

# Modification of Functionalized Polyethylene Terephthalates by Ultrasonic Synthesis of Silver Nanoparticles and Removal and Electrochemical Measurement of Methyl Orange Dye

H. Heidary<sup>1</sup>, H. Peyman<sup>2</sup>, H. Roshanfekr<sup>3</sup>

1. MSc. of Analytical Chemistry, Dept. of Chemistry, Ilam Branch, Islamic Azad University, Ilam, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Chemistry, Ilam Branch, Islamic Azad University, Ilam, Iran  
(Corresponding Author) peymanhossein@gmail.com
3. Assist. Prof., Dept. of Chemistry, Ilam Branch, Islamic Azad University, Ilam, Iran

(Received Dec. 19, 2021 Accepted March. 10, 2022)

#### To cite this article:

Heidary, H., Peyman, H., Roshanfekr, H. 2022. "Modification of functionalized polyethylene terephthalates by ultrasonic synthesis of silver nanoparticles and removal and electrochemical measurement of methyl orange dye" Journal of Water and Wastewater, 33(3), 1-14. Doi:10.22093/wwj.2022.320592.3213. (In Persian)

#### Abstract

One of the most widely used polymers in the treatment and absorption of pollutants is polyethylene terephthalate, which optimizes their consumption and protects the environment by purifying water sources. The problem with this polymer is the lack of a functional group on the surface to bind the nanoparticles. Therefore, in this study, we first functionalized the polymer with the carboxylic group by chemical synthesis, then we synthesized silver nanoparticles on them by ultrasonic method. Optimal nanoparticle synthesis conditions were obtained (pH=9 and concentration 0.2 M). Under these conditions, the average particle size was 64 nm. In the second part, modified polymer was used to remove Methyl orange dye. Optimal parameters for removal were investigated (pH=9, temperature of 35 °C and ratio of dye concentration to adsorbent of 5 µM/0.1 g). The highest percentage of paint removal under optimal conditions was 92% after 120 minutes. The antibacterial effect of PET-AgNPs polymer was observed on two types of bacteria, *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, gram-positive and gram-negative. In the second part, the gold electrode was modified with a combination of PET-AgNPs polymer and carbon nanotubes and was used to detect methyl orange dye. The linear range was  $5 \times 10^{-6}$  to  $2 \times 10^{-8}$  M and the detection limit was  $7.6 \times 10^{-9}$  M. Parameters affecting removal and isotherm and removal kinetics were investigated. The functionalized and modified polymer is well able to measure and remove the contaminant dye and, in addition, it has an antibacterial effect.

**Keywords:** Functionalization, Ultrasonic, Polyethyleneterephthalate, Removal, Adsorbent, Silver Nanoparticles, Methyl Orange Dye.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۳، صفحه: ۱-۱۴

## اصلاح پلی اتیلن ترفتالات عامل دار شده با سنتز التراسونیک نانوذرات نقره و حذف و اندازه گیری الکتروشیمیایی رنگ متیل اورنژ

حسین حیدری<sup>۱</sup>، حسین پیمان<sup>۲</sup>، حمیده روشنفکر<sup>۳</sup>

۱- کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد ایلام، دانشگاه آزاد اسلامی، ایلام، ایران

۲- استادیار، گروه شیمی، واحد ایلام، دانشگاه آزاد اسلامی، ایلام، ایران

نویسنده مسئول (peymanhossein@gmail.com)

۳- استادیار، گروه شیمی، واحد ایلام، دانشگاه آزاد اسلامی، ایلام، ایران

(دریافت ۱۴۰۰/۹/۲۸ پذیرش ۱۴۰۰/۱۲/۱۹)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

حیدری، ح.، پیمان، ح.، روشنفکر، ح.، ۱۴۰۱، "اصلاح پلی اتیلن ترفتالات عامل دار شده با سنتز التراسونیک نانوذرات نقره و حذف و اندازه گیری الکتروشیمیایی رنگ متیل اورنژ" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۳)، ۱-۱۴. Doi:10.22093/wwj.2022.320592.3213

### چکیده

یکی از پرکاربردترین پلیمرها در تصفیه و جذب آلاینده، پلی اتیلن ترفتالات است که با تصفیه منابع آبی، مصرف آنها را بهینه و از محیط زیست محافظت می کند. مشکل این پلیمر عدم وجود گروه عاملی در سطح، برای اتصال نانوذرات است. بنابراین در این پژوهش، در دو مرحله ابتدا پلیمر، با گروه کربوکسیلیک به روش سنتز شیمیایی عامل دار شد، سپس نانوذره نقره به کمک روش اولتراسونیک بر روی آنها سنتز شد. شرایط بهینه سنتز نانوذرات به دست آمد (pH معادل ۹ و غلظت ۰/۲ مولار). در این شرایط، میانگین اندازه ذرات ۶۴ نانومتر بود. در بخش دوم، پلیمر اصلاح شده برای حذف رنگ متیل اورانژ استفاده شد. پارامترهای بهینه برای حذف بررسی شد (pH معادل ۹، دمای ۳۵ درجه سلسیوس و نسبت غلظت رنگ به جاذب ۵ میکرومولار در ۱/۰ گرم). بیشترین درصد حذف رنگ در شرایط بهینه، ۹۲ درصد پس از ۱۲۰ دقیقه بود. اثر ضد باکتری پلیمر PET-AgNPs بر روی دو نوع باکتری استافیلوکوکوس اورئوس و اشرشیاکلی گرم مثبت و گرم منفی مشاهده شد. در بخش دوم، الکتروود طلا را با ترکیبی از پلیمر PET-AgNPs و نانولوله کربنی اصلاح کرده و برای تشخیص رنگ متیل اورانژ استفاده شد. دامنه خطی  $10^{-6}$  تا  $10^{-8}$  مولار و حد تشخیص  $10^{-9}$  مولار به دست آمد. پارامترهای مؤثر بر حذف و ایزوترم و سینتیک حذف بررسی شد. پلیمر عامل دار و اصلاح شده به خوبی قادر به اندازه گیری و حذف رنگ آلاینده بوده و علاوه بر آن، اثر ضد باکتریایی دارد.

**واژه های کلیدی:** عامل دار کردن، اولتراسونیک، پلی اتیلن ترفتالات، حذف، جاذب، نانوذرات نقره، رنگ متیل اورانژ

### ۱- مقدمه

PET، طیف گسترده ای از کاربردهای صنعتی و پزشکی دارد (Haulon et al., 2003, Vinard et al., 1988, Blanchemain et al., 2007, Kottke-Marchant et al., 1989) یکی از کاربردهای مدنظر به دلیل فراوانی این پلیمر، استفاده به عنوان بستری جامد برای جذب و حذف آلاینده های محیط زیست است.

پلی اتیلن ترفتالات<sup>۱</sup> به عنوان پرکاربردترین پلیمر خطی با قدرت مکانیکی خوب و بادوام، مصارف و کاربردهای مختلف در حوزه های متفاوت دارد که از واکنش ترفتالیک اسید و اتیلن گلیکول به دست می آید (Nissen et al., 2008, Vinard et al., 1988).

<sup>1</sup> Polyethylene Terephthalate (PET)



تهیه و ساخت ترکیبات با اندازه نانو است. به طور خلاصه در تمام مواردی که واکنش های سونوشیمیایی به تولید محصولات معدنی منجر می شوند، موادی به دست می آیند که در شکل، اندازه، ساختار و در فاز جامدشان (بی شکل یا بلورین) متفاوت هستند، اما آنها در اغلب موارد دارای اندازه نانو هستند (Chen et al., 2002).

تولید محصولات رنگی یکی از مهم ترین فرایندها در بسیاری از صنایع مختلف هستند که در آنها مقدار زیادی از رنگ ها و حجم قابل ملاحظه ای از آب استفاده می شود. در نتیجه، یک مقدار قابل ملاحظه ای ۱۰ تا ۱۵ درصد از فاضلاب رنگی شده تولید می شود (Scott et al., 1989). پخش این فاضلاب ها به داخل محیط زیست منجر به مشکلات بسیار چشمگیری شده است. از جمله این مشکلات، افزایش سمیت، کاهش اکسیژن محلول در آب و کاهش نفوذ نور در آب است که بر روی پدیده فتوسنتز مؤثر است (Mantz et al., 1995). بنابراین حذف رنگ از جریان فاضلاب برای محیط زیست ضروری است (Qu et al., 2006, Allen et al., 1995).

