‌شود [۲۵].



شکل ۱-۸: کمپلکس میزبان-مهمان [۲۳]

### کاربردهای کمپلکس‌های میزبان-مهمان سیکلودکستری‌ن‌ها

از آنجایی که هر ملکول مهمان به تنهایی به‌وسیله‌ی سیکلودکستری‌ن‌ها (یا مشتقات آن) احاطه شده است، این ملکول از نقطه نظر میکروسکوپی، میکرو کپسوله شده است. این امر باعث تغییرات مفیدی در خواص فیزیکی و شیمیایی ملکول مهمان می‌شود که عبارتند از:

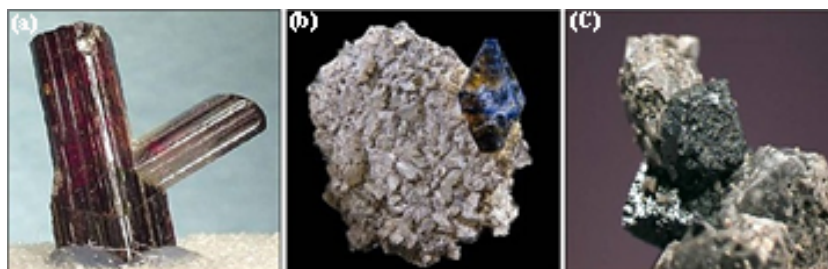
- بهبود فعالیت کاتالیزوری ملکول‌های مهمان سیکلودکستری‌ن
- محافظت مواد از تخریب ناشی از میکروارگانیسم‌ها
- پایدارسازی مواد حساس به نور یا اکسیژن
- بهبود فعالیت شیمیایی ملکول مهمان
- ثبات بخشیدن به مواد بسیار فرار
- بهبود حلالیت مواد

این ویژگی‌های سیکلودکستری‌ن‌ها آن‌ها را برای کاربرد در شیمی آلی، پلیمر و تجزیه، همچنین در کشاورزی، داروسازی، صنایع غذایی و بهداشتی مناسب می‌سازد. امروزه بیشترین کاربرد سیکلودکستری‌ن‌ها در زمینه حفاظت از محیط زیست است. سیکلودکستری‌ن‌ها به واسطه مزیت‌هایی که

دارند، برای اصلاح آب، خاک و هوا مورد استفاده قرار می‌گیرند. این روزها عملکرد انسان و روش مدرن زندگی او باعث افزایش آلودگی محیط زیست شده است. بنابراین توسعه تکنیک‌های اصلاح ابتکاری و نو برای حذف آلودگی‌ها، به عنوان یک اولویت مهم زیستی محسوب می‌شوند. در راستای رسیدن به این هدف، شیمی درشت‌ملکول‌ها با به کار بردن سیکلودکسترین‌ها در ساختار بیونانوکامپوزیت‌ها راه حلی برای این مشکل فراهم کرده است [۲۲].

### ۱-۴-۲ تقویت کننده<sup>۱</sup> یا پرکننده

از جمله مواد معدنی که در ساخت بیونانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند می‌توان اکسیدهای فلزی از جمله دی‌اکسید تیتانیوم [۲۶]، دی‌اکسید سیلیسیم [۲۷]، اکسیدهای آهن [۲۸] و ... را نام برد. در میان اکسیدهای فلزی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم یا تیتانا به واسطه خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوبی که دارند در سال‌های اخیر مورد مطالعه و کاربرد زیادی قرار گرفته است. این ترکیب دارای مزیت‌هایی از جمله غیرسمی بودن، قیمت نسبتاً پایین، پایداری، فراهمی آسان، مساحت سطح بالا، تمایل خوب برای جذب یون‌های فلزی، خواص ضد میکروبی و فعالیت فوتو کاتالیزوری است [۲۹]. نانوذرات دی-اکسید تیتانیوم به سه شکل بلوری آناتاز<sup>۲</sup>، روتایل<sup>۳</sup> و بروکیت<sup>۴</sup> یافت می‌شوند (شکل ۱-۹) که در میان آن‌ها تنها آناتاز و روتایل فعالیت کاتالیزوری نوری دارند. آناتاز نسبت به روتایل فعالیت کاتالیزوری نوری بیشتری نشان می‌دهد و بنابراین کاربرد بیشتری نیز دارد [۳۰].



شکل ۱-۹: ساختارهای بلوری دی‌اکسید تیتانیوم شامل (a) روتایل، (b) آناتاز و (c) بروکیت

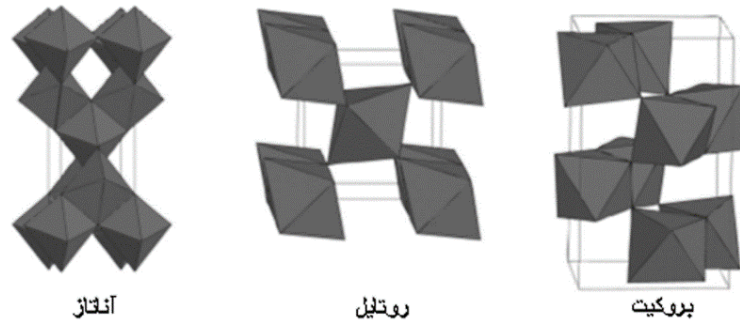
<sup>1</sup> Densifier

<sup>2</sup> Anatase

<sup>3</sup> Rutile

<sup>4</sup> Brookite

ساختار بلوری اکسیدهای تیتانیوم شامل زنجیره‌های هشت وجهی  $TiO_6$  است که در آن‌ها نحوه استقرار هر هشت وجهی و الگوی مجموع زنجیره‌های هشت وجهی با یکدیگر متفاوت است (شکل ۱-۱۰) [۳۱].



شکل ۱-۱۰: مدل‌های ساختاری فازهای مختلف دی‌اکسید تیتانیوم [۳۲]

طول پیوند Ti-Ti در ساختار آناتاز بزرگ‌تر از روتیل بوده در حالی که طول پیوند Ti-O کوتاه‌تر است. این تفاوت‌های ساختاری موجب دانسیته جرمی متفاوتی خواهد شد، به طوری که آناتاز نسبت به روتیل ۹٪ دانسیته کمتری دارد. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ابعاد زیر ۳ تا ۴ نانومتر بی شکل هستند اما در ابعاد ۱۵ تا ۲۰ نانومتر دارای ساختار آناتاز می‌باشند. دی‌اکسید تیتانیوم با نانو ساختار آناتاز به وسیله‌ی تکنیک‌های مختلف از جمله سل-ژل، میکرو امولسیون و ... به صورت پودری، بلوری و لایه نازک تهیه می‌شود [۳۲].

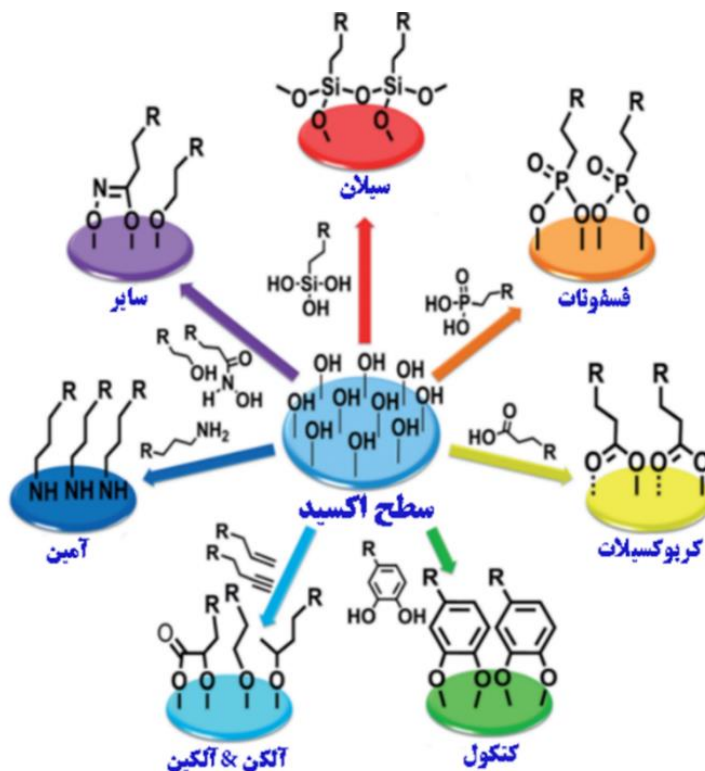
#### ۱-۲-۴-۱ راه‌های ورود نانوذرات به درون ساختار کامپوزیت

از نقطه نظر شیمیایی در بین مسیرهای گوناگون ورود نانوذرات اکسید فلزی در ماتریس کامپوزیت بسته به نوع برهم‌کنش بین دو فاز ترکیب شونده آلی و معدنی، مکانیسم‌ها را می‌توان به دو دسته که شامل الف) کامپوزیت‌هایی که دو جزء آلی و معدنی آن از طریق پیوند شیمیایی (کووالانسی یا یونی) [۳۳]، ب) کامپوزیت‌هایی که دو جزء آلی و معدنی از طریق برهم‌کنش‌های فیزیکی (غیر شیمیایی) [۳۴]، [۳۵]، [۳۶] مانند نیروهای واندروالسی، پیوند هیدروژنی و نیروهای دو قطبی-دوقطبی باهم پیوند برقرار کرده‌اند، تفکیک کرد. از آنجایی که نانوذرات دارای نسبت سطح به حجم بسیار بالایی هستند، تجمع کرده و منجر به جدایی دو فاز آلی و معدنی می‌شوند [۳۷]. بنابراین جهت پراکنده کردن نانوذرات از

پیش ساخته شده در بافت ماتریس کامپوزیت از اصلاح شیمیایی<sup>۱</sup> سطح نانوذرات برای تغییر دادن ماهیت آب دوستی<sup>۲</sup> به آب گریزی<sup>۳</sup> آن‌ها بهره گرفته شده است [۳۸].

#### ۱-۴-۲-۲ اصلاح سطح نانوذرات

بعد از تولید و خالص سازی نانوذرات، برای پراکندگی بهتر آن‌ها در ماتریس کامپوزیت از اصلاح کننده‌های سطحی مناسب استفاده می‌کنند. این فرآیند میانی باعث آماده سازی این مواد در کاربردهای متفاوت می‌شود (طرح ۱-۱) [۳۹]. یکی از راه‌های اصلاح سطح، اتصال تک‌لایه‌ها روی سطح است. برای ایجاد اتصال کووالانسی تک‌لایه‌های آلی روی سطح اکسیدها می‌توان از سیلان‌ها، فسفونات‌ها، کربوکسیلات‌ها، کتکول‌ها، آلکن/آلکین‌ها، آمین‌ها و ... استفاده نمود. اصلاح‌سازی با آلکوکسی سیلان‌ها یکی از متداول‌ترین روش‌های استفاده شده برای ایجاد تک‌لایه آلی روی سطح اکسیدها می‌باشد.



طرح ۱-۱: روش‌های مختلف اصلاح سطح نانوذرات [۳۹]

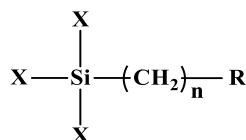
<sup>1</sup> Chemical modification

<sup>2</sup> Hydrophilic

<sup>3</sup> Hydrophobic

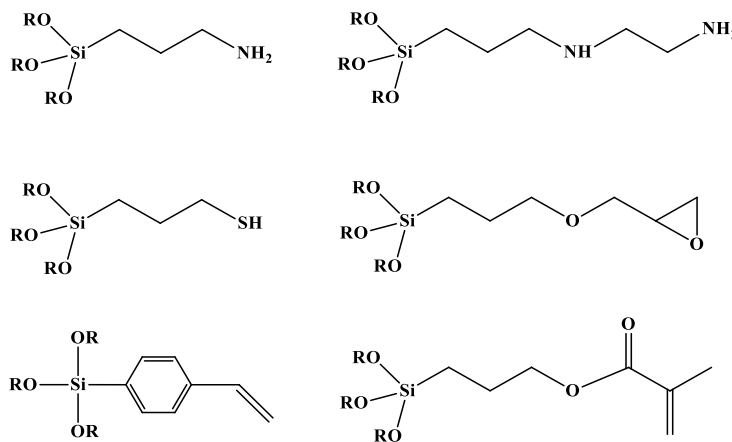
### ۳-۲-۴-۱ معرفی‌های اصلاح‌کننده نانوذرات

آلکوکسی سیلان‌های آلی<sup>۱</sup> به عنوان یکی از ترکیبات اصلاح‌کننده سطح نانوذرات هستند که فرمول کلی آن‌ها در شکل ۱-۱۱ نشان داده شده و دارای دو دسته از گروه‌های عاملی می‌باشند.



شکل ۱-۱۱: ساختار ترکیبات سیلان‌دار [۳۹]

در این ساختارها X، گروه هیدرولیز شونده مانند متوکسی یا اتوکسی است که با گروه‌های هیدروکسیل سطحی نانوذرات در مجاورت آب واکنش داده و پیوندهای Si-O-Si ایجاد می‌کند. گروه R نیز، شامل گروه‌های آمینی، وینیلی، اپوکسی و ... هستند که با گروه‌های آلی می‌توانند برهم‌کنش داشته باشند [۴۰]. ساختار چند نوع از معرفی‌های اصلاح‌کننده در شکل ۱-۱۲ نشان داده شده است.



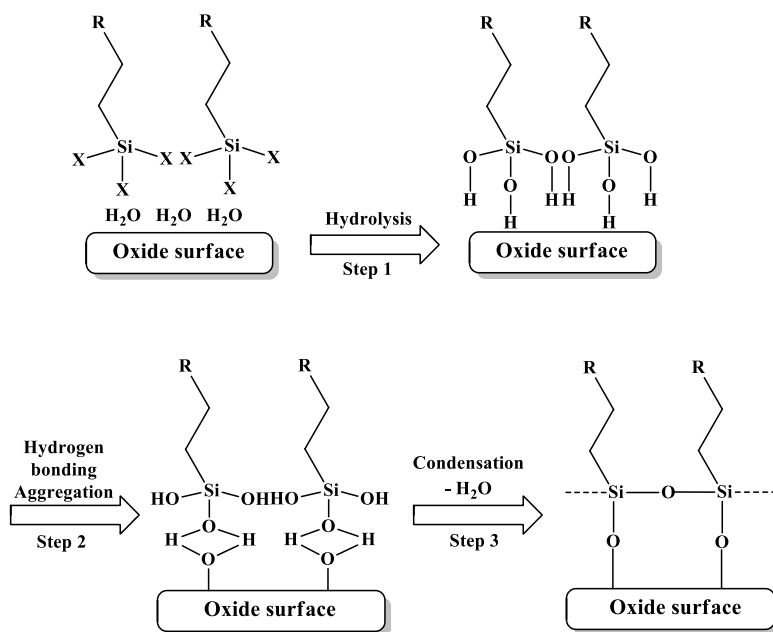
R: CH<sub>3</sub>- or CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-

شکل ۱-۱۲: ساختار معرفی‌های اصلاح‌کننده سیلان [۴۱]

محبوبیت پوشش‌های آلی سیلان‌دار به‌طور اساسی به خاطر ایجاد یک پل مؤثر بین گونه‌های آلی و معدنی است [۴۲]. مکانیسم قرار گرفتن پوشش سیلانی روی سطح اکسید فلزات در طرح ۱-۲ نشان داده شده است.

<sup>1</sup> Organo alkoxy silane





طرح ۱-۲: مکانیسم سه مرحله‌ای برای تشکیل پوشش تک‌لایه سیلان روی سطح نانوذرات [۳۹]

نانوذرات معدنی به عنوان پرکننده فعال برای پلیمرها بسیار مورد توجه هستند. خواص مکانیکی از جمله خواص سایشی و مقاومت حرارتی کامپوزیت‌ها در مجاورت نانوذرات، به دلیل مساحت سطح ویژه نانوذرات، حتی در مقادیر کم تقویت کننده، بهبود قابل توجهی می‌یابد [۴۱]. آب گریز بودن ماتریس، توزیع همگن نانوذرات اکسیدی نظیر سیلیکا یا تیتانا در ماتریس پلیمری را سخت می‌کند. اصلاح سطح نانوذرات با معرف‌های آلی سیلان‌دار به راحتی این مشکل را مرتفع می‌سازد. از جمله این معرف‌ها، ترکیبات آلی آلکوکسی سیلان هستند که بخش وسیعی از مطالعات را به خود اختصاص داده‌اند. گاما-گلیسیدوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان [۴۳]، گاما-آمینو پروپیل تری‌اتوکسی سیلان (KH۵۵۰) [۴۴] و گاما-متاکریلوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان (KH۵۷۰) [۴۵] مهم‌ترین معرف‌های اصلاح کننده‌ای هستند که برای اصلاح سطح نانوذرات به کار می‌روند. نقش این معرف‌های سیلانی، تغییر ماهیت سطح نانوذرات و استفاده آن به عنوان عامل اتصال دهنده با ماتریس پلیمری است. از نظر ماهیت آب‌دوستی، ماتریس پلیمر و نانوذرات معدنی با هم متفاوت هستند. پلیمرها اکثراً چربی دوست و نانوذرات آب‌دوست هستند. با توجه به تمایل نانوذرات به مجتمع شدن به دلیل افزایش انرژی سطح آن‌ها، برای جلوگیری از تجمع نانوذرات و پراکندگی همگن آن‌ها در ماتریس پلیمری، سطح آن‌ها باید اصلاح شود.

### ۱-۴-۳ واکنش کلیک<sup>۱</sup>

شیمی کلیک در طی چند سال اخیر یک روش عمومی و مشهور برای طراحی ساختارهای ملکولی متنوع و سنتز مواد به حساب می‌آید. واکنش کلیک روشی بسیار قدرتمند و راهی نوین و کارآمد در شیمی، علم مواد و دانش پلیمر است [۴۶]. شیمی کلیک برای اولین بار در دویست و هفدهمین نشست سالیانه انجمن شیمی آمریکا در سال ۱۹۹۹ توسط شارپلس<sup>۲</sup> مطرح شد و بعد از آن در سال ۲۰۰۱، کلب<sup>۳</sup>، فین<sup>۴</sup> و شارپلس یک مفهوم سبز و کاربردی از واکنش کلیک با قابلیت اتصال دو بخش ملکولی با یکدیگر تحت شرایط ملایم، گزینشی بودن، بازده بالا، مقاوم به آب و بدون محصول جانبی را ارائه کردند [۴۷]. پرکاربردترین واکنش کلیکی که در بر دارنده چنین خصوصیتی است، واکنش حلقه‌افزایی آلکین/آزید کاتالیز شده با مس (I) می‌باشد [۴۸]. در سال ۲۰۰۲، گروه‌های تحقیقاتی فوکین<sup>۵</sup> و شارپلس [۴۹] همزمان و مستقل از گروه ملدال<sup>۶</sup> واکنش حلقه‌افزایی آلکین-آزید کاتالیز شده با مس (I)  $(CuAAC)$ <sup>۷</sup> را گزارش کردند [۵۰]. در قرن بیستم با مطالعاتی که هویزگن<sup>۸</sup> در زمینه واکنش‌های حلقه‌افزایی ۳،۱-دو قطبی آلکین-آزید بدون کاتالیزور انجام داد، این دسته از واکنش‌ها به واکنش هویزگن معروف شدند، اگرچه این واکنش اولین بار توسط مایکل<sup>۹</sup> در سال ۱۸۹۳ گزارش شده بود [۵۱]. واکنش هویزگن مخلوطی از محصولات دو استخلافی ۴،۱- و ۵،۱-تری‌آزول راتولید می‌کرد؛ در حالی که واکنش  $CuAAC$  آلکین‌های انتهایی به‌طور کاملاً گزینشی تری‌آزول‌های ۴،۱-دو استخلافی را تولید می‌کرد. بنابراین واکنش  $CuAAC$  به عنوان واکنش کلیک بسیار مورد توجه قرار گرفت [۵۲]. از دلایل موفقیت این روش می‌توان به راحتی کار، زمان کم واکنش، در دسترس بودن منابع کاتالیزوری مختلف مس (I)، کاتالیزور ساده و ارزان، مکان‌گزینی بالا، شرایط ملایم واکنش، خلوص بالا و تک

<sup>1</sup> Click reaction

<sup>2</sup> Sharpless

<sup>3</sup> Kolb

<sup>4</sup> Finn

<sup>5</sup> Fokin

<sup>6</sup> Meldal

<sup>7</sup> Copper catalyzed alkyne azide cycloaddition

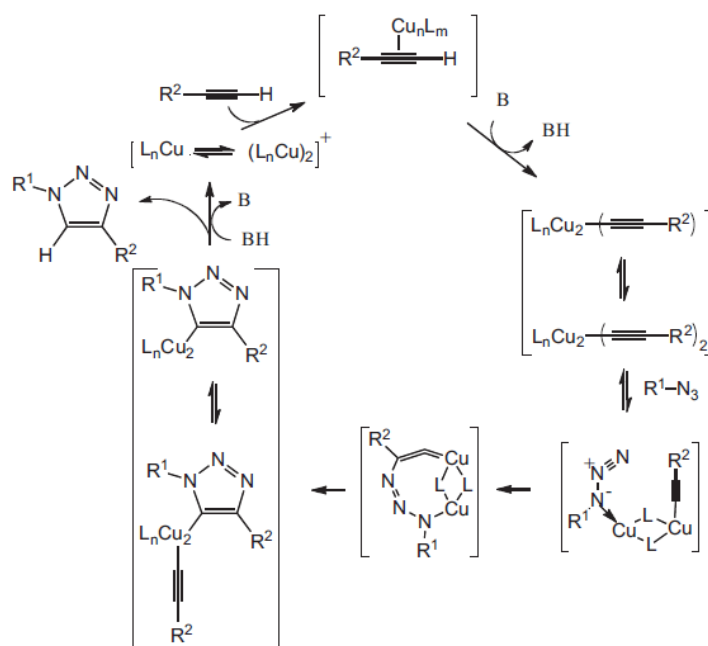
<sup>8</sup> Huisgen

<sup>9</sup> Michael

محصول بودن واکنش اشاره کرد. در واکنش کاتالیز شده با مس (I)، بر سد انرژی فعال سازی بالای این واکنش در حالت بدون کاتالیزور غلبه شده و واکنش به سرعت انجام می شود [۵۳]. کاتالیزور فوکین-شارپلس<sup>۱</sup>، سولفات مس به همراه سدیم آسکوربات به عنوان کاهنده در محیط آبی، بهترین و پرکاربردترین سیستم کاتالیزوری است که در واکنش کلیک مورد استفاده قرار می گیرد. چون ترکیبات مس (I) تمایل زیادی به اکسید شدن در مجاورت اکسیژن هوا دارند لذا کاهش مس (II) در حضور یک کاهنده و تولید مس (I) درون ظرف واکنش یکی از بهترین و ساده ترین روش های مورد استفاده در واکنش کلیک می باشد [۵۲].

#### ۱-۳-۴-۱ مکانیسم واکنش حلقه افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس (CuAAC)

همان گونه که در طرح ۱-۳ آورده شده است، ابتدا فلز مس با گروه استیلنی کئوردینه می شود سپس گروه آزید جانشین لیگاند شده و به مس متصل می شود. در مرحله بعد یک حلقه ۶ عضوی حاوی فلز مس تشکیل می گردد. کوچک شدن حلقه به مشتق مس-تری آزولیل انجام شده و با پروتون دار شدن، محصول تری آزول تشکیل شده و چرخه کاتالیزوری کامل می شود [۵۴].



طرح ۱-۳: مکانیسم واکنش حلقه افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس [۵۲]

<sup>1</sup> Fokin-Sharpless

#### ۱-۴-۳ کاربرد ترکیبات حاوی حلقه‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول

حلقه‌ی ۳،۲،۱-تری‌آزول به‌دست آمده از واکنش کلید با هترواتم‌های نیتروژن در پژوهش‌های مختلف علوم شیمی، زیستی، پزشکی و غیره کاربردهای فراوانی داشته و مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. حلقه‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول از پایداری حرارتی بالا و نیز مقاومت شیمیایی خوبی برخوردار بوده و در عین حال دارای خواص زیستی متعددی از جمله خواص ضد باکتریایی [۵۵، ۵۶] و ضد سرطانی [۵۷، ۵۸] می‌باشد. این حلقه با داشتن سه اتم نیتروژن مجاور باعث برهم‌کنش‌های قطبی شده و خاصیت جذب یون در کامپوزیت‌ها را بهبود می‌بخشد. تثبیت نانوذرات اصلاح شده بر روی سطوح ماتریس‌های با گروه‌های عاملی زیاد به‌وسیله‌ی واکنش کلید منجر به ساخت مواد نانوکامپوزیتی با خواص متعددی خواهد شد که خواص آن‌ها مربوط به اثرات هم‌افزایی اجزاء تشکیل دهنده آن می‌باشد.

#### ۱-۵ آلاینده‌های شیمیایی

وجود آلاینده‌های شیمیایی مانند فلزات سنگین، آنیون‌ها، کاتیون‌ها و سایر آلاینده‌ها در آب‌های سطحی و زیر زمینی سبب ناسالم شدن آب شده و غلظت زیاد آن‌ها در آب آشامیدنی حیات انسان را در معرض خطر قرار می‌دهد. فلزات سنگین ماده اصلی تشکیل دهنده پوسته زمین هستند و دارای وزن اتمی بین ۶۳ تا ۲۰۰ بوده و گرانش مخصوص آن‌ها بیشتر از ۰/۵ می‌باشد. با توسعه شتابزده صنایع در زمینه آبکاری فلزات، حفاری معادن، صنایع سم و کودسازی، دباغی، باتری‌ها، صنایع کاغذ، آفت کش‌ها و غیره بخصوص در کشورهای در حال توسعه پساب‌های فلزات سنگین به صورت مستقیم یا غیر مستقیم وارد محیط زیست می‌شوند. آلودگی آب با ترکیبات سمی مانند یون‌های فلزات سنگین و آنیون‌ها یک مشکل زیست محیطی و عمومی به‌شمار می‌رود. فلزات سنگین همواره اثرات مخرب و جبران ناپذیری را بر محیط زیست انسان‌ها، گیاهان و جانوران وارد می‌سازند. بر خلاف آلوده کننده‌های آلی، فلزات سنگین زیست تخریب پذیر نبوده و در اندام‌های زنده تجمع می‌یابند [۵۹]. مکانیسم اثر سمیت فلزات سنگین ناشی از تمایل شدید کاتیون‌های این فلزات به گوگرد است که باعث مختل شدن فعالیت آنزیم‌های

حیاتی در موجودات زنده می‌شود [۶۰]. بسیاری از این فلزات به عنوان یون‌های سمی یا سرطان‌زا شناخته شده‌اند. از فلزات سنگین سمی متداول در محیط زیست می‌توان جیوه، کادمیم، سرب و روی را نام برد.

بر اساس اطلاعات سازمان بهداشت جهانی<sup>۱</sup> سطح مجاز یون فلزات سنگین روی، کادمیم، سرب و جیوه در آب‌های آشامیدنی به ترتیب مقادیر ۰/۰۱، ۰/۰۰۳، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۶ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد [۶۱]. تماس با یون‌های فلزی سنگین باعث بی‌نظمی‌های اساسی در سلامت انسان خواهد شد.

جیوه یکی از سمی‌ترین و خطرناک‌ترین فلزات برای سلامتی انسان محسوب می‌شود. زیان وارده بر بدن از طریق جیوه معمولاً پایدار و دائمی است. این فلز می‌تواند به سیستم اعصاب مرکزی صدمه وارد نموده و غلظت زیاد آن، اختلال ریوی، اختلال در عملکرد کلیه، درد قفسه سینه و تنگی نفس را ایجاد می‌کند [۶۲].

سرب یکی از مهم‌ترین عناصر سنگین و سمی است که از طریق خوردن آب و غذا و از راه تنفس وارد بدن می‌شود. آلودگی با سرب باعث جلوگیری از سنتز هموگلوبین، آسیب به عملکرد کلیه‌ها، سیستم باروری، مفاصل، سیستم قلبی-عروقی، آسیب حاد و مزمن به سیستم اعصاب مرکزی و سیستم اعصاب پیرامونی می‌شود. در اطفال سمیت سرب باعث رشد ضعیف سلول‌های خاکستری مغز و در نتیجه بهره هوشی کم می‌شود. سمیت حاد و مزمن سرب باعث بروز بیماری‌های روانی می‌گردد [۶۳].

کادمیم بیشتر از طریق کاربرد کود، آفت کش‌ها و باکتری کش‌ها وارد محیط زیست و عمدتاً زمین می‌شود و از طریق زنجیره غذایی وارد بدن انسان می‌گردد. افزایش غلظت کادمیم در بدن انسان سبب عوارضی مانند شکستگی استخوان، عقیم شدن و نازایی، آسیب سیستم اعصاب مرکزی و ناهنجاری‌های روانی می‌شود [۶۴].

روی یکی از عناصر کمیاب است که برای سلامتی انسان ضروری بوده و برای عملکرد بیولوژیکی و فرآیندهای زیست‌شیمیایی در بافت زنده اهمیت دارد. با این حال مقدار زیاد آن می‌تواند منجر به

<sup>۱</sup> World Health Organization (WHO)

مشکلاتی چون ناراحتی معده، تهوع، کم خونی، ریزش مو و مشکلات پوستی شود [۶۵].

فلوراید به عنوان یک آنیون با قابلیت ایجاد سمیت از جمله آنیون‌های مهم در ارتباط با بهداشت عمومی می‌باشد. حضور آنیون فلوراید در آب‌های آشامیدنی بر حسب میزان غلظت آن می‌تواند برای سلامتی انسان مفید یا مضر باشد [۶۶]. حداکثر غلظت مجاز آنیون فلوراید در آب آشامیدنی مطابق با استاندارد سازمان بهداشت جهانی ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. آنیون فلوراید در غلظت‌های ۰/۵ تا ۱ میلی‌گرم بر لیتر برای رشد و نگهداری دندان‌ها و استخوان‌ها ضروری است اما مقادیر زیاد (بالتر از ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر) باعث فلوروزیس<sup>۱</sup> استخوانی و دندانی و در موارد شدیدتر منجر به ناراحتی‌های کلیوی و عصبی می‌شود [۶۷]. فلوراید و ترکیبات آن به شکل گسترده‌ای در صنایع ساخت نیمه رساناها، سرامیک، شیشه، آجر، آهک، لاستیک و کود مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶۸].

با توجه به سخت‌تر شدن بیش از پیش قوانین زیست محیطی، امروزه فلزات سنگین جزو اولویت‌های آلوده‌کننده محیط زیست به‌شمار می‌آیند که آن‌ها را به جدی‌ترین مشکل محیط زیست تبدیل کرده است. بنابراین فلزات سنگین سمی و آنیون فلوراید در غلظت‌های بالا باید از پساب‌ها زدوده شوند تا انسان‌ها و محیط زیست محفوظ بمانند. روش‌های متعددی از جمله رسوب‌دهی شیمیایی<sup>۲</sup>، تبادل یون<sup>۳</sup>، جذب<sup>۴</sup>، تصفیه غشایی<sup>۵</sup> و ... برای حذف فلزات سنگین از محلول آبی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶۹]. حذف فلوراید نیز شامل روش‌هایی از جمله رسوب‌دهی، تقطیر، تبادل یون، اسمز معکوس<sup>۶</sup>، الکترودیالیز<sup>۷</sup> و جذب می‌باشند [۷۰]. هر یک از این روش‌ها دارای محاسن و معایبی می‌باشد که در این میان، روش جذب به عنوان روش مؤثرتر و اقتصادی‌تر برای تصفیه پساب‌های آلوده به فلزات سنگین و آنیون‌ها تلقی می‌شود. روش جذب دارای تنوع در طراحی و عملیات می‌باشد. به‌علاوه از آن‌جایی که جذب گاهی برگشت‌پذیر است جاذب می‌تواند با استفاده از روش‌های واجذب مناسب دوباره احیاء شده

---

<sup>1</sup> Fluorosis

<sup>2</sup> Chemical sedimentation

<sup>3</sup> Ion exchange

<sup>4</sup> Adsorption

<sup>5</sup> Membrane filtration

<sup>6</sup> Reverse osmosis

<sup>7</sup> Electrodialysis

و مورد استفاده مجدد قرار گیرد [۷۱].

## ۱-۶ بررسی جذب و عوامل مؤثر بر آن

واژه جذب به تجمع ماده در حد فاصل بین دو فاز مایع-جامد اشاره می‌کند که در آن، به ماده‌ای که در مرز بین فازی تجمع می‌یابد ماده جذب شونده، و فاز جامدی که فرآیند جذب بر آن انجام می‌شود جاذب اطلاق می‌شود. فرآیند جذب به دو روش جذب شیمیایی<sup>۱</sup> و جذب فیزیکی<sup>۲</sup> صورت می‌گیرد. در جذب شیمیایی پیوندهای قوی شیمیایی بین ماده جذب شونده و سطح جاذب تشکیل می‌شود که عمدتاً با تبادل الکترون همراه است. نیروهای فیزیکی که عمدتاً جذب را کنترل می‌کنند شامل نیروهای واندروالس، پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی می‌باشند.

فرآیند جذب یون‌ها به‌وسیله‌ی جاذب از محلول آبی تحت تأثیر پارامترهایی از جمله pH محلول، جرم جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه یون و دما می‌باشد. بنابراین برای بهینه کردن فرآیند جذب، اثر فاکتورهای ذکر شده باید به دقت مورد بررسی قرار گیرد.

یکی از مهمترین عوامل تأثیرگذار بر میزان جذب در فرآیند تصفیه آب، pH محلول می‌باشد. از آنجایی که تغییرات pH منجر به تغییر درجه یونیزاسیون یون جذب شونده و تغییر در خواص سطح جاذب می‌شود، کارایی جذب به شدت به pH محلول وابسته است [۷۲]. در pH بالا، میزان بار مثبت در مرز محلول-جاذب کم شده و سطح جاذب دارای بار منفی می‌شود. در نتیجه میزان جذب یون‌های کاتیونی به‌وسیله‌ی جاذب افزایش می‌یابد و جذب آنیون فلوراید کم می‌شود. بر خلاف این وضعیت، در pH پایین، بار مثبت در لایه مرزی محلول افزایش یافته و سطح جاذب دارای بار مثبت می‌شود. بنابراین افزایش جذب آنیون فلوراید و کاهش جذب کاتیون‌های فلزی مشاهده می‌شود.

مقدار جاذب پارامتر مهمی برای تعیین ظرفیت جذب می‌باشد. به‌طور کلی درصد جذب یون‌ها با افزایش مقدار جاذب بیشتر می‌شود؛ زیرا تعداد مراکز فعال با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد. در

---

<sup>1</sup> Chemisorption

<sup>2</sup> Physisorption

واقع در بررسی این پارامتر، هدف، حداقل مقدار جاذب برای انجام فرآیند جذب است تا از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد. میزان جذب یون، به شدت وابسته به غلظت اولیه یون می‌باشد و اثر آن به مقدار سطح فعال جاذب در دسترس وابسته است. به‌طور کلی درصد جذب یون‌ها با افزایش غلظت اولیه یون کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل اشباع شدن مراکز فعال جذب بر سطح جاذب باشد. از طرف دیگر افزایش غلظت اولیه یون باعث افزایش ظرفیت جذب جاذب می‌شود که می‌تواند به دلیل وجود محرک انتقال جرم در غلظت‌های اولیه بالای یون صورت گیرد.

دما یکی دیگر از پارامترهای تأثیرگذار بر فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی جذب است؛ زیرا دما ظرفیت جذب جاذب را تغییر می‌دهد. اگر میزان جذب با افزایش دما افزایش یابد، آنگاه جذب یک فرآیند گرماگیر است که این افزایش جذب می‌تواند به دلیل افزایش تحرک یون‌ها و افزایش در تعداد مراکز فعال جذب در اثر بالا رفتن دما باشد. از طرف دیگر چنانچه با افزایش دما کاهش جذب مشاهده شود، فرآیند جذب گرماده است که در این صورت با افزایش دما نیروهای اتصال دهنده بین ماده جذب شونده و جاذب کاهش یافته و در نتیجه میزان جذب کم می‌شود.

بررسی اثر زمان در فرآیند جذب از نظر استفاده سریع و کاربرد در صنایع از اهمیت بالایی برخوردار است. عوامل کلیدی در تعیین سرعت فرآیند جذب در غلظت اولیه جذب شونده و میزان جاذب ثابت، سرعت اختلاط، ساختار و مورفولوژی جاذب می‌باشد.

### ۱-۶-۱ بررسی مکانیسم جذب

بررسی مکانیسم جذب از طریق مطالعه ایزوترم<sup>۱</sup>، سینتیک<sup>۲</sup> و ترمودینامیک<sup>۳</sup> جذب امکان‌پذیر است. فرآیند جذب سطحی به‌طور کلی در طی سه مرحله رخ می‌دهد. مرحله اول شامل انتقال جرم ماده جذب شونده از محلول به سطح خارجی جاذب می‌باشد. در مرحله دوم انتشار داخلی ماده جذب شونده

---

<sup>1</sup> Isotherm

<sup>2</sup> Kinetic

<sup>3</sup> Thermodynamic



به جایگاه‌های جذبی جاذب رخ داده و برهم‌کنش فیزیکی یا شیمیایی بین یون جذب شونده و جایگاه‌های جذبی فعال جاذب ایجاد می‌شود. مرحله سوم شامل نفوذ به حفرات داخلی جاذب می‌باشد [۷۳].

ایزوترم جذب رابطه‌ای ریاضی است که مقدار تعادلی ماده جذب شده به‌صورت شیمیایی یا فیزیکی بر روی سطح ماده جاذب را با تغییرات غلظت یون در دمای ثابت بیان می‌کند. در واقع ایزوترم جذب در فهم خصوصیات جذب و چگونگی برهم‌کنش جاذب و ماده جذب شونده نقش مهمی را ایفا می‌کند. از متداول‌ترین مدل‌های ارائه شده برای ایزوترم‌های جذب می‌توان به ایزوترم لانگمویر<sup>۱</sup>، فروندلیچ<sup>۲</sup>، تمکین<sup>۳</sup> و دوبینین-رادشکوویچ<sup>۴</sup> اشاره کرد [۷۴].

سینتیک جذب امکان بررسی میزان درصد جذب ماده جذب شونده به‌وسیله‌ی جاذب را بر حسب تابعی از زمان در غلظت ثابت فراهم می‌کند. با بررسی سینتیک جذب می‌توان مسیر انجام واکنش، مرحله تعیین‌کننده جذب و عوامل مؤثر بر سرعت جذب را مشخص نمود. سینتیک جذب یون به-وسیله‌ی جاذب با مدل‌های سینتیکی متعددی قابل بررسی است که از مهم‌ترین آن‌ها مدل شبه درجه اول<sup>۵</sup>، مدل شبه درجه دوم<sup>۶</sup>، الوویچ<sup>۷</sup> و نفوذ درون ذره‌ای<sup>۸</sup> می‌باشند [۷۵].

مطالعات ترمودینامیکی فرآیند جذب یون به‌وسیله‌ی جاذب به‌صورت بررسی تغییرات درصد جذب به‌عنوان تابعی از دما در غلظت و زمان ثابت می‌باشد. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی است که منعکس‌کننده امکان‌پذیری، خودبه‌خودی بودن، و گرماگیر یا گرمازا بودن فرایند جذب است [۷۶].

---

<sup>1</sup> Langmuir

<sup>2</sup> Freundlich

<sup>3</sup> Temkin

<sup>4</sup> Dubinin-Radushkevich

<sup>5</sup> Pseudo-first order

<sup>6</sup> Pseudo-second order

<sup>7</sup> Elovich

<sup>8</sup> Intraparticle diffusion

## ۷-۱ بررسی خواص ضد باکتریایی

باکتری‌ها یا تک‌زیان گروهی از موجودات تک سلولی میکروسکوپی هستند که پوشش بیرونی نسبتاً ضخیمی دارند. باکتری‌ها متنوع‌ترین و مهم‌ترین میکروارگانیسم‌ها هستند که تعداد کمی از آن‌ها در انسان، حیوانات و گیاهان بیماری‌زا می‌باشند. باکتری‌ها به علت داشتن دیواره سلولی، شکل مشخصی دارند و از این نظر به سه دسته زیر تقسیم می‌شوند: اسپیرال<sup>۱</sup> (مارپیچی شکل)، کوکسی<sup>۲</sup> (کروی شکلی) و باسیل<sup>۳</sup> (میله‌ای شکل). باکتری‌ها بر اساس رنگ‌آمیزی گرم<sup>۴</sup>، به دو دسته گرم مثبت و گرم منفی تقسیم می‌شوند. در این رنگ‌آمیزی باکتری گرم مثبت به رنگ بنفش و باکتری گرم منفی به رنگ قرمز درمی‌آید. این حالات رنگ‌پذیری مربوط به ویژگی‌های دیواره‌ای آن‌ها می‌باشد. طیف گسترده‌ای از باکتری‌ها در یک تعادل طبیعی با بدن و محیط زندگی انسان وجود دارند؛ اما رشد سریع و غیر قابل کنترل آن‌ها منجر به بیماری و حتی مرگ انسان می‌شود [۷۷]. افزایش آلودگی و عفونت‌های میکروبی به‌وسیله‌ی باکتری‌ها و ظهور باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک به یک مسئله مهم بهداشتی تبدیل شده است؛ بنابراین، مطالعات زیادی برای بهبود درمان‌های ضد باکتریایی فعلی گزارش شده است [۷۸]. بیش از ۷۰٪ از عفونت‌های باکتریایی به یک یا چند آنتی‌بیوتیک که معمولاً برای از بین بردن این عفونت استفاده می‌شود مقاوم هستند. به نظر می‌رسد توسعه عامل‌های ضد باکتریایی جدید و مؤثر بدون داشتن مشکل سمیت برای انسان از اهمیت بالایی برخوردار است. مواد هیبریدی آلی-معدنی به دلیل کارایی بهتر نسبت به هر یک از مواد اولیه آلی یا معدنی، عملکرد بهتری را در زمینه‌های مختلف نشان داده و یک زمینه بین رشته‌ای جذاب است که در آن فناوری نانو، علوم مواد و زیست‌شناسی با هم همراه شده‌اند. در میان هیبریدهای آلی-معدنی، بیونانوکامپوزیت‌ها زیست‌سازگار و زیست تخریب‌پذیر هستند؛ به همین دلیل این مواد زیستی قابل تجزیه می‌توانند توسط بدن به تدریج جذب و یا از بین بروند.

<sup>1</sup> Spiral

<sup>2</sup> Cocci

<sup>3</sup> Bacilli

<sup>4</sup> Gram

بنابراین می‌توان با انتخاب ماتریس و پرکننده مناسب، بیونانوکامپوزیت‌های با قابلیت ضد باکتریایی که فاقد سمیت برای انسان و محیط زیست باشند را طراحی نمود. در میان اکسیدهای فلزی که به عنوان پرکننده مورد استفاده قرار می‌گیرند، دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل ماهیت و اندازه، دارای خواص ضد باکتریایی می‌باشند. در سال‌های اخیر نانوکامپوزیت‌های ضد باکتریایی بر پایه  $TiO_2$  به طور فزاینده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۷۹]. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم می‌توانند حفراتی را در دیواره سلول باکتری ایجاد کرده و باعث نفوذپذیری آن گشته و در نهایت باعث متوقف شدن رشد و حتی مرگ سلول باکتری شوند [۸۰، ۸۱]. اما به دلیل اثرات ناشناخته مواد نانومقیاس بر سلامتی انسان به علت خواص وابسته به اندازه نگرانی‌هایی در رابطه با استفاده از آن‌ها وجود دارد. پیوند نانوذرات  $TiO_2$  با یک بستر پلیمری غیر سمی و تولید نانوکامپوزیت یکی از روش‌های غلبه بر مشکلات سمیت نانوذرات  $TiO_2$  می‌باشد. به عنوان مثال، رافائلوویچ<sup>۱</sup> و همکارانش گزارش کردند که نانوذرات  $TiO_2$ -پلیمر برای سلول‌های فیبروبلاستی بی‌ضرر هستند [۸۲]. حلقه‌های تری‌آزول، دارای فعالیت‌های بیولوژیکی متعدد از جمله اثرات ضد باکتریایی هستند [۸۳]. بنابراین واکنش کلیک یک واکنش شیمیایی موثر برای ایجاد اتصال شیمیایی نانو ذرات معدنی اصلاح شده با بسترهای پلیمری عامل‌دار به‌وسیله‌ی حلقه تری‌آزول برای سنتز نانوکامپوزیت‌های دارای خاصیت ضد باکتریایی محسوب می‌شود. از بسترهای مناسب برای تولید بیونانوکامپوزیت می‌توان به سلولز و سیکلودکسترین اشاره کرد. اگرچه ثابت شده است که میکرو کریستالین سلولز فاقد خاصیت ضد باکتریایی است، اما بتا-سیکلودکسترین توانایی محلول سازی، استخراج فسفولیپیدها از غشای سلولی و استخراج کلسترول از غشاء گلبول قرمز را دارا بوده و در پزشکی کاربرد دارد [۲۱، ۸۴]. همچنین بر اثر تحقیقات و توسعه درازمدت، اطلاعاتی درباره فعالیت ضد میکروبی سیکلودکسترین‌ها در برابر میکروارگانیسم بر اساس خواص ذکر شده نیز منتشر شده است. جادون<sup>۲</sup> و بار<sup>۳</sup> (۱۹۹۳) گزارش کردند که بتا-سیکلودکسترین دی‌متیل‌دار شده (Dimeb) مانع رشد باکتری

---

<sup>1</sup> Rafailovich

<sup>2</sup> Jadoun

<sup>3</sup> Bar

رودوکوکوس / ریتروپولیس<sup>۱</sup> می‌شود [۸۵]. گرینبرگ-افراس<sup>۲</sup> و همکارانش (۱۹۹۳) گزارش کردند که ترکیب هیدروکسی پروپیل بتا-سیکلودکسترین به خوبی Dimeb اثرات بازداری بر روی رشد باکتری‌های مایکوپلازما کاپریکولوم<sup>۳</sup> و اکول پلازما لیدلاوی<sup>۴</sup> نشان می‌دهد [۸۶]. دونوا<sup>۵</sup> و همکارانش (۲۰۰۷) ثابت کردند که متیل بتا-سیکلودکسترین رشد و ویژگی پوشش سلولی باکتری مایکوباکتریوم<sup>۶</sup> را تغییر می‌دهد [۸۷]. اخیراً ژانگ<sup>۷</sup> و همکارانش (۲۰۰۸) خواص ضد باکتریایی سیکلودکسترین‌ها را بر علیه باکتری باسیلوس<sup>۸</sup> مورد بررسی قرار دادند [۸۸]. بدین ترتیب بتا-سیکلودکسترین الیگومر مناسبی برای ایجاد بیونانو کامپوزیت‌های دارای خواص ضد باکتریایی می‌باشد. در سال‌های اخیر گزارشات مبنی بر خواص ضد باکتریایی بیونانو کامپوزیت‌های سلولز دی‌اکسید تیتانیوم [۸۹] و نانوکامپوزیت بتا-سیکلودکسترین حاوی حلقه‌های سه‌تایی نیتروژن دار تری‌آزینیل [۹۰] گزارش شده است.

## ۸-۱ بررسی خواص ضد سرطانی

سرطان (چَنگَر) نامی است که به مجموعه بیماری‌هایی اطلاق می‌شود که از تکثیر مهرانشده سلول‌ها پدید می‌آیند. سلول‌های سرطانی از سازوکارهای عادی تقسیم و رشد سلول‌ها جدا می‌افتند. علت دقیق این پدیده نامشخص است ولی احتمال دارد عوامل ژنتیکی یا مواردی که موجب اختلال در فعالیت سلول‌ها می‌شوند در هسته سلول اشکال وارد کنند. از جمله این موارد می‌توان از مواد رادیو اکتیو، مواد شیمیایی و سمی یا تابش بیش از حد پرتوهایمانند نور آفتاب نام برد. بنابر گزارش سازمان بهداشت جهانی بعد از بیماری‌های قلبی عروقی، سرطان دومین عامل مرگ و میر در جهان محسوب می‌شود. در بین انواع مختلف سرطان‌ها، بدخیمی‌های پستان شایع‌ترین سرطان در بین زنان در سراسر جهان است.

<sup>1</sup> Rhodococcus erythropolis

<sup>2</sup> Greenberg-Ofrath

<sup>3</sup> Mycoplasma capricolum

<sup>4</sup> Acholeplasma laidlawii

<sup>5</sup> Donova

<sup>6</sup> Mycobacterium

<sup>7</sup> Zhang

<sup>8</sup> Bacillus

سرطان دهانه رحم دومین سرطان شایع دستگاه تناسلی زنان است که حدود ۶ درصد کل سرطان زنان را تشکیل می‌دهد. با توجه به تأثیرات عواقب بیماری بر سلامت دراز مدت افراد، توجه زیادی به پیشگیری و درمان سرطان‌ها صورت گرفته است. برای درمان سرطان‌های متعددی از جمله شیمی درمانی، پرتودرمانی، جراحی، هورمون درمانی و یا ترکیبی از این روش‌ها استفاده می‌شود [۹۱]. با وجودی که شیمی درمانی خصوصاً در سرطان‌های متاستاز دهنده یک روش موثر درمانی محسوب می‌شود، اما مقاومت ذاتی و اکتسابی در برابر داروهای شیمیایی مانع بزرگی در استفاده از این داروها می‌باشد [۹۲]. بنابراین نیاز به داروهای جدید و مؤثرتر همواره وجود داشته و محققان در سراسر جهان تلاش گسترده‌ای را در جهت شناسایی ترکیبات جدید طبیعی یا سنتزی با خواص ضد سرطانی معطوف داشته‌اند. سنتز ترکیبات جدید با قابلیت سازگاری زیستی با سلول‌های طبیعی و کاهش سلول‌های سرطانی از اهمیت بالایی برخوردار است. ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها، هتروسیکل‌های نیتروژن‌داری هستند که قادر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بوده و حلالیت و توانایی آن‌ها را برای تعامل با اهداف زیست‌ملکولی بهبود بخشیده [۹۳] و در عین حال نسبت به تجزیه متابولیک بسیار پایدار هستند. به دلیل فعالیت‌های بیولوژیکی متنوع ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها، این ترکیبات برای خواص درمانی وسیع از جمله خواص ضد سرطانی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹۴]. استفاده از حلقه‌های تری‌آزول در ساختار بیونانوکامپوزیت‌ها می‌تواند راهی هدفمند برای سنتز ترکیبات جدید دارای خواص ضد سرطانی با قابلیت زیست سازگاری باشد.

## ۹-۱ مروری بر کارهای انجام شده

در این قسمت به چند مورد از نانوکامپوزیت‌های سنتز شده با استفاده از بسترهای سلولزی، سیکلودکستین و پلیمرهای سنتزی در مجاورت پرکننده اکسید فلزی نظیر دی‌اکسید تیتانیوم، دی-اکسید سیلیسیم و اکسید آهن و همچنین حلقه‌های تری‌آزول با کارایی‌های مختلف اشاره می‌شود.

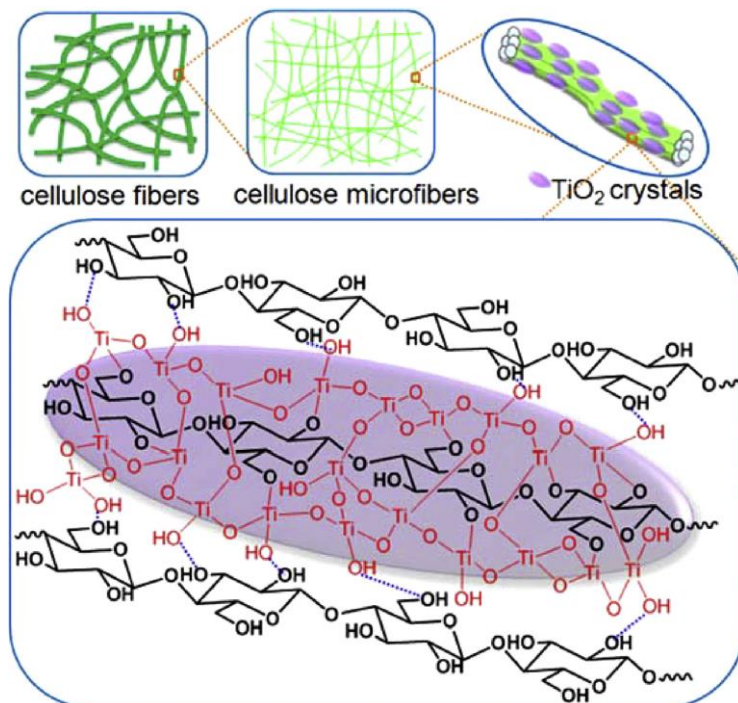
نانوکامپوزیت‌های سلولز-دی‌اکسید تیتانیوم توسط ژانگ<sup>۱</sup> و همکارانش [۹۵] و لی<sup>۲</sup> و همکارانش

---

<sup>1</sup> Zhang

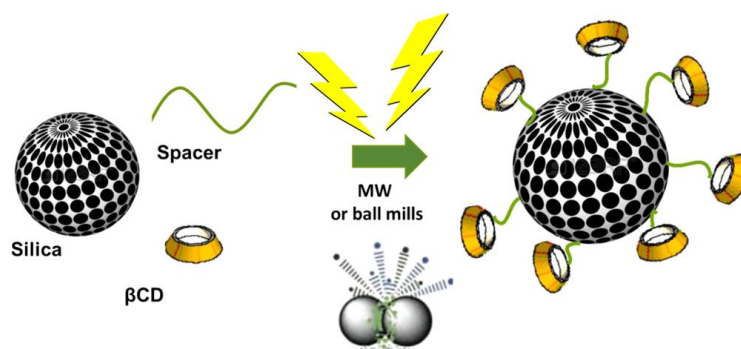
<sup>2</sup> Li

[۲۶] از طریق سنتز همزمان نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم روی بستر فیبرهای سلولزی سنتز شده (شکل ۱۳-۱) و برای حذف یون سرب از محلول آبی به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفته‌اند.



شکل ۱۳-۱: سنتز نانوکامپوزیت سلولز-دی‌اکسید تیتانیوم [۲۶]

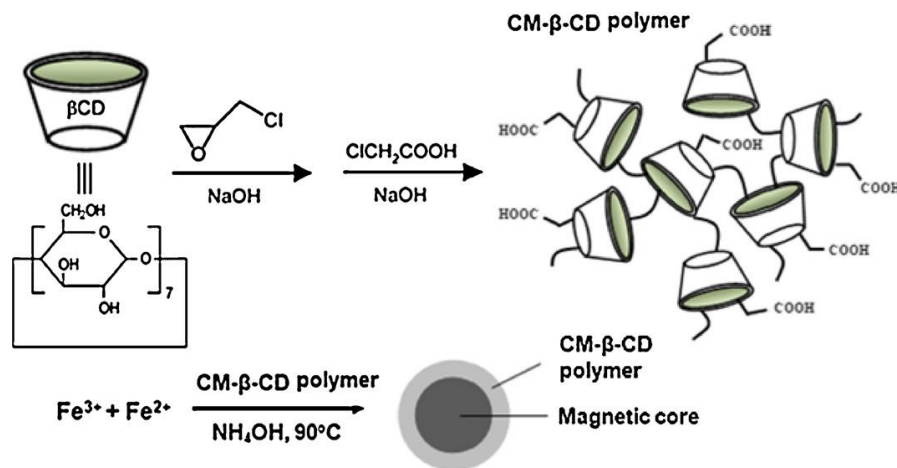
بتا-سیکلودکسترین متصل شده روی سطح نانوذرات دی‌اکسید سیلیسیوم از طریق واکنش کلیک با استفاده از تابش میکروویو یا آسیاب گلوله‌ای سنتز شده و به عنوان جاذب برای حذف فنل‌فتالین و متیل‌اورانژ مورد استفاده قرار گرفته است (شکل ۱۴-۱) [۲۷].



شکل ۱۴-۱: سنتز بتا-سیکلودکسترین متصل شده روی سطح نانوذرات دی‌اکسید سیلیسیوم [۲۷]

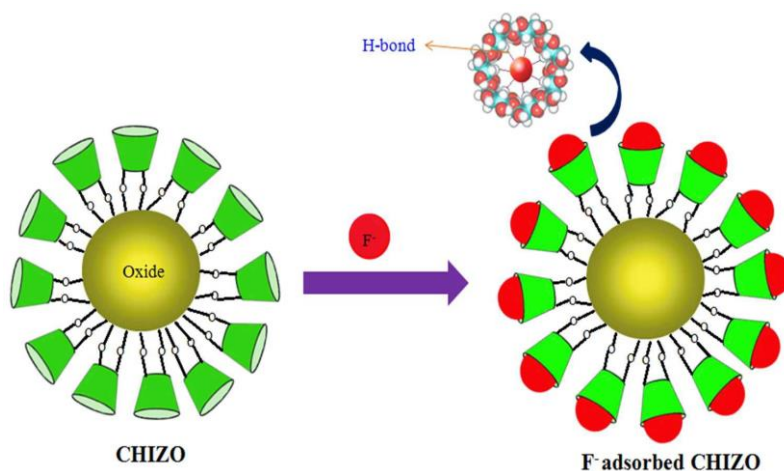
نانوکامپوزیت کربوکسی متیل-β-سیکلودکسترین پلیمر اصلاح شده با نانوذرات اکسید آهن (CM-

$\beta$ -CD Poly/MNPs) توسط بادردوزا<sup>۱</sup> و همکارانش سنتز شده (طرح ۱-۴) و به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل فراوان در ساختار نانوکامپوزیت به عنوان جاذب برای حذف یون‌های فلزی از محلول آبی به کار گرفته شد [۹۶].



طرح ۱-۴: سنتز کربوکسی‌متیل- $\beta$ -سیکلودکسترین پلیمر اصلاح شده با نانوذرات اکسید آهن [۹۶]

نانوکامپوزیت بتا-سیکلودکسترین/اکسید هیبریدی آهن-زیرکونیوم توسط ساها<sup>۲</sup> و همکارانش سنتز شد و به عنوان جاذب برای حذف آنیون فلوراید از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفته است (شکل ۱-۱۵). تشکیل کمپلکس میزبان-مهمان در حفره سیکلودکسترین موجود در ساختار نانوکامپوزیت نقش اصلی در جذب یون فلوراید از محلول آبی ایفا کرده است [۹۷].

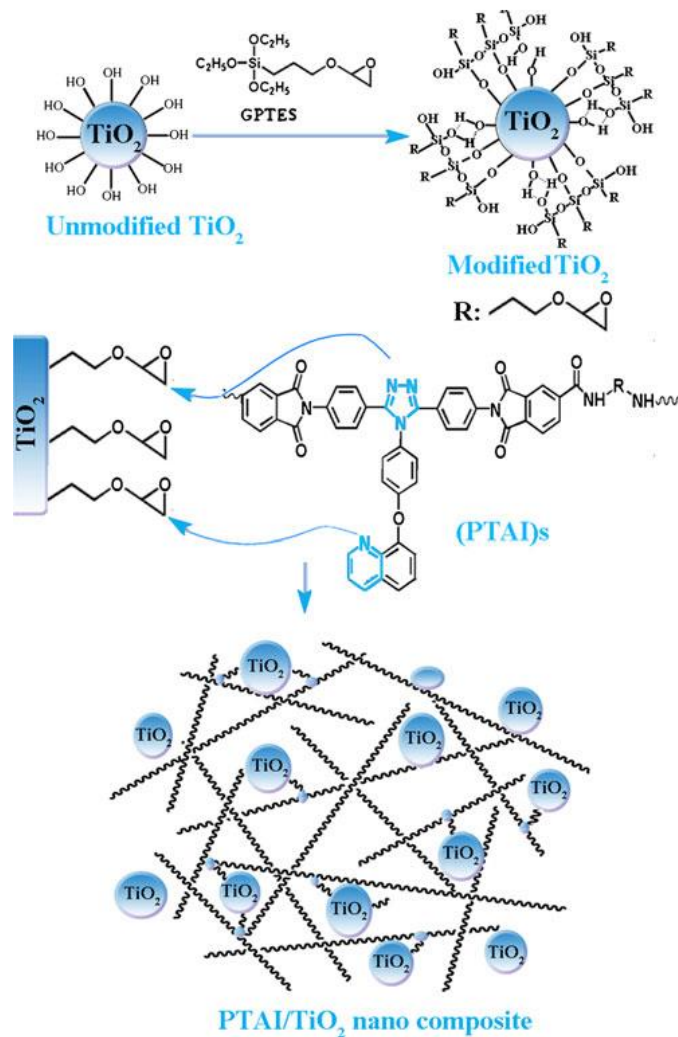


شکل ۱-۱۵: نانوکامپوزیت بتا-سیکلودکسترین/اکسید هیبریدی آهن-زیرکونیوم [۹۷]

<sup>1</sup> Badruddoza

<sup>2</sup> Saha

نانوکامپوزیت‌های پلی(تری‌آزول-آمید-ایمید)ها با دی‌اکسید تیتانیوم عامل‌دار شده با حلقه اپوکسید توسط قائمی و همکارانش سنتز شده (طرح ۵-۱) و این نانوکامپوزیت‌ها به واسطه وجود هترواتم‌های نیتروژن و اکسیژن، حلقه‌های تری‌آزول و بخش دی‌اکسید تیتانیوم جاذب‌های مناسبی برای حذف یون فلزی محسوب می‌شوند [۴۳].



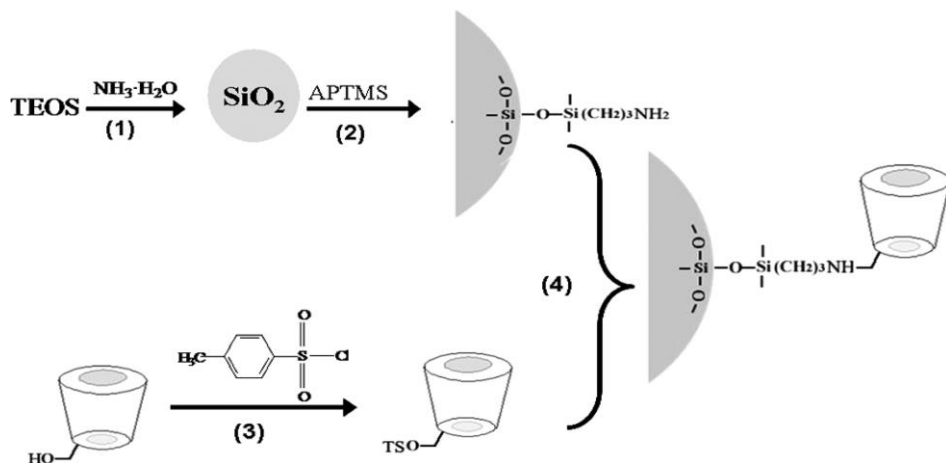
طرح ۵-۱: نانوکامپوزیت پلی(تری‌آزول-آمید-ایمید)/دی‌اکسید تیتانیوم [۴۳]

کامپوزیت سیکلودکسترین/دی‌اکسید سیلیسیم توسط دیاو<sup>۱</sup> و همکارانش به روش نشان داده شده در طرح ۶-۱ سنتز شد و از آن به عنوان جاذب برای جذب رنگ‌های آزو از جمله سرخ‌کنگو<sup>۲</sup> استفاده شد [۳۳].

<sup>1</sup> Diao

<sup>2</sup> Congo red

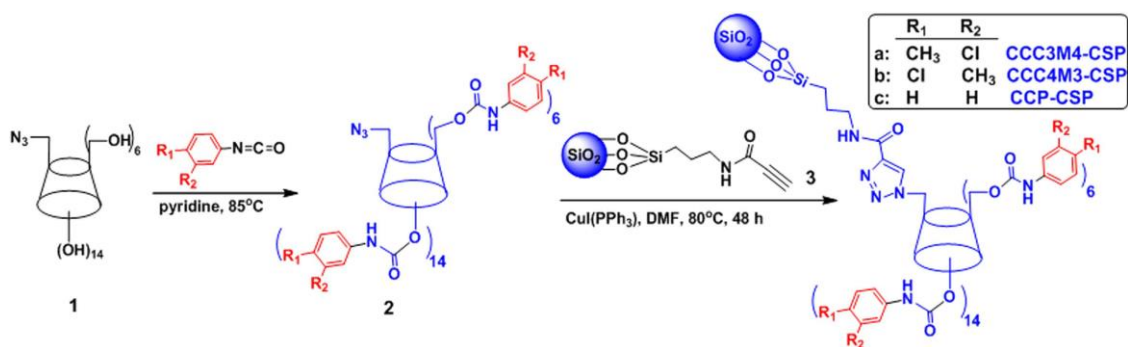




طرح ۱-۶: سنتز کامپوزیت سیکلودکسترین/دی اکسید سیلیسیم [۳۳]

هیبریدهای سلولز-دی اکسید تیتانیوم با خواص ضد باکتریایی توسط ما<sup>۱</sup> و همکارانش (۲۰۱۳) [۹۸] و خان<sup>۲</sup> و همکارانش (۲۰۱۵) [۹۹] سنتز شدند که خواص ضد باکتریایی هیبرید سنتزی گروه ما مربوط به نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و خواص ضد باکتریایی گروه خان مربوط به سلولز باکتریایی و دی اکسید تیتانیوم می باشد.

تنگ<sup>۳</sup> و همکارانش کامپوزیت سیکلودکسترین/دی اکسید سیلیسیم را از طریق واکنش کلیک سنتز کرده (طرح ۱-۷) و از آن به عنوان فاز ثابت کایرال برای جداسازی انانتیومری استفاده کردند [۱۰۰].



طرح ۱-۷: کامپوزیت سیکلودکسترین/دی اکسید تیتانیوم به عنوان فاز ثابت کایرال [۱۰۰]

<sup>1</sup> Ma

<sup>2</sup> Khan

<sup>3</sup> Tang

## ۱-۱۰ هدف تحقیق

هدف این پروژه سنتز بیونانوکامپوزیت‌های جدید با قابلیت حذف یون، خواص ضد باکتریایی و ضد سرطانی با استفاده از بیوپلیمر میکروکریستالین سلولز و الیگومر سیکلودکسترین به عنوان ماتریس و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان پرکننده یا تقویت کننده به کمک واکنش کلیک می‌باشد. در اینجا منظور از واکنش کلیک، تشکیل حلقه‌های تری‌آزولی از واکنش آزید و استیلن انتهایی در مجاورت کاتالیزور فوکین-شارپلس می‌باشد. ماتریس پلیمری و الیگومری، بستر مناسبی برای توزیع نانوذرات روی سطح را فراهم کرده و از طرفی به واسطه دارا بودن گروه‌های عاملی هیدروکسیل فراوان قابلیت عامل‌دار شدن با گروه‌های خاص برای دنبال کردن اهداف خاص سنتزی را فراهم خواهند کرد. بیوپلیمر سلولز و الیگومر بتا-سیکلودکسترین با قابلیت زیست سازگاری و عدم سمیت برای محیط زیست و بدن انسان می‌توانند کاندیداهای مناسبی برای سنتز بیونانوکامپوزیت‌هایی با خواص بیولوژیک باشند. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با دارا بودن خواص منحصر به فرد علاوه بر تقویت کردن فاز ماتریس، نقش مهمی در حذف یون و خواص بیولوژیک ایفا می‌کنند. اصلاح کردن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با اصلاح کننده سیلانی باعث توزیع یکنواخت نانوذرات روی سطح ماتریس شده که منجر به بهبود حذف یون خواهد شد؛ در عین حال امکان برقراری اتصال شیمیایی با ماتریس را فراهم کرده و نانوکامپوزیت پایداری را فراهم می‌کند. بهره‌گیری از واکنش کلیک برای ایجاد اتصال بین نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده و ماتریس عامل‌دار شده، علاوه بر بهبود خواص حرارتی به دلیل مقاوم بودن این حلقه در مقابل عوامل اکسنده، کاهنده و هیدرولیز کننده باعث ایجاد خواص ضد باکتریایی و ضد سرطانی خواهد شد. بیونانوکامپوزیت‌های تهیه شده با طراحی خاص به واسطه مساحت سطح بالا، گروه‌های عاملی فراوان نظیر هیدروکسیل و آمین، و هترواتم‌های نیتروژن حلقه تری‌آزول با قابلیت کیلیت کردن و قابلیت تشکیل کمپلکس میزبان-مهمان در بیونانوکامپوزیت سیکلودکسترین، می‌توانند به عنوان جاذب مؤثر برای حذف یون‌های فلزی و آنیون فلوراید از محلول آبی به کار گرفته شوند.

