

بازیافت نقره از لجن آندی مس سرچشمه برای سنتز سبز نانوکامپوزیت نقره دار

پیمان محمدزاده جهانی^۱، علی بهراد وکیل آباد^{۲*}، هوشنگ حمیدیان^۳، مائده جعفری^۴، سمیه آبیژ^۵

۱- دانشیار، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی بم، بم

۲- استادیار، گروه سرامیک، پژوهشکده مواد، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان

۳- دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، کرمان

۴- استادیار، گروه کودکان، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان

۵- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، کرمان

(دریافت ۱۳۹۸/۰۹/۲۵، پذیرش ۱۳۹۹/۰۲/۲۴)

چکیده

از نانو کامپوزیت‌ها و پلیمرهای طبیعی شامل نانو ذرات فلزی در درون شبکه‌های پلیمری ارگانیکی ترکیبات به دلیل دارا بودن خواص منحصر بفرد از جمله غیرسمی بودن و سازگاری با محیط زیست در پژوهش اخیر استفاده گردید. نقره موجود در این نانوکامپوزیت از لیچینگ لجن آندی نقره‌دار به دست آمد. سیستم‌های دارورسانی بر پایه این نانوکامپوزیت‌های طبیعی باعث افزایش مدت زمان حضور دارو با انتقال هدفمند دارو در جریان خون و کاهش سمیت و اثرات جانبی می‌شود. هدف از این تحقیق سنتز سبز نانوکامپوزیت ارگانیکی برای انتقال دارو با استفاده از ارگانیزم پروسوپیس سینراریا و بررسی و محاسبه نحوه بارگیری و رهایش دارویی آن بود. انتشار داروی تنگستوفسفریک اسید هیدرات به وسیله فرو بردن ۰/۰۰۵ گرم از نانوکامپوزیت حاوی دارو در ۵۰ میلی‌لیتر بافر فسفات در دمای ۳۷ °C تحت شرایط همزن مغناطیسی انجام شد. مشاهدات میکروسکوپ الکترونی وجود نانوذرات نقره پراکنده شده به طور یکنواخت در خمیره پلیمر را ثابت کرد. نانوکامپوزیت تهیه شده با غلظت ۰/۰۵ مولار از $AgNO_3$ (به دست آمده از خالص سازی محلول لیچینگ لجن آندی مس) بیشترین مقدار جذب آب (۳/۲۰ گرم بر گرم) را داشت. سنتز نانوکامپوزیت با استفاده از نیترات نقره مرک و نیترات نقره حاصل از لجن آندی پس از تخلیص برای هدف کاربرد دارویی، میکروکشی و آگیری به صورت آماری مقایسه گردید. از آنجایی که اختلاف قابل توجهی بین دو نانوکامپوزیت نشان داده نشد، از نانوکامپوزیت‌های سنتز شده با استفاده از نقره حاصل از منبع لجن آندی در تمام آزمایش‌ها استفاده گردید.

کلمات کلیدی

نانو کامپوزیت، لجن آندی نقره‌دار، سنتز سبز، گیاه پروسوپیس سینراریا، انتشار دارویی.

۱- مقدمه

ساختاری و کاربردی بهبودیافته‌ای نسبت به کامپوزیت‌های مرسوم دارند [۱۷-۱۵]. نانوکامپوزیت‌های پلیمری یکی از انواع نانوکامپوزیت‌ها هستند که در سال‌های اخیر در علوم محض و مهندسی مورد بررسی و تحقیق زیادی قرار گرفته‌اند. بهترین مثال برای این نانوکامپوزیت‌های ارگانیک بافت استخوان است که از فاز زمینه سرامیکی و تقویت‌کننده‌های آلی تشکیل شده است. نانوکامپوزیت‌ها دو قسمت اصلی خمیره (ماتریس) و تقویت‌کننده و در رایانه و تجهیزات الکترونیکی، صنعت ساختمان، استخرهای شنا، وان حمام، سینک ظرفشویی و دستشویی، کفپوش، ناپوش، سامانه‌های انتقال دارو، سقف پوش، برج‌های خنک‌کننده، کاربرد وسیعی دارند [۲۹-۱۸].

نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی که شامل نانوذرات معدنی درون شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی‌اند، در سال‌های اخیر به دلیل مزایای زیاد نسبت به هیدروژل‌های خالص یا نانوذرات معدنی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد شبکه‌های پلیمری آب دوست با ظرفیت جذب آب بالای ۱۰ g/g و خواصی مانند خواص مکانیکی، گرمایی، نوری، الکتریکی، واکنش‌پذیری و اصطکاکی بهبودیافته دارند [۳۰، ۳۱]. همچنین نوع دیگر از این نانومواد، نانوکامپوزیت‌های پلی استری‌اند که به روش‌های سل-ژل و پلیمر شدن مذاب تهیه می‌شوند [۳۵-۳۲].