برای رنگ زدایی روش های متفاوتی، بررسی و آزمایش شده است از جمله: انعقاد و لخته سازی، جذب (Jain and Sikarwar, 2006, Sanghi and Bhattacharya, 2002)، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تعویض یون، اکسیداسیون پیشرفته، تجزیه آنزیمی، جذب سطحی، استفاده از فوتوکاتالیست ها (Lorenz-Grabowska and Gryglewicz, 2007, Cooper, 1993, Vijayaraghavan and Yun, 2008) and رسوب دهی (Dos Santos et al., 2007) و استخراج مایع-مایع (Azbar et al., 2004, Calvete et al., 2010).

در این پژوهش، از تکنیک جذب رنگ به کمک پلیمر پلی اتیلن ترفتالات استفاده شد، اما به منظور افزایش کارایی پلیمر، پس از عامل دار کردن سطح آن، از سنتز در جای نانو ذرات نقره به روش اولتراسونیک استفاده شد.

متیل اورانژ<sup>۱</sup> با فرمول شیمیایی  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  یک ترکیب شیمیایی و از پرکاربردترین رنگ ها در صنایع مختلف است. رنگ ها از جمله MO، ساختار پیچیده مولکولی، غالباً سمی، سرطانزا (تولید گروه های آمین در تجزیه بی هوازی)، جهش زا،

اما پلیمر PET به دلیل نداشتن گروه های عاملی فعال در سطح خود، یک پلیمر بی اثر است. از این رو، عامل دار کردن سطح پلیمر PET می تواند به اتصال این پلیمر به مولکول ها و سایر ترکیبات مورد نظر که برای زیست سازگاری پتانسیل بالقوه ای دارند کمک کند. تکنیک های متنوع گوناگونی از جمله: هیدرولیز (Ellison et al., 2004)، احیاء (Bùi et al., 1982, Kao et al., 1998, Zieren et al., 2004)، الیکولیز (Fadeev and McCarthy, 1998)، آمینولیز (Vinard et al., 1988, Zieren et al., 2004) و آمین دار کردن (Nissen et al., 2008) برای عامل دار کردن سطح پلیمرها استفاده می شود.

به منظور اصلاح سطح پلیمرها و بهبود خصوصیات آنها از ترکیبات مختلفی با توجه به هدف مورد نظر می توان استفاده کرد. نانوذرات نقره و مشتقات آن با توجه به ویژگی های خاصی که دارند، قابلیت استفاده در صنایع مختلف را دارند. از جمله ویژگی های نانوذرات نقره و مشتقات آن، می توان به موارد زیر اشاره کرد: تأثیر پذیری زیاد، غیر سمی بودن، غیر محرک بودن برای بدن، غیر حساسیت زا بودن، قابلیت تحمل شرایط مختلف (پایداری زیاد)، آبدوست بودن، سازگاری با محیط زیست، مقاوم در برابر حرارت، عدم ایجاد و افزایش مقاومت و سازگاری در برابر میکروارگانیسم ها. از دیگر کاربردهای نانوذرات نقره، اضافه شدن به الیاف، پلیمر، سرامیک و ارتقای خصوصیات آنها است.

نانوذرات نقره و هالیدهای آن با توجه به خاصیت آنتی باکتریایی که دارند با پلیمرهای گوناگون مخلوط و در بسته بندی مواد غذایی استفاده می شوند (Okuyama and Lenggoro, 2003, Izadifar, 2011, Luche, 1992, Mettin, 2005, Dickens and Luche, 2001, Dao et al., 1991) و از این طریق از فساد میکربی مواد غذایی جلوگیری می شود. استفاده این نانوذرات به صورت اتصال کوالانسی سبب افزایش طول عمر و کیفیت پلیمرها می شود.

به منظور سنتز نانوذرات بر سطح پلیمرها از تکنیک های مختلفی می توان استفاده کرد. تکنیک استفاده از امواج التراسونیک به عنوان یکی از تکنیک های مؤثر در سنتز مواد نانو ساختار، در سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. این تکنیک به خاطر داشتن خواص غیر عادی همچون دما و فشار نقطه ای خیلی زیاد که در نتیجه فرایند حباب زایی و ترکیدن حباب در محیط واکنش به وجود می آید، بسیار مورد توجه واقع شده است. سونوشیمی یکی از روش های اولیه برای

<sup>1</sup> Methyl Orange (MO)



تمامی آزمایش‌ها ولتامتری به وسیله دستگاه  $\mu$  Auto lab Type III (FRA2) Potentiostat/galvanostat که ساختاری تک‌سل و با ۳ الکتروود است انجام شد. سیستم ۳ الکتروودی شامل: الکتروود طلا به‌عنوان الکتروود کار، الکتروود کالومل اشباع (Ag/AgCl) به‌عنوان الکتروود مرجع و الکتروود پلاتین که به‌عنوان الکتروود کمکی است، هر سه الکتروود ساخت شرکت متروم است.

## ۲-۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها

### ۲-۲-۱- عامل‌دار کردن پلی‌اتیلن ترفتالات

الیاف PET به‌دلیل فقدان گروه‌های عاملی در سطح آن، نیازمند اصلاح سطح است. به‌همین دلیل ابتدا سطح الیاف PET، با گروه‌های کربوکسیلیک اسید عامل‌دار شد، سپس نانوذرات نقره بر سطح آن سنتز شد. به‌منظور عامل‌دار کردن پلیمر، ابتدا مقدار ۰/۱ گرم از الیاف پلیمری وزن و به‌مدت ۲۴ ساعت در محلول استون غوطه‌ور شد. سپس به‌مدت چند ساعت در دمای ۴۵ درجه سلسیوس در آن قرار داده و پس از خشک کردن، در محلول V/V ۱۸/۵ درصد فرمالدئید و اسید استیک ۱ مولار به‌مدت ۴ ساعت غوطه‌ور شد. الیاف پلیمری هیدروکسیل‌دار شده را در محلول اسید برم استیک ۱ مولار که نسبت به سدیم هیدروکسید ۲ مولار است، به‌مدت ۱۸ ساعت قرار داده شد. به‌این ترتیب سطح الیاف پلیمر پلی‌اتیلن ترفتالات با گروه کربوکسیلیک اسید اصلاح شد. در پایان این مرحله، برای بررسی موفقیت آمیز بودن واکنش، طیف FTIR گرفته شد (Nissen et al., 2008).

### ۲-۲-۲- سنتز نانوذره نقره روی سطح الیاف PET اصلاح شده

پس از عامل‌دار کردن پلیمر PET، به‌منظور سنتز نانوذرات نقره بر روی آن، مقدار ۹/۱ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول را با ۹۰/۹ میلی‌لیتر آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد و سپس مقدار ۰/۳۳۷۷ گرم از نیترات نقره جامد را به این محلول در یک بالن ژوژه اضافه شد. pH محلول مورد آزمایش به‌وسیله محلول‌های رقیق اسید هیدروکلریک، آمونیاک و سدیم هیدروکسید تعدیل شد. مقدار ۰/۰۴ گرم از الیاف پلیمری اصلاح شده با ۱۰ میلی‌لیتر از محلول قبلی ساخته شده در یک بالن ۳ دهانه ریخته شد. محلول قبل از حمام التراسونیک، به‌مدت ۲۰ دقیقه تحت گاز نیتروژن اکسیژن‌زدایی شد. بالن ۳ دهانه حاوی محلول و الیاف پلیمری در

غیرقابل تجزیه بیولوژیک و پایدار دارند (Wang and Chen, 2009, Olad et al., 2010, Lorenc-Grabowska and Gryglewicz, 2007, Cooper, 1993).