فصل دوم

نتیجہ و بحث

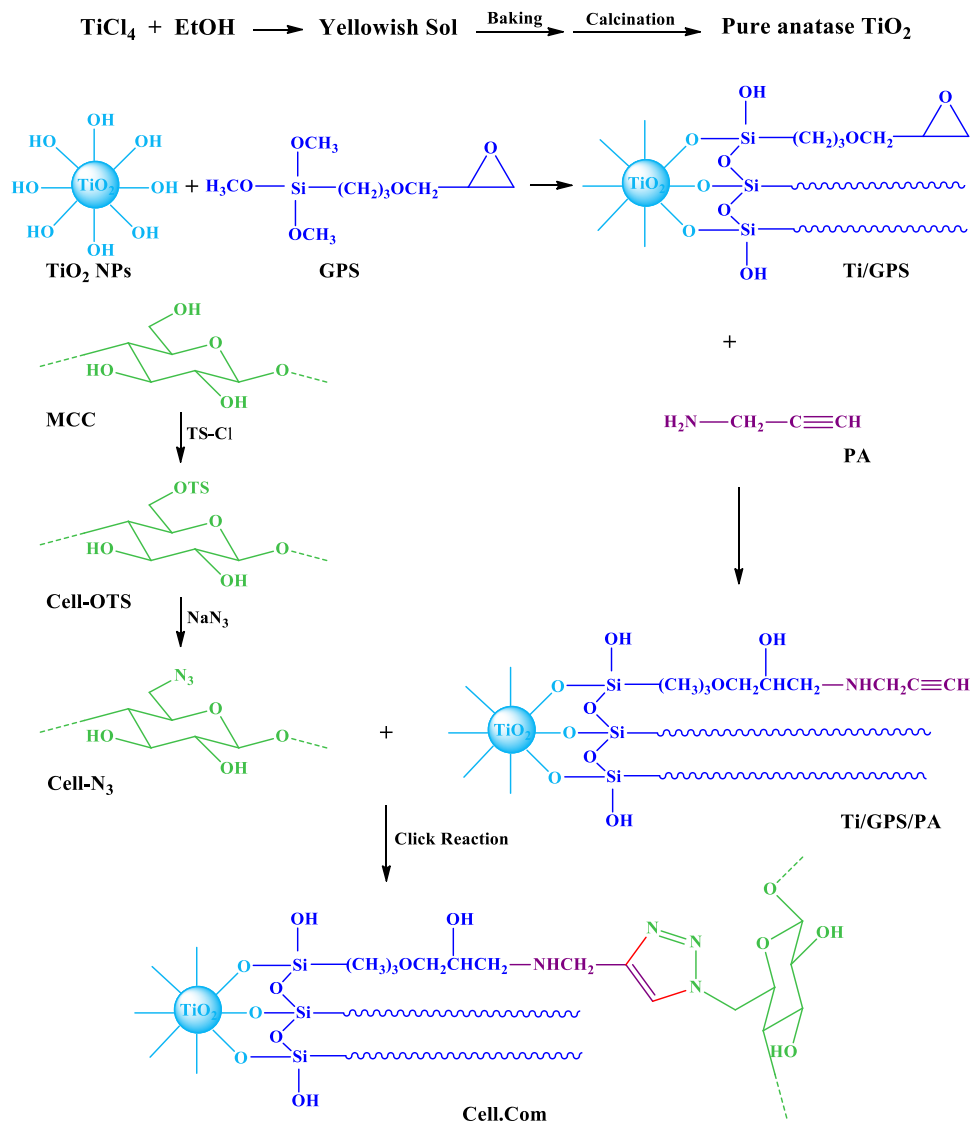
## ۲ نتایج و بحث

در سال‌های اخیر فناوری نانو به یکی از مهمترین زمینه‌های تحقیقات در فناوری‌های نوین بدل شده است. سنتز نانوکامپوزیت‌ها از موضوعات مورد علاقه دانشمندان محسوب می‌شود؛ زیرا نانوکامپوزیت‌ها به دلیل اثرات هم‌افزایی اجزاء تشکیل دهنده می‌توانند چندین خاصیت را به صورت یک‌جا دارا باشند. یکی از کاربردهای مفید نانوکامپوزیت‌ها استفاده از آن‌ها به عنوان جاذب در حذف ترکیبات سمی مانند یون‌ها از محلول‌های آبی و پسماندها می‌باشد. با توجه به این‌که آلودگی آب با یون‌ها یک مشکل زیست محیطی و عمومی به‌شمار می‌رود، گستره عظیمی از پلیمرهای طبیعی و سنتزی در ساخت نانوکامپوزیت‌ها به کار گرفته شده‌اند. در میان این ترکیبات، الیگومرها و بیوپلیمرها از جمله سیکلودکستین و سلولز به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و خواص سودمند بیولوژیکی مثل زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و عدم سمیت، مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته‌اند. هدف این طرح، سنتز بیونانوکامپوزیت‌های جدید بر پایه ماتریس الیگومر و یا بیوپلیمری است که به واسطه دارا بودن گروه‌های عاملی فراوان روی سطح آن‌ها می‌توان مشتقات مختلفی از آن‌ها را سنتز کرد. در ساخت این بیونانوکامپوزیت‌ها از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان تقویت‌کننده استفاده شد. سطح این نانوذرات به‌وسیله‌ی عامل جفت‌کننده سیلانی اصلاح شد تا توزیع و اتصال آن‌ها بر روی سطح ماتریس به خوبی انجام شود؛ سپس با استفاده از واکنش حلقه‌افزایی کلیک، این دو بخش ماتریس و پرکننده به هم متصل شدند. این بیونانوکامپوزیت‌ها قابلیت حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی حاوی یون‌ها را دارا می‌باشند. نانوکامپوزیت‌های سنتزی علاوه بر این‌که به عنوان جاذب برای حذف یون‌ها از محلول آبی به کار می‌روند، دارای خواص بیولوژیکی از جمله خواص ضد باکتریایی و ضد سرطانی نیز می‌باشند.

### ۲ الف سنتز و شناسایی سلولز نانوکامپوزیت

سلولز نانوکامپوزیت (Cell.Com) از واکنش نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم حاوی گروه آلکین انتهایی (Ti/GPS/PA) با سلولز آزید (Cell-N<sub>3</sub>) از طریق واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس

واکنش کلیک) سنتز شد [۱۰۱]. سلولز آزید از آزیددار کردن سلولز توسیلات (Cell-OTS) و سلولز توسیلات نیز از توسیلات کردن میکروکریستالین سلولز (MCC) به دست آمد. Ti/GPS/PA از واکنش دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با اپوکسی سیلان (Ti/GPS) و پروپارژیل آمین حاصل شد. Ti/GPS از واکنش نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub> NPs) و ۳-گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPS) سنتز شد. روش سنتز Cell.Com در طرح ۱-۲ نشان داده شده است.



طرح ۱-۲: روش تهیه سلولز نانوکامپوزیت

ساختار Cell.Com به وسیلهی آنالیزهای FTIR، XRD، FESEM، TGA، BET، EDX و ICP-OES شناسایی شد. توانایی Cell.Com به عنوان جاذب برای حذف یونهای فلزی سنگین روی، کادمیم،

سرب و جیوه از محلول‌های آبی با روش ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. خواص ضد باکتریایی Cell.Com بر علیه باکتری‌های گرم مثبت (استافیلوکوکوس اورئوس و باسیلوس سوبتیلیس) و گرم منفی (شرشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا) با استفاده از تکنیک انتشار قرص مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین اثر سمیت Cell.Com بر روی سلول‌های سالم فیروبلاست و سلول‌های سرطانی [Hela] دهانه رحم، MCF-7 (سینه) و Saos (استخوان) به روش MTT ارزیابی شد.

## الف-۱ تعیین درجه جایگزینی<sup>۱</sup>

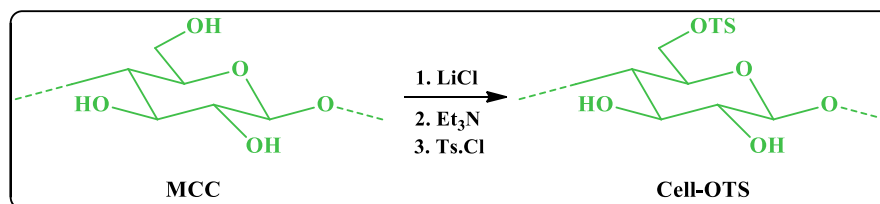
در طی فرآیند توسیل‌دار کردن میکروکریستالین سلولز با پاراتولوئن سولفونیل کلراید (طرح ۲-۲)، درجه جایگزینی یا درجه استخلاف‌دار شدن گروه‌های هیدروکسیل با گروه توسیلات از روی درصد گوگرد (S) به دست آمده از آنالیز EDX به طور تقریبی بر اساس معادله (۱) محاسبه می‌شود [۱۰۲].

$$DS_s = \frac{M_{AGU} (\%S)}{M_s (\%100) - M_{OTS} (\%S)} \quad (1)$$

MAGU: جرم ملکولی واحد گلوکز

Ms: جرم اتمی گوگرد

MOTS: جرم ملکولی گروه توسیل



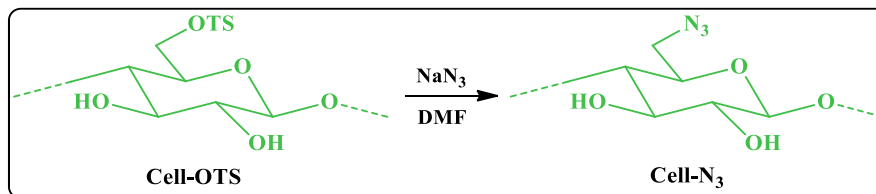
طرح ۲-۲: فرآیند توسیل‌دار کردن میکروکریستالین سلولز

DS<sub>s</sub> سلولز توسیلات از روی درصد گوگرد (% ۱۰/۱۹)، مقدار ۱/۰۲ محاسبه شد. انحلال‌پذیری

سلولز توسیلات در حلال دی‌متیل‌فرمامید تأیید کننده  $DS_s > 1$  می‌باشد [۱۰۲]. در طی فرآیند آزددار

<sup>۱</sup> Degree of substitution (DS)

کردن سلولز توسیلات (طرح ۲-۳)، در ترکیب سلولز آزید،  $DS_s$  از روی درصد گوگرد (۳/۱۲) ۰/۱۸ به دست آمد و درجه جایگزینی گروه آزید ( $DS_N$ ) در ساختار سلولز آزید ۰/۸۴ محاسبه شد که از اختلاف  $DS_s$  قبل و بعد از جانشینی با سدیم آزید به دست آمد.



طرح ۲-۳: فرآیند آزیددار کردن سلولز توسیلات

از آن جایی که میزان واکنش پذیری گروه‌های هیدروکسیل سلولز با یکدیگر متفاوت بوده و دارای ترتیب  $C-6 > C-2 > C-3$  می‌باشند، بدین ترتیب گروه‌های هیدروکسیل نوع اول که بر روی  $C_6$  قرار گرفته‌اند، سریع‌تر وارد واکنش جایگزینی با گروه‌های توسیلات می‌شوند. اگر  $DS_s > 1$  باشد احتمال عامل دار شدن گروه‌های هیدروکسیل نوع دوم نیز فراهم می‌شود [۱۰۳]. در فرآیند آزیددار کردن سلولز توسیلات با  $DS_s > 1$ ، هسته‌دوست آزید به دلیل ازدحام فضایی اطراف  $C_2$  و  $C_3$  به‌طور انتخابی با گروه توسیلات  $C_6$  وارد واکنش می‌شود [۱۰۲].

## الف-۲ تجزیه و تحلیل طیف‌های مادون قرمز

شکل ۱-۲ طیف FTIR ترکیبات  $TiO_2$ ،  $Ti/GPS$ ،  $Ti/GPS/PA$ ،  $MCC$ ،  $Cell-OTS$ ،  $Cell-N_3$  و  $Cell.Com$  را نشان می‌دهد.

### الف-۲-۱ تفسیر طیف مادون قرمز $TiO_2$ NPs

طیف FTIR نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در شکل (a) ۱-۲ یک پیک پهن و قوی را در ناحیه  $cm^{-1}$  ۴۰۰-۷۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی  $Ti-O$  و  $Ti-O-Ti$  نشان می‌دهد. ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل در ناحیه  $cm^{-1}$  ۳۲۰۰-۳۵۰۰ مشاهده می‌شود. پیک جذبی در  $cm^{-1}$  ۱۶۲۵ مربوط به

ارتعاش خمشی گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد [۱۰۴].

### الف-۲-۲ تفسیر طیف مادون قرمز Ti/GPS

طیف این ترکیب در شکل (b) ۱-۲، پیک مشخصه جذبی Si-O-C در  $1450 \text{ Cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد. ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن Si-O-Si در  $800 \text{ Cm}^{-1}$  و  $1110 \text{ Cm}^{-1}$  دیده می‌شوند. پیک‌های جذبی در ناحیه  $1250-1260 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-O در حلقه اپوکسی می‌باشند. ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن C-H گروه متیلنی در  $2850 \text{ Cm}^{-1}$  و  $2925 \text{ Cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند که می‌تواند تأییدی بر اتصال موفقیت آمیز GPS با  $\text{TiO}_2 \text{ NPs}$  باشد [۴۰].

### الف-۲-۳ تفسیر طیف مادون قرمز Ti/GPS/PA

همان‌طور که در شکل (c) ۱-۲ دیده می‌شود، پیک جذبی در  $1167 \text{ Cm}^{-1}$  می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی C-OH گروه اپوکسی سیلان باز شده [۱۰۵] با پروپارژیل‌آمین باشد. ظهور پیک‌های جذبی در  $3310 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به C-H آلکینی،  $2190 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به C-C آلکینی و یک پیک جذبی ضعیف در  $1575 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی گروه N-H و همچنین افزایش شدت جذب گروه‌های متیلنی در  $2856 \text{ Cm}^{-1}$  و  $2930 \text{ Cm}^{-1}$  می‌تواند نشان دهنده اتصال پروپارژیل‌آمین به حلقه اپوکسی سیلان و باز شدن حلقه اپوکسی باشد [۲۷].

### الف-۲-۴ تفسیر طیف مادون قرمز MCC

بر اساس شکل (d) ۱-۲، پیک‌های جذبی در  $3429 \text{ Cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل)،  $2922 \text{ Cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی C-H)،  $1626 \text{ Cm}^{-1}$  (ارتعاش خمشی گروه‌های هیدروکسیل)،  $1000-1200 \text{ Cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی C-O)،  $1300 \text{ Cm}^{-1}$  و  $1450 \text{ Cm}^{-1}$  (ارتعاشات گروه‌های -CH و -CH<sub>2</sub>) و  $617-710 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به پیک‌های مشخصه سلولز می‌باشند [۱۰۶].



## الف-۲-۵ تفسیر طیف مادون قرمز Cell-OTS

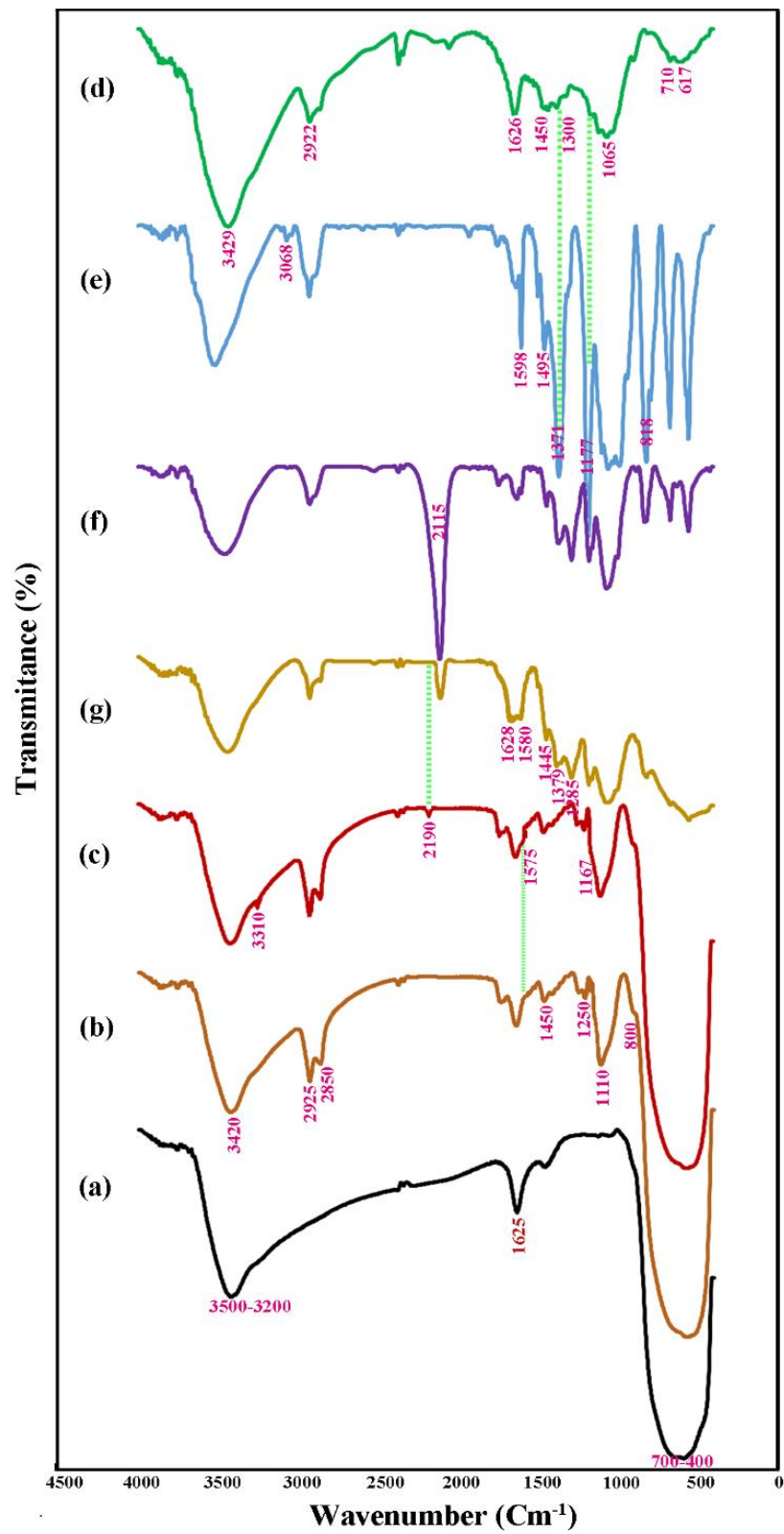
طیف FTIR سلولز توسیلات [شکل (e) ۱-۲] علاوه بر پیک‌های مشخصه بخش سلولزی، پیک‌های جذبی گروه توسیلات را در  $3068\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی نامتقارن C-H حلقه آروماتیک)،  $1495\text{ cm}^{-1}$  و  $1598\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات C-C حلقه آروماتیک)،  $818\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات کششی متقارن C-H حلقه آروماتیک)،  $1371\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات کششی نامتقارن گروه  $\text{SO}_2$ ) و  $1177\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات کششی متقارن گروه  $\text{SO}_2$ ) نشان می‌دهد. بر اثر توسیله شدن گروه‌های هیدروکسیل، شدت جذب ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل کاهش یافته که می‌تواند مربوط به جایگزین شدن گروه‌های هیدروکسیل با گروه توسیلات باشد [۱۰۷].

## الف-۲-۶ تفسیر طیف مادون قرمز Cell-N<sub>3</sub>

طیف FTIR سلولز آزید [شکل (f) ۱-۲] پیک جذبی قوی را در  $2115\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که تأیید کننده جایگزینی گروه توسیلات با گروه آزید می‌باشد. هر چند وجود پیک‌های ضعیف گروه توسیلات نشان دهنده آن است که تمام گروه‌های توسیلات به وسیله‌ی گروه‌های آزید جایگزین نشده‌اند و به احتمال زیاد گروه‌های توسیلات نوع اول که در موقعیت C-6 قرار دارند به راحتی با  $\text{NaN}_3$  وارد واکنش جایگزینی هسته‌دوستی می‌شوند [۱۰۸].

## الف-۲-۷ تفسیر طیف مادون قرمز Cell.Com

طیف FTIR ترکیب Cell.Com [شکل (g) ۱-۲] تمام پیک‌های جذبی سلولز و دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده را نشان می‌دهد. حذف پیک‌های جذبی آلکین در  $2190\text{ cm}^{-1}$  و  $3310\text{ cm}^{-1}$  کاهش قابل توجه در شدت جذب پیک آزید در  $2115\text{ cm}^{-1}$  و ظهور پیک‌های جذبی ارتعاش  $\text{C}=\text{N}$  در  $1628\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاشات  $\text{N}=\text{N}$  در  $1445\text{ cm}^{-1}$  و  $1580\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش  $\text{C}-\text{N}-\text{C}$  در  $1379\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش حلقه تری‌آزول در  $1285\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش خمشی C-H حلقه تری‌آزول در  $1066\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند تأییدی بر واکنش



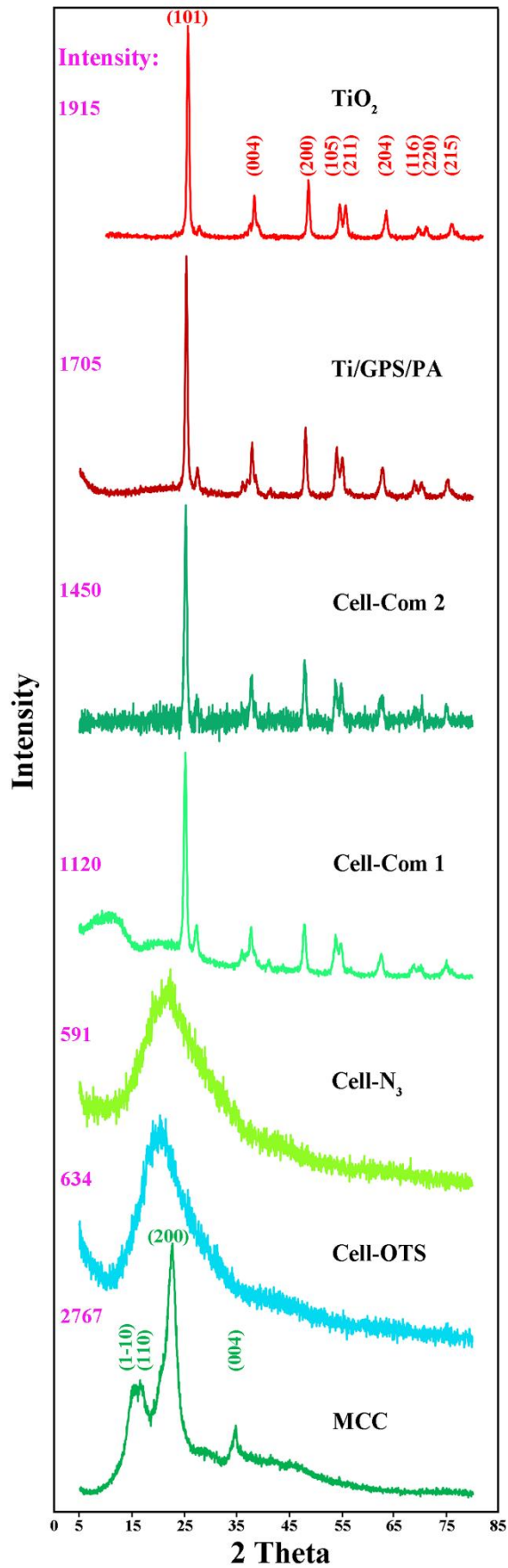
شکل ۲-۱: طیف FTIR نمونه‌های سنتزی (a) دی‌اکسید تیتانیوم، (b) Ti/GPS، (c) Ti/GPS/PA، (d) MCC، (e) Cell-OTS، (f) Cell-N<sub>3</sub> و (g) Cell.Com

### الف-۳ تفسیر الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در سنتز سلولز نانوکامپوزیت

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های MCC، Cell-OTS، Cell-N<sub>3</sub>، TiO<sub>2</sub>، Ti/GPS/PA و Cell.Com در شکل ۲-۲ ارائه شده است. الگوی XRD ترکیب میکروکریستالین سلولز، پیک‌های قوی را در  $2\theta$ :  $14/88^\circ$ ،  $16/68^\circ$ ،  $22/74^\circ$  و  $34/5^\circ$  که مربوط به صفحات (۱-۱۰)، (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۰۰۴) سلولز I $\beta$  است را نشان می‌دهد [۱۰۹، ۱۱۰]. الگوی XRD ترکیبات سلولز توسیلات و سلولز آزید به ترتیب در  $2\theta = 20/45^\circ$  و  $2\theta = 22^\circ$  پیک‌های پهنی را نشان می‌دهند که نشان دهنده از بین رفتن نظم ساختار و کاهش ساختار بلورین سلولز و تبدیل آن به ساختار آمورف می‌باشد [۱۱۱]. الگوی XRD نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم پیک‌هایی را در  $2\theta$ :  $25/3^\circ$ ،  $37/9^\circ$ ،  $48/1^\circ$ ،  $53/92^\circ$ ،  $55/1^\circ$ ،  $62/8^\circ$ ،  $68/8^\circ$  و  $70/89^\circ$  و  $75/38^\circ$  نشان می‌دهد که مربوط به صفحات فاز آاناتاز (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶)، (۲۲۰) و (۲۱۵) می‌باشد [۱۱۲]. الگوی XRD ترکیب سنتزی Ti/GPS/PA مشابه الگو XRD نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم است که مشخص کننده آن است که اصلاح شیمیایی نانوذرات TiO<sub>2</sub> ساختار بلورین آن را تغییر نمی‌دهد. در الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب سلولز نانوکامپوزیت Cell.Com1 (نسبت بخش سلولزی به دی‌اکسید تیتانیوم: ۳ به ۱) پیک‌های مشخصه هر دو بخش نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و سلولز دیده می‌شوند اما شدت پیک پهن بخش آمورف سلولزی در مقایسه با پیک‌های تیز بلوری بخش دی‌اکسید تیتانیوم به‌طور قابل ملاحظه‌ای ضعیف‌تر است [۱۱۳]. همچنین الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب Cell.Com2 (نسبت بخش سلولزی به دی‌اکسید تیتانیوم: ۲ به ۱) ثبت شد و همان‌طور که در شکل ۲-۲ مشاهده می‌شود، پیک‌های پراش مشخصه بخش سلولزی دیده نمی‌شود که احتمالاً با افزایش مقدار بخش TiO<sub>2</sub>، پیک پهن فاز آمورف بخش سلولزی به دلیل شدت کم در مقایسه با نوارهای بلور TiO<sub>2</sub> با شدت بیشتر در بخش زمینه به‌صورت نویز مخفی می‌شود [۱۱۴].

نکته: در کلیه آزمایشات از ترکیب Cell.Com1 با نسبت بخش سلولزی به دی‌اکسید تیتانیوم: ۳

به ۱ استفاده شد.



شکل ۲-۲: الگوی XRD نمونه‌ها در سنتز سلولز نانوکامپوزیت

## الف-۴ تعیین شاخص بلورینگی<sup>۱</sup>

سلولز در ساختار مولکولی خود دارای قسمت‌های کریستالی (بلورین) و آمورف (بی‌شکل) است. زنجیره‌های سلولز در نواحی بلورین با نظم مشخصی به‌طور فشرده از طریق پیوندهای هیدروژنی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند؛ در حالی که پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تری با آرایه‌های نامنظم در نواحی بی‌شکل وجود دارد. تکنیک XRD قابلیت تعیین مقدار بلورینگی مواد سلولزی خام را دارا است. شاخص بلورینگی میکروکریستالین سلولز از روی طیف XRD آن و به کمک نرم افزار X-Powder و بر اساس معادله (۲) محاسبه می‌شود [۱۱۵].

$$CrI = \frac{(I_{200} - I_{am})}{I_{200}} \times 100\% \quad (2)$$

$I_{200}$ : شدت پراش پرتو ایکس بخش بلورین سلولز در  $2\theta = 22/74^\circ$

$I_{am}$ : شدت پراش پرتو ایکس بخش بی‌شکل سلولز در  $2\theta = 16/68^\circ$

میزان شاخص بلورینگی میکروکریستالین سلولز ۵۲٪ محاسبه شد.

## الف-۵ تعیین اندازه کریستالیت نانوذرات

برای محاسبه اندازه کریستالیت<sup>۲</sup> نانوذرات می‌توان از معادله شرر<sup>۳</sup> بر اساس داده‌های الگوی پراش پرتو ایکس نمونه استفاده نمود. متوسط اندازه کریستالیت (D) از روی پیک با بیشترین شدت با استفاده از معادله (۳) به‌دست می‌آید [۱۱۶]:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

D: اندازه متوسط کریستالیت (نانومتر)

K: ثابت شرر<sup>۴</sup> یا ضریب شکل بلور (۰/۹۴)

<sup>1</sup> Crystallinity index (CrI)

<sup>2</sup> Crystallite size

<sup>3</sup> Scherrer's equation

<sup>4</sup> Scherrer's constant

$\lambda$ : طول موج پرتو ایکس (۰/۱۵۴ نانومتر)

$\theta$ : زاویه پراش پرتو ایکس یا زاویه براگ<sup>۱</sup>

$\beta$ : پهنای بلندترین پیک در نیمه ارتفاع<sup>۲</sup>

اندازه متوسط کریستالیت‌های  $\text{TiO}_2$ ، MCC و  $\text{TiO}_2$  اصلاح شده در ساختار Cell.Com به ترتیب ۲۰، ۶ و ۲۰ نانومتر محاسبه شدند.

## ۲الف-۶ تعیین درصد Ti با آنالیز ICP-OES

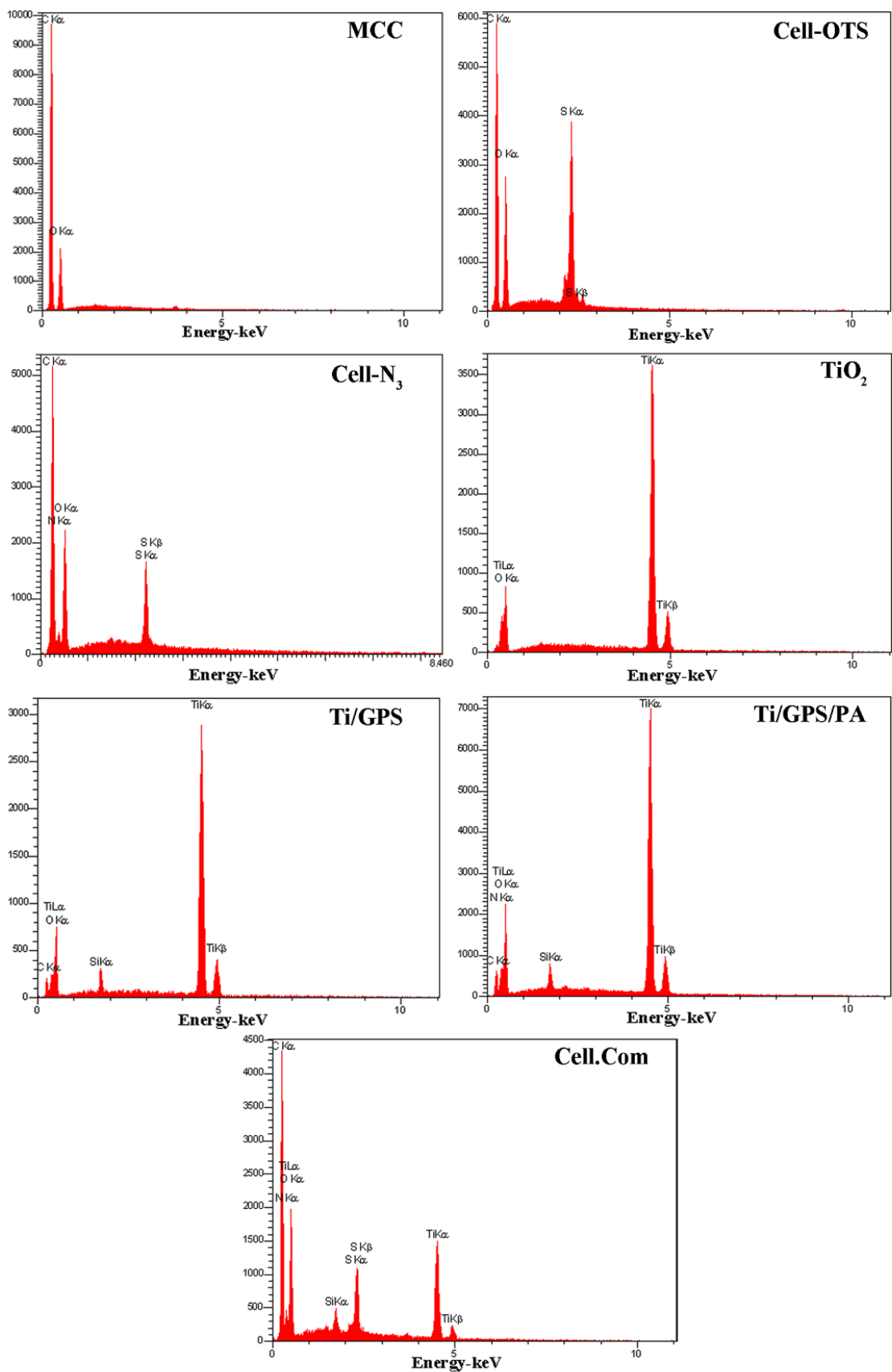
مقدار درصد عنصر تیتانیوم موجود در ساختار سلولز نانوکامپوزیت به روش طیفسنجی نوری نشری پلاسما جفت‌شده القایی تعیین شد. در ساختار سلولز نانوکامپوزیت (نسبت بخش سلولز به  $\text{TiO}_2$ : ۳ به ۱)، ۱۱/۶۹ درصد از Ti در شبکه سلولزی وجود دارد.

## ۲الف-۷ تفسیر داده‌های آنالیز EDX در سنتز سلولز نانوکامپوزیت

همان‌طور که در شکل ۲-۳ دیده می‌شود، وجود عناصر مربوطه در آنالیز EDX ترکیبات سلولز توسیلات (Cell-(OTS)، سلولز آزید (Cell-N<sub>3</sub>)، دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ )، دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با اپوکسی سیلان (Ti/GPS)، دی‌اکسید تیتانیوم-اپوکسی سیلان-پروپارژیل‌آمین (Ti/GPS/PA) و سلولز نانوکامپوزیت (Cell.Com) تأیید کننده سنتز هر یک از این ترکیبات می‌باشد.

<sup>1</sup> Bragg's angle

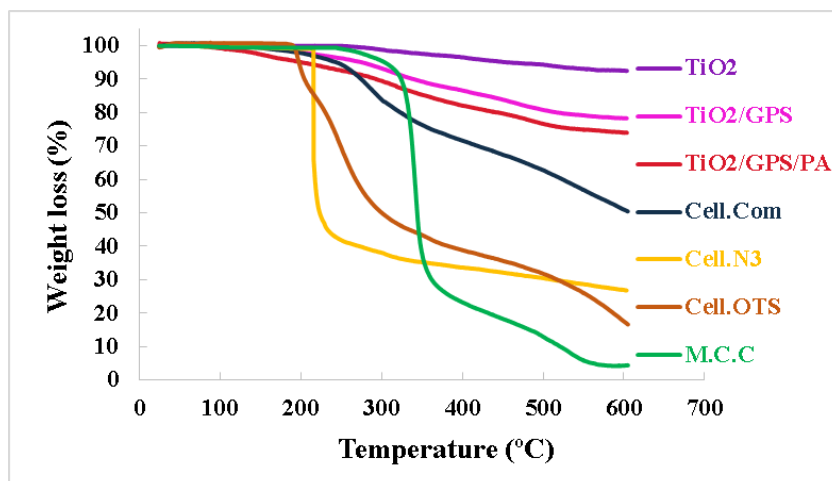
<sup>2</sup> Full width at half maximum (FWHM)



شکل ۲-۳: آنالیز EDX نمونه‌ها در سنتز سلولز نانوکامپوزیت

## الف-۸ تفسیر نتایج TGA در سنتز سلولز نانوکامپوزیت

نمودارهای حرارتی TGA ترکیبات  $TiO_2$ ،  $Ti/GPS$ ،  $Ti/GPS/PA$ ،  $MCC$ ،  $Cell-OTS$ ،  $Cell-N_3$  و  $Cell.Com$  تحت اتمسفر محیط با سرعت حرارتی ۱۰ درجه سانتی‌گراد در هر دقیقه در محدوده دمایی ۲۵-۶۰۰ °C ثبت شدند که نتایج آن در شکل ۲-۴ نشان داده شده است.



شکل ۲-۴: نمودارهای حرارتی TGA نمونه‌ها در سنتز سلولز نانوکامپوزیت

منحنی TGA نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تقریباً ۵٪ کاهش وزن بر اثر از دست دادن آب در کل محدوده دمایی مورد بررسی را نشان می‌دهد. کاهش وزن در دمای پایین‌تر از ۲۰۰ °C می‌تواند مربوط به آبی باشد که به‌طور فیزیکی روی سطح نانوذرات قرار گرفته است؛ در حالی که کاهش وزن در دمای بالاتر از ۲۰۰ °C احتمالاً مربوط به از دست رفتن آب تشکیل شده از تراکم گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانوذرات می‌باشد [۳۷]. منحنی TGA ترکیب  $Ti/GPS$  نشان می‌دهد که زنجیرهای اپوکسی-سیلان (GPS) در دمای ۲۵۰ °C ~ شروع به تخریب شدن می‌کنند [۲۷]. با مقایسه منحنی‌های TGA نانوذرات  $TiO_2$  و نانوذرات اصلاح شده با اپوکسی‌سیلان ( $Ti/GPS$ ) می‌توان تخمین زد که در حدود ۱۴/۲٪ اپوکسی‌سیلان روی سطح  $TiO_2$  قرار گرفته است. مقایسه منحنی TGA ترکیب  $Ti/GPS/PA$  با  $Ti/GPS$  نشان دهنده آن است که در حدود ۴/۳٪ از پروپارژیل‌آمین روی سطح  $Ti/GPS$



قرار گرفته است. طرح تخریب حرارتی میکروکریستالین سلولز، دو مرحله تخریب حرارتی را نشان می‌دهد. کاهش وزن اولیه مشاهده شده در محدوده دمایی  $270-380^{\circ}\text{C}$  مربوط به شروع تجزیه حرارتی سلولز می‌باشد. کاهش وزن ثانویه مشاهده شده در محدوده دمایی  $420-540^{\circ}\text{C}$  مربوط به تخریب حرارتی و کربنی شدن سلولز می‌باشد [۱۱۷]. تخریب حرارتی سلولز توسیلات نشان می‌دهد که در دمای زیر  $100^{\circ}\text{C}$ ، تقریباً هیچ کاهش وزنی مشاهده نمی‌شود. این منطقی است زیرا ظرفیت جذب رطوبت سلولز توسیلات زمانی که گروه‌های هیدروکسیل نگهدارنده رطوبت با گروه‌های استر جایگزین می‌شوند، کاهش می‌یابد. همچنین تخریب حرارتی سلولز توسیلات در دمای پایین‌تری نسبت به میکروکریستالین سلولز در دو مرحله اتفاق می‌افتد. مرحله اول تخریب ( $T \sim 180^{\circ}\text{C}$ ) مربوط به جدا شدن گروه‌های توسیل و به مقدار جزئی تجزیه اسکلت سلولزی است؛ در حالی که مرحله دوم تخریب حرارتی مربوط به تخریب کامل اسکلت سلولزی است [۱۱۸]. در منحنی TGA ترکیب سلولز آزید، کاهش وزن سریع در محدوده دمایی  $213-218^{\circ}\text{C}$  دیده می‌شود و تخریب حرارتی آن با سرعت کمتری تا دمای  $600^{\circ}\text{C}$  ادامه می‌یابد. پایداری حرارتی سلولز نانوکامپوزیت از میکروکریستالین سلولز، سلولز توسیلات و سلولز آزید بیشتر است که احتمالاً مربوط به وجود دی‌اکسید تیتانیوم در ساختار آن می‌باشد [۱۱۹].

## ۱۲-الف-۹ تفسیر نتایج BET در سنتز سلولز نانوکامپوزیت

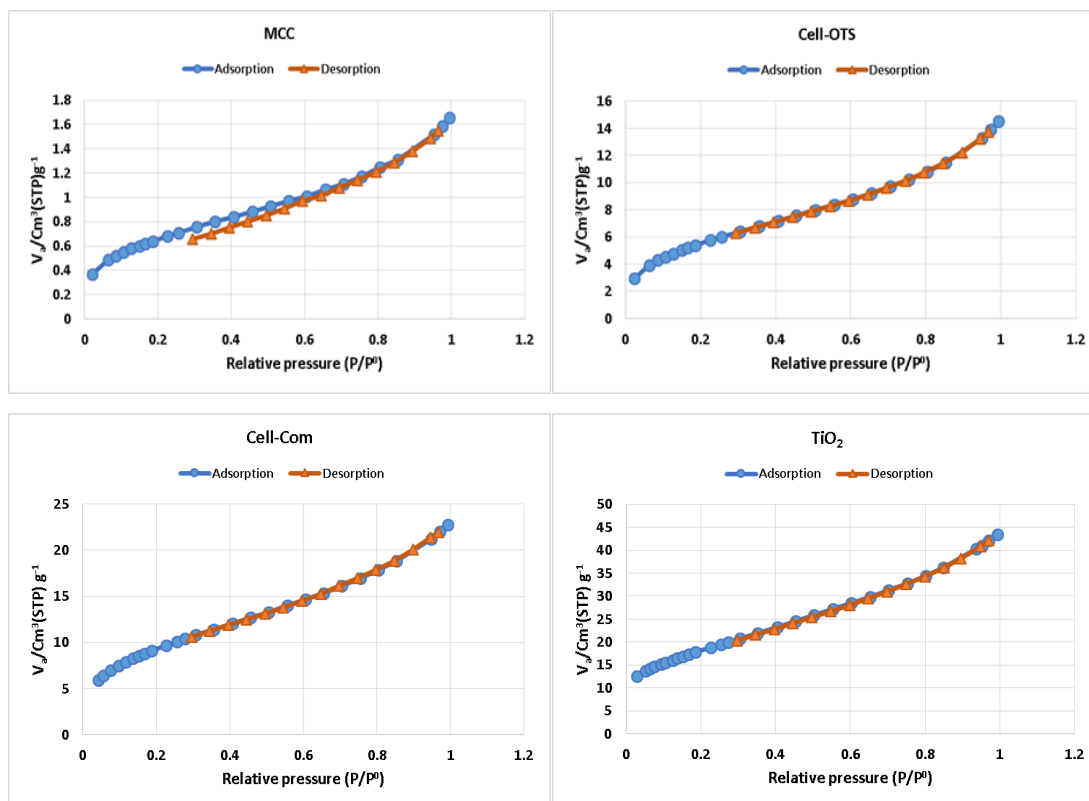
اندازه‌گیری دقیق مساحت سطح و تخلخل در بسیاری از ترکیبات از جمله نانوجاذب‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. آنالیز جذب-واجذب گاز نیتروژن برای ارزیابی درجه تخلخل و مساحت سطح نمونه‌های سنتز شده به کار گرفته شد. مساحت سطح ویژه<sup>۱</sup> (SSA) به روش برونر-امت-تلا<sup>۲</sup> (BET)، و اندازه و حجم حفرات بر اساس روش برت-جوینر-هالندا<sup>۳</sup> (BJH) به دست می‌آیند. ایزوترم‌های جذب-واجذب

<sup>1</sup> Specific surface area

<sup>2</sup> Brunauer-Emmett-Teller

<sup>3</sup> Barrett-Joyner-Halenda

گاز نیتروژن نمونه‌های میکروکریستالین سلولز، سلولز توسیلات، دی‌اکسید تیتانیوم و سلولز نانوکامپوزیت در شکل ۲-۵ نشان داده شده و نتایج به‌دست آمده در جدول ۲-۱ نمایش داده شده است. میکروکریستالین سلولز دارای مساحت سطح پایینی است اما بر اثر اصلاح شیمیایی، میزان مساحت سطح در سلولز توسیلات افزایش می‌یابد. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌خاطر ابعاد بسیار کوچکی که دارند از مساحت سطح بالایی برخوردارند. در ساختار سلولز نانوکامپوزیت مساحت سطح، حجم حفره و اندازه حفره بر اثر ایجاد اتصال کووالانسی بین بخش سلولزی و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده، تحت تأثیر قرار می‌گیرند. در ساختار Cell.Com به دلیل حضور بخش سلولزی حجیم، میزان حجم قابل دسترس کاهش یافته و بدین ترتیب مساحت سطح، حجم حفره و اندازه حفره در مقایسه با ماده اولیه  $TiO_2$  کاهش می‌یابد. این نتایج در مورد سایر نانوکامپوزیت‌های حاوی سلولز نیز گزارش شده است. اما Cell.Com به‌طور کل از مساحت سطح نسبتاً بالایی برخوردار است که ویژگی مناسبی برای یک جاذب در جذب یون محسوب می‌شود.



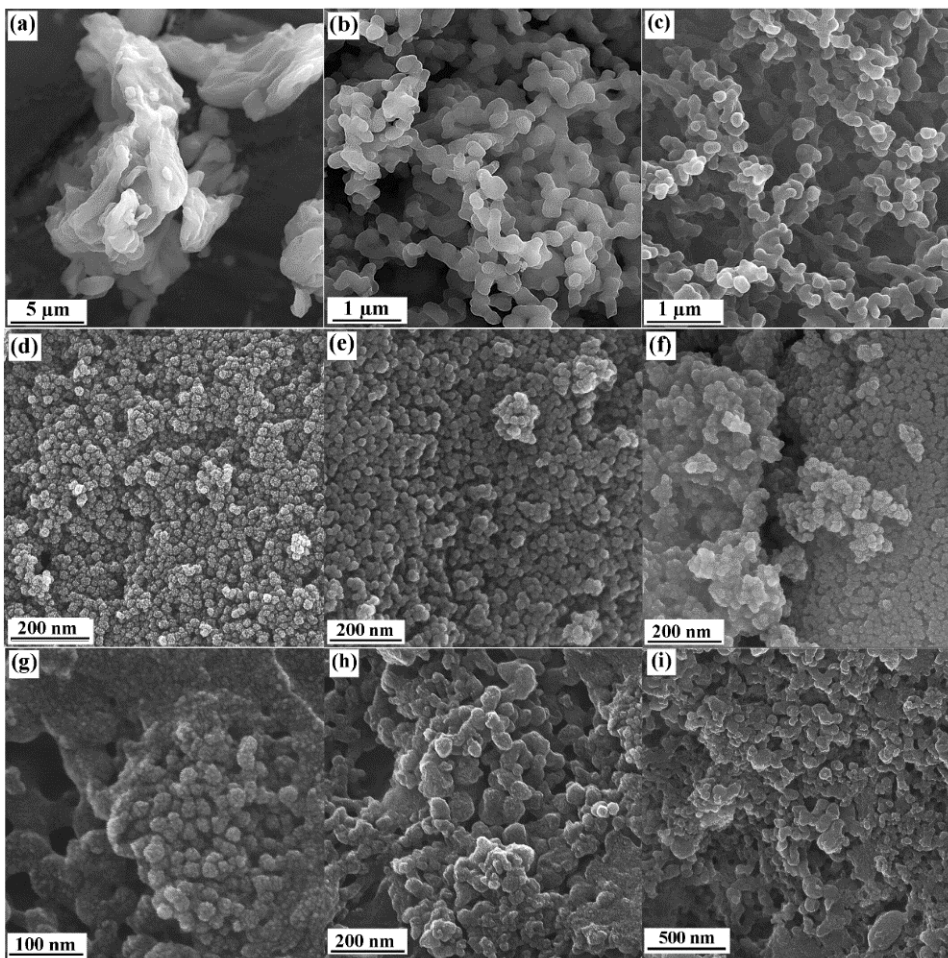
شکل ۲-۵: ایزوترم‌های جذب-واجذب گاز نیتروژن نمونه‌ها در سنتز سلولز نانوکامپوزیت

جدول ۱-۲: داده‌های ایزوترم‌های جذب-وا جذب گاز نیتروژن نمونه‌ها در سنتز سلولز نانوکامپوزیت

نمونه‌ها	مساحت سطح ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	حجم حفره ( $\text{Cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	اندازه حفره (nm)
MCC	۲	۰/۰۰۲	۴/۳۸
Cell-OTS	۲۰	۰/۰۲۲	۴/۳۹
Cell.Com	۳۵	۰/۰۳۵	۴/۱۵
TiO <sub>2</sub>	۶۴	۰/۰۶۷	۴/۱۵

## الف-۱۰ تفسیر نتایج آنالیز FESEM در سنتز سلولز نانوکامپوزیت

شکل ۲-۶ تصاویر FESEM میکرو کریستالین سلولز (a)، سلولز توسیلات (b)، سلولز آزید (c)، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (d)، دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با اپوکسی سیلان (e)، Ti/GPS/PA (f) و سلولز نانوکامپوزیت (g, h, i) را نشان می‌دهد.

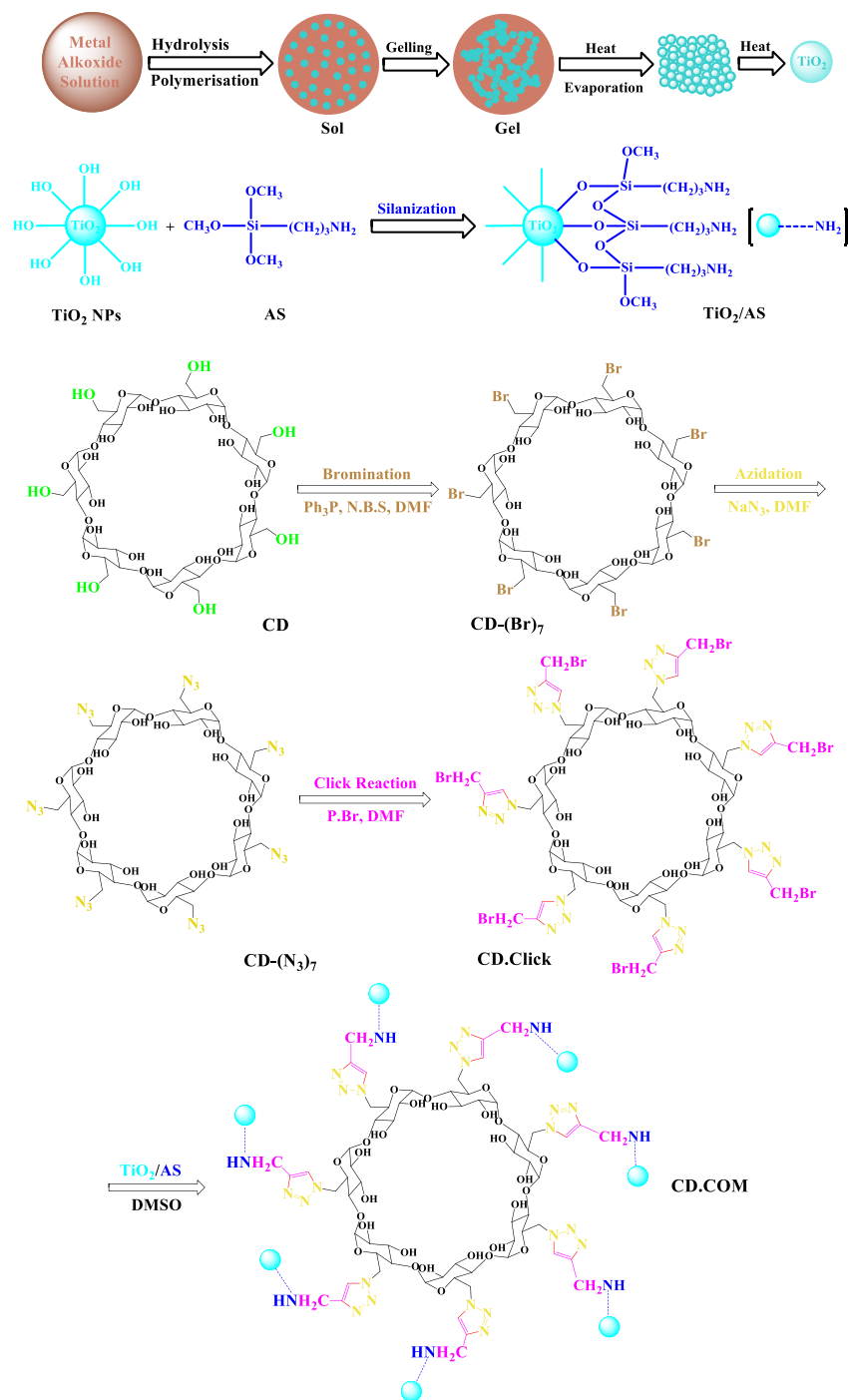


شکل ۲-۶: تصاویر FESEM نمونه‌های (a) میکرو کریستالین سلولز، (b) سلولز توسیلات، (c) سلولز آزید، (d) TiO<sub>2</sub>، (e) Ti/GPS/PA، (f) Ti/GPS/PA و (g, h, i) سلولز نانوکامپوزیت.

شکل ۲a ذرات میکروکریستالین سلولز را به صورت تکه‌های نامنظمی که در کنار یکدیگر قرار گرفته و دارای نسبت سطوح پایینی هستند [۱۲۰] نشان می‌دهد. تصاویر FESEM سلولز توسیلات (b) و سلولز آزید (c) شبیه یکدیگر بوده و از ذرات ریز به هم متصلی تشکیل شده‌اند که یک ساختار متخلخل را ایجاد می‌کنند. این نشان دهنده آن است که نظم سطحی سلولز بر اثر اصلاح شیمیایی کاهش یافته و مساحت سطح افزایش می‌یابد. تصویر FESEM نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (d) نشان دهنده نانوذرات کروی شکل [۱۱۳] با اندازه متوسط ۲۰-۱۵ نانومتر می‌باشد. بعد از اصلاح نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (e, f)، تغییرات مشخصی در مورفولوژی سطح دیده نمی‌شود. تصاویر FESEM سلولز نانوکامپوزیت با بزرگ‌نمایی‌های مختلف (g, h, i) نشان می‌دهند که نانوذرات اصلاح شده دی‌اکسید تیتانیوم بر روی بخش میکروکریستالین سلولز عامل‌دار شده با توزیع نسبتاً یکنواختی قرار گرفته است.

## ۲b سنتز و شناسایی سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

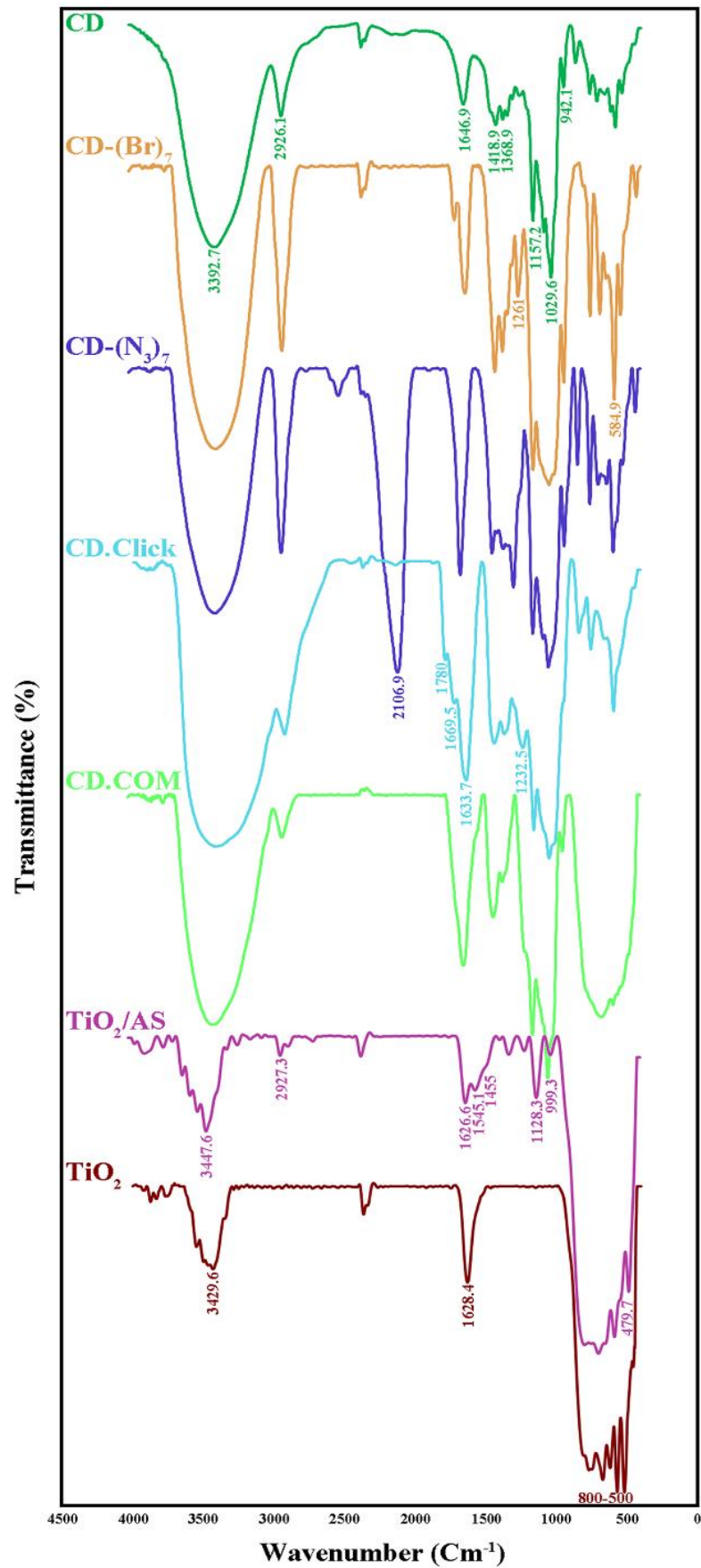
سیکلودکسترین نانوکامپوزیت (CD.COM) از واکنش هسته‌دوستی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با آمینوسیلان ( $\text{TiO}_2/\text{AS}$ ) و  $\beta$ -سیکلودکسترین عامل‌دار شده با حلقه‌های تری‌آزول (CD.Click) سنتز شد (طرح ۲-۴). ساختار CD.COM به وسیله آنالیزهای FTIR، XRD، FESEM، TEM، TGA، BET، EDX-MAP و ICP-OES مورد شناسایی قرار گرفت. CD.COM به عنوان جاذب برای حذف یون‌های روی، کادمیم، سرب و فلوراید از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. خواص ضد باکتریایی آن بر علیه باکتری‌های گرم مثبت (استافیلوکوکوس اورئوس و باسیلوس سوبتیلیس) و گرم منفی (شرشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا)، همچنین اثر سمیت آن بر روی سلول‌های سالم (فیبروبلاست) و سرطانی [Hela (دهانه رحم)، MCF-7 (سینه) و Saos (استخوان)] ارزیابی شد.



طرح ۲-۴: تهیه سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

## ۲-۱ تفسیر طیف‌های FTIR نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

شکل ۲-۷ طیف مادون قرمز نمونه‌های  $\beta$ -سیکلودکسترین، سیکلودکسترین بروماید، سیکلودکسترین آزید، سیکلودکسترین کلیک، دی‌اکسید تیتانیوم، دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با آمینوسیلان و سیکلودکسترین نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۷: طیف مادون قرمز نمونه‌ها در سنتز سیکلودکستین نانوکامپوزیت

## ۲-۱-۱ تفسیر طیف مادون قرمز $\beta$ -سیکلودکسترین

پیک‌های جذبی در  $3393 \text{ Cm}^{-1}$  و  $1647$  مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه هیدروکسیل می‌باشند. پیک‌های جذبی ارتعاشات کششی و خمشی  $\text{-CH}_2$  و  $\text{C-H}$  در  $2926$ ،  $1419$  و  $1369$  ظاهر می‌شوند. پیک‌های جذبی در  $1157$ ،  $1081$  و  $1030$  مربوط به ارتعاشات کششی  $\text{C-O}$  ( $\text{C-2/C-3}$ )، ارتعاشات کششی  $\text{C-O-C}$  حلقه گلوکوپیرانوزی و ارتعاشات کششی  $\text{C-O}$  برای  $\text{C-6}$  می‌باشند [۱۲۳-۱۲۱].

## ۲-۱-۲ تفسیر طیف مادون قرمز سیکلودکسترین بروماید [CD-(Br)<sub>7</sub>]

طیف مادون قرمز سیکلودکسترین بروماید، پیک‌های جذبی مشخصه سیکلودکسترین را به همراه پیک‌های جذبی مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی  $\text{C-Br}$  در  $585$  و  $1261$  نشان می‌دهد.

## ۲-۱-۳ تفسیر طیف مادون قرمز سیکلودکسترین آزید [CD-(N<sub>3</sub>)<sub>7</sub>]

پیک جذبی قوی در  $2107 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه  $\text{-N}_3$  می‌باشد که می‌تواند نشان دهنده جایگزین شدن گروه‌های برم با آزید باشد [۱۲۴].

## ۲-۱-۴ تفسیر طیف مادون قرمز سیکلودکسترین کلیک [CD.Click]

حذف پیک جذبی در  $2107 \text{ Cm}^{-1}$  و پیدایش پیک جذبی قوی و پهن در  $1634 \text{ Cm}^{-1}$  با دو پیک جذبی ضعیف‌تر در  $1670$  و  $1780$  می‌تواند مربوط به تشکیل حلقه تری‌آزول باشد. یک پیک جذبی ضعیف در  $3100 \text{ Cm}^{-1}$  می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی  $\text{C-H}=\text{C}$  حلقه تری‌آزول باشد [۲۷].

## ۲-۱-۵ تفسیر طیف مادون قرمز دی‌اکسید تیتانیوم [TiO<sub>2</sub> NPs]

ارتعاشات اصلی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم شامل یک پیک پهن و قوی در  $3300$ - $3600 \text{ Cm}^{-1}$  است که مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل و یک پیک پهن در  $1628 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات

خمشی گروه هیدروکسیل می‌باشد. پیک جذبی قوی و پهن در ناحیه  $800-500 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی  $\text{Ti-O-Ti}$  و  $\text{Ti-OH}$  می‌باشد [۱۲۵, ۳۸].

## ۲-۱-۶ تفسیر طیف مادون قرمز دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با آمینوسیلان [TiO<sub>2</sub>/AS]

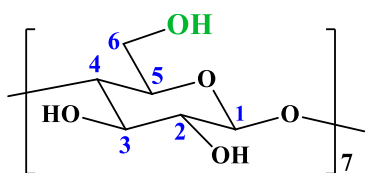
نانوذرات اصلاح شده با آمینوسیلان دارای پیک جذبی در  $3448 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های  $-\text{NH}_2$  و  $-\text{OH}$ ، پیک جذبی در  $2927 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $-\text{CH}_2$ ، پیک جذبی در  $1627 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی  $-\text{OH}$ ، جذب‌ها در  $1455 \text{ Cm}^{-1}$  و  $1545 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به پیک‌های مشخصه  $\text{Si-O-C}$ ، جذب در  $1128 \text{ Cm}^{-1}$  و  $480 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی  $\text{Si-O-Si}$  و پیک جذبی در  $999 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{Ti-O-Si}$  می‌باشد [۱۲۶-۱۲۸].

## ۲-۱-۷ تفسیر طیف مادون قرمز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت [CD.COM]

طیف مادون قرمز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت تمام پیک‌های جذبی بخش‌های سیکلودکسترین، تری-آزول و دی‌اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد.

## ۲-۲ تجزیه و تحلیل نتایج NMR مشتقات سیکلودکسترین

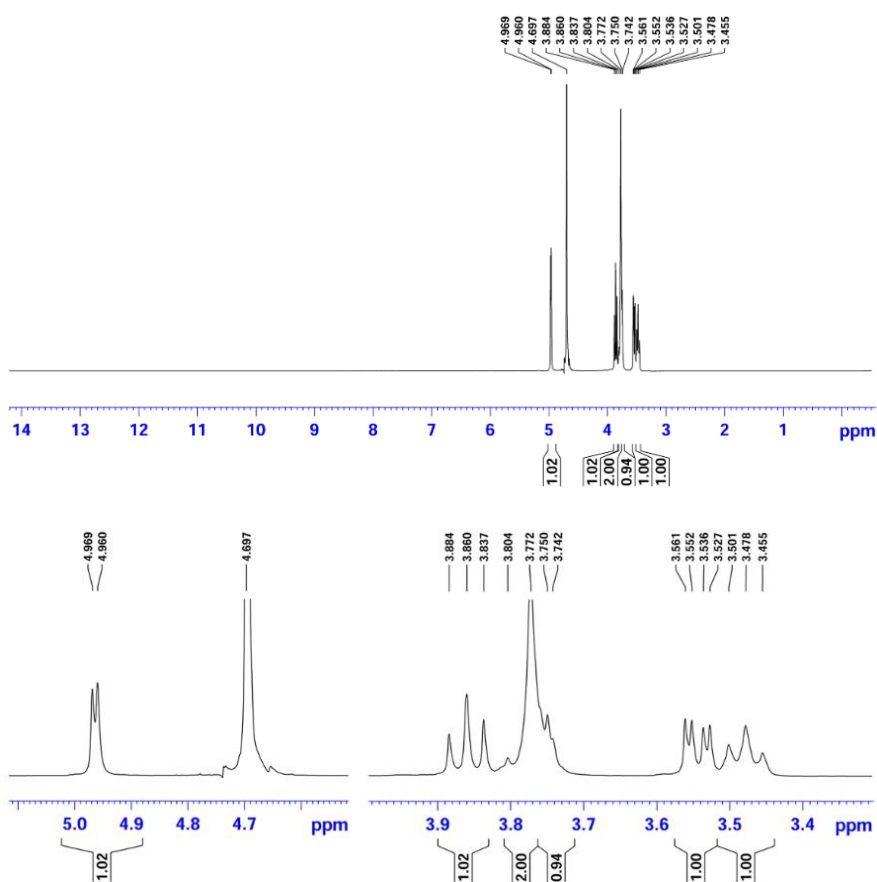
### ۲-۲-۱ تفسیر طیف‌های NMR ترکیب $\beta$ -سیکلودکسترین



طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب  $\beta$ -سیکلودکسترین در حلال  $\text{D}_2\text{O}$  در شکل ۲-۸ نشان داده شده است. همان‌طور که در طیف‌های شکل ۲-۸ دیده می‌شود، پروتون متصل به کربن ۱ ( $\text{H1}$ ) به صورت دوتایی در  $4/96 \text{ ppm}$  با ثابت جفت‌شدن  $3/6$  هرتز با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شود. پروتون‌های متصل

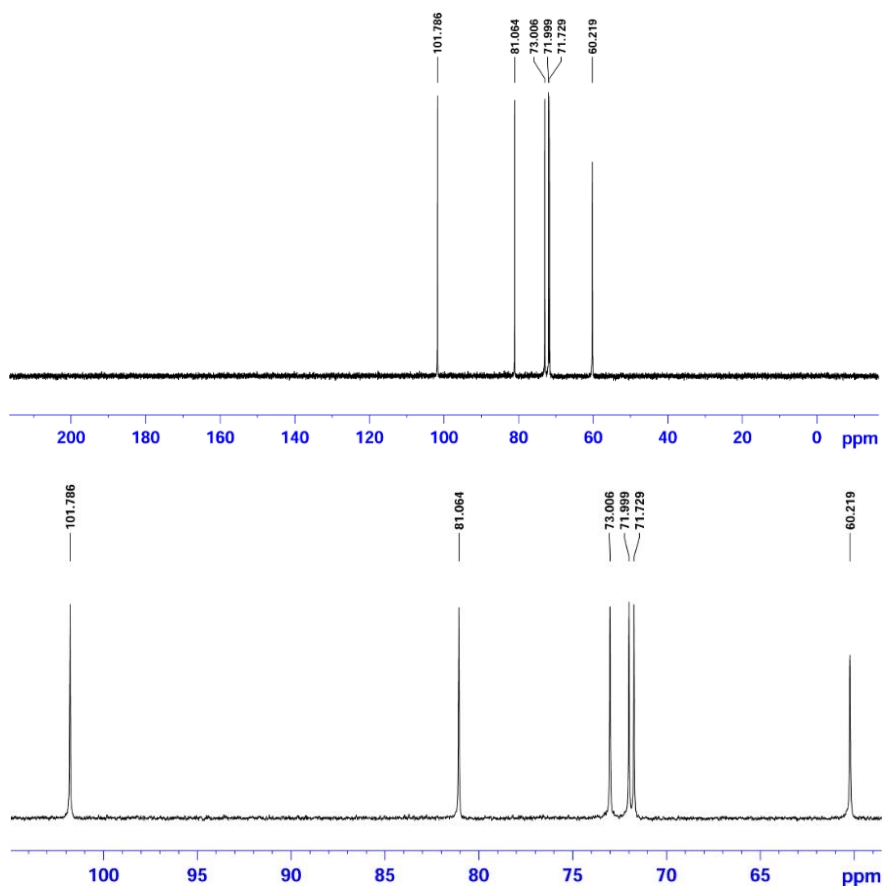


به کربن ۵ (H5) به صورت سه تایی در ۳/۸۶ ppm با ثابت جفت شدن ۹/۴ هرتز با سطح زیر پیک ۱ پروتون ظاهر شده است. دو پروتون متصل به کربن ۶ (H6, H6') و پروتون متصل به کربن ۳ (H3) به صورت چندتایی در محدوده ۳/۷۴-۳/۸۰ ppm با سطح زیر پیک ۳ پروتون مشاهده می شوند. پروتون متصل به کربن ۲ (H2) به صورت دوتایی دوتایی شده در ۳/۵۴ ppm با ثابت جفت شدن ۱۰ و ۳/۶ هرتز با سطح زیر پیک ۱ پروتون دیده می شود. پروتون متصل به کربن ۴ (H4) به صورت سه تایی در ۳/۴۸ هرتز با ثابت جفت شدن ۹/۲ هرتز با سطح زیر پیک ۱ پروتون مشاهده می شوند [۱۲۹].



