

کامپوزیت کیتوزان حاوی مونت‌موریلونیت و پوسته تخم مرغ برای حذف رنگ متیلن بلو از آب

افرا عزیزی فرد، نگار معتکف کاظمی*

دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده: طراحی جاذب‌ها برای حذف رنگ‌های سمی پیشرفت چشمگیری کرده است. جاذب بر پایه کامپوزیت‌های پلیمری با کاربردهای بالقوه متنوع حائز اهمیت هستند. استفاده از پلیمر طبیعی کیتوزان به عنوان فاز پیوسته کامپوزیت به دلیل زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، و خواص متمایز گسترش یافته است. در این پژوهش جاذب بر پایه کامپوزیت کیتوزان حاوی رس مونت‌موریلونیت (MMT) و پوسته تخم مرغ با الهام از طبیعت برای حذف رنگ متیلن بلو (MB) از محلول آبی استفاده شد. نسبت ۰/۲۵، ۰/۵ و ۰/۷۵ گرم جاذب رس و پوسته تخم مرغ در کامپوزیت کیتوزان برای حذف رنگ بعد از غوطه‌ورسازی در محیط آبی استفاده شد. نسبت ۰/۲۵ گرم بر اساس نتایج بیشترین حذف به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد. میزان حذف رنگ در غلظت ۱۵ پی پی ام آلاینده متیلن بلو و ۰/۲۵ گرم بر لیتر جاذب توسط کامپوزیت نهایی به عنوان نمونه بهینه ارزیابی شد. نمونه‌ها با روش‌های پراکندگی نور دینامیکی *DLS* برای بررسی اندازه و توزیع اندازه، میکروسکوپ الکترونی روبشی *SEM* و میکروسکوپ الکترونی عبوری *TEM* برای ارزیابی شکل و اندازه، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس *EDS* برای آنالیز شیمیایی طیف‌سنجی، مادون قرمز تبدیل فوریه *FTIR* برای تعیین گروه‌های عاملی، پراش اشعه ایکس *XRD* برای بررسی ساختار بلوری، آنالیز *BET* برای اندازه‌گیری مساحت سطح، و اسپکتروفتومتر *UV-vis* برای مطالعه میزان حذف بررسی شد. بر اساس نتایج کامپوزیت کیتوزان حاوی ۰/۲۵ گرم رس و پوسته تخم مرغ به عنوان نمونه بهینه، بیشترین (۹۴ درصد) حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: کیتوزان، رس، پوسته تخم مرغ، حذف متیلن بلو.

KEYWORDS: Chitosan, Clay, Montmorillonite, Eggshell, Methylene blue.

مقدمه

زیستی استفاده می‌شود. فرمول شیمیایی این پلیمر $C_6H_{11}NO_4$ است و از استیل‌زدایی کیتین بدست می‌آید. کیتوزان به دلیل غیرسمی بودن، خاصیت جذب بالا، امکان تجزیه در طبیعت، سازگاری با محیط زیست، مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی، توانایی حذف محدوده وسیعی از رنگ‌ها و فلزات، سینتیک سریع،

کامپوزیت پلیمری متشکل از دو جزء زمینه (ماتریکس) پلیمری و پرکننده (فیلر یا تقویت‌کننده) است [۱]. امروزه کامپوزیت‌های زیستی متشکل از پلیمرهای زیستی به دلیل خواص متمایز مانند زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری حائز اهمیت هستند [۲ و ۳]. کیتوزان^۱ به عنوان پلیمر زیستی متداول برای تهیه کامپوزیت‌های

* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: motakef@iaups.ac.ir

(۱) Chitosan

بررسی جاذب‌ها بر پایه ترکیبات طبیعی و سنتزی به‌صورت آلی، معدنی، کامپوزیت و آلی-معدنی است. نوآوری این پژوهش تهیه کامپوزیت کیتوزان اصلاح شده با رس و پوسته تخم‌مرغ به‌عنوان جاذب طبیعی بر پایه کامپوزیت آلی-معدنی با روش ساده و سریع برای حذف رنگ متیلن بلو به‌عنوان رنگ مدل و آلاینده‌های زیست محیطی از آب با پتانسیل خوب و مقرون به صرفه است.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

کیتوزان با وزن مولکولی پایین از شرکت سیگما-آلدريج (آمریکا) تهیه شد. اسیداستیک، متیلن بلو، گلیسرول، و اتیلن گلیکول از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. پوسته تخم‌مرغ از شرکت تلاونگ (ایران) تهیه شد.

در این پژوهش دستگاه‌های آسیاب گلوله‌ای ساخت ایران برای تهیه پوسته تخم‌مرغ، دستگاه هموژنایزر ULTRA-TURRAX مدل IKA®T18 ساخت انگلیس برای همگن‌سازی، اسپکتوفتومتر UV-Vis دستگاه Shimadzu مدل UV-2550 ساخت ژاپن برای مطالعه میزان حذف متیلن بلو، FTIR مدل پرکین المر ساخت آمریکا در دمای اتاق برای بررسی گروه عاملی، XRD مدل X' Pert Pro ساخت آلمان برای تعیین ساختار بلوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک و میکروسکوپ الکترونی عبوری Zeiss ساخت آلمان برای ارزیابی شکل و اندازه، DLS مدل Quadix ساخت کشور کره جنوبی برای بررسی اندازه و توزیع اندازه، و BET مدل Belsorp mini ساخت ژاپن برای اندازه‌گیری مساحت سطح استفاده شد.

روش‌ها

تهیه ذرات پوسته تخم‌مرغ

ابتدا غشای متصل به پوسته تخم‌مرغ جدا شده و به دفعات تا تمیزی کامل با آب شستشو داده شد. پوسته تخم‌مرغ شسته شده در آون با دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت قرار داده شد. سپس پوسته تخم‌مرغ با استفاده از دستگاه آسیاب گلوله‌ای پودر شد. برای تعیین اندازه و توزیع اندازه توسط دستگاه DLS، پودر نهایی پوسته تخم‌مرغ در محلول اتیلن گلیکول پراکنده شد.

تهیه کامپوزیت کیتوزان-پوسته تخم‌مرغ

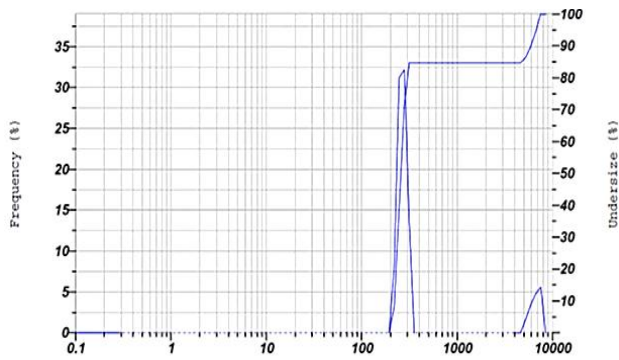
ابتدا ذرات پوسته تخم‌مرغ در آب مقطر در دمای محیط تا پراکندگی کامل تحت همزدن قرار گرفت. محلول کیتوزان دو درصد وزنی

امکان تهیه مشتقات فراوان از آن، و خواص ویژه بسیار مورد توجه است [۴ و ۵]. رس‌ها از جمله مونت‌موریلونیت به دلیل دسترسی آسان، هزینه کم، و فرایندپذیری به نسبت ساده در کامپوزیت پلیمری به‌عنوان پرکننده برای افزایش کارایی به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۶ و ۷]. امروزه پیشرفت‌های قابل توجه برای استفاده از ضایعات پوسته تخم‌مرغ برای اصلاح کامپوزیت‌ها با روش مقرون به صرفه و ساده انجام شده است [۸].