فاضلاب رنگی و سایر پساب‌های حاصل از صنایعی که از رنگ استفاده می‌کنند مشکلات متعددی از لحاظ بهره‌برداری در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب به‌وجود می‌آورند، به‌طوری که تخلیه مستقیم فاضلاب صنعت نساجی به داخل مجاری فاضلاب و یا در محیط، سبب تشکیل لایه‌های لجن حاوی الیاف می‌شود. نیتروژن و فسفر مواد رنگ‌زا نیز رشد جلبک‌ها را افزایش داده و مشکلات زیادی را در آبهای پذیرنده موجب می‌شوند. وجود مواد رنگ‌زا، پاک‌کننده‌ها و چسب‌ها در فاضلاب نساجی به‌دلیل قابلیت تجزیه‌پذیری بسیار کم آنها، در عملیات تصفیه بیولوژیکی ایجاد اختلال می‌کند. به‌دلیل کاربرد بسیار متنوع PET، لزوم اصلاح ساختار و بهبود کیفیت آن وجود دارد. از طرفی به‌دلایل بیان شده، اهمیت اندازه‌گیری دقیق و حذف رنگ MO مشخص است. در این کار در قسمت اول، با اصلاح سطح PET و سنتز نانوذره نقره بر روی آن، خاصیت ضد باکتریایی آن بررسی شد. در بخش دوم از PET اصلاح شده به‌منظور حذف و اندازه‌گیری رنگ MO استفاده و شرایط بهینه به‌دست آمد.

## ۲- تجربی

### ۲-۱- مواد و روش‌ها

الیاف پلی‌اتیلن ترفتالات از شرکت پویا نخ ایلام تهیه شد. همه مواد و معرف‌ها از شرکت مرک<sup>۱</sup> خریداری و بدون خالص‌سازی استفاده شدند. به‌منظور بررسی اثر عامل‌دار شدن پلی‌اتیلن ترفتالات از نمونه تهیه شده طیف FTIR گرفته شد. برای پی بردن به سنتز نانوذرات نقره بر روی سطح PET از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> و تکنیک پراش اشعه ایکس<sup>۳</sup> استفاده شد. واکنش‌ها تحت امواج فراصوت با قدرت‌های متفاوت ۳۰ و ۱۰۰ وات انجام شد. از دستگاه UV-Vis دوپرتویی ساخت شرکت پرکین المر مدل لامبدا ۲۵، برای بررسی حذف رنگ MO توسط پلیمر پلی‌اتیلن ترفتالات اصلاح شده با نانوذره نقره، استفاده شد.

<sup>1</sup> Merck

<sup>2</sup> Scanning Electron Microscope (SEM)

<sup>3</sup> X-Ray Diffraction (XRD)



انجام و سایز نانوذرات بر سطح پلیمر، اندازه‌گیری شد. همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، در شکل ۱-a در دمای ۱۵ درجه سلسیوس، میانگین اندازه ۷۵ نانومتر و تراکم کم نانوذرات مشاهده می‌شود. در شکل ۱-b در دمای ۳۵ درجه سلسیوس، میانگین اندازه ۷۹/۴ نانومتر و تراکم نانوذره مناسب در شکل ۱-c و در دمای ۵۵ درجه سلسیوس، میانگین اندازه ۲۴۴ نانومتر و تراکم نانوذره زیاد است. با افزایش دما، به علت افزایش سرعت واکنش، اندازه نانوذره بزرگتر و تراکم آن بیشتر می‌شود و با کاهش دما نتیجه عکس حاصل می‌شود. از آنجایی که هدف، سنتز نانوذره‌ای با سایز کوچکتر و تراکم مناسب بر سطح پلیمر PET بود، دمای ۳۵ درجه سلسیوس، به‌عنوان دمای بهینه برای سنتز نانوذره نقره بر سطح پلیمر PET عامل دار شده انتخاب شد (Azadbakht et al., 2013).

۳-۱-۲- بررسی اثر توان دستگاه تراسونیک بر اندازه و تراکم نانوذرات نقره سنتز شده بر سطح پلیمر عامل دار PET  
به‌منظور بررسی نقش توان دستگاه تراسونیک بر روی اندازه نانوذرات سنتزی، تحت تابش توان‌های مختلف امواج تراسونیک، سنتز نانوذرات نقره انجام شد. هر چه توان دستگاه تراسونیک بیشتر باشد، تعداد حباب‌هایی که در محلول واکنش تشکیل می‌شود

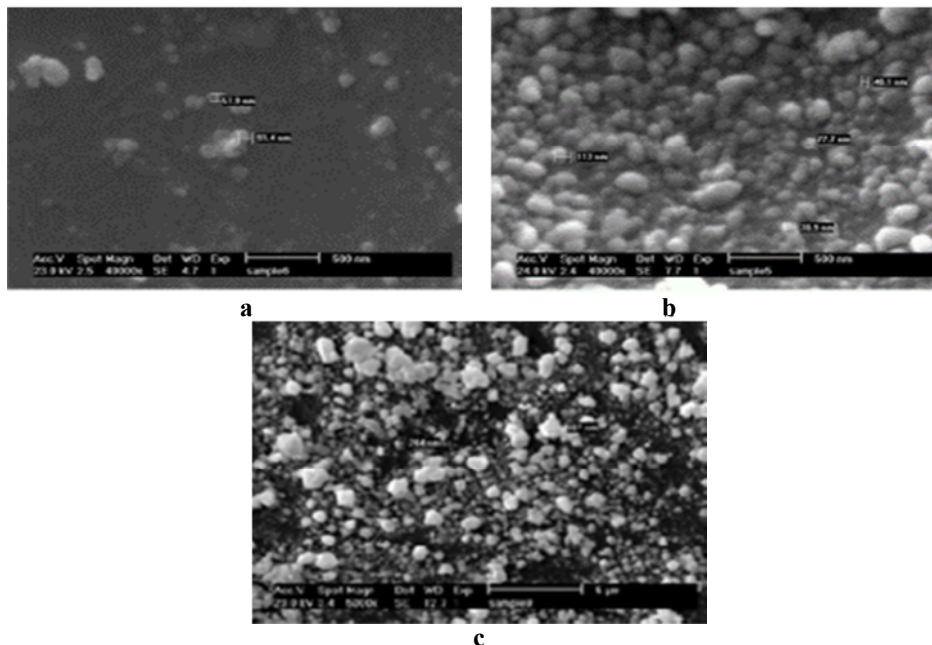
حمام تراسونیک در دما، توان و فرکانس مناسب قرار داده شد. بعد از گذشت ۱۰ دقیقه از تاباندن امواج تراسونیک، مقدار ۳۰ میلی‌گرم از محلول آمونیوم هیدروکسید غلیظ ۲۵ درصد به بالن ۳ دهانه حاوی محلول و پلیمر اضافه و در شرایط موجود و تحت امواج تراسونیک به مدت ۲ ساعت گاز نیتروژن در درون محلول جریان داده شد. در پایان، الیاف پلیمری را از محلول بیرون آورده و توسط اتانول و اسید شستشو داده شد، سپس به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۴۵ درجه سلسیوس در آون قرار گرفت تا خشک شد. تغییر رنگ الیاف از سفید به خاکستری نشانه موفقیت در سنتز بود. در پایان این مرحله، برای بررسی سنتز نانوذرات نقره بر سطح PET عامل دار شده، عکس SEM و طیف XRD از نمونه گرفته شد.