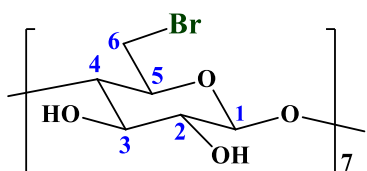
شکل ۲-۸: طیف <sup>1</sup>H-NMR ترکیب β-سیکلودکسترین

طیف <sup>13</sup>C NMR ترکیب β-سیکلودکسترین در حلال D<sub>2</sub>O در شکل ۲-۹ نشان داده شده است. همان طور که در طیف دیده می شود، قله های مربوط به کربن ۱ در ۱۰۱/۷۹، کربن ۴ در ۸۱/۰۶، کربن ۵ در ۷۳/۰۰، کربن ۲ در ۷۱/۹۹، کربن ۳ در ۷۱/۷۳ و کربن ۶ در ۶۰/۲۲ بر حسب ppm جذب نشان داده اند [۱۲۲].



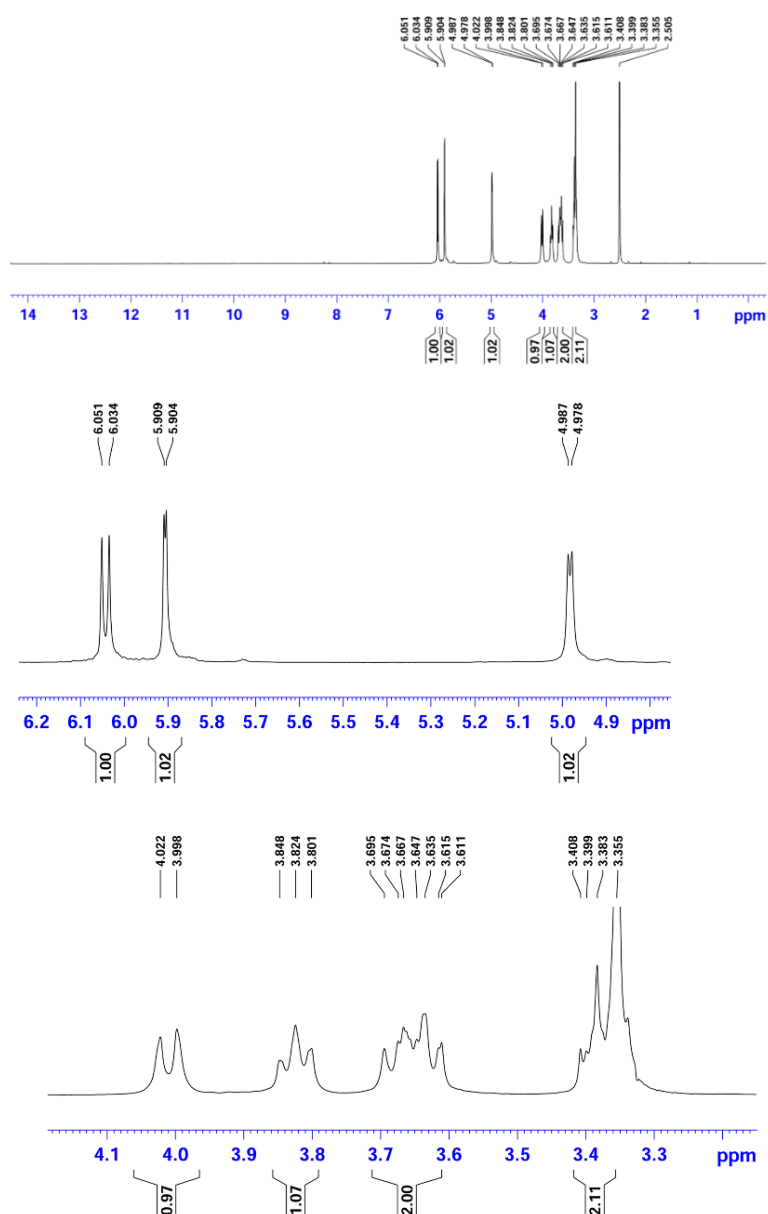
شکل ۲-۹: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  ترکیب  $\beta$ -سیکلودکسترین

## ۲-۲-۲ تفسیر طیف‌های NMR ترکیب سیکلودکسترین بروماید



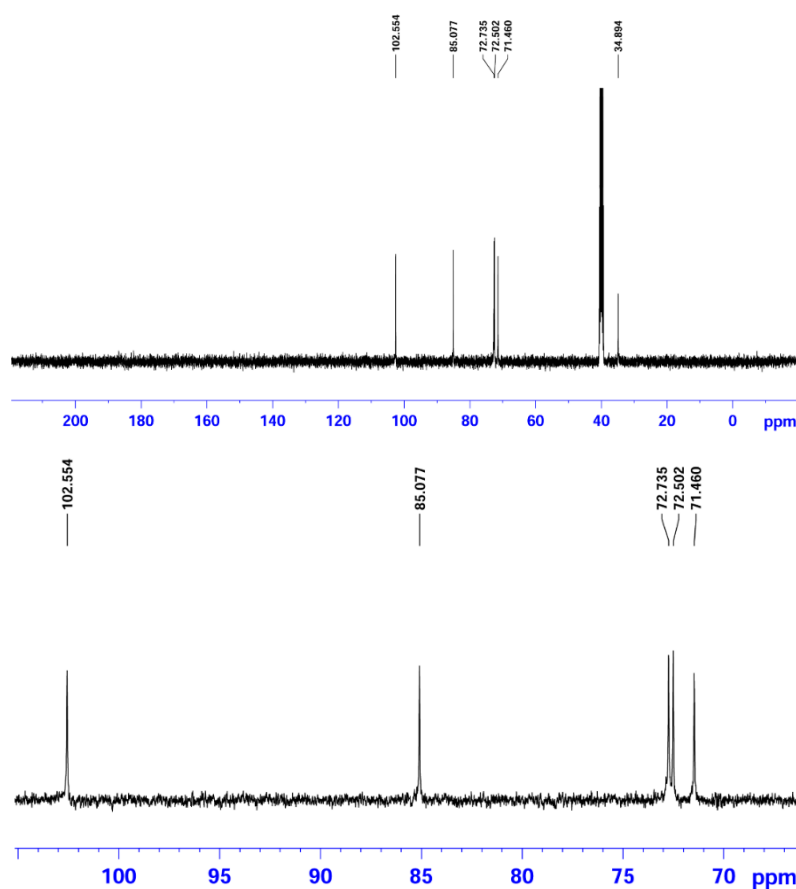
طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب سیکلودکسترین بروماید در حلال دی‌متیل سولفوکساید دوتره در شکل ۲-۱۰ نمایش داده شده است. همان‌طور که در طیف دیده می‌شود، گروه هیدروکسیل متصل به کربن ۲ (OH2) به صورت دوتایی در ۴/۰۶ ppm با ثابت جفت‌شدن ۸/۶ هرتز با سطح زیر پیک ۱ پروتون مشاهده می‌شوند. گروه هیدروکسیل متصل به کربن ۳ (OH3) به صورت دوتایی در ۱/۵۹۱ ppm با ثابت جفت‌شدن ۲ هرتز و سطح زیر پیک ۱ پروتون دیده می‌شوند. پروتون متصل به کربن ۱ (H1) به صورت دوتایی در ۴/۹۸ ppm با ثابت جفت‌شدن ۶/۳ هرتز با سطح زیر پیک ۱ پروتون مشاهده می‌شوند. پروتون متصل

به کربن ۶ (H6) به صورت دوتایی در ۴/۰۱ ppm با ثابت جفت شدن ۹/۶ هرتز با سطح زیر پیک ۱ پروتون ظاهر می گردند. پروتون متصل به کربن ۵ به صورت سه تایی در ۳/۸۲ ppm با ثابت جفت شدن ۹/۴ با سطح زیر پیک ۱ پروتون مشاهده می شوند. پروتون های متصل به کربن ۳ (H3) و کربن ۶ (H6') به صورت چندتایی در محدوده ۳/۶۹-۳/۶۱ ppm با سطح زیر پیک ۲ پروتون دیده می شوند. پروتون های متصل به کربن ۲ (H2) و کربن ۴ (H4) به صورت چندتایی در محدوده ۳/۳۵-۳/۴۱ ppm با سطح زیر پیک ۲ پروتون ظاهر شده اند [۱۳۰].



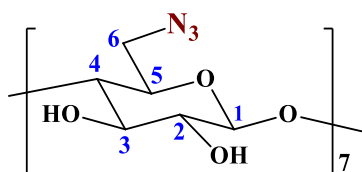
شکل ۲-۱۰: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب سیکلودکسترین بروماید

طیف  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب سیکلودکستیرین بروماید در حلال دی‌متیل‌سولفوکساید دوتره در شکل ۱۱-۲ نمایش داده شده است. همان‌طور که در طیف دیده می‌شود، ۶ کربن این ترکیب در جابجایی شیمیایی-های مدنظر که در مقالات نیز به آن اشاره شده ظاهر شده‌اند. قله‌های مربوط به کربن ۱ (C1) در ۱۰۲/۵۵، کربن ۴ (C4) در ۸۵/۰۸، کربن ۳ (C3) در ۷۲/۷۴، کربن ۲ (C2) در ۷۲/۵۰، کربن ۵ (C5) در ۷۱/۴۶ و کربن ۶ (C6) در ۳۴/۸۹ بر حسب ppm مشاهده می‌شوند [۱۳۱].



شکل ۱۱-۲: طیف  $^{13}\text{C}$ -NMR ترکیب سیکلودکستیرین بروماید

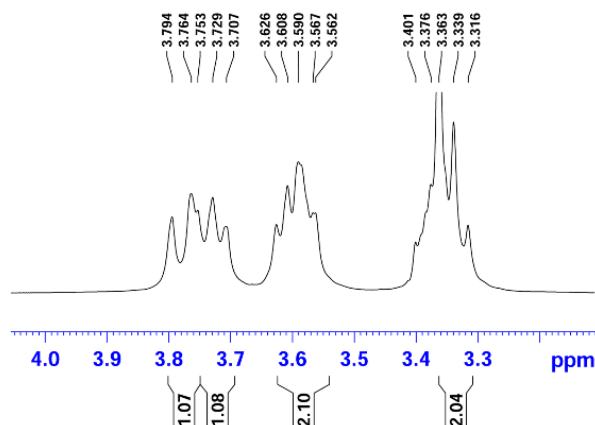
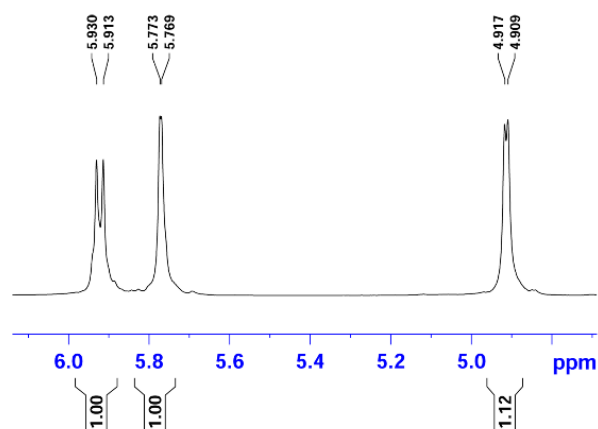
### ۲-۳-۲ تفسیر طیف‌های NMR ترکیب سیکلودکستیرین آزید



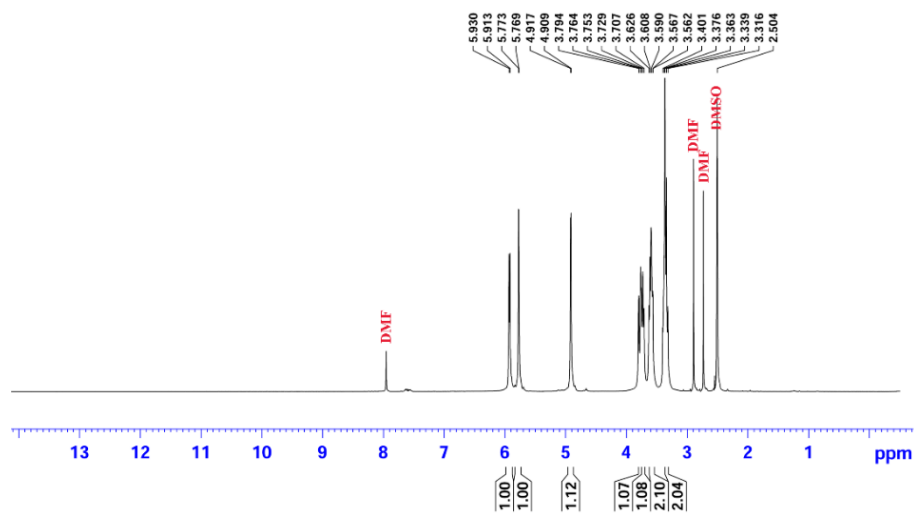
طیف  $^1\text{H}$  NMR ترکیب سیکلودکستیرین آزید در حلال دی‌متیل‌سولفوکساید دوتره در شکل ۱۲-۲

نشان داده شده است. همان طور که در طیف دیده می شود، گروه هیدروکسیل متصل به کربن ۲ (OH2) به صورت دو تایی در ۵/۹۲ ppm با ثابت جفت شدن ۶/۸ هرتز با سطح زیر پیک ۱ پروتون دیده می شوند. گروه هیدروکسیل متصل به کربن ۳ (OH3) به صورت دو تایی در ۵/۷۷ ppm با ثابت جفت شدن ۱/۶ با سطح زیر پیک ۱ پروتون ظاهر شده اند. پروتون متصل به کربن ۱ (H1) به صورت دو تایی در ۴/۹۱ ppm با ثابت جفت شدن ۳/۲ هرتز با سطح زیر پیک ۱ پروتون مشاهده می شوند. پروتون های متصل به کربن ۳ (H3) و کربن ۶ (H6) به صورت چند تایی در محدوده ۳/۷۱-۳/۷۹ ppm با سطح زیر پیک ۲ پروتون دیده می شوند. پروتون های متصل به کربن ۵ (H5) و کربن ۶ (H6') به صورت چند تایی در محدوده ۳/۵۶-۳/۶۳ ppm با سطح زیر پیک ۲ پروتون ظاهر می گردند. پروتون های متصل به کربن ۴ (H4) و کربن ۲ (H2) به صورت چند تایی در محدوده ۳/۳۲-۳/۴۰ ppm با سطح زیر پیک ۲ پروتون دیده می شوند.

[۱۲۴].

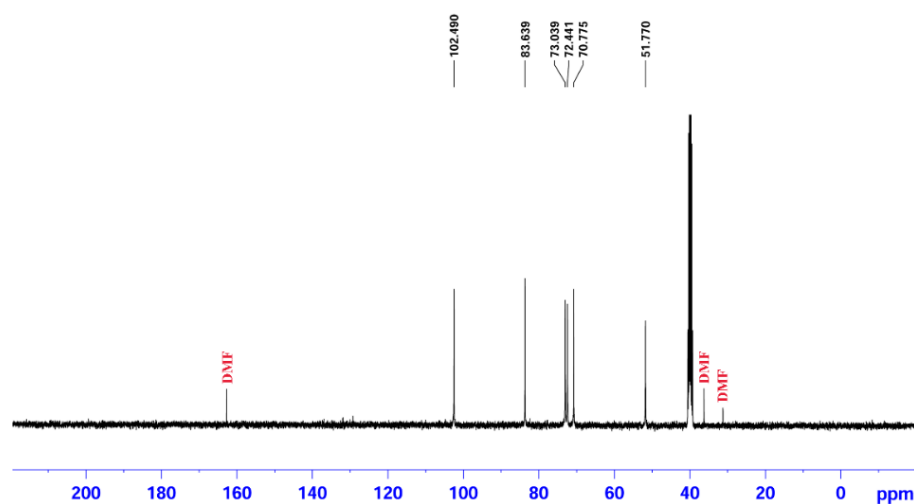


شکل ۲-۱۲: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب سیکلودکسترین آزید

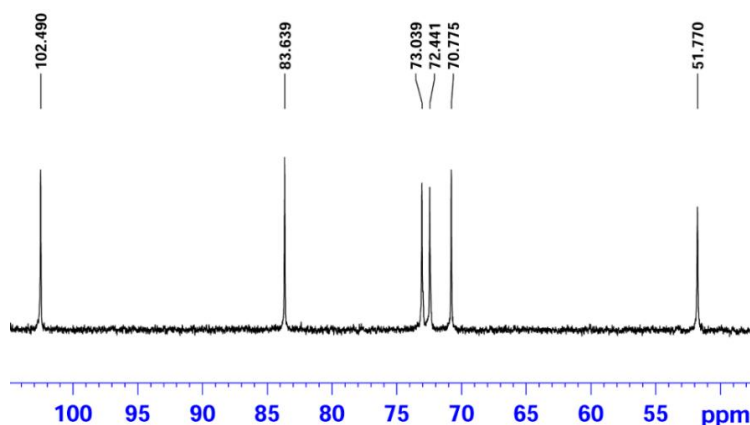


شکل ۲-۱۲: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب سیکلودکستیرین آزید

طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب سیکلودکستیرین آزید در حلال دی‌متیل‌سولفوکساید در شکل ۲-۱۳ نمایش داده شده است. همان‌طور که در طیف دیده می‌شود، ۶ کربن این ترکیب در جابجایی شیمیایی‌های گزارش شده در مقالات، پیک نشان داده‌اند. قله‌های مربوط به کربن ۱ در ۱۰۲/۴۹، کربن ۴ در ۸۳/۶۴، کربن ۲ در ۷۳/۰۴، کربن ۳ در ۷۲/۴۴، کربن ۵ در ۷۰/۷۷ و کربن ۶ در ۵۱/۷۷ بر حسب ppm مشاهده می‌شوند [۱۳۲].



شکل ۲-۱۳: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  ترکیب سیکلودکستیرین آزید



شکل ۲-۱۳: طیف <sup>13</sup>C-NMR ترکیب سیکلودکسترین آزید

## ۲-۳ تجزیه و تحلیل نتایج CHN مشتقات سیکلودکسترین

نتایج آنالیز عنصری (CHN) برای β-سیکلودکسترین، سیکلودکسترین بروماید، سیکلودکسترین آزید و سیکلودکسترین کلیدک در جدول ۲-۲ خلاصه شده است. درصد به دست آمده از عناصر موجود در ساختار نمونه‌ها، فرمول شیمیایی مربوط به هر یک را تأیید کرده است. بنابراین می‌توان پیشنهاد کرد که تمام گروه‌های هیدروکسیل نوع اول در ساختار β-سیکلودکسترین توسط حلقه‌های تری‌آزول در طی واکنش-های متوالی بروم‌دار شدن، آزیددار شدن و واکنش کلیدک جایگزین شده است.

جدول ۲-۲: داده‌های آنالیز عنصری نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

نمونه‌ها	تئوری (%)			تجربی (%)			مراجع
	C	H	N	C	H	N	
β-CD	۴۴/۴۵	۶/۲۲	۰/۰۰	۴۴/۴۱	۶/۰۲	۰/۰۰	[۱۳۳]
CD-(Br) <sub>7</sub>	۳۲/۰۲	۴/۰۳	۰/۰۰	۳۲/۱۰	۴/۰۹	۰/۰۰	-
CD-(N <sub>3</sub> ) <sub>7</sub>	۳۸/۵۱	۴/۸۵	۲۲/۴۵	۳۸/۴۶	۴/۸۱	۲۲/۵۹	[۱۳۴، ۱۳۵]
CD.Click	۳۵/۳۱	۳/۹۵	۱۳/۷۳	۳۵/۰۸	۴/۰۱	۱۳/۶۹	-

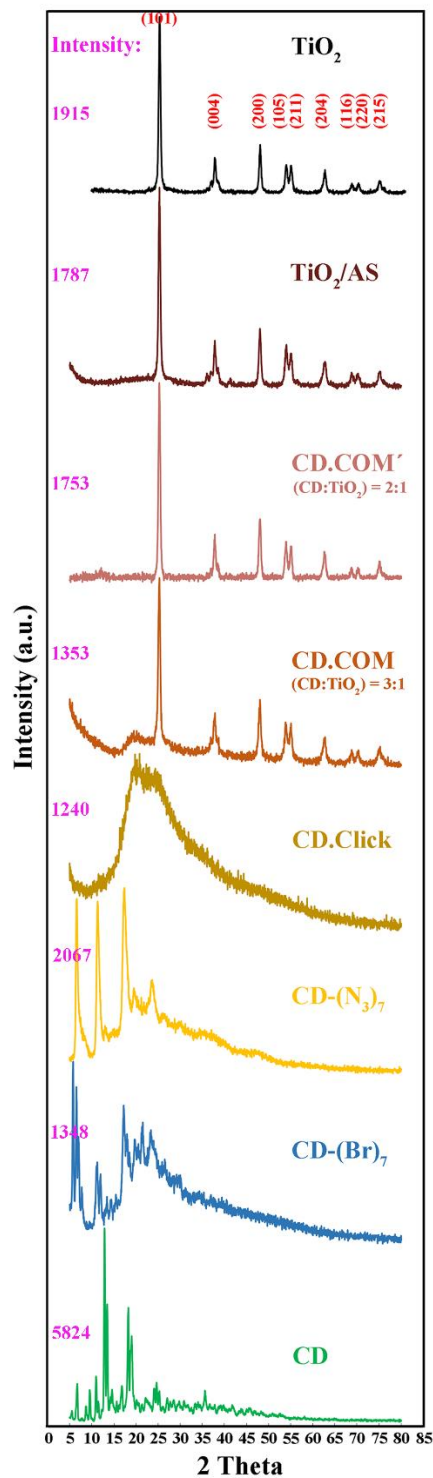
## ۲-۴ تحلیل پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

شکل ۲-۱۴ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های β-سیکلودکسترین، سیکلودکسترین بروماید، سیکلودکسترین آزید، سیکلودکسترین کلیدک، دی‌اکسید تیتانیوم، دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با آمینوسیلان و سیکلودکسترین نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب β-

سیکلودکسترین، پیک‌های پراشی را در  $2\theta$ ; ۹/۵، ۱۰/۹، ۱۲/۹، ۱۳/۵، ۱۶/۸، ۱۸/۳، ۱۹/۰، ۲۴/۲، ۲۴/۷ و ۳۵/۶ نشان می‌دهد که نشان دهنده فرم کریستالی آن می‌باشد [۱۳۶]. با عامل‌دار کردن سیکلودکسترین، پیک پهنی در محدوده  $18-35^\circ = 2\theta$  ایجاد می‌شود که می‌تواند مربوط به کاهش خاصیت بلورین و افزایش خاصیت آمورف  $CD-(Br)_7$  و  $CD-(N_3)_7$  باشد. الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب  $CD.Click$  پیک پهنی در محدوده  $10-35^\circ = 2\theta$  نشان می‌دهد که بیانگر بی‌شکل (آمورف) بودن ساختار آن است. الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب دی‌اکسید تیتانیوم در فاز آاناتاز نشان دهنده صفحات مشخصه فاز آاناتاز؛ [۱۰۱]، [۰۰۴]، [۲۰۰]، [۱۰۵]، [۲۱۱]، [۲۰۴]، [۱۱۶]، [۲۲۰] و [۲۱۵] در  $2\theta$ ؛  $25/3$ ،  $37/9$ ،  $48/1$ ،  $53/92$ ،  $55/1$ ،  $62/8$ ،  $68/8$ ،  $70/89$  و  $75/38$  می‌باشد [۱۳۷]. قابل توجه است که پیک‌های پراش مربوط به صفحه بلوری فاز بروکیت [۱۲۱] در  $2\theta = 30/8^\circ$  و صفحه بلوری فاز روتایل [۱۱۰] در  $2\theta = 27/4^\circ$  مشاهده نمی‌شوند که بیانگر تبلور دی‌اکسید تیتانیوم در فاز آاناتاز می‌باشد [۱۳۸]. الگوی پراش پرتو ایکس دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با آمینوسیلان مشابه طیف XRD دی‌اکسید تیتانیوم است؛ تنها با این تفاوت که میزان شدت جذب پیک‌ها در  $TiO_2/AS$  تا حدی کاهش یافته است. این نتایج نشان دهنده آن است که ساختار کریستالی  $TiO_2 NPs$  بعد از اصلاح شیمیایی با آمینوسیلان تغییر نمی‌یابد [۱۳۹]. الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب سنتزی سیکلودکسترین نانوکامپوزیت (CD.COM) با درصد Ti برابر با ۱۵/۹ (CD.COM:  $TiO_2$ ; 3:1) (Ti content: 15.9 wt%) شامل پیک‌های جذبی مشخصه هر دو جزء سیکلودکسترین و  $TiO_2$  می‌باشد. در ساختار نانوکامپوزیت شدت پیک پهن در  $2\theta = 20^\circ$  که مربوط به CD.Click می‌باشد در مقایسه با پیک‌های جذبی  $TiO_2$  ضعیف می‌باشد [۱۴۰]. همچنین الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب CD.COM' ( $CD.Click:TiO_2$ ; 2:1) با مقدار درصد Ti بیشتر ( $\sim 26$  wt%) اندازه‌گیری شده به وسیله‌ی ICP-OES نشان داد که با افزایش مقدار  $TiO_2$ ، پیک پهن مربوط به ساختار آمورف CD.Click با شدت پایین در مقایسه با نوارهای بلور  $TiO_2$  با شدت بالاتر، در نویز مخفی شده و دیده نمی‌شود. بدین ترتیب نتایج نشان دهنده آن است که نوارهای بلور  $TiO_2$  نسبت به نوارهای آمورف CD.Click غالب است. میانگین اندازه کریستالیت (D) به



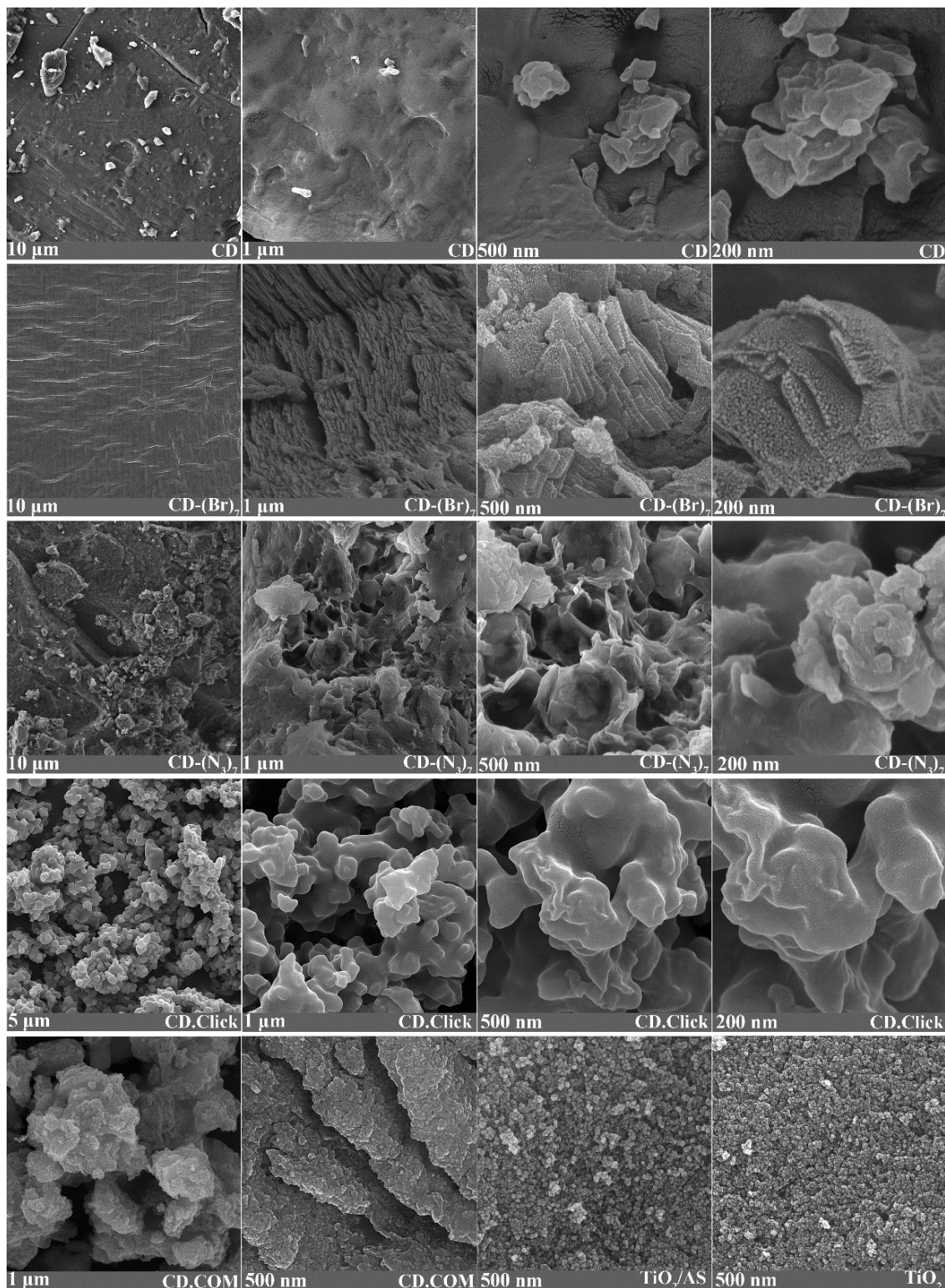
کمک قوی‌ترین پیک پراش [۱۰۱] بر اساس معادله شرر محاسبه شد. میانگین اندازه کریستالیت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با آمینوسیلان موجود در ساختار CD.COM به ترتیب ۱۹ و ۲۰ نانومتر محاسبه شدند.



شکل ۲-۱۴: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

## ۲-۵ تفسیر تصاویر FESEM نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

تصاویر FESEM ترکیبات  $\beta$ -سیکلودکسترین، سیکلودکسترین بروماید، سیکلودکسترین آزید، سیکلودکسترین کلید، دی‌اکسید تیتانیوم، دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با آمینوسیلان و سیکلودکسترین نانوکامپوزیت با بزرگ‌نمایی‌های مختلف در شکل ۲-۱۵ نشان داده شده است. تصاویر FESEM ترکیب  $\beta$ -سیکلودکسترین نشان دهنده سطح نسبتاً صاف با مقداری چین و چروک در قطعات شکسته شده‌ای که در کنار هم به‌طور نامنظم قرار گرفته‌اند می‌باشند. تصاویر FESEM ترکیب سیکلودکسترین بروماید  $CD-(Br)_7$  نشان دهنده سطح ناصاف با شیارهای متعدد می‌باشند. در ترکیب سیکلودکسترین آزید  $CD-(N_3)_7$  تصاویر FESEM نشان دهنده ایجاد برآمدگی‌ها و فرورفتگی‌هایی در سطح این ترکیب می‌باشند. تصاویر FESEM ترکیب  $CD.Click$  نشان دهنده ذرات ریزی است که منجر به ساختار متخلخل شده و این امر باعث کاهش نظم سطحی و افزایش مساحت سطح گشته است. این پدیده منجر به افزایش سطح تماس شده و کارایی جذب را افزایش می‌دهد. تصاویر FESEM نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، ذرات کروی شکل با سطح زبر و ناصافی را نشان می‌دهند [۱۴۱]. میانگین اندازه  $TiO_2$  NPs تقریباً ۲۰ نانومتر تخمین زده شد که توافق خوبی با نتایج به‌دست آمده از آنالیز XRD نشان می‌دهد. تصاویر FESEM نانوذرات  $TiO_2/AS$  تغییرات خاصی در اندازه و شکل نانوذرات در طی فرآیند اصلاح شیمیایی با آمینوسیلان نشان نمی‌دهند. تصاویر FESEM سیکلودکسترین نانوکامپوزیت نشان می‌دهند که نانوذرات  $TiO_2/AS$  در شبکه  $CD.Click$  وجود داشته و با توزیع نسبتاً یکنواختی بر روی بستر آن پخش شده است.

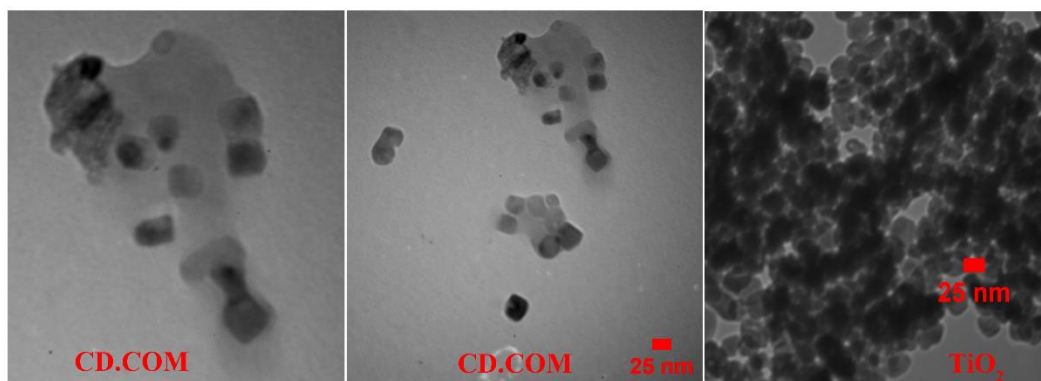


شکل ۲-۱۵: تصاویر FESEM نمونه‌ها در سنتز سیکلودکستین نانوکامپوزیت

## ۲-۶ تفسیر تصاویر TEM دی‌اکسید تیتانیوم و سیکلودکستین نانوکامپوزیت

میکروسکوپ الکترونی عبوری یا TEM برای مشخص نمودن ساختار و مورفولوژی مواد سنتزی به کار

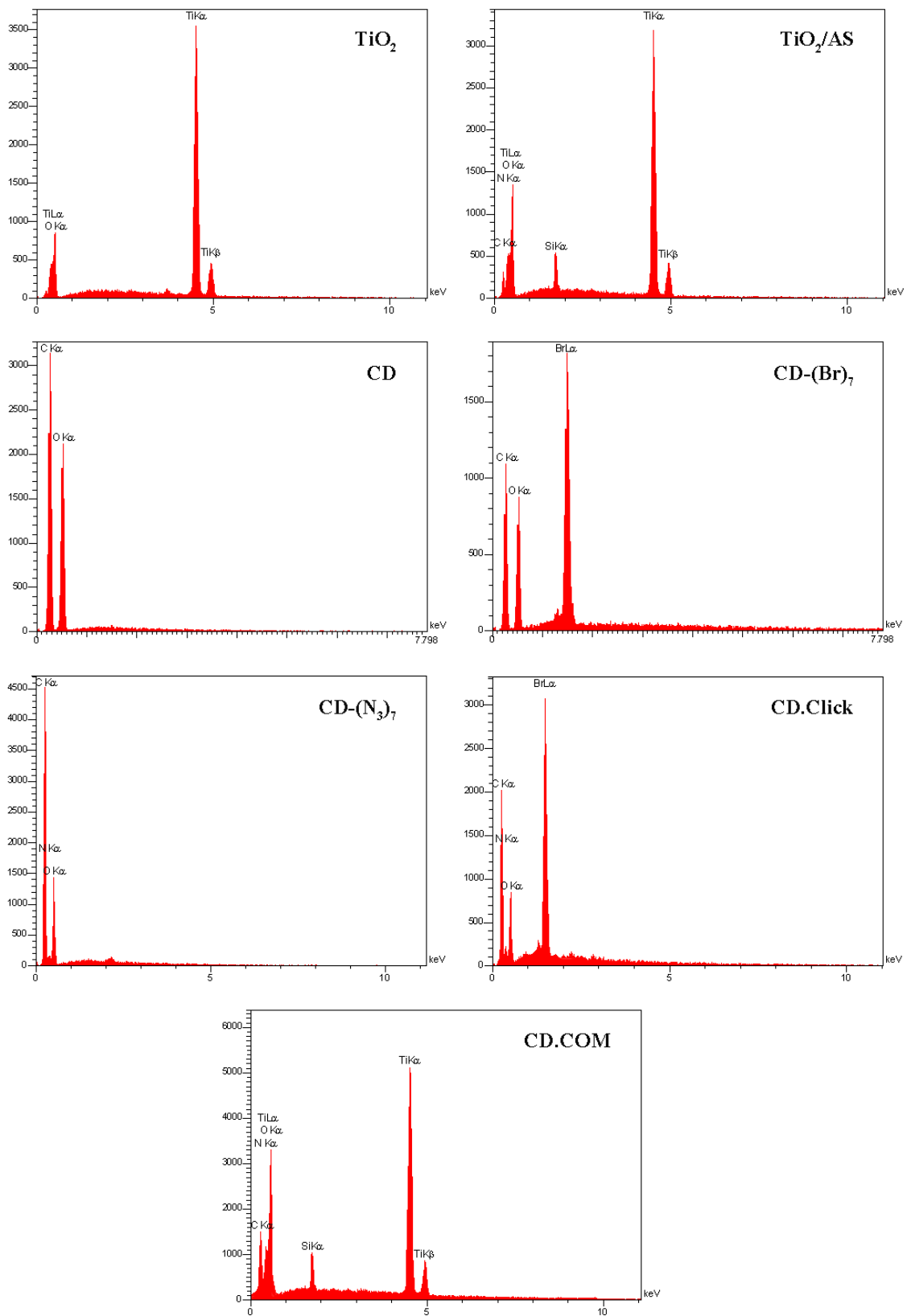
می‌رود که مطالعات ریز ساختاری مواد با قدرت تفکیک بالا و بزرگ‌نمایی خیلی زیاد را امکان‌پذیر می‌سازد. اندازه دقیق و مورفولوژی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و سیکلودکسترین نانوکامپوزیت با آنالیز TEM مورد بررسی بیشتر قرار گرفتند. همان‌طور که در شکل ۲-۱۶ دیده می‌شود، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به صورت ذرات کوچک نسبتاً کروی و منظمی با اندازه‌هایی در محدوده ۱۵-۲۰ nm دیده می‌شوند که به دلیل مساحت سطح بالا پدیده تجمع در آن‌ها مشاهده می‌شود [۱۴۲]. در ساختار CD.COM نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده به رنگ تیره بر روی بستر CD.Click که به صورت یک سایه کمرنگ دیده می‌شود قرار گرفته است و نانوذرات روی سطح CD.Click پخش شده‌اند و تجمع کمتر مشاهده می‌شود.



شکل ۲-۱۶: تصاویر TEM نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم و سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

## ۲-۷ تفسیر نتایج EDX نمونه‌ها در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

آنالیز EDX ترکیبات  $\beta$ -سیکلودکسترین، سیکلودکسترین بروماید، سیکلودکسترین آزید، سیکلودکسترین‌کلیک، دی‌اکسید تیتانیوم، دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با آمینوسیلان و سیکلودکسترین نانوکامپوزیت در شکل ۲-۱۷ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از آنالیز EDX، حضور عناصر موجود در ساختار نمونه‌ها را نشان می‌دهد که می‌تواند تأییدی بر سنتز موفق ترکیبات حدواسط و نهایی باشد.



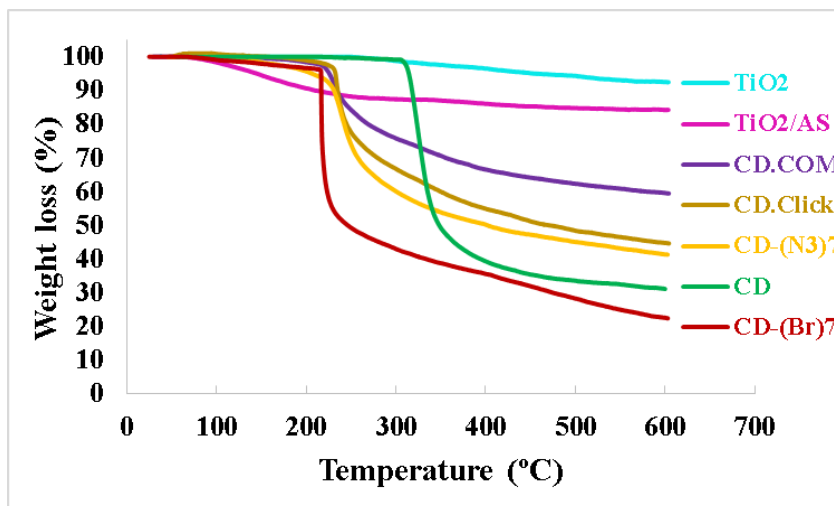
شکل ۲-۱۷: آنالیز EDX نمونه‌ها در سنتز سیکلودکستیرین نانوکامپوزیت

## ۲-۸ تفسیر نتایج TGA در سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

بررسی پایداری حرارتی نمونه‌های سنتزی با استفاده از تکنیک TGA با سرعت حرارتی ۱۰ درجه سانتی‌گراد در هر دقیقه، از دمای محیط تا دمای ۶۰۰ °C انجام شد و نتایج حاصل در شکل ۲-۱۸ نمایش داده شده است. نمودارهای حرارتی نمونه‌ها نشان می‌دهند که نمونه‌ها در دمای پایین‌تر از ۱۵۰ در محدوده ۵-۱۰ درصد آب از دست می‌دهند. نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  از پایداری حرارتی بسیار خوبی برخوردارند. نمودار حرارتی  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  نشان دهنده ۹ درصد کاهش وزنی در دمای بالای ۱۵۰ °C می‌باشد که مربوط به تخریب حرارتی زنجیر آمینوسیلان می‌باشد [۳۸].  $\beta$ -سیکلودکسترین در دمای بالاتر از ۲۵۰ °C تخریب می‌شود [۶, ۱۴۳]. برای ترکیبات سیکلودکسترین بروماید و سیکلودکسترین آزید، تخریب حرارتی شدیدی در دماهای ۲۱۶ و ۲۱۷ درجه سانتی‌گراد رخ داده و این تخریب با سرعت کمتری تا دمای ۶۰۰ °C ادامه می‌یابد. تخریب حرارتی اصلی سیکلودکسترین کلید در دمای ۲۲۹ °C آغاز می‌شود و بازده زغالی<sup>۱</sup> ۴۴/۷۱ درصد می‌باشد که بالاتر از درصد زغال/خاکستر باقیمانده برای سیکلودکسترین آزید (۴۱/۳۷٪) می‌باشد. بدین ترتیب سیکلودکسترین کلید از پایداری حرارتی بالاتری نسبت به سیکلودکسترین آزید برخوردار است. میزان زغال باقیمانده برای سیکلودکسترین نانوکامپوزیت ۵۹/۵٪ می‌باشد که در مقایسه با سیکلودکسترین کلید از پایداری حرارتی بالاتری برخوردار است. نتایج نشان می‌دهد که وجود نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ساختار نانوکامپوزیت به دلیل مقاومت زیاد در برابر حرارت بالا میزان پایداری حرارتی نانوکامپوزیت را افزایش می‌دهد.

---

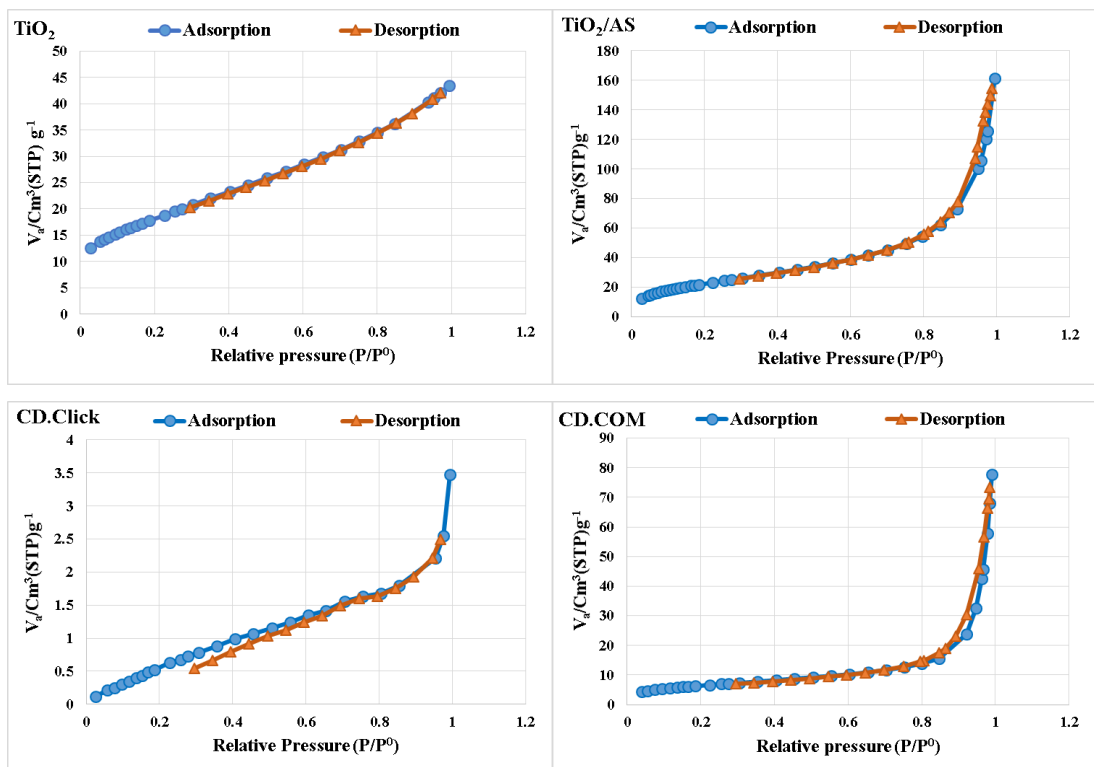
<sup>۱</sup> Char yield



شکل ۲-۱۸: نمودارهای حرارتی TGA نمونه‌ها در سنتز سیکلودکستریل نانوکامپوزیت

## ۲-۹ تفسیر نتایج BET در سنتز سیکلودکستریل نانوکامپوزیت

ایزوترم‌های جذب-واجذب گاز نیتروژن برای  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{TiO}_2/\text{AS}$ ،  $\text{CD.Click}$  و  $\text{CD.COM}$  در شکل ۲-۱۹ نشان داده شده است. مساحت سطح، اندازه حفره و حجم حفره  $\beta$ -سیکلودکستریل، سیکلودکستریل بروماید، سیکلودکستریل کلید، دی‌اکسید تیتانیوم، دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با آمینوسیلان و سیکلودکستریل نانوکامپوزیت در جدول ۲-۳ خلاصه شده است. اطلاعات نشان دهنده آن است که عامل دار کردن  $\beta$ -سیکلودکستریل ( $\text{CD.Click}$ ) و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2/\text{AS}$ ) منجر به افزایش مساحت سطح، اندازه حفره و حجم حفره می‌شوند. زمانی که نانوذرات  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  به‌طور کووالانسی به  $\text{CD.Click}$  متصل می‌شوند، مساحت سطح ویژه و درجه تخلخل  $\text{CD.COM}$  به‌طور قابل توجهی نسبت به  $\beta$ - $\text{CD}$  افزایش می‌یابد. ترکیب  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  با مساحت سطح ویژه بالا و  $\text{CD.Click}$  با جایگاه‌های فعال فراوان (گروه‌های هیدروکسیل، آمین و تری‌آزول)، منجر به استفاده از  $\text{CD.COM}$  به عنوان نانوجاذب مناسب برای حذف یون‌ها از محلول آبی شده است.



شکل ۲-۱۹: ایزوترم‌های جذب-واجذب گاز نیتروژن برای نمونه‌ها در سنتز CD.COM

جدول ۲-۳: اطلاعات جذب-واجذب گاز نیتروژن نمونه‌ها در سنتز سیکلودکستیرین نانوکامپوزیت

نمونه‌ها	مساحت سطح ( $m^2 g^{-1}$ )	حجم حفره ( $cm^3 g^{-1}$ )	اندازه حفره (nm)
$\beta$ -CD	۰/۵	۰/۰۰۰۲	۱/۷۵۳
CD-(Br) <sub>7</sub>	۳	۰/۰۰۲۵	۳/۱۵۲
CD.Click	۴	۰/۰۰۵۲	۵/۷۸۳
CD.COM	۲۳	۰/۱۲۰	۱۴/۰۶
TiO <sub>2</sub> /AS	۸۴	۰/۲۳۵	۱۱/۱۵
TiO <sub>2</sub>	۶۴	۰/۰۶۷	۴/۱۵۵

## ۲پ بررسی جذب

برای بررسی رفتار نانوکامپوزیت‌های سنتزی به عنوان نانوجاذب‌های مؤثر برای حذف یون‌ها از محلول آبی، ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب مورد ارزیابی قرار گرفتند.



## پ-۱ ایزوترم جذب

برای سنجش کارایی جذب و بررسی مکانیسم جذب یون‌ها به وسیله‌ی نانوجاذب‌ها، ایزوترم‌های مختلف از جمله لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادشکوویچ مورد بررسی قرار گرفت.

### پ-۱-۱ مدل ایزوترمی لانگمویر

ایزوترم لانگمویر متداول‌ترین مدل برای تعیین پتانسیل جذب تعادلی است و میزان ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب به وسیله‌ی این معادله تعیین می‌شود [۱۴۴]. بر اساس این مدل ایزوترمی، جذب به صورت تک‌لایه انجام می‌شود و فرض بر این است که جاذب دارای جایگاه‌های جذب با انرژی معادل و یکسان بوده و میزان میل کششی همه جایگاه‌ها برای جذب شونده یکسان است [۱۴۵]. این ایزوترم به‌طور وسیع برای توصیف رفتار تعادلی بین فاز مایع و یک فاز جامد با سیستم همگن مورد استفاده قرار می‌گیرد. معادله خطی آن به صورت معادله (۴) نمایش داده می‌شود:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (4)$$

$Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ): مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (ظرفیت جذب تعادلی)

$C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ): غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول

$Q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ): ماکزیمم ظرفیت جذب

$K_L$ : ثابت جذب لانگمویر (مربوط به انرژی جذب)

$Q_{\max}$  و  $K_L$  به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی  $C_e/Q_e$  بر حسب  $C_e$  محاسبه می‌شوند.

ثابت  $K_L$  میزان وابستگی بین جایگاه‌های فعال و یون جذب شونده را نشان می‌دهد و تابعی از انرژی جذب می‌باشد. مقدار بالای  $K_L$  نشان‌گر میزان بالای کشش بین جاذب و جذب شونده است. بنابراین

برای یک جاذب به‌طور کلی بالا بودن  $Q_{\max}$  و شیب تند در ابتدای منحنی مطلوب به نظر می‌رسد.  $R_L$

پارامتر تعادلی بدون بعد معادله لانگمویر است که نوع ایزوترم جذب را توصیف می‌کند ( $R_L > 1$ ):

غیرمطلوب،  $R_L = 1$ : خطی،  $1 < R_L < \infty$ : مطلوب و  $R_L = 0$ : برگشت ناپذیر) و طبق معادله (۵) زیر

محاسبه می‌شود [۱۲۱].

$$R_L = (1 + K_L C_0)^{-1} \quad (5)$$

$C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ): غلظت اولیه ماده جذب شونده در محلول

## پ-۱-۲ مدل ایزوترمی فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ برای تفسیر جذب برگشت پذیر چند لایه‌ای روی سطح ناهمگن یا سطوحی با جایگاه-های جذبی با فعالیت متفاوت از نظر میل ترکیبی با یون جذب شونده به کار گرفته می‌شود. در این مدل فرض می‌شود که ابتدا جایگاه‌های قوی‌تر پر می‌شوند و قدرت پیوندی با افزایش میزان پرشدگی جایگاه به‌طور نمایی کاهش می‌یابد. معادله فروندلیچ به‌صورت معادله (۶) ارائه می‌شود [۱۴۶]:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (6)$$

$n_F$  و  $K_F$  ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ که مربوط به قدرت جذب و ظرفیت جذب جاذب می‌باشند و به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی  $\ln Q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  به‌دست می‌آیند. مقدار  $n_F$  خطی یا غیرخطی بودن جذب را نشان می‌دهد که در آن اگر  $n_F = 1$  باشد جذب خطی،  $n_F > 1$  بیانگر وجود پیوند قوی بین جاذب و یون جذب شونده و در حالت  $1 < n_F < 10$  فرآیند جذب مطلوب است [۱۴۷].

## پ-۱-۳ مدل ایزوترمی تمکین

ایزوترم تمکین فرض می‌کند که انرژی‌های پیوندی جذب به‌صورت یکنواخت و یکسان هستند و در طی یک فرآیند جذب شیمیایی با ایجاد پوششی از یون‌ها روی جایگاه‌های جذبی گرمای جذب به‌طور خطی کاهش می‌یابد. مدل تمکین به‌صورت معادله (۷) نمایش داده می‌شود [۱۴۸]:

$$Q_e = \frac{RT}{B_T} \ln A_T + \frac{RT}{B_T} \ln C_e \quad (7)$$

$T$  (K): دمای مطلق

$A_T$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ): ثابت پیوند تعادلی

R (۸/۳۱۴ J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>): ثابت عمومی گازها

B<sub>T</sub> (J mol<sup>-1</sup>): ثابت ایزوترم تمکین (مربوط به گرمای جذب)

مقادیر B<sub>T</sub> و A<sub>T</sub> به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار Q<sub>e</sub> بر حسب LnC<sub>e</sub> به دست می‌آیند.

## ۲-۱-۴ مدل ایزوترمی دوبینین-رادشکوئیچ

با استفاده از ایزوترم دوبینین-رادشکوئیچ (D-R) انرژی جذب جاذب قابل اندازه‌گیری است و به کمک انرژی جذب می‌توان ماهیت جذب را تعیین کرد. این ایزوترم به صورت معادله (۸) نمایش داده می‌شود [۱۴۹]:

$$\ln Q_e = \ln Q_{\max} - K_d \varepsilon^2 \quad (8)$$

K<sub>d</sub> (mol<sup>2</sup> KJ<sup>-2</sup>): ثابت معادله دوبینین-رادشکوئیچ (مربوط به انرژی جذب)

ε (J mol<sup>-1</sup>): پتانسیل جذب پلانی<sup>۱</sup>

مقدار پتانسیل جذب پلانی با استفاده از معادله (۹) قابل محاسبه است [۱۴۹]:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (9)$$

با رسم نمودار خطی LnQ<sub>e</sub> بر حسب ε<sup>2</sup> می‌توان از روی شیب خط مقدار K<sub>d</sub> را به دست آورد. متوسط انرژی آزاد جذب (E; kJ mol<sup>-1</sup>) برای انتقال یک مول یون از محلول به سطح جاذب با استفاده از معادله (۱۰) محاسبه می‌شود:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_d}} \quad (10)$$

مقادیر E < ۸ نشان دهنده جذب فیزیکی، ۱۶ < E < ۸ مربوط به روند تبادل یونی [۵۹] و ۴۰ < E < ۱۶ مشخص کننده جذب شیمیایی است [۱۵۰].

<sup>۱</sup> Polanyi sorption potential

## پ-۲ سینتیک جذب

مطالعه سینتیک جذب در تعیین مرحله کنترل کننده سرعت جذب و در تفسیر مکانیسم جذب از اهمیت فراوانی برخوردار است. به همین دلیل مدل‌های سینتیکی مختلف از جمله مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و الویچ مورد بررسی قرار گرفتند.

### پ-۲-۱ مدل سینتیکی شبه درجه اول

مدل سینتیکی شبه درجه اول مربوط به برهمکنش‌های فیزیکی بین جاذب و یون جذب شونده در مراحل ابتدایی فرآیند جذب است و به کمک معادله (۱۱) نشان داده می‌شود [۱۵۱]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (11)$$

$Q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ): ظرفیت جذب در زمان  $t$

$K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ): ثابت سرعت شبه درجه اول

با رسم نمودار خطی  $\ln(Q_e - Q_t)$  بر حسب  $t$  می‌توان از روی شیب و عرض از مبدأ مقادیر  $K_1$  و  $Q_e$  را به دست آورد.

### پ-۲-۲ مدل سینتیکی شبه درجه دوم

در مدل سینتیکی شبه درجه دوم، جذب شیمیایی عامل محدود کننده سرعت می‌باشد و هیچ برهمکنشی بین یون‌های جذب شونده وجود ندارد. این معادله به صورت معادله (۱۲) نشان داده می‌شود [۱۵۲]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (12)$$

$K_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ): ثابت سرعت شبه درجه دوم

مقادیر  $Q_e$  و  $K_2$  از شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی  $t/Q_t$  بر حسب  $t$  به دست می‌آیند. سرعت جذب اولیه یون‌ها ( $h_0$ ;  $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) زمانی که  $t \rightarrow 0$  از معادله (۱۳) به دست می‌آید [۱۵۳].

$$h_0 = K_2 Q_e^2 \quad (13)$$

### پ-۲-۳ مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای

مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای فرض می‌کند که نرخ جذب به سرعت انتشار یون‌های جذب شونده از لایه مرزی به درون حفرات نانوجاذب بستگی دارد. مدل نفوذ درون ذره‌ای توسط وبر و موریس<sup>۱</sup> به صورت معادله (۱۴) بیان شده است [۱۵۴].

$$Q_t = K_{id} t^{0.5} + C \quad (14)$$

$K_{id}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ): ثابت نفوذ درون ذره‌ای

$C$ : ثابت مدل نفوذ درون ذره‌ای (مربوط به ضخامت لایه مرزی)

با رسم نمودار خطی  $Q_t$  بر حسب  $t^{0.5}$  می‌توان مقادیر  $K_{id}$  و  $C$  را از روی شیب و عرض از مبدأ به دست آورد. هر چه مقدار عددی ضخامت لایه مرزی بزرگتر باشد نشان دهنده آن است که میزان تأثیرگذاری پدیده نفوذ به محدود کننده بودن سرعت واکنش در جذب سطحی، بیشتر است.

### پ-۲-۴ مدل سینتیکی الویج

مدل سینتیکی الویج بیان کننده جذب چند لایه یون‌ها روی سطح هتروژن جاذب می‌باشد. رابطه خطی معادله الویج به صورت معادله (۱۵) ارائه می‌شود [۱۵۵]:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (15)$$

$\alpha$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ): سرعت اولیه جذب

$\beta$  ( $\text{g mg}^{-1}$ ): ثابت واجذب (مربوط به میزان پوشش سطح و انرژی فعال برای جذب شیمیایی)

مقادیر پارامترهای  $\beta$  و  $\alpha$  از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی  $Q_t$  بر حسب  $\ln t$  به دست می‌آیند.

<sup>1</sup> Weber & Morris

## ۲-۳ ترمودینامیک جذب

آزمایشات جذب تحت شرایط بهینه در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفتند تا پارامترهای ترمودینامیکی با به کار بردن معادلات (۱۹-۱۶) اندازه‌گیری شوند [۱۵۶, ۱۵۷].

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (16)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (17)$$

$$K = K_L M \quad (18)$$

$$K_L = \frac{Q_e}{C_e} \quad (19)$$

$\Delta G^0$  (J mol<sup>-1</sup>): تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد

$\Delta H^0$  (J mol<sup>-1</sup>): تغییرات آنتالپی استاندارد

$\Delta S^0$  (J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>): تغییرات آنتروپی استاندارد

M (g mol<sup>-1</sup>): جرم مولی یون فلزی

K و K<sub>L</sub>: ثابت‌های تعادل ترمودینامیکی

مقادیر  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  از شیب و عرض از مبدأ نمودار وانت هوف<sup>۱</sup> LnK بر حسب 1/T به دست می‌آیند. این پارامترهای ترمودینامیکی به همراه مقادیر  $\Delta G^0$  محاسبه شده برای تفسیر فرآیند جذب مورد استفاده قرار می‌گیرند. مقادیر منفی  $\Delta G^0$  و مثبت  $\Delta H^0$  مشخص می‌کنند که فرآیند جذب یک جذب خودبه‌خودی و گرماگیر است [۱۵۷].

## ۲-۴ محاسبات انرژی فعال‌سازی جذب

انرژی فعال‌سازی<sup>۲</sup> (E<sub>a</sub>) اطلاعاتی راجع به فیزیکی یا شیمیایی بودن فرآیند جذب فراهم می‌کند. انرژی فعال‌سازی به‌وسیله‌ی معادله آرنیوس<sup>۳</sup> (۲۰) و معادله مشتق شده از آن (۲۱) به دست می‌آید [۱۵۸]:

<sup>1</sup> Van't Hoff

<sup>2</sup> Activation energy

<sup>3</sup> Arrhenius

$$K = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (20)$$

$$E_a = \frac{R \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (21)$$

$E_a$ : انرژی فعال سازی

A: ضریب پیش نمایی<sup>۱</sup>

T (K): دمای مطلق

K: ثابت معادله

R ( $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ): ثابت عمومی گازها

مقادیر انرژی فعال سازی در محدوده  $40-5 \text{ kJ mol}^{-1}$  نشان دهنده فیزیکی بودن فرآیند جذب و در محدوده  $40-800 \text{ kJ mol}^{-1}$  بیانگر شیمیایی بودن فرآیند جذب است [۱۵۹]. نتایج به دست آمده از انرژی فعال سازی در طی فرآیند جذب یون های فلزی در بخش ۲-۱-۱۲ و آنیون فلوراید در بخش ۲-۲-۶ آورده شده است.

## ۲-۲ بررسی کارآیی های سلولز نانوکامپوزیت

### ۲-۱ مطالعات جذب یون های روی، کادمیم و سرب به وسیله سلولز

#### نانوکامپوزیت

طبق روشی که در بخش ۳-۶-۱ به آن اشاره خواهد شد، فرآیند جذب یون های فلزی روی، کادمیم و سرب به وسیله سلولز نانوکامپوزیت از محلول آبی با تکنیک ناپیوسته انجام شد. برای به دست آوردن بهترین کارآیی جاذب برای جذب یون ها، شرایط جذب بهینه شد.

<sup>۱</sup> Pre-exponential factor

## ۲-۱-۱ بهینه‌سازی فرآیند جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت

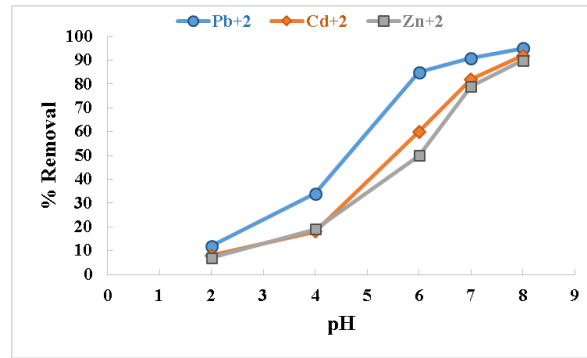
برای بهینه‌کردن فرآیند جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب از محلول آبی برای به‌دست آوردن بالاترین درصد جذب یون‌ها و بالاترین ظرفیت جذب جاذب، تأثیر پارامترهای مختلف از جمله pH، دوز جاذب، زمان تماس، دما و غلظت اولیه یون‌های فلزی مورد بررسی قرار گرفتند.

## ۲-۱-۱-۱ اثر pH بر جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت

pH محلول آبی برای حذف یون‌های فلزی به مقدار زیادی روی فرم یونی فلزات و در نهایت ظرفیت جذب جاذب اثر می‌گذارد [۱۶۰]. در pHهای بالا، یون‌های فلزی ممکن است به هیدروکسید فلز تبدیل شوند به همین دلیل حداکثر pH محلول که در آن یون‌های فلزی به صورت هیدروکسید فلزی وجود ندارند به کمک غلظت یون فلزی و ثابت انحلال‌پذیری<sup>۱</sup> تعیین می‌شود [۱۶۱]. مقادیر ماکزیمم pH اندازه‌گیری شده برای یون‌های سرب، کادمیم و روی به ترتیب ۱۰، ۱۰/۵ و ۱۱/۶ می‌باشند. بنابراین محدوده ۲-۸ pH برای مطالعات جذب مورد بررسی قرار گرفتند و در شکل ۲-۲۰ نشان داده شده است. در مقادیر pH پایین (۲-۴)، میزان جذب هر سه یون پایین‌تر از ۴۰٪ است زیرا غلظت یون‌های فلزی در مقایسه با یون‌های پروتون ( $H^+$ ) پایین‌تر است و یون‌های پروتون در رقابت برای اتصال به جایگاه‌های جذبی فعال موفق‌تر عمل می‌کنند [۱۶۲]. زمانی که pH محلول افزایش می‌یابد (۵-۸)، جایگاه‌های جذبی فعال برای اتصال با یون‌های فلزی مهیا هستند بنابراین ظرفیت جذب جاذب برای یون‌های فلزی افزایش می‌یابد [۱۶۰]. در pHهای بالاتر ( $pH > 8$ )، علاوه بر جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی جاذب احتمال رسوب‌دهی یون‌های فلزی نیز وجود دارد [۱۴۹] به همین دلیل pH خنثی ( $pH = 7$ ) به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

<sup>1</sup> Solubility product constant (KSP)

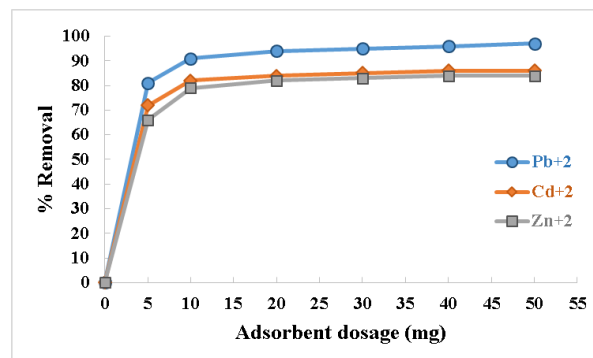




شکل ۲-۲۰: تأثیر pH بر درصد جذب یون‌های فلزی به وسیله سلولز نانوکامپوزیت در ۲۰ mL محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$

### ۲-۱-۱-۲ اثر مقدار جاذب سلولز نانوکامپوزیت بر جذب یون‌های فلزی

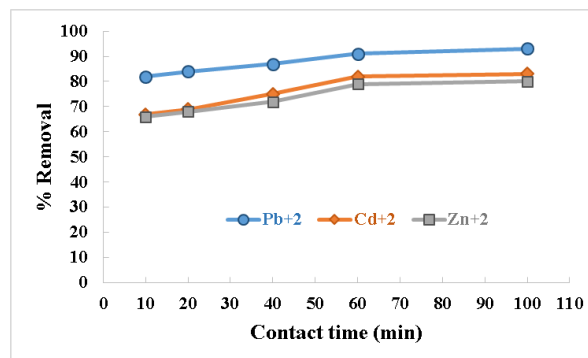
تأثیر مقدار جاذب روی درصد جذب یون‌های فلزی روی، کادمیم و سرب از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج در شکل ۲-۲۱ نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش مقدار جاذب نرخ جذب افزایش می‌یابد که می‌تواند مربوط به تعداد بیشتر جایگاه‌های جذبی فعال آزاد روی سطح جاذب برای برهمکنش با یون فلزی باشد [۱۶۳]. در مقدار جاذب  $10 \text{ mg}$  درصد جذب بالایی برای هر یک از یون‌ها مشاهده می‌شود و با افزایش بیشتر مقدار جاذب درصد جذب افزایش قابل توجهی نشان نمی‌دهد. چون در مقادیر بالاتر دسترسی به جایگاه‌های جذبی با انرژی بالاتر محدود شده و بعد از مدتی بین جاذب و جذب شونده تعادل برقرار می‌شود.



شکل ۲-۲۱: تأثیر مقدار جاذب سلولز نانوکامپوزیت بر درصد جذب یون‌های فلزی در ۲۰ mL محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$

## ۲-۱-۱-۳ اثر زمان تماس بر جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت

زمان تماس یکی از فاکتورهای مهم در بهینه‌سازی جذب است زیرا منعکس کننده سینتیک جذب جذب می‌باشد. زمان جذب به فاکتورهای زیادی از جمله مورفولوژی و خواص ساختاری جاذب، سرعت چرخش و مقدار جاذب بستگی دارد [۱۶۴]. جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت به عنوان تابعی از زمان در محدوده زمانی ۱۰-۱۰۰ min مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۲-۲۲ آورده شده است. فرآیند جذب یون‌ها در زمان‌های اولیه جذب (۶۰-۱۰ min)، به دلیل غلظت بالای یون فلزی و آزاد بودن جایگاه‌های جذبی جاذب بالاست. بعد از گذشت ۶۰ min به دلیل غلظت کم یون‌های فلزی و کاهش جایگاه‌های جذبی فعال آزاد، میزان درصد جذب به کندی افزایش می‌یابد و در نهایت به حالت تعادل می‌رسد. بر اساس نتایج به‌دست آمده، ۶۰ min به عنوان زمان بهینه انتخاب شد. کارایی جذب بالا در مدت زمان کوتاه ۶۰ min، می‌تواند مربوط به مساحت سطح بالای نانوکامپوزیت و توزیع نسبتاً یکنواخت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم روی سطح سلولز عامل‌دار با تعداد زیادی گروه‌های عاملی فعال برای جذب یون‌ها باشد.