امروزه جاذب‌ها با قابلیت کاربردی گسترده توانایی حذف آلاینده‌های مختلف را دارند [۹ و ۱۰]. رنگ‌های سمی به‌عنوان یکی از آلاینده‌های اصلی با اثرات مضر بر محیط‌زیست و موجودات زنده شناخته شده‌اند [۱۱]. متیلن بلو^۱ یک رنگ سمی و رایج کاتیونی تک ظرفیتی با پیوند S و N در فاضلاب صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذ، چرم، پلاستیک، صنایع غذایی، آرایشی و بهداشتی، چاپ، داروسازی و تولید رنگ است [۱۲]. وجود رنگ MB در آب باعث کاهش انتقال نور خورشید و کاهش فعالیت طبیعی فتوسنتزی و سمیت حاد و مزمن بوم‌سازگان‌ها می‌شود [۱۳]. رنگ متیلن بلو اثرات مضر متعددی از جمله تنگی نفس، حالت تهوع، استفراغ و ورم معده دارد. بنابراین روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و زیستی برای حذف رنگ‌های آلی از محلول‌های آبی گسترش یافته است. فناوری جذب به‌عنوان روش رقابتی حذف رنگ در بین این روش‌ها به دلیل کارایی بالا، امکان‌سنجی اقتصادی و سادگی طراحی محسوب می‌شود [۱۴ و ۱۵]. از این رو استفاده از جاذب‌های مختلف با توجه به گروه‌های فعال سطحی بر پایه ترکیبات آلی مانند آلزینات و کیتوزان، معدنی مانند مونت‌موریلونیت، و کامپوزیت مانند کیتوزان-مونت‌موریلونیت، هیدورکسی آپاتیت-طلا برای حذف رنگ متیلن بلو در فناوری جذب گسترش یافته است [۱۶-۲۲].

برهمکنش بین جاذب و رنگ بر کارایی فرآیند جذب تأثیر می‌گذارد [۲۳]. سازوکارهای جذب عبارت از جاذبه الکترواستاتیکی، تبادل یونی، پیچیدگی سطح و برهمکنش‌های $\pi-\pi$ برای حذف رنگ هستند [۲۴]. رس مونت‌موریلونیت با ساختار ورقه‌ای شکل برای جذب رنگ متیلن بلو استفاده شده است [۲۵ و ۲۶]. همچنین جاذب زیستی بر پایه کامپوزیت شامل رس مونت‌موریلونیت و کیتوزان برای جذب موثر رنگ MB گزارش شده است [۲۷]. گروه‌های عاملی OH - و NH_2 - در پلیمر کیتوزان نقش مهم در جذب رنگ MB دارد [۲۸]. اخیراً ضایعات پوسته تخم‌مرغ به‌عنوان یک جاذب طبیعی برای حذف موثر جذب رنگ متیلن بلو استفاده شده است [۲۹]. امروزه کاربرد رس [۳۰-۳۳] و پوسته تخم‌مرغ [۳۴-۳۶] با رویکرد الهام از طبیعت مورد توجه است. یکی از رویکردهای تحقیقات

(۱) Methylene blue



شکل ۱- نمودار DLS برای ذرات پوسته تخم مرغ

تعیین شد. تعداد ۱۲ نمونه مورد ارزیابی ارائه شده در جدول ۱ هستند. در ۱۲ نمونه غلظت آلایند متیلن بلو ۱۵ ppm، مقدار جاذب ۰/۲۵ g/L، دمای آزمایشگاه ۲۰ درجه سلسیوس و pH برابر ۵/۵ در نظر گرفته شد. نمونه برداری فاصله زمانی بهینه ۵ دقیقه انجام شد. در نهایت تغییرات وزن جاذب، غلظت آلایند، دما، و pH برای نمونه بهینه در زمان ۵ دقیقه بررسی شد. برای تنظیم pH از محلول سود ۰/۱ (NaOH) نرمال و اسید کلریدریک ۰/۱ (HCl) نرمال استفاده شد [۳۸].

نتیجه‌ها و بحث

بررسی اندازه

اندازه و توزیع اندازه ذرات پوسته تخم مرغ با روش پراکندگی دینامیک نوری بررسی شد. نتیجه پراکندگی دینامیک نوری متوسط اندازه ۶۷۶/۴ نانومتر با توزیع اندازه باریک است (شکل ۱). لازم به ذکر است که متوسط اندازه بر اساس این آنالیز به دلیل شعاع هیدوردینامیکی و آگلومره شدن افزایش می‌یابد، از این رو از میکروسکوپ الکترونی برای بررسی اندازه دقیق استفاده می‌شود.

شکل و اندازه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد (شکل ۲). نتیجه میکروسکوپ الکترونی SEM و TEM ذرات بیضی شکل پوسته تخم مرغ با متوسط اندازه ۱۵۰ نانومتر است. کاهش متوسط اندازه میکروسکوپ الکترونی نسبت به DLS به دلیل اندازه گیری مستقیم ذره بدون شعاع هیدوردینامیکی و آگلومره شدن است. اندازه و شکل رس توسط SEM در گزارش قبل بررسی شد و بر اساس این نتایج ضخامت در مقیاس نانومتر است [۳۷]. بر اساس نتایج EDS عناصری مانند کربن، اکسیژن، کلسیم، آلومینیوم، سیلیسیم، و گوگرد در ترکیب پوسته تخم مرغ وجود دارند. نتیجه طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس تایید تطابق عناصر سازنده با گزارش قبل است [۳۹].

با انحلال ۲ گرم پودر کیتوزان در ۱۰۰ میلی لیتر محلول اسید استیک یک درصد [۳۷] به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و با سرعت ۱۲۰۰ دور در دقیقه تحت همزدن قرار گرفت. سپس، محلول‌های کامپوزیت با نسبت وزنی ۲۵ درصد پوسته تخم مرغ و ۷۵ درصد کیتوزان تهیه و توسط هموژنایزر به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۱۱۰۰۰ یکنواخت شد و به مدت ۱ ساعت در دمای محیط با همزن مغناطیسی همزده شد. گلیسرول به میزان ۵ درصد وزنی پلیمر به محلول اضافه و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سلسیوس همزده شد. محلول حاصل در پلیت ریخته و در انکوباتور با دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک و نمونه‌های نهایی تهیه شد.