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱- عامل دار کردن و سنتز نانوذره نقره بر سطح پلیمر PET  
۳-۱-۱- بررسی اثر دما بر اندازه و تراکم نانوذرات نقره سنتز شده

#### بر سطح پلیمر عامل دار PET

عوامل موثر مختلفی از جمله دما، بر اندازه و شکل نانوذرات سنتزی به روش سونوشیمی مؤثر هستند. به‌منظور بررسی اثر دما بر سایز نانوذرات سنتزی، سنتز در دماهای ۱۵، ۳۵ و ۵۵ درجه سلسیوس



**Fig. 1.** SEM images of synthetic silver nanoparticles on the surface of functionalized PET polymer by ultrasonic method at temperatures of a) 15, b) 35 and c) 55 °C

شکل ۱- تصاویر SEM از نانوذرات نقره سنتزی بر سطح پلیمر PET عامل دار به روش تراسونیک در دماهای (a) ۱۵، (b) ۳۵ و (c) ۵۵ درجه سلسیوس





ویژگی‌های نمونه استفاده می‌شود. XRD برای تعیین ساختار کریستالی مانند ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز کریستال‌ها، تعیین اندازه کریستال‌ها، جهت‌گیری تک‌کریستال، استرس، تنش و عیوب شبکه، قابل استفاده است. بر اساس شکل الگوی XRD، اندیس‌های میلر در سطوح ۱۱۱، ۲۰۰، ۲۲۰ و ۳۱۱ که به ترتیب مربوط به زاویه‌های  $38/143$ ،  $46/255$ ،  $64/51$  و  $77/011$  به دست آمدند، پیک‌های اضافی مربوط به ناخالصی‌های موجود در پلیمر PET بود. بر اساس پژوهش‌های انجام شده و با توجه به صفحات کریستالی بیان شده، مشخص شد که نقره در ساختار FCC (مکعبی مراکز وجوه پر) متبلور شده است (Azadbakht and Abbasi, 2012).

### ۳-۱-۵- بررسی خاصیت آنتی‌باکتریایی پلیمر PET حاوی

#### نانوذره نقره

یکی از خصوصیات بسیار مطلوب پلیمرها، خاصیت آنتی‌باکتریایی است. نقره یکی از موادی است که به این منظور به ترکیبات مختلف افزوده می‌شود. به منظور بررسی خاصیت آنتی‌باکتریایی پلیمر PET عامل دار که به روش التراسونیک نانوذره نقره در سطح آن سنتز شده است، از روش Well diffusion استفاده شد. تست آنتی‌باکتریایی در حضور دو نوع باکتری مختلف بررسی شد که با توجه به جدول ۱ بر روی هر دو نوع باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی *S. aureus* و *E. coli* خاصیت ضد آنتی‌باکتریایی داشت. اثر مرگ‌بار نانوذرات نقره به دلیل عمل هم‌زمان بر روی دیواره سلولی، توانایی نفوذ به غشای سیتوپلاسمی و اثر بر زنجیره تنفس سلولی، DNA و RNA است که این ساختارها در باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی یکسان است.

بنابراین خواص ضد باکتریایی نانوذرات نقره برای هر دو گروه از باکتری‌ها تا حدودی یکسان است (Klasen, 2000). جدول ۱، هاله عدم رشد باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی *S. aureus* و *E. coli* در حضور پلیمر PET حاوی نانوذره نقره را نشان می‌دهد و در حضور سایر انواع پلیمر فاقد نانوذره دیگر خاصیت ضد باکتری مؤثری وجود نداشته است. به منظور اثبات اثر نانوذره بر باکتری‌ها و اینکه پلیمر بر باکتری‌ها اثری ندارد، خاصیت آنتی‌باکتریایی پلیمر تنها و پلیمر دارای گروه کربوکسیلیک نیز بررسی شد که در حضور هر دو باکتری هاله عدم رشد مشاهده نشد.

بیشتر و فشار درونی آنها بیشتر خواهد بود و این امر منجر به تشکیل حباب‌های ریز خواهد شد که در نتیجه آن، نانوذره تشکیل شده ریزتر خواهند بود (شکل ۲). همان گونه که مشاهده می‌شود در دمای ۳۵ درجه سلسیوس با افزایش توان دستگاه التراسونیک، نانوذره سنتز شده ریزتری خواهیم داشت. در سنتز نانوذره بدون استفاده از امواج فراصوت (شکل ۲-a) ذرات با میانگین اندازه ۹۳۷ نانومتر سنتز شد. با استفاده از امواج فراصوت با توان ۵۰ وات، میانگین سایز نانوذرات ۲۱۰ نانومتری بود (شکل ۲-b). در توان ۱۱۰ وات، نانوذره نقره با میانگین سایز ۹۵ نانومتر سنتز شد (شکل ۲-c). از آنجایی که سایز کم نانوذرات مطلوب است، بنابراین توان ۱۱۰ وات، به عنوان توان بهینه برای سنتز نانوذره انتخاب شد (Azadbakht et al., 2013).

### ۳-۱-۳- بررسی اثر pH محلول بر اندازه و تراکم نانو ذرات نقره

#### سنتز شده بر سطح پلیمر عامل دار PET

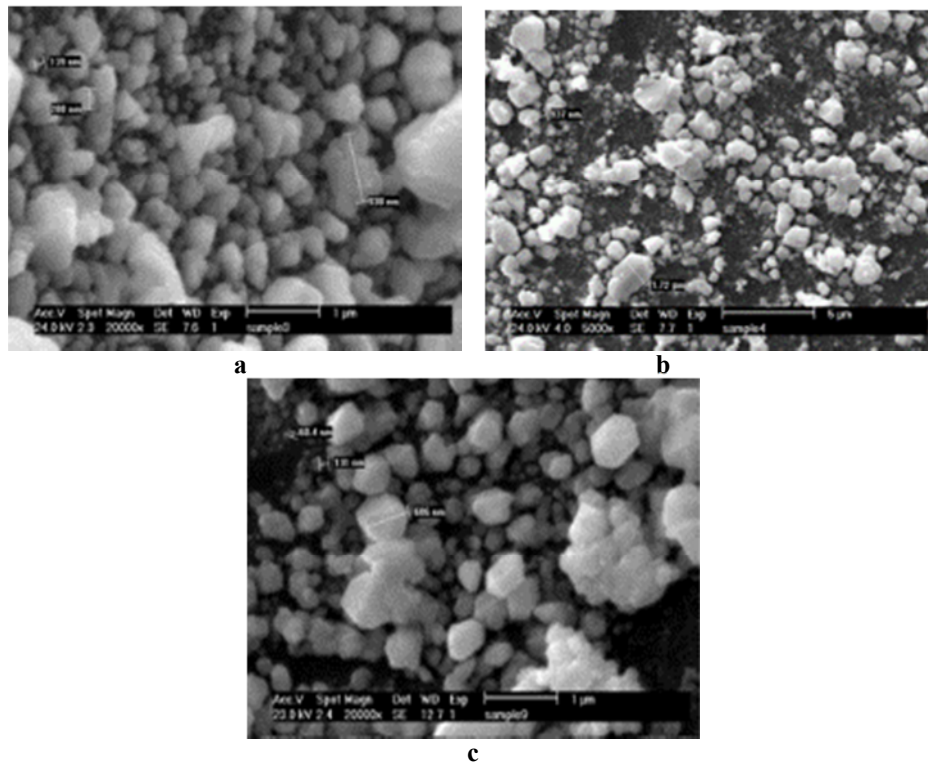
پس از بهینه‌سازی پارامترهای دما و توان، به بررسی اثر pH به عنوان یکی از عوامل مؤثر در سنتز نانوذرات پرداخته شد. به همین منظور در pH‌های معادل ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰ در دمای ۳۵ درجه سلسیوس و توان دستگاه فراصوت ۱۱۰ وات نانوذره نقره بر سطح پلیمر PET عامل دار شده سنتز شد. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش pH محلول، اندازه نانوذرات افزایش می‌یابد، به طوری که در pH معادل ۹ نانوذره با تراکم و اندازه مناسب مشاهده شد. با افزایش pH، به علت دپروتونه شدن گروه‌های عاملی، تعداد سایت‌های فعال برای سنتز نانوذرات نقره افزایش می‌یابد که این امر منجر به تراکم بیشتر نانوذرات نیز می‌شود. زمانی که pH محلول واکنش از ۹ بالاتر می‌رود، غلظت یون‌های OH<sup>-</sup> در محلول واکنش بیشتر شده و رقابت میان گروه‌های عاملی با یون OH<sup>-</sup> برای واکنش با فلز Ag<sup>+</sup> افزایش یافته و از تراکم نانوذرات کاسته می‌شود. بنابراین pH معادل ۹ به عنوان pH بهینه و مناسب انتخاب شد.