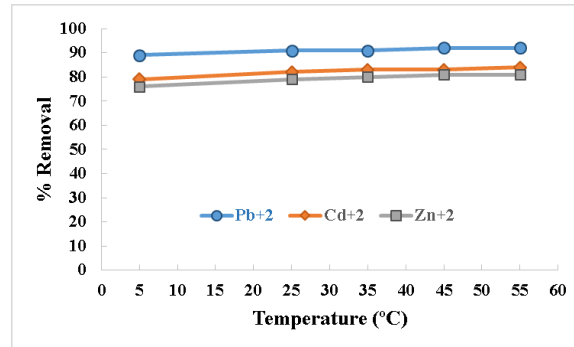


شکل ۲-۲۲: تأثیر زمان تماس بر درصد جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت در ۲۰ mL محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$

## ۲-۱-۱-۴ اثر دما بر جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت

تأثیر دما بر روی میزان درصد جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت در محدوده دمایی ۵-۵۵ درجه سانتی‌گراد در pH خنثی مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج در شکل ۲-۲۳ ارائه شده است.

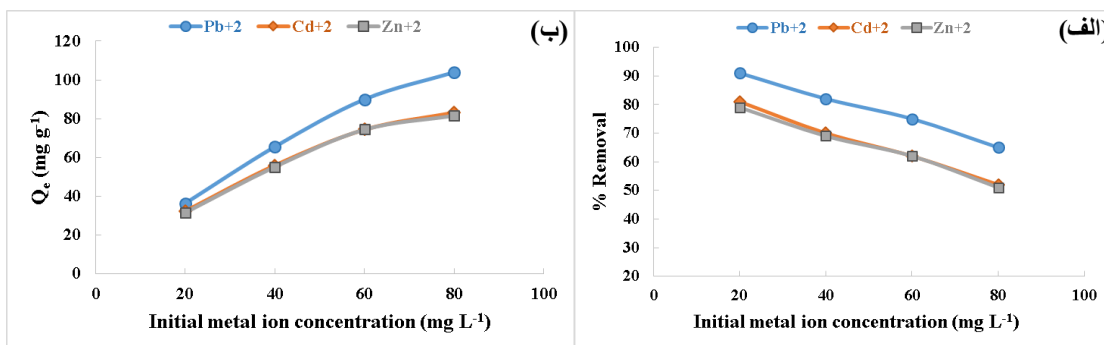
واضح است که جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی Cell.Com از محلول آبی، وابستگی دمایی قابل توجهی را نشان نمی‌دهد اگرچه با افزایش دما میزان درصد جذب تا حدی افزایش می‌یابد. بنابراین دمای اتاق به عنوان دمای بهینه برای حذف یون‌های فلزی انتخاب شد.



شکل ۲-۲۳: تأثیر دما بر درصد جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت در ۲۰ mL محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$

### ۲-۱-۱-۵ اثر غلظت اولیه یون فلزی بر درصد جذب و ظرفیت جذب سلولز نانوکامپوزیت

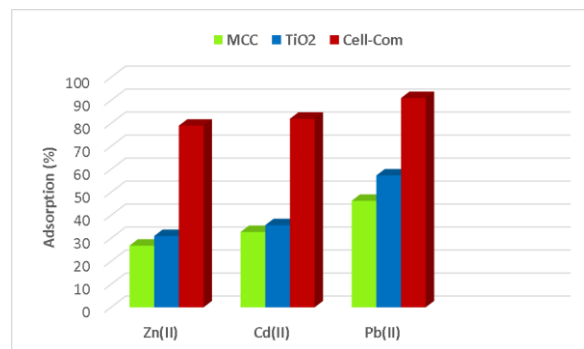
برای بررسی اثر غلظت اولیه یون فلزی بر میزان درصد جذب یون فلزی و ظرفیت جذب سلولز نانوکامپوزیت، غلظت اولیه در محدوده  $20-80 \text{ mg L}^{-1}$  بررسی شد و نتایج این بررسی در شکل ۲-۲۴ نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه یون فلزی با توجه به محدود بودن جایگاه‌های جذبی برای یک مقدار مشخص از جاذب، نسبت جایگاه‌های جذبی فعال در دسترس به مقدار یون کاهش یافته که باعث کاهش درصد جذب می‌شود. از طرفی با افزایش غلظت، انتقال جرم یون فلزی و میزان برخورد با جایگاه‌های جذبی افزایش می‌یابد، که این امر منجر به افزایش ظرفیت جذب می‌شود [۱۶۲].



شکل ۲-۲۴: تأثیر غلظت اولیه یون فلزی روی (الف) درصد جذب یون و (ب) ظرفیت جذب جاذب در شرایط تجربی (غلظت یون فلزی:  $20-80 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

## ت۲-۱-۲ مقایسه کارآیی جذب Cell.Com با MCC و TiO<sub>2</sub>

عملکرد جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت از محلول آبی با مواد اولیه میکروکریستالین سلولز و دی‌اکسید تیتانیوم مقایسه شد. فرآیند جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب تحت شرایط بهینه (حجم محلول یون فلزی: ۲۰ mL، دوز جاذب: ۱۰ mg، غلظت اولیه یون فلزی: ۲۰ mg L<sup>-1</sup>، زمان تماس: ۶۰ min، دما: ۲۵ °C در pH خنثی) انجام شد و نتایج در شکل ۲-۲۵ گزارش شده است. واضح است که Cell.Com بالاترین کارآیی جذب را در شرایط بهینه نشان داده است. ظرفیت جذب بالای Cell.Com می‌تواند احتمالاً مربوط به ساختار متخلخل، وجود گروه‌های تری‌آزول و گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمین فراوان در ساختار به عنوان عوامل کیلیت کننده و جایگاه‌های جذبی فعال باشد.



شکل ۲-۲۵: مقایسه کارآیی جذب MCC، TiO<sub>2</sub> و Cell.Com برای حذف یون‌های فلزی در شرایط بهینه (غلظت یون فلزی: ۲۰ mg L<sup>-1</sup>، وزن جاذب: ۱۰ mg، مدت زمان: ۶۰ min، دما: ۲۵ °C و pH = ۷)

## ت۲-۱-۳ بررسی نتایج ایزوترم جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت

بعد از بررسی اثر غلظت اولیه روی ظرفیت جذب سلولز نانوکامپوزیت در غلظت‌های ۲۰-۸۰ mg L<sup>-1</sup>، سه مدل ایزوترمی مختلف (لانگمویر، فروندلیچ و تمکین) با در نظر داشتن غلظت بهینه ۲۰ mg L<sup>-1</sup> برای برآورد داده‌های تجربی برای حذف یون‌های سرب، کادمیم و روی مورد استفاده قرار گرفتند. فرم خطی معادلات ایزوترمی و روش محاسبه پارامترهای مربوط به آن‌ها در جدول ۲-۴ خلاصه شده است.

جدول ۲-۴: ایزوترم‌ها، معادلات خطی و پارامترهای مرتبط به آن‌ها

مدل‌های ایزوترمی	فرم خطی معادلات	نمودار	پارامترها
لانگمویر	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$	$C_e/Q_e$ vs. $C_e$	$Q_{\max} = 1/\text{slop}$ $K_L = \text{slop}/\text{intercept}$
فروندلیچ	$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e$	$\ln Q_e$ vs. $\ln C_e$	$n_F = 1/\text{slop}$ $K_F = \exp(\text{intercept})$
تمکین	$Q_e = \frac{RT}{B_T} \ln A_T + \frac{RT}{B_T} \ln C_e$	$Q_e$ vs. $\ln C_e$	$B_T = RT/\text{slop}$ $A_T = \exp[(\text{intercept} \times B_T)/RT]$

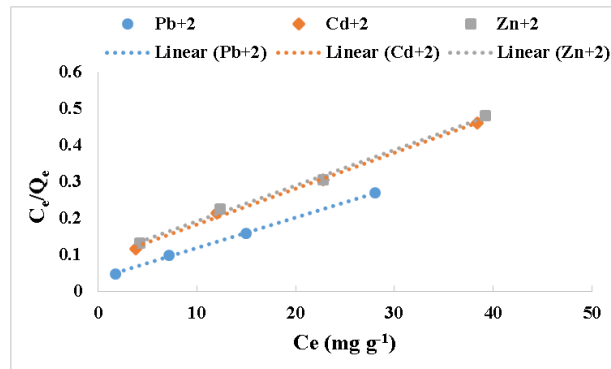
### ت-۱-۳-۱ بررسی داده‌های مدل ایزوترمی لانگمویر

بر اساس مطالب ذکر شده در بخش ۲-۱-۱، ظرفیت جذب سلولز نانوکامپوزیت و ثابت جذب لانگمویر از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی  $C_e/Q_e$  بر حسب  $C_e$  (شکل ۲-۲۶) به دست می‌آیند و پارامترهای به دست آمده از این معادله در جدول ۲-۵ نمایش داده شده است. مقادیر ضریب همبستگی<sup>۱</sup> ( $R^2$ ) به دست آمده برای یون‌های روی، کادمیم و سرب به ترتیب ۰/۹۹۶، ۰/۹۹۷ و ۰/۹۹۹ می‌باشند که نشان دهنده مطابقت خوب داده‌های تجربی با ایزوترم لانگمویر می‌باشد. بدین ترتیب جذب تک‌لایه یون‌های فلزی روی سطح سلولز نانوکامپوزیت با جایگاه‌های جذبی با انرژی معادل رخ داده است [۱۴۴]. علاوه بر آن، مقادیر ماکزیمم ظرفیت جذب<sup>۲</sup> ( $Q_{\max}$ ) سلولز نانوکامپوزیت برای حذف یون‌های روی، کادمیم و سرب به ترتیب ۱۰۲/۰۴، ۱۰۲/۰۵ و ۱۲۰/۴۸ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شدند.  $Q_{\max}$  بالا نشان دهنده کارایی خوب Cell.Com به عنوان جاذب برای حذف یون‌ها می‌باشد. ثابت لانگمویر ( $K_L$ ) که مربوط به انرژی جذب و تمایل جایگاه‌های جذبی جاذب برای اتصال با یون‌هاست، بیانگر ترتیب  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$  می‌باشد، یعنی یون‌های سرب بیشتر به وسیله‌ی جایگاه‌های جذبی جاذب جذب می‌شوند. پارامتر تعادلی بدون بعد لانگمویر ( $R_L$ ) که توصیف کننده نوع ایزوترم می‌باشد برای یون‌های روی، کادمیم و سرب به ترتیب ۰/۳۲، ۰/۳۱ و ۰/۱۸ محاسبه شد که توجیه کننده آن است که جذب

<sup>1</sup> Correlation coefficient

<sup>2</sup> Maximum adsorption capacity

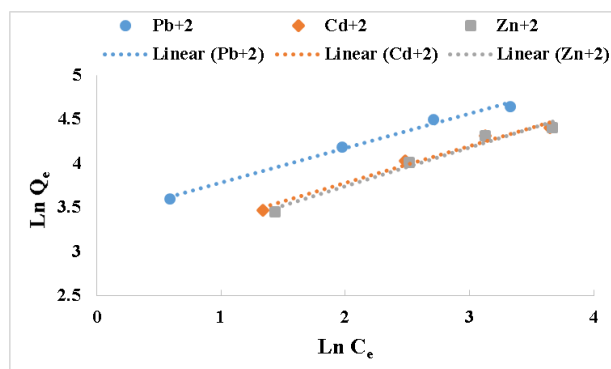
هر سه یون به وسیله ی Cell.Com یک فرآیند مطلوب و مفید است ( $0 < R_L < 1$ ) [۱۶۵]. هر چه  $R_L$  کوچکتر باشد تمایل جذب یون به وسیله ی جاذب بیشتر خواهد بود [۱۶۶]. بدین ترتیب یون سرب با کوچکترین  $R_L$ ، بیشترین احتمال جذب روی جایگاه های جذبی جاذب را دارا است.



شکل ۲-۲۶: نمودار لانگمویر سلولز نانوکامپوزیت برای جذب یون های فلزی در محدوده غلظت  $۸۰-۲۰ \text{ mg L}^{-1}$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $۱۰ \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $۶۰ \text{ min}$ ، دما:  $۲۵ \text{ }^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = ۷$ )

## ۲-۳-۱-۲ بررسی داده های مدل ایزوترمی فروندلیچ

بر اساس توضیحات ارائه شده در بخش ۲-۱-۲، نمودار معادله فروندلیچ برای حذف یون های فلزی بر اساس داده های تجربی به صورت  $\text{Ln}Q_e$  بر حسب  $\text{Ln}C_e$  رسم شد (شکل ۲-۲۷) و ثابت های محاسبه شده مرتبط به آن در جدول ۲-۵ ارائه شده است. مقادیر  $R^2$  تعیین شده برای یون های روی، کادمیم و سرب به ترتیب  $۰/۹۷۴$ ،  $۰/۹۷۹$  و  $۰/۹۹۱$  می باشند. مقادیر  $n_F$  (ثابت فروندلیچ) که مربوط به ظرفیت جذب و قدرت جذب جاذب می باشد [۱۴۶]، به ترتیب برای یون های روی، کادمیم و سرب مقادیر  $۲/۲۶۰$ ،  $۲/۴۰۳$  و  $۲/۵۴۶$  می باشند و مقادیر  $1/n_F$  در محدوده  $۰/۱-۰/۵$  بوده که تأیید کننده جذب آسان یون ها [۵۹] به وسیله ی Cell.Com می باشد.



شکل ۲-۲۷: نمودار فروندلیچ سلولز نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده غلظت  $20-80 \text{ mg L}^{-1}$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

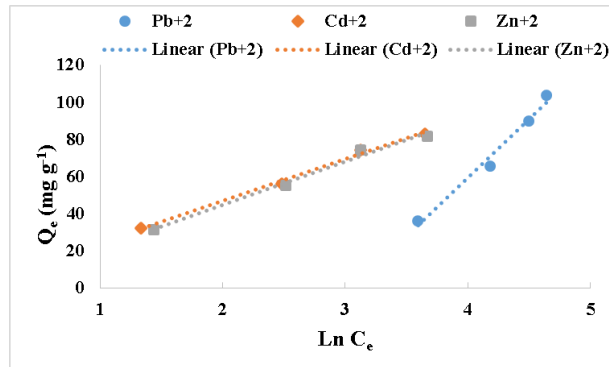
### ۳-۳-۱-۳ بررسی داده‌های مدل ایزوترمی تمکین

فرآیند جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت به کمک مدل ایزوترمی تمکین (۳-۱-۲) مورد بررسی قرار گرفت و نمودار تمکین برای حذف یون‌های فلزی به صورت  $Q_e$  بر حسب  $\text{Ln} C_e$  رسم شد و در شکل ۲-۲۸ نمایش داده شد. پارامترهای به‌دست آمده از این معادله در جدول ۲-۵ گزارش شده است. مقادیر  $R^2$  به‌دست آمده برای یون‌های روی، کادمیم و سرب به ترتیب  $0.988$ ،  $0.994$  و  $0.980$  می‌باشند که بیانگر آن است که جایگاه‌های جذبی فعال روی سطح Cell.Com به‌طور نسبتاً یکنواختی پخش شده و در طی فرآیند جذب میزان گرمای جذب به‌طور خطی با پوشش یون‌ها روی سطح کاهش می‌یابد [۱۴۸].

جدول ۲-۵: پارامترهای ایزوترمی جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت

مدل‌های ایزوترمی	Zn(II)		Cd(II)		Pb(II)	
	پارامترها	$R^2$	پارامترها	$R^2$	پارامترها	$R^2$
لانگمویر	$Q_{\max} = 102/04$ $K_L = 0/104$ $R_L = 0/32$	$0/996$	$Q_{\max} = 102/05$ $K_L = 0/113$ $R_L = 0/31$	$0/997$	$Q_{\max} = 120/48$ $K_L = 0/228$ $R_L = 0/18$	$0/999$
فروندلیچ	$K_F = 17/37$ $n_F = 2/260$ $1/n_F = 0/44$	$0/974$	$K_F = 19/09$ $n_F = 2/403$ $1/n_F = 0/42$	$0/979$	$K_F = 29/53$ $n_F = 2/546$ $1/n_F = 0/39$	$0/991$
تمکین	$A_T = 0/999$ $B_T = 106/77$	$0/988$	$A_T = 1/09$ $B_T = 110/28$	$0/994$	$A_T = 0/047$ $B_T = 39/29$	$0/980$

شرایط تجربی (وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، غلظت یون فلزی:  $20-80 \text{ mg L}^{-1}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )



شکل ۲-۲۸: نمودار تمکین سلولز نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده غلظت  $20-80 \text{ mg L}^{-1}$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

## ۲-۱-۴ بررسی نتایج سینتیک جذب یون‌های فلزی به وسیله سلولز نانوکامپوزیت

بعد از بررسی اثر زمان تماس روی ظرفیت جذب سلولز نانوکامپوزیت در محدوده زمانی  $10-100$  دقیقه، سه مدل سینتیکی مختلف (شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای) با در نظر داشتن زمان بهینه  $60 \text{ min}$ ، برای برآورد داده‌های تجربی برای حذف یون‌های سرب، کادمیم و روی مورد استفاده قرار گرفتند. شکل خطی معادلات سینتیکی و روش محاسبه پارامترهای مربوط به آن‌ها در جدول ۲-۶ خلاصه شده است.

جدول ۲-۶: معادلات مدل‌های سینتیکی و پارامترهای مرتبط به آن‌ها

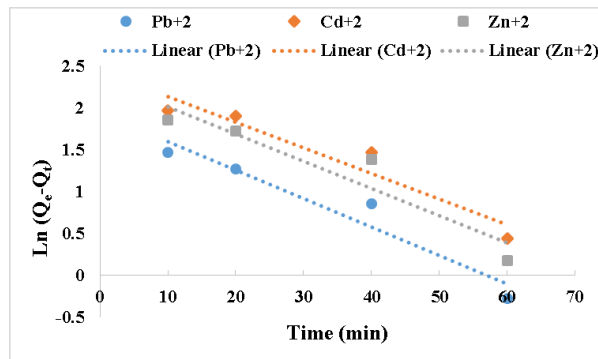
مدل‌های سینتیکی	فرم خطی	نمودار	پارامترها
شبه درجه اول	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$	$\ln(Q_e - Q_t) \text{ vs. } t$	$K_1 = -\text{slop}$ $Q_e = \exp(\text{intercept})$
شبه درجه دوم	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$	$t/Q_t \text{ vs. } t$	$Q_e = t/\text{slop}$ $K_2 = (\text{intercept} \times Q_e^2)^{-1}$
نفوذ درون ذره‌ای	$Q_t = k_i t^{0.5} + C$	$Q_t \text{ vs. } t^{0.5}$	$K_i = \text{slop}$ $C = \text{intercept}$

## ۲-۱-۴-۱ بررسی نتایج مدل سینتیکی شبه درجه اول

نمودارهای جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب به کمک مدل سینتیکی شبه درجه اول (۲-۲-۱) به صورت  $\ln(Q_e - Q_t)$  بر حسب  $t$  در شکل ۲-۲۹ نمایش داده شده و نتایج به دست آمده از این معادله در



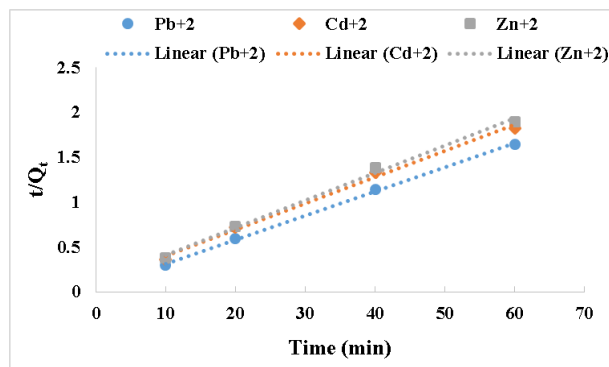
جدول ۷-۲ نشان داده شده است. مقادیر  $R^2$  به دست آمده بر اساس این معادله برای یون‌های روی، کادمیم و سرب به ترتیب ۰/۸۹۱، ۰/۹۱۷ و ۰/۹۳۳ می‌باشند که بیانگر آن است که داده‌های تجربی با معادله سینتیکی شبه درجه اول مطابقت خوبی نشان نمی‌دهند. نتایج به دست آمده از این مدل سینتیکی نشان می‌دهد که برهمکنش فیزیکی در مراحل ابتدایی جذب رخ نمی‌دهد [۱۵۱].



شکل ۲-۲۹: نمودار شبه درجه اول سلولز نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده زمانی ۱۰-۱۰۰ min تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

#### ۲-۴-۱-۲ بررسی نتایج مدل سینتیکی شبه درجه دوم

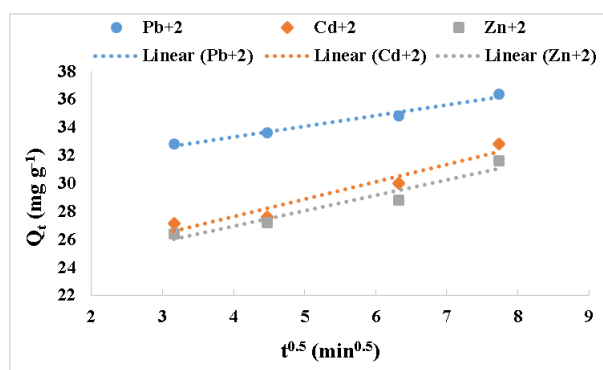
نمودار جذب یون‌های فلزی به کمک مدل سینتیکی شبه درجه دوم (۲-۲-۲) به صورت  $t/Q_t$  بر حسب  $t$  در شکل ۲-۳۰ نشان داده شده و نتایج به دست آمده از بررسی این مدل سینتیکی در جدول ۷-۲ ارائه شده است. مقادیر  $R^2$  به دست آمده برای یون‌های روی، کادمیم و سرب به ترتیب ۰/۹۹۵، ۰/۹۹۵ و ۰/۹۹۹ می‌باشند که نشان دهنده مطابقت خوب داده‌های تجربی با مدل شبه درجه دوم می‌باشد. از طرفی نزدیکی مقادیر ظرفیت جذب تعادلی محاسبه شده با مقادیر ظرفیت جذب تعادلی تجربی، تأیید کننده این مطابقت می‌باشد. بدین ترتیب جذب یون‌های فلزی روی سطح Cell.Com می‌تواند به صورت شیمیایی رخ دهد [۱۵۲].



شکل ۲-۳: نمودار شبه درجه دوم سلولز نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده زمانی ۱۰۰ min-۱۰ تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

## ۲-۴-۱-۳ بررسی نتایج مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای

فرآیند جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت به کمک معادله سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای (۲-۳) مورد بررسی قرار گرفت و نمودار  $Q_t$  بر حسب  $t^{0.5}$  برای یون‌های مختلف در شکل ۲-۳۱ نشان داده شده است. مقادیر  $R^2$  به‌دست آمده از این معادله برای یون‌های روی، کادمیم و سرب به ترتیب  $0.937$ ،  $0.939$  و  $0.979$  می‌باشند (جدول ۲-۷) که نشان دهنده آن است که پدیده نفوذ و انتقال جرم در فرآیند جذب یون‌ها نقش دارند اما مرحله تعیین کننده سرعت نمی‌باشند.



شکل ۲-۳۱: نمودار نفوذ درون ذره‌ای سلولز نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده زمانی ۱۰۰ min-۱۰ تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

جدول ۲-۷: پارامترهای سینتیکی جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت

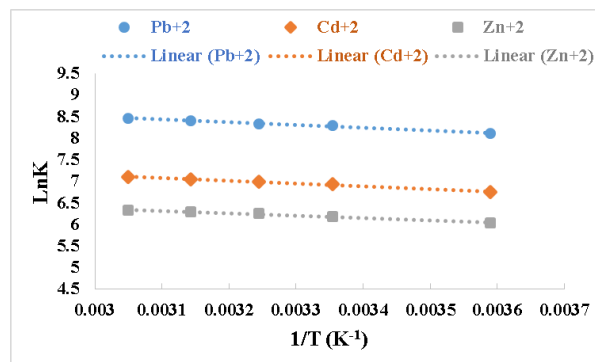
مدل‌های سینتیکی	پارامترها	یون‌های فلزی		
		Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
شبه درجه اول	Q <sub>e[exp.]</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	۳۱/۶۰	۳۲/۸۰	۳۶/۴۱
	Q <sub>e[cal.]</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	۱۰/۴۱	۱۱/۴۷	۶/۹۲۰
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	۰/۰۳۳	۰/۰۳۱	۰/۰۳۴
	R <sup>2</sup>	۰/۸۹۱	۰/۹۱۷	۰/۹۳۳
شبه درجه دوم	Q <sub>e[exp.]</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	۳۱/۶۰	۳۲/۸۰	۳۶/۴۱
	Q <sub>e[cal.]</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	۳۲/۷۹	۳۴/۳۶	۳۷/۱۷
	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	۰/۰۰۸	۰/۰۰۷	۰/۰۱۴
	R <sup>2</sup>	۰/۹۹۵	۰/۹۹۵	۰/۹۹۹
	h <sub>0</sub>	۹/۰۳۲	۸/۵۵۹	۱۹/۷۶
نفوذ درون ذره‌ای	K <sub>id</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	۱/۱۰۱	۱/۲۳۴	۰/۷۶۸
	C (mg g <sup>-1</sup> )	۲۲/۵۳	۲۲/۶۶	۳۰/۲۵
	R <sup>2</sup>	۰/۹۳۷	۰/۹۳۹	۰/۹۷۹

شرایط تجربی (غلظت یون فلزی: ۲۰ mg L<sup>-1</sup>، وزن جاذب: ۱۰ mg، مدت زمان: ۱۰-۱۰۰ min، دما: ۲۵ °C و pH = ۷)

## ۲-۱-۵ بررسی ترمودینامیک جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت

ترمودینامیک فرآیند جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت در غلظت اولیه یون فلزی (۲۰ mg L<sup>-1</sup>)، مدت زمان ۶۰ min و pH خنثی در دماهای مختلف ۵-۵۵ °C مورد بررسی قرار گرفت. از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار وانت-هوف (LnK بر حسب 1/T) که در شکل ۲-۳۲ نشان داده شده،  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  محاسبه شده و به کمک این مقادیر  $\Delta G^\circ$  در دماهای مختلف اندازه‌گیری گردید. مقدار عددی  $\Delta H^\circ$ ،  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta G^\circ$  در جدول ۲-۸ خلاصه شده است. به دلیل منفی بودن مقادیر  $\Delta G^\circ$ ، جذب هر سه یون به‌وسیله‌ی Cell.Com به صورت خودبه‌خودی می‌باشد و از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب است [۱۶۱]. مقادیر مثبت  $\Delta H^\circ$ ، در دماهای مورد بررسی نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب یون می‌باشد. مقادیر مثبت  $\Delta S^\circ$  نشان دهنده آن است که افزایش آنتروپی یون‌های فلزی در محلول به دلیل افزایش دما، بیشتر از کاهش آنتروپی یون‌های فلزی جذب شده در فرآیند جذب است [۱۶۷]. نتایج به‌دست آمده از بررسی پارامترهای ترمودینامیکی معرف آن است که در دماهای بالاتر، ظرفیت جذب Cell.Com افزایش می‌یابد که می‌تواند مربوط به تحرک بیشتر یون‌های فلزی و نفوذ

سریع تر یون‌های جذب شونده روی سطح Cell.Com باشد.



شکل ۲-۳۲: نمودار وانت-هوف جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت در محدوده دمایی °C ۳۵-۵ تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی: ۲۰ mg L<sup>-1</sup>، وزن جاذب: ۱۰ mg، مدت زمان: ۶۰ min و pH = ۷)

جدول ۲-۸: پارامترهای ترمودینامیکی جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت

دما (کلوین)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )		
	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
۲۷۸/۱۵	-۱۳/۹۴	-۱۵/۵۹	-۱۸/۷۷						
۲۹۸/۱۵	-۱۵/۳۶	-۱۷/۱۸	-۲۰/۶۷	۴/۸۰	۴/۹۳	۵/۵۴	۰/۰۶۸	۰/۰۷۴	۰/۰۸۸
۳۰۸/۱۵	-۱۶/۰۴	-۱۷/۹۴	-۲۱/۳۷						

شرایط تجربی (غلظت یون فلزی: ۲۰ mg L<sup>-1</sup>، وزن جاذب: ۱۰ mg، مدت زمان: ۶۰ min، دما: °C ۳۵-۵ و pH = ۷)

## ۲-۱-۶ بررسی انرژی فعال‌سازی جذب

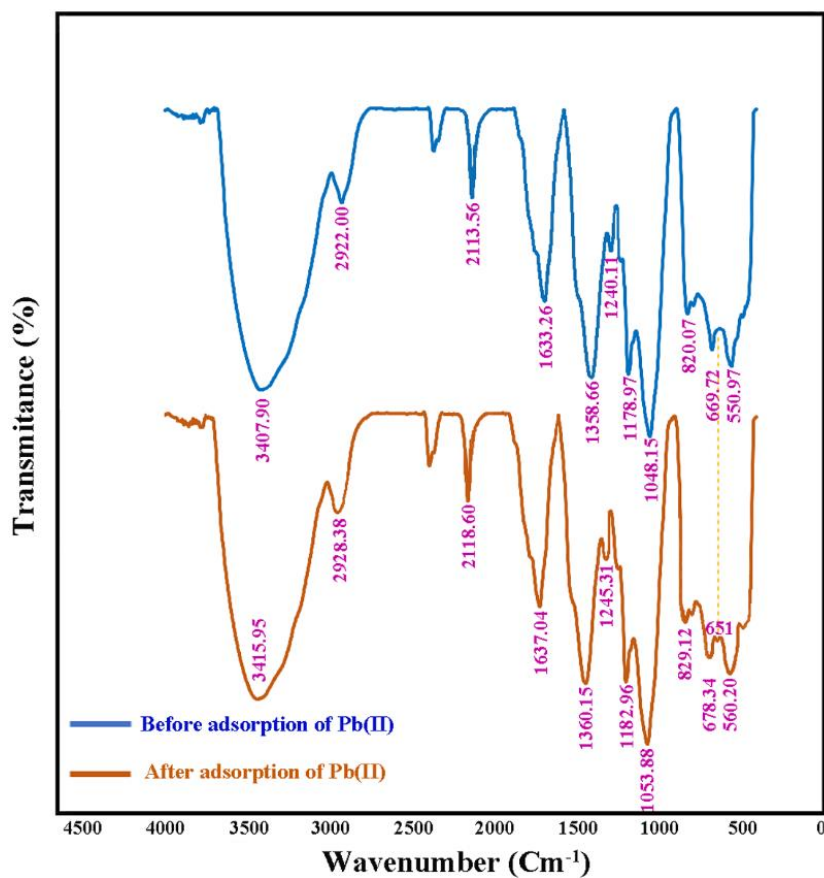
انرژی فعال‌سازی فرآیند جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت از طریق معادله مشتق شده از معادله آرنیوس مورد محاسبه قرار گرفتند (بخش ۲-۴). مقادیر انرژی فعال‌سازی مربوط به جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب به ترتیب ۳۸/۵۲، ۳۸/۵۷ و ۳۸/۰۵ کیلوژول بر مول می‌باشند. مقادیر مثبت انرژی فعال‌سازی نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب هر یک از یون‌های فلزی می‌باشد [۱۵۸].

## ۲-۱-۷ روش‌های تأیید جذب یون فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت

برای اثبات جذب یون‌های فلزی کادمیم و سرب از محلول آبی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت از آنالیزهای مختلف از جمله FTIR، EDX، AFM و FESEM استفاده شد.

## ۲-۱-۷-۱ آنالیز FTIR برای تأیید جذب یون سرب

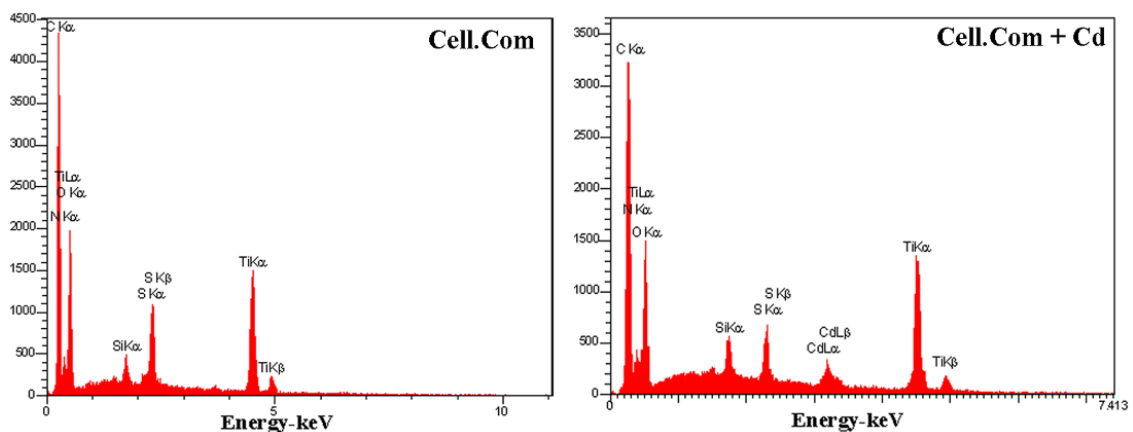
برای اثبات جذب یون سرب روی سطح سلولز نانوکامپوزیت از آنالیز FTIR استفاده شد و طیف‌های FTIR مربوط به این نانوجاذب قبل و بعد از جذب یون سرب در شکل ۲-۳۳ نشان داده شده است. تقریباً تمامی پیک‌های جذبی Cell.Com به عدد موجی بالاتر جابجا شدند و این جابجایی معرف برهمکنش‌های الکترواستاتیک میان جایگاه‌های جذبی و یون‌های سرب می‌باشد [۱۶۸]. یک جابجایی واضح برای پیک جذبی Ti-O بعد از جذب سرب مشاهده می‌شود که بیانگر تمایل قوی میان Ti-O و یون‌های سرب است که منجر به تشکیل کمپلکس یون‌های سرب با Ti-O می‌شود [۱۶۹]. در عین حال، ظهور پیک جذبی جدید در  $651\text{ cm}^{-1}$  ثابت کننده تشکیل اتصال Pb-O می‌باشد [۱۷۰]. این مشاهدات ممکن است پیشنهاد کننده واکنش شیمیایی میان جایگاه‌های جذبی فعال Cell.Com و یون‌های جذب شونده سرب باشد.



شکل ۲-۳۳: طیف‌های FTIR سلولز نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون سرب

## ۲-۱-۷-۲ آنالیز EDX برای تأیید جذب یون کادمیم

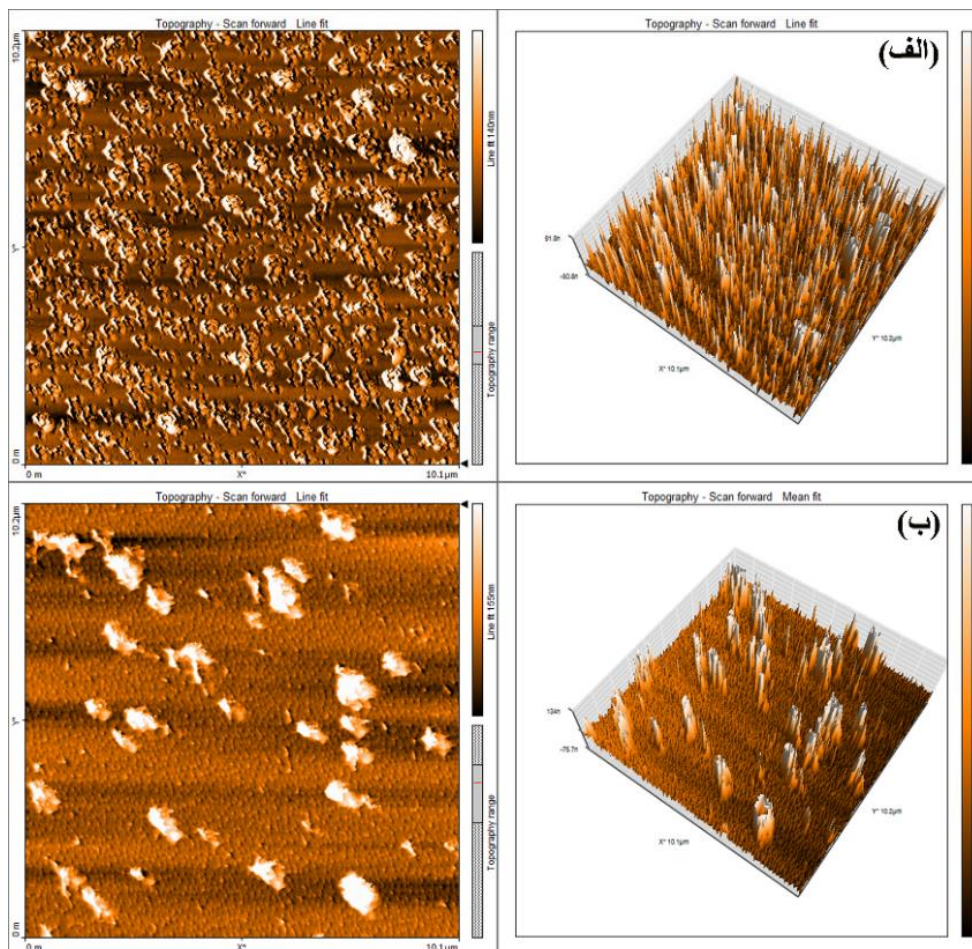
برای اثبات جذب یون کادمیم به وسیله سلولز نانوکامپوزیت از آنالیز EDX استفاده شد که نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۲-۳۴ نشان داده شده است. در آنالیز EDX سلولز نانوکامپوزیت بعد از جذب یون کادمیم، وجود عنصر کادمیم به همراه سایر عناصر تشکیل دهنده Cell.Com یکی از دلایل اثبات جذب یون کادمیم می باشد.



شکل ۲-۳۴: آنالیز EDX سلولز نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون کادمیم

## ۲-۱-۷-۳ آنالیز AFM برای تأیید جذب یون کادمیم

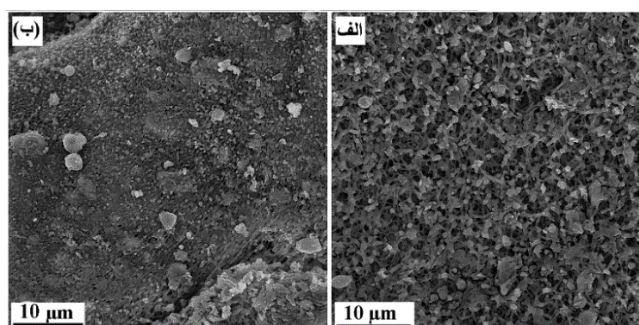
برآمدگی‌ها و فرورفتگی‌های سطح سلولز نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون کادمیم به کمک آنالیز میکروسکوپی نیروی اتمی مورد بررسی قرار گرفت و تصاویر حاصل از آن در شکل ۲-۳۵ نشان داده شده است. تصاویر دوبعدی و سه بعدی سلولز نانوکامپوزیت قبل از جذب (الف) با ارتفاع برآمدگی به فرورفتگی ۱۴۳ nm نشان دهنده ساختار متخلخل نانوجاذب می باشد. تصاویر دوبعدی و سه بعدی نانوجاذب بعد از جذب یون (ب) نشان دهنده پر شدن حفرات و کاهش میزان تخلخل نانوکامپوزیت همراه با افزایش ارتفاع برآمدگی روی سطح به ۲۱۰ nm، احتمالاً به دلیل جذب یون‌های کادمیم روی سطح می باشد.



شکل ۲-۳۵: تصاویر AFM سلولز نانوکامپوزیت (الف) قبل و (ب) بعد از جذب یون کادمیم

## ۲-۱-۷-۴ آنالیز FESEM برای تأیید جذب یون کادمیم

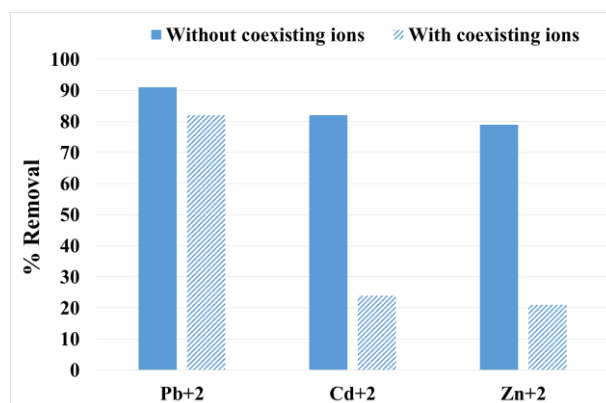
برای اثبات جذب یون‌های کادمیم به وسیله سلولز نانوکامپوزیت از آنالیز FESEM استفاده شد و تصاویر حاصل از این بررسی در شکل ۲-۳۶ نشان داده شده است. تصاویر FESEM سلولز نانوکامپوزیت بعد از جذب یون کادمیم (ب) می‌تواند نشان دهنده کاهش میزان درجه تخلخل Cell.Com باشد.



شکل ۲-۳۶: تصاویر FESEM سلولز نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون کادمیم

## ۲-۱-۸ بررسی اثر یون‌های رقیب بر کارایی جذب سلولز نانوکامپوزیت

آب‌های زیر زمینی حاوی یون‌های فلزی مختلف هستند، بنابراین اثر یون‌های رقیب روی جذب هر یک از یون‌ها در محلول‌های حاوی هر سه یون مورد مطالعه قرار گرفت. جذب هر یک از یون‌ها بدون یون رقیب و در مجاورت یون‌های رقیب اندازه‌گیری شد و در شکل ۲-۳۷ نشان داده شده است. تأثیر یون‌های رقیب روی و کادمیم بر جذب یون‌های سرب ناچیز است در حالی که جذب یون‌های روی و کادمیم در مجاورت یون‌های رقیب به مقدار زیادی در مقایسه با زمانی که یون رقیبی وجود ندارد کاهش می‌یابد. بدین ترتیب اتصال یون سرب با جایگاه‌های جذبی سلولز نانوکامپوزیت تقریباً تحت تأثیر یون‌های دیگر نیست و سلولز نانوکامپوزیت دارای انتخابگری خوبی برای یون‌های سرب می‌باشد. دلیل این انتخابگری می‌تواند (الف) شعاع یونی بزرگ‌تر یون سرب در مقایسه با یون‌های روی و کادمیم باشد که طبیعت الکترواستاتیک اتصال یون‌های سرب را کاهش داده و میزان طبیعت کووالانسی اتصال آن را افزایش می‌دهد (طبق قاعده اول فاجانز<sup>۱</sup>) [۱۶۴, ۱۶۵] (ب) کاتیون‌های دو ظرفیتی با انرژی هیدراسیون پایین‌تر ترجیحاً بهتر جذب می‌شوند [۱۶۹]. به همین دلیل یون‌های سرب، کادمیم و روی به ترتیب با آنتالپی هیدراسیون ۱۴۸۵-، ۱۸۰۹- و ۲۰۴۷- کیلوژول بر مول دارای ترتیب جذب  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$  می‌باشند.



شکل ۲-۳۷: تأثیر یون‌های رقیب روی جذب یون‌های فلزی

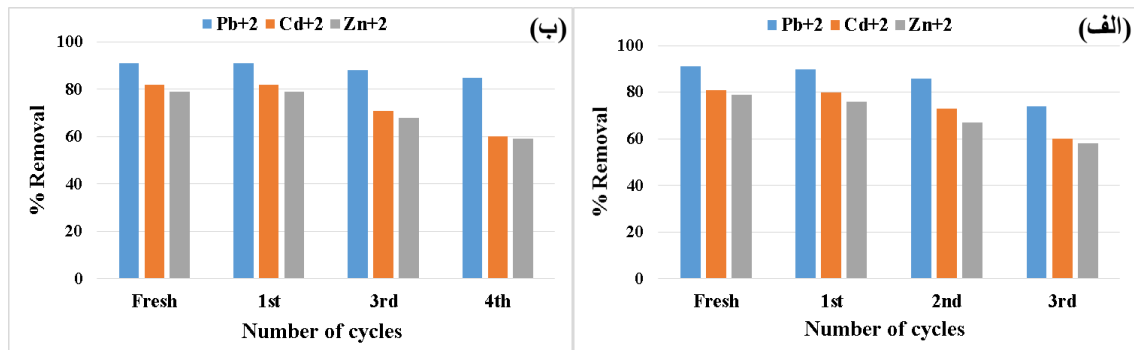
<sup>1</sup> Fajans' rule



## ت ۱-۹ بررسی فرآیند جذب - واجذب یون‌های فلزی به وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت

بازیافت و استفاده مجدد از جاذب‌ها فاکتور مهمی برای ارزیابی اقتصادی آن‌ها می‌باشد. بنابراین مطالعه جذب-واجذب برای بهبود ارزش اقتصادی فرآیند جذب انجام شد. بررسی واجذب در محلول‌های آبی هیدروکلریدریک اسید (۰/۰۵ M، ۳۰ mL) و اتیلن‌دی‌آمین تتراستیک اسید (۰/۰۵ M، ۳۰ mL) در دمای اتاق در عرض ۱ h انجام شد. نتایج جذب مجدد یون‌ها به وسیله‌ی جاذب بعد از واجذب با محلول-های HCl و EDTA در شکل ۲-۳۸ نشان داده شده و در جداول ۲-۹ و ۲-۱۰ خلاصه شده است. هیدروکلریدریک اسید رقیق یکی از پرکاربردترین معرف‌ها برای واجذب یون‌ها از سطح جاذب می‌باشد. به دلیل یون‌های هیدروژن فراوان در محلول، پروتون‌دار شدن جایگاه‌های جذبی فعال رخ می‌دهد و بدین ترتیب محیط اسیدی منجر به جایگزین شدن یون‌های پروتون با یون‌های فلزی کمپلکس شده با جایگاه‌های جذبی جاذب می‌شود. از این رو  $M^{+2}$  آزاد شده با یون کلرید واکنش داده و تولید  $MCl_2$  می‌کند، که به مقدار زیادی در محلول اسیدی ضعیف و آب محلول است. EDTA یکی از پرکاربردترین عوامل کمپلکس دهنده با یون‌های فلزی است که یون‌های فلزی کمپلکس شده با جایگاه‌های جذبی جاذب را خارج می‌کند [۱۷۱]. کارآیی جذب یون‌های فلزی بعد از واجذب با محلول HCl تا حدی کاهش می‌یابد که یکی از دلایل آن می‌تواند مربوط به پروتون‌دار شدن دائمی بعضی از جایگاه‌های جذبی جاذب باشد. اگرچه جاذب واجذب شده با محلول HCl بارها با آب مقطر شسته می‌شود تا به حالت خنثی برسد اما تعدادی از یون‌های  $H^+$  متصل شده به جایگاه‌های جذبی جاذب جدا نمی‌شوند و منجر به کاهش کارآیی جذب در جذب مجدد می‌شوند [۱۷۲]. از این رو برای رهاسازی کاتیون‌های جذب شده روی سطح Cell.Com لازم است از یک عامل کیلیت کننده مؤثر برای تشکیل کمپلکس قوی با کاتیون‌های فلزی استفاده نمود به طوری که روی سطح جاذب نیز قرار نگیرد. ثابت پایداری بالا کیلیت تشکیل شده بین EDTA و کاتیون‌های فلزی، کارآیی بهتر EDTA برای آزاد سازی کامل تر یون‌های فلزی جذب شده به وسیله‌ی Cell.Com را نشان می‌دهد [۱۷۳]. با بررسی انجام شده برای بازیافت جاذب با محلول‌های HCl و EDTA، نتایج حاکی از آن است که محلول EDTA نسبت به محلول HCl

بهتر عمل کرده و تعداد مراحل استفاده مجدد از جاذب بازیافت شده با EDTA بیشتر بوده و دارای درصد جذب بالاتری در استفاده‌های مجدد می‌باشد. از آنجایی که EDTA دارای تمایل اتصال قویتر با یون سرب است به همین دلیل عملکرد EDTA برای واجذب و در نهایت جذب مجدد یون سرب به‌وسیله‌ی جاذب بهتر است.



شکل ۲-۳۸: کارایی بازیافت Cell.Com بر اثر واجذب با محلول‌های (الف) HCl و (ب) EDTA تحت شرایط بهینه

جدول ۲-۹: بازیافت سلولز نانوکامپوزیت با استفاده از محلول HCl در فرآیند جذب یون‌های فلزی

یون‌های فلزی	مرحله ۱		مرحله ۲		مرحله ۳	
	Q <sup>a</sup> (mg/g)	R <sup>b</sup> (%)	Q <sup>a</sup> (mg/g)	R <sup>b</sup> (%)	Q <sup>a</sup> (mg/g)	R <sup>b</sup> (%)
Zn <sup>2+</sup>	۳۰/۴	۷۶	۲۶/۸	۶۷	۲۳/۲	۵۸
Cd <sup>2+</sup>	۳۲	۸۰	۳۹/۲	۷۳	۲۴	۶۰
Pb <sup>2+</sup>	۳۶	۹۰	۳۴/۴	۸۶	۲۹/۶	۷۴

<sup>a</sup> ظرفیت جذب جاذب

<sup>b</sup> درصد جذب

جدول ۲-۱۰: بازیافت سلولز نانوکامپوزیت با استفاده از محلول EDTA در فرآیند جذب یون‌های فلزی

یون‌های فلزی	مرحله ۱		مرحله ۳		مرحله ۴	
	Q <sup>a</sup> (mg/g)	R <sup>b</sup> (%)	Q <sup>a</sup> (mg/g)	R <sup>b</sup> (%)	Q <sup>a</sup> (mg/g)	R <sup>b</sup> (%)
Zn <sup>2+</sup>	۳۱/۶	۷۹	۲۷/۲	۶۸	۲۳/۶	۵۹
Cd <sup>2+</sup>	۳۲/۸	۸۲	۲۸/۴	۷۱	۲۴	۶۰
Pb <sup>2+</sup>	۳۶/۴	۹۱	۳۵/۲	۸۸	۳۴	۸۵

<sup>a</sup> ظرفیت جذب جاذب

<sup>b</sup> درصد جذب

## ت۲- مطالعات جذب یون جیوه به وسیله ی سلولز نانوکامپوزیت

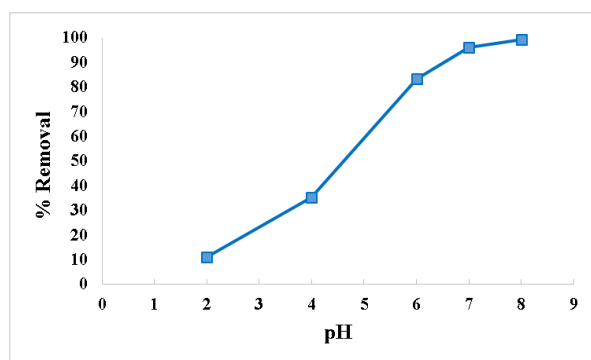
طبق روشی که در بخش ۳-۶-۲ به آن اشاره خواهد شد، از سلولز نانوکامپوزیت به عنوان جاذب برای حذف یون جیوه از محلول آبی با تکنیک ناپیوسته استفاده شد. برای به دست آوردن بهترین کارایی جذب یون جیوه به وسیله ی Cell.Com بهینه سازی شرایط جذب انجام گرفت.

## ت۲-۱- بهینه سازی شرایط جذب یون جیوه به وسیله ی سلولز نانوکامپوزیت

برای بهینه کردن فرآیند جذب، تأثیر پارامترهای مختلف از جمله pH، زمان تماس، دوز جاذب، دما و غلظت اولیه یون فلزی بر روی درصد جذب یون جیوه به وسیله ی سلولز نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت.

## ت۲-۱-۱- تأثیر pH بر جذب یون جیوه

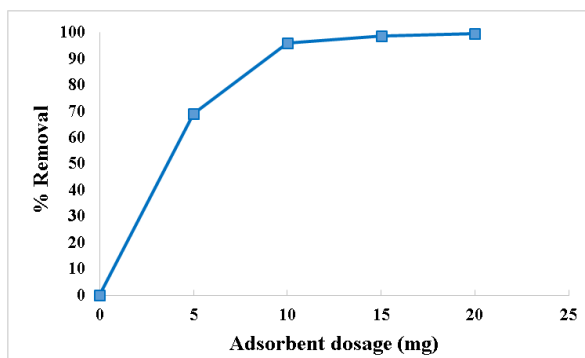
اثرات pH بر روی حذف یون جیوه در محدوده ۸-۲ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۲-۳۹ نشان داده شده است. بر اساس تحلیل های انجام شده (مطابق با بخش ۲-۱-۱-۱)  $pH = 7$  به عنوان pH بهینه برای حذف یون جیوه از محلول آبی انتخاب شد.



شکل ۲-۳۹: تأثیر pH محلول بر درصد جذب یون جیوه به وسیله ی سلولز نانوکامپوزیت در ۲۰ mL محلول یون جیوه با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$

## ۲-۱-۲-۲ تأثیر مقدار جاذب بر جذب یون جیوه

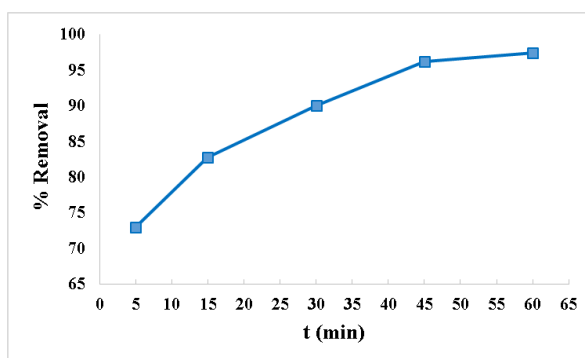
اثر مقدار جاذب روی فرآیند جذب یون جیوه از محلول آبی مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج در شکل ۴۰-۲ نشان داده شده است. بر اساس تحلیل‌های انجام شده (مطابق با بخش ۲-۱-۱-۲) ۱۰ میلی‌گرم به عنوان مقدار بهینه نانوجاذب انتخاب شد.



شکل ۴۰-۲: تأثیر مقدار جاذب سلولز نانوکامپوزیت بر درصد جذب یون جیوه در ۲۰ mL محلول یون جیوه با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$

## ۲-۱-۲-۳ تأثیر زمان تماس بر جذب یون جیوه

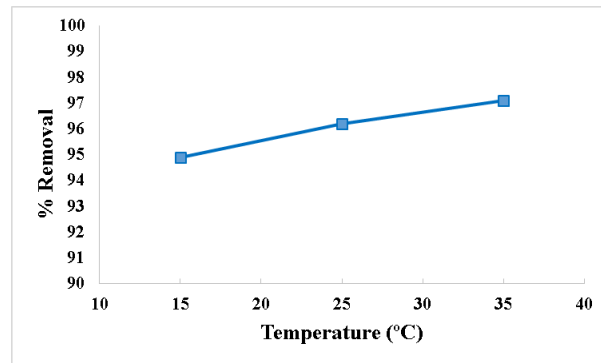
بهینه‌سازی زمان تماس برای جذب یون جیوه به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت در محدوده ۵-۶۰ min در شکل ۴۱-۲ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده و تحلیل‌های انجام شده (مطابق با بخش ۲-۱-۱-۳) زمان ۴۵ min به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.



شکل ۴۱-۲: تأثیر زمان تماس بر درصد جذب یون جیوه به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت در ۲۰ mL محلول یون جیوه با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$

## ت-۲-۱-۴ تأثیر دما بر جذب یون جیوه

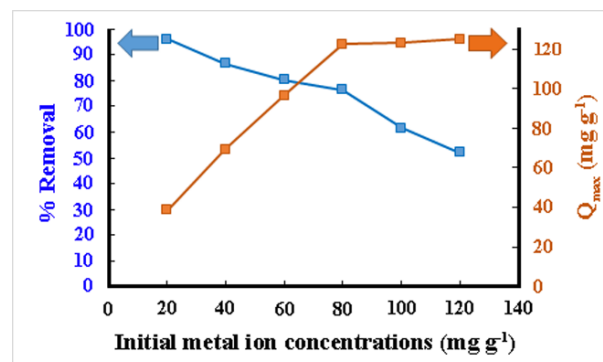
اثر دما روی جذب یون جیوه در محدوده دمایی  $15-35^{\circ}\text{C}$  مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۴۲-۲ نمایش داده شده است. بر اساس تحلیل‌های انجام شده مبنی بر نتایج به‌دست آمده (مطابق با بخش ت-۲-۱-۱) دمای  $25^{\circ}\text{C}$  به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.



شکل ۴۲-۲: تأثیر دما بر درصد جذب یون جیوه به‌وسیله سلولز نانوکامپوزیت در  $20\text{ mL}$  محلول یون جیوه با غلظت  $20\text{ mg L}^{-1}$

## ت-۲-۱-۵ تأثیر غلظت اولیه یون جیوه

اثر غلظت اولیه یون جیوه بر میزان درصد جذب یون جیوه و ظرفیت جذب سلولز نانوکامپوزیت در محدوده غلظت  $20-120\text{ mg L}^{-1}$  مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج در شکل ۴۳-۲ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده و تحلیل‌های انجام شده (مطابق با بخش ت-۲-۱-۱) غلظت  $20\text{ mg L}^{-1}$  به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.



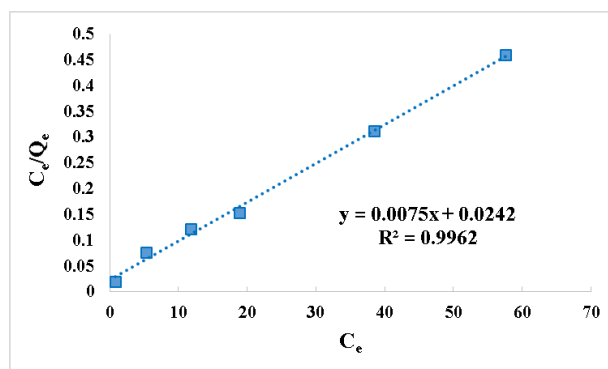
شکل ۴۳-۲: تأثیر غلظت اولیه بر درصد جذب یون جیوه و ظرفیت جذب سلولز نانوکامپوزیت در شرایط تجربی (غلظت یون فلزی:  $20-120\text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10\text{ mg}$ ، مدت زمان:  $45\text{ min}$ ، دما:  $25^{\circ}\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

## ۲-۲-۲ بررسی ایزوترم‌های جذبی برای حذف یون جیوه

برای به دست آوردن جزئیات بیشتر در مورد مکانیسم جذب یون جیوه به وسیله‌ی نانوکامپوزیت Cell.Com نتایج تجربی به دست آمده با استفاده از سه مدل ایزوترمی مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲-۲-۲-۱ بررسی ایزوترم لانگمویر برای حذف یون جیوه

ظرفیت جذب ماکزیمم و ثابت لانگمویر از نمودار خطی  $C_e/Q_e$  بر حسب  $C_e$  محاسبه شدند (شکل ۲-۴۴). مقدار ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای یون جیوه ۰/۹۹۶ به دست آمد که نشان دهنده هماهنگی خوب با داده‌های تجربی است. ظرفیت جذب ماکزیمم یون جیوه  $133/3 \text{ mg g}^{-1}$  می‌باشد که نشان دهنده اثرات هم‌افزایی بخش‌های سلولز، حلقه‌های تری‌آزول و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ساختار Cell.Com است. وجود هترواتم‌های اکسیژن و نیتروژن به عنوان جایگاه‌های جذبی فعال در ساختار نانوجاذب منجر به ظرفیت جذب بالای آن شده است. مقادیر  $R_L = 0/76$  و  $K_L = 0/31$  پیشنهاد می‌کنند که جذب یون جیوه به وسیله‌ی نانوجاذب یک فرآیند مطلوب و مفید است.

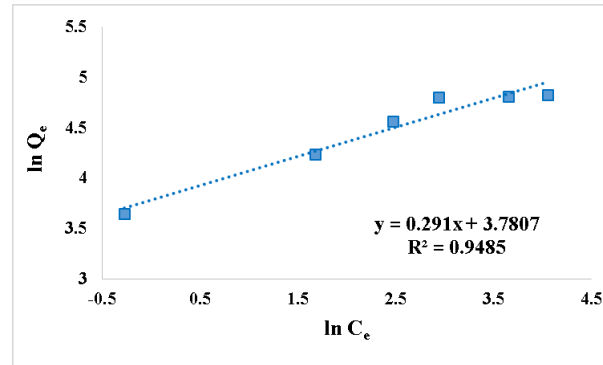


شکل ۲-۴۴: نمودار لانگمویر سلولز نانوکامپوزیت برای حذف یون جیوه در محدوده غلظت  $120-20 \text{ mg L}^{-1}$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $45 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

## ۲-۲-۲-۲ بررسی ایزوترم فروندلیچ برای حذف یون جیوه

نمودار خطی  $\ln Q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  در شکل ۲-۴۵ نشان داده شده است. قدرت جذب ( $n_F$ ) و شدت جذب ( $1/n_F$ ) برای یون جیوه به ترتیب  $3/44$  و  $0/29$  محاسبه شده است که می‌تواند تأیید کننده آن

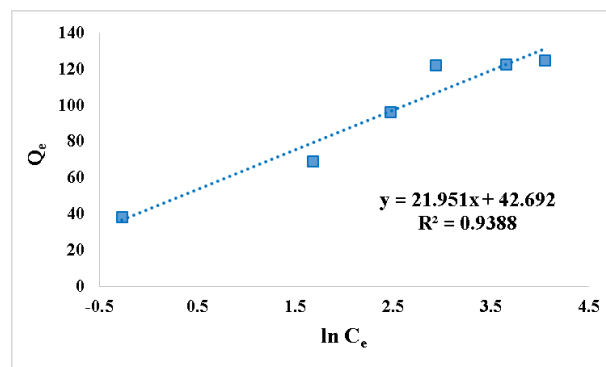
باشد که جذب یون‌های جیوه به‌وسیله‌ی نانوجاذب Cell.Com یک فرآیند جذب مطلوب و سریع است  
 ( $0/5 < 1/n_F < 1$  و  $1 < n_F < 10$ ). همچنین از این داده‌ها پیش‌بینی می‌شود که فرآیند جذب به  
 سرعت به تعادل می‌رسد که نشان دهنده فرآیند جذب آسان است [۵۹].



شکل ۲-۴۵: نمودار فروندلیچ سلولز نانوکامپوزیت برای حذف یون جیوه در محدوده غلظت  $120-20 \text{ mg L}^{-1}$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $45 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

### ۳-۲-۲-۲ بررسی ایزوترم تمکین برای حذف یون جیوه

نمودار  $Q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  در شکل ۲-۴۶ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود مقدار ظرفیت جذب تعادلی با افزایش غلظت یون فلزی افزایش می‌یابد که احتمالاً به دلیل نیروی پیشران برای انتقال جرم است.



شکل ۲-۴۶: نمودار تمکین سلولز نانوکامپوزیت برای حذف یون جیوه در محدوده غلظت  $120-20 \text{ mg L}^{-1}$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $45 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

داده‌های به‌دست آمده از ایزوترم‌های جذبی در جدول ۱۱-۲ خلاصه شده است که نشان دهنده آن است که مدل لانگمویر نسبت به مدل‌های فروندلیچ و تمکین بیشترین تطابق را با داده‌های تجربی دارد. بر این اساس فرض می‌شود که جذب یون جیوه به صورت تک‌لایه بر روی سطح جاذب با جایگاه‌های جذبی یکسان با انرژی معادل رخ داده است.

جدول ۱۱-۲: پارامترهای ایزوترمی جذب یون جیوه به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت

مدل‌های ایزوترمی	یون جیوه	
	پارامترها	R <sup>2</sup>
لانگمویر	Q <sub>max</sub> = ۱۳۳/۳۳ K <sub>L</sub> = ۰/۳۱ R <sub>L</sub> = ۰/۷۶	۰/۹۹۶۲
فروندلیچ	K <sub>F</sub> = ۴۳/۸۴۷ n <sub>F</sub> = ۳/۴۴ 1/n <sub>F</sub> = ۰/۲۹	۰/۹۴۸۵
تمکین	A <sub>T</sub> = ۶/۹۹ B <sub>T</sub> = ۱۱۲/۹۲	۰/۹۳۸۸

شرایط تجربی (وزن جاذب: ۱۰ mg، غلظت یون‌های فلزی: ۱۲۰-۲۰ mg L<sup>-1</sup>، مدت زمان: ۴۵ min، دما: ۲۵ °C و pH = ۷)

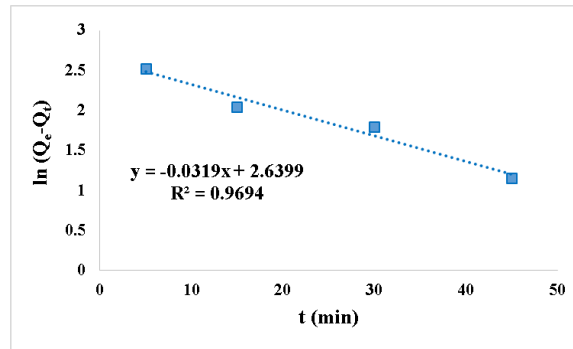
### ۲-۲-۳ بررسی سینتیک‌های جذبی برای حذف یون جیوه

در این مطالعه برای بررسی سینتیک فرآیند جذب، مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفتند.

### ۲-۲-۳-۱ بررسی مدل سینتیک شبه درجه اول برای حذف یون جیوه

نمودار  $\ln(Q_e - Q_t)$  بر حسب  $t$  در شکل ۲-۴۷ و نتایج حاصل از آن در جدول ۲-۱۲ نشان داده شده است. مقدار R<sup>2</sup> به‌دست آمده برای جذب یون جیوه به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت ۰/۹۶۹۴ می‌باشد که نشان دهنده آن است که داده‌های تجربی با معادله شبه درجه اول هماهنگی خوبی نشان نمی‌دهد، بدین ترتیب برهمکنش بین یون‌های جیوه و جایگاه‌های جذبی جاذب منحصراً فیزیکی نمی‌باشد.

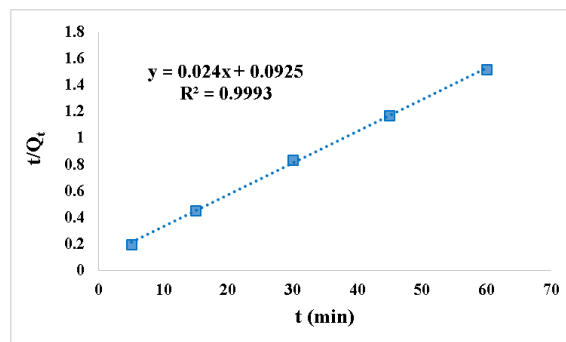




شکل ۲-۴۷: نمودار شبه درجه اول سلولز نانوکامپوزیت برای حذف یون جیوه در محدوده زمانی ۵-۶۰ min تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی: ۲۰ mg L<sup>-1</sup>، وزن جاذب: ۱۰ mg، دما: ۲۵ °C و pH = ۷)

### ۲-۳-۲-۲ بررسی مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای حذف یون جیوه

نمودار مدل سینتیکی شبه درجه دوم جذب یون جیوه به وسیله سلولز نانوکامپوزیت در شکل ۲-۴۸ رسم شده و نتایج در جدول ۲-۱۲ ارائه شده است. مقدار عددی بالای  $R^2$  (۰/۹۹۹۳) به دست آمده و همچنین نزدیکی مقدار عددی ظرفیت جذب تعادلی محاسبه شده [ $Q_{e[Cal.]} = ۴۱/۶۷$  mg/g] با ظرفیت جذب تعادلی تجربی [ $Q_{e[exp.]} = ۳۸/۴۸$  mg/g]، بیانگر مطابقت خوب داده‌های تجربی با مدل سینتیکی شبه درجه دوم می‌باشد. با توجه به هماهنگی خوب مشاهده شده بین مدل سینتیکی شبه درجه دوم و داده‌های تجربی استنباط می‌شود که فرآیند جذب یون جیوه از محلول آبی بر اساس مدل سینتیکی شبه درجه دوم می‌تواند به صورت شیمیایی رخ دهد. این پدیده به دلیل به اشتراک گذاشته شدن الکترون‌های غیرپیوندی هترواتم‌های Cell.Com با کاتیون  $Hg^{+2}$  و ایجاد اتصال کوئوردیناسونی-کووالانسی ایجاد می‌شود [۱۷۴].



شکل ۲-۴۸: نمودار شبه درجه دوم سلولز نانوکامپوزیت برای حذف یون جیوه در محدوده زمانی ۵-۶۰ min تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی: ۲۰ mg L<sup>-1</sup>، وزن جاذب: ۱۰ mg، دما: ۲۵ °C و pH = ۷)

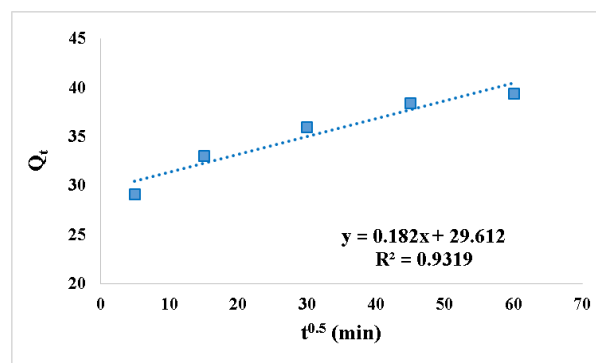
## ۲-۳-۳-۳ بررسی مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای برای حذف یون جیوه

فرآیند جذب یون جیوه به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت با مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفت و نمودار خطی آن ( $Q_t$  بر حسب  $t^{0.5}$ ) در شکل ۲-۴۹ رسم شده و نتایج حاصل از آن در جدول ۲-۱۲ ارائه شده است. مقدار عددی  $R^2$  (۰/۹۳۱۹) بیان کننده آن است که پدیده نفوذ و انتقال جرم یون جیوه روی سطح Cell.Com رخ می‌دهد اما مرحله تعیین کننده سرعت نیست [۱۷۵].