تهیه کامپوزیت کیتوزان-رس

محلول رس با سه نسبت ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی با غوطه‌ورسازی رس در آب مقطر و همزدن با سرعت ۱۲۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تهیه شد [۳۷]. در ابتدا به وسیله هموژنایزر محلول کامپوزیت کیتوزان و محلول رس به مدت ۵۰ دقیقه با یکدیگر یکنواخت شده و سپس با همزن مغناطیسی به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس همزده شدند. بعد از گذشت این مدت گلیسرول به میزان ۵ درصد وزنی پلیمر به محلول اضافه و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۰ دقیقه همزده شد. محلول حاصل مشابه قبل در پلیت ریخته و به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور ۴۰ درجه سلسیوس قرار گرفت.

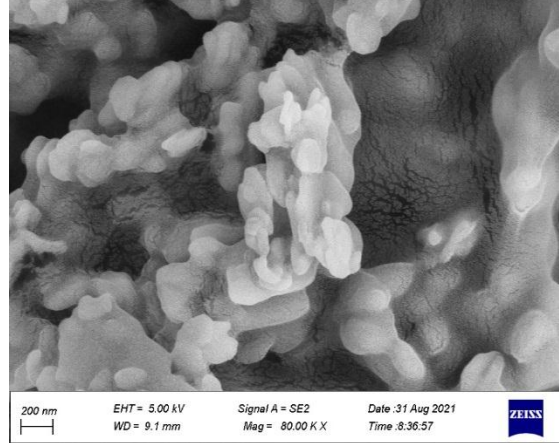
تهیه کامپوزیت کیتوزان حاوی رس-پوسته تخم مرغ

کامپوزیت کیتوزان و ۰/۲۵ گرم رس و ۰/۲۵ گرم پوسته تخم مرغ بر اساس نتایج بررسی میزان جذب ۹ نمونه کامپوزیت توسط اسپکتروفوتومتر UV-vis به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد. محلول رس با سه نسبت ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی مانند قبل از طریق غوطه‌ورسازی رس در آب مقطر و همزدن با سرعت ۱۲۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تهیه شد. محلول رس به محلول کامپوزیت کیتوزان حاوی پوسته تخم مرغ اضافه و توسط هموژنایزر به مدت ۵۰ دقیقه یکنواخت شد و سپس با همزن مغناطیسی به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس همزده شد. بعد از گذشت این مدت گلیسرول به میزان ۵ درصد وزنی پلیمر به محلول اضافه و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۰ دقیقه همزده شد. محلول حاصل در پلیت ریخته و به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور ۴۰ درجه سلسیوس قرار داده شد.

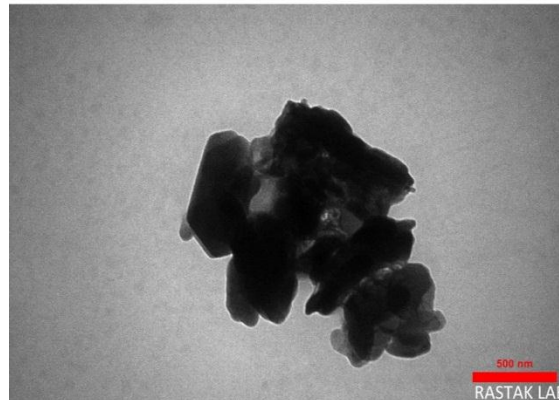
بررسی حذف رنگ متیلن بلو

ابتدا حداکثر لاندا (λ_{max}) محلول ۵ ppm متیلن بلو توسط اسپکتروفوتومتر در محدوده ۲۵۰ تا ۷۰۰ نانومتر بررسی و طول موج ۶۶۴ نانومتر

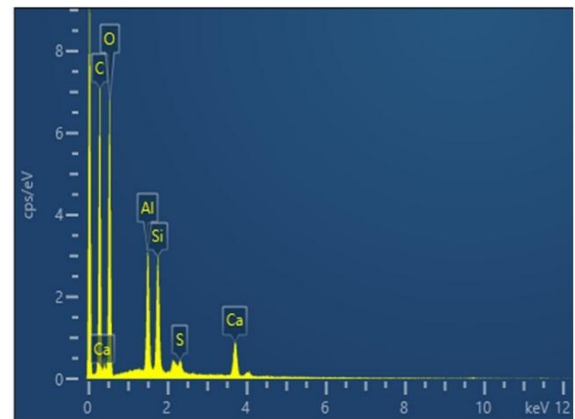
الف



ب



ج



شکل ۲- تصویر الف (SEM) ب (TEM) و ج EDS برای ذرات پوسته تخم مرغ

کربونیل $C=O$ در 1603 cm^{-1} مشاهده شد، پیک مربوط به ارتعاش خمشی $N-H$ نیز در همین ناحیه قرار دارد. پیک مربوط به ارتعاش کششی $C-O$ در ناحیه 1300 cm^{-1} است، بنابراین پیک‌های موجود در 1029 و 1091 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $C-O$ است [۴۰]. برای رس پیک $O-H$ در 3434 cm^{-1} است. نوار جذبی مربوط به گروه $O-H$ در مولکول‌های آب در 1625 cm^{-1} دیده شد. پیک مربوط به ارتعاشات کششی $Si-O$ در 1099 cm^{-1} و پیک مربوط به ارتعاشات خمشی $Si-O$ در 831 cm^{-1} دیده شد. نوار مربوط به تغییر شکل $Si-O$ در 467 cm^{-1} مشاهده شد. جذب بر اثر پیوند خمشی $Al-O-Si$ در طول موج 570 cm^{-1} مشاهده شد [۴۱].