### ۳-۱-۴- آنالیز طیف XRD برای سنتز نانوذرات نقره بر روی

#### سطح پلیمر عامل دار PET

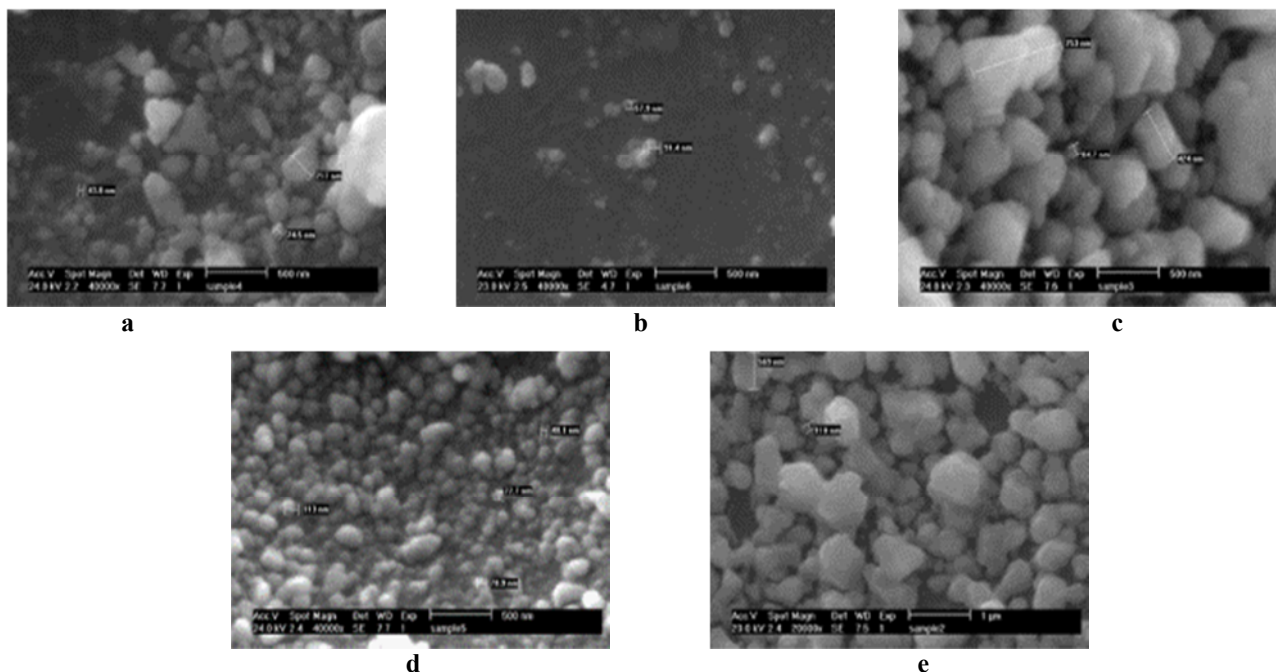
XRD، تکنیکی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خصوصیات کریستال‌ها است. در این روش از XRD توسط نمونه برای بررسی





**Fig. 2.** SEM images of synthetic silver nanoparticles on the surface of a functionalized PET polymer that can be ultrasonically powered by an ultrasonic device a) without ultrasonic waves, b) 50 watts and c) 110 watts

شکل ۲- تصاویر SEM از نانوذرات نقره سنتزی بر سطح پلیمر PET عامل دار به روش التراسونیک در توان دستگاه التراسونیک (a) بدون امواج التراسونیک، (b) ۵۰ وات و (c) ۱۱۰ وات





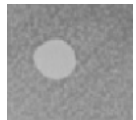





**Fig. 3.** SEM images of synthetic silver nanoparticles on the surface of functionalized PET polymer by ultrasonic method at different pH a) 6, b) 7, c) 8, d) 9 and e) 10

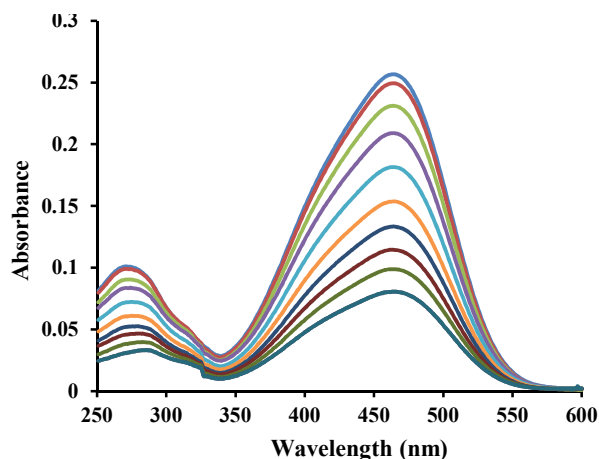
شکل ۳- SEM نانوذرات نقره سنتزی بر سطح پلیمر PET عامل دار که به روش التراسونیک در pHهای مختلف (a) ۶، (b) ۷، (c) ۸، (d) ۹ و (e) ۱۰



جدول ۱- بررسی خاصیت آنتی‌باکتریایی پلیمر PET حاوی نانوذره نقره در حضور باکتری‌های *E. coli* و *S. aureus*

**Table 1.** Antibacterial properties of PET-AgNP in the presence of bacteria *S. aureus* and *E. coli*

Control ( <i>E. coli</i> )		Control ( <i>S. aureus</i> )	
PET		PET	
PET carboxylate		PET carboxylate	
AgNP-PET		AgNP-PET	



**Fig. 4.** Changes in the spectrum of methyl orange in the presence of PET polymer containing silver nanoparticles

شکل ۴- تغییرات طیف رنگ MO در حضور پلیمر PET

حاوی نانوذره نقره

درصد از رنگ در محلول باقی می‌ماند و مابقی آن جذب سطح پلیمر حاوی نانوذرات نقره می‌شود. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که پلیمر اصلاح شده قدرت جذب بالایی برای رنگ MO خواهد داشت و قادر خواهد بود آن را به صورت کمی از محلول‌ها جداسازی کند.

### ۳-۲-۱- بهینه کردن شرایط حذف

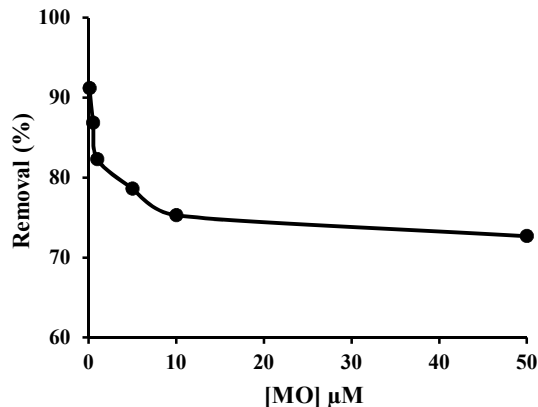
به منظور افزایش سرعت و میزان حذف رنگ MO، پارامترها و

### ۳-۲- حذف رنگ MO با استفاده از پلیمر پلی‌اتیلن ترفتالات نانوذره‌دار

یکی از معضلات استفاده از رنگ‌ها مانند MO، تأثیرات محیط‌زیستی و تأثیر بر سلامت انسان و سایر موجودات زنده است. به منظور جداسازی این رنگ از پساب‌ها و اندازه‌گیری مقدار آن، در این پژوهش از پلیمر PET اصلاح شده با نانوذره نقره استفاده شد. در پژوهش‌ها، بررسی حذف به کمک اندازه‌گیری‌های نوری با دستگاه اسپکتروفتومتری میزان حذف و بهینه‌سازی پارامترها انجام می‌شود. در این مرحله مقدار ۱ میلی‌لیتر از محلول سدیم بور هیدرید ۱۰۰ میلی‌مولار را به ۱ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۰۱ مولار MO اضافه کرده و با آب مقطر به حجم ۱۰ میلی‌لیتر رسانده و تحت هم زدن به مدت ۵ دقیقه قرار داده شد. پس از این کار، مقدار ۰/۱ گرم از الیاف PET حاوی نانوذره نقره را به ۳ میلی‌لیتر از محلول ساخته شده قبلی اضافه کرده و روی دستگاه همزن قرار داده و هر ۱۰ دقیقه یک بار طیف جذبی آن توسط دستگاه اسپکتروفتومتر ثبت شد. پس از طی شدن ۱۲۰ دقیقه از حضور پلیمر PET حاوی نانوذره نقره، کاهش قابل ملاحظه طیف رنگ MO مشاهده شد (شکل ۴). همان گونه که در شکل مشاهده می‌شود با گذشت زمان و برهم‌کنش بین پلیمر اصلاح شده دارای نانوذرات نقره و رنگ MO به علت جذب رنگ بر سطح پلیمر غلظت رنگ در محلول کاهش یافته و طیف آن کم می‌شود. با گذشت مدت زمان ۱۲۰ دقیقه تنها ۸