نکته بسیار مهم استفاده از نانوکامپوزیت‌ها در حوزه سلامت و بهداشت، جلوگیری از گسترش استفاده از آنتی بیوتیک‌ها به طور وسیع است که به توسعه مقاومت جدید باکتری‌ها منجر می‌شود که مشکل اساسی در این حوزه است. از آنجایی که نانوکامپوزیت‌های حاوی ذرات نقره خواص ضدباکتری، ضدقارچی و ضدویروسی دارند، در این حوزه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین سیستم‌های دارورسانی بر پایه فناوری نانو به سبب تغییر فاز دارو، افزایش مدت زمان حضور دارو در جریان خون، کاهش سمیت و افزایش نیمه‌عمر دارو موجب بهبود چشمگیر در درمان‌های دارویی شده‌اند. تمام این ویژگی‌ها از انتقال هدفمند دارو میسر می‌شود که در این بین نقش نانوذرات به عنوان حامل‌های دارورسانی به خاطر داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد نسبت به سایر مواد پررنگ‌تر است. علم نانو تکنولوژی برگرفته از به کارگیری نانو ذرات و توسعه روش‌های دارورسانی هدفمند به کمک تشخیص و درمان بیماری‌ها است. نانوذرات مغناطیسی پتانسیل بالایی در زمینه تشخیص و درمان بیماری‌ها به ویژه سرطان دارد. استفاده از این نانوذرات به عنوان عوامل افزایش‌دهنده در روش

لجن آندی تصفیه الکتریکی مس در کف سلول‌های تصفیه الکترولیتی مس ته‌نشین و جمع‌آوری می‌شود. این لجن شامل عناصر بارزش مانند نقره (۷۰۷ درصد)، طلا (۰۸ درصد)، سلنیم (۱۳۶۶)، تلوریم و باریت است. به همین دلیل به عنوان منبع ثانویه برای استخراج طلا و نقره و دیگر عناصر بارزش مورد توجه قرار گرفته [۱]. و روش‌های بسیار زیادی برای بازیابی آنها توسعه داده شده است [۴-۲]. نانوذرات زمینه‌های کاربردی زیادی از جمله در مواد کامپوزیتی، کامپوزیت‌های ساختاری، کاتالیست‌ها، روان‌کننده‌ها، صنایع پزشکی و داروسازی، محافظت‌کننده‌ها، آنالیززیستی و تشخیص پزشکی دارند. این مواد در دو نوع فلزی و غیرفلزی وجود دارند که به خاطر سازگاری زیستی بالا از انواع غیرفلزی برای مصارف پزشکی و دارورسانی استفاده می‌شود. نانوذرات اکسید آهن سوپرپارا مغناطیسی به دلیل دارا بودن خواص منحصر بفرد از جمله خواص مغناطیسی، غیرسمی بودن و سازگاری زیستی به طور گسترده در پژوهش‌های زیست‌شناختی، جهت انتشار دارو برای درمان سرطان، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) استفاده می‌شوند [۷-۵].

کامپوزیت‌های سبز مواد با ویژگی‌های سازگاری با محیط زیست و سنتز ارگانیک با استفاده از ارگانیزم‌ها و میکروارگانیزم‌ها هستند که از لحاظ فنی و اقتصادی مقرون به صرفه‌اند. در سال‌های اخیر به توسعه و استفاده از مواد کامپوزیتی زیست تخریب‌پذیر و یا ارگانیک با استفاده از فعالیت میکروارگانیزم‌ها توجه بیشتری می‌شود. از این مواد به عنوان کامپوزیت سبز به دلیل تقاضای زیاد جهانی برای ایجاد یک منبع جامع در صنایع استفاده می‌شود. در مورد کامپوزیت سبز می‌توان به انواع مختلف الیاف طبیعی مانند پلی لاکتیک اسید و نشاسته اصلاح شده اشاره کرد که برای تقویت مواد ماتریس پلیمری می‌توان از آنها استفاده کرد. از سوی دیگر الیاف طبیعی مانند پشم و پنبه به دست آمده از ارگانیزم‌ها و میکروارگانیزم‌ها منابع تجدیدپذیراند، اگر چه این مواد تا حدودی ویژگی‌های عملکردی پایینی نسبت به بسیاری از الیاف مصنوعی از خود نشان می‌دهد [۱۴-۸].