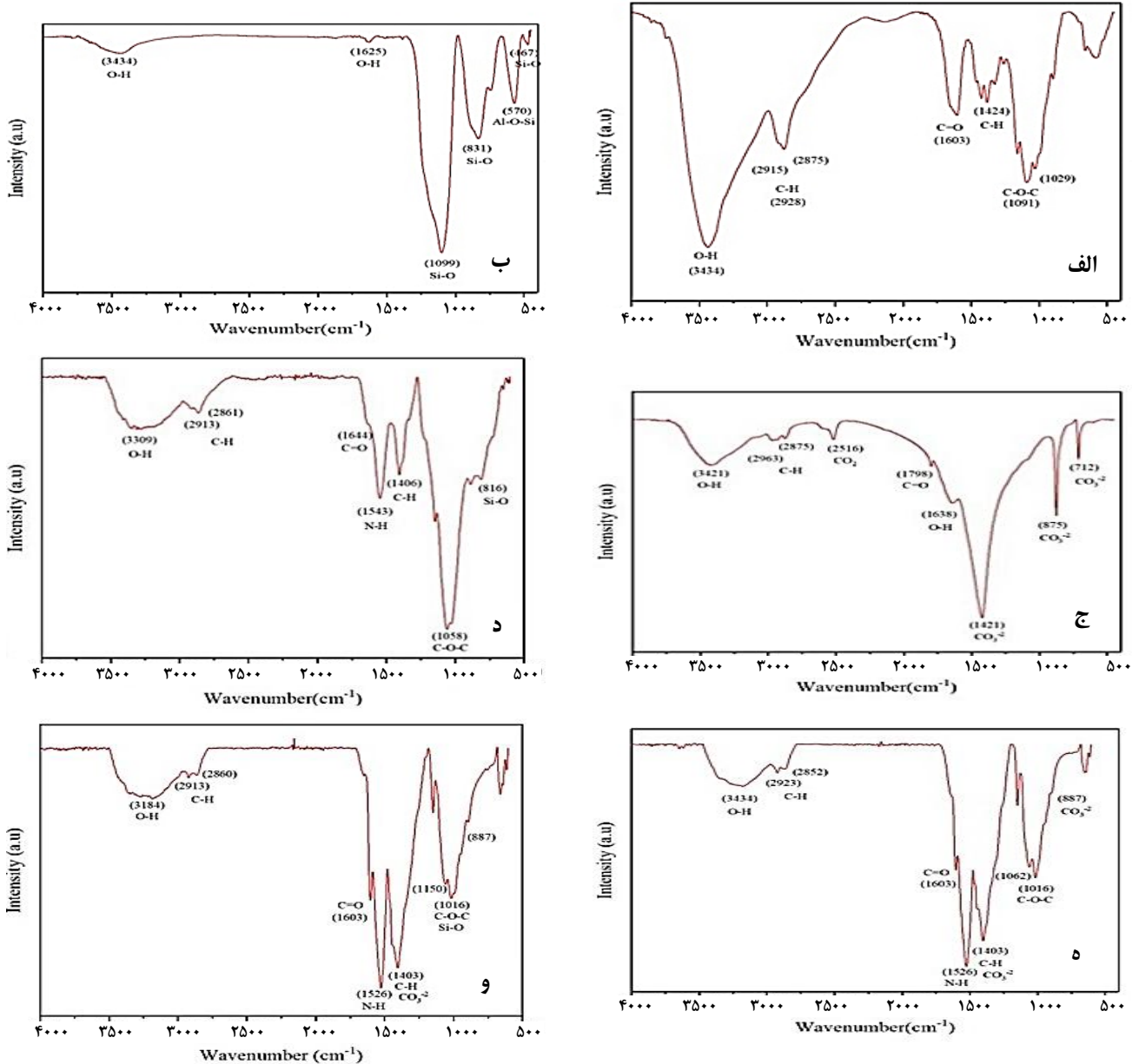
برای پوسته تخم مرغ پیک $O-H$ در حدود 3421 cm^{-1} مشاهده شد. پیک‌های موجود در 2875 و 2963 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن $C-H$ در CH_3 است. پیک مربوط به ارتعاش کششی کربونیل $C=O$ در 1798 cm^{-1} مشاهده شد. پیک مربوط به ارتعاش خمشی مولکول آب نیز در 1638 cm^{-1} ظاهر شد. پیک موجود در 2516 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی $C=O$ اشاره دارد. با توجه به اینکه تشکیل قسمت عمده پوسته تخم مرغ از کلسیم کربنات، پیک‌های 712 ، 875 و 1421 cm^{-1} مربوط به CO_3^{2-} در کلسیم کربنات $CaCO_3$ است [۴۲].

برای کامپوزیت کیتوزان و رس پیک $O-H$ در حدود 3309 cm^{-1} قرار گرفت و با ارتعاش کششی $N-H$ در همین ناحیه همپوشانی دارد. پیک‌های موجود در 2861 و 2913 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن CH و پیک 1406 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی CH است. پیک مربوط به ارتعاش کششی کربونیل $C=O$ در 1644 cm^{-1} مشاهده شد. پیک مربوط به ارتعاش خمشی $N-H$ نیز در 1543 cm^{-1} مشاهده شد. پیک مربوط به ارتعاش کششی $C-O$ در ناحیه $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ ایجاد شد، پیک در 1058 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $C-O$ است، و با پیک مربوط به ارتعاشات کششی $Si-O$ نیز در همین ناحیه همپوشانی دارد. پیک مربوط به ارتعاشات خمشی $Si-O$ در 816 cm^{-1} دیده می‌شود.

برای کامپوزیت کیتوزان و پوسته تخم مرغ پیک $O-H$ در 3179 cm^{-1} قرار گرفت و با ارتعاش کششی $N-H$ در همین ناحیه همپوشانی دارد. پیک‌های موجود در 2852 و 2923 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن CH و پیک 1403 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی CH است و با پیک مربوط به CO_3^{2-} در کلسیم کربنات $CaCO_3$ پوسته تخم مرغ در همین ناحیه همپوشانی دارد. پیک مربوط به ارتعاش کششی کربونیل $C=O$ در 1603 cm^{-1} مشاهده شد. پیک مربوط به ارتعاش خمشی $N-H$ در 1526 cm^{-1} ظاهر شد. پیک مربوط به ارتعاش کششی $C-O$ در ناحیه $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ ایجاد شد،

بررسی گروه عاملی

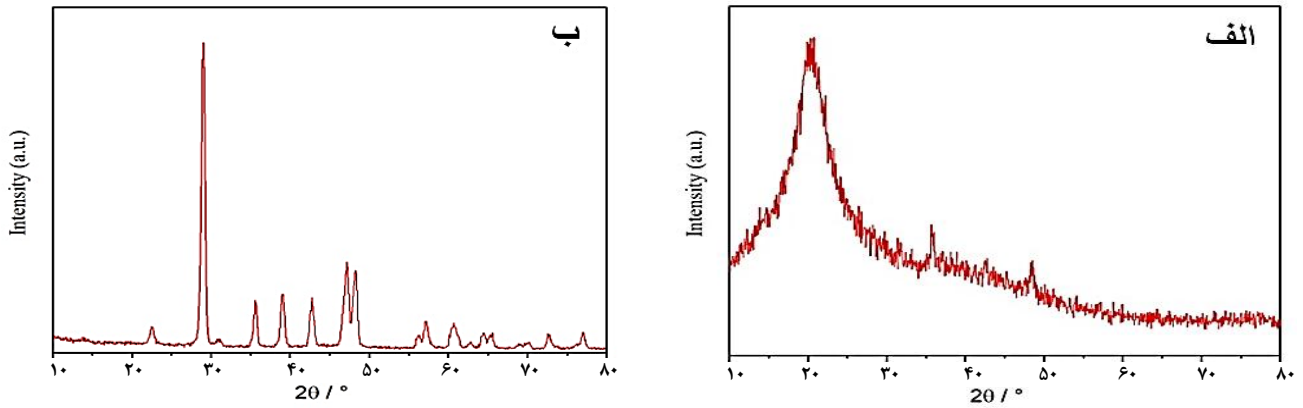
طیف FTIR نمونه‌ها برای شناسایی گروه‌های عاملی در شکل ۳ نشان داده شده است. برای کیتوزان پیک $O-H$ در 3434 cm^{-1} قرار دارد و با ارتعاش کششی $N-H$ در همین ناحیه همپوشانی دارد. پیک‌های موجود در 2875 و 2915 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن CH_3 و CH_2 و پیک‌های 1381 و 1424 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی CH_2 و CH_3 است. پیک مربوط به ارتعاش کششی