**Fig. 5.** Diagram of the effect of initial concentrations of methyl orange in terms of the percentage of methyl orange dye removal at a constant amount of PET adsorbent modified with silver nanoparticles

**شکل ۵-** نمودار اثر غلظت‌های اولیه به رنگ MO بر حسب درصد حذف رنگ MO در مقدار ثابت از جاذب PET اصلاح شده با نانوذره نقره

حذف رنگ MO افزایشی بود، اما از pH برابر ۹ تا ۱۰ این روند کاهش یافته و بنابراین pH بهینه همان pH معادل ۹ که بیشترین درصد حذف رنگ که حدود ۹۲ درصد است ثبت شد. با توجه به ساختار رنگ MO و پلیمر PET، در محیط به شدت اسیدی، رنگ و سطح پلیمر پروتونه شده و به علت دافعه بارهای مثبت مشابه امکان حذف رنگ کم می‌شود. با افزایش pH و کاهش تعداد پروتون‌های موجود در سطح این دو، امکان برهم‌کنش بین آنها و جذب رنگ افزایش می‌یابد. در شرایط قلیایی شدید و افزایش غلظت گروه هیدروکسی، بین رنگ آنیونی و هیدروکسی برای اتصال به سطح رقابت به وجود می‌آید و این امر سبب کاهش درصد حذف رنگ می‌شود.

### ۳-۲-۴- ایزوترم‌های جذب تعادلی

جذب شونده به شیوه‌های مختلف و مکانیسم‌های متنوعی بر سطح جاذب جذب می‌شود که به ساختار جذب‌شونده و جاذب و نوع نیروهای بین آنها بستگی دارد. خصوصیات جذب معمولاً توسط ایزوترم‌های تعادلی جذب، توصیف می‌شود که سه ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ و تمکین از مهمترین‌های آنها هستند. مبنای انتخاب بهترین ایزوترم، ضریب تعیین  $R^2$  به دست آمده از منحنی رسم شده بر مبنای معادله هر کدام از این ایزوترم‌ها است (Klaseen, 2000). ایزوترم لانگمیر بیان‌کننده جذب تک‌لایه جاذب بر سطح

عوامل مؤثر از قبیل اثر غلظت، زمان و pH بررسی شد. ابتدا به بررسی زمان‌های مختلف برهم‌کنش محلول رنگ MO با پلیمر PET دارای نانوذره نقره در حضور عامل کاهنده  $\text{NaBH}_4$  در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه یک بار پرداخته شد. با افزایش زمان به علت جذب رنگ توسط جاذب و کاهش غلظت آن در محلول، شدت جذب کاهش یافت که حداکثر کاهش بعد از ۱۲۰ دقیقه مشاهده شد و در این زمان مقدار حذف رنگ MO تقریباً به ۹۲ درصد رسید و پس از آن به علت اشباع سطح جاذب توسط رنگ و عدم وجود سایت خالی بر روی جاذب، تقریباً تغییرات ثابت شد. درصد حذف به کمک معادله ۱ محاسبه شد

$$\text{درصد حذف رنگ} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن

$C_0$  غلظت اولیه رنگ و  $C_e$  غلظت رنگ در هر زمان است.

### ۳-۲-۲- بررسی اثر نسبت غلظت رنگ به مقدار جاذب بر میزان حذف رنگ

هر جاذبی با توجه به میزان سطح مؤثر و تعداد سایت‌های جذبی که دارد، حداکثر میزان مشخصی از یک رنگ را می‌تواند جذب کند. در این بخش، جذب غلظت‌های متفاوتی از محلول رنگ MO در حضور مقدار ثابتی از جاذب پلیمر PET دارای نانوذره نقره بررسی شد. محلول‌های رنگ شامل غلظت‌های ۰/۱ تا ۵۰ میکرومولار بود. افزایش غلظت محلول رنگ MO درصد حذف رنگ کاهش می‌یابد که می‌توان دلیل آن را تجمع مولکول‌های رنگ بر سطح جاذب به کمک نیروهای جاذبه و اندروالسی دانست (شکل ۵).

به علت اشغال سطح جاذب توسط مولکول‌های رنگ، امکان قرار گرفتن رنگ بیشتر بر سطح از بین می‌رود.

### ۳-۲-۳- بررسی اثر pH بر میزان حذف رنگ MO توسط جاذب PET دارای نانوذره نقره

به منظور بررسی اثر pH بر میزان حذف رنگ توسط پلیمر PET دارای نانوذره نقره، محلول‌هایی از رنگ MO در pH‌های معادل ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰ تهیه و میزان جذب رنگ توسط جاذب پس مدت زمان بهینه شده محاسبه شد. با افزایش pH محلول از ۶ تا ۹، روند



### ۳-۳-۱- آماده سازی الکتروود اصلاح شده

در این بخش مقدار ۱ میلی‌گرم نانولوله‌های کربنی غیرعاملی را با ۱ میلی‌گرم پلیمر عامل‌دار حاوی نانوذره نقره اضافه کرده و سپس ۱/۰ گرم فنول و ۱۰ میکرولیتر آب مقطر به آن افزوده و در حمام آب گرم به مدت چند ثانیه قرار داده تا فنول ذوب شود و در پایان مخلوط حاصل را به مدت ۷ ساعت در حمام التراسونیک قرار داده شد. الکتروود طلا با قطر ۱mm را به وسیله پودر آلومینا پولیش داده و سپس با آب دو بار تقطیر، استون و اتانول شستشو داده شد تا مواد زائد روی آن کاملاً جدا شود. بعد از خشک شدن کامل سطح الکتروود در دمای اتاق، از محلول کامپوزیت آماده شده روی الکتروود گذاشته و الکتروود را به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده تا حلال آن کاملاً تبخیر شود. از MO با الکتروود اصلاح شده و اصلاح نشده پیک CV گرفته شد.

همان گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، آنالیت بر

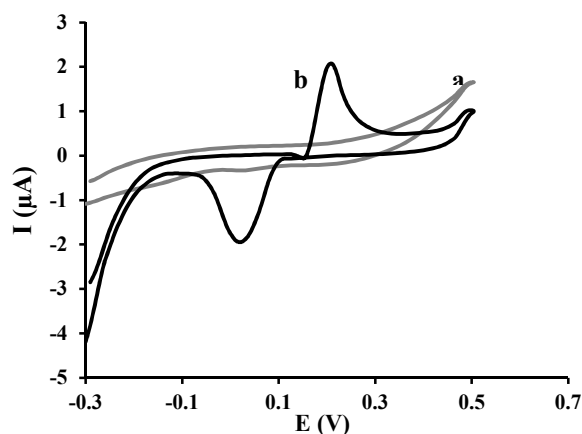


Fig. 6. CV of methyl orange solution on electrode surface a) unmodified and b) modified

شکل ۶- پیک ولتامتری چرخه‌ای محلول MO بر سطح الکتروود

(a) اصلاح نشده و (b) الکتروود اصلاح شده

جذب شونده است که در آن  $C_e$  غلظت حل شده در محلول در لحظه تعادل و  $q_e$  مقدار غلظت جذب شده است. ایزوترم فروندلیچ یک رابطه تجربی بین مقدار جذب شونده توسط یک جرم واحد جاذب جامد در فشار و دمای خاص است که در آن  $C_e$  غلظت حل شده در محلول در لحظه تعادل و  $q_e$  مقدار غلظت جذب شده و  $n_f$  و  $k_f$  ثابت فروندلیچ هستند که به ترتیب میزان شدت جذب سطحی و ظرفیت جذب سطحی هستند. ایزوترم تمکین که اساس آن تغییر گرمای جذب با افزایش تعداد مولکول‌های جذب شونده بر سطح جاذب است که در آن  $C_e$  غلظت حل شده در محلول در لحظه تعادل و  $q_e$  مقدار غلظت جذب شده و  $B_1$  و  $K_T$  ثابت‌های تمکین هستند، که اولی ثابت پیوند تعادلی، مرتبط با ماکسیم انرژی پیوند و دومی مرتبط با گرمای جذب سطحی است.