جدول ۲-۱۲: پارامترهای سینتیکی برای جذب یون جیوه به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت

مدل‌های سینتیکی	پارامترها	یون جیوه
شبه درجه اول	$Q_{e[cal.]} (mg\ g^{-1})$	۱۴/۰۱
	$K_1 (min^{-1})$	۰/۰۳۲
	$R^2$	۰/۹۶۹۴
شبه درجه دوم	$Q_{e[exp.]} (mg\ g^{-1})$	۳۸/۴۸
	$Q_{e[cal.]} (mg\ g^{-1})$	۴۱/۶۷
	$K_2 (min^{-1})$	۰/۰۱۰
	$R^2$	۰/۹۹۹۳
نفوذ درون ذره‌ای	$K_{id} (mg\ g^{-1}min^{-1})$	۰/۱۸۲
	$C (mg\ g^{-1})$	۲۹/۶۱
	$R^2$	۰/۹۳۱۹

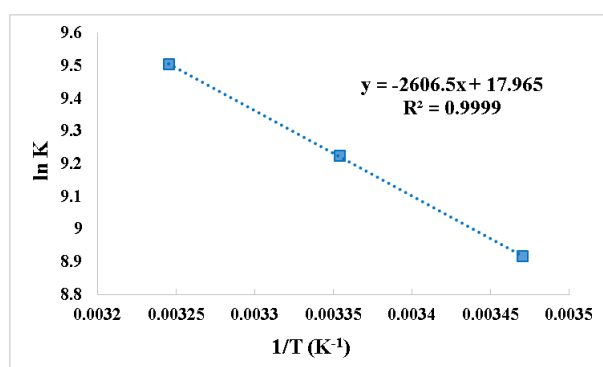
شرایط تجربی (غلظت یون فلزی:  $20\ mg\ L^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10\ mg$ ، مدت زمان:  $5-60\ min$ ، دما:  $25\ ^\circ C$  و  $pH = 7$ )



شکل ۲-۴۹: نمودار نفوذ درون ذره‌ای سلولز نانوکامپوزیت برای حذف یون جیوه در محدوده زمانی  $5-60\ min$  تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20\ mg\ L^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10\ mg$ ، دما:  $25\ ^\circ C$  و  $pH = 7$ )

## ت-۲-۴ بررسی پارامترهای ترمودینامیکی جذب یون جیوه

پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب یون جیوه به وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفتند و مقادیر  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  از روی نمودار وانت-هوف (شکل ۲-۵۰) به دست آمده و این پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده در جدول ۲-۱۳ خلاصه شده‌اند. مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  و مثبت  $\Delta H^\circ$  نشان دهنده آن است که جذب یون جیوه به وسیله‌ی Cell.Com یک فرآیند خودبه‌خودی و گرماگیر می‌باشد. این روند می‌تواند تأیید کننده آن باشد که یون جیوه روی نانوجاذب به صورت شیمیایی جذب شده است [۱۷۶]. با افزایش دما، میزان افزایش آنتروپی یون جیوه در محلول بر اثر افزایش تحرک یونی، بزرگ‌تر از کاهش آنتروپی ناشی از جذب یون بوده که منجر شده تغییرات آنتروپی کل فرآیند جذب مثبت شود [۱۶۷]. ظرفیت جذب بالاتر نانوجاذب در دمای بالاتر احتمالاً به دلیل تحرک بیشتر، سرعت نفوذ بالاتر یون جیوه روی سطح نانوجاذب و طبیعت شیمیایی فرآیند جذب می‌باشد [۱۳۸، ۱۷۷].



شکل ۲-۵۰: نمودار وانت-هوف برای جذب یون جیوه در محدوده دمایی ۱۵-۳۵ °C تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی: ۲۰ mg L<sup>-1</sup>، وزن جاذب: ۱۰ mg، مدت زمان: ۴۵ min و pH = ۷)

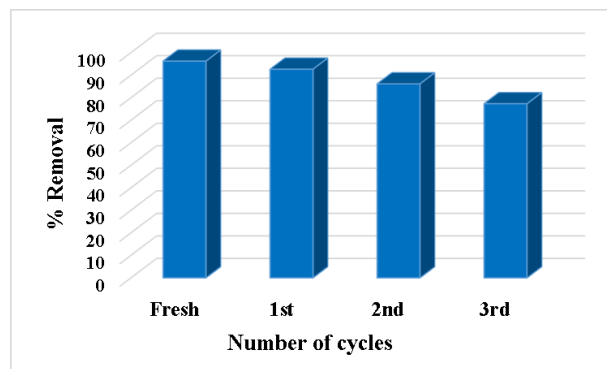
جدول ۲-۱۳: پارامترهای ترمودینامیکی جذب یون جیوه به وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت

دما (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
۱۵	-۲۱/۳۶		
۲۵	-۲۲/۸۷	۲۱/۶۷	۰/۱۵
۳۵	-۲۴/۳۵		

شرایط تجربی (غلظت یون جیوه: ۲۰ mg L<sup>-1</sup>، وزن جاذب: ۱۰ mg، مدت زمان: ۴۵ min، دما: ۱۵-۳۵ °C و pH = ۷)

## ت۲-۲-۵ بررسی بازیافت سلولز نانوکامپوزیت در فرآیند جذب یون جیوه

در مرحله جذب، مقدار ۵۰ mg از جاذب در ۲۰ mL از محلول یون جیوه با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$  در pH خنثی به مدت ۴۵ min در دمای اتاق با سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد. در مرحله واجذب، جاذب حاوی یون جیوه در ۲۰ mL از محلول آبی هیدروکلریدریک اسید ( $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ) به مدت ۱ h در دمای اتاق با سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. نتایج حاصل از فرآیند جذب-واجذب در شکل ۲-۵۱ نشان داده شده است. درصد جذب بالای یون جیوه توسط Cell.Com پس از سومین مرحله بازیافت (۰.۷۷/۳)، می‌تواند نشان دهنده قابلیت تکرارپذیری این نانوکامپوزیت به عنوان جاذب در حذف یون جیوه از محلول آبی باشد.



شکل ۲-۵۱: کارایی بازیافت سلولز نانوکامپوزیت در فرآیند جذب جیوه تحت شرایط بهینه

## ت۲-۲-۶ مقایسه کارایی سلولز نانوکامپوزیت با جاذب‌های مشابه در جذب یون جیوه

حداکثر ظرفیت جذب Cell.Com برای جذب یون جیوه از محلول آبی با تعدادی از جاذب‌های گزارش شده مقایسه شد و نتایج در جدول ۲-۱۴ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود سلولز نانوکامپوزیت نسبت به سایر جاذب‌های گزارش شده تحت شرایط جذبی نسبتاً مناسب‌تر، از ظرفیت جذب بالاتری برخوردار است.

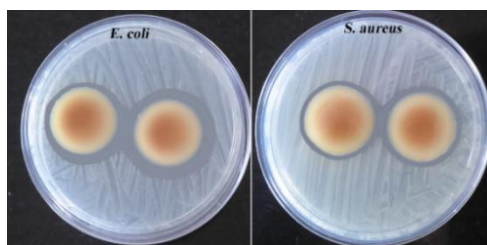
جدول ۲-۱۴: مقایسه کارایی جذب یون جیوه به وسیله‌ی جاذب‌ها

مراجع	ظرفیت جذب (mg g <sup>-1</sup> )	غلظت اولیه (mg L <sup>-1</sup> )	حجم محلول (mL)	وزن جاذب (mg)	زمان (min)	دما (°C)	pH	جاذب‌ها
-	۱۳۳/۳	۲۰	۲۰	۱۰	۴۵	۲۵	۷	Cell.Com
[۱۷۸]	۹۰/۹	۴۰	-	۵۰	۴۵	۲۲	۷	TiO <sub>2</sub> Nanoparticles
[۱۷۹]	۲۰/۸۳	۲۰	-	۰/۲۵	۱۸۰	۲۵	-	TPFR (TiO <sub>2</sub> -phenol-formaldehyde composite)
[۱۸۰]	۱۱۰/۳	۱۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۸۰	۳۰	۵	C-TU (Thiourea modified natural cellulosic cotton fibers)
[۱۸۱]	۴۴/۸۸	۵۰	۱۰۰۰	۲۰۰۰	۳۰	۲۵	۵	GMC (Glutamic acid-modified cellulose)
[۱۸۲]	۹۰/۵۹	۱۰۰	۱۰۰۰	۴۰	۶۰	۳۵	۶	Cell-DMA (Chemically modified cellulose with dimethyl benzaldehyde)
[۱۸۳]	۹/۰۳	۳۰	۲۵	۲۰۰	۴۵	۲۵	۵-۶	n-HApCMC (Nano-hydroxyapatite/ Carboxymethyl Cellulose)
[۱۸۴]	۱۸/۹۲	۵۰	-	-	-	۲۵	۶	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cellulose Acetate Beads
[۱۸۵]	۷۰/۰۹	۱۰۰۰	۲۵	۶۰	۶۰	۲۰	۱	PVATPHM (Copolymer of polyvinyl alcohol-triazole-hydroxy methyl)

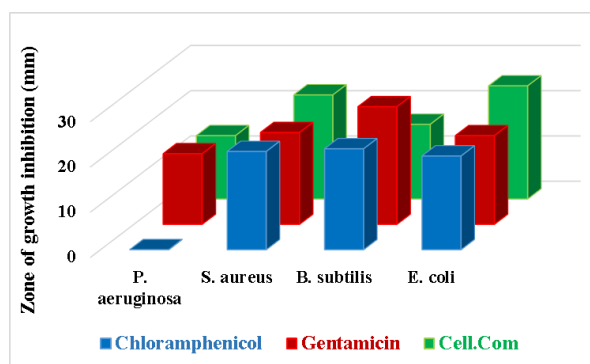
## ۲-۳ بررسی خواص ضد باکتریایی سلولز نانوکامپوزیت

اخیراً عفونت‌های ناشی از میکروارگانیسم‌های مقاوم به دارو به سطح بحرانی رسیده است. بنابراین، سنتز نانوذرات پلیمری جدید با خاصیت ضد میکروبی مورد توجه قرار گرفته است. عملکرد ضد باکتریایی Cell.Com به صورت برون تنی بر علیه باکتری‌های گرم مثبت (استافیلوکوکوس اورئوس و باسیلوس سوبتیلیس) و گرم منفی (شرشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا) طبق دستور کار بخش ۳-۷ مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر مربوط به خواص ضد باکتریایی Cell.Com در شکل ۲-۵۲ نشان داده شده است و نتایج مهار باکتریایی آن با آنتی‌بیوتیک‌های کلرامفنیکول و جنتامایسین به عنوان شاهد در شکل ۲-۵۳ مقایسه شده است. سلولز نانوکامپوزیت داری خواص ضد باکتریایی بر علیه باکتری‌های گرم مثبت و منفی می‌باشد. به خوبی دانسته شده است که گام مهم برای از بین بردن باکتری‌ها، تخریب دیواره بیرونی و غشاء باکتری است [۷۸]. میکروارگانیسم‌ها دارای دیواره سلولی با قطر متفاوت هستند [۹۰] به عنوان مثال دیواره سلولی /شرشیاکلی (15-20 nm) نازک‌تر از دیواره /استافیلوکوکوس اورئوس (20-80 nm)

است که به راحتی به وسیله‌ی گونه‌های فعال تخریب می‌شود [۷۸]. در میان سه بخش تشکیل دهنده ساختار Cell.Com میکروکریستالین سلولز اثر ضد باکتریایی ندارد [۹۸]. پس فعالیت ضد باکتریایی سلولز نانوکامپوزیت می‌تواند مربوط به حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و حلقه‌های تری‌آزول باشد. احتمال می‌رود که اتم‌های اکسیژن و نیتروژن موجود در ساختار Cell.Com باکتری‌ها را به دام انداخته، سپس نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم حفراتی را در دیواره سلول باکتری ایجاد کرده که موجب نفوذپذیری، آسیب DNA و مرگ سلول می‌شود. علاوه بر این، حلقه‌های تری‌آزول به عنوان عوامل تجزیه کننده DNA دارای خواص ضد باکتریایی بارزی هستند [۸۰، ۸۱، ۱۸۶].



شکل ۲-۵۲: منطقه بازداری سلولز نانوکامپوزیت بر علیه باکتری‌های مختلف

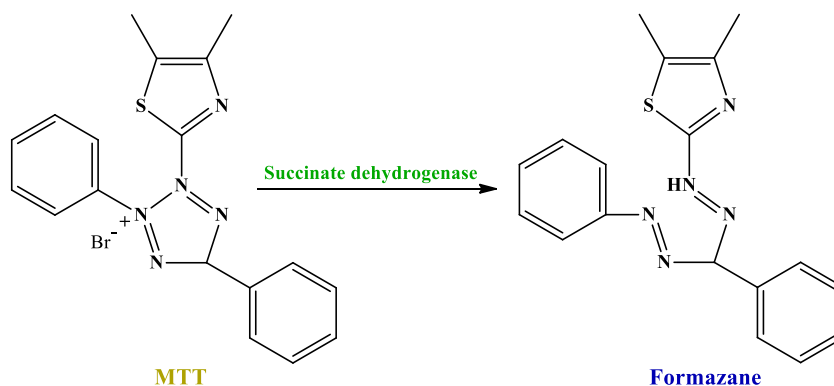


شکل ۲-۵۳: مقایسه فعالیت ضد باکتریایی سلولز نانوکامپوزیت نسبت به شاهد‌های آنتی‌بیوتیکی

## ۲-۴ بررسی اثر سمیت سلولز نانوکامپوزیت

سرطان دومین علت مرگ و میر انسان‌ها محسوب می‌شود. پس از سرطان پستان، سرطان دهانه رحم فراوان‌ترین سرطان در زنان است. برای ارزیابی سمیت سلولز نانوکامپوزیت، آزمون MTT بر روی سلول نرمال (فیبروبلاست) و سلول‌های سرطانی (*HeLa*, *MCF-7* و *Saos*) مطابق دستور کار بخش ۳-۸ انجام شد. آزمایش MTT برای اندازه‌گیری حیات، رشد و تکثیر سلول‌ها به کار می‌رود. در این روش

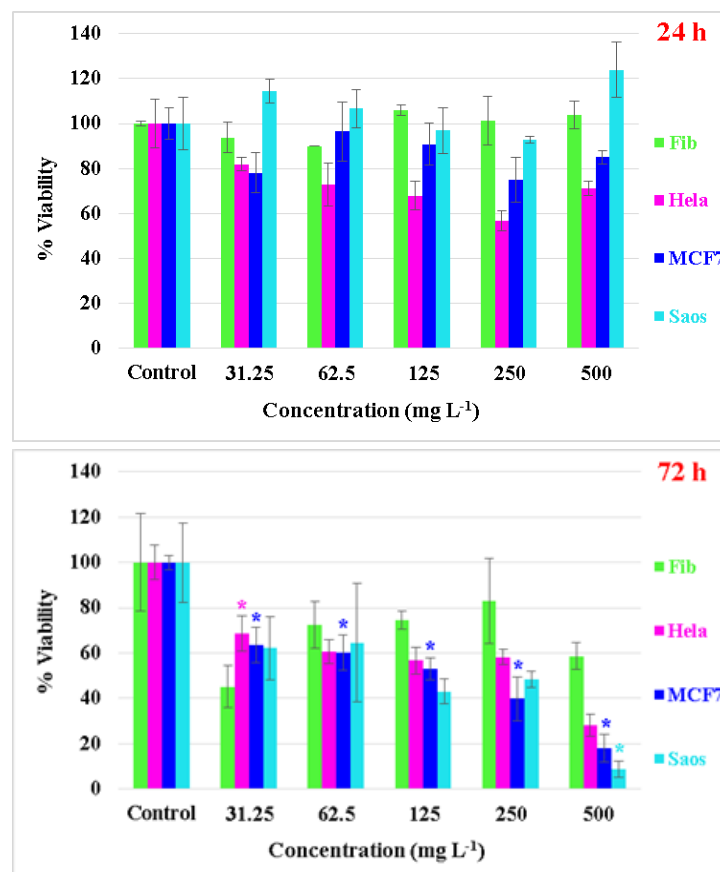
آنزیماتیک به‌عنوان سوپسترای واکنش از نمک‌های محلول در آب تترازولیوم که مهم‌ترین آنها MTT است استفاده می‌شود. آزمایش MTT یک روش رنگ‌سنجی برای ارزیابی فعالیت متابولیک سلولی است. ترکیب MTT یا 3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyl-tetrazolium bromide به‌وسیله‌ی آنزیم سوکسینات‌دهیدروژناز که یکی از آنزیم‌های چرخه تنفسی میتوکندری‌ها است، احیا می‌شود. احیا و شکسته شدن این کریستال‌های زرد رنگ تترازولیوم موجب تولید کریستال‌های آبی رنگ فورمازان می‌شود که در زیر میکروسکوپ به‌راحتی قابل تشخیص هستند (طرح ۲-۵). میزان رنگ تولید شده با تعداد سلول‌هایی که از نظر متابولیک فعال هستند رابطه مستقیم دارد. کریستال‌های فورمازان در آب غیرمحلول بوده و بایستی قبل از رنگ‌سنجی به‌وسیله‌ی حلالی نظیر DMSO به‌حالت محلول درآیند. در نهایت جذب نوری محلول به‌دست آمده را می‌توان در طول موج ۵۷۰ nm با دستگاه الیزا ریدر<sup>۱</sup> قرائت کرده و تعداد سلول‌های زنده را محاسبه نمود. چنانچه بین گروه کنترل (سلول‌هایی که در معرض نمونه سنتزی قرار نگرفته‌اند) و تست یا تیمار (سلول‌هایی که در معرض غلظت‌های مشخصی از نمونه سنتزی قرار گرفته‌اند) تفاوت معنی‌داری از لحاظ رشد سلول‌ها ملاحظه نگردد می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌های سنتزی مورد نظر فاقد سمیت سلولی است ولی چنانچه در سلول‌های تیمار داده شده، شاهد کاهش معنی‌دار حیات سلولی از روش MTT باشیم می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌های سنتزی مورد آزمایش دارای سمیت سلولی است.



طرح ۲-۵: مکانیسم کاهش MTT

<sup>۱</sup> Elisa reader

در غلظت‌های مختلف سلولز نانوکامپوزیت ( $31.25-500 \text{ mg L}^{-1}$ )، زنده ماندن سلولی<sup>۱</sup> در مدت زمان ۲۴ و ۷۲ ساعت اندازه‌گیری شد (شکل ۲-۵۴). نتایج به‌دست آمده بیانگر آن است که Cell.Com هیچ سمیتی بر فیبروبلاست و سلول‌های سرطانی در محدوده غلظت‌های مورد مطالعه در طول ۲۴ h اول نشان نمی‌دهد. پس از ۷۲ h، سلولز نانوکامپوزیت سمیت معناداری بر روی سلول‌های سرطانی نشان می‌دهد در حالی که سمیت قابل توجهی بر روی فیبروبلاست نشان نمی‌دهد (شکل ۲-۵۵). این نتایج اثبات کننده یک ویژگی مطلوب Cell.Com با خواص زیست سازگاری<sup>۲</sup> بالا با سلول‌های طبیعی فیبروبلاست و اثرات سمیت بر روی سلول‌های سرطانی می‌باشد. اثر سمیت سلولز نانوکامپوزیت می‌تواند مربوط به حلقه‌های تری‌آزول باشد که دارای خواص بیولوژیک منحصر به فرد از جمله خاصیت ضد سرطانی هستند [۱۸۷].

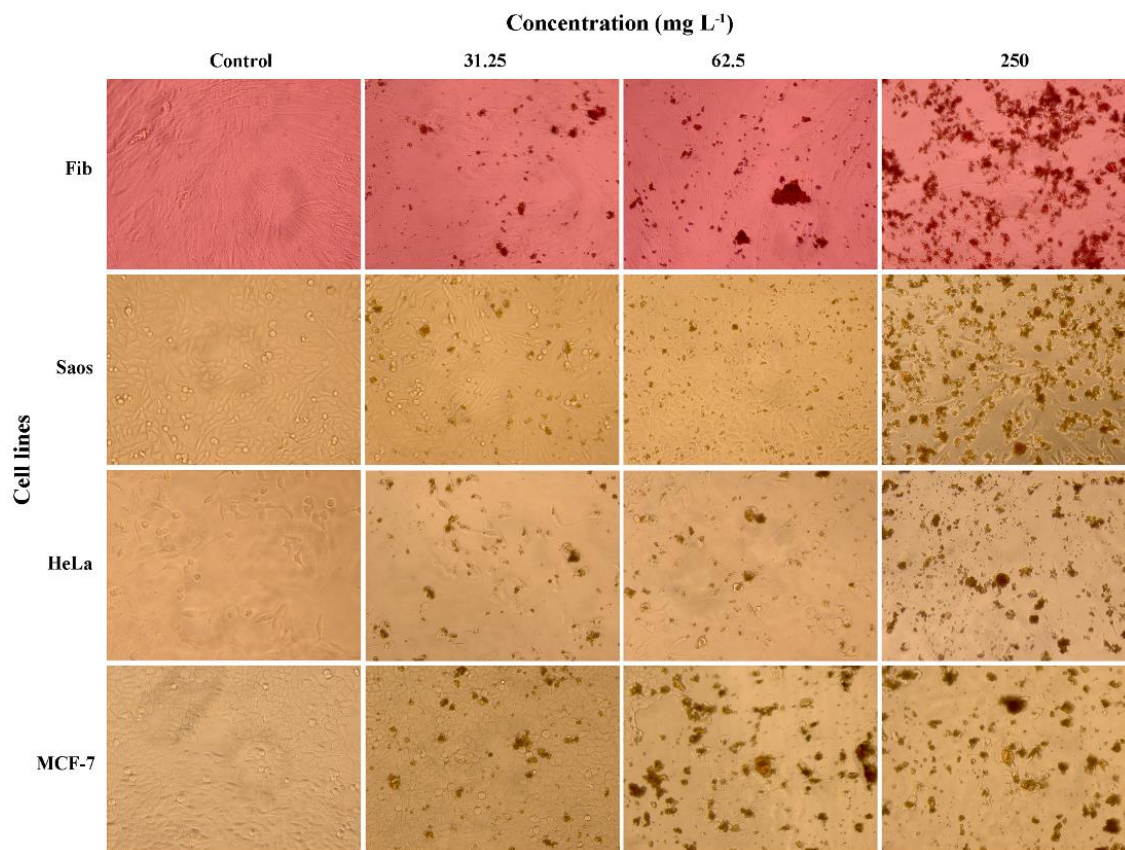


شکل ۲-۵۴: درصد زنده ماندن سلول‌ها بعد از تماس با سلولز نانوکامپوزیت

<sup>1</sup> Cell viability

<sup>2</sup> Biocompatibility





شکل ۲-۵۵: تصویر میکروسکوپ نوری معکوس از فیبروبلاست و سلول‌های سرطانی در غلظت‌های انتخاب شده از سلولز نانوکامپوزیت

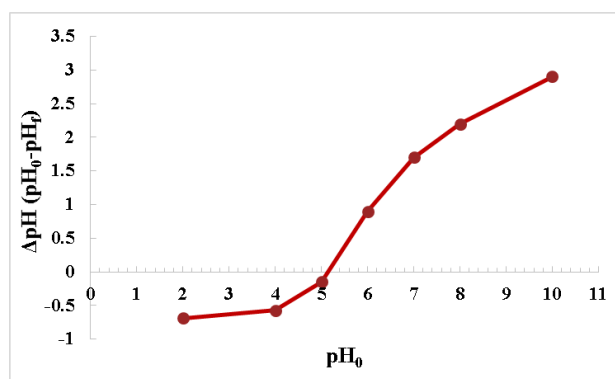
## ۲-۲ بررسی کارایی‌های سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

### ۲-۱ مطالعات جذب یون‌های فلزی سنگین

طبق روشی که در بخش ۳-۶-۳ به آن اشاره خواهد شد، از CD.COM به عنوان جاذب برای حذف یون فلزات سنگین روی، کادمیم و سرب از محلول‌های آبی به روش ناپیوسته استفاده شد. بار نقطه صفر سطح سیکلودکسترین نانوکامپوزیت به همراه پارامترهای جذبی دیگر نظیر pH، اثر تماس، دوز جاذب، دما و غلظت اولیه یون فلزی مورد بررسی قرار گرفت تا شرایط بهینه برای به دست آوردن ماکزیمم جذب مشخص شود.

## ۲-۱-۱ بررسی pH<sub>PZC</sub> سطح سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت

تعیین نقطه بار صفر<sup>۱</sup> سطح سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت به ما کمک می‌کند تا درک درست‌تری از تغییرات کارایی جذب جاذب بر اساس تغییرات pH داشته باشیم. pH<sub>PZC</sub> نشان دهنده pH ای است که در آن دانسیته بار الکتریکی روی سطح جاذب خنثی است [۱۸۸]. همان‌طور که در بخش (۳-۵) بیان خواهد شد، pH<sub>PZC</sub> ترکیب CD.COM به روش افزایش جامد<sup>۲</sup> اندازه‌گیری شد [۱۸۹] و در شکل ۲-۵۶ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که در  $pH = 5/2$  سطح کامپوزیت از لحاظ الکتریکی خنثی است. در pH پایین‌تر از pH<sub>PZC</sub>، سطح جاذب دارای بار مثبت و در pH بالاتر از pH<sub>PZC</sub>، سطح جاذب دارای بار منفی است. طبق تحقیقات قبلی انجام شده، TiO<sub>2</sub> در فاز آناز دارای  $pH_{PZC} = 5/9$  می‌باشد [۱۹۰] در حالی که CD.COM دارای pH<sub>PZC</sub> برابر با ۵/۲ است. وجود گروه‌های هیدروکسیل فراوان بخش‌های سیکلودکسترتین و ارتباط دهنده در ساختار CD.COM می‌تواند مسئول این جابجایی در pH<sub>PZC</sub> باشد.



شکل ۲-۵۶: منحنی تعیین نقطه بار صفر سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت

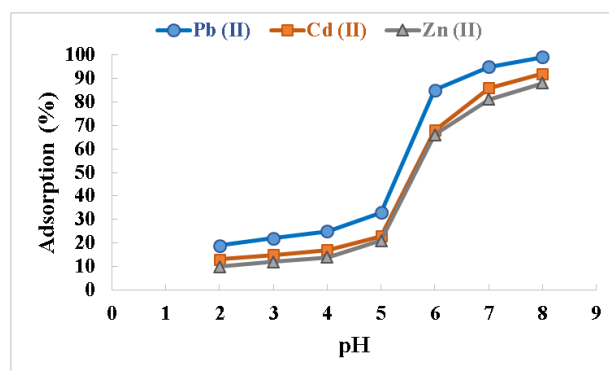
## ۲-۱-۲ بررسی اثر pH

تأثیر pH روی فرآیند جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در  $pH = 2-8$  مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۲-۵۷ دیده می‌شود، درصد جذب یون‌های فلزی در

<sup>1</sup> Point of zero charge (PZC)

<sup>2</sup> Solid addition method

محدوده ۲-۵ pH به تدریج افزایش می‌یابد، سپس در محدوده ۵-۸ pH به شدت افزایش می‌یابد. نتایج بیانگر آن است که در  $pH < pH_{PZC}$ ، میزان درصد جذب یون‌های فلزی پایین است به دلیل این که اولاً: میزان غلظت پروتون ( $H^+$ ) در مقایسه با یون‌های فلزی ( $M^{+2}$ ) بالا بوده و با یون‌های فلزی برای اتصال به جایگاه‌های جذبی فعال رقابت می‌کنند. ثانیاً: در pH اسیدی جایگاه‌های جذبی فعال روی نانوکامپوزیت (OH, NH) پروتونه شده ( $H_2N^+$ ,  $H_2O^+$ ) و سطح جاذب دارای بار مثبت می‌شود بدین ترتیب نیروی دافعه میان سطح جاذب و کاتیون‌های فلزی ایجاد می‌شود. در  $pH > pH_{PZC}$ ، سطح جاذب به دلیل دپروتونه شدن جایگاه‌های جذبی فعال (OH, NH) شروع به منفی شدن ( $O^-$ ,  $N^-$ ) می‌کند. به همین دلیل میان یون‌های فلزی با بار مثبت و جایگاه‌های پیوندی با بار منفی نیروی جاذبه الکترواستاتیک ایجاد می‌شود که این امر منجر به افزایش درصد جذب یون‌ها می‌شود [۹۶، ۱۹۱]. از طرف دیگر بار منفی ایجاد شده روی جایگاه‌های فعال باعث بهبود پراکندگی CD.COM در محلول شده که این امر باعث افزایش سطح تماس میان یون‌های فلزی و جایگاه‌های جذبی روی سطح نانوجاذب خواهد شد [۱۹۲]. با توجه به اطلاعات به دست آمده،  $pH = 7$  به عنوان pH بهینه برای حذف یون‌های فلزی سنگین از محلول آبی انتخاب شد.

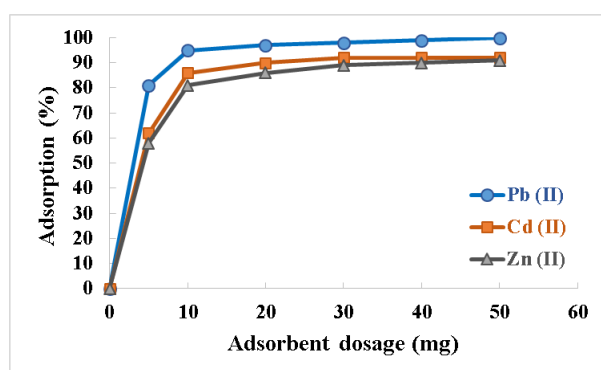


شکل ۲-۵۷: تأثیر pH بر درصد جذب یون‌های فلزی به وسیله‌ی سیکلودکسترین نانوکامپوزیت در ۳۰ mL محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$

### ۳-۱-۳ بررسی اثر مقدار جاذب

مقدار بهینه جاذب برای جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفت

و نتایج در شکل ۲-۵۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مقدار جاذب افزایش می‌یابد، درصد جذب نیز افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند مربوط به فراهم شدن بیشتر جایگاه‌های جذبی فعال برای برهمکنش با یون‌های فلزی باشد [۱۹۳]. مقدار بهینه جاذب برای CD.COM در  $pH = 7$ ،  $10$  میلی‌گرم تعیین شد. افزایش مقدار وزنی بیشتر CD.COM تغییرات قابل توجهی در درصد جذب ایجاد نمی‌کند. این امر می‌تواند مربوط به کاهش دسترسی به سایت‌های انرژی فعال‌تر و کاهش میزان استفاده از جایگاه‌های فعال جاذب در مقادیر بالاتر باشد [۱۹۴].

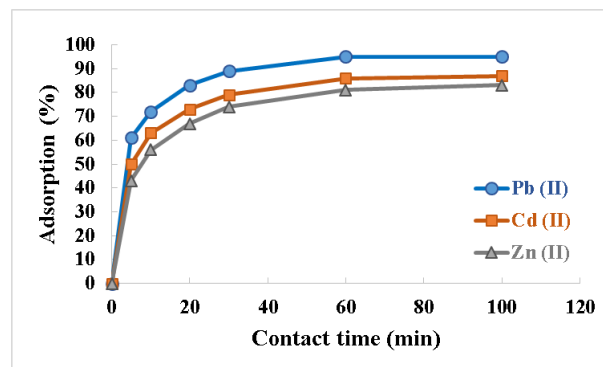


شکل ۲-۵۸: تأثیر مقدار جاذب سیکلودکسترین نانوکامپوزیت بر درصد جذب یون‌های فلزی در  $30$  mL محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$

## ۲-۱-۴ بررسی اثر زمان تماس

برای تعیین زمان تماس بهینه، محدوده زمانی  $5$  تا  $100$  دقیقه مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج در شکل ۲-۵۹ نشان داده شده است. درصد جذب یون‌های فلزی به وسیله CD.COM تا  $20 \text{ min}$  سریع است و سپس به آهستگی افزایش می‌یابد تا زمانی که در  $60 \text{ min}$  به تعادل می‌رسد. در زمان‌های اولیه جذب، به دلیل غلظت بالای یون‌های فلزی و به دلیل آزاد بودن تقریباً تمامی جایگاه‌های جذب و دسترس بودن آن‌ها برای جذب یون‌ها، میزان درصد جذب بالاست. با گذشت زمان تعداد جایگاه‌های جذبی فعال و غلظت یون‌های فلزی کاهش می‌یابد، بنابراین سرعت جذب کاهش می‌یابد تا این‌که به تعادل می‌رسد [۷۳]. کارایی جذب بالا (روی  $81\%$ ، کادمیم  $86\%$  و سرب  $95\%$ ) و زمان کوتاه برای رسیدن به حالت تعادل ( $60 \text{ min}$ ) می‌تواند مربوط به مساحت سطح زیاد و جایگاه‌های جذبی فراوان در

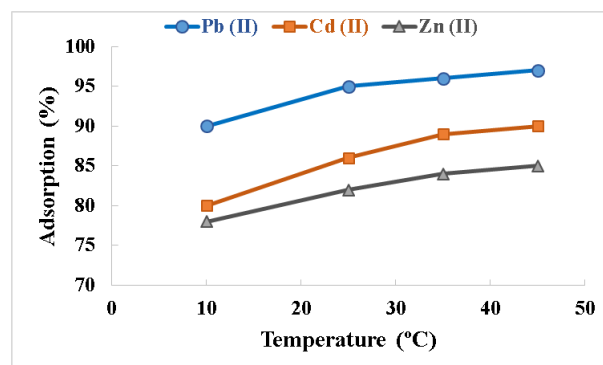
سطح نانوکامپوزیت متخلخل باشد.



شکل ۲-۵۹: تأثیر زمان تماس بر درصد جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سیکلودکسترین نانوکامپوزیت در ۳۰ mL محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$

## ۲-۱-۵ بررسی اثر دما

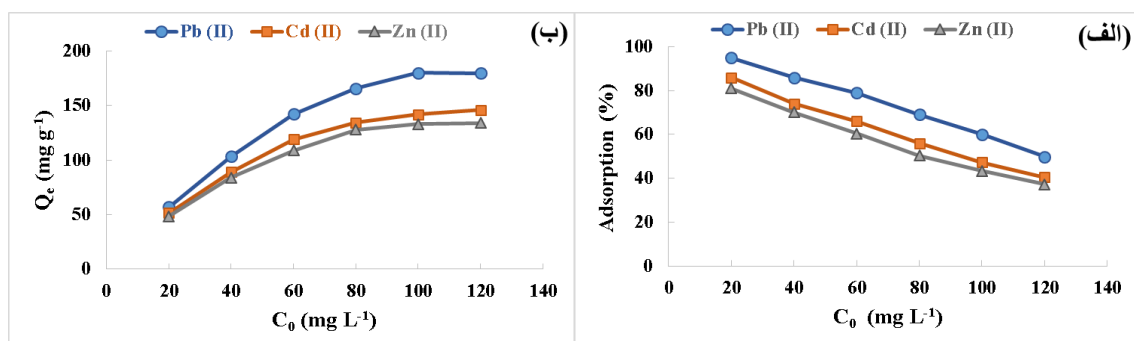
تأثیر دما روی جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب در محدوده دمایی ۱۰ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد (۲۸۳/۱۵-۳۱۸/۱۵ کلوین) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۲-۶۰ نشان داده شده است. نتایج مشخص می‌کند که افزایش دما کارایی جذب CD.COM را بهبود می‌بخشد چون با افزایش دما میزان تحرک یونی بیشتر شده و در نتیجه میزان برهمکنش میان یون‌های فلزی و جایگاه‌های جذبی فعال جاذب افزایش می‌یابد [۱۹۵]. از آنجایی که تفاوت کارایی جذب در محدوده  $25-45 \text{ }^\circ\text{C}$  چندان زیاد نیست بنابراین دمای اتاق ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.



شکل ۲-۶۰: تأثیر دما بر درصد جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سیکلودکسترین نانوکامپوزیت در ۳۰ mL محلول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$

## ۲-۱-۶ تأثیر غلظت اولیه یون فلزی بر ظرفیت جذب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت

اثر غلظت اولیه یون فلزی بر روی درصد جذب هر یک از یون‌های فلزی و ظرفیت جذب جاذب در محدوده غلظت  $20-120 \text{ mg L}^{-1}$  مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۲-۶۱ نشان داده شده است. نتایج بیانگر آن است که با افزایش غلظت اولیه یون فلزی ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد و میزان درصد جذب به تدریج کاهش می‌یابد. زمانی که میزان غلظت اولیه یون فلزی پایین است، درصد جذب به دلیل جایگاه‌های جذبی در دسترس فراوان، بالاست. در حالی که در غلظت‌های بالاتر، به دلیل افزایش نرخ برخورد و انتقال جرم یون‌ها به سطح CD.COM، میزان ظرفیت جذب جاذب بالاست و به دلیل محدودیت جایگاه‌های جذبی فعال در دسترس برای یک مقدار مشخص از جاذب و اشباع شدن این جایگاه‌های جذبی، میزان درصد جذب کاهش می‌یابد [۱۷۷، ۱۹۳، ۱۹۶]. بر اساس نتایج مشاهده شده، غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$  به عنوان غلظت اولیه بهینه انتخاب شد.

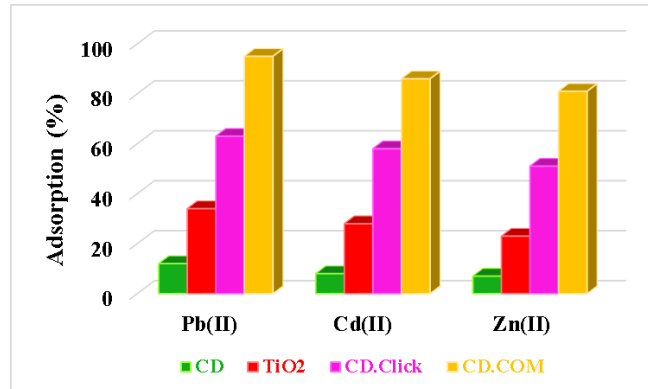


شکل ۲-۶۱: تأثیر غلظت اولیه بر (الف) درصد جذب و (ب) ظرفیت جذب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در شرایط تجربی (غلظت یون فلزی:  $20-120 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

## ۲-۱-۷ مقایسه کارایی CD.COM با مواد اولیه و CD.Click

کارایی جذب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در مقایسه با مواد اولیه دی‌اکسید تیتانیوم و  $\beta$ -سیکلودکسترتین و حدواسط سیکلودکسترتین کلیک تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه  $20 \text{ mg L}^{-1}$  میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب  $10 \text{ mg}$  میلی‌گرم، زمان تماس  $60$  دقیقه و دمای  $25$  درجه سانتی‌گراد در حجم محلول یون فلزی  $30 \text{ mg L}^{-1}$  میلی‌لیتر در  $\text{pH}$  خنثی) مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۲-۶۲ دیده

می‌شود، سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت بالاترین کارایی جذب را نشان می‌دهد که احتمالاً مربوط به اثرات هم‌افزایی بخش‌های دی‌اکسید تیتانیوم، حلقه تری‌آزول و  $\beta$ -سیکلودکسترتین می‌باشد.



شکل ۲-۶۲: مقایسه کارایی جذب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت با مواد اولیه و CD.Click در شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

## ۲-۱-۸ مقایسه کارایی CD.COM با برخی جاذب‌های گزارش شده

کارایی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت به عنوان جاذب با تعدادی از جاذب‌های گزارش شده برای حذف یون‌های روی، کادمیم و سرب از محلول آبی به روش ناپیوسته مورد مقایسه قرار گرفت و نتایج در جدول ۲-۱۵ خلاصه شده است. نتایج حاکی از آن است که جاذب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت تحت شرایط تجربی تقریباً برابر دارای ظرفیت جذب بالاتری است.

جدول ۲-۱۵: مقایسه کارایی سیکلودکستترین نانوکامپوزیت با جاذب‌ها برای حذف یون‌های فلزی

جاذب‌ها	یون‌ها	$Q_{max}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	مراجع
CD.COM	Pb(II) Cd(II) Zn(II)	۲۰۰/۰۰ ۱۵۸/۷۳ ۱۴۷/۰۶	-
Nano TiO <sub>2</sub>	Pb(II) Cd(II)	۸۳/۱۲ ۱۵/۱۹	[۱۹۷]
Bulk TiO <sub>2</sub>	Pb(II) Cd(II)	۶۴/۷۴ ۶/۲۳	[۱۹۷]
Nano-particles of hydrous Ti(IV) oxide (NHTO)	Cd(II)	۴۹/۵۰	[۱۹۸]
Carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin polymer modified Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (CDpoly-MNPs)	Pb(II) Cd(II)	۶۴/۵۰ ۲۷/۷۰	[۹۶]
$\beta$ -cyclodextrin-based gel (CAM) (CAM; $\beta$ -CD, acrylic acid and methylene-bis-acrylamide)	Cd(II)	۹۸/۸۸	[۱۹۶]
$\beta$ -CD polymer crosslinked with tetrafluoroterephthalonitrile	Pb(II) Cd(II)	۱۹۶/۴ ۱۳۶/۴	[۱۹۹]
Carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin polymer modified Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> magnetic nanoparticles (CMPCD-MNPS)	Pb(II)	۵۲/۲۰	[۲۰۰]
Triazinyl- $\beta$ -cyclodextrin modified magnetic nanoparticles (T- $\beta$ -CD-MNPs)	Pb(II) Zn(II)	۱۰۵/۳۸ ۵۱/۳۰	[۲۰۱]
EDTA-Cross-Linked $\beta$ -cyclodextrin (EDTA- $\beta$ -CD)	Cd(II)	۱۲۴	[۱۷۶]
$\beta$ -cyclodextrin-based polyurethane polymers ( $\beta$ -CDPU)	Pb(II)	۸	[۲۰۲]
Pyromellitic Dianhydride-Modified $\beta$ -Cyclodextrin Microspheres	Pb(II) Cd(II)	۱۳۵/۶۹ ۹۲/۸۵	[۲۰۳]
$\beta$ -cyclodextrin-based hydrogel (SiO <sub>2</sub> -g-GMA/ $\beta$ -CD-Ac)	Pb(II) Cd(II)	۵۱/۰۲ ۱۵/۲۰	[۲۰۴]
PET coated with $\beta$ -cyclodextrin-polycarboxylic (PolyCTR)	Cd(II) Zn(II)	۱۰۷/۵ ۸۲/۶	[۲۰۵]
Crosslinked copolymer containing $\beta$ -cyclodextrin (AA/ $\beta$ -CD-AA/ABE)	Pb(II) Zn(II)	۲۹/۵ ۴۳/۷	[۲۰۶]
Triazole containing magnetic core-silica shell nanoparticles	Pb(II) Zn(II)	۱۶۷/۷۸ ۵۱/۲۰	[۲۰۷]
poly(glycidyl methacrylate) microspheres with triazole-4-carboxylic acid	Pb(II)	۶۹/۴۱	[۲۰۸]

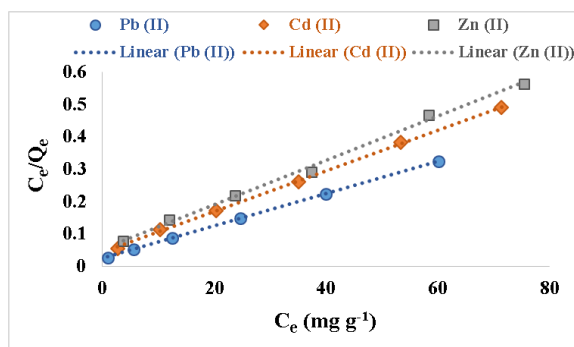


## ث-۱-۹ بررسی ایزوترم جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سیکلودکسترن

### نانوکامپوزیت

#### ث-۱-۹-۱ بررسی ایزوترم لانگمویر

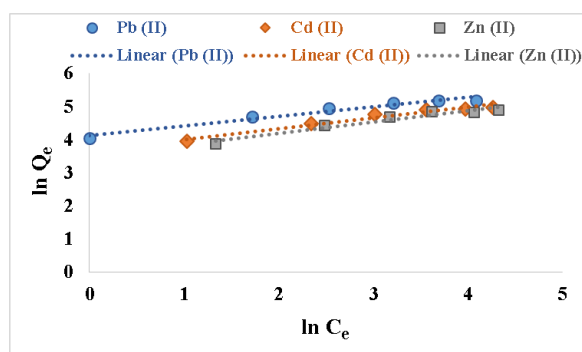
فرآیند جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب با ایزوترم لانگمویر مورد ارزیابی قرار گرفت و بر اساس معادله لانگمویر (۴)، نمودار خطی  $C_e/Q_e$  بر حسب  $C_e$  رسم شد (شکل ۲-۶۳) و نتایج در جدول ۲-۱۶ گزارش شده است. ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) برای یون‌های روی، کادمیم و سرب به ترتیب ۰/۹۹۶۶، ۰/۹۹۹۴ و ۰/۹۹۹۹ به دست آمدند که نشان دهنده توافق خوب با داده‌های تجربی می‌باشد. چنین توافق خوبی نشان دهنده جذب تک‌لایه یون‌های فلزی روی جایگاه‌های جذبی فعال [۱۴۵] سیکلودکسترن نانوکامپوزیت می‌باشد. به کمک معادله لانگمویر، ظرفیت جذب ماکزیمم ( $Q_{max}; mg g^{-1}$ ) برای یون‌های روی (۱۴۷/۱)، کادمیم (۱۵۸/۷) و سرب (۲۰۰/۰) محاسبه شدند که حاکی از ظرفیت جذب بالای نانوجاذب سنتزی است. مقادیر به دست آمده برای ثابت لانگمویر ( $K_L$ )، که مربوط به انرژی جذب و تمایل به جایگاه‌های جذبی CD.COM می‌باشد، نشان دهنده ترتیب  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$  می‌باشد. بدین ترتیب یون سرب بیشترین تمایل برای جذب شدن روی جایگاه‌های جذبی CD.COM را دارا است. پارامتر تعادلی بدون بعد لانگمویر ( $R_L$ ) برای یون‌های روی، کادمیم و سرب محاسبه شد (معادله ۵) که به ترتیب دارای مقدار عددی ۰/۲۸۶، ۰/۲۵۴ و ۰/۱۹۸ می‌باشد. با توجه به این که مقادیر  $R_L$  در محدوده ۰ تا ۱ می‌باشد به همین دلیل جذب یون‌های فلزی یک فرآیند جذب مطلوب به‌شمار می‌آید [۲۰۹]. یون سرب با کوچکترین مقدار  $R_L$  بیشترین تمایل برای جذب روی جایگاه‌های جذبی [۱۶۶] CD.COM را دارد که این امر می‌تواند مربوط به اندازه بزرگتر شعاع یون سرب در مقایسه با سایر یون‌ها و طبیعت الکترواستاتیک کمتر و طبیعت کووالانس بیشتر اتصال یون سرب باشد.



شکل ۲-۶۳: نمودار لانگمویر سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده غلظت  $\text{mg L}^{-1}$  ۲۰-۱۲۰ تحت شرایط بهینه (وزن جاذب: ۱۰ mg، مدت زمان: ۶۰ min، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

## ۲-۹-۱-۲ بررسی ایزوترم فروندلیچ

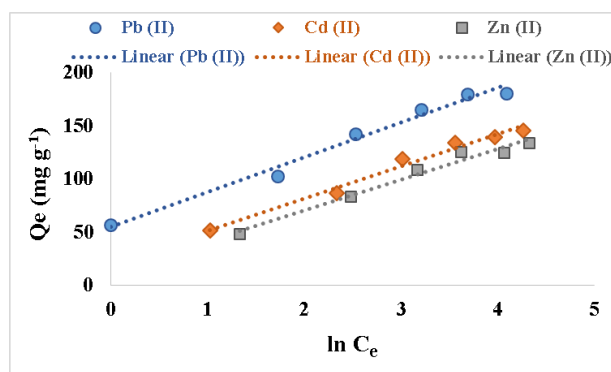
فرآیند جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب با ایزوترم فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت و بر اساس معادله (۶)، نمودار خطی  $\ln Q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  رسم شد (شکل ۲-۶۴) و نتایج حاصل از آن در جدول ۲-۱۶ ارائه شده است. مقادیر  $R^2$  تعیین شده برای یون‌های روی، کادمیم و سرب به ترتیب ۰/۹۴۰۳، ۰/۹۵۵۹ و ۰/۹۶۱۹ می‌باشند. اگرچه داده‌های تجربی با ایزوترم فروندلیچ همخوانی خوبی ندارد اما به کمک داده‌های ایزوترم فروندلیچ می‌توان درک بهتری از رفتار جذب داشت. شدت جذب ( $n_F$ ) و قدرت جذب ( $1/n_F$ ) برای یون‌های روی، کادمیم و سرب به ترتیب (۰/۳۴ و ۲/۹۶)، (۰/۳۲ و ۳/۰۹) و (۰/۲۹ و ۳/۴۵) محاسبه شدند. با توجه به این که مقادیر  $n_F$  در محدوده ۱ تا ۱۰ ( $1 < n_F < 10$ ) و  $1/n_F$  در محدوده ۰/۱ تا ۰/۵ ( $0.1 < 1/n_F < 0.5$ ) می‌باشند به همین دلیل فرآیند جذب مطلوب بوده و جذب به آسانی رخ می‌دهد.



شکل ۲-۶۴: نمودار فروندلیچ سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده غلظت  $\text{mg L}^{-1}$  ۲۰-۱۲۰ تحت شرایط بهینه (وزن جاذب: ۱۰ mg، مدت زمان: ۶۰ min، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

### ث-۱-۹-۳ بررسی ایزوترم تمکین

فرآیند جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب با ایزوترم تمکین بررسی شد و بر اساس معادله (۷)، نمودار خطی  $Q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  رسم شد (شکل ۲-۶۵) و نتایج حاصل از آن در جدول ۲-۱۶ خلاصه شده است. مقادیر  $R^2$  به‌دست آمده برای یون‌های روی، کادمیم و سرب به ترتیب ۰/۹۷۳۳، ۰/۹۸۱۹ و ۰/۹۸۳۰ می‌باشند که می‌تواند بیانگر آن باشد که جایگاه‌های فعال جذب روی سطح CD.COM به‌طور نسبتاً یکنواختی پخش شده و در طی فرآیند جذب شیمیایی یون‌ها توسط CD.COM، میزان گرمای جذب به‌طور خطی با میزان پوشش یون‌ها روی سطح کاهش می‌یابد.

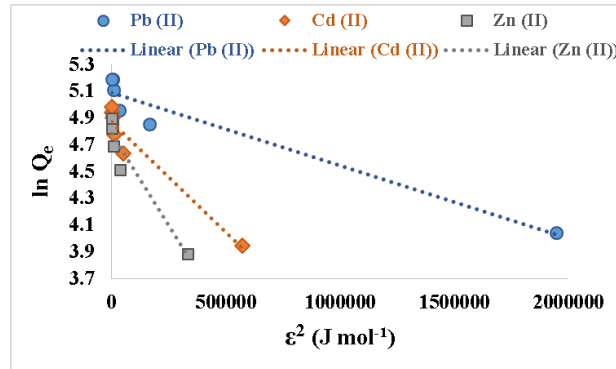


شکل ۲-۶۵: نمودار تمکین سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده غلظت  $\text{mg L}^{-1}$  ۱۲۰-۲۰ تحت شرایط بهینه (وزن جاذب: ۱۰ mg، مدت زمان: ۶۰ min، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

### ث-۱-۹-۴ بررسی ایزوترم دوینین-رادشکوچ

برای به‌دست آوردن انرژی جذب و تعیین نوع اتصال یون‌ها با جاذب، ایزوترم دوینین-رادشکوچ مورد ارزیابی قرار گرفت و بر اساس معادله (۸)، نمودار خطی  $\ln Q_e$  بر حسب  $E^2$  رسم شد (شکل ۲-۶۶) و نتایج حاصل از آن در جدول ۲-۱۶ نشان داده شده است. مقادیر  $R^2$  به‌دست آمده برای یون‌های روی (۰/۹۲۶۳)، کادمیم (۰/۹۳۸۲) و سرب (۰/۹۴۲۵) نشان دهنده آن است که داده‌های تجربی با این مدل ایزوترمی مطابقت خوبی ندارد. اگرچه مقادیر انرژی آزاد جذب ( $E$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) به‌دست آمده برای یون‌های روی (۱۲/۹۱)، کادمیم (۱۵/۸۱) و سرب (۳۱/۶۲) می‌تواند ثابت کند که یون‌های سرب به‌صورت شیمیایی ( $16 < E < 40$ ) [۱۵۰] و یون‌های کادمیم و روی از طریق تعویض یون ( $8 < E < 16$ ) [۵۹]

روی جایگاه‌های فعال جاذب جذب می‌شوند. تفاوت نحوه جذب یون‌های سرب در مقایسه با کادمیم و روی، احتمالاً مربوط به شعاع یونی بزرگتر، جرم اتمی بیشتر، مساحت سطح فیزیکی بالاتر و ثابت پایداری شیمیایی<sup>۱</sup> بیشتر یون‌های سرب با سطح جاذب می‌باشد [۵۹].



شکل ۲-۶۶: نمودار دوبینین-رادشکوئیچ سیکلودکسترن نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده غلظت  $120-20 \text{ mg L}^{-1}$  تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

جدول ۲-۱۶: پارامترهای ایزوترمی در جذب یون‌های فلزی به وسیله سیکلودکسترن نانوکامپوزیت

مدل‌های ایزوترم	روی		کادمیم		سرب	
	پارامترها	$R^2$	پارامترها	$R^2$	پارامترها	$R^2$
لانگمویر	$Q_{\max} = 147/06$ $K_L = 0/124$ $R_L = 0/286$	0/9966	$Q_{\max} = 158/73$ $K_L = 0/1468$ $R_L = 0/254$	0/9994	$Q_{\max} = 200/0$ $K_L = 0/202$ $R_L = 0/198$	0/9999
فروندلیچ	$K_F = 33/94$ $n_F = 2/956$ $1/n_F = 0/338$	0/9403	$K_F = 40/05$ $n_F = 3/089$ $1/n_F = 0/324$	0/9559	$K_F = 62/10$ $n_F = 3/446$ $1/n_F = 0/290$	0/9619
تمکین	$B_T = 85/83$ $A_T = 2/281$	0/9733	$B_T = 81/65$ $A_T = 1/988$	0/9819	$B_T = 76/25$ $A_T = 1/795$	0/9830
دوبینین-رادشکوئیچ	$Q_{\max} = 120/30$ $K_d = 0/003$ $E = 12/91$	0/9263	$Q_{\max} = 130/95$ $K_d = 0/002$ $E = 15/81$	0/9382	$Q_{\max} = 162/03$ $K_d = 0/0005$ $E = 31/62$	0/9425

شرایط تجربی (وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، غلظت یون‌های فلزی:  $120-20 \text{ mg L}^{-1}$ ، مدت زمان:  $60 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

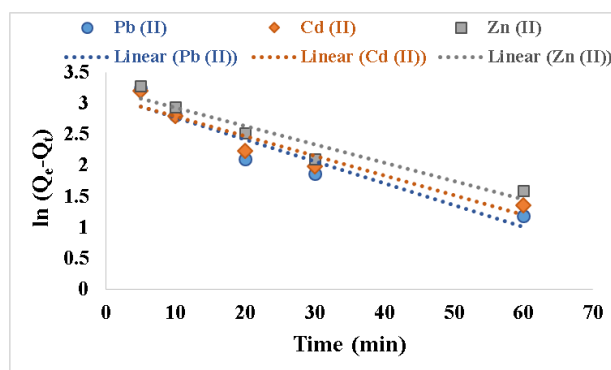
<sup>1</sup> Chemical stability constant

## ث-۱-۱۰-۱ بررسی سینتیک جذب یون‌های فلزی به وسیله‌ی سیکلودکسترتین

### نانوکامپوزیت

#### ث-۱-۱۰-۱-۱ بررسی سینتیک شبه درجه اول

مدل سینتیکی شبه درجه اول برای ارزیابی فرآیند جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس معادله (۱۱)، نمودار  $\ln(Q_e - Q_t)$  بر حسب  $t$  رسم شد (شکل ۲-۶۷) و پارامترهای  $K_1$  و  $Q_e$  به دست آمده از روی نمودار در جدول ۲-۱۷ نشان داده شده است. مقادیر  $R^2$  به دست آمده برای یون‌های روی، کادمیم و سرب به ترتیب  $0/8984$ ،  $0/9152$  و  $0/9268$  می‌باشند که نشان دهنده آن است که فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه درجه اول تبعیت نمی‌کند. بدین ترتیب برهمکنش بین یون‌های جذب شده و جایگاه‌های جذبی جاذب در مراحل اولیه جذب فیزیکی نمی‌باشد.

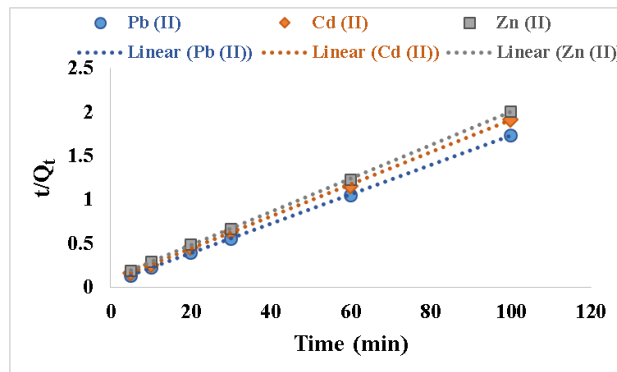


شکل ۲-۶۷: نمودار شبه درجه اول سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده زمانی ۵-۱۰۰ min تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

#### ث-۱-۱۰-۲ بررسی سینتیک شبه درجه دوم

مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای بررسی فرآیند جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس معادله (۱۲)، نمودار  $t/Q_t$  بر حسب  $t$  رسم شد (شکل ۲-۶۸) و مقادیر  $K_2$  و  $Q_e$  به دست آمده از روی نمودار در جدول ۲-۱۷ نشان داده شده است. بر اساس مقادیر  $R^2$  محاسبه شده برای یون‌های روی ( $0/9997$ )، کادمیم ( $0/9998$ ) و سرب ( $0/9999$ ) و همچنین به دلیل نزدیکی مقادیر

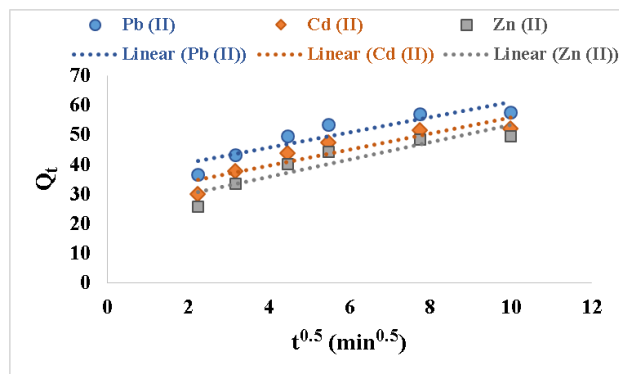
$Q_e$  محاسبه شده از روی معادله ( $Q_{e [calc.]} = 59.88 \text{ mg g}^{-1}$ ) با  $Q_e$  تجربی ( $Q_{e [exp.]} = 57.00 \text{ mg g}^{-1}$ )، داده‌های تجربی به دست آمده از فرآیند جذب با مدل سینتیکی شبه درجه دوم مطابقت خوبی نشان می‌دهند. این نتایج ثابت می‌کنند که جذب شیمیایی مرحله تعیین کننده سرعت در فرآیند جذب یون‌های فلزی روی سطح جاذب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت است [۲۱۰].



شکل ۲-۶۸: نمودار شبه درجه دوم سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده زمانی ۵-۱۰۰ min تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

## ۲-۱-۱-۳ بررسی سینتیک نفوذ درون ذره‌ای

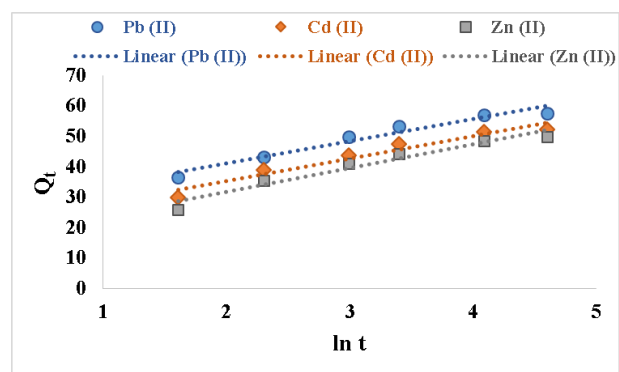
مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای برای بررسی فرآیند جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس معادله (۱۴)، نمودار  $Q_t$  بر حسب  $t^{0.5}$  رسم شد (شکل ۲-۶۹) و مقدار عددی  $K_{id}$  از روی شیب خط به دست آمد و در جدول ۲-۱۷ گزارش شده است. مقادیر  $R^2$  به دست آمده برای یون‌های روی ( $0.8451$ )، کادمیم ( $0.8297$ ) و سرب ( $0.8260$ ) نشان می‌دهند که پدیده نفوذ و انتقال جرم در فرآیند جذب یون‌ها روی CD.COM رخ می‌دهد اما مرحله تعیین کننده سرعت نمی‌باشد [۱۷۵]. مقادیر عددی کوچک  $K_{id}$  ( $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) برای یون‌های روی ( $2/929$ )، کادمیم ( $2/692$ ) و سرب ( $2/584$ ) مشخص می‌کند که تعداد کمی از یون‌های فلزی قبل از این که بر روی سطح CD.COM جذب شوند به داخل حفرات آن نفوذ می‌کنند [۲۱۱].



شکل ۲-۶۹: نمودار نفوذ درون ذره‌ای سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده زمانی ۵-۱۰۰ min تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

### ۲-۱-۱-۴ بررسی سینتیک الویج

مدل سینتیکی الویج برای بررسی فرآیند جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب به کار گرفته شد. بر اساس معادله (۱۵)، نمودار خطی  $Q_t$  بر حسب  $\ln t$  رسم شد (شکل ۲-۷۰) و پارامترهای به‌دست آمده از شیب ( $\beta$ ) و عرض از مبدأ ( $\alpha$ ) در جدول ۲-۱۷ خلاصه شده است. مقادیر  $R^2$  به‌دست آمده از مدل الویج برای یون‌های روی ( $0/9478$ )، کادمیم ( $0/9492$ ) و سرب ( $0/9540$ ) پیشنهاد می‌کنند که جذب چند لایه یون‌های فلزی روی سطح جاذب با احتمال کم رخ می‌دهد [۲۱۲].



شکل ۲-۷۰: نمودار الویج سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون‌های فلزی در محدوده زمانی ۵-۱۰۰ min تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 7$ )

جدول ۲-۱۷: پارامترهای سینتیکی در جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سیکلودکستری‌ن نانوکامپوزیت

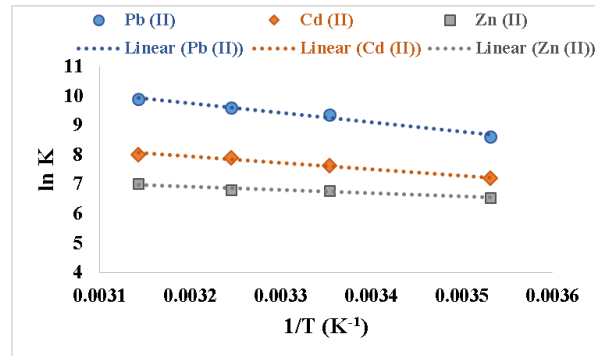
مدل‌های سینتیکی	پارامترها	یون‌های فلزی		
		سرب	کادمیم	روی
شبه درجه اول	$Q_{e[cal.]} (mg\ g^{-1})$	۲۲/۶۸	۲۲/۳۲	۲۵/۳۲
	$K_1 (min^{-1})$	۰/۰۳۵	۰/۰۳۲	۰/۰۲۹
	$R^2$	۰/۸۹۸۴	۰/۹۱۵۲	۰/۹۲۶۸
شبه درجه دوم	$Q_{e[exp.]} (mg\ g^{-1})$	۵۷/۰۰	۵۱/۶۰	۴۸/۶۰
	$Q_{e[cal.]} (mg\ g^{-1})$	۵۹/۸۸	۵۴/۶۵	۵۲/۶۳
	$K_2 (min^{-1})$	۰/۰۰۵	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳
	$h_0$	۱۶/۷۵	۱۱/۹۴	۸/۳۰۹
	$R^2$	۰/۹۹۹۹	۰/۹۹۹۸	۰/۹۹۹۹
نفوذ درون ذره‌ای	$K_{id} (mg\ g^{-1}min^{-1})$	۲/۵۸۴	۲/۶۹۲	۲/۹۲۹
	$C$	۳۵/۳۵	۲۸/۹۵	۲۴/۲۵
	$R^2$	۰/۸۲۶۰	۰/۸۲۹۷	۰/۸۴۵۱
الوویج	$\alpha (mg\ g^{-1}min^{-1})$	۲۷۹/۷	۱۱۷/۴	۵۹/۱۲
	$\beta (g\ mg^{-1})$	۰/۱۳۷	۰/۱۳۵	۰/۱۲۷
	$R^2$	۰/۹۵۴۰	۰/۹۴۹۲	۰/۹۴۷۸

شرایط تجربی (غلظت یون فلزی:  $20\ mg\ L^{-1}$ ، وزن جاذب:  $10\ mg$ ، مدت زمان:  $100-5\ min$ ، دما:  $25\ ^\circ C$  و  $pH = 7$ )

## ۲-۱-۱۱ بررسی ترمودینامیک جذب یون‌های فلزی

پارامترهای ترمودینامیکی در محدوده دمایی  $45-10$  درجه سانتی‌گراد تحت شرایط بهینه ( $pH$  خنثی، غلظت اولیه یون فلزی  $20$  میلی‌گرم بر لیتر، مدت زمان  $60$  دقیقه) با به‌کار بردن معادلات (۱۹-۱۶) مورد ارزیابی قرار گرفتند. مقادیر  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  به‌دست آمده از نمودار خطی وانت-هوف (شکل ۲-۷۱) و مقادیر  $\Delta G^\circ$  محاسبه شده در دماهای مختلف در جدول ۲-۱۸ نشان داده شده‌اند. مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  و مثبت  $\Delta H^\circ$  نشان دهنده خودبه‌خودی [۱۹۹]، گرماگیر بودن [۲۱۳] و مطلوب‌تر بودن فرآیند جذب در دمای بالاتر است [۲۱۴]. این مطلب پیشنهاد می‌کند که جذب یون‌های فلزی روی سطح سیکلودکستری‌ن نانوکامپوزیت اساساً به‌صورت شیمیایی رخ می‌دهد [۱۷۶]. بنابر دلایل ذکر شده در بخش ۲-الف-۱۱-۵ میزان تغییرات آنتروپی کل فرآیند جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سیکلودکستری‌ن نانوکامپوزیت مثبت است [۱۶۷].