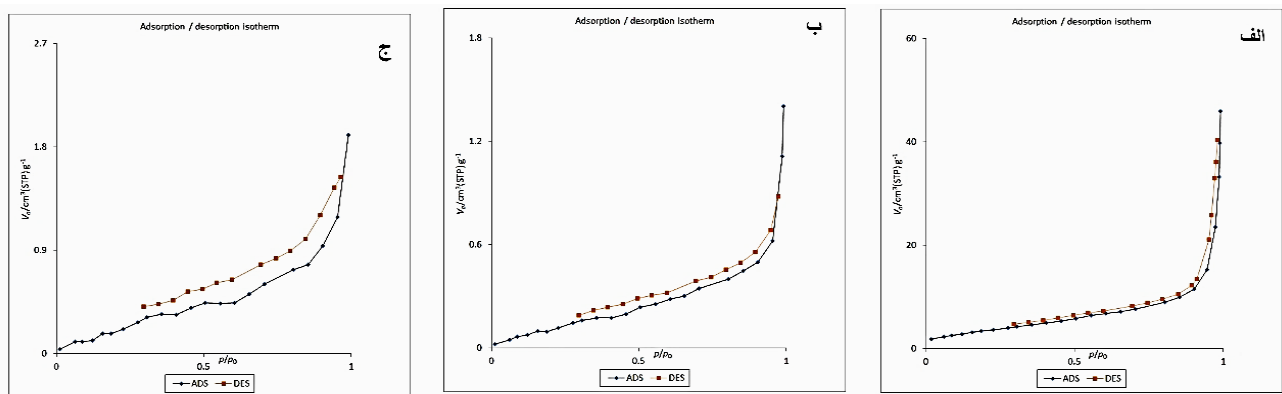
شکل ۳- طیف FTIR برای الف، کیتوزان، ب) رس، ج) پوسته تخم مرغ، د) کامپوزیت کیتوزان و رس، ه) کامپوزیت کیتوزان و پوسته تخم مرغ، و) کامپوزیت کیتوزان و رس و پوسته تخم مرغ.

مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن CH و پیک در 1403 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی CH است و با پیک مربوط به CO_3^{2-} در کلسیم کربنات CaCO_3 پوسته تخم مرغ در همین ناحیه همپوشانی دارد. پیک مربوط به ارتعاش کششی کربونیل C=O در 1603 cm^{-1} مشاهده شد. پیک مربوط به ارتعاش خمشی N-H نیز در 1526 cm^{-1} ظاهر شد. پیک مربوط به ارتعاش کششی C-O در ناحیه $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ ایجاد شد، پیک‌های موجود در 1150 و 1016 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-O است و با پیک مربوط به

پیک موجود در 1062 و 1016 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-O است. با توجه به اینکه قسمت عمده پوسته تخم مرغ از کلسیم کربنات تشکیل شده است علاوه بر پیک 1403 cm^{-1} ، پیک مشاهده شده در 887 cm^{-1} نیز مربوط به CO_3^{2-} در کلسیم کربنات CaCO_3 پوسته تخم مرغ است. برای کامپوزیت کیتوزان و خاک رس و پوسته تخم مرغ پیک O-H در 3184 cm^{-1} قرار گرفت و با ارتعاش کششی N-H در همین ناحیه همپوشانی دارد. پیک‌های موجود در 2860 و 2913 cm^{-1}



شکل ۴- طیف XRD برای الف، کیتوزان، و ب) پوسته تخم مرغ.



شکل ۵- آنالیز BET برای الف) رس، ب) ذرات پوسته تخم مرغ، و ج) کامپوزیت بهینه.

الگوی XRD وجود کربنات کلسیم را به عنوان ماده اصلی در پوسته تخم مرغ تایید می کند [۴۵].

بررسی مساحت سطح

نتایج ایزوترم جذب و واجذب در شکل ۵ نشان داده شده است. نتیجه آنالیز BET ارائه مساحت سطح ۳۳۸/۹۱، ۹۰/۲۸۴، و ۲۲/۲۱۷ متر مربع بر گرم به ترتیب برای رس، پوسته تخم مرغ، و کامپوزیت بهینه است. حجم حفره نیز ۷۷/۸۶۷، ۲۰/۷۴۳، و ۵/۱۰۴۴ (cm³(STP) g⁻¹) به ترتیب برای رس، پوسته تخم مرغ، و کامپوزیت بهینه است. بر اساس نتایج رس بیشترین مساحت سطح و حجم حفره را دارد. سپس ذرات پوسته تخم مرغ بیشترین مساحت سطح و حجم حفره را دارد. اما کامپوزیت به دلیل حضور پلیمر و اشغال شدن حفره ها کمترین مساحت سطح را دارد. لازم به ذکر است که مساحت سطح کامپوزیت بهینه کمتر از خاک رس تنها و پوسته تخم مرغ تنها است، اما حضور گروه های عاملی نقش موثری در فرآیند حذف رنگ توسط آن دارد.

ارتعاشات کششی Si-O در همین ناحیه همپوشانی دارد. پیک مربوط به ارتعاشات خمشی Si-O و دیگر پیک مربوط به CO₃²⁻ در کلسیم کربنات CaCO₃ در ۸۸۷ cm⁻¹ دیده شد. بر اساس نتایج FTIR حضور گروه های عاملی به صورت کیفی تایید شد. نتیجه طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه تایید گروه های عاملی به صورت کیفی بر اساس نتایج قبل است.

بررسی ساختار بلوری

الگوی پراش اشعه ایکس برای شناسایی ساختار بلوری استفاده شد (شکل ۴). حضور یک پیک اصلی در دو تتا برابر با ۲۰/۱ درجه مربوط به صفحه بلوری (۱۱۰) در کیتوزان نشان دهنده ساختار بلوری کم آن است [۴۳]. حضور CaCO₃ در نمونه توسط XRD با توجه به درصد بالا CaCO₃ در پوسته تخم مرغ تایید شد. پیک های موجود در دو تتاهای برابر با ۲۹/۱، ۳۵/۷، ۳۹/۳، ۴۲/۷، و ۴۸/۳ درجه مطابق با صفحه بلوری (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۲۰۲) و (۱۱۶) در ترکیب CaCO₃ مطابق با کارت استاندارد ۱۹۳۴-۰۰۲-۹۹ است [۴۴]. نتیجه آنالیز XRD تایید ساختار بلوری و تطابق آن با استاندارد است.