با توجه به نتایج جدول ۲، مشخص می‌شود که فرایند جذب MO بر سطح پلیمر PET دارای نانوذره نقره، با مدل لانگمیر و فروندلیچ هم‌خوانی مناسبی نداشته و با مدل تمکین با بیشترین مقدار  $R^2$  هم‌خوانی خوبی دارد.

### ۳-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی Nano-AgNPs-PET/CNT/Au

یکی از کارهای مهم در برخورد با مواد آلوده‌کننده محیط زیست، اندازه‌گیری دقیق آنها به منظور جلوگیری از افزایش آنها از حد مجاز است. به همین منظور در این کار، در مرحله سوم به منظور اندازه‌گیری رنگ MO به کمک الکتروود طلا اصلاح شده با کامپوزیت پلیمر PET حاوی نانوذره نقره و نانولوله‌های کربنی از تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی استفاده شد.

جدول ۲- نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب

Table 2. Adsorption isotherms' results

Isotherm	$R^2$	Equation	$Q_m$
Langmuir	0.5253	$C_e = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m q_e}$	$b=2267.6$ $q_m=0.0000325$
Friendlich	0.4739	$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e$	$k_f=-0.54$ $n_f=3.25 \times 10^{-10}$
Tamkin	0.9763	$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$	$K_T=785/8$ $B_1=-0.0006$



و ایجاد دافعه، درصد جذب رنگ به سطح الکتروود کم می‌شود اما در pH های قلیایی با دپروتونه شدن سطح الکتروود، امکان اتصال رنگ به سطح افزایش یافته، ولی در pH های قلیایی بیشتر بین رنگ و گروه هیدروکسی برای اتصال به سطح الکتروود رقابت به وجود می‌آید که در نتیجه درصد جذب رنگ کاهش می‌یابد و منجر به کاهش جریان پیک می‌شود، بنابراین pH معادل ۹، به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

### ۳-۵- مطالعات گستره دینامیکی خطی و حد تشخیص MO با استفاده از تکنیک ولتامتری موج مربعی

رفتار الکتروشیمیایی الکتروود Nano-AgNPs-PET/CNT/Au در حضور مقدار متفاوت از MO در بافر فسفات با pH معادل ۹ بررسی شد. جریان پیک اکسایشی MO از ۰/۰۲ تا ۵ میکرومولار تحت شرایط بهینه با تکنیک ولتامتری موج مربعی را نشان می‌دهد. با به‌کارگیری روش مذکور دامنه خطی پاسخ الکتروود برای اندازه‌گیری MO مشخص شد. حد تشخیص این الکتروود به کمک

سطح الکتروود اصلاح شده به علت رسانایی الکترونی بسیار بالا ناشی از حضور نانولوله‌های کربنی و اثر کاتالیزوری ناشی از حضور نانوذرات نقره، دارای پیک بسیار خوب و مطلوبی است. به علاوه، اثر سرعت روبش روی پتانسیل اکسیداسیون (Epa) و جریان پیک (ipa) پلیمر Nano-AgNPs-PET/CNT/Au بررسی شد و منحنی CV در دامنه ۱۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت شد (شکل ۷). با توجه به ضریب تعیین منحنی جریان با مجذور سرعت روبش، می‌توان نتیجه گرفت که رابطه خطی بین این دو وجود دارد. بنابراین واکنش الکتروشیمیایی تحت کنترل نفوذ گونه الکترواکتیو به سطح الکتروود است.

### ۳-۴- بررسی اثر pH محلول

یکی از فاکتورهای مؤثر در جریان و رفتار الکتروشیمیایی گونه‌ها، pH محلول بررسی شده است. پیک Nano-AgNPs-PET/CNT/Au در محلول ۵۰ میکرومولار MO با CV در دامنه ۶ تا ۱۰ بررسی شد. در pH های اسیدی با پروتونه شدن سطح الکتروود

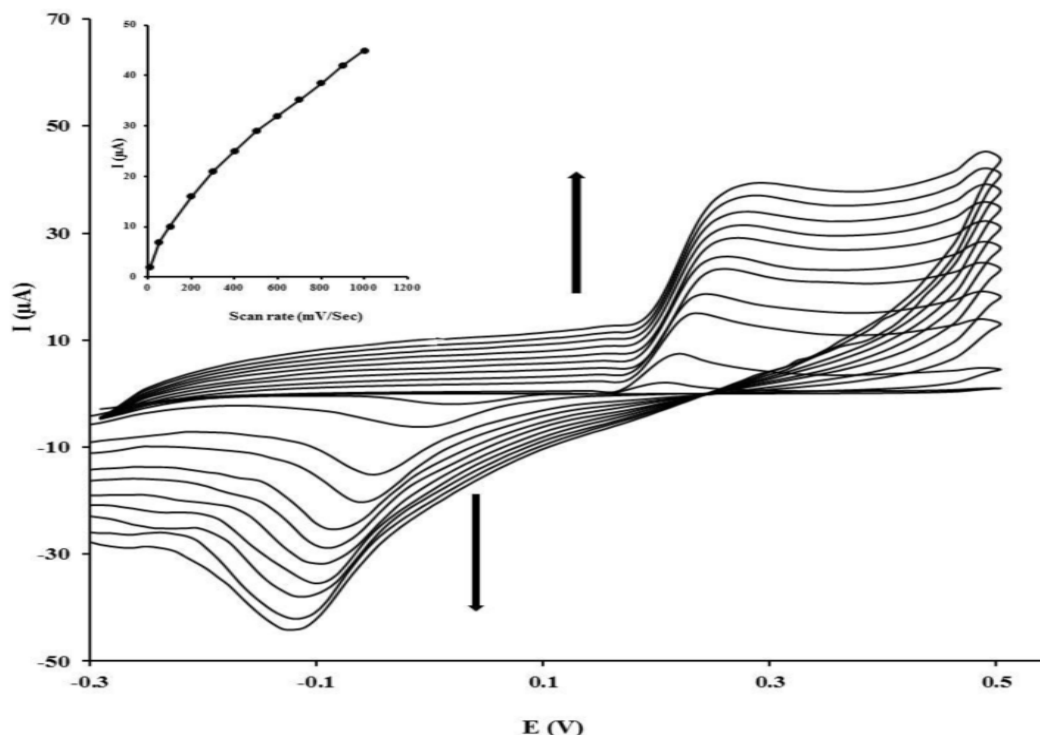


Fig. 7. Changes in the oxidation peak at scan rate of 10 to 1000 mV/min (pH=9, 10 µM methyl orange)

شکل ۷- تغییرات شدت جریان پیک اکسایش در سرعت روبش ۱۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌ولت بر دقیقه (pH معادل ۹، ۱۰ میکرومولار رنگ MO)



نقره تأیید شد. اثر آنتی‌باکتریایی پلیمر PET حاوی نانوذره نقره بر روی دو نوع باکتری مختلف به روش Well Diffusion آزمایش شد که نسبت به دو نوع باکتری، گرم مثبت و گرم منفی *S. aureus* و *B. subtilis* خاصیت آنتی‌باکتریایی داشت. همچنین اندازه‌گیری رنگ MO به روش الکتروشیمیایی انجام و واکنش الکتروشیمیایی الکتروود تحت کنترل نفوذ آنالیت به سطح الکتروود بود.