شکل ۲-۷۱: نمودار وانت-هوف جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در محدوده دمایی °C ۱۰-۳۵ تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلزی: ۲۰ mg L<sup>-1</sup>، وزن جاذب: ۱۰ mg، مدت زمان: ۶۰ min و pH = ۷)

جدول ۲-۱۸: پارامترهای ترمودینامیکی جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت

دما (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )		
	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
۲۸۳/۱۵	-۱۵/۴۱	-۱۶/۹۷	-۲۰/۳۱						
۲۹۸/۱۵	-۱۶/۸۴	-۱۸/۹۳	-۲۳/۲۴	۹/۳۸	۱۷/۹۳	۲۷/۱۰	۰/۰۸۸	۰/۱۲۳	۰/۱۶۸
۳۰۸/۱۵	-۱۷/۴۷	-۲۰/۲۷	-۲۴/۶۲						

شرایط تجربی (غلظت یون فلزی: ۲۰ mg L<sup>-1</sup>، وزن جاذب: ۱۰ mg، مدت زمان: ۶۰ min، دما: ۱۰-۳۵ °C و pH = ۷)

## ۲-۱-۱۲ بررسی انرژی فعال‌سازی جذب یون‌های فلزی

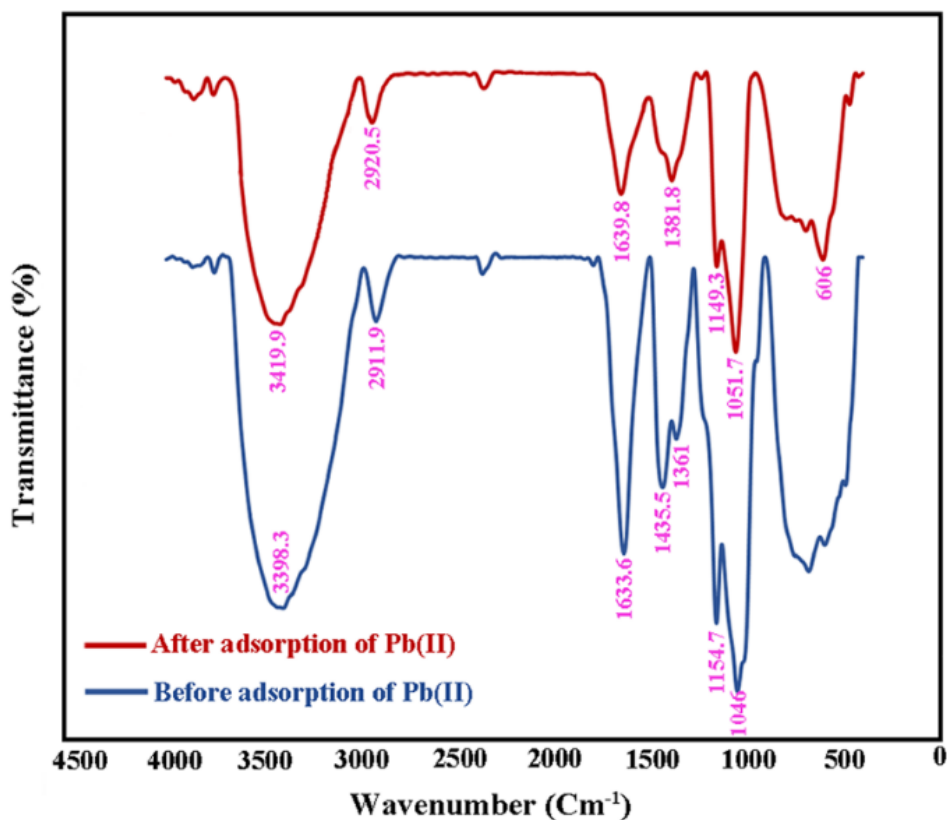
انرژی فعال‌سازی فرآیند جذب یون‌های فلزی روی، کادمیم و سرب به‌وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت به کمک معادله (۲۱) مشتق شده از معادله آرنیوس (۲۰) محاسبه شد. مقدار عددی انرژی فعال‌سازی (kJ mol<sup>-1</sup>) به‌دست آمده برای یون روی (۴۸/۵۸)، کادمیم (۴۹/۵۷) و سرب (۵۰/۸۴)، تأیید کننده گرماگیر بودن و شیمیایی بودن ( $40 < E_a < 800$ ) فرآیند جذب است [۱۵۹].

## ۲-۱-۱۳ تأیید جذب یون به‌وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت

برای اثبات جذب یون‌ها روی سطح سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت از آنالیزهای FTIR، EDX، MAP، BET و FESEM استفاده شد. از آنجایی که یون سرب با درصد بالاتری نسبت به یون‌های روی و کادمیم به‌وسیله‌ی جاذب جذب شده و نوع جذب از نوع شیمیایی می‌باشد به همین دلیل جذب یون سرب توسط CD.COM مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲-۱-۱۳-۱ بررسی طیف FTIR بعد از جذب یون سرب

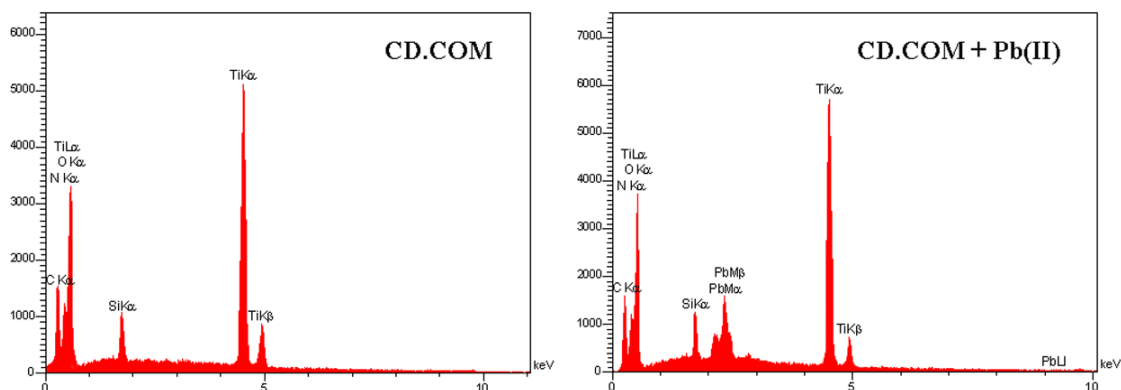
طیف‌های FTIR جاذب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون سرب در شکل ۲-۷۲ نشان داده شده است. مقایسه این دو طیف تغییرات ناشی از جذب یون سرب را به خوبی نشان می‌دهد. پیک مربوط به پیوند Ti-O تا حدی به سمت عدد موجی بالاتر جابجا شده که می‌تواند مربوط به تمایل شدید بین Ti-O و یون‌های سرب باشد که منجر به تشکیل کمپلکس یون‌های سرب با Ti-O می‌شود [۱۶۹]. همچنین تشکیل یک پیک جذبی جدید در  $606 \text{ Cm}^{-1}$  می‌تواند تأیید کننده اتصال Pb-O باشد [۲۶]. همچنین جابجایی ارتعاشات C-O از  $1046 \text{ Cm}^{-1}$  به  $1051.7 \text{ Cm}^{-1}$  و ارتعاشات N-H و O-H از  $3419.9 \text{ Cm}^{-1}$  به  $3398.3 \text{ Cm}^{-1}$  نشان دهنده آن است که این گروه‌ها روی سطح CD.COM با یون‌های سرب اتصال برقرار می‌کنند [۹۶]. این جابجایی‌ها در پیک‌های جذبی پیشنهاد می‌کنند که یون سرب با جفت الکترون‌های غیرپیوندی جایگاه‌های جذبی فعال (هترواتم‌های اکسیژن و نیتروژن) کئوردینه شده و یک اتصال شیمیایی بین جاذب و یون سرب ایجاد شده است.



شکل ۲-۷۲: طیف FTIR سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون سرب

## ث-۱-۱۳-۲ بررسی آنالیز EDX بعد از جذب یون سرب

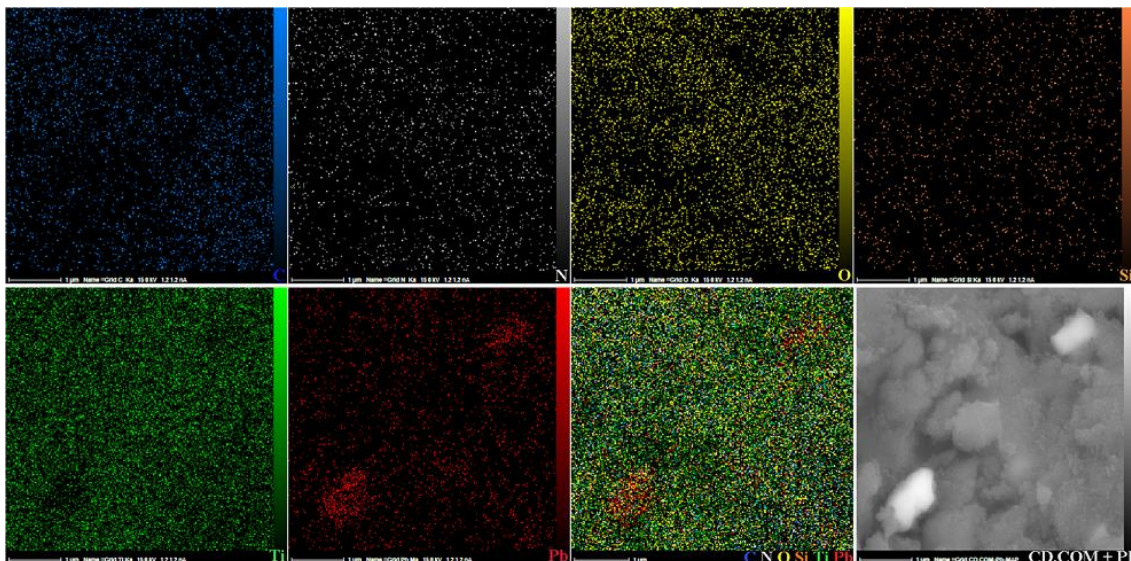
آنالیز EDX ترکیب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون سرب در شکل ۷۳-۲ نشان داده شده است. تصاویر آنالیز EDX وجود عنصر سرب را به همراه سایر عناصر تشکیل دهنده CD.COM نشان می‌دهد و این نتیجه می‌تواند تأیید کننده جذب سرب توسط CD.COM باشد.



شکل ۷۳-۲: آنالیز EDX سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون سرب

## ث-۱-۱۳-۳ بررسی تصاویر MAP بعد از جذب یون سرب

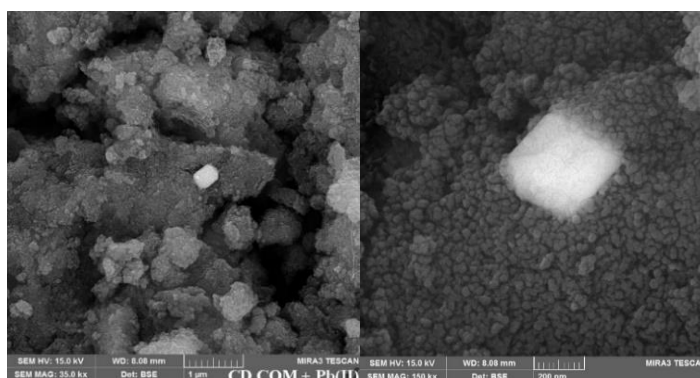
تصاویر آنالیز MAP ترکیب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت بعد از جذب یون سرب در شکل ۷۴-۲ نشان داده شده است. وجود عنصر Pb به همراه عناصر تشکیل دهنده ساختار نانوجاذب (C, N, O, Si, Ti)، می‌تواند ثابت کننده جذب یون سرب روی سطح جاذب CD.COM باشد. تصویر مربوط به عنصر Pb نشان دهنده آن است که یون سرب تقریباً به صورت یکنواخت روی سطح نانوجاذب جذب شده است. تصویر SEM به دست آمده از سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت بعد از جذب سرب نقاط براق و روشنی را در برخی نقاط روی سطح جاذب نشان می‌دهد که از تجمع یون‌های سرب در کنار یکدیگر حاصل شده است.



شکل ۲-۷۴: تصاویر MAP و SEM سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت بعد از جذب یون سرب

## ۲-۱-۱۳-۴ بررسی نتایج FESEM بعد از جذب یون سرب

تصاویر FESEM سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت بعد از جذب یون سرب در دو بزرگ‌نمایی مختلف در شکل ۲-۷۵ نشان داده شده است. تصاویر حاکی از آن است که بعد از جذب یون نقاط برآقی بر روی سطح نانوجاذب ایجاد می‌شود که از تجمع یون‌های سرب در کنار یکدیگر حاصل شده است و تأیید کننده تصویر SEM می‌باشد.

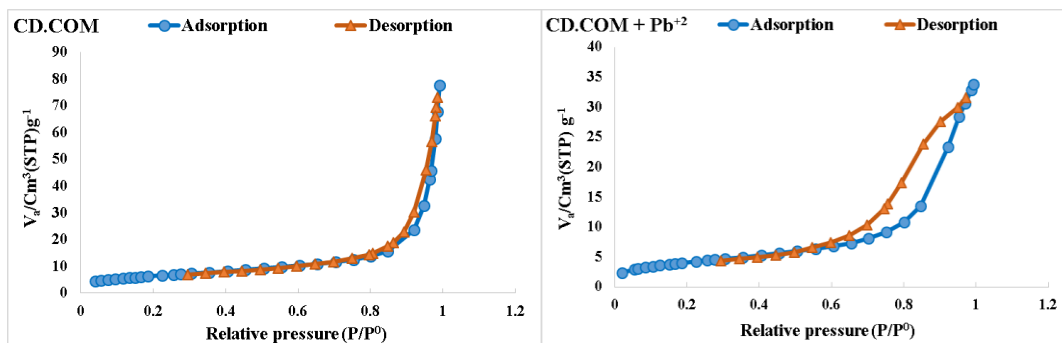


شکل ۲-۷۵: تصاویر FESEM سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت بعد از جذب یون سرب

## ۲-۱-۱۳-۵ بررسی نتایج آنالیز BET بعد از جذب یون سرب

ایزوترم‌های جذب-واجذب ترکیب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون سرب در شکل ۲-۷۶ نشان داده شده و نتایج در جدول ۲-۱۹ ارائه شده است. نتایج به‌دست آمده از داده‌های جذب-

واجذب گاز نیتروژن برای سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت بعد از جذب یون سرب نشان دهنده آن است که مساحت سطح و حجم حفرات نانوجاذب کاهش یافته است. نتایج بیانگر آن است که یون‌های سرب درون حفرات سطحی جذب شده و حجم حفرات را کاهش داده و در نهایت منجر به کاهش مساحت سطح شده است.



شکل ۲-۷۶: ایزوترم‌های جذب-واجذب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب یون سرب

جدول ۲-۱۹: اطلاعات جذب-واجذب گاز نیتروژن CD.COM قبل و بعد از جذب یون سرب

نمونه‌ها	مساحت سطح (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	حجم حفره (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	اندازه حفره (nm)
CD.COM	۲۳	۰/۱۲۰	۱۴/۰۶
CD.COM + Pb <sup>2+</sup>	۱۵	۰/۰۵۲	۲۰/۸۴

## ۲-۱-۱۴ بررسی مکانیسم جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی CD.COM

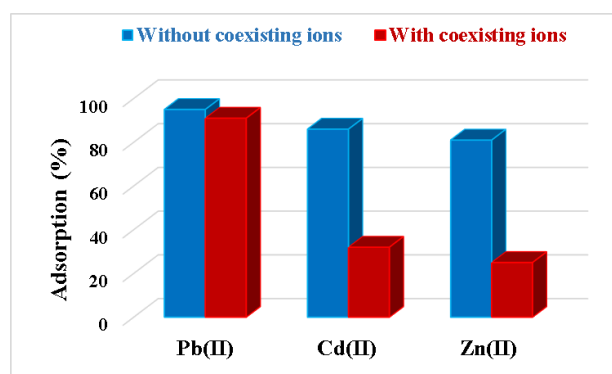
برای درک درست مکانیسم پیچیده جذب به مجموعه‌ای از داده‌ها برای تعیین مرحله تعیین کننده سرعت و پارامترهای وابسته به آن نیاز است. به همین دلیل مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی مختلفی برای جذب یون به‌وسیله‌ی CD.COM مورد بررسی قرار گرفتند. فرآیند جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی جاذب شامل سه مرحله اصلی است [۷۳]. مرحله اول شامل انتقال جرم یون‌های فلزی از محلول به سطح جاذب می‌باشد که بر اثر اختلاف غلظت رخ می‌دهد، اما به دلیل تحرک پیوسته محلول یون فلزی

این مرحله نقش تعیین کننده‌ای بر مکانیسم جذب ندارد. مرحله دوم شامل جذب یون‌های فلزی به- وسیله‌ی جایگاه‌های جذبی جاذب می‌باشد که در این مرحله برهمکنش‌ها می‌تواند از نوع فیزیکی یا شیمیایی باشد [۱۷۴، ۲۱۵]. بر اساس تطابق خوب داده‌های تجربی با ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم، فرض می‌شود که یک جذب تک‌لایه از یون‌های فلزی روی سطح هموژن سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت با جایگاه‌های جذبی با انرژی معادل رخ داده و برهمکنش شیمیایی بین یون‌های فلزی و جایگاه‌های جذبی اصلی‌ترین نیروی پیشران در جذب و مرحله تعیین کننده سرعت در فرآیند جذب است. ماهیت شیمیایی برهمکنش یون فلزی-جاذب توسط ایزوترم دوبینین-رادشکوچ نیز ثابت شده که پیشنهاد کننده ایجاد اتصال کوئوردیناسیونی میان یون فلزی و جایگاه‌های فعال جذبی جاذب است. مدل نفوذ درون ذره‌ای پیشنهاد می‌کند که در مرحله سوم، نفوذ یون‌های فلزی به داخل حفرات داخلی جاذب ممکن است به مقدار کمی رخ دهد اما پدیده نفوذ مرحله تعیین کننده سرعت نمی‌باشد. پارامترهای ترمودینامیکی نیز بیان کننده آن هستند که کارایی جذب با افزایش دما بهبود می‌یابد که تأیید کننده آن است که فرآیند جذب اساساً به‌طور شیمیایی رخ می‌دهد. مقدار انرژی فعال‌سازی به‌دست آمده در طی فرآیند جذب نیز ماهیت شیمیایی جذب یون به‌وسیله‌ی CD.COM را تأیید می‌کند.

## ۲-۱-۱۵ بررسی اثر یون رقیب بر جذب یون‌های فلزی

حضور یون‌های کاتیونی به همراه کاتیونی خاص می‌تواند باعث ایجاد اختلال در جذب کاتیون مورد نظر شده و روی انتخاب‌گری جاذب اثر نامطلوبی داشته باشد. برای بررسی انتخاب‌گری جاذب سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت، کارایی جذب آن برای حذف یون‌های روی، کادمیم و سرب در محلولی که حاوی هر سه یون می‌باشد مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۲-۷۷ دیده می‌شود، حضور یون‌های روی و کادمیم در محلول حاوی هر سه یون تأثیر ناچیزی روی درصد جذب یون سرب داشته در حالی که جذب یون‌های روی و کادمیم به‌طور مشخصی کاهش یافته است. یون سرب با تمایل بیشتر برای برهمکنش با گروه‌های عاملی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت جایگزین یون‌های روی و

کادمیم با میل ترکیبی ضعیف تر می شود [۲۱۶]. انتخاب گری سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای یون سرب می تواند به دلیل شعاع یونی بزرگتر یون سرب باشد که باعث کاهش طبیعت الکترواستاتیک اتصال یون سرب و افزایش برهمکنش کووالانسی میان یون سرب و جایگاه های جذبی جاذب می شود [۱۶۵]. علاوه بر آن، کاتیون های دو ظرفیتی با انرژی هیدراسیون پایین معمولاً بهتر جذب می شوند [۲۱۷]. انرژی هیدراسیون پایین تر یون سرب در مقایسه با یون های روی و کادمیم ممکن است یکی دیگر از دلایل جذب بهتر یون سرب و انتخاب گری سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت با ترتیب  $Pb^{2+} \gg Cd^{2+} > Zn^{2+}$  باشد.

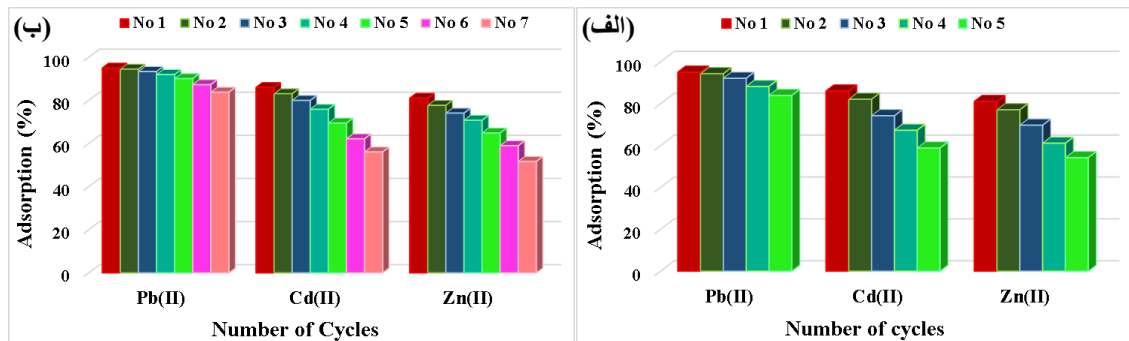


شکل ۲-۷۷: تأثیر کاتیون های رقیب بر جذب یون های فلزی به وسیله ی CD.COM تحت شرایط بهینه

## ث-۱-۱۶ مطالعات جذب-واجذب یون های فلزی به وسیله ی CD.COM

برای بازیافت سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت از محلول های اتیلن دی آمین تترااستیک اسید (M 0.05)، EDTA (30 mL) و هیدروکلریک اسید (M 0.05، 30 mL HCl) استفاده شد. محلول HCl جایگاه های جذبی فعال جاذب را پروتونه می کند و باعث تعویض یون های فلزی ( $M^{+2}$ ) با پروتون ( $H^+$ ) می شود و بدین ترتیب CD.COM بازیافت خواهد شد. EDTA یک عامل کمپلکس کننده یون فلزی قوی است که یون های فلزی را از جایگاه های جذبی خارج می کند و به سمت خود جذب می کند [۱۷۱]. نتایج بازیافت جاذب توسط محلول های HCl و EDTA در شکل ۲-۷۸ نشان داده شده و نتایج حاصل در جداول ۲-۲۰ و ۲-۲۱ به ترتیب گزارش شده است. CD.COM بازیافت شده با محلول های HCl و EDTA به ترتیب ۵ و ۷ بار مورد استفاده مجدد برای حذف یون های فلزی قرار گرفتند. CD.COM بعد

از انجام مکرر فرآیند جذب-واجذب همچنان کارآیی جذب خوبی داشته که این امر نشان دهنده بازیابی خوب و تکرار پذیری جاذب برای جذب یون‌ها به خصوص یون سرب است. عملکرد بهتر محلول EDTA نسبت به HCl برای بازیابی CD.COM می‌تواند مربوط به کیلیت‌کنندگی قوی EDTA برای کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی [۱۷۳] بخصوص سرب با ثابت پایداری بالا باشد [۲۱۸].



شکل ۲-۷۸: کارآیی جذب مجدد به‌وسیله‌ی CD.COM واجذب شده با محلول‌های (الف) HCl و (ب) EDTA

جدول ۲-۲۰: استفاده مجدد CD.COM در جذب یون‌های فلزی بعد از واجذب با محلول HCl

یون فلزی	دور ۱		دور ۲		دور ۳		دور ۴		دور ۵	
	بازده ظرفیت جذب*		بازده ظرفیت جذب		بازده ظرفیت جذب		بازده ظرفیت جذب		بازده ظرفیت جذب	
Zn <sup>2+</sup>	۴۸/۶	۸۱	۴۶/۳	۷۷/۱	۴۱/۸	۶۹/۷	۳۶/۷	۶۱/۱	۳۲/۵	۵۴/۲
Cd <sup>2+</sup>	۵۱/۶	۸۶	۴۹/۳	۸۲/۱	۴۴/۵	۷۴/۲	۴۰/۴	۶۷/۳	۳۵/۳	۵۸/۸
Pb <sup>2+</sup>	۵۷/۰	۹۵	۵۶/۶	۹۴/۳	۵۵/۳	۹۲/۱	۵۲/۹	۸۸/۲	۵۰/۳	۸۳/۹

\* ظرفیت جذب: میلی‌گرم بر گرم

جدول ۲-۲۱: استفاده مجدد CD.COM در جذب یون‌های فلزی بعد از واجذب با محلول EDTA

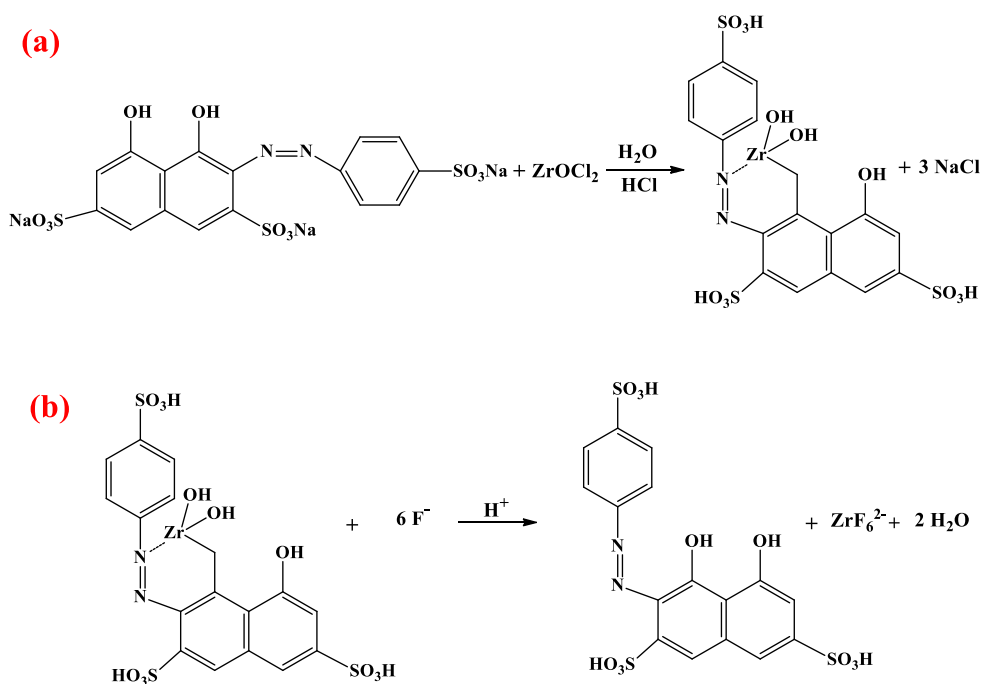
یون فلزی	دور ۱		دور ۲		دور ۳		دور ۴		دور ۷	
	بازده ظرفیت جذب*		بازده ظرفیت جذب		بازده ظرفیت جذب		بازده ظرفیت جذب		بازده ظرفیت جذب	
Zn <sup>2+</sup>	۴۸/۶	۸۱/۰	۴۶/۶	۷۷/۷	۴۴/۵	۷۴/۱	۴۲/۵	۷۰/۸	۳۱/۰	۵۱/۷
Cd <sup>2+</sup>	۵۱/۶	۸۶/۰	۴۹/۹	۸۳/۱	۴۸/۰	۸۰/۰	۴۵/۵	۷۵/۹	۳۳/۷	۵۶/۱
Pb <sup>2+</sup>	۵۷/۰	۹۵/۰	۵۶/۷	۹۴/۵	۵۶/۰	۹۳/۴	۵۵/۲	۹۲/۰	۵۰/۳	۸۳/۸

\* ظرفیت جذب: میلی‌گرم بر گرم



## ث-۲ مطالعات جذب یون فلوراید با سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

طبق روشی که در بخش ۳-۶-۴ به آن اشاره خواهد شد، از CD.COM برای حذف یون فلوراید از محلول آبی به روش ناپیوسته استفاده شد. برای اندازه‌گیری غلظت فلوراید از دستگاه DR استفاده شده که در طول موج ۵۷۰ نانومتر کار می‌کند. در این روش از کمپلکس قرمز رنگ-SPADNS-ZrOCl<sub>2</sub> تری سدیم-۲-پارا سولفونیل آزو-۱-۸-دی‌هیدروکسی-۳-۶-نفتالن دی‌سولفونات) به عنوان معرف استفاده شد. معرف رنگی SPADNS-ZrOCl<sub>2</sub> با یون فلوراید واکنش داده و تولید کمپلکس-آنیون بی‌رنگ می‌کند؛ در نتیجه محلول کم‌رنگ‌تر و روشن‌تر می‌شود و بدین ترتیب میزان نور عبوری دستگاه از محلول تغییر کرده و میزان غلظت یون فلوراید قابل اندازه‌گیری می‌شود. مکانیسم واکنش انجام شده، در طرح ۲-۶ نشان داده شده است.



طرح ۲-۶: (a) تشکیل معرف SPADNS-ZrOCl<sub>2</sub> و (b) واکنش معرف با یون فلوراید

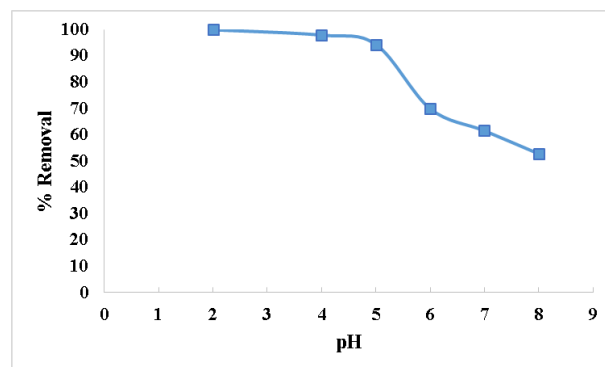
## ث-۲-۱ بهینه‌سازی شرایط جذب یون فلوراید

همان‌طور که در سایر بخش‌ها اشاره شد، برای به‌دست آوردن بهترین کارایی سیکلودکسترین

نانوکامپوزیت برای جذب یون فلوراید، بهینه کردن شرایط جذب با بررسی تأثیر پارامترهای مختلفی از جمله pH، مقدار جاذب، زمان تماس، دما و غلظت اولیه یون فلوراید مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲-۱-۲-۱ اثر pH بر حذف یون فلوراید

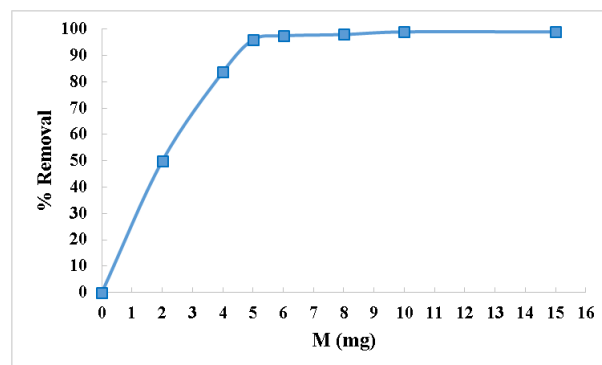
جذب یون فلوراید به pH محلول و  $pH_{PZC}$  سطح جاذب وابسته است. اثر pH بر درصد جذب فلوراید در محدوده ۲-۸ pH مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۲-۷۹ نشان داده شده است، در محدوده pH ۲ تا ۵ درصد جذب یون فلوراید به تدریج کاهش می‌یابد، سپس در محدوده ۵-۸ pH به شدت کاهش می‌یابد. در مقادیر pH پایین تر از  $pH_{PZC}$ ، جایگاه‌های فعال پروتونه شده و بار مثبت روی سطح CD.COM ایجاد می‌شود. بدین ترتیب در ۲-۵ pH، بار مثبت روی سطح CD.COM جذب فلوراید را افزایش می‌دهد. نیروی جاذبه الکترواستاتیک ایجاد شده بین بار مثبت سطح و بار منفی یون فلوراید توجیه کننده این درصد جذب بالا است. در  $pH = pH_{PZC}$  جذب یون فلوراید از طریق تعویض آنیون رخ می‌دهد [۲۱۹]. در  $pH > pH_{PZC}$  بار سطح شروع به منفی شدن می‌کند و در pHهای بالاتر از ۷ یک نیروی دافعه الکترواستاتیک بین یون منفی فلوراید و بار منفی سطح CD.COM ایجاد می‌شود که منجر به کاهش درصد جذب یون فلوراید خواهد شد. بدین ترتیب ۵ pH به دلیل بالا بودن کارایی جذب جاذب در جذب یون فلوراید به عنوان pH بهینه انتخاب شد.



شکل ۲-۷۹: تأثیر pH بر جذب یون فلوراید به وسیله‌ی CD.COM در ۳۰ mL محلول یون فلوراید با غلظت  $4 \text{ mg L}^{-1}$

### ث-۲-۱-۲ اثر مقدار جاذب بر حذف یون فلوراید

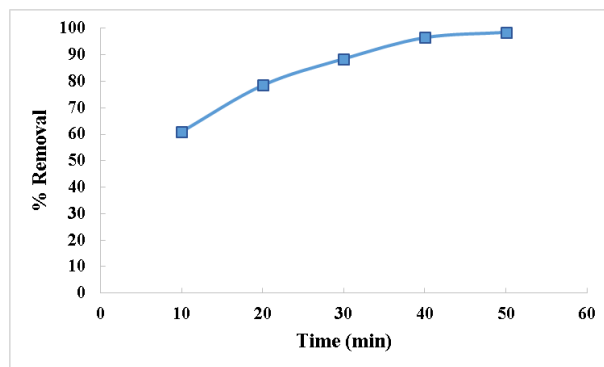
برای بررسی اثر مقدار جاذب بر درصد جذب یون فلوراید از محلول آبی، محدوده وزنی ۲-۱۵ میلی گرم از جاذب مورد بررسی قرار گرفتند. همان طور که در شکل ۲-۸۰ دیده می شود، با افزایش مقدار وزنی جاذب تا ۵ mg درصد جذب یون فلوراید افزایش می یابد که می تواند مربوط به فراهم شدن بیشتر جایگاه های جذبی فعال برای حذف یون فلوراید در مقادیر وزنی بالاتر باشد [۲۲۰]. با افزایش بیشتر مقدار وزنی جاذب ( $> 5$ ) تغییرات قابل توجهی در درصد جذب یون فلوراید ملاحظه نمی شود. که این امر می تواند مربوط به دسترسی کمتر به جایگاه های جذبی با انرژی بالاتر در مقادیر وزنی بالاتر باشد [۱۹۴]. بنابراین مقدار وزنی ۵ میلی گرم به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد.



شکل ۲-۸۰: تأثیر مقدار CD.COM بر جذب یون فلوراید در ۳۰ mL محلول یون فلوراید با غلظت  $4 \text{ mg L}^{-1}$

### ث-۲-۱-۳ اثر زمان تماس بر حذف یون فلوراید

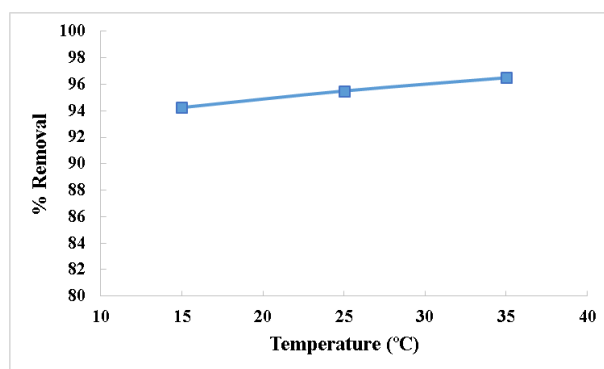
کارآیی ترکیب CD.COM برای جذب یون فلوراید در محدوده زمانی ۵۰-۱۰ دقیقه در دمای اتاق به وسیله مقدار بهینه جاذب انجام شد (شکل ۲-۸۱). در محدوده زمانی ۴۰-۱۰ دقیقه، یون فلوراید به سرعت با درصد بالایی جذب می شود. در محدوده ۵۰-۴۰ دقیقه میزان درصد جذب یون فلوراید به تدریج افزایش یافته تا به یک مقدار نسبتاً ثابتی می رسد. در زمان ۴۰ دقیقه جایگاه های جذبی فعال CD.COM بر اثر جذب یون فلوراید تقریباً به مرحله اشباع شدگی می رسند، به همین دلیل مدت زمان ۴۰ min به عنوان حداقل زمان تماس برای به دست آوردن بالاترین درصد جذب یون فلوراید انتخاب شد.



شکل ۲-۸۱: تأثیر زمان تماس بر جذب یون فلوراید به وسیله‌ی سیکلودکستین نانوکامپوزیت در ۳۰ mL محلول یون فلوراید با غلظت  $4 \text{ mg L}^{-1}$

### ۲-۲-۴ اثر دما بر حذف یون فلوراید

تأثیر دما روی درصد جذب یون فلوراید در محدوده دمایی ۱۵-۳۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۲-۸۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در سایر بخش‌ها به آن اشاره شد، با افزایش دما کارایی جذب CD.COM برای حذف یون فلوراید از محلول آبی تا حدی افزایش می‌یابد. اما به دلیل تغییرات کوچک در کارایی جذب نانوجاذب در محدوده دمایی  $15-35 \text{ }^\circ\text{C}$ ، دمای محیط ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

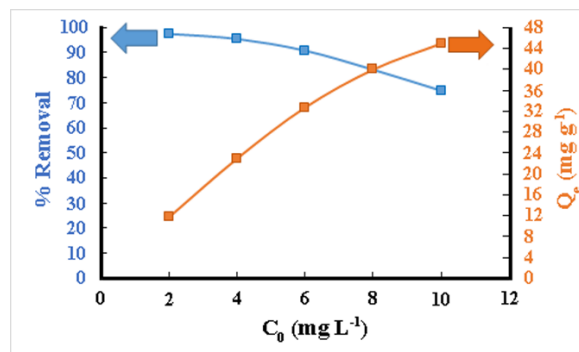


شکل ۲-۸۲: تأثیر دما بر جذب یون فلوراید به وسیله‌ی سیکلودکستین نانوکامپوزیت در ۳۰ mL محلول یون فلوراید با غلظت  $4 \text{ mg L}^{-1}$

### ۲-۲-۵ اثر غلظت اولیه یون فلوراید

تأثیر غلظت اولیه یون فلوراید بر روی درصد جذب یون فلوراید و ظرفیت جذب سیکلودکستین

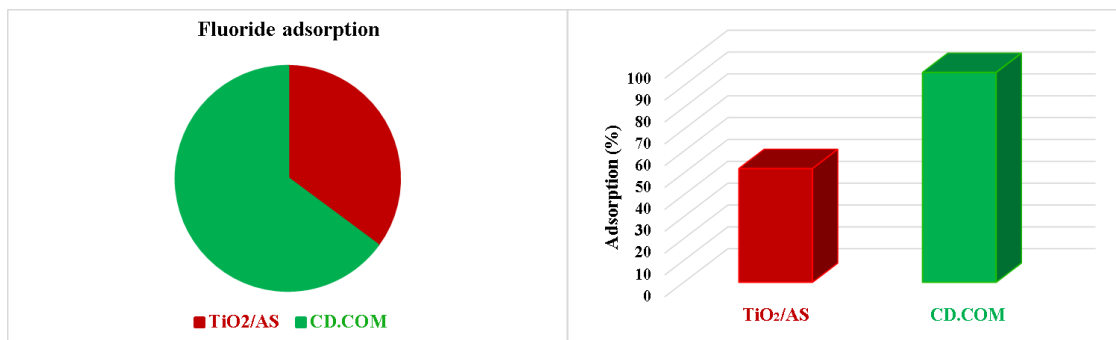
نانوکامپوزیت در محدوده ۱۰-۲ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲-۸۳). با افزایش غلظت اولیه یون فلوراید، ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد و میزان درصد جذب فلوراید به تدریج کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج به‌دست آمده از بررسی غلظت، غلظت اولیه  $4 \text{ mg L}^{-1}$  به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.



شکل ۲-۸۳: تأثیر غلظت اولیه بر درصد جذب یون فلوراید و ظرفیت جذب سیکلودکستین نانوکامپوزیت در شرایط تجربی (غلظت یون فلوراید:  $10-2 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $5 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $40 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 5$ )

## ۲-۲-۲ مقایسه کارایی CD.COM با $\text{TiO}_2/\text{AS}$ برای جذب یون فلوراید

کارایی CD.COM و  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  به عنوان جاذب برای جذب یون فلوراید از محلول آبی تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه  $4 \text{ mg L}^{-1}$  بر لیتر، وزن جاذب  $5 \text{ mg}$ ، زمان تماس  $40$  دقیقه،  $\text{pH}$  خنثی، دمای  $25$  درجه سانتی‌گراد و حجم محلول یون فلوراید  $30$  میلی‌لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه عملکرد جذب آن‌ها به عنوان جاذب در شکل ۲-۸۴ نشان داده شده است. به وضوح مشخص است که جذب یون فلوراید به وسیله CD.COM بیشتر از  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  می‌باشد و دلیل این افزایش درصد جذب، اصلاح شیمیایی  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  با  $\beta$ -سیکلودکستین عامل‌دار شده با حلقه‌های تری‌آزول می‌باشد. ظرفیت جذب بالای CD.COM به خاطر الف) گروه‌های هیدروکسیل فراوان  $\beta$ -سیکلودکستین، ب) به دام افتادن یون‌های فلوراید در داخل حفره  $\beta$ -سیکلودکستین، ج) گروه‌های هیدروکسیل و آمین مربوط با اتصال دهنده و د) حلقه تری‌آزول به عنوان عامل کیلیت کننده می‌باشد.



شکل ۲-۸۴: مقایسه جذب یون فلوراید به وسیله ی CD.COM و TiO<sub>2</sub>/AS تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلوراید: ۴ mg L<sup>-1</sup>، وزن جاذب: ۵ mg، مدت زمان: ۴۰ min، دما: ۲۵ °C و pH = ۵)

## ۲-۲-۳ مقایسه کارایی CD.COM با برخی جاذب‌های گزارش شده برای جذب یون

### فلوراید

کارایی سیکلودکستین نانوکامپوزیت نسبت به جاذب‌های سنتزی گزارش شده برای حذف یون فلوراید از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه مقایسه کارایی در جدول ۲-۲۲ خلاصه شده است. سیکلودکستین نانوکامپوزیت نسبت به سایر جاذب‌های گزارش شده تحت شرایط تجربی مناسب‌تر (زمان تماس کوتاه‌تر، دمای پایین‌تر و ...) از ظرفیت جذب بالاتری برخوردار است. سیکلودکستین نانوکامپوزیت به واسطه برخورداری از مزایای سه بخش β-سیکلودکستین، حلقه‌های تری‌آزول و دی-اکسید تیتانیوم برای حذف یون، از عملکرد خوبی به عنوان جاذب برخوردار است.

جدول ۲-۲۲: مقایسه کارایی CD.COM با تعدادی از جاذب‌ها برای جذب یون فلوراید

Adsorbents	pH	Θ (°C)	t (min)	C* (g L <sup>-1</sup> )	M (mg)	V (mL)	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Ref.
CD.COM	۵	۲۵	۴۰	۰/۱۷	۵	۳۰	۴	۴۸/۱	-
CHIZO <sup>a</sup>	۷	۳۰	۱۲۰	۰/۵	۲۵	۵۰	۱۰	۳۱/۳۵	[۹۷]
CY-HZO <sup>b</sup>	۵/۵	۳۰	۶۰	۰/۵	۲۵	۵۰	۱۰	۳۱/۴۵	[۲۱۹]
Crystalline TiO <sub>2</sub>	۵	۲۵	۱۸۰	۲۵	-	-	۵	۰/۲۷	[۲۲۱]
Anatase TiO <sub>2</sub>	۴	۳۰	۱۰۰	۳	۶۰۰	۲۰۰	۰/۵	۰/۸۵	[۲۲۲]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .SiO <sub>2</sub> .TiO <sub>2</sub>	۴	۲۵	۳۰	۰/۸	۲۰	۲۵	۲۰۰	۲۲/۴	[۲۲۳]

\*  $C = \frac{M}{V}$ ; adsorbent dosage  
 V; Volume of metal ion solution

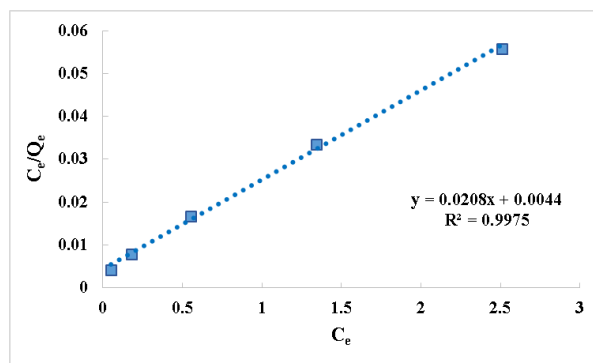
<sup>a</sup> CHIZO: β-cyclodextrin amended hydrous iron zirconium hybrid oxide

<sup>b</sup> CY-HZO: Hydrous zirconium oxide- β-cyclodextrin composite

## ث-۲-۴ بررسی ایزوترم جذب یون فلوراید به وسیله ی CD.COM

### ث-۲-۴-۱ بررسی ایزوترم لانگمویر برای جذب یون فلوراید

فرآیند جذب یون فلوراید به وسیله ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت از طریق ایزوترم لانگمویر مورد بررسی قرار گرفت و نمودار خطی آن در شکل ۲-۸۵ نشان داده شده و پارامترهای به دست آمده از معادله لانگمویر در جدول ۲-۲۳ خلاصه شده است. ضریب همبستگی بالا ( $R^2 = 0.9975$ ) نشان دهنده تطابق خوب داده های تجربی با معادله لانگمویر می باشد. پارامتر تعادلی بدون بعد معادله لانگمویر  $R_L$ ،  $0/05$  بوده که در محدوده  $0$  تا  $1$  ( $0 < R_L < 1$ ) بوده و تأیید کننده مطلوب و مفید بودن جذب یون فلوراید به وسیله ی نانوجاذب می باشد [۲۲۴]. ظرفیت جذب بالای به دست آمده از این معادله برای سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای حذف یون فلوراید ( $48/08 \text{ mg g}^{-1}$ ) احتمالاً به خاطر مشارکت بخش های دی اکسید تیتانیوم، حلقه تری آزول و  $\beta$ -سیکلودکسترتین می باشد. بدین ترتیب می توان نتیجه گیری کرد که بر اساس معادله لانگمویر یک جذب تک لایه از یون های فلوراید روی سطح سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت که دارای جایگاه های جذبی فعال با انرژی معادل هستند رخ داده است.

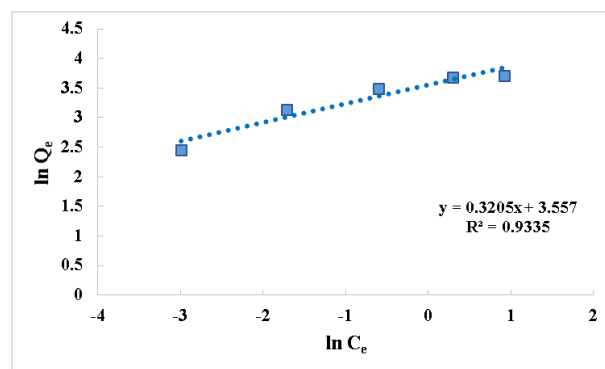


شکل ۲-۸۵: نمودار لانگمویر سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای حذف یون فلوراید در محدوده غلظت  $\text{mg L}^{-1}$  ۱۰-۲ تحت شرایط بهینه (وزن جاذب:  $5 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $40 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 5$ )

### ث-۲-۴-۲ بررسی ایزوترم فروندلیچ برای جذب یون فلوراید

مدل ایزوترمی فروندلیچ برای بررسی فرآیند جذب یون فلوراید به وسیله ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت و نمودار آن در شکل ۲-۸۶ نشان داده شده است و پارامترهای به دست آمده

از آن در جدول ۲-۲۳ ارائه شده است. مقدار عددی  $R^2$  (۰/۹۳۳۵) نشان دهنده آن است که داده‌های تجربی جذب با مدل فروندلیچ مطابقت خوبی ندارد اما به کمک پارامترهای به دست آمده از این مدل ایزوترمی می‌توان اطلاعات بیشتری در مورد رفتار جذبی جاذب به دست آورد. مقادیر  $n_F$ ،  $1/n_F$  و  $K_F$  به ترتیب ۳/۱۲، ۰/۳۲ و ۳۵/۰۶ به دست آمدند. مقدار عددی بزرگ  $K_F$  نشان دهنده ظرفیت جذب خوب جاذب است و  $1 < n_F < 10$  یا  $0/1 < 1/n_F < 0/5$  نشان دهنده مطلوب بودن فرآیند جذب یون فلوراید می‌باشد [۲۲۵]، که نتایج به دست آمده از معادله لانگمویر را تأیید می‌کند.

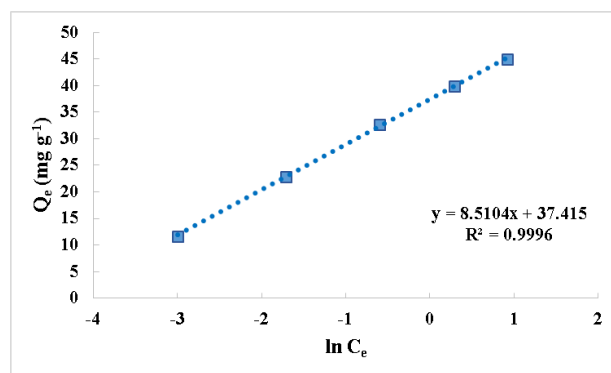


شکل ۲-۸۶: نمودار فروندلیچ سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای حذف یون فلوراید در محدوده غلظت  $mg L^{-1}$  ۱۰-۲ تحت شرایط بهینه (وزن جاذب: ۵ mg، مدت زمان: ۴۰ min، دما: ۲۵ °C و pH = ۵)

## ۲-۲-۴-۳ بررسی ایزوترم تمکین برای جذب یون فلوراید

فرآیند جذب فلوراید با CD.COM به وسیله‌ی مدل ایزوترمی تمکین نیز مورد بررسی قرار گرفت و نمودار آن در شکل ۲-۸۷ نشان داده شده و پارامترهای به دست آمده از آن در جدول ۲-۲۳ گزارش شده است. مقدار  $R^2$  بالا به دست آمده از این مدل (۰/۹۹۹۶) نشان دهنده آن است که سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت با جایگاه‌های جذبی خود که به‌طور تقریباً یکنواختی روی سطح آن پخش شده‌اند یون‌های فلوراید را جذب می‌کند و با جذب شیمیایی یون‌های فلوراید روی سطح جاذب گرمای جذب به‌طور خطی کاهش می‌یابد.





شکل ۲-۸۷: نمودار تمکین سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای حذف یون فلوراید در محدوده غلظت  $10^{-1} \text{ mg L}^{-1}$  - ۲ تحت شرایط بهینه (وزن جاذب: ۵ mg، مدت زمان: ۴۰ min، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 5$ )

جدول ۲-۲۳: پارامترهای ایزوترمی جذب یون فلوراید به وسیله سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت

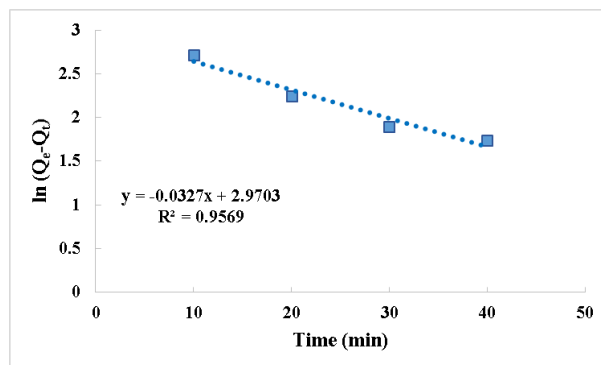
مدل های ایزوترمی	پارامترها	$R^2$
لانگمویر	$Q_{\max} = 48/0.8$ $K_L = 4/727$ $R_L = 0/0.50$	۰/۹۹۸
فروندلیچ	$K_F = 35/0.6$ $n_F = 3/120$ $1/n_F = 0/330$	۰/۹۳۴
تمکین	$B_T = 291/3$ $A_T = 81/16$	۰/۹۹۹

شرایط تجربی (وزن جاذب: ۵ mg، غلظت یون فلوراید:  $10^{-1} - 2 \text{ mg L}^{-1}$ ، مدت زمان: ۴۰ min، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 5$ )

## ۲-۵ بررسی سینتیک جذب یون فلوراید به وسیله CD.COM

### ۲-۵-۱ بررسی سینتیک شبه درجه اول برای جذب یون فلوراید

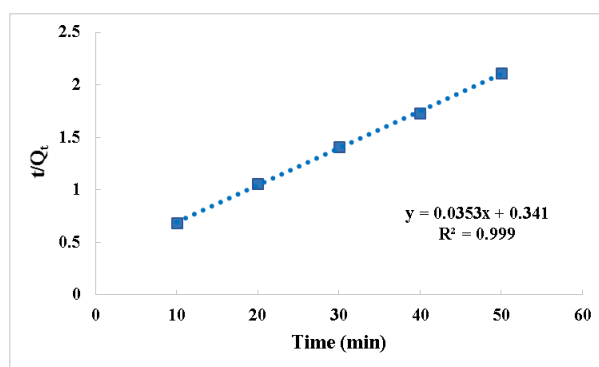
مدل سینتیکی شبه درجه اول که بیان کننده برهمکنش فیزیکی میان جاذب و جذب شونده است برای بررسی فرآیند جذب یون فلوراید به وسیله سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت و نمودار آن در شکل ۲-۸۸ ارائه شده و پارامترهای مرتبط به آن در جدول ۲-۲۴ نشان داده شده است. مقدار  $R^2$  این مدل سینتیکی (۰/۹۵۷) بیانگر آن است که داده های تجربی مطابقت خوبی با سینتیک شبه درجه اول ندارند و برهمکنش یون های فلوراید و سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت فیزیکی نمی باشد.



شکل ۲-۸۸: نمودار شبه درجه اول سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای حذف یون فلوراید در محدوده زمانی min ۱۰-۵۰ تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلوراید: ۴ mg L<sup>-1</sup>، وزن جاذب: ۵ mg، دما: ۲۵ °C و pH = ۵)

## ۲-۵-۲-۲ بررسی سینتیک شبه درجه دوم برای جذب یون فلوراید

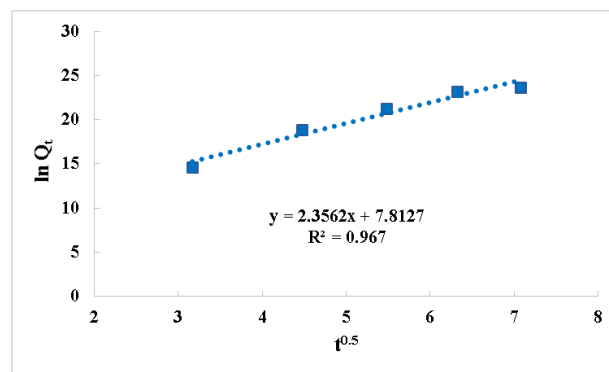
مدل سینتیکی شبه درجه دوم که بیانگر مرحله تعیین کننده سرعت جذب در برهمکنش‌های شیمیایی میان جاذب و جذب شونده است، برای بررسی فرآیند جذب فلوراید به وسیله ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت که نمودار آن در شکل ۲-۸۹ و پارامترهای آن در جدول ۲-۲۴ نشان داده شده‌اند. به دلیل  $R^2 (0.999)$  بالای به دست آمده از این مدل و به خاطر نزدیکی مقدار عددی ظرفیت جذب تئوری (۲۳/۱۶) به دست آمده از معادله و ظرفیت جذب عملی (۲۸/۳۳)، داده‌های تجربی مطابقت خوبی با این مدل سینتیکی نشان داده است. بدین ترتیب برهمکنش بین یون‌های فلوراید و جایگاه‌های جذبی CD.COM دارای ماهیت شیمیایی است.



شکل ۲-۸۹: نمودار شبه درجه دوم سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای حذف یون فلوراید در محدوده زمانی min ۱۰-۵۰ تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلوراید: ۴ mg L<sup>-1</sup>، وزن جاذب: ۵ mg، دما: ۲۵ °C و pH = ۵)

### ث-۲-۵-۳ بررسی سینتیک نفوذ درون ذره‌ای برای جذب یون فلوراید

مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای که بیانگر وابستگی نرخ جذب با انتقال جرم ماده جذب شونده است، برای بررسی فرآیند جذب فلوراید به وسیله‌ی CD.COM مورد استفاده قرار گرفت و نمودار آن در شکل ۲-۹۰ و پارامترهای آن در جدول ۲-۲۴ نشان داده شده‌اند. مقدار عددی کوچکتر  $R^2$  (۰/۹۶۷) به دست آمده از مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای نسبت به سینتیک شبه درجه دوم نشان دهنده آن است که پدیده نفوذ و انتقال جرم یون فلوراید به سطح و داخل حفرات CD.COM رخ می‌دهد اما مرحله تعیین کننده سرعت نمی‌باشد.



شکل ۲-۹۰: نمودار نفوذ درون ذره‌ای سیکلودکستین نانوکامپوزیت برای حذف یون فلوراید در محدوده زمانی min ۱۰-۵۰ تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلوراید:  $4 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $5 \text{ mg}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 5$ )

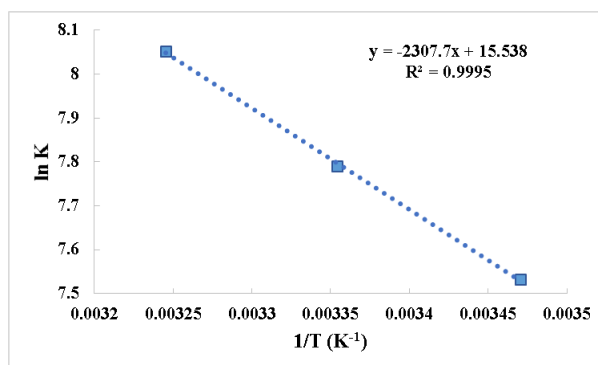
جدول ۲-۲۴: پارامترهای سینتیکی جذب یون فلوراید به وسیله‌ی سیکلودکستین نانوکامپوزیت

مدل‌های سینتیکی	پارامترها	مقادیر
شبه درجه اول	$Q_e[\text{cal.}]$	۱۹/۵۰
	$K_1$	۰/۰۳۳
	$R^2$	۰/۹۵۷
شبه درجه دوم	$Q_e[\text{exp.}]$	۲۸/۳۳
	$Q_e[\text{cal.}]$	۲۳/۱۶
	$R^2$	۰/۹۹۹
نفوذ درون ذره‌ای	$K_{id}$	۲/۳۵۶
	$C$	۷/۸۱۳
	$R^2$	۰/۹۶۷

شرایط تجربی (غلظت یون فلوراید:  $4 \text{ mg L}^{-1}$ ، وزن جاذب:  $5 \text{ mg}$ ، مدت زمان:  $10-50 \text{ min}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH} = 5$ )

## ث۲-۲-۶ بررسی ترمودینامیک جذب یون فلوراید

مطالعات ترمودینامیکی بر فرآیند جذب یون فلوراید به وسیله‌ی سیکلودکستین نانوکامپوزیت در محدوده دمایی ۱۵-۳۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد که نمودار وانت-هوف حاصل از این مطالعات در شکل ۲-۹۱ و پارامترهای ترمودینامیکی حاصل از آن ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) به همراه مقادیر محاسبه شده  $\Delta G^\circ$  در جدول ۲-۲۵ ارائه شده است. مقادیر منفی ( $\Delta G^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>) در دماهای مختلف و مقدار مثبت  $\Delta H^\circ$  (۱۹/۹ kJ mol<sup>-1</sup>) و  $\Delta S^\circ$  (۰/۱۳ kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) نشان دهنده خودبه‌خودی بودن و گرماگیر بودن فرآیند جذب فلوراید است.  $\Delta S^\circ$  مثبت فرآیند جذب بیانگر آن است که افزایش آنتروپی یون‌های فلوراید در محلول در دماهای بالاتر بیشتر از کاهش آنتروپی حاصل از جذب یون‌ها است.



شکل ۲-۹۱: نمودار وانت-هوف برای جذب یون فلوراید به وسیله‌ی سیکلودکستین نانوکامپوزیت در محدوده دمایی ۱۵-۳۵ °C تحت شرایط بهینه (غلظت یون فلوراید: ۴ mg L<sup>-1</sup>، وزن جاذب: ۵ mg، مدت زمان: ۴۰ min و pH = ۵)

جدول ۲-۲۵: پارامترهای ترمودینامیکی جذب یون فلوراید به وسیله‌ی سیکلودکستین نانوکامپوزیت

دما (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
۲۸۸/۱۵	-۱۸/۰۵		
۲۹۸/۱۵	-۱۹/۳۱	۱۹/۱۹	۰/۱۳
۳۰۸/۱۵	-۲۰/۶۳		

شرایط تجربی (غلظت یون فلوراید: ۴ mg L<sup>-1</sup>، وزن جاذب: ۵ mg، مدت زمان: ۴۰ min، دما: ۱۵-۳۵ °C و pH = ۵)

## ث۲-۲-۷ بررسی انرژی فعال‌سازی جذب یون فلوراید

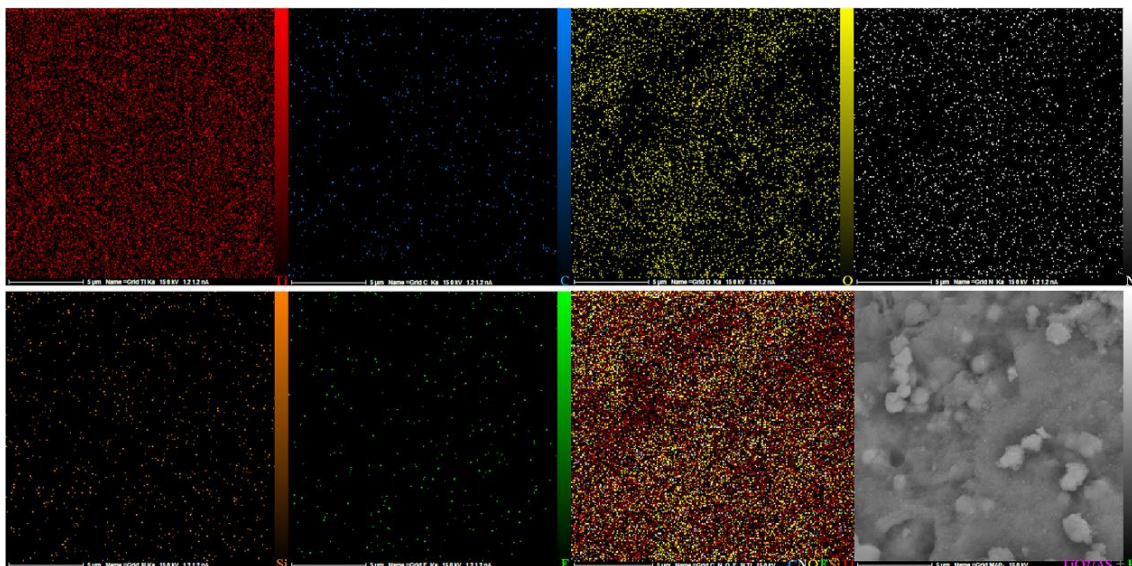
انرژی فعال‌سازی فرآیند جذب یون فلوراید به وسیله‌ی سیکلودکستین نانوکامپوزیت با استفاده از معادله

آرنیوس و معادله مشتق شده از آن به دست آمد. مقدار عددی انرژی فعال سازی ( $73/87 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) در محدوده  $40 < E_a < 800$  قرار گرفته که ثابت کننده آن است که فرآیند جذب یون فلوراید یک فرآیند گرماگیر و شیمیایی است.

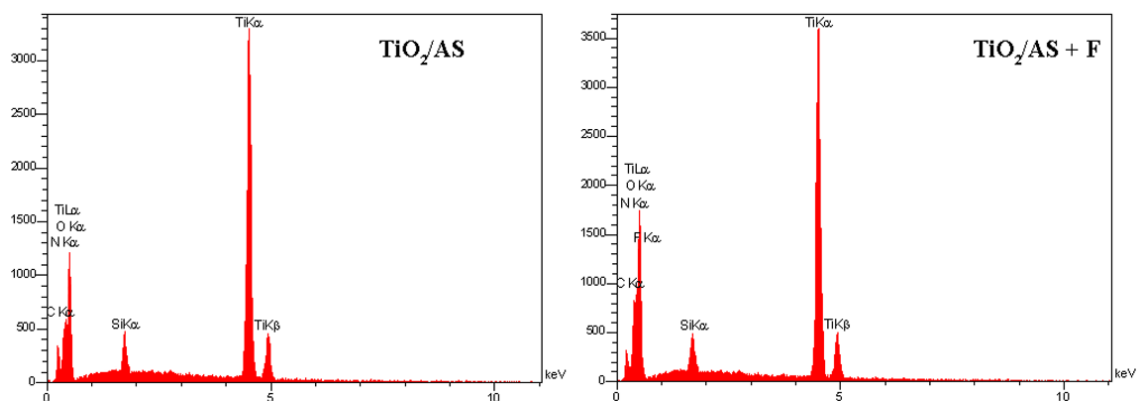
## ۲-۸ روش‌های تأیید جذب یون فلوراید

### ۲-۸-۱ آنالیز EDX-MAP برای جذب فلوراید به وسیله $\text{TiO}_2/\text{AS}$

برای اثبات جذب یون فلوراید به وسیله  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  از آنالیز EDX-MAP استفاده شد. تصاویر MAP ترکیب سنتزی  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  بعد از جذب یون فلوراید در شکل ۲-۹۲ نشان داده شده و طیف EDX آن قبل و بعد از جذب یون فلوراید در شکل ۲-۹۳ ارائه شده است. همان‌طور که در طیف EDX ترکیب  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  بعد از جذب یون فلوراید دیده می‌شود وجود عنصر فلوراید نشان دهنده جذب این یون روی سطح  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  می‌باشد. تصاویر MAP حاصل از  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  بعد از جذب فلوراید نشان دهنده وجود عنصر فلوراید به همراه عناصر تشکیل دهنده ساختار  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  می‌باشد. از نتایج به دست آمده از آنالیز EDX-MAP می‌توان نتیجه‌گیری کرد که یون فلوراید به وسیله  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  جذب شده است.



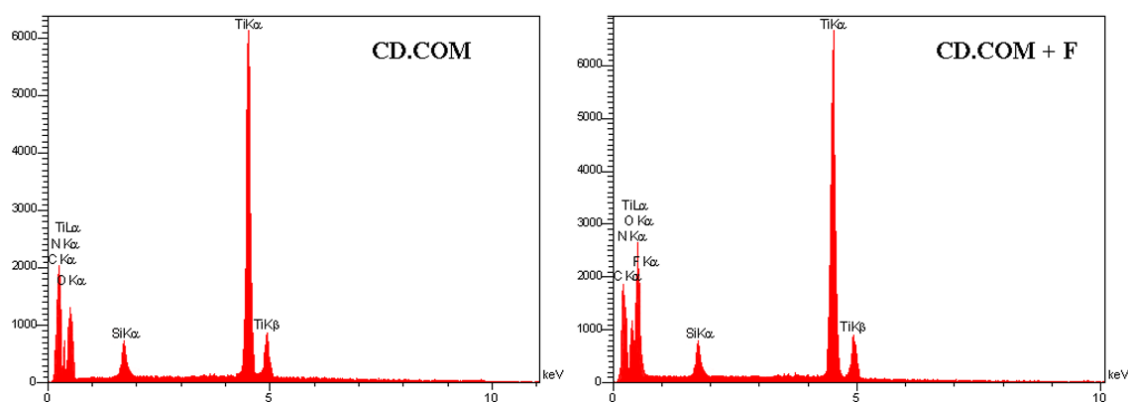
شکل ۲-۹۲: تصاویر MAP ترکیب  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  بعد از جذب یون فلوراید



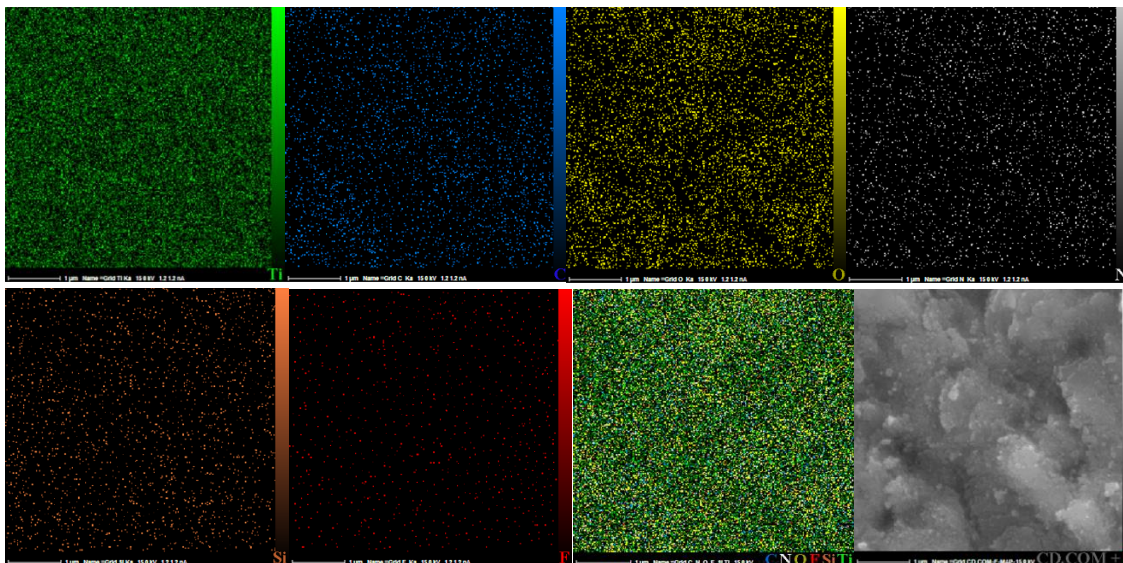
شکل ۲-۹۳: آنالیز EDX ترکیب  $TiO_2/AS$  قبل و بعد از جذب یون فلوراید

### ۲-۸-۲ آنالیز EDX-MAP برای جذب یون فلوراید به وسیله $CD.COM$

از آنالیز EDX برای اثبات جذب یون فلوراید به وسیله  $CD.COM$  استفاده شد. همان طور که در شکل ۲-۹۴ دیده می شود وجود عنصر فلوراید در طیف EDX نانوجاذب  $CD.COM$  بعد از جذب یون فلوراید بیانگر جذب این یون به وسیله  $CD.COM$  می باشد. شکل ۲-۹۵ نشان دهنده تصاویر MAP ترکیب  $CD.COM$  بعد از جذب یون فلوراید می باشد. همان طور که در تصویر دیده می شود عنصر فلوراید به همراه سایر عناصر تشکیل دهنده  $CD.COM$  دیده می شود که تأییدی برای جذب یون فلوراید به وسیله سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت می باشد. آنالیز EDX و تصاویر MAP نانوجاذب  $CD.COM$  حاکی از درصد جذب بالاتر یون فلوراید نسبت به  $TiO_2/AS$  می باشد.