جدول ۱- میزان جذب متیلن بلو توسط ۱۲ نمونه

ترکیبات	نمونه	درصد حذف (%) (MB 15 ppm, Abs: 0.25 g/L, Time: 5 min)
کیتوزان	A	۱۸
رس	B	۴۶
پوسته تخم مرغ	C	۶۰
کامپوزیت کیتوزان و ۰/۵ گرم رس	d1	۵۱
کامپوزیت کیتوزان و ۰/۲۵ گرم رس	d2	۴۵
کامپوزیت کیتوزان و ۰/۷۵ گرم رس	d3	۴۲
کامپوزیت کیتوزان و ۰/۵ گرم پوسته تخم مرغ	e1	۷۶
کامپوزیت کیتوزان و ۰/۲۵ گرم پوسته تخم مرغ	e2	۷۳
کامپوزیت کیتوزان و ۰/۷۵ گرم پوسته تخم مرغ	e3	۷۲
کامپوزیت کیتوزان و ۰/۵ گرم رس- پوسته تخم مرغ	f1	۸۹
کامپوزیت کیتوزان و ۰/۲۵ گرم رس- پوسته تخم مرغ	f2	۹۴
کامپوزیت کیتوزان و ۰/۷۵ گرم رس- پوسته تخم مرغ	f3	۸۸

جدول ۳- بررسی تغییرات غلظت آلاینده بر میزان جذب متیلن بلو توسط نمونه بهینه

غلظت آلاینده (MB(ppm))	درصد حذف (%) (Abs: 0.25 g/L, Time: 5 min)
[MB]=۲/۵	۱۰۰
[MB]=۵	۱۰۰
[MB]=۱۰	۱۰۰
[MB]=۱۵	۹۴
[MB]=۲۰	۷۶

جدول ۲- بررسی تغییرات غلظت جاذب بر میزان جذب متیلن بلو توسط نمونه بهینه

غلظت جاذب (f2) (g/L)	درصد حذف (%) (MB: 15 ppm, Time: 5 min)
C=۰/۱	۶۸
C=۰/۲۵	۹۴
C=۰/۵	۹۷
C=۰/۷۵	۶۴

بررسی میزان حذف

میزان حذف رنگ متیلن بلو توسط ۱۲ جاذب بررسی شد (جدول ۱). بر اساس نتایج ذرات کیتوزان حذف کم رنگ دارد و پوسته تخم مرغ نسبت به رس حذف بیشتر رنگ دارد. کامپوزیت‌ها به دلیل اثر هم‌افزایی حضور رس و پوسته تخم مرغ حذف بیشتر دارند. همچنین کامپوزیت کیتوزان و ۰/۲۵ گرم رس-پوسته تخم مرغ (f2) با توجه به بیشترین درد حذف به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد.

تغییرات غلظت جاذب (جدول ۲) برای نمونه بهینه بررسی شد و بر اساس نتایج افزایش تا مقدار ۰/۵ گرم بر لیتر باعث افزایش جذب شد اما بعد از آن به دلیل افزایش غلظت و کاهش دسترسی میزان جذب کم شد. مقدار کمتر از ۰/۵ گرم بر لیتر نیز به دلیل کاهش سطح تماس باعث کاهش جذب شد. بر این اساس بهترین غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر برای جاذب پیشنهاد می‌شود.

بر اساس نتایج تغییرات غلظت آلاینده (جدول ۳) برای نمونه بهینه، کاهش غلظت به دلیل کاهش مقدار نمونه و افزایش امکان دسترسی باعث افزایش جذب شد و تفاوت بین غلظت‌های ۰/۵، ۲/۵ و ۱۰ پی‌ی ام MB مشاهده نشد. در حالی که افزایش غلظت به دلیل کاهش دسترسی به جاذب باعث کاهش جذب شد.

جدول ۴- بررسی تغییرات دما بر میزان جذب متیلن بلو توسط نمونه بهینه

دما (°C)	درصد حذف (%) (Abs: 0.25 g/L, MB: 15 ppm, Time: 5 min)
T=۲۰	۹۴
T=۳۰	۶۲
T=۴۰	۶۰

بر اساس نتایج تغییرات دما (جدول ۴) برای نمونه بهینه، افزایش دما باعث افزایش حرکت براونی ذرات و کاهش جذب شد. از این رو دمای محیط به عنوان دمای مناسب است.

بر اساس نتایج تغییرات pH (جدول ۵) برای نمونه بهینه، افزایش آن باعث افزایش جذب شد. مقدار pH بالاتر باعث ایجاد مکان‌های فعال تر و کاهش رقابت بین بارهای مثبت و افزایش جذب متیلن بلو از طریق گرانش الکترواستاتیکی شد. بنابراین، تعداد زیادی OH- روی سطح در دسترس خواهد بود. بنابراین، سطح جاذب تمایل به داشتن بار منفی دارد و بنابراین میل ترکیبی برای تبادل یون‌های OH با محلول کاتیونی را افزایش می‌دهد [۴۶].

نتیجه گیری

نمونه بهینه کامپوزیت کیتوزان و ۰/۲۵ گرم رس - پوسته تخم مرغ با مقدار ۰/۲۵ g/L و غلظت آلایند ۱۵ ppm در زمان ۵ دقیقه میزان ۹۴ درصد با بیشترین جذب را نشان داد. بر اساس نتایج نمونه بهینه، حضور رس و ذرات پوسته تخم مرغ باعث حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی شد و افزایش غلظت آلایند و pH باعث افزایش درصد حذف و افزایش دما باعث کاهش درصد حذف در زمان ۵ دقیقه شد. از این رو کامپوزیت کیتوزان حاوی رس و پوسته تخم مرغ می تواند چشم انداز آینده گسترش تحقیقات در صنایع مختلف را بیش از گذشته نشان دهد. از محدودیت های این پژوهش کنترل کاهش اندازه در مقیاس کمتر از ۱۰۰ نانومتر برای ضخامت صفحه های رس با باز شدن آن ها و ذرات پوسته تخم مرغ با استفاده از نیروی برشی بیشتر توسط آسیاب می توان اشاره کرد.

فهرست نمادها

MMT	Montmorillonite
MB	Methylene blue
DLS	Dynamic light scattering
SEM	Scanning electron microscopy
TEM	Transmission electron microscopy
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
FTIR	Fourier transform infrared
XRD	X-ray diffraction
BET	Brunauer-Emmett-Teller
UV-vis	Ultraviolet-visible spectroscopy

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۰۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۱۶

جدول ۵- بررسی تغییرات pH بر میزان جذب متیلن بلو توسط نمونه بهینه

pH	درصد حذف (%) (Abs: 0.25 g/L, MB: 15 ppm, Time: 5 min)
۳	۵۶
۵/۵	۹۴
۷	۹۸
۱۰	۱۰۰

به طور کلی، تغییرات در pH محلول باعث برهمکنش های مختلفی مانند جاذبه یا دافعه الکترواستاتیکی و برهمکنش پیوند هیدروژنی می شود که موثر بر راندمان حذف تأثیر است [۴۷]. متیلن بلو یک رنگ کاتیونی است. در pH پایین، غلظت H^+ بالا و بار سطحی جاذب مثبت است، که به نوبه خود جذب متیلن بلو را کاهش می دهد. با افزایش pH، غلظت OH به تدریج افزایش یافت و جذب متیلن بلو توسط جاذب افزایش یافت [۴۸]. نتایج در راستای گزارش قبل است [۴۹].