هدف از ساخت نانوکامپوزیت رسیدن به محصولی ارزان‌تر، سبک‌تر، مقاوم‌تر، باکیفیت‌تر و با کارایی بیشتر است. نانوکامپوزیت‌ها از روش‌های آلیاژسازی مکانیکی، روش سل-ژل و روش پاشش حرارتی تهیه می‌شوند که ویژگی‌های

نامحلول کلرید نقره به وسیله محلول نمک کلرید سدیم (مرک ۹۹٫۵ درصد) (نسبت استوکیومتری کلر به نقره برابر ۰٫۹۵) رسوب داده شد (بازیابی بهینه نقره ۹۹٫۸ درصد). شرایط بهینه با استفاده از مجموعه‌ای از آزمایش‌های طراحی شده به دست آمد و در نهایت با استفاده از معیار آنالیزهای ICP-MS برای تعیین خلوص نیترات نقره این شرایط به صورت ذیل تعیین شد: آمونیاک (۱۴ درصد)، درصد جامد (۱۰ درصد)، زمان (۲۰ دقیقه)، دور همزن (۷۰۰ دور در دقیقه). آنالیز EDS از پودر کلرید نقره خلوص بالای ۹۹٫۹۹ درصد آن را تایید کرد، سپس اسید نیتریک رقیق برای حذف ناخالصی‌های رسوب کلرید نقره تولیدی استفاده شد. پس از افزایش خلوص کلرید نقره، نیترات نقره خالص از لیچینگ آمونیاکی به دست آمد. در نهایت نیترات نقره خالص به دست آمده در سنتز نانو کامپوزیت نقره‌دار مورد استفاده قرار گرفت.

محلول سود ۱۰ درصد، محلول ۵ درصد نشاسته، محلول سود ۲ مولار (۴٫۰۸ گرم از سود به یک بالون ژوژه ۵۰ میلی‌لیتری)، محلول ۱۰ درصد (وزنی-وزنی) تنگستو فسفریک اسید هیدرات (۱۰ گرم از ماده تنگستو فسفریک اسید هیدرات به ۹۰ گرم آب مقطر) محلول‌های مورد استفاده بودند. آماده‌سازی ارگانیزم پروسوپیس سینراریا (جداسازی لیگنین): ۸۰ میلی‌لیتر سود ۱۰ درصد به ۲ گرم ارگانیزم خرد شده اضافه و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت حرارت داده شد و پس از صاف کردن رسوب به دست آمده در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد درون آن خشک شد. تهیه کامپوزیت نشاسته: ۵ گرم از سلولز خشک شده به محلول ۵ درصد نشاسته افزوده و به مدت ۳ ساعت بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد و محلول ژله‌ای به دست آمد. سپس، به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد درون آن خشک شد. استیل‌کردن کامپوزیت حاصل از سلولز و نشاسته: ۴ گرم از محلول ژلی خشک شده را درون هاون کوبیده و ۸ میلی‌لیتر استیک انیدرید و ۴ قطره اسید فسفریک به آن اضافه شد. مخلوط حاصل در لوله آزمایشی ریخته شد و به مدت ۲ ساعت در درون حمام آب گرم در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر (به صورت قطره‌ای (۰٫۳ سی‌سی در دقیقه)) به آن اضافه شد. این مخلوط به دست آمده مجدداً در حمام آب گرم قرار گرفت تا استیک انیدرید اضافی از بین برود. در نهایت، این مخلوط با کاغذ صافی فیلتر و پس از شستشو با آب مقطر در دمای ۵۰ درجه

مرسوم تصویربرداری تشدید مغناطیسی و همچنین به عنوان نانوحامل در سیستم‌های نوین دارورسانی مورد توجه محققان در چند سال اخیر بوده است [۳۶-۳۹].

ارگانیزم پروسوپیس سینراریا (*Cineraria Prosopis*) با شرایط زیستی خشک و مرطوب و با پراکندگی گسترده است که در این تحقیق برای سنتز سبز نانو کامپوزیت ارگانیکی با شرایط سازگاری زیستی استفاده می‌شود. این نانو کامپوزیت حاوی نانوذرات نقره با هدف دارورسانی و میکروبی‌کشی ساخته می‌شود. در این نانو کامپوزیت وجود نقره به عنوان عامل اصلی میکروبی‌کشی عمل می‌کند.