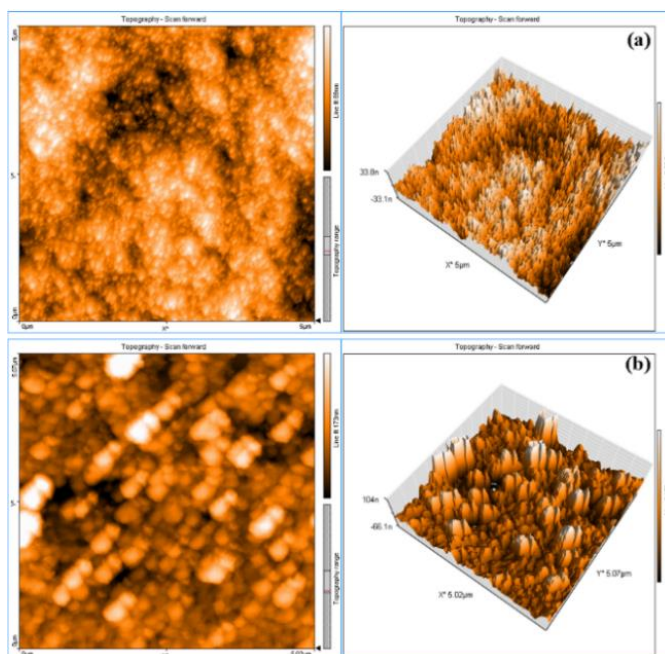
شکل ۲-۹۴: آنالیز EDX ترکیب  $CD.COM$  قبل و بعد از جذب یون فلوراید



شکل ۲-۹۵: تصاویر MAP ترکیب CD.COM بعد از جذب یون فلوراید

### ث-۲-۸-۳ آنالیز AFM سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت برای جذب یون فلوراید

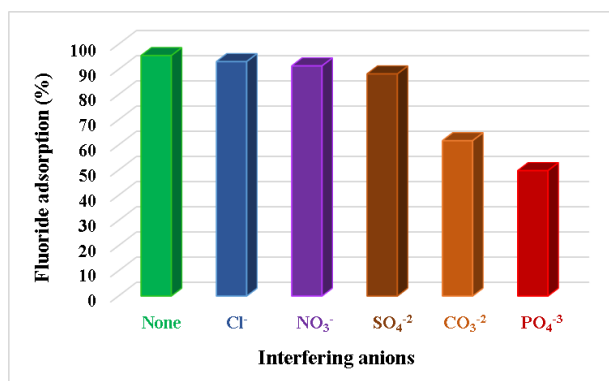
برای اثبات جذب یون فلوراید به وسیله‌ی CD.COM از آنالیز AFM استفاده شد. تصاویر حاصل از آنالیز AFM قبل و بعد از جذب یون فلوراید در شکل ۲-۹۶ نشان داده شده است. همان‌طور که در تصاویر دوبعدی و سه بعدی این آنالیز دیده می‌شود بعد از جذب یون فلوراید ارتفاع قله به دره از  $66/8 \text{ nm}$  به  $170 \text{ nm}$  افزایش یافت که می‌تواند تأیید کننده پوشش سطح CD.COM با یون‌های فلوراید است.



شکل ۲-۹۶: تصاویر AFM ترکیب CD.COM (الف) قبل از جذب و (ب) بعد از جذب یون فلوراید

## ۲-۹-۲-۹ اثر آنیون‌های رقیب بر روی جذب یون فلوراید

تأثیر آنیون‌های متداول موجود در آب‌های زیر زمینی نظیر کلراید، نیترات، سولفات، کربنات و فسفات روی جذب یون فلوراید به‌وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۲-۹۷ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود آنیون‌های رقیب  $Cl^-$ ،  $NO_3^-$  و  $SO_4^{2-}$  اثر کوچکی روی جذب یون فلوراید دارند، در حالی‌که آنیون‌های رقیب  $CO_3^{2-}$  و  $PO_4^{3-}$  اثر منفی قابل توجهی بر روی جذب یون فلوراید نشان می‌دهند. این مسئله می‌تواند مربوط به هیدرولیز آنیون‌های کربنات و فسفات در محلول و ایجاد آنیون‌های هیدروکسیل باشد [۲۲۶] که با یون‌های فلوراید برای برهمکنش با جایگاه‌های جذبی فعال CD.COM رقابت می‌کنند و باعث کاهش جذب یون فلوراید می‌شوند. ظرفیت جذب CD.COM برای حذف یون فلوراید در وجود آنیون‌های رقیب دارای ترتیب  $Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-} < CO_3^{2-} < PO_4^{3-}$  می‌باشد. واضح است که CD.COM تمایل قوی برای جذب یون فلوراید نسبت به آنیون‌های دیگر دارد به دلیل شعاع یونی کوچک‌تر یون فلوراید که به‌طور موثری با گروه‌های هیدروکسیل و آمین CD.COM برهمکنش می‌دهند.



شکل ۲-۹۷: تأثیر آنیون‌های رقیب بر درصد جذب یون فلوراید به‌وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت

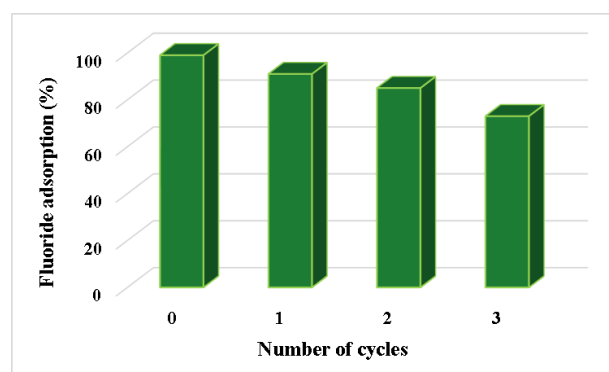
## ۲-۱۰-۲-۱۰ کارآیی جذب-واجذب یون فلوراید به‌وسیله‌ی سیکلودکسترتین

### نانوکامپوزیت

بازیافت و استفاده مجدد جاذب‌ها در طی فرآیند جذب دو پارامتر مهم برای ارزیابی اقتصادی آن‌ها در



صنعت محسوب می‌شود. بازیافت سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت به‌وسیله‌ی محلول NaOH در محدوده غلظت ۰/۱ تا ۰/۵ مولار در حجم ۳۰ میلی‌لیتر در محدوده pH ۱۰-۸ انجام شد. نتایج نشان داد که درصد واجذب فلوراید (%DF) با افزایش غلظت محلول NaOH افزایش می‌یابد (pH = 10, %DF = 85%). بازیافت CD.COM تحت شرایط مقدار جاذب ۰/۰۵ g، غلظت اولیه یون فلوراید  $4 \text{ mg L}^{-1}$  با محلول ۰/۵ M سدیم هیدروکسید در pH = ۱۰ برای سه مرحله جذب-واجذب انجام شد. همان‌طور که در شکل ۲-۹۸ دیده می‌شود میزان درصد جذب CD.COM بازیافت شده برای یون فلوراید ۰/۹۱، ۰/۸۵ و ۰/۷۳ برای دور اول، دوم و سوم استفاده مجدد می‌باشد. بر اساس نتایج به‌دست آمده، سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت دارای قدرت بازیابی قوی نمی‌باشد که این امر می‌تواند مربوط به به‌دام افتادن یون‌های فلوراید در حفره  $\beta$ -سیکلودکسترتین از طریق برقراری پیوند هیدروژنی باشد [۹۷].



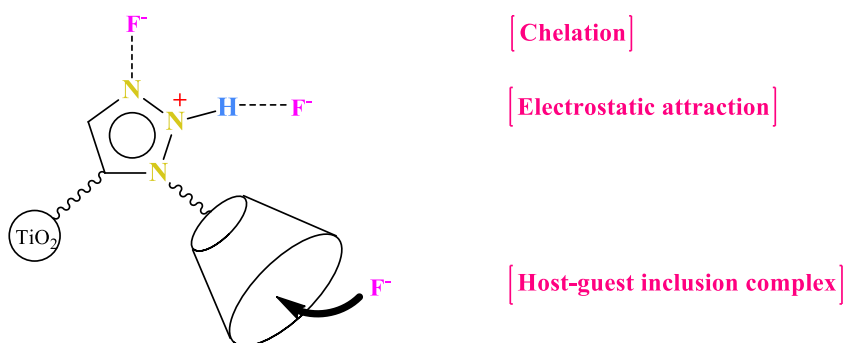
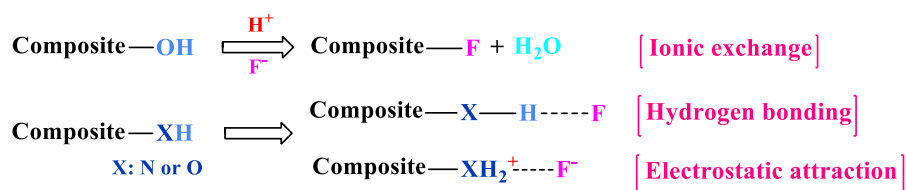
شکل ۲-۹۸: بازیافت سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در فرآیند جذب یون فلوراید

## ۲-۱۱ مکانیسم جذب یون فلوراید به‌وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت

مکانیسم احتمالی جذب یون فلوراید به‌وسیله‌ی سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت در طرح ۲-۷ نشان داده شده است. ظرفیت جذب بالای CD.COM برای حذف یون فلوراید از محلول آبی مربوط به گروه‌های عاملی هیدروکسیل، آمین و هترواتم‌های نیتروژن حلقه تری‌آزول به همراه قابلیت  $\beta$ -سیکلودکسترتین برای تشکیل کمپلکس داخلی<sup>۱</sup> در داخل حفرات خود می‌باشد. فرآیند جذب می‌تواند از طریق برقراری

<sup>1</sup> Inclusion complex

پیوند هیدروژنی بین یون‌های فلوراید و گروه‌های هیدروکسیل و آمین CD.COM، تشکیل کمپلکس میزبان-مهمان در حفره  $\beta$ -سیکلودکسترین، جاذبه الکترواستاتیک بین جایگاه‌های فعال با بار مثبت در محیط اسیدی و یون منفی فلوراید و تعویض آنیون در محیط اسیدی رخ دهد. علاوه بر آن، اتم‌های نیتروژن حلقه تری‌آزول به عنوان عامل کیلیت کننده یون‌ها عمل می‌کنند. برای اثبات تجربی، کارآیی جذب  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  و CD.COM تحت شرایط بهینه انجام شد و با یکدیگر مقایسه گردید. اگرچه مساحت سطح  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  بالاتر از CD.COM می‌باشد اما کارآیی جذب CD.COM بالاتر است. این مشاهدات نقش حلقه تری‌آزول و  $\beta$ -سیکلودکسترین در ساختار CD.COM را در افزایش جذب یون‌های فلوراید نشان می‌دهد. برای به دست آوردن جزئیات بیشتر برای مکانیسم جذب، مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی مختلف برای ارزیابی داده‌های تجربی جذب مورد استفاده قرار گرفتند. بر اساس مطابقت خوب داده‌های تجربی با مدل‌های لانگمویر، تمکین و شبه درجه دوم، پیش‌بینی می‌شود که جذب تک‌لایه از یون فلوراید روی سطح CD.COM با جایگاه‌های جذبی با انرژی معادل رخ داده و مرحله تعیین کننده سرعت جذب شیمیایی است. علاوه بر آن، وابستگی کارآیی جذب به pH محلول، جذب شیمیایی را تأیید می‌کند. در  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  سطح CD.COM بر اثر پروتونه شدن گروه‌های هیدروکسیل و آمین دارای بار مثبت بوده و ایجادکننده جاذبه الکترواستاتیک بین سطح با بار مثبت و یون منفی فلوراید می‌باشد. محاسبات پارامترهای ترمودینامیکی نیز نشان دهنده گرماگیر، خودبه‌خودی و مطلوب بودن فرآیند جذب است. مثبت بودن مقدار  $\Delta S^\circ$  فرآیند جذب مشخص می‌کند که جذب یون فلوراید پایدار و برگشت ناپذیر است. همچنین مقدار عددی انرژی فعال‌سازی محاسبه شده، شیمیایی بودن فرآیند جذب را تأیید می‌کند. نتایج حاصل از بازیابی CD.COM برای واجذب یون فلوراید نشان داد که استفاده از آب مقطر کارآیی نداشته و باید از محلول NaOH برای بازیافت استفاده نمود. این مشاهدات نیز تأیید کننده ماهیت شیمیایی جذب یون فلوراید است. با این حال جزئیات دقیق مکانیسم جذب نیاز به تحقیق بیشتری دارد.



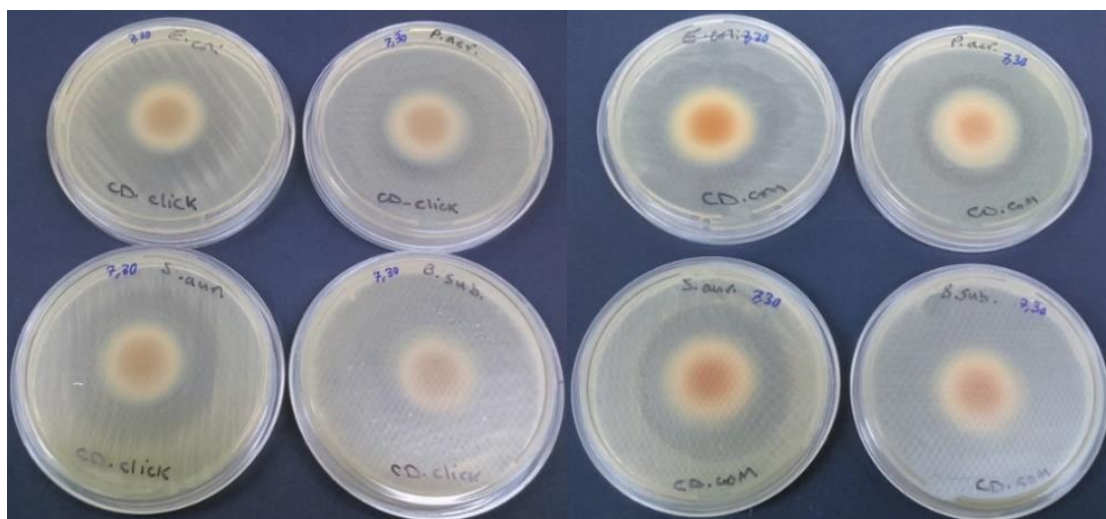
طرح ۲-۷: مکانیسم احتمالی جذب یون فلوراید به وسیله‌ی سیکلودکستین نانوکامپوزیت

## ۳-۲ ارزیابی خواص ضد باکتریایی سیکلودکستین کلیک و سیکلودکستین

### نانوکامپوزیت

فعالیت ضد باکتریایی ترکیبات سنتزی کاربرد مهمی در زمینه پزشکی و داروسازی دارند، از این رو فعالیت ضد باکتریایی سیکلودکستین کلیک و سیکلودکستین نانوکامپوزیت بر علیه باکتری‌های گرم مثبت (استافیلوکوکوس اورئوس و باسیلوس سوبتیلیس) و گرم منفی (اشرشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا) مورد بررسی قرار گرفتند. تصاویر حاصل از این بررسی در شکل ۲-۹۹ نشان داده شده است و نتایج منطقه بازدارنده باکتری‌ها که با آنتی بیوتیک‌های کلورامفنیکول و جنتامایسین مقایسه شده در جدول ۲-۲۶ ارائه شده است. ترکیبات سنتزی CD.Click و CD.COM طیف وسیعی از فعالیت ضد باکتریایی را بر علیه باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی نشان می‌دهند. علاوه بر آن، فعالیت ضد باکتریایی قوی‌تری بر علیه باکتری‌های گرم منفی مشاهده می‌شود. به عنوان مثال، رشد *E. Coli* بیشتر از *S. aereous* متوقف شده است. در فرآیند از بین رفتن باکتری، تخریب دیواره سلولی و غشاء باکتری‌ها یک فرآیند حیاتی است [۷۸]. میکرو ارگانیسم‌ها دارای دیواره سلولی با قطر متفاوت هستند [۹۰]، به عنوان مثال، دیواره سلولی *E. Coli* نازکتر از *S. aereous* می‌باشد به همین دلیل *E. Coli* راحت‌تر از

بین می‌رود [۲۲۷]. لازم به ذکر است که اثر ضد باکتریایی که به عنوان منطقه مهار رشد باکتری اندازه‌گیری می‌شود، نشان داد که هر دو ترکیب سنتزی CD.Click (حاوی ۱۰۰٪ بخش سیکلودکسترینی حاوی حلقه‌های تری‌آزولی) و CD.COM (حاوی ۷۵٪ بخش سیکلودکسترینی حاوی حلقه‌های تری‌آزول و ۲۵٪ بخش دی‌اکسید تیتانیوم) دارای فعالیت تقریباً مشابهی هستند. فعالیت ضد باکتریایی CD.Click احتمالاً مربوط به بخش سیکلودکسترین [۸۸] و حلقه تری‌آزول [۲۲۸] می‌باشد. در ترکیب سنتزی CD.COM که به نسبت ۳ به ۱ از سیکلودکسترین کلیک به  $TiO_2/AS$  تشکیل شده، فعالیت ضد باکتریایی به مشارکت بخش‌های سیکلودکسترین [۸۸]،  $TiO_2$  [۸۱، ۱۸۶] و حلقه تری‌آزول [۲۲۹] بستگی دارد. در ساختار CD.COM جایگاه‌های فعال هیدروکسیل و آمین می‌توانند باکتری‌ها را به دام انداخته، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم حفراتی را در دیواره سلول باکتری ایجاد کرده و منجر به نفوذپذیری و تخریب دیواره سلولی باکتری و در نهایت مرگ باکتری شوند. علاوه بر آن، حلقه‌های تری‌آزول به عنوان عامل تخریب کننده DNA عمل کرده و باعث مرگ سلول می‌شوند. بنابراین توانایی CD.COM برای غیرفعال‌سازی باکتری‌ها مربوط به بخش‌های سیکلودکسترین، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و حلقه‌های تری‌آزول می‌باشد.



شکل ۲-۹۹: تصاویر آزمون ضد باکتریایی CD.COM و CD.Click

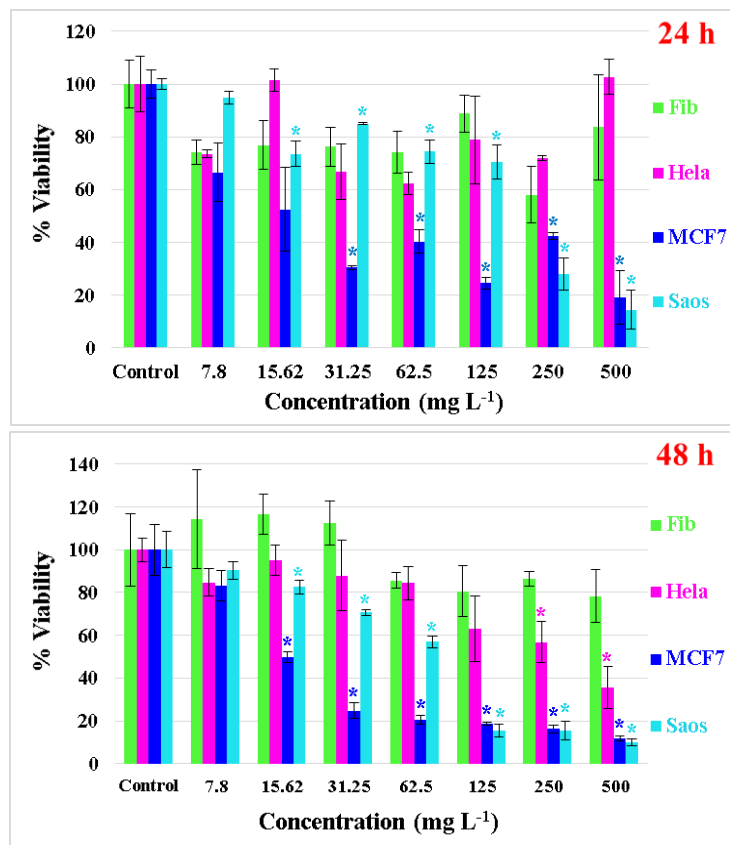
جدول ۲-۲۶: فعالیت ضد باکتریایی سیکلودکسترین کلیک و سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

Test Strain	Zone of growth inhibition (mm)			
	CD.COM <sup>1</sup>	CD.Click <sup>1</sup>	Gentamicin (30 µg/disc)	Chloramphenicol (30 µg/disc)
<b>E. coli</b>	۴۷/۵±۱/۳	۴۶/۰±۱/۴	۱۹/۶±۱/۱	۲۰/۷±۱/۵
<b>P. aeruginosa</b>	۳۹/۰±۱/۴	۳۷/۰±۱/۴	۱۵/۶±۰/۵	بدون تأثیر
<b>S. aureus</b>	۴۴/۵±۰/۷	۴۳/۵±۰/۷	۲۰/۳±۱/۵	۲۱/۷±۰/۶
<b>B. subtilis</b>	۱۳/۵±۰/۷	۱۳/۰±۰/۷	۲۶/۰±۱/۷	۲۲/۳±۱/۲

<sup>۱</sup> قطر قرص: ۱۳ میلی‌متر و وزن فیلم: ۱۰۰ میلی‌گرم

## ت-۴ ارزیابی اثر سمیت سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

اخیراً توجه زیادی به سنتز ترکیبات جدید با قابلیت سازگاری با سلول‌های طبیعی و کاهش سلول‌های سرطانی شده است. بنابراین اثر سمیت CD.COM بر روی سلول‌های سالم فیبروبلاست و سلول‌های سرطانی *MCF-7*، *Hela* و *Saos* به روش MTT مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۲-۱۰۰ دیده می‌شود، CD.COM در مدت زمان ۲۴ ساعت سمیتی برای سلول‌های سالم فیبروبلاست ندارد در حالی که سمیت قابل ملاحظه‌ای بر روی سلول‌های سرطانی *MCF-7* و *Saos* در غلظت‌های بالای  $31 \text{ mg L}^{-1}$  نشان می‌دهد. بعد از گذشت ۴۸ ساعت، اثر سمیت بر روی هر سه رده سلول‌های سرطانی دیده می‌شود. این نتایج نشان دهنده آن است که CD.COM احتمالاً به واسطه‌ی حلقه‌های تری‌آزولی با خواص ضد سرطانی، توانایی از بین بردن سلول‌های سرطانی را دارا است در حالی که بر سلول‌های سالم سمیت کمی ایجاد می‌کند.



شکل ۲-۱۰۰: درصد زنده ماندن سلول‌های رده‌های مختلف بعد از تماس با CD.COM

## ۲ ج نتیجه گیری

این کار تحقیقاتی در چهار بخش خلاصه می‌شود. بخش اول، سنتز نانوکامپوزیت‌های بر پایه سلولز و سیکلودکسترین می‌باشد. سلولز نانوکامپوزیت از طریق واکنش کلیک نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با گروه آلکین انتهایی و میکروکریستالین سلولز با گروه آزید انتهایی سنتز شد. سیکلودکسترین نانوکامپوزیت از طریق واکنش هسته‌دوستی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با گروه آمین انتهایی و سیکلودکسترین عامل‌دار شده با حلقه‌های تری‌آزول با گروه برم انتهایی به دست آمد. ساختار نانوکامپوزیت‌ها با آنالیزهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت و سنتز آن‌ها اثبات شد. بخش دوم، بررسی کارآیی جذب این نانوکامپوزیت‌ها در حذف یون‌ها از محلول‌های آبی به روش ناپیوسته می‌باشد. سلولز نانوکامپوزیت به عنوان جاذب مؤثر برای حذف یون‌های فلزی روی، کادمیم، سرب و جیوه مورد استفاده قرار گرفت. سیکلودکسترین نانوکامپوزیت برای حذف یون‌های روی، کادمیم، سرب و فلوراید به کار گرفته شد. ارزیابی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک فرآیند جذب یون‌ها برای این نانوکامپوزیت‌ها نشان دهنده ظرفیت جذب بالای آن‌ها به عنوان جاذب است. ساختار متخلخل و وجود گروه‌های عاملی فراوان به عنوان جایگاه جذب و به‌طور کلی مشارکت سه جزء دی‌اکسید تیتانیوم، حلقه‌های تری‌آزول و بخش-های سلولز/سیکلودکسترین منجر به کارآیی خوب این نانوکامپوزیت‌ها برای جذب یون شده است. بخش سوم، بررسی کارآیی ضد باکتریایی این نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد که به‌واسطه‌ی وجود نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و حلقه‌های تری‌آزول دارای خواص ضد باکتریایی بر علیه باکتری‌های گرم مثبت و منفی می‌باشند. بخش چهارم، بررسی اثر سمیت این نانوکامپوزیت‌ها بر روی سلول‌های سالم فیروبلاست و سلول‌های سرطانی [*HeLa* (دهانه رحم)، *MCF-7* (سینه) و *Saos* (استخوان)] به روش MTT می‌باشد. نتایج بیانگر آن است که به‌واسطه‌ی وجود حلقه‌های تری‌آزول با خواص بیولوژیک این نانوکامپوزیت‌ها دارای سمیت بر روی سلول‌های سرطانی بوده در حالی که سمیت معناداری بر روی سلول‌های سالم نشان نمی‌دهند. زیست سازگاری با سلول‌های سالم و توانایی از بین بردن سلول‌های سرطانی می‌تواند فراهم کننده مسیری برای سنتز نانوکامپوزیت‌های دیگر برای استفاده‌های زیستی شود.

## ۲۲ پیشنهاد برای کارهای آینده

- سنتز نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  با ساختار هسته/پوسته

این نانوذرات به واسطه وجود بخش اکسید آهن دارای خاصیت مغناطیسی بوده و جداسازی نانوذرات از محیط واکنش را آسان کرده و خاصیت کاتالیزوری نوری دی‌اکسید تیتانیوم را بهبود می‌بخشد. کامپوزیت‌های حاوی این هیبرید اکسیدهای فلزی نیز دارای قابلیت جداسازی آسان و خواص کاتالیزوری نوری در ناحیه مرئی خواهند بود.

- بررسی خواص جذب رنگ و حذف رنگ

نانوکامپوزیت‌های سنتزی سلولز-تری‌آزول-دی‌اکسید تیتانیوم و سیکلودکسترین-تری‌آزول-دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل مساحت سطح بالا و ساختار متخلخلی که دارند و به واسطه‌ی گروه‌های عاملی فراوانی که روی سطح آن‌ها به عنوان جایگاه‌های جذب وجود دارند، توانایی حذف رنگ را دارا می‌باشند. این نانوکامپوزیت‌ها به دلیل وجود نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم موجود در ساختارشان توانایی تخریب رنگ تحت نور فرابنفش را دارا هستند. سنتز نانوکامپوزیت‌های حاوی هیبرید اکسیدهای فلزی  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  این مزیت را خواهند داشت که تحت نور مرئی بتوان تخریب رنگ را انجام داد.

- حذف آنتی بیوتیک

نانوکامپوزیت‌های سنتزی به دلیل خواص منحصر به فردی که دارند مخصوصاً سیکلودکسترین نانوکامپوزیت با قابلیت تشکیل کمپلکس میزبان-مهمان، توانایی حذف آنتی بیوتیک‌ها از محلول آبی را دارا می‌باشند.



فصل سوم

بخش تجربی

### ۳ بخش تجربی

#### ۳-۱ دستگاه‌ها

- طیف‌سنج مادون قرمز
- FTIR; Fourier Transform Infrared Spectrometer (Bruker Tensor 27)
- طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته
- NMR; Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (Bruker, DRX 400 MHz)
- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی
- FESEM; Field Emission Scanning Electron Microscopy (MiRA3 Tescan, Switzerland)
- میکروسکوپ الکترونی عبوری
- TEM; Transmission Electron Microscopy (Zeiss EM900)
- طیف‌سنجی نقشه‌برداری پراش انرژی پرتو ایکس
- EDX-MAP; Energy Dispersive X-Ray Mapping Spectroscopy (SANX, UK)
- دستگاه پراش پرتو ایکس
- XRD; X-ray Diffraction (D8 Advance-Bruker X-ray diffractometer)
- دستگاه گرما وزن‌سنجی
- TGA; Thermogravimetric Analyzer (STA 504, Bahr)
- دستگاه اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطح موثر
- BET; Brunauer-Emmett-Teller Surface Area and BJH; Barrett-Joyner-Halenda Pore Size Distribution (Belcat-A instrument)
- طیف‌سنجی نوری نشری پلاسمای جفت‌شده القایی
- ICP-OES; Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (730-ES, Varian)
- میکروسکوپ نیروی اتمی
- AFM; Atomic Force Microscopy (Nano Surf Easy Scan2 Flex AFM Swiss Co)
- طیف‌سنجی جذب اتمی
- AAS; Atomic Absorption Spectroscopy (Hewlett-Packard 3510)
- دستگاه آنالیز عنصری

CHN Elemental Analyzer (Perkin-Elmer series II, USA)

- دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فراابنفش DR

DR5000 UV-VIS Spectrophotometer (Hach Canada)

- دستگاه اندازه‌گیری نقطه ذوب

(Branstead Electrothermal Engineering LTD 9200)

- ترازوی تجزیه‌ای با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم

(AND GR-200, Japan)

- دستگاه تبخیر در خلاء

Rotary Evaporator (Heidolph laborota 4000 efficien WB eco)

- حمام آلتراسونیک

Ultrasonic Bath (Parsonic 2600)

- آون خلاء

Vaccum Oven (Bruker)

- pH متر

Mettler Toledo pH Meter (MT30130864 Aldrich)

- سانتریفوژ

Centrifuge (Rotofix 32A, Hettich)

- شیکر

Shaker (Orbital shaker; Dragon and Incubator shaker; Heidolph)

طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه‌ها به وسیله‌ی دستگاه طیف‌سنج Bruker Tensor 27 در

محدوده  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  با استفاده از روش قرص KBr ثبت شد.

طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته‌ای ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR) در اکسید دوتریوم ( $\text{D}_2\text{O}$ ) و

دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره ( $\text{DMSO-}d_6$ ) با استفاده از طیف‌سنج Bruker 400 MHz ثبت گردید.

تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس نمونه‌ها به کمک دستگاه D8 Bruker با تابش Cu K $\alpha$  در

طول موج ۱/۵۴۱۸ آنگستروم در محدوده  $2\theta = 5-80^\circ$  با سرعت اسکن  $5^\circ \text{ min}^{-1}$  در دمای اتاق انجام شد.

پایداری حرارتی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز وزن‌سنجی (TGA, STA 504, Bahr) در محدوده دمای ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد در هر دقیقه تحت اتمسفر محیط انجام شد.

مورفولوژی سطح مواد با استفاده از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; MiRA3 Tescan, Switzerland) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM; Zeiss EM900) مورد بررسی قرار گرفت.

ماهیت سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM; Nano Surf Easy Scan2 FlexAFM Swiss Co) بررسی شد.

برای تعیین نوع عناصر شرکت کننده در ساختار مواد از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و برای تعیین دقیق درصد عناصر از آنالیز عنصری (CHN) استفاده شد.

تشخیص عنصری توسط طیف‌سنجی نقشه‌برداری پراش انرژی پرتو ایکس (EDX-MAP, SANX, UK) با حساسیت کافی برای تشخیص عناصر بر حسب عدد اتمی ثبت شد.

آزمایشات جذب-واجذب گاز نیتروژن با استفاده از دستگاه Belcat-A اندازه‌گیری شد. اندازه مساحت سطح (BET) Brunauer-Emmett Teller و توزیع اندازه ذرات Barrett-Joyner-Halenda (BJH) از طریق ایزوترم‌های جذب-واجذب گاز نیتروژن تعیین شدند.

مقدار Ti موجود در ساختار نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از طیف‌سنجی نوری پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-OES, 730-ES, Varian) در طول موج ۳۳۴/۹۴۱ نانومتر اندازه‌گیری شد. به‌طور خلاصه در روش ICP-OES، مقدار وزنی مشخصی از نانوکامپوزیت‌ها به همراه سدیم پراکسید (عامل اکسید کننده) در داخل کوره در دمای  $510^\circ \text{C}$  به مدت ۴۵ min تحت اتمسفر محیط قرار گرفت. مخلوط واکنش بعد از خنک شدن در آب ریخته شده و در دمای محیط هم‌زده شد. سپس

هیدروکلریک اسید با غلظت بالا به محتویات ظرف اضافه گردید. مخلوط واکنش در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شده و در این دما آنقدر همزده شد تا محلول شفاف به دست آمد. جذب مربوط به محلول شفاف به دست آمده در طول موج مربوط به عنصر Ti به وسیله‌ی دستگاه ICP-OES قرائت شده و در نهایت میزان درصد عنصر Ti اندازه‌گیری شد.

برای تعیین غلظت یون‌های فلزی در محلول آبی، طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS, Hewlett-Packard 3510) مورد استفاده قرار گرفت.

اندازه‌گیری غلظت آنیون فلوراید، به وسیله‌ی طیف‌سنج UV-VIS DR5000 در حضور معرف SPADNS در طول موج  $570\text{ nm}$  انجام شد.

### ۲-۳ مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار پژوهشی در جدول ۱-۳ ارائه شده است. تمام مواد شیمیایی بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

جدول ۱-۳: لیست مواد شیمیایی

ردیف	نام ماده	علامت اختصاری	شرکت سازنده
۱	استون	-	مرک
۲	اتانول	-	مرک
۳	متانول	-	مرک
۴	تولوئن	-	مرک
۵	دی‌متیل‌فرمامید	DMF	مرک
۶	دی‌متیل‌سولفوکساید	DMSO	مرک
۷	دی‌متیل‌استامید	DMAC	مرک
۸	هیدروکلریک اسید	HCl	مرک
۹	آسکوربیک اسید	AA	فلوکا

-	Na	سدیم	۱۰
سیگما آلدریج	NaN <sub>3</sub>	سدیم آزید	۱۱
فلوکا	NaF	سدیم فلوراید	۱۲
فلوکا	CaH <sub>2</sub>	کلسیم هیدرید	۱۳
سیگما آلدریج	-	غربال مولکولی	۱۴
سیگما آلدریج	LiCl	لیتیم کلراید	۱۵
سیگما آلدریج	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	نیتрат روی	۱۶
سیگما آلدریج	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	نیترات کادمیم	۱۷
سیگما آلدریج	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	نیترات سرب	۱۸
سیگما آلدریج	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	نیترات جیوه	۱۹
فلوکا	Ph <sub>2</sub> CO	بنزوفنون	۲۰
مرک	NaOH	سدیم هیدروکسید	۲۱
سیگما آلدریج	TiCl <sub>4</sub>	تیتانیوم تتراکلرید	۲۲
آلفا ایسر	PA	پروپارژیل آمین	۲۳
سیگما آلدریج	PBr	پروپارژیل بروماید	۲۴
سیگما آلدریج	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	سولفات مس پنج آبه	۲۵
مرک	β-CD	β-سیکلودکستین	۲۶
سیگما آلدریج	MCC	میکرو کریستالین سلولز	۲۷
سیگما آلدریج	TsCl	پاراتولون سولفونیل کلراید	۲۸
سیگما آلدریج	NBS	N-بروموسوکسین ایمید	۲۹
سیگما آلدریج	EDTA	اتیلن دی آمین تترا استیک اسید	۳۰
سیگما آلدریج	AS	۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان	۳۱
سیگما آلدریج	GPS	۳-گلیسیدو کسی پروپیل تری متوکسی سیلان	۳۲

### ۳-۳ خشک کردن حلال

#### ۱-۳-۳ خشک کردن تولوئن

در یک بالن دو دهانه، سدیم رشته شده (۵ g) به آهستگی به حلال تولوئن (۵۰۰ mL) اضافه گردید. شناساگر بنزوفنون (۴۰ mg) به محتویات بالن اضافه شده و تحت گاز آرگون در نقطه جوش حلال بازروانی شد. در طی خشک شدن حلال، رنگ آن به آبی تغییر کرد. بعد از خشک شدن حلال، محلول تقطیر شده و در ظرف حلال حاوی غربال مولکولی نگهداری شد [۲۳۰الف].

#### ۲-۳-۳ خشک کردن دی‌متیل‌فرمامید

حلال دی‌متیل‌فرمامید بر روی کلسیم هیدرید با نسبت ۵٪ وزنی-حجمی قرار گرفته و به مدت ۱۲ ساعت بدون اعمال حرارت هم زده شد. کلسیم هیدرید موجود در حلال صاف شده و حلال تحت فشار کاهش یافته تقطیر شده و روی سطح غربال مولکولی کاملاً خشک نگهداری شد [۲۳۰ب].

### ۴-۳ سنتز

#### ۱-۴-۳ سنتز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

تیتانیوم تتراکلرید (۴ mL، ۳۶/۵ mmol) قطره قطره به اتانول (۵۰ mL) در دمای ۰ °C اضافه شد. محلول واکنش در دمای اتاق به مدت ۲ h با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد. بعد از تشکیل سل شفاف با رنگ متمایل به زرد، محیط واکنش به مدت ۳ روز در آون در دمای ۹۰ °C حرارت داده شد تا پودر نسبتاً سفید رنگی تشکیل شود. پودر به‌دست آمده با آب بدون یون شسته شده و به‌وسیله‌ی سانتریفوژ با سرعت چرخش ۶۰۰۰ دور بر دقیقه جمع‌آوری شد. فرآیند شستشو با آب مقطر چندین بار تکرار شد تا pH محلول سانتریفوژ شده به حالت خنثی برسد. رسوب سفید به‌دست آمده در دمای ۸۰ °C خشک شد. رسوب سفت و سخت حاصل در هاون ساییده شد تا به پودر نرمی تبدیل گردید و در نهایت در کوره با دمای ۳۰۰ °C به مدت ۳ h قرار داده شد. بدین ترتیب نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

(TiO<sub>2</sub>) در فاز آناتاز با قطر میانگین ۱۵-۲۰ nm از طریق روش سل-ژل سنتز شد [۲۳۱].

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3500-3200 (O-H, stretching), 1625 (O-H, bending) and 700-400 (Ti-O and Ti-O-Ti vibrations).

**XRD; 2θ [hkl]:** 25.3° [101], 37.9° [004], 48.1° [200], 53.92° [105], 55.1° [211], 62.8° [204], 68.8° [116], 70.89° [220], 75.38° [215].

**BET and BJH:** Surface area; 64.52 (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), Pore volume; 0.067 (Cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), Pore size; 4.04 (nm).

**(D):** متوسط اندازه کریستالیت 20 nm.

### ۳-۴-۲ سنتز سلولز نانوکامپوزیت

#### ۳-۴-۲-۱ عامل دار کردن نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با اپوکسی سیلان (Ti/GPS)

یک بالن دو دهانه حاوی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (۱ g) در حلال تولوئن بدون آب (۲۵ mL) به مدت ۲۰ min در حمام آلتراسونیک قرار داده شد تا نانوذرات در حلال کاملاً پخش شوند. به مخلوط واکنش بعد از ۱۵ min چرخش با مگنت، ۳-گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (۲ mL، ۲ mmol) (۹/۰۵) قطره قطره اضافه شد. سپس مخلوط واکنش در دمای ۸۰ °C به مدت ۲۴ h تحت گاز نیتروژن حرارت داده شد. بعد از اتمام واکنش، محتویات بالن بعد از خنک شدن سانتریفوژ شد. رسوب به دست آمده چندین بار با تولوئن و متانول شستشو داده شد و سپس در حلال تولوئن به مدت ۲۰ min در حمام آلتراسونیک قرار داده شد تا هرگونه ناخالصی باقیمانده خارج شود. فرآیند سانتریفوژ و شستشو نانوذرات اصلاح شده دوباره تکرار شد و در نهایت در آون در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۲۴ h خشک شد. رسوب حاصل در هاون ساییده شده و به صورت پودر بسیار ریز و نرمی تبدیل شده و در دسیکاتور نگهداری گردید [۲۳۲].

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 2925, 2850 (C-H), 1450 (Si-O-C), 1260-1250 (C-O), and 1110, 800 (Si-O-Si).

**XRD; 2θ [hkl]:** 25.3° [101], 37.9° [004], 48.1° [200], 53.92° [105], 55.1° [211], 62.8° [204], 68.8° [116], 70.89° [220], 75.38° [215].



### ۳-۴-۲-۲ سنتز دی اکسید تیتانیوم-اپوکسی سیلان-پروپارژیل آمین (Ti/GPS/AS)

بالن ۵۰ mL حاوی نانوذرات Ti/GPS (۱ g) معلق در حلال دی متیل فرمامید بدون آب (۲۵ mL) به مدت ۲۰ min در حمام آلتراسونیک قرار گرفت تا توزیع یکنواختی از نانوذرات در حلال ایجاد شود. سپس پروپارژیل آمین (۱ mL، ۱۵/۶۱ mmol) قطره قطره به مخلوط واکنش در حال هم خوردن اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای ۸۰ °C به مدت ۲۴ h حرارت داده شد. مخلوط واکنش بعد از خنک شدن سانتریفوژ شد و چند بار با حلال های دی متیل فرمامید و اتانول شستشو داده شد. رسوب حاصل در آون در دمای ۸۰ °C به مدت ۲۴ h خشک شد.

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3310 (C<sub>alkyne</sub>-H), 2930, 2856 (CH<sub>2</sub>), 2190 (C<sub>alkyne</sub>-C), 1575 (NH), 1167 (C-OH).

**XRD; 2θ [hkl]:** 25.3° [101], 37.9° [004], 48.1° [200], 53.92° [105], 55.1° [211], 62.8° [204], 68.8° [116], 70.89° [220], 75.38° [215].

### ۳-۴-۲-۳ آماده سازی<sup>۱</sup> میکرو کریستالین سلولز

برای افزایش انحلال پذیری میکرو کریستالین سلولز (MCC)، از روش ایجاد خلل و فرج در سطح با استفاده از روش تعویض حلال<sup>۲</sup> استفاده شد [۲۳۳]. میکرو کریستالین سلولز ابتدا در حلال متانول به مدت ۱ h در دمای محیط هم زده شده، صاف گردید و در آون با دمای ۸۰ °C به مدت ۲۴ h خشک شد. سپس در حلال دی متیل استامید به مدت ۱ h در دمای اتاق هم زده شد، صاف گردید، با استون شسته شد و در آون با دمای ۸۰ °C به مدت ۲۴ h خشک گردید [۲۳۴].

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3429 (O-H, stretching), 2922 (C-H), 1625 (O-H, bending), 1450, 1300 (-CH, -CH<sub>2</sub>), 1200-1000 (C-O), 710-611 (native cellulose).

**XRD; 2θ [hkl]:** 14.88° [1-10], 16.68° [110], 22.74° [200], 34.5° [004].

**BET and BJH:** Surface area; 2.31 (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), Pore volume; 0.002 (Cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), Pore size; 4.38 (nm).

<sup>1</sup> Pretreatment

<sup>2</sup> Solvent exchange

(CrI): ~ 52% شاخص بلورینگی

(D): 6 nm متوسط اندازه کریستالیت

### ۳-۴-۲-۴ سنتز سلولز توسیلات (۶-پاراتوسیل-۶-دآکسی سلولز) (Cell-OTS)

در یک بالن دو دهانه ۱۰۰ mL مجهز به همزن مغناطیسی و مبرد، لیتیم کلراید (۳ g، ۷۰/۷۶ mmol) در حلال دی‌متیل‌استامید (۳۰ mL) حل شد. میکروکریستالین سلولز آماده شده (۱ g) به محلول لیتیم کلراید در دی‌متیل‌استامید اضافه شده و در دمای ۸۰ °C به مدت ۴۸ h تحت گاز نیتروژن حرارت داده شد تا سلولز حل گردد. بعد از خنک شدن محتویات ظرف واکنش، به محلول غلیظ کهربایی رنگ حاصل، محلول تری‌اتیل‌آمین (۵/۱۶ mL) / دی‌متیل‌استامید (۱۵ mL) قطره قطره در دمای ۱۰-۵ °C اضافه شد. اجازه داده شد این محلول به مدت ۱ h در دمای محیط هم بخورد. سپس پاراتولوئن‌سولفونیل کلراید (۳/۵۲ g، ۱۸/۴۶ mmol) حل شده در حلال دی‌متیل‌استامید (۱۰ mL) قطره قطره در مدت ۱ h به محلول واکنش در دمای ۱۰-۵ °C اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ h در دمای ۱۰-۵ °C هم‌زده شد. بعد از اتمام واکنش، محلول واکنش قطره قطره به داخل آب مقطر ریخته شد. رسوب سفید رنگ حاصل صاف شده و با مقادیر زیاد آب و متانول گرم شستشو داده شد. برای خالص سازی، رسوب حاصل در حداقل مقدار دی‌متیل‌فرمامید حل شده و در آب مقطر رسوب‌دهی مجدد شد. بعد از صاف کردن و شستشو با آب مقطر و متانول، رسوب در آون با دمای ۸۰ °C در مدت ۲۴ h خشک گردید [۱۰۷].

بازده: ۹۲٪

(DSs): 1.02 درجه جایگزینی گوگرد

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3068 (ν<sub>as</sub> C-H<sub>arom.</sub>), 1598, 1495 (C-C<sub>arom.</sub>), 818 (ν<sub>s</sub> C-H<sub>arom.</sub>), 1371 (ν<sub>as</sub> SO<sub>2</sub>), 1177 (ν<sub>s</sub> SO<sub>2</sub>).

**XRD:** 2θ = 20.45°

**BET and BJH:** Surface area; 20.36 (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), Pore volume; 0.022 (Cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), Pore size; 4.39 (nm).

### ۳-۴-۲-۵ سنتز سلولز آزید (۶-آزیدو-۶-دیاکسی سلولز) (Cell-N<sub>3</sub>)

در یک بالن دودهانه ۱۰۰ mL مجهز به همزن مغناطیسی و مبرد، سلولز توسیلات (۱ g) در دی‌متیل-فرمامید (۳۰ mL) حل شده و به آن سدیم آزید (۱ g، ۱۵/۳۸ mmol) اضافه گردید. مخلوط واکنش در دمای ۸۰ °C به مدت ۲۴ h تحت گاز نیتروژن حرارت داده شد. بعد از خنک شدن محتویات بالن و صاف کردن سدیم آزید اضافی، محلول واکنش قطره قطره به داخل آب مقطر ریخته شد تا رسوب سفید رنگ نرمی تشکیل شود. رسوب صاف شده و با حجم زیاد آب مقطر گرم و اتانول شستشو داده شد. برای خالص سازی بیشتر، رسوب در حداقل مقدار دی‌متیل‌فرمامید حل شد و در آب مقطر رسوب دهی مجدد انجام گرفت. فرآیند صاف کردن و شستشو دوباره تکرار شد و در نهایت رسوب در آون در دمای ۵۰ °C در عرض ۲۴ h تحت خلأ خشک گردید [۲۳۵].

بازده: ۹۴٪

DS<sub>N</sub>: 0.84 درجه جایگزینی نیتروژن

DS<sub>S</sub>: 0.18 درجه جایگزینی گوگرد

FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2115 (-N<sub>3</sub>)

XRD: 2θ = 22°

### ۳-۴-۲-۶ سنتز کامپوزیت سلولز-تری‌آزول-دی‌اکسید تیتانیوم (Cell.COM)

در یک بالن ته‌گرد ۵۰ mL مجهز به همزن مغناطیسی، سلولز آزید (۱ g) در دی‌متیل‌سولفوکساید (۲۰ mL) حل شد. سپس سولفات مس (۰/۱ g، ۰/۴ mmol) در ۱ mL آب مقطر و اسید آسکوربیک (۰/۳ g، ۰/۷ mmol) در ۱ mL آب مقطر به آن اضافه شد. بعد از هم خوردن محلول واکنش به مدت ۱۵ min، نانوذرات Ti/GPS/AS (۰/۳۵ g) به آن اضافه شده و مخلوط واکنش در دمای ۸۰ °C به مدت ۲۴ h حرارت داده شد. بعد از خنک شدن، مخلوط واکنش در آب مقطر ریخته شد؛ رسوب صاف گردید و با آب مقطر شستشو داده شد. رسوب در محلول هیدروکسید آمونیوم (۵۰ mL) به مدت ۱۵ min در دمای اتاق هم‌زده شد تا نمک مس باقیمانده در رسوب خارج شود. رسوب قهوه‌ای کم‌رنگ صاف شد، با آب

مقطر شستشو داده شد و در آون خلأ در دمای °C ۸۰ به مدت ۲۴ h قرار گرفت تا خشک شود.

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3431 (O–H, stretching), 2921 (C–H), 2104 (–N<sub>3</sub>), 1628 (C=N), 1580 and 1445 (N=N), 1379 (C–N), 1285 (ring vibration), 1066 (in-plane ring C–H), 552 (Ti–O).

**(D):** متوسط اندازه کریستالیت 20.3 nm.

(محاسبه شده با TGA) 12.75 wt% and (اندازه‌گیری شده با ICP-OES) 11.69 wt%: مقدار تیتانیوم

### ۳-۴-۳ سنتز سیکلودکسترین نانوکامپوزیت

#### ۳-۴-۳-۱ عامل‌دار کردن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با آمینوسیلان (TiO<sub>2</sub>/AS)

بالن حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (۱ g) معلق در اتانول مطلق (۳۰ mL) در حمام آلتراسونیک به مدت ۱۰ min قرار داده شد تا یک تعلیق یکنواخت و نسبتاً پایداری از نانوذرات در حلال ایجاد گردد. ترکیب ۳-آمینوپروپیل تری‌متوکسی‌سیلان (۲ mL، ۱۱/۴۶ mmol) قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه شد. محیط واکنش تحت شرایط رفلاکس به مدت ۲۴ h تحت گاز نیتروژن قرار گرفت. مخلوط واکنش بعد از خنک شدن به مدت ۲۰ min با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. رسوب جمع‌آوری شده با اتانول و استون بارها شسته شد تا آمینوسیلان اضافی واکنش نکرده خارج شود. رسوب به دست آمده دوباره در اتانول مطلق ریخته شده و به مدت ۵ min در حمام آلتراسونیک پخش گردید. فرآیند سانتریفیوژ و شستشو دوباره تکرار گردید و رسوب در آون خلأ در دمای °C ۸۰ به مدت ۲۴ h خشک شد. رسوب خشک شده در هاون ساییده شد تا به صورت پودر ریز بسیار نرمی تبدیل شود و در نهایت در دسیکاتور نگهداری شد [۲۳۶].

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3448 (–OH and –NH<sub>2</sub>), 2927 (C–H), 1627 (–OH), 1545 and 1455 (Si–O–C), 1128 and 480 (Si–O–Si), 999 (Ti–O–Si).

**XRD; 2θ [hkl]:** 25.3° [101], 37.9° [004], 48.1° [200], 53.92° [105], 55.1° [211], 62.8° [204], 68.8° [116], 70.89° [220], 75.38° [215].

**BET and BJH:** Surface area; 84.43 (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), Pore volume; 0.235 (Cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), Pore size; 11.15 (nm).

۲-۳-۴-۳ سنتز سیکلودکسترین بروماید (هپتاکیس(۶-برومو-۶-دآکسی)-β-

سیکلودکسترین) [CD-(Br)<sub>7</sub>]

در یک بالن دو دهانه ۵۰ mL مجهز به همزن مغناطیسی و مبرد، تری فنیل فسفین (g ۳/۵۸، mmol ۱۳/۶۵) در دی متیل فرمامید بدون آب (۲۰ mL) حل شده و N-بروموسوکسین ایمید (g ۲/۶، mmol ۱۴/۶۱; NBS) کم کم در مدت ۳۰ min در دمای زیر ۱۰ °C به آن اضافه شد. با اضافه کردن تدریجی NBS به محلول واکنش، رنگ محلول از زرد کم رنگ به نارنجی، قرمز و در نهایت ارغوانی تغییر یافت. β-سیکلودکسترین (g ۱، mmol ۰/۸۸) به محلول واکنش در دمای اتاق اضافه گردید. هم زدن مخلوط واکنش در دمای محیط ادامه یافت تا محلول سبز تیره رنگی حاصل شد. محلول واکنش به مدت ۲۴ h در دمای ۷۵ °C تحت گاز آرگون حرارت داده شد. بعد از اتمام واکنش، حجم محلول قرمز تیره حاصل با استفاده از روتاری کاهش داده شد تا محلول غلیظی به دست آید. محلول غلیظ حاصل قطره قطره به متانول (۲۰۰ mL) اضافه شد. pH محلول قرمز متانولی حاصل با اضافه کردن محلول سدیم متوکسید در متانول (۳ M) از ۳ به ۷ تغییر داده شد که نتیجه آن نارنجی شدن رنگ محلول و ایجاد رسوب قهوه ای کم رنگ بود. رسوب صاف گردید و با متانول و آب شستشو داده شد. برای خالص سازی بیشتر، رسوب در حداقل مقدار دی متیل فرمامید حل شده و دوباره در متانول رسوب داده شد و بعد از صاف کردن و شستشوی مجدد با متانول در آن در دمای ۵۰ °C به مدت ۲۴ h خشک گردید [۱۳۰].

بازده: ۹۹٪

نقطه ذوب = 212-214 °C (dec)

FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1261, 585 (C-Br).

Anal. Calc. (C<sub>42</sub>H<sub>63</sub>Br<sub>7</sub>O<sub>28</sub>): C 32.02, H 4.03, N 0.00. Found: C 32.10, H 4.09, N 0.00%.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz):

δ (ppm) = 6.04 (d, J = 6.8 Hz, 7H, OH<sub>2</sub>), 5.91 (d, J = 2.0 Hz, 7H, OH<sub>3</sub>), 4.98 (d, J = 3.6 Hz, 7H, H<sub>1</sub>), 4.01 (d, J = 9.6 Hz, 7H, H<sub>6</sub>), 3.82 (t, J = 9.4, 7H, H<sub>5</sub>), 3.69-3.61 (m, 14H, H<sub>3</sub>, H<sub>6'</sub>), 3.41-3.35 (m, 14H, H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz):

δ (ppm) = 102.55 (C<sub>1</sub>), 85.08 (C<sub>4</sub>), 72.74 (C<sub>3</sub>), 72.50 (C<sub>2</sub>), 71.46 (C<sub>5</sub>), 34.89 (C<sub>6</sub>).

۳-۳-۴-۳ سنتز سیکلودکسترین آزید (هپتاکیس(۶-آزیدو-۶-دآکسی)-β-

سیکلودکسترین) [CD-(N<sub>3</sub>)<sub>7</sub>]

در یک بالن دو دهانه ۵۰ mL مجهز به همزن مغناطیسی و مبرد، سیکلودکسترین بروماید (۱ g، ۱ mmol) در حلال دی‌متیل‌فرمامید (۲۰ mL) حل شد. سپس سدیم آزید (۰/۵ g، ۷/۶۹ mmol) به مخلوط واکنش اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ h در دمای ۸۰ °C تحت گاز آرگون حرارت داده شد. بعد از خنک شدن محتویات بالن تا دمای اتاق، محلول واکنش به آب مقطر (۵۰ mL) اضافه شد و رسوب بسیار نرم سفید رنگی حاصل شد. رسوب به دست آمده بعد از صاف شدن، با آب مقطر گرم با حجم زیاد شستشو داده شد و در نهایت در آون در دمای ۵۰ °C به مدت ۲۴ h خشک گردید [۲۳۷].

بازده: ۹۵٪

نقطه ذوب = 242-243 °C (dec)

FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2107 (-N<sub>3</sub>).

Anal. Calc. (C<sub>42</sub>H<sub>63</sub>N<sub>21</sub>O<sub>28</sub>): C 38.51, H 4.85, N 22.45. Found: C 38.46, H 4.81, N 22.59%.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz):

δ (ppm) = 5.92 (d, J = 6.8 Hz, 7H, OH<sub>2</sub>), 5.77 (d, J = 1.6 Hz, 7H, OH<sub>3</sub>), 4.91 (d, J = 3.2 Hz, 7H, H<sub>1</sub>), 3.79-3.71 (m, 14H, H<sub>6</sub>, H<sub>3</sub>), 3.63-3.56 (m, 14H, H<sub>6'</sub>, H<sub>5</sub>), 3.40-3.32 (m, 14H, H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz):

δ (ppm) = 102.49 (C<sub>1</sub>), 83.64 (C<sub>4</sub>), 73.04 (C<sub>2</sub>), 72.44 (C<sub>3</sub>), 70.77 (C<sub>5</sub>), 51.77 (C<sub>6</sub>).

۳-۳-۴-۴ سنتز سیکلودکسترین کلیک (هپتاکیس(۶-برومو متیل-1H-(۳,۲,۱)-تری-

آزول-۱-ایل)-۶-دآکسی)-β-سیکلودکسترین) (CD.Click)

در یک بالن ۱۰۰ mL مجهز به همزن مغناطیسی، به محلول سیکلودکسترین آزید (۱ g، ۰/۷۶ mmol)، سولفات مس (۰/۰۵ g، ۰/۲ mmol) و آسکوربیک اسید (۰/۱۲ g، ۰/۶۸ mmol) در حلال دی‌متیل-فرمامید (۳۰ mL)، پروپارژیل بروماید (۲ mL، ۲۶/۳۹ mmol) قطره قطره در دمای اتاق اضافه شد.

محلول واکنش به مدت ۴۸ h در دمای °C ۵۰ حرارت داده شد. بعد از اتمام واکنش، حجم حلال واکنش با تبخیر در خلأ کاهش داده شد. سپس مخلوط واکنش به استون (۳۰۰ mL) منتقل گردید. رسوب قهوه‌ای تیره رنگ حاصل صاف و با متانول و استون گرم چند بار شسته شد. رسوب حاصل در محلول هیدروکسید آمونیوم (۵۰ mL، ۲۵٪) به مدت ۱۵ min در دمای اتاق هم‌زده شد تا نمک مس احتمالی از رسوب خارج شود. رسوب قهوه‌ای صاف شد؛ با آب مقطر و استون شسته، و در آون خلأ در دمای °C ۸۰ به مدت ۲۴ h خشک گردید.

بازده: ۹۲٪

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 1634 (C=N) and 3100 (=C-H).

**XRD:** Broad signal at 2θ = 10-35 °

**Anal. Calc. (C<sub>63</sub>H<sub>84</sub>Br<sub>7</sub>N<sub>21</sub>O<sub>28</sub>):** C 35.31, H 3.95, N 13.73. Found: C 35.08, H 4.01, N 13.69%.

**۵-۳-۴-۳ سننتز نانوکامپوزیت سیکلودکسترین-تری‌آزول-دی‌اکسید تیتانیوم (CD.COM)**

در یک بالن ۵۰ mL مجهز به همزن مغناطیسی و مبرد، ترکیب سیکلودکسترین کلید (g ۱)، mmol (۰/۴۶) در حلال دی‌متیل سولفوکساید (۳۰ mL) در دمای °C ۹۵ در مدت ۲ h حل شد. نمونه سنتزی TiO<sub>2</sub>/AS (g ۰/۳۴) به محلول واکنش اضافه شد و واکنش به مدت ۲۴ h در دمای °C ۸۰ حرارت داده شد. بعد از خنک شدن محیط واکنش، مخلوط واکنش به آب مقطر (۲۰۰ mL) اضافه شده و رسوب قهوه‌ای کم‌رنگ حاصل صاف شد؛ با آب مقطر شسته شده و در آون به مدت ۲۴ h در دمای °C ۹۰ خشک گردید.

بازده: ۹۷٪

(اندازه‌گیری شده با آنالیز ICP-OES) مقدار تیتانیوم: ۱۵/۹ wt%

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3394, 2919, 1641, 1431, 1367, 1155, 1047, 944, 667, 589.

**XRD:** Broad signal at 2θ = 10-35 °, and 25.3° [101], 37.9° [004], 48.1° [200], 53.92° [105], 55.1° [211], 62.8° [204], 68.8° [116], 70.89° [220], 75.38° [215].

### ۳-۵ تعیین نقطه بار صفر سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت

نقطه بار صفر (pH<sub>PZC</sub>) سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت به روش افزودن جامد تخمین زده شد. برای انجام این روش، به ۷ ارلن مایر محلول سدیم کلرید (۳۰ mL، ۰/۰۱ M) اضافه شد. pH اولیه (pH<sub>0</sub>) این محلول‌ها با محلول‌های سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید در محدوده ۲ تا ۱۰ به کمک دستگاه pH متر تنظیم گردید. سپس مقدار وزنی ۱۰ mg از سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت به ارلن مایرها اضافه شد. سر ارلن مایرها بسته شده و به مدت ۲۴ h با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه بر روی شیکر قرار گرفت تا تعادل الکتریکی میان بار سطح جاذب و محلول ایجاد گردد. در نهایت، تعلیق سانتریفوژ شد و pH نهایی محلول (pH<sub>f</sub>) اندازه‌گیری گردید. منحنی تغییرات pH ( $\Delta$ pH) بر حسب pH<sub>0</sub> رسم شد، که نقطه برخورد با محور افق نشان دهنده pH<sub>PZC</sub> می‌باشد (۲-۱-۱) [۱۸۹]. نتایج حاصل از این آزمایش نشان داد که سیکلودکسترتین نانوکامپوزیت دارای pH<sub>PZC</sub> = ۵/۲ می‌باشد.

### ۳-۶ مطالعات جذب یون‌ها از محلول‌های آبی

میزان درصد جذب و ظرفیت جذب نانوکامپوزیت‌ها برای حذف یون‌های فلزی (روی، کادمیم، سرب و جیوه) و یون فلوراید با روش ناپیوسته تعیین شد. محلول استاندارد یون‌ها با غلظت ۱۰۰۰ mg L<sup>-1</sup> تهیه شد و غلظت‌های مورد نیاز دیگر با رقیق کردن این محلول استاندارد تهیه گردید. آزمایش‌های جذب در ارلن مایرهای ۱۰۰ mL که حاوی مقدار مشخصی از جاذب در حجم معینی از محلول حاوی یون با غلظت مشخص و pH معین بودند، در زمان‌ها و دماهای مشخصی بر روی شیکر با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه انجام شدند. بعد از انجام فرآیند جذب به‌وسیله جاذب، جاذب از طریق صاف کردن با کاغذ صافی و یا سانتریفوژ جدا شد و از محلول جدا شده برای اندازه‌گیری جذب به‌وسیله دستگاه جذب اتمی (برای یون‌های فلزی) و دستگاه طیف سنج مرئی- ماوراء بنفش DR (برای یون فلوراید) استفاده شد. از داده‌های به‌دست آمده برای انجام محاسبات درصد جذب و ظرفیت جذب جاذب‌ها به کمک روابط زیر استفاده گردید:



$$R(\%) = \left[ \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right] \times 100 \quad (22)$$

$$Q = \left[ \frac{C_0 - C_e}{M} \right] \times V \quad (23)$$

R (%): درصد جذب یون به وسیله ی جاذب

Q (mg g<sup>-1</sup>): ظرفیت جذب جاذب برای حذف یون

C<sub>0</sub> (mg L<sup>-1</sup>): غلظت اولیه یون در محلول قبل از جذب

C<sub>e</sub> (mg L<sup>-1</sup>): غلظت نهایی یون در محلول بعد از جذب

V (L): حجم محلول حاوی یون

M (g): مقدار جاذب

در کلیه بررسی های جذب، pH محلول ها با محلول های سدیم هیدروکسید و هیدروکلریدریک اسید با محدوده غلظت ۱-۰/۱ مولار تنظیم شد و pH محلول ها با دستگاه pH متر اندازه گیری شد.

### ۳-۶-۱ جذب یون های فلزی روی، کادمیم و سرب به وسیله ی سلولز نانوکامپوزیت

محلول استاندارد یون های روی، کادمیم و سرب (۱۰۰۰ mg L<sup>-1</sup>) از حل کردن نمک های نیترات Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (۱/۶ g)، Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (۲/۷۴۵ g) و Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (۴/۵۵ g) در ۱ L آب مقطر تهیه شدند. غلظت های ۸۰-۲۰ mg L<sup>-1</sup> از رقیق کردن محلول استاندارد این یون ها تهیه شدند. آزمایش های جذب با افزایش ۱۰ mg از سلولز نانوکامپوزیت در ۲۰ mL محلول یون های فلزی با غلظت ۲۰ mg L<sup>-1</sup> در pH خنثی در مدت زمان ۶۰ min در دمای ۲۵ °C انجام شدند. بعد از اتمام فرآیند جذب، جاذب صاف شد و غلظت یون فلزی باقیمانده در محلول به وسیله ی دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری گردید. تأثیر فاکتورهای مختلف از جمله pH، زمان تماس، مقدار جاذب، دما و غلظت اولیه یون های فلزی بر روی ظرفیت جذب سلولز نانوکامپوزیت برای حذف یون های روی، کادمیم و سرب از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج در بخش ۲-۱ آورده شده است.

### ۳-۶-۲ جذب یون جیوه به وسیله سلولز نانوکامپوزیت

محللول آبی یون جیوه در غلظت‌های  $120-20 \text{ mg L}^{-1}$  از محللول استاندارد  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  نمک نترات جیوه  $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$  ( $1/62 \text{ g}$ ) تهیه شدند. مقدار وزنی  $10 \text{ mg}$  از سلولز نانوکامپوزیت به ارلن مایرهای حاوی  $20 \text{ mL}$  محللول یون فلزی اضافه شد و بر روی شیکر با سرعت  $300$  دور بر دقیقه در دمای اتاق به مدت  $45 \text{ min}$  در  $\text{pH}$  خنثی قرار گرفت تا فرآیند جذب به حالت تعادل برسد. سپس جاذب از طریق سانتریفوژ جدا شد و غلظت یون جیوه در محللول جدا شده به وسیله دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی اندازه‌گیری گردید. تأثیر فاکتورهای مختلف از جمله  $\text{pH}$ ، زمان تماس، مقدار جاذب، دما و غلظت اولیه یون فلزی بر روی ظرفیت جذب نانوکامپوزیت برای حذف یون جیوه از محللول آبی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج در بخش ۲-۲ آورده شده است.

### ۳-۶-۳ جذب یون‌های فلزی روی، کادمیم و سرب به وسیله سیکلودکستین نانوکامپوزیت

آزمایش‌های جذب با افزایش  $10 \text{ mg}$  از سیکلودکستین نانوکامپوزیت در  $30 \text{ mL}$  محللول یون فلزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$  در  $\text{pH}$  خنثی در مدت زمان  $60 \text{ min}$  در دمای  $25^\circ \text{C}$  انجام شد. فرآیند جذب همان‌طور که در قسمت‌های قبلی گفته شد مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در بخش ۲-۱ آورده شده است.

### ۳-۶-۴ جذب یون فلوراید به وسیله سیکلودکستین نانوکامپوزیت

محللول استاندارد فلوراید ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) از حل کردن سدیم فلوراید بدون آب ( $2/21 \text{ g}$ ) در آب مقطر ( $1 \text{ L}$ ) تهیه شد و غلظت‌های  $10-2 \text{ mg L}^{-1}$  از رقیق کردن این محللول استاندارد تهیه گردید. آزمایش‌های جذب با افزایش  $5 \text{ mg}$  سیکلودکستین نانوکامپوزیت به  $30 \text{ mL}$  محللول فلوراید با غلظت  $1 \text{ mg L}^{-1}$  در ارلن مایرهای  $100 \text{ mL}$  بر روی شیکر با سرعت چرخش  $350$  دور بر دقیقه در دمای اتاق در مدت زمان  $40 \text{ min}$  در  $\text{pH} = 5$  انجام شد. بعد از کامل شدن فرآیند جذب، جاذب سانتریفوژ شد و محللول جدا شده به وسیله دستگاه طیف سنج مرئی-ماوراء بنفش DR مورد ارزیابی قرار گرفت تا غلظت

باقیمانده یون فلوراید در محلول اندازه‌گیری شود. در روش DR از کمپلکس قرمز رنگ-SPADNS (SPADNS: Trisodium 2-parasulfophenylazo-1,8-dihydroxy-3,6-naphthalene )  $ZrOCl_2$  (disulfonate) به عنوان معرف برای اندازه‌گیری یون فلوراید استفاده می‌شود. در سل مربوط به دستگاه DR حجم ۱۰ mL آب مقطر اضافه شده و سپس ۲ mL معرف  $SPADNS-ZrOCl_2$  به آن اضافه شد و سل در دستگاه قرار داده شد و با فشار دادن کلید صفر، میزان جذب مربوط به SPADNS صفر گردید. در مرحله بعد به سل دیگر، حجم ۱۰ mL از محلول حاوی یون فلوراید اضافه شده و سپس ۲ mL معرف  $SPADNS-ZrOCl_2$  به محتویات سل اضافه گردید. بعد از چرخاندن محتویات سل به مدت ۱ min، سل وارد دستگاه شده و غلظت مربوط به یون فلوراید در طول موج ۵۷۰ nm قرائت گردید. نتایج در بخش ۲-۲ گزارش شده است.