میزان جذب ۱۲ نمونه در زمان ۵ دقیقه بررسی شد. بر اساس نتایج نمونه کامپوزیت کیتوزان و ۰/۲۵ گرم رس - پوسته تخم مرغ در ۱۵ پی پی ام و ۰/۲۵ (g/L) و دمای ۲۰ درجه سلسیوس با ۹۴ درصد دارای بیشترین درصد جذب انتخاب شد. تغییرات غلظت جاذب در ۰/۲۵ (g/L) با ۹۷ درصد جذب، غلظت آلایند در همان ۱۵ پی پی ام با ۹۴ درصد جذب، دما در همان ۲۰ درجه سلسیوس با ۹۴ درصد جذب، و pH برابر ۱۰ با ۱۰۰ درصد جذب مشاهده شد. در نتیجه غلظت جاذب و pH دو عامل موثر بر افزایش درصد جذب هستند.

مراجع

- [1] Muhammed Shameem M., Sasikanth S.M., Annamalai R., Ganapathi Raman R., [A Brief Review on Polymer Nanocomposites and Its Applications](#), *Materials Today*. **45(2)**: 2536-2539 (2021).
- [2] Sharma B., Malik P., Jain P., [Biopolymer Reinforced Nanocomposites: A Comprehensive Review](#), *Materials Today Communications*. **16**: 353-363 (2018).
- [3] Althomali R.H., Alamry K.A., Hussein M.A., Tay G.S., [Versatile Applications of Biopolymer Nanocomposites: A Review](#), *ChemistrySelect*. **7(31)**: e202200843 (2022).
- [4] Kou S., Peters L.M., Mucalo M.R., [Chitosan: A Review of Sources and Preparation Methods](#), *International Journal of Biological Macromolecules*. **169**: 85-94 (2021).
- [5] Aranaz I., Alcántara A.R., Concepción Civera M., Arias C., Elorza B., Heras Caballero A., Acosta N., [Chitosan: An Overview of Its Properties and Applications](#), *Polymers (Basel)*. **13(19)**: 3256, (2021).

- [6] Yaghmaeiyan N., Mirzaei M., Delghavi R., [Montmorillonite Clay: Introduction and Evaluation of its Applications in Different Organic Syntheses as Catalyst: A Review](#), *Results in Chemistry*. **4**: 100549 (2022).
- [7] Guo F., Aryana S., Han Y., Jiao Y., [A Review of the Synthesis and Applications of Polymer–Nanoclay Composites](#), *Appl. Sci.* **8(9)**: 1696 (2018).
- [8] Huang X., Dong K., Liu L., Luo X., Yang R., Song H., Li S., Huang Q., [Physicochemical and Structural Characteristics of Nano Eggshell Calcium Prepared by Wet Ball Milling](#), *LWT*. **131**: 109721 (2020).
- [9] Fathi E., Derakhshanfard F., Gharbani P., Ghazi Tabatabaei Z., [Preparation of Chitosan-Carbon Nanotubes Decorated with ZnO@laccase: Application in the Removal of Bisphenol a from Aqueous Solution](#), *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. **30(1)**: 2234–2240 (2020).
- [10] Maali Ahari S., Ghazi Tabatabaei Z., [Facile Synthesis of MgO/C₃N₄ Nanocomposite for Removal of Reactive Orange 16 Under Visible Light](#), *Journal of Environmental Engineering*. **149(2)**: (2023).
- [11] Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M., [Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review](#), *Adv Colloid Interface Sci.* **209**: 172-184 (2014).
- [12] Raeisi Kheirabadi N., Salman Tabrizi N., Sangpour P., [Synthesis of Sodium Alginate-Derived Carbon Aerogel for Adsorptive Removal of Methylene Blue](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*. **39(5)**: 157-168 (2020).
- [13] Pai S., Kini M.S., Selvaraj R., [A Review on Adsorptive Removal of Dyes from Wastewater by Hydroxyapatite Nanocomposites](#), *ESPR*. **28**: 11835–11849 (2021).
- [14] Ajibola Adeyemo A., Olatunbosun Adeoye I., Solomon Bello O., [Metal Organic Frameworks as Adsorbents for Dye Adsorption: Overview, Prospects and Future Challenges](#), *Toxicol. Environ. Chem.* **94(10)**: 1846-1863 (2012).
- [15] Adeyemo A.A., Adeoye I., Adeoye O.S., [Adsorption of Dyes Using Different Types of Clay: A Review](#), *Appl. Water Sci.* **7**: 543–568 (2017).
- [16] Nur Heybet E., Ugraskan V., Isik B., Yazıcı O., [Adsorption of Methylene Blue Dye on Sodium Alginate/Polypyrrole Nanotube Composites](#), *International Journal of Biological Macromolecules*. **193**: 88-99 (2021).
- [17] Soleimani S., Heydari A., Fattahi M., Motamedisade A., [Calcium Alginate Hydrogels Reinforced with Cellulose Nanocrystals for Methylene Blue Adsorption: Synthesis, Characterization, and Modelling](#), *Industrial Crops and Products*. **192**: 115999 (2023).
- [18] Hidayat E., Yonemura S., Mitoma Y., Harada H., [Methylene Blue Removal by Chitosan Cross-Linked Zeolite from Aqueous Solution and Other Ion Effects: Isotherm, Kinetic, and Desorption Studies](#), *Adsorption Science & Technology*. **2022**: 1853758 (2022).
- [19] Minisy I.M., Salahuddin N., Ayad M.M., [Adsorption of Methylene Blue onto Chitosan–Montmorillonite/Polyaniline Nanocomposite](#), *Applied Clay*. **203**: 105993 (2021).