#### ۵- قدردانی

نویسندگان از دانشگاه آزاد اسلامی واحد ایلام به دلیل حمایت‌های لازم در انجام این پژوهش قدردانی می‌کنند. همچنین از دانشگاه رازی کرمانشاه و دکتر امیررضا عباسی عضو هیئت علمی گروه شیمی معدنی آن دانشگاه به دلیل همکاری‌های علمی و در اختیار قرار آزمایشگاه میکروبی، تشکر می‌کنند.

معادله  $Sb/m$  ۳ به دست آمد که در آن،  $Sb$  انحراف استاندارد ۸ بار اندازه‌گیری جریان محلول شاهد بوده و  $m$  شیب خط منحنی کالیبراسیون است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پلیمر پلی‌اتیلن ترفتالات عامل دار شد و با گرفتن طیف FTIR، مشخص شد که گروه‌های کربوکسیل بر روی سطح آن قرار گرفته‌اند. سپس نانوذرات نقره بر سطح PET عامل دار شده سنتز شد و توسط بررسی طیف XRD و عکس‌های SEM اثر پارامترهای مؤثر در سنتز نانوذرات نقره: دما، توان دستگاه التراسونیک و pH محلول بررسی و دمای ۳۵ درجه سلسیوس، توان ۱۱۰ وات و pH معادل ۹ به عنوان پارامترهای بهینه انتخاب شد. توانایی حذف رنگ MO توسط پلیمر PET عامل دار حاوی نانوذره

#### References

- Allen, S. J., Khader, K. Y. & Bino, M. 1995. Electrooxidation of dyestuffs in waste waters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, 62, 111-117.
- Azadbakht, A. & Abbasi, A. R. 2012. Synthesis and characterization of acrylic fibers with antibacterial silver nanoparticles. *Fibers and Polymers*, 13, 264-268.
- Azadbakht, A., Abbasi, A. R., Noori, N., Rafiee, E. & Taran, M. 2013. Synthesis and characterization of nanocrystalline  $CoWO_4@$  silk fibers with antibacterial activity under ultrasound irradiation. *Fibers and Polymers*, 14, 687-692.
- Azbar, N., Yonar, T. & Kestioglu, K. 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55, 35-43.
- Blanchemain, N., Haulon, S., Boschini, F., Marcon-Bachari, E., Traisnel, M., Morcellet, M., et al. 2007. Vascular prostheses with controlled release of antibiotics: part 1: surface modification with cyclodextrins of PET prostheses. *Biomolecular Engineering*, 24, 149-153.
- Bùi, L. N., Thompson, M., Mckeown, N. B., Romaschin, A. D. & Kalman, P. G. 1993. Surface modification of the biomedical polymer poly (ethylene terephthalate). *Analyst*, 118, 463-474.
- Calvete, T., Lima, E. C., Cardoso, N. F., Dias, S. L. & Ribeiro, E. S. 2010. Removal of brilliant green dye from aqueous solutions using home made activated carbons. *Clean-Soil, Air, Water*, 38, 521-532.
- Chen, Y. H., Tseng, Y. H. & Yeh, C. S. 2002. Laser-induced alloying Au-Pd and Ag-Pd colloidal mixtures: the formation of dispersed Au/Pd and Ag/Pd nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 1419-1422.
- Cooper, P. 1993. Removing colour from dyehouse waste waters-a critical review of technology available. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 109, 97-100.



- Dao, M., Chollacoop, N. V., Van Vliet, K., Venkatesh, T. & Suresh, S. 2001. Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation. *Acta Materialia*, 49, 3899-3918.
- Dickens, M. J. & Luche, J. L. 1991. Further evidence for the effect of ultrasonic waves on electron transfer processes-the case of the kornblum-russell reaction. *Tetrahedron Letters*, 32, 4709-4712.
- Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J. & Van Lier, J. B. 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, 98, 2369-2385.
- Ellison, M., Fisher, L., Alger, K. & Zeronian, S. 1982. Physical properties of polyester fibers degraded by aminolysis and by alkalin hydrolysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 247-257.
- Fadeev, A. Y. & McCarthy, T. J. 1998. Surface modification of poly (ethylene terephthalate) to prepare surfaces with silica-like reactivity. *Langmuir*, 14, 5586-5593.
- Haulon, S., Devos, P., Willoteaux, S., Mounier-Vehier, C., Sokoloff, A., Halna, P., et al. 2003. Risk factors of early and late complications in patients undergoing endovascular aneurysm repair. *European Journal of Vascular and Endovascular Surgery*, 25, 118-124.
- Izadifar, Z. 2011. Efficient extraction of phenolic compounds from wheat distiller's dried grain; ultrasonic pretreatment and dielectric studies. M.Sc. Thesis, University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada.
- Jain, R. & Sikarwar, S. 2006. Photocatalytic and adsorption studies on the removal of dye Congo Red from wastewater. *International Journal of Environment and Pollution*, 27, 158-178.
- Kao, C. Y., Cheng, W. H. & Wan, B. Z. 1998. Investigation of alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 1939-1945.
- Klasen, H. 2000. A historical review of the use of silver in the treatment of burns. II. Renewed interest for silver. *Burns*, 26, 131-138.
- Kottke-Marchant, K., Anderson, J. M., Umemura, Y. & Marchant, R. E. 1989. Effect of albumin coating on the in vitro blood compatibility of Dacron® arterial prostheses. *Biomaterials*, 10, 147-155.
- Lorenc-Grabowska, E. & Gryglewicz, G. 2007. Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes and Pigments*, 74, 34-40.
- Luche, J. 1992. Developments of the new 'experimental theory' of sonochemistry initiated in Grenoble. *Ultrasonics*, 30, 156-162.
- Malik, P. K. 2003. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36. *Dyes and Pigments*, 56, 239-249.
- Mantz, R. A., Trulove, P. C., Carlin, R. T. & Osteryoung, R. A. 1995. ROESY NMR of basic ambient-temperature chloroaluminate ionic liquids. *Inorganic Chemistry*, 34, 3846-3847.
- Mettin, R. 2005. Bubble structures in acoustic cavitation. *Modern Trends and Applications*, 1-36.
- Nissen, K., Stuart, B., Stevens, M. & Baker, A. 2008. Characterization of aminated poly (ethylene terephthalate) surfaces for biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 2394-2403.
- Okuyama, K. & Lenggoro, I. W. 2003. Preparation of nanoparticles via spray route. *Chemical Engineering Science*, 58, 537-547.
- Olad, A., Amani-Ghadim, A. R., Dorraji, M. S. S. & Rasoulifard, M. H. 2010. Removal of the alphazurine FG dye from simulated solution by electrocoagulation. *Clean-Soil, Air, Water*, 38, 401-408.





- Qu., J., Truhan, J., Dai, S., Luo, H. & Blau, P. 2006. Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives. *Tribology Letters*, 22, 207-214.
- Sanghi, R. & Bhattacharya, B. 2002. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Coloration Technology*, 118, 256-269.
- Scott, M. P., Tamkun, J. W. & Hartzell Iii, G. W. 1989. The structure and function of the homeodomain. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Cancer*, 989, 25-48.
- Vijayaraghavan, K. & Yun, Y. S. 2008. Biosorption of CI Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria* sp. *Dyes and Pigments*, 76, 726-732.
- Vinard, E., Eloy, R., Descotes, J., Brudon, J. R., Guidicelli, H., Magne, J. L., et al. 1988. Stability of performances of vascular prostheses retrospective study of 22 cases of human implanted prostheses. *Journal of Biomedical Materials Research*, 22, 633-648.
- Wang, X. S. & Chen, J. P. 2009. Removal of the azo dye congo red from aqueous solutions by the marine alga *Porphyra yezoensis* Ueda. *Clean-Soil, Air, Water*, 37, 793-798.
- Zhu, M. X., Lee, L., Wang, H. H. & Wang, Z. 2007. Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 735-741.
- Zieren, J., Neuss, H., Paul, M. & Müller, J. 2004. Introduction of polyethylene terephthalate mesh (KoSa hochfest®) for abdominal hernia repair: an animal experimental study. *Bio-Medical Materials and Engineering*, 14, 127-132.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