### ۳-۶-۵ بررسی اثر یون رقیب در جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت

برای بررسی تأثیر یون‌های رقیب بر میزان درصد جذب هر یک از یون‌های مورد نظر به‌وسیله‌ی سلولز نانوکامپوزیت، از محلول‌های حاوی هر سه یون روی، کادمیم و سرب استفاده شد. فرآیند جذب تحت شرایط بهینه انجام شد و نتایج حاصل از آن در بخش ۲-۱-۸ گزارش شده است.

### ۳-۶-۷ بررسی اثر یون رقیب در جذب یون‌های فلزی به‌وسیله‌ی سیکلودکسترین

#### نانوکامپوزیت

میزان انتخاب‌گری سیکلودکسترین نانوکامپوزیت و اثر کاتیون‌های رقیب بر روی جذب یون‌های فلزی از طریق اندازه‌گیری میزان درصد جذب هر یک از یون‌ها در محلول حاوی هر سه یون روی، کادمیم و سرب انجام شد. در محلول حاوی هر سه یون، غلظت اولیه هر یک از یون‌ها  $20 \text{ mg L}^{-1}$  می‌باشد. فرآیند جذب در pH خنثی، مدت زمان ۶۰ min و دمای محیط به‌وسیله‌ی دوز بهینه جاذب (۱۰ mg) انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در بخش ۲-۱-۱۵ ارائه شده است.

### ۳-۶-۸ بررسی اثر آنیون‌های رقیب در جذب یون فلوراید

تأثیر آنیون‌های رقیب کلراید ( $\text{Cl}^-$ )، نیترات ( $\text{NO}_3^-$ )، سولفات ( $\text{SO}_4^{2-}$ )، کربنات ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) و فسفات ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) با غلظت‌های  $10 \text{ mg L}^{-1}$  روی جذب یون فلوراید ( $4 \text{ mg L}^{-1}$ ) به‌وسیله‌ی سیکلودکستین نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. واکنش جذب تحت شرایط pH اسیدی، دمای  $25^\circ\text{C}$  و مدت زمان  $40 \text{ min}$  به‌وسیله‌ی  $10 \text{ mg}$  جاذب انجام شد و نتایج در بخش ۲-۹-۲ ارائه شده است.

### ۳-۶-۹ بررسی کارآیی جذب-واجذب سلولز نانوکامپوزیت برای یون‌های فلزی

بازیافت سلولز نانوکامپوزیت در طی سه مرحله جذب، واجذب و استفاده مجدد انجام شد. فرآیند جذب شامل حذف یون‌های فلزی روی، کادمیم و سرب از محلول یون فلزی به‌وسیله‌ی مقدار وزنی  $50 \text{ mg}$  از جاذب در غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$  از محلول یون فلزی با حجم  $20 \text{ mL}$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  در مدت  $60 \text{ min}$  در pH خنثی با سرعت چرخش  $350$  دور بر دقیقه انجام شد. فرآیند واجذب یون‌های فلزی از سطح سلولز نانوکامپوزیت به کمک عوامل واجذب کننده:  $30 \text{ mL}$  محلول هیدروکلریدریک اسید رقیق با غلظت  $0.05 \text{ M}$  و  $30 \text{ mL}$  محلول اتیلن‌دی‌آمین‌تترااستیک اسید با غلظت  $0.05 \text{ M}$  در مدت  $60 \text{ min}$  در دمای اتاق انجام شد. سلولز نانوکامپوزیت بازیافت شده در مراحل جذب مجدد یون‌های فلزی تحت شرایط بهینه مورد استفاده مجدد قرار گرفت. نتایج حاصل از فرآیند جذب-واجذب در بخش ۲-۹-۱ نشان داده شده است.

### ۳-۶-۱۰ بررسی کارآیی جذب-واجذب سلولز نانوکامپوزیت برای یون جیوه

بازیافت جاذب شامل مراحل جذب، واجذب و استفاده مجدد می‌باشد. در مرحله جذب، مقدار  $50 \text{ mg}$  از جاذب در  $20 \text{ mL}$  از محلول یون جیوه با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$  در pH خنثی به مدت  $45 \text{ min}$  در دمای اتاق با سرعت چرخش  $300$  دور بر دقیقه قرار داده شد. بعد از کامل شدن فرآیند جذب، جاذب با سانتریفوژ جدا شده، با آب مقطر شستشو داده شد و در نهایت خشک گردید. در مرحله واجذب، جاذب حاوی یون جیوه در  $20 \text{ mL}$  از محلول آبی هیدروکلریدریک اسید ( $0.05 \text{ M}$ ) به مدت  $1 \text{ h}$  در دمای

اتاق با سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. بعد از کامل شدن فرآیند واجذب، جاذب سانتریفوژ شد، با آب مقطر شستشو داده شد، در آون خشک گردید و در مراحل بعد مورد استفاده مجدد قرار گرفت. بعد از هر بار استفاده مجدد، میزان درصد جذب یون جیوه به وسیله جاذب از اندازه گیری میزان غلظت یون جیوه باقیمانده در محلول به کمک دستگاه AAS به دست می آید. نتایج حاصل از فرآیند جذب- واجذب در بخش ۲-۲-۵ گزارش شده است.

### ۳-۶-۱۱ بررسی کارآیی جذب- واجذب سیکلودکستترین نانوکامپوزیت برای یون های فلزی

فرآیند جذب- واجذب سیکلودکستترین نانوکامپوزیت برای یون های فلزی، مطابق بخش ۳-۶-۹ انجام شد. CD.COM بازیافت شده حداقل ۵ بار برای جذب مجدد یون های فلزی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از فرآیند جذب- واجذب در بخش ۲-۱-۱۶ آورده شده است.

### ۳-۶-۱۲ بررسی کارآیی جذب- واجذب سیکلودکستترین نانوکامپوزیت برای یون فلوراید

در فرآیند جذب یون فلوراید، بازیافت سیکلودکستترین نانوکامپوزیت به وسیله محلول NaOH انجام شد. در مرحله جذب، مقدار وزنی ۰/۰۵ g از نانوجاذب در ۳۰ mL محلول حاوی یون فلوراید با غلظت  $4 \text{ mg L}^{-1}$  در مدت زمان ۴۰ min در  $\text{pH} = 5$  استفاده شد. در مرحله واجذب، از ۳۰ mL محلول NaOH (غلظت ۰/۱-۰/۰۵ مولار) در محدوده  $\text{pH} = 8-10$  برای واجذب یون فلوراید از سطح نانوجاذب استفاده شد و CD.COM بازیافت شده برای جذب فلوراید مورد استفاده مجدد قرار گرفت. بازیافت نانوجاذب در  $\text{pH} = 10$ ، با بالاترین درصد واجذب (۸۵٪) انجام شد و نتایج در بخش ۲-۲-۱۰ ارائه شده است.

### ۳-۷ بررسی اثر ضد باکتریایی<sup>۱</sup>

خصوصیات ضد باکتریایی برون بدنی<sup>۲</sup> مواد سنتزی (سلولز نانوکامپوزیت، سیکلودکسترین کلیک و سیکلودکسترین نانوکامپوزیت) در مقابل باکتری‌های گرم مثبت<sup>۳</sup> (استافیلوکوکوس اورئوس<sup>۴</sup> و باسیلوس سوبتیلیس<sup>۵</sup>) و گرم منفی<sup>۶</sup> (شرشیاکلی<sup>۷</sup> و سودوموناس آئروژینوزا<sup>۸</sup>) با استفاده از تکنیک انتشار قرص کربی-بائر<sup>۹</sup> انجام شد. ابتدا باکتری‌های مورد نظر در محیط کشت مولر-هینتون<sup>۱۰</sup> در دمای ۳۷ °C به مدت ۲۴ h قرار داده شدند تا رشد کنند و کلونی تشکیل دهند. سپس قرص‌های ۱۳ mm ترکیبات مورد نظر که از تحت فشار قرار دادن (۱۰ مگاپاسکال) نمونه‌ها به وزن ۰/۱ گرم به دست آمده روی محیط آگاری که باکتری‌ها روی آن رشد کرده قرار داده می‌شوند و اجازه داده می‌شود در دمای ۳۷ °C به مدت ۲۴ h در محیط انکوباتور قرار بگیرند. منطقه بازداري به عنوان معیاری برای مشخص کردن فعالیت ضد باکتریایی محسوب می‌شود. فعالیت ضد باکتریایی مواد سنتزی با آنتی‌بیوتیک‌های معروف نظیر جنتامایسین<sup>۱۱</sup> با غلظت ۳۰ µg به ازای هر قرص و کلرامفنیکل<sup>۱۲</sup> با غلظت ۳۰ µg به ازای هر قرص مقایسه شد. فعالیت ضد باکتریایی از طریق اندازه‌گیری قطر منطقه بازداري بر حسب میلی‌متر بر روی صفحه آگار بعد از تکرار سه مرتبه‌ای هر آزمون گزارش شد. نتایج ضد باکتریایی سلولز نانوکامپوزیت در بخش ۲-۳ و سیکلودکسترین کلیک و سیکلودکسترین نانوکامپوزیت در بخش ۲-۳ گزارش شده است.

<sup>1</sup> Antibacterial effect

<sup>2</sup> In vitro

<sup>3</sup> Gram positive bacteria

<sup>4</sup> Staphylococcus aureus (S. aureus)

<sup>5</sup> Bacillus subtilis (B. subtilis)

<sup>6</sup> Gram negative bacteria

<sup>7</sup> Escherichia coli (E. coli)

<sup>8</sup> Pseudomonas aeruginosa (P. aeruginosa)

<sup>9</sup> Kirby-Bauer disk diffusion method

<sup>10</sup> Mueller-Hinton

<sup>11</sup> Gentamicin

<sup>12</sup> Chloramphenicol

### ۳-۸ بررسی اثر سمیت<sup>۱</sup>

اثر سمیت نمونه‌های سنتزی (سلولز نانوکامپوزیت و سیکلودکستین نانوکامپوزیت) بر روی سلول‌های نرمال فیبروبلاست<sup>۲</sup> و سلول‌های سرطانی *Hela* (دهانه رحم)، *MCF-7* (سینه) و *Saos* (استخوان) به روش استاندارد MTT [۳-(۵،۴-دی‌متیل تiazول-۲-ایل)-(۵،۲-دی‌فنیل تترازولیوم برومید)] به صورت برون‌تنی مورد بررسی قرار گرفت. در آزمون MTT ابتدا تعداد مناسبی سلول (ترجیحاً ۵۰۰۰ سلول) را در هر یک از چاهک‌های پلیت‌های ۹۶ خانه کشت داده، اجازه داده شد تا سلول‌ها به کف پلیت چسبیده و به حالت پایدار خود درآیند. سلول‌های سرطانی و سلول‌های سالم فیبروبلاست در محیط کشت DMEM<sup>۳</sup> همراه با ۱۰٪ سرم جنین گاوی<sup>۴</sup> FBS و ۱٪ آنتی بیوتیک (۱۰۰ μg/mL پنی‌سیلین<sup>۵</sup>، ۱۰۰ μg/mL استرپتومایسین<sup>۶</sup>) در فلاسک کشت داده شدند و سپس در انکوباتور CO<sub>2</sub> در دمای ۳۷ °C قرار گرفتند. سپس چاهک‌های کنترل و تست انتخاب شده و به چاهک‌های تست غلظت‌های مختلف از نمونه‌های سنتزی اضافه شدند و در دمای ۳۷ °C به مدت ۲۴-۷۲ h در انکوباتور قرار داده شدند. برای تعیین سمیت، ۵۰ mL از محلول MTT (۵ mg/L در PBS) به همه محیط کشت‌ها اضافه شد و به مدت ۴ h در دمای ۳۷ °C در انکوباتور قرار داده شدند، سپس کریستال‌های فورمازان بنفش حاصل از کاهش حلقه تترازولیوم MTT در حلال DMSO حل شده و دانسیته نوری<sup>۷</sup> (OD) در طول موج ۵۷۰ نانومتر به وسیله‌ی دستگاه الیزاریدر اندازه‌گیری شدند. همه داده‌های مربوط به فعالیت سمیت سلولی با سه بار تکرار برای هر نمونه، به صورت میانگین ± انحراف معیار بیان گردید. نتایج بررسی اثر سمیت سلولز نانوکامپوزیت در بخش ۲-۴ و سیکلودکستین نانوکامپوزیت در بخش ۲-۴ آورده شده است.

<sup>1</sup> Cytotoxicity effect

<sup>2</sup> Fibroblast (Fib)

<sup>3</sup> Dulbecco's modified eagle's medium

<sup>4</sup> Fetal bovine serum

<sup>5</sup> Penicillin

<sup>6</sup> Streptomycin

<sup>7</sup> Optical density





منابع

## References:

- [1] N. Anbusagar, K. Palanikumar, A. Ponshanmugakumar, (2018) Preparation and properties of nanopolymer advanced composites: A review, *Polymer-based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, Elsevier, 27-73.
- [2] S. Mobasser, A.A. Firoozi, (2016) Review of nanotechnology applications in science and engineering, *J. Civil Eng. Urban.*, 6, 84-93.
- [3] K. Sellers, C. Mackay, L.L. Bergeson, S.R. Clough, M. Hoyt, J. Chen, K. Henry, J. Hamblen, (2008) *Nanotechnology and the Environment*, Crc Press.
- [4] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, (2006) *Nanocomposite science and technology*, John Wiley & Sons.
- [5] A.M. Youssef, S.M. El-Sayed, (2018) Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook, *Carbohydr. Polym.*, 193, 19-27.
- [6] F. Topuz, T. Uyar, (2017) Cyclodextrin-functionalized mesostructured silica nanoparticles for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Colloid Interface Sci.*, 497, 233-241.
- [7] Y. Xiong, C. Wang, H. Wang, Q. Yao, B. Fan, Y. Chen, Q. Sun, C. Jin, X. Xu, (2017) A 3D titanate aerogel with cellulose as the adsorption-aggregator for highly efficient water purification, *J. Mater. Chem. A*, 5, 5813-5819.
- [8] A. Razzaz, S. Ghorban, L. Hosayni, M. Irani, M. Aliabadi, (2016) Chitosan nanofibers functionalized by TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the removal of heavy metal ions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 58, 333-343.
- [9] M.R. Hartono, A. Kushmaro, R.S. Marks, X. Chen, (2016) Calcium-alginate/carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> composite beads for removal of bisphenol A, *Wat. Sci. Tech.*, 74, 1585-1593.
- [10] S.A. Oleyaei, H. Almasi, B. Ghanbarzadeh, A.A. Moayedi, (2016) Synergistic reinforcing effect of TiO<sub>2</sub> and montmorillonite on potato starch nanocomposite films: Thermal, mechanical and barrier properties, *Carbohydr. Polym.*, 152, 253-262.
- [11] D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, (2005) Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3358-3393.
- [12] M.K.N. Pääkkö, *Cellulose Nanofibrils as a Functional Material* Aalto University publication series, Doctoral Dissertations, (2013) 1-144.
- [13] J. Ma, X. Li, Y. Bao, (2015) Advances in cellulose-based superabsorbent hydrogels, *RSC Adv.*, 5, 59745-59757.

- [14] D. Ciolacu, F. Ciolacu, V.I. Popa, (2011) Amorphous cellulose-structure and characterization, *Cellulose Chem. Technol.*, 45, 13-21.
- [15] R.R.A.Y. Kharismi, H.S. Sutriyo, H. Suryadi, Preparation and Characterization of Microcrystalline Cellulose Produced from Betung Bamboo (*Dendrocalamus asper*) through Acid Hydrolysis, *J. Young Pharm.*, 10 (2018) S79.
- [16] J. Nsor-Atindana, M. Chen, H.D. Goff, F. Zhong, H.R. Sharif, Y. Li, (2017) Functionality and nutritional aspects of microcrystalline cellulose in food, *Carbohydr. Polym.*, 172, 159-174.
- [17] G. Thoorens, F. Krier, E. Rozet, B. Carlin, B. Evrard, (2015) Understanding the impact of microcrystalline cellulose physicochemical properties on tableability, *Int. J. Pharm.*, 490, 47-54.
- [18] D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, A. Dorris, (2011) Nanocelluloses: a new family of nature-based materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 5438-5466.
- [19] J. Szejtli, (1998) Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry, *Chem. Rev.*, 98, 1743-1754.
- [20] E.M. Del Valle, (2004) Cyclodextrins and their uses: a review, *Process Biochem.*, 39, 1033-1046.
- [21] T. Irie, K. Uekama, (1997) Pharmaceutical applications of cyclodextrins. III. Toxicological issues and safety evaluation, *J. Pharm. Sci.*, 86, 147-162.
- [22] D. Landy, I. Mallard, A. Ponchel, E. Monflier, S. Fourmentin, (2012) Remediation technologies using cyclodextrins: an overview, *Environ. Chem. Lett.*, 10, 225-237.
- [23] J. Tang, W. Tang, Modification of Cyclodextrin, in: W. Tang, S.C. Ng, D. Sun, *Modified Cyclodextrins for Chiral Separation*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 1-25.
- [24] A.R. Khan, P. Forgo, K.J. Stine, V.T. D'Souza, (1998) Methods for Selective Modifications of Cyclodextrins, *Chem. Rev.*, 98, 1977-1996.
- [25] A.R. Hedges, (1998) Industrial Applications of Cyclodextrins, *Chem. Rev.*, 98, 2035-2044.
- [26] Y. Li, L. Cao, L. Li, C. Yang, (2015) In situ growing directional spindle TiO<sub>2</sub> nanocrystals on cellulose fibers for enhanced Pb<sup>2+</sup> adsorption from water, *J. Hazard. Mater.*, 289, 140-148.
- [27] K. Martina, F. Baricco, G. Berlier, M. Caporaso, G. Cravotto, (2014) Efficient green

protocols for preparation of highly functionalized  $\beta$ -cyclodextrin-grafted silica, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2, 2595-2603.

[28] X. Sun, L. Yang, Q. Li, J. Zhao, X. Li, X. Wang, H. Liu, (2014) Amino-functionalized magnetic cellulose nanocomposite as adsorbent for removal of Cr(VI): Synthesis and adsorption studies, *Chem. Eng. J.*, 241, 175-183.

[29] M. Shahadat, T.T. Teng, M. Rafatullah, M. Arshad, (2015) Titanium-based nanocomposite materials: a review of recent advances and perspectives, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 126, 121-137.

[30] X. Chen, S.S. Mao, (2007) Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.*, 107, 2891-2959.

[31] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardson, J.V. Smith, (1987) Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3639-3646.

[32] A. Kubacka, M. Fernández-García, M.L. Cerrada, M. Fernández-García, Titanium Dioxide–Polymer Nanocomposites with Advanced Properties, in: N. Cioffi, M. Rai (Eds.) Nano-Antimicrobials: Progress and Prospects, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012, 119-149.

[33] M. Chen, W. Ding, J. Wang, G. Diao, (2013) Removal of Azo Dyes from Water by Combined Techniques of Adsorption, Desorption, and Electrolysis Based on a Supramolecular Sorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 2403-2411.

[34] Y. Zhou, S. Fu, L. Zhang, H. Zhan, M.V. Levit, (2014) Use of carboxylated cellulose nanofibrils-filled magnetic chitosan hydrogel beads as adsorbents for Pb (II), *Carbohydr. Polym.*, 101, 75-82.

[35] X. Zhang, F. Wu, N. Deng, (2011) Efficient photodegradation of dyes using light-induced self assembly  $\text{TiO}_2/\beta$ -cyclodextrin hybrid nanoparticles under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.*, 185, 117-123.

[36] J. Zeng, S. Liu, J. Cai, L. Zhang, (2010)  $\text{TiO}_2$  Immobilized in Cellulose Matrix for Photocatalytic Degradation of Phenol under Weak UV Light Irradiation, *J. Phys. Chem. C*, 114, 7806-7811.

[37] M. Sabzi, S.M. Mirabedini, J. Zohuriaan-Mehr, M. Atai, (2009) Surface modification of  $\text{TiO}_2$  nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating, *Prog. Org. Coat.*, 65, 222-228.

- [38] C. Wang, H. Mao, C. Wang, S. Fu, (2011) Dispersibility and hydrophobicity analysis of titanium dioxide nanoparticles grafted with silane coupling agent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 11930-11934.
- [39] S.P. Pujari, L. Scheres, A.T.M. Marcelis, H. Zuilhof, (2014) Covalent surface modification of oxide surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 6322-6356.
- [40] J. Zhao, M. Milanova, M.M.C.G. Warmoeskerken, V. Dutschka, (2012) Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with silane coupling agents, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 413, 273-279.
- [41] O.H. Lin, H.M. Akil, Z. Mohd Ishak, (2011) Surface-activated nanosilica treated with silane coupling agents/polypropylene composites: Mechanical, morphological, and thermal studies, *Polym. Composites*, 32, 1568-1583.
- [42] J.h. Liu, Z.w. Zhan, M. Yu, S.m. Li, Q. Wang, J. Zhang, M. Wang, (2012) Adsorption of glycidoxypropyl-trimethoxy-silane on  $\alpha$  and  $\beta$  phases of titanium alloy Ti-6.5 Al-1Mo-1V-2Zr, *Surf. Interface Anal.*, 44, 863-869.
- [43] M. Ghaemy, S. Qasemi, K. Ghassemi, M. Bazzar, (2013) Nanostructured composites of poly (triazole-amide-imide)s and reactive titanium oxide by epoxide functionalization: thermal, mechanical, photophysical and metal ions adsorption properties, *J. Polym. Res.*, 20, 278-293.
- [44] B. Gao, X. Li, T. Chen, L. Fang, (2014) Preparation of Molybdate Anion Surface-Imprinted Material for Selective Removal of Molybdate Anion from Water Medium, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 4469-4479.
- [45] W. Ni, S. Wu, Q. Ren, (2012) Preparation and characterization of silanized TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their application in toner, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 13157-13163.
- [46] M.S. Singh, S. Chowdhury, S. Koley, (2016) Advances of azide-alkyne cycloaddition-click chemistry over the recent decade, *Tetrahedron*, 72, 5257-5283.
- [47] H.C. Kolb, M. Finn, K.B. Sharpless, (2001) Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2004-2021.
- [48] N.V. Sokolova, V.G. Nenajdenko, (2013) Recent advances in the Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition: focus on functionally substituted azides and alkynes, *RSC Adv.*, 3, 16212-16242.
- [49] V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K.B. Sharpless, (2002) A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes, *Angew. Chem.*, 114, 2708-2711.

- [50] C.W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, (2002) Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides, *J. Org. Chem.*, 67, 3057-3064.
- [51] R. Huisgen, (1963) 1,3-dipolar cycloadditions. Past and future, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2, 565-598.
- [52] L. Liang, D. Astruc, (2011) The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) “click” reaction and its applications. An overview, *Coord. Chem. Rev.*, 255, 2933-2945.
- [53] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V.V. Rostovtsev, L. Noodleman, K.B. Sharpless, V.V. Fokin, (2005) Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 210-216.
- [54] V.O. Rodionov, V.V. Fokin, M. Finn, (2005) Mechanism of the Ligand-Free CuI-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Reaction, *Angew. Chem.*, 117, 2250-2255.
- [55] A. Kamal, S.M.A. Hussaini, S. Faazil, Y. Poornachandra, G. Narender Reddy, C.G. Kumar, V.S. Rajput, C. Rani, R. Sharma, I.A. Khan, N. Jagadeesh Babu, (2013) Anti-tubercular agents. Part 8: Synthesis, antibacterial and antitubercular activity of 5-nitrofurans based 1,2,3-triazoles, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 23, 6842-6846.
- [56] M.R.E.S. Aly, H.A. Saad, M.A.M. Mohamed, (2015) Click reaction based synthesis, antimicrobial, and cytotoxic activities of new 1,2,3-triazoles, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 25, 2824-2830.
- [57] P. Yadav, K. Lal, A. Kumar, S.K. Guru, S. Jaglan, S. Bhushan, (2017) Green synthesis and anticancer potential of chalcone linked-1,2,3-triazoles, *Eur. J. Med. Chem.*, 126, 944-953.
- [58] W.A. El-Sayed, E.M. Flefel, E.M. Morsy, (2012) Anticancer and antimicrobial activities of some synthesized pyrazole and triazole derivatives, *Der Pharma Chemica*, 4, 23-32.
- [59] X. Qin, J. Zhou, A. Huang, J. Guan, Q. Zhang, Z. Huang, H. Hu, Y. Zhang, M. Yang, J. Wu, Y. Qin, Z. Feng, (2016) A green technology for the synthesis of cellulose succinate for efficient adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions, *RSC Adv.*, 6, 26817-26825.
- [60] K. Jomova, M. Valko, (2011) Advances in metal-induced oxidative stress and human disease, *Toxicology*, 283, 65-87.
- [61] WHO: World Health Organization; Guidelines for drinking water quality: [http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf), 4th edition,

(2011).

[62] Y. Gong, Y. Liu, Z. Xiong, D. Zhao, (2014) Immobilization of Mercury by Carboxymethyl Cellulose Stabilized Iron Sulfide Nanoparticles: Reaction Mechanisms and Effects of Stabilizer and Water Chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 3986-3994.

[63] S. Tong, Y.E.v. Schirnding, T. Prapamontol, (2000) Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions, *Bulletin of the World Health Organization*, 78, 10-68.

[64] W.H. Hallenbeck, (1984) Human health effects of exposure to cadmium, *Experientia*, 40, 136-142.

[65] J. Nriagu, (2007) Zinc toxicity in humans, School of Public Health, School of Public Health, University of Michigan, 1-7.

[66] S. Jagtap, M.K. Yenkie, N. Labhsetwar, S. Rayalu, (2012) Fluoride in drinking water and defluoridation of water, *Chem. Rev.*, 112, 2454-2466.

[67] S.M. Prabhu, N. Viswanathan, S. Meenakshi, (2014) Defluoridation of water using chitosan assisted ethylenediamine functionalized synthetic polymeric blends, *Int. J. Biol. Macromol.*, 70, 621-627.

[68] A. Rafique, M.A. Awan, A. Wasti, I.A. Qazi, M. Arshad, (2012) Removal of fluoride from drinking water using modified immobilized activated alumina, *Journal of chemistry*, 2013, 1-7.

[69] S. Gunatilake, (2015) Methods of removing heavy metals from industrial wastewater, *JMESS*, 1, 12-18.

[70] R. Piddennavar, P. Krishnappa, (2013) Review on defluoridation techniques of water, *Int. J. Eng. Sci.* 2, 86-94.

[71] A. Bonilla-Petriciolet, D.I. Mendoza-Castillo, H.E. Reynel-Ávila, Adsorption processes for water treatment and purification, Springer, 2017.

[72] G.C. Bratt, (1966) Effect of pH on Ion Adsorption, *American Water Works Association*, 58, 264-266.

[73] A. Alinejad-Mir, A.A. Amooey, S. Ghasemi, (2018) Adsorption of direct yellow 12 from aqueous solutions by an iron oxide-gelatin nanoadsorbent; kinetic, isotherm and mechanism analysis, *J. Clean. Prod.*, 170, 570-580.

[74] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, (2017) Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *Journal of Chemistry*, 2017, 1-11.

[75] L. Largitte, R. Pasquier, (2016) A review of the kinetics adsorption models and their

application to the adsorption of lead by an activated carbon, *Chem. Eng. Res. Des.*, 109, 495-504.

[76] Y. Liu, H. Xu, (2007) Equilibrium, thermodynamics and mechanisms of Ni<sup>2+</sup> biosorption by aerobic granules, *Biochem. Eng. J.*, 35, 174-182.

[77] J.W. Costerton, P.S. Stewart, E.P. Greenberg, (1999) Bacterial biofilms: a common cause of persistent infections, *Science*, 284, 1318-1322.

[78] S. Ma, S. Zhan, Y. Jia, Q. Zhou, (2015) Superior Antibacterial Activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanosheets under Solar Light, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 21875-21883.

[79] A. Kubacka, M.S. Diez, D. Rojo, R. Bargiela, S. Ciordia, I. Zapico, J.P. Albar, C. Barbas, V.A.P. Martins dos Santos, M. Fernández-García, M. Ferrer, (2014) Understanding the antimicrobial mechanism of TiO<sub>2</sub>-based nanocomposite films in a pathogenic bacterium, *Sci. Rep.*, 4, 4134-4143.

[80] S.J. Lam, E.H.H. Wong, C. Boyer, G.G. Qiao, (2018) Antimicrobial polymeric nanoparticles, *Prog. Polym. Sci.*, 76, 40-64.

[81] G. Fu, P.S. Vary, C.T. Lin, (2005) Anatase TiO<sub>2</sub> nanocomposites for antimicrobial coatings, *J. Phys. Chem. B*, 109, 8889-8898.

[82] A.M. Allahverdiyev, E.S. Abamor, M. Bagirova, M. Rafailovich, (2011) Antimicrobial effects of TiO<sub>2</sub> and Ag<sub>2</sub>O nanoparticles against drug-resistant bacteria and leishmania parasites, *Future Microbiol.*, 6, 933-940.

[83] M.R.E.S. Aly, H.A. Saad, M.A.M. Mohamed, (2015) Click reaction based synthesis, antimicrobial, and cytotoxic activities of new 1, 2, 3-triazoles, *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, 25, 2824-2830.

[84] E.P. Kilsdonk, P.G. Yancey, G.W. Stoudt, F.W. Bangerter, W.J. Johnson, M.C. Phillips, G.H. Rothblat, (1995) Cellular cholesterol efflux mediated by cyclodextrins, *J. Biol. Chem.*, 270, 17250-17256.

[85] J. Jadoun, R. Bar, (1993) Microbial transformations in a cyclodextrin medium. Part 4. Enzyme vs microbial oxidation of cholesterol, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 40, 477-482.

[86] N. Greenberg-Ofrath, Y. Terespolosky, I. Kahane, R. Bar, (1993) Cyclodextrins as carriers of cholesterol and fatty acids in cultivation of mycoplasmas, *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 547-551.

[87] M. Donova, V. Nikolayeva, D. Dovbnya, S. Gulevskaya, N. Suzina, (2007) Methyl-β-cyclodextrin alters growth, activity and cell envelope features of sterol-transforming



mycobacteria, *Microbiology*, 153, 1981-1992.

[88] H.M. Zhang, Z. Li, K. Uematsu, T. Kobayashi, K. Horikoshi, (2008) Antibacterial activity of cyclodextrins against Bacillus strains, *Arch. Microbiol.*, 190, 605-609.

[89] J. Li, Y. Liu, Z. Jiang, K. Ma, X. Ren, T.S. Huang, (2014) Antimicrobial cellulose modified with nanotitania and cyclic N-halamine, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 13058-13064.

[90] A. Abdolmaleki, S. Mallakpour, M. Mahmoudian, M.R. Sabzalian, (2017) A new polyamide adjusted triazinyl- $\beta$ -cyclodextrin side group embedded magnetic nanoparticles for bacterial capture, *Chem. Eng. J.*, 309, 321-329.

[91] B.A. Teicher, *Anticancer drug development guide: preclinical screening, clinical trials, and approval*, Springer Science & Business Media, 2013.

[92] L.A. Doyle, W. Yang, L.V. Abruzzo, T. Krogmann, Y. Gao, A.K. Rishi, D.D. Ross, (1998) A multidrug resistance transporter from human MCF-7 breast cancer cells, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 95, 15665-15670.

[93] V. Prachayasittikul, R. Pingaew, N. Anuwongcharoen, A. Worachartcheewan, C. Nantasenamat, S. Prachayasittikul, S. Ruchirawat, V. Prachayasittikul, (2015) Discovery of novel 1,2,3-triazole derivatives as anticancer agents using QSAR and in silico structural modification, *Springer Plus*, 4, 571.

[94] B.S. Holla, K.N. Poojary, B.S. Rao, M. Shivananda, (2002) New bis-aminomercaptotriazoles and bis-triazolothiadiazoles as possible anticancer agents, *Eur. J. Med. Chem.*, 37, 511-517.

[95] J. Zhang, L. Li, Y. Li, C. Yang, (2017) Microwave-assisted synthesis of hierarchical mesoporous nano-TiO<sub>2</sub>/cellulose composites for rapid adsorption of Pb<sup>2+</sup>, *Chem. Eng. J.*, 313, 1132-1141.

[96] A.Z.M. Badruddoza, Z.B.Z. Shawon, W.J.D. Tay, K. Hidajat, M.S. Uddin, (2013) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater, *Carbohydr. Polym.*, 91, 322-332.

[97] I. Saha, S. Kanrar, K. Gupta, B. Show, D. Nandi, K. Biswas, B. Manna, D. Chatterjee, U.C. Ghosh, (2016) Tuned synthesis and characterizational insight into  $\beta$ -cyclodextrin amended hydrous iron-zirconium hybrid oxide: a promising scavenger of fluoride in aqueous solution, *RSC Adv.*, 6, 93842-93854.

[98] S.M. Li, Y.Y. Dong, M.G. Ma, L.H. Fu, R.C. Sun, F. Xu, (2013) Hydrothermal synthesis, characterization, and bactericidal activities of hybrid from cellulose and TiO<sub>2</sub>,

*Carbohydr. Polym.*, 96, 15-20.

[99] S. Khan, M. Ul-Islam, W.A. Khattak, M.W. Ullah, J.K. Park, (2015) Bacterial cellulose-titanium dioxide nanocomposites: nanostructural characteristics, antibacterial mechanism, and biocompatibility, *Cellulose*, 22, 565-579.

[100] J. Tang, S. Zhang, Y. Lin, J. Zhou, L. Pang, X. Nie, B. Zhou, W. Tang, (2015) Engineering Cyclodextrin Clicked Chiral Stationary Phase for High-Efficiency Enantiomer Separation, *Sci. Rep.*, 5, 11523-11535.

[101] Z. Fallah, H. Nasr Isfahani, M. Tajbakhsh, H. Tashakkorian, A. Amouei, (2018) TiO<sub>2</sub>-grafted cellulose via click reaction: an efficient heavy metal ions bioadsorbent from aqueous solutions, *Cellulose*, 25, 639-660.

[102] K. Rahn, M. Diamantoglou, D. Klemm, H. Berghmans, T. Heinze, (1996) Homogeneous synthesis of cellulose p-toluenesulfonates in N,N-dimethylacetamide/LiCl solvent system, *Die Angew. Makromol. Chem. Appl. Macromol. Chem. Phys.*, 238, 143-163.

[103] M. Granström, J. Kavakka, A. King, J. Majoinen, V. Mäkelä, J. Helaja, S. Hietala, T. Virtanen, S.L. Maunu, D.S. Argyropoulos, I. Kilpeläinen, (2008) Tosylation and acylation of cellulose in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride, *Cellulose*, 15, 481-488.

[104] G. Li, L. Li, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, (2005) High purity anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals: near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 8659-8666.

[105] G. Xue, (1987) Chemical Reactions of an Epoxy-Functional Silane in Aqueous Solution, *Die Angew. Makromol. Chem.*, 151, 85-93.

[106] J. Hao, S. Xu, N. Xu, D. Li, R.J. Linhardt, Z. Zhang, (2017) Impact of degree of oxidation on the physicochemical properties of microcrystalline cellulose, *Carbohydr. Polym.*, 155, 483-490.

[107] C. Liu, H. Baumann, (2005) New 6-butylamino-6-deoxycellulose and 6-deoxy-6-pyridiniumcellulose derivatives with highest regioselectivity and completeness of reaction, *Carbohydr. Res.*, 340, 2229-2235.

[108] H. Sadeghifar, I. Filpponen, S.P. Clarke, D.F. Brougham, D.S. Argyropoulos, (2011) Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface, *J. Mater. Sci.*, 46, 7344-7355.

[109] J. Gu, Y.L. Hsieh, (2015) Surface and structure characteristics, self-assembling, and solvent compatibility of holocellulose nanofibrils, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7,

4192-4201.

- [110] M.C. Li, Q. Wu, K. Song, S.Y. Lee, Q. Yan, Y. Wu, (2015) Cellulose nanoparticles: structure morphology rheology relationship, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 3(5), 821-832.
- [111] P.H. Elchinger, P.A. Faugeras, C. Zerrouki, D. Montplaisir, F. Brouillette, R. Zerrouki, (2012) Tosylcellulose synthesis in aqueous medium, *Green Chem.*, 14, 3126-3131.
- [112] B.S. Shirke, P.V. Korake, P.P. Hankare, S.R. Bamane, K.M. Garadkar, (2011) Synthesis and characterization of pure anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 22, 821-824.
- [113] L. Karimi, M. Mirjalili, M.E. Yazdanshenas, A. Nazari, (2010) Effect of Nano TiO<sub>2</sub> on Self-cleaning Property of Cross-linking Cotton Fabric with Succinic Acid Under UV Irradiation, *Photochem. Photobiol.* 86, 1030-1037.
- [114] A.W. Morawski, E. Kusiak-Nejman, J. Przepiórski, R. Kordala, J. Pernak, (2013) Cellulose-TiO<sub>2</sub> nanocomposite with enhanced UV-Vis light absorption, *Cellulose*, 20, 1293-1300.
- [115] A.D. French, M. Santiago Cintrón, (2013) Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index, *Cellulose*, 20, 583-588.
- [116] P. Scherrer, (1918) Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 2, 98-100.
- [117] S. Liu, D. Tao, H. Bai, X. Liu, (2012) Cellulose-nanowhisker-templated synthesis of titanium dioxide/cellulose nanomaterials with promising photocatalytic abilities, *J. Appl. Polym. Sci.*, 126, 282-290.
- [118] T. Heinze, K. Rahn, M. Jaspers, H. Berghmans, (1996) Thermal studies on homogeneously synthesized cellulose p-toluenesulfonates, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 1891-1900.
- [119] H. Ahmadizadegan, (2017) Gas Permeation, Thermal, Mechanical and Biodegradability properties of Novel Bionanocomposite Polyimide/Cellulose/TiO<sub>2</sub> Membrane, *J. Colloid Interface Sci.*, 491, 390-400.
- [120] C. Miao, W.Y. Hamad, (2013) Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review, *Cellulose*, 20, 2221-2262.
- [121] Y. Jiang, B. Liu, J. Xu, K. Pan, H. Hou, J. Hu, J. Yang, (2018) Cross-linked chitosan/ $\beta$ -cyclodextrin composite for selective removal of methyl orange: Adsorption performance and mechanism, *Carbohydr. Polym.*, 182, 106-114.

- [122] S. Mallardo, V. De Vito, M. Malinconico, M.G. Volpe, G. Santagata, M.L. Di Lorenzo, (2016) Poly(butylene succinate)-based composites containing  $\beta$ -cyclodextrin/d-limonene inclusion complex, *Eur. Polym. J.*, 79, 82-96.
- [123] M. Parsamanesh, A.D. Tehrani, Y. Mansourpanah, (2017) Supramolecular hydrogel based on cyclodextrin modified GO as a potent natural organic matter absorbent, *Eur. Polym. J.*, 92, 126-136.
- [124] Y. Toomari, H. Namazi, E.A. Akbar, (2015) Synthesis of the dendritic type  $\beta$ -cyclodextrin on primary face via click reaction applicable as drug nanocarrier, *Carbohydr. Polym.*, 132, 205-213.
- [125] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak, (2004) IR-analysis of H-bonded H<sub>2</sub>O on the pure TiO<sub>2</sub> surface, *J. Mol. Struct.*, 700, 175-181.
- [126] A. Badruddoza, K. Hidajat, M. Uddin, (2010) Synthesis and characterization of  $\beta$ -cyclodextrin-conjugated magnetic nanoparticles and their uses as solid-phase artificial chaperones in refolding of carbonic anhydrase bovine, *J. Colloid Interface Sci.*, 346, 337-346.
- [127] S. Pazokifard, S. Mirabedini, M. Esfandeh, M. Mohseni, Z. Ranjbar, (2012) Silane grafting of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: dispersibility and photoactivity in aqueous solutions, *Surf. Interface Anal.*, 44, 41-47.
- [128] Z.Q. Yu, S.L. You, H. Baier, (2012) Effect of organosilane coupling agents on microstructure and properties of nanosilica/epoxy composites, *Polym. Compos.*, 33, 1516-1524.
- [129] M. Raoov, S. Mohamad, M.R. Abas, (2014) Synthesis and characterization of  $\beta$ -cyclodextrin functionalized ionic liquid polymer as a macroporous material for the removal of phenols and As (V), *Int. J. Mol. Sci.*, 15, 100-119.
- [130] C. Aggelidou, T.A. Theodossiou, A.R. Gonçalves, M. Lampropoulou, K. Yannakopoulou, (2014) A versatile  $\delta$ -aminolevulinic acid (ALA)-cyclodextrin bimodal conjugate-prodrug for PDT applications with the help of intracellular chemistry, *Beilstein J. Org. Chem.*, 10, 2414-2420.
- [131] N. Mourtzis, K. Eliadou, C. Aggelidou, V. Sophianopoulou, I.M. Mavridis, K. Yannakopoulou, (2007) Per(6-guanidino-6-deoxy)cyclodextrins: synthesis, characterisation and binding behaviour toward selected small molecules and DNA, *Org. Biomol. Chem.*, 5, 125-131.
- [132] H.T. Le, H.M. Jeon, C.W. Lim, T.W. Kim, (2014) Synthesis, Cytotoxicity, and

- Phase-Solubility Study of Cyclodextrin Click Clusters, *J. Pharm. Sci.*, 103, 3183-3189.
- [133] M.H. Mohamed, L.D. Wilson, J.V. Headley, (2011) Design and characterization of novel  $\beta$ -cyclodextrin based copolymer materials, *Carbohydr. Res.*, 346, 219-229.
- [134] L. Chen, L.F. Zhang, C.B. Ching, S.C. Ng, (2002) Synthesis and chromatographic properties of a novel chiral stationary phase derived from heptakis (6-azido-6-deoxy-2, 3-di-O-phenylcarbamoylated)- $\beta$ -cyclodextrin immobilized onto amino-functionalized silica gel via multiple urea linkages, *J. Chromatogr. A*, 950, 65-74.
- [135] P.R. Ashton, R. Königer, J.F. Stoddart, D. Alker, V.D. Harding, (1996) Amino acid derivatives of  $\beta$ -cyclodextrin, *J. Org. Chem.*, 61, 903-908.
- [136] H. Sha, Y. Wu, Y. Fan, P. Fang, (2017) The synthesis of Fe-Al hydroxides coated with EDTA-Cross-linked  $\beta$ -Cyclodextrin and adsorption mechanism for As (III), *J. Mol. Liq.*, 242, 520-530.
- [137] D.H. Yu, X. Yu, C. Wang, X.C. Liu, Y. Xing, (2012) Synthesis of natural cellulose-templated TiO<sub>2</sub>/Ag nanosponge composites and photocatalytic properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 2781-2787.
- [138] Z. Li, S. Cong, Y. Xu, (2014) Brookite vs anatase TiO<sub>2</sub> in the photocatalytic activity for organic degradation in water, *ACS Catal.*, 4, 3273-3280.
- [139] A.R. Dalod, L. Henriksen, T. Grande, M.A. Einarsrud, (2017) Functionalized TiO<sub>2</sub> nanoparticles by single-step hydrothermal synthesis: the role of the silane coupling agents, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 8, 304–312.
- [140] L. Karimi, M. Mirjalili, M.E. Yazdanshenas, A. Nazari, (2010) Effect of nano TiO<sub>2</sub> on self-cleaning property of cross-linking cotton fabric with succinic acid under UV irradiation, *J. Photochem. Photobiol.*, 86, 1030-1037.
- [141] B. Shirke, P. Korake, P. Hankare, S. Bamane, K. Garadkar, (2011) Synthesis and characterization of pure anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 22, 821-824.
- [142] H. Hayashi, K. Torii, (2002) Hydrothermal synthesis of titania photocatalyst under subcritical and supercritical water conditions, *J. Mater. Chem.*, 12, 3671-3676.
- [143] F. Giordano, C. Novak, J.R. Moyano, (2001) Thermal analysis of cyclodextrins and their inclusion compounds, *Thermochim. Acta*, 380, 123-151.
- [144] I. Langmuir, (1916) The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221-2295 .
- [145] H. Wang, Y.g. Liu, G.m. Zeng, X.j. Hu, X. Hu, T.t. Li, H.y. Li, Y.q. Wang, L.h.

- Jiang, (2014) Grafting of  $\beta$ -cyclodextrin to magnetic graphene oxide via ethylenediamine and application for Cr(VI) removal, *Carbohydr. Polym.*, 113, 166-173.
- [146] H.M.F. Freundlich, (1906) Uber die adsorption in losungen, *Z. Phys. Chem.*, 57A, 385-470.
- [147] E.S. Abdel-Halim, S.S. Al-Deyab, (2011) Removal of heavy metals from their aqueous solutions through adsorption onto natural polymers, *Carbohydr. Polym.*, 84, 454-458.
- [148] M.J. Temkin, V. Pyzhev, (1940) "Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts", *Acta Physicochim. URSS*, 12, 217-222.
- [149] A. Masoumi, K. Hemmati, M. Ghaemy, (2016) Low-cost nanoparticles sorbent from modified rice husk and a copolymer for efficient removal of Pb(II) and crystal violet from water, *Chemosphere*, 146, 253-262.
- [150] S. Tahir, N. Rauf, (2006) Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere*, 63, 1842-1848.
- [151] Y.S. Ho, (2004) Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59, 171-177.
- [152] Y.S. Ho, (2006) Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater. B*, 136, 681-689.
- [153] T.S. Anirudhan, S.R. Rejeena, (2011) Thorium(IV) Removal and Recovery from Aqueous Solutions using Tannin-Modified Poly(glycidylmethacrylate)-Grafted Zirconium oxide Densified Cellulose, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 13288-13298.
- [154] W.J. Weber, J.C. Morris, (1963) Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *J. Sanit. Eng. Div.*, 89(2), 31-60.
- [155] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, (2009) Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, *Chem. Eng. J.*, 150, 366-373.
- [156] Y. Zou, X. Wang, Y. Ai, Y. Liu, Y. Ji, H. Wang, T. Hayat, A. Alsaedi, W. Hu, X. Wang, (2016)  $\beta$ -Cyclodextrin modified graphitic carbon nitride for the removal of pollutants from aqueous solution: experimental and theoretical calculation study, *J. Mater. Chem. A*, 4, 14170-14179.
- [157] M. Mansour Lakouraj, R.S. Norouziyan, S. Balo, (2015) Preparation and Cationic Dye Adsorption of Novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Supermagnetic/Thiacalix[4]arene Tetrasulfonate Self-Doped/Polyaniline Nanocomposite: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Study, *J.*

*Chem. Eng. Data*, 60, 2262-2272.

[158] C.A. Eligwe, N.B. Okolue, C.O. Nwambu, C.I.A. Nwoko, (1999) Adsorption Thermodynamics and Kinetics of Mercury (II), Cadmium (II) and Lead (II) on Lignite, *Chem. Eng. Technol.*, 22, 45-49.

[159] M.T. Sikder, Y. Mihara, M.S. Islam, T. Saito, S. Tanaka, M. Kurasaki, (2014) Preparation and characterization of chitosan–carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin entrapped nanozero-valent iron composite for Cu (II) and Cr (IV) removal from wastewater, *Chem. Eng. J.*, 236, 378-387.

[160] J. Liu, T.H. Xie, C. Deng, K.F. Du, N. Zhang, J.J. Yu, Y.L. Zou, Y.K. Zhang, (2014) Welan gum-modified cellulose bead as an effective adsorbent of heavy metal ions ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$ ) in aqueous solution, *Sep. Sci. Technol.*, 49, 1096-1103.

[161] L.V.A. Gurgel, L.F. Gil, (2009) Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine, *Water Res.*, 43, 4479-4488.

[162] M.L. Rahman, S.M. Sarkar, M.M. Yusoff, M.H. Abdullah, (2016) Efficient removal of transition metal ions using poly(amidoxime) ligand from polymer grafted kenaf cellulose, *RSC Adv.*, 6, 745-757.

[163] A. Kardam, K.R. Raj, S. Srivastava, M.M. Srivastava, (2013) Nanocellulose fibers for biosorption of cadmium, nickel, and lead ions from aqueous solution, *Clean Techn. Environ. Policy*, 16, 385-393.

[164] Y. Zhou, X. Hu, M. Zhang, X. Zhuo, J. Niu, (2013) Preparation and characterization of modified cellulose for adsorption of Cd(II), Hg(II), and acid fuchsin from aqueous solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 876-884.

[165] X. Yu, S. Tong, M. Ge, L. Wu, J. Zuo, C. Cao, W. Song, (2013) Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals, *J. Environ. Sci.*, 25, 933-943.

[166] Y. Zhou, S. Fu, L. Zhang, H. Zhan, M.V. Levit, (2014) Use of carboxylated cellulose nanofibrils-filled magnetic chitosan hydrogel beads as adsorbents for Pb(II), *Carbohydr. Polym.*, 101, 75-82.

[167] Y. Su, J. Liu, Q. Yue, Q. Li, B. Gao, (2015) Adsorption of lead and nickel ions by semi-interpenetrating network hydrogel based on wheat straw cellulose: kinetics, equilibrium, and thermodynamics, *Soft Mater.*, 13, 225-236.

[168] K. Jia, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, P. Jiang, C. Hong, B. Pan, Q. Zhang, (2008)

Adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  from waters by amorphous titanium phosphate, *J. Colloid Interface Sci.*, 318, 160-166.

[169] Q. Peng, J. Guo, Q. Zhang, J. Xiang, B. Liu, A. Zhou, R. Liu, Y. Tian, (2014) Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in two-dimensional titanium carbide, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 4113-4116.

[170] Y. Li, L. Cao, L. Li, C. Yang, (2015) In situ growing directional spindle  $TiO_2$  nanocrystals on cellulose fibers for enhanced  $Pb^{2+}$  adsorption from water, *J. Hazard. Mater.*, 289, 140-148.

[171] L. Leleyter, C. Rousseau, L. Biree, F. Baraud, (2012) Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments, *J. Geochem. Explor.*, 116, 51-59 .

[172] W. Gan, L. Gao, X. Zhan, J. Li, (2016) Preparation of thiol-functionalized magnetic sawdust composites as an adsorbent to remove heavy metal ions, *RSC Adv.*, 6, 37600-37609.

[173] W. Maatar, S. Boufi, (2015) Poly(methacrylic acid-co-maleic acid) grafted nanofibrillated cellulose as a reusable novel heavy metal ions adsorbent, *Carbohydr. Polym.*, 126, 199-207.

[174] M. d'Halluin, J. Rull-Barrull, G. Bretel, C. Labrugère, E. Le Grogneec, F.X. Felpin, (2017) Chemically modified cellulose filter paper for heavy metal remediation in water , *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5, 1965-1973.

[175] P. Tan, Y. Hu, (2017) Improved synthesis of graphene/ $\beta$ -cyclodextrin composite for highly efficient dye adsorption and removal, *J. Mol. Liq.*, 242, 181-189.

[176] F. Zhao, E. Repo, D. Yin, Y. Meng, S. Jafari, M. Sillanpää, (2015) EDTA-cross-linked  $\beta$ -cyclodextrin: an environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 10570-10580.

[177] G. Duan, Q. Zhong, L. Bi, L. Yang, T. Liu, X. Shi, W. Wu, (2017) The Poly (acrylonitrile-co-acrylic acid)-graft- $\beta$ -cyclodextrin Hydrogel for Thorium (IV) Adsorption, *Polymers*, 9, 201-215.

[178] E. Afshar, H. Mohammadi-Manesh, H. Dashti Khavidaki, (2017) Removal of Hg (I) and Hg (II) Ions from Aqueous Solutions, Using  $TiO_2$  Nanoparticles, *Pollution*, 3, 505-516.

[179] I. M, S. MS, G.S. SS, R. Sayee Kannan, (2014) Polymer-Grafted a Nano- $TiO_2$  as



an Adsorbent for the Removal of Lead (II) and Mercury (II) Ions from Aqueous Solutions: Kinetic and Equilibrium Studies, *J. Environ. Anal. Chem.*, 1(1), 1-9.

[180] M. Monier, I. Kenawy, M. Hashem, (2014) Synthesis and characterization of selective thiourea modified Hg (II) ion-imprinted cellulosic cotton fibers, *Carbohydr. Polym.*, 106, 49-59.

[181] M. Li, Z. Liu, L. Wang, T.D. James, H.N. Xiao, (2017) W.H. Zhu, A glutamic acid-modified cellulose fibrous composite used for the adsorption of heavy metal ions from single and binary solutions, *Mater. Chem. Front.*, 1, 2317-2323.

[182] R. Mahalakshmi, L. Ravikumar, K. Rathina, (2017) A study on the removal of mercury (ii) ions from aqueous solution by chemically modified cellulose green adsorbent: Kinetic and equilibrium studies, *RASAYAN J. Chem.*, 10, 286-297.

[183] Z. Abbasi, M. Aghababaei, (2014) Adsorptive Removal of Mercury by Using New Nano Adsorption, *Univers. J. Eng. Sci.*, 2, 124-129.

[184] R.R. Gonte, K. Balasubramanian, J.D. Mumbreakar, (2013) Porous and cross-linked cellulose beads for toxic metal ion removal: Hg (II) ions, *J. Polymers*, 2013, 1. DOI: 10.1155/2013/309136

[185] M. Lamanna, L. Leiton, I.N. Vega, B.L. Rivas, N. D'Accorso, (2017) New copolymers with triazole pendant groups: synthesis, characterization and their application to remove heavy metals, *Adv. Mater. Sci.*, 2(2), 1-6.

[186] L. Zhang, H. Bai, L. Liu, D.D. Sun, (2018) Dimension induced intrinsic physio-electrical effects of nanostructured TiO<sub>2</sub> on its antibacterial properties, *Chem. Eng. J.*, 334, 1309-1315.

[187] M. Massaro, V. Cina, M. Labbozzetta, G. Lazzara, P.L. Meo, P. Poma, S. Riela, R. Noto, (2016) Chemical and pharmaceutical evaluation of the relationship between triazole linkers and pore size on cyclodextrin-calixarene nanosponges used as carriers for natural drugs, *RSC Adv.*, 6, 50858-50866.

[188] M. Jaouadi, S. Hbaieb, H. Guedidi, L. Reinert, N. Amdouni, L. Duclaux, (2017) Preparation and characterization of carbons from  $\beta$ -cyclodextrin dehydration and from olive pomace activation and their application for boron adsorption, *J. Saudi Chem. Soc.*, 21, 822-829.

[189] M. Kosmulski, (2009) pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach, *J. Colloid Interface Sci.*, 337, 439-448.

[190] M. Kosmulski, (2002) The significance of the difference in the point of zero charge

between rutile and anatase, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 99, 255-264.

[191] Rahmi, Lelifajri, Julinawati, Shabrina, (2017) Preparation of chitosan composite film reinforced with cellulose isolated from oil palm empty fruit bunch and application in cadmium ions removal from aqueous solutions, *Carbohydr. Polym.*, 170, 226-233.

[192] X. Zhang, Y. Wang, S. Yang, (2014) Simultaneous removal of Co (II) and 1-naphthol by core-shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@cyclodextrin magnetic nanoparticles, *Carbohydr. Polym.*, 114, 521-529.

[193] Y. Wu, H. Qi, C. Shi, R. Ma, S. Liu, Z. Huang, (2017) Preparation and adsorption behaviors of sodium alginate-based adsorbent-immobilized β-cyclodextrin and graphene oxide, *RSC Adv.*, 7, 31549-31557.

[194] P. Zong, D. Cao, S. Wang, C. He, Y. Zhao, (2017) Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CD magnetic nanocomposite via low temperature plasma technique with high enrichment of Ni(II) from aqueous solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 70, 134-140.

[195] N.N. Nassar, (2010) Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents, *J. Hazard. Mater.*, 184, 538-546.

[196] Z. Huang, Q. Wu, S. Liu, T. Liu, B. Zhang, (2013) A novel biodegradable β-cyclodextrin-based hydrogel for the removal of heavy metal ions, *Carbohydr. Polym.*, 97, 496-501.

[197] K.E. Engates, H.J. Shipley, (2011) Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Ni to titanium dioxide nanoparticles: effect of particle size, solid concentration, and exhaustion, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 18, 386-395.

[198] S. Debnath, U.C. Ghosh, (2011) Equilibrium modeling of single and binary adsorption of Cd(II) and Cu(II) onto agglomerated nano structured titanium (IV) oxide, *Desalination*, 273, 330-342.

[199] J. He, Y. Li, C. Wang, K. Zhang, D. Lin, L. Kong, J. Liu, (2017) Rapid adsorption of Pb, Cu and Cd from aqueous solutions by β-cyclodextrin polymers, *Appl. Surf. Sci.*, 426, 29-39.

[200] A.Z.M. Badruddoza, Z.B.Z. Shawon, D.W.J. Tay, K. Hidajat, M.S. Uddin, (2013) Endocrine disrupters and toxic metal ions removal by carboxymethyl-β-cyclodextrin polymer grafted onto magnetic nanoadsorbents, *J. Chem. Eng.*, 27, 69-73.

[201] A. Abdolmaleki, S. Mallakpour, S. Borandeh, (2015) Efficient heavy metal ion removal by triazinyl-β-cyclodextrin functionalized iron nanoparticles, *RSC Adv.*, 5, 90602-90608.

- [202] R. Mirzajani, N. Pourreza, S.S.A. Najjar, (2014)  $\beta$ -Cyclodextrin-based polyurethane ( $\beta$ -CDPU) polymers as solid media for adsorption and determination of Pb(II) ions in dust and water samples, *Res. Chem. Intermed.*, 40, 2667-2679.
- [203] F. Li, X. Sun, H. Zhang, B. Li, F. Gan, (2007) Pyromellitic dianhydride-modified  $\beta$ -cyclodextrin microspheres for Pb(II) and Cd(II) adsorption, *J. Appl. Polym. Sci.*, 105, 3418-3425.
- [204] F.P. Wang, G.F. Li, Q.Q. Zhou, C.X. Yang, Q.Z. Wang, (2016) Removal of metal ions from aqueous solution with  $\beta$ -cyclodextrin-based hydrogels, *Mater. Express*, 6, 394-402.
- [205] L. Ducoroy, M. Bacquet, B. Martel, M. Morcellet, (2008) Removal of heavy metals from aqueous media by cation exchange nonwoven PET coated with  $\beta$ -cyclodextrin-polycarboxylic moieties, *React. Funct. Polym.*, 68, 594-600.
- [206] I. Nurulla, (2013) Synthesis of Crosslinked Polymer Containing  $\beta$ -Cyclodextrin and Its Adsorption for Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Studied by AAS, *Spectrosc. Spect. Anal.*, 33, 2219-2222.
- [207] Z. Mokadem, S. Mekki, S. Saïdi-Besbes, G. Agusti, A. Elaissari, A. Derdour, (2017) Triazole containing magnetic core-silica shell nanoparticles for Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> removal, *Arab. J. Chem.*, 10, 1039-1051.
- [208] S. Yuan, J. Zhang, Z. Yang, S. Tang, B. Liang, S.O. Pehkonen, (2017) Click functionalization of poly (glycidyl methacrylate) microspheres with triazole-4-carboxylic acid for the effective adsorption of Pb(II) ions, *New J. Chem.*, 41, 6475-6488.
- [209] D. Huang, Z. Tang, Z. Peng, C. Lai, G. Zeng, C. Zhang, P. Xu, M. Cheng, J. Wan, R. Wang, (2017) Fabrication of water-compatible molecularly imprinted polymer based on  $\beta$ -cyclodextrin modified magnetic chitosan and its application for selective removal of bisphenol A from aqueous solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 77, 113-121.
- [210] J. Chen, Y. Pu, Z. Wang, J. Han, Y. Zhong, K. Liu, (2017) Synthesis of a novel nanosilica-supported poly  $\beta$ -cyclodextrin sorbent and its properties for the removal of dyes from aqueous solution, *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.11.048
- [211] C.S. Zhu, L.P. Wang, W.b. Chen, (2009) Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: peanut hull, *J. Hazard. Mater.*, 168, 739-746.
- [212] C.W. Cheung, J.F. Porter, G. McKay, (2000) Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 75, 963-970.

- [213] S. Periyasamy, V. Gopalakannan, N. Viswanathan, (2017) Fabrication of magnetic particles imprinted cellulose based biocomposites for chromium(VI) removal, *Carbohydr. Polym.*, 174, 352-359.
- [214] X. Huang, Y. Liu, S. Liu, X. Tan, Y. Ding, G. Zeng, Y. Zhou, M. Zhang, S. Wang, B. Zheng, (2016) Effective removal of Cr(VI) using  $\beta$ -cyclodextrin–chitosan modified biochars with adsorption/reduction bifunctional roles, *RSC Adv.*, 6, 94-104.
- [215] M. Esmat, A.A. Farghali, M.H. Khedr, I.M. El-Sherbiny, (2017) Alginate-based nanocomposites for efficient removal of heavy metal ions, *Int. J. Biol. Macromol.*, 102, 272-283.
- [216] F. Qin, B. Wen, X.Q. Shan, Y.N. Xie, T. Liu, S.Z. Zhang, S.U. Khan, (2006) Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat, *Environ. Pollut.*, 144, 669-680.
- [217] Y. Marcus, (1991) Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15 K, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 2995-2999.
- [218] V. Chrastný, M. Komárek, E. Jrovcová, J. Štichová, (2008) A critical evaluation of the 0.05 M EDTA extraction of Pb from forest soils, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 88, 385-396.
- [219] I. Saha, A. Ghosh, D. Nandi, K. Gupta, D. Chatterjee, U.C. Ghosh, (2015)  $\beta$ -Cyclodextrin modified hydrous zirconium oxide: synthesis, characterization and defluoridation performance from aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 263, 220-230.
- [220] C.S. Sundaram, N. Viswanathan, S. Meenakshi, (2009) Defluoridation of water using magnesia/chitosan composite, *J. Hazard. Mater.*, 163, 618-624.
- [221] K. Babaeivani, A.P. Khodadoust, (2013) Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: effect of pH, ionic strength, and co-existing ions, *J. Colloid Interface Sci.*, 394, 419-427.
- [222] S. Suriyaraj, T. Vijayaraghavan, P. Biji, R. Selvakumar, (2014) Adsorption of fluoride from aqueous solution using different phases of microbially synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2, 444-454.
- [223] S. Liang, Y. Xue, B. Gao, K. Yang, (2017) Removal of fluoride from aqueous solution by TiO<sub>2</sub>-based composites, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 74, 205-210.
- [224] S.M. Prabhu, S. Meenakshi, (2014) Enriched fluoride sorption using chitosan supported mixed metal oxides beads: Synthesis, characterization and mechanism, *J. Water Process Eng.*, 2, 96-104.

- [225] K. Pandi, N. Viswanathan, (2015) Synthesis and applications of eco-magnetic nano-hydroxyapatite chitosan composite for enhanced fluoride sorption, *Carbohydr. Polym.*, 134, 732-739.
- [226] B. Ekka, R.S. Dhaka, R.K. Patel, P. Dash, (2017) Fluoride removal in waters using ionic liquid-functionalized alumina as a novel adsorbent, *J. Clean. Prod.*, 151, 303-318.
- [227] T. San-Xiang, T. Shao-Zao, C. Jing-Xing, L. Ying-Liang, Y. Ding-Sheng, (2009) Preparation and properties of antibacterial TiO<sub>2</sub>@C/Ag core-shell composite, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10, 045002.
- [228] F. Celik, Y. Unver, B. Barut, A. Ozel, K. Sancak, (2018) Synthesis, Characterization and Biological Activities of New Symmetric Bis-1, 2, 3-Triazoles With Click Chemistry, *Med. Chem.*, 14, 230-241.
- [229] X.L. Wang, K. Wan, C.H. Zhou, (2010) Synthesis of novel sulfanilamide-derived 1,2,3-triazoles and their evaluation for antibacterial and antifungal activities, *Eur. J. Med. Chem.*, 45, 4631-4639.
- [230] (a) D.B.G. Williams, M. Lawton, (2010) Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants, *J. Org. Chem.*, 75, 8351-8354. (b) W.L. Armarego, C.L.L. Chai, (2013) Purification of laboratory chemicals, Butterworth-Heinemann, 6th edition, 131.
- [231] G. Li, L. Li, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, (2005) High Purity Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals: Near Room-Temperature Synthesis, Grain Growth Kinetics, and Surface Hydration Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 8659-8666.
- [232] J. Lin, J.A. Siddiqui, R.M. Ottenbrite, (2001) Surface modification of inorganic oxide particles with silane coupling agent and organic dyes, *Polym. Adv. Technol.*, 12, 285-292.
- [233] D. Ishii, Y. Kanazawa, D. Tatsumi, T. Matsumoto, (2007) Effect of solvent exchange on the pore structure and dissolution behavior of cellulose, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 3976-3984.
- [234] P.H. Elchinger, D. Montplaisir, R. Zerrouki, (2012) Starch-cellulose crosslinking-Towards a new material, *Carbohydr. Polym.*, 87, 1886-1890.
- [235] F. Pierre-Antoine, B. Francois, Z. Rachida, (2012) Crosslinked cellulose developed by CuAAC, a route to new materials, *Carbohydr. Res.*, 356, 247-251.
- [236] J. Zhao, M. Milanova, M.M.C.G. Warmoeskerken, V. Dutschk, (2012) Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with silane coupling agents, *Colloids Surf., A*:

*Physicochem. Eng. Aspects*, 413, 273-279.

[237] J. Xu, S. Liu, (2009) Synthesis of well-defined 7-arm and 21-arm poly(N-isopropylacrylamide) star polymers with  $\beta$ -cyclodextrin cores via click chemistry and their thermal phase transition behavior in aqueous solution, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 47, 404-419.

## Abstract

In this project, biocompatible bio-nanocomposites based on the microcrystalline cellulose and  $\beta$ -cyclodextrin matrix together with the titanium dioxide nanoparticle filler were synthesized through click reaction. Titanium dioxide nanoparticles were synthesized in the anatase phase with a high purity and average particle size of 15-20 nm by sol-gel method. To prevent accumulation problems and to create a good distribution of titanium dioxide nanoparticles in organic solvents and substrates, their surfaces were modified with appropriate silane coupling agents. Modified nanoparticles were placed on the surface of modified microcrystalline cellulose and  $\beta$ -cyclodextrin matrices with a copper catalyzed azide-alkyne cycloaddition (click reaction). The bio-nanocomposites structure were characterized by conventional detection methods such as FTIR, FESEM, XRD, EDX and etc. The Synthetic bio-nanocomposites were used as adsorbents for removing of heavy metal ions such as zinc, cadmium, lead and mercury, as well as fluoride anion from aqueous solution by batch technique. By studying the isotherm (Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich models), kinetic (pseudo-first order, pseudo-second order, intraparticle diffusion and Elovich models) and thermodynamic of adsorption, the mechanism of ion adsorption by cellulose nanocomposite (Cell.Com) and cyclodextrin nanocomposite (CD.Com) indicates the chemical adsorption of single-layer ions on homogeneous adsorption sites. The results of ion adsorption showed that the Cell.Com and CD.COM are effective adsorbents for removing ions from aqueous solutions and their high adsorption capacity due to the synergistic effects of titanium dioxide, triazole rings and Cellulose/Cyclodextrin matrix. The Cell.Com and CD.COM adsorb ions during a short time due to the high surface area, porous structure, having a large number of functional groups as adsorbing sites, nitrogen heteroatoms of 1,2,3- triazole rings with chelating capability and the ability to form a host-guest complex. The antibacterial properties of Cell.Com and CD.COM were evaluated against gram positive (*Staphylococcus aureus* and *Bacillus subtilis*) and gram negative (*Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*) bacteria using disk diffusion method in agar medium. The results showed that the Cell.Com and CD.COM have a wide range of antibacterial activities against both gram positive and negative bacteria due to the presence of titanium dioxide nanoparticles and triazole rings. The in-vitro cytotoxicity effect of synthetic bio-nanocomposites by MTT assay was investigated on normal fibroblast cells and cancer cells (*HeLa*, *MCF-7* and *Saos*). The results indicate that bio-nanocomposites do not have meaningful cytotoxicity effect on normal fibroblast cells and have the ability to produce toxicity and destroy cancer cells. The triazole rings in the structure of the bionanocomposites play an important role in their anticancer properties.

**Keywords:** Microcrystalline cellulose,  $\beta$ -Cyclodextrin, TiO<sub>2</sub>, Nanocomposite, Ion adsorption, Antibacterial activity, Cytotoxicity effect



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Chemistry**

PhD Dissertation in Organic Chemistry

# **Preparation of new bionanocomposites with potential capability in removal of metal ions**

**By: Zari Fallah**

Supervisors:

**Dr. Hossein Nasr Esfahani**

**Dr. Mahmood Tajbakhsh**

Advisors:

**Dr. Hamed Tashakkorian**

**Dr. Abdoliman Amouei**

January, 2019