- [20] El-Kousy S.M., El-Shorbagy H.G., Abd El-Ghaffar M.A., [Chitosan/Montmorillonite Composites for Fast Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions](#), *Materials Chemistry and Physics*. **254**: 123236 (2020).
- [21] Sharma K., Sharma S., Sharma V., Kumar Mishra P., Ekielski A., Sharma V., Kumar V., [Methylene Blue Dye Adsorption from Wastewater Using Hydroxyapatite/Gold Nanocomposite: Kinetic and Thermodynamics Studies](#), *Nanomaterials*. **11(6)**: 1403 (2021).
- [22] Liang H., Hu X., [Preparation of Magnetic Cellulose Nanocrystal-Modified Diatomite for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*. **41(3)**: 787-798 (2022).
- [23] Motakef-Kazemi N., [A Novel Sorbent Based on Metal–Organic Framework for Mercury Separation from Human Serum Samples by Ultrasound Assisted-Ionic Liquid-Solid Phase Microextraction](#), *AMECJ*. **2**: 67-78 (2019).
- [24] Dutta S., Gupta B., Kumar Srivastava S., Kumar Gupta A., [Recent Advances on the Removal of Dyes from Wastewater using Various Adsorbents: A Critical Review](#), *Mater. Adv.* **2**: 4497-4531 (2021).
- [25] Kandiyil J., Vasudevan S., Athiyathil S., [Efficient Selective Methylene Blue Adsorption by Polyurethane/Montmorillonite-Based Antifouling Electrospun Composite Membranes](#), *Journal of applied polymer science*. **140(10)**: e53464 (2023).
- [26] Chang J., Ma J., Ma Q., Zhang D., Qiao N., Hu M., Ma H., [Adsorption of Methylene Blue onto Fe₃O₄/Activated Montmorillonite Nanocomposite](#), *Applied Clay Science*. **119(1)**: 132-140 (2016).
- [27] Minisy I.M., Salahuddin N.A., Ayad M.M., [Adsorption of Methylene Blue onto Chitosan–Montmorillonite/Polyaniline Nanocomposite](#), *Applied Clay Science*. **203**: 105993 (2021).
- [28] Julian S., Rogers K., Taylor J.K., Masud A.M., Aich N., Pinto A.H., [Kinetic and Thermodynamic Study of Methylene Blue Adsorption onto Chitosan: Insights about Metachromasy Occurrence on Wastewater Remediation](#), *Energy, Ecology and Environment*. **4**: 85–102 (2019).
- [29] de Oliveira Zonato R., Ramos Estevam B., Dias Perez I., [Aparecida dos Santos Ribeiro V., Freire Boina R., Eggshell as an Adsorbent for Removing Dyes and Metallic Ions in Aqueous Solutions](#), *Cleaner Chemical Engineering*. **2**: 100023 (2022).
- [30] Zhang Y., Le Ferrand H., [Bioinspired Self-Shaping Clay Composites for Sustainable Development](#), *Biomimetics*. **7(1)**: 13 (2022).
- [31] Zhang H., Hodges C.S., Kumar Mishra P., Young Yoon J., Hunter T.N., Lee J.W., Harbottle D., [Bio-Inspired Preparation of Clay–Hexacyanoferrate Composite Hydrogels as Super Adsorbents for Cs⁺](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **12(29)**: 33173–33185 (2020).
- [32] Li S.K., Mao L.B., Gao H.L., Yao H.B., Yu S.H., [Bio-Inspired Clay Nanosheets/Polymer Matrix/Mineral Nanofibers Ternary Composite Films with Optimal Balance of Strength and Toughness](#), *Science China Materials*. **60**: 909–917 (2017).

- [33] Wang J., Lin L., Cheng Q., Jiang L., [A Strong Bio-Inspired Layered PNIPAM–Clay Nanocomposite Hydrogel](#), *Angewandte international Edition chemie*. **51(19)**: 4676-4680 (2012).
- [34] Cree D., Rutter A., [Sustainable Bio-Inspired Limestone Eggshell Powder for Potential Industrialized Applications](#), *ACS Sustainable Chem. Eng.* **3(5)**: 941–949 (2015).
- [35] Ahmed T.A.E., Suso H.P., Maqbool A., Hincke M.T., [Processed Eggshell Membrane Powder: Bioinspiration for an Innovative Wound Healing Product](#), *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* **95**: 192-203 (2019).
- [36] Mignardi S., Archilietti L., Medeghini L., De Vito C., [Valorization of Eggshell Biowaste for Sustainable Environmental Remediation](#), *Scientific Reports*. **10**: 2436 (2020).
- [37] Ebnerasool F.S., Motakef-Kazemi N., [Preparation and Characterization of Chitosan Nanocomposite Based on Nanoscale Silver and Nanomontmorillonite](#), *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*. **2**: 5-12 (2019).
- [۳۸] رحام آرمند، گرشاسب ریگی، رضا علیزاده، [حذف رنگ مستقیم سبز ۶ با استفاده از نشانه شدن آنزیم لاکاس بر روی نانو ذرات فریت روی از محلول های آبی](#)، *مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان*. **۱۶(۹)**: ۸۵۷–۸۶۸ (۱۳۹۶).
- [39] Faiz Abdul Latif A., Siew Yee L., Suliza Muhamad M., Te Chuan L., Basri H., [Natural Adsorbent Made from Eggshells for Removal of Chromium \(VI\) in Water](#), *Biointerface Research in Applied Chemistry*. **12(1)**: 518-528 (2021).
- [40] Drabczyk A., Kudłacik-Kramarczyk S., Głęb M., Kędzierska M., Jaromin A., Mierzwiński D., Tyliczszak B., [Physicochemical Investigations of Chitosan-Based Hydrogels Containing Aloe Vera designed for Biomedical use](#), *Materials*. **13**: 3073 (2020).
- [41] Danková Z., Mockovčiaková A., Dolinská S., [Influence of Ultrasound Irradiation on Cadmium Cations Adsorption by Montmorillonite](#), *Desalination and Water Treatment*. **52(28-30)**: 5462-5469 (2014).
- [42] Tizo M.S., Andre L., Blanco V., Cris A., Cagas Q., Rangel B., Dela Cruz B., Encoy J.C., Gunting J.V., Arazo R.O., [Efficiency of Calcium Carbonate from Eggshells as an Adsorbent for Cadmium Removal in Aqueous Solution](#), *Sustainable Environment Research*. **28(6)**: 326-332 (2018).
- [43] Thamilarsan V., Sethuraman V., Gopinath K., Balalakshmi C., Govindarajan M., Mothana R.A., Siddiqui N.A., Khaled J.M., Benelli G., [Single Step Fabrication of Chitosan Nanocrystals using Penaeus Semisulcatus: Potential as New Insecticides, Antimicrobials and Plant Growth Promoters](#), *Journal of Cluster Science*. **29**: 375–384 (2018).
- [44] Choudhary R., Koppala S., Swamiappan S., [Bioactivity Studies of Calcium Magnesium Silicate Prepared from Eggshell Waste by Sol–Gel Combustion Synthesis](#), *Journal of Asian Ceramic Societies*. **3(2)**: 173-177 (2015).
- [45] Y. Zhang, H. Li, Y. Zhang, F. Song, X. Cao, X. Lyu, Y. Zhang, J. Crittenden, [Statistical Optimization and Batch Studies on Adsorption of Phosphate using Al-Eggshell](#), *Adsorption Science & Technology*. **36(3–4)**: 999–1017 (2018).

- [46] Faraji H., Mohamadi A.A., Soheil Arezomand H.R., Mahvi A.H., [Kinetics and Equilibrium Studies of the Removal of Blue Basic 41 and Methylene Blue from Aqueous Solution using Rice Stems](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng (IJCCE)*. **34(3)**: 33-42 (2015).
- [47] Li C., Xiong Z., Zhang J., Wu C., [The Strengthening Role of the Amino Group in Metal–Organic Framework MIL-53 \(Al\) for Methylene Blue and Malachite Green Dye Adsorption](#), *J. Chem. Eng. Data*. **60(11)**: 3414–3422 (2015).
- [48] Mohammadi A.A., Alinejad A., Kamarehie B., Javan S., Ghaderpoury A., Ahmadpour M., Ghaderpoori M., [Metal-Organic Framework Uio-66 for Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions](#), *Int. J. Environ. Sci. Techno*. **14**: 1959–1968 (2017).
- [49] Motakef Kazemi N., Asadi A., [Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution using Zn₂\(Bdc\)₂\(Dabco\) Metal-Organic Framework and Its Polyurethane Nanocomposite](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng (IJCCE)*. **41(12)**: 3950-3962 (2022).