۲- بخش تجربی و آزمایش‌ها

۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه با خلوص ۹۸ درصد شامل اسید نیتریک، نمک (۹۹٫۵ درصد)، آمونیاک، اتیلن گلیکول، فتالیک انیدرید، سدیم استات، تنگستو فسفریک اسید هیدرات، سود، انیدرید استیک، اسید فسفریک، پودر نشاسته، نقره، تیواوره و دی پتاسیم هیدروژن فسفات و محصول شرکت مرک آلمان است. تجهیزات آنالیز مورد استفاده عبارت از طیف‌های FTIR با استفاده از دستگاه اسپکترومتر Tensor-27، اسپکتروفوتومتر (Sitra -GBC6)، آنالیز اندازه ذرات با دستگاه PLUS 90، همزن مغناطیسی مدل MS14، pH متر دیجیتالی مدل ۴۶۲، طیف پراش اشعه ایکس (XRD) جهت تایید سنتز نانو کامپوزیت با استفاده از دستگاه XRD EQUINOX ۲۰۰۰ ساخت فرانسه «ELN»، آنالیز عنصری ICP-MS (NexION1000) برای تعیین خلوص محلول لیچینگ و مراحل تخلیص، میکروسکوپ الکترونی روبشی مقطع زن (FESEM) به همراه EDS با دستگاه مدل RMRC (EDS; Inca 300, Oxford Instruments)، دستگاه آنکوباتور شیکردار مدل KS IKA 130 basic است.

۲-۲- روش آزمایش

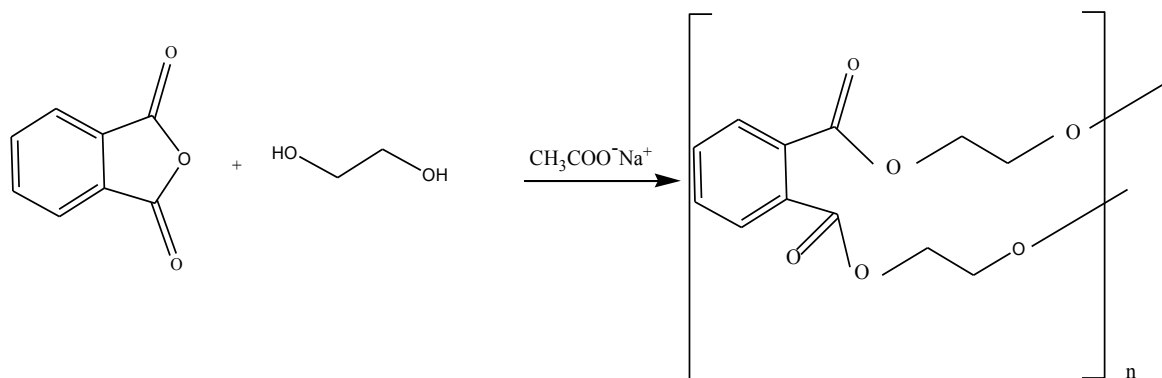
شرایط لیچینگ بهینه لجن آندی با اسید نیتریک شامل دما (۹۰ درجه سانتی‌گراد)، اسید نیتریک (۳ مولار)، دور همزن (۷۰۰ دور در دقیقه)، زمان (۵ ساعت) و درصد جامد (۱۰ درصد) بود. پس از تهیه محلول لیچ نیتریکی از لجن مس آندی، در مرحله اول برای جدایش نقره از ناخالصی‌های فراوان موجود در محلول لیچ نیتریکی، نقره به شکل نمک

دمای آزمایشگاه بر روی دستگاه آنکوباتور شبگردار قرار داده شد. بعد از آن با کاغذ صافی صاف و توزین شد. انتشار دارو با استفاده از روش انبساط و انقباض متوالی: بافر فسفات ۰/۱ مولار با حل کردن ۰/۱۷ گرم از دی پتاسیم هیدروژن فسفات در آب مقطر و تنظیم در $pH=7.4$ آماده شد. انتشار داروی تنگستو فسفریک اسید هیدرات با پخش کردن ۰/۰۰۵ گرم از نانوکامپوزیت حاوی دارو در ۵۰ میلی لیتر بافر فسفات در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد تحت شرایط همزن مغناطیسی انجام شد. در فواصل زمانی هر ۱ دقیقه ۴ میلی لیتر از محلول برداشته و پس از صاف کردن، انتشار تنگستو فسفریک اسید هیدرات به وسیله اسپکتروفتومتر UV/Vis در طول موج ۲۴۸ نانومتر اندازه گیری شد. پس از بررسی مقدار جذب محلول، نمونه یاد شده به بشر حاوی محلول برگرداننده شد، این روند تا رسیدن مقدار جذب محلول به یک مقدار ثابت ادامه یافت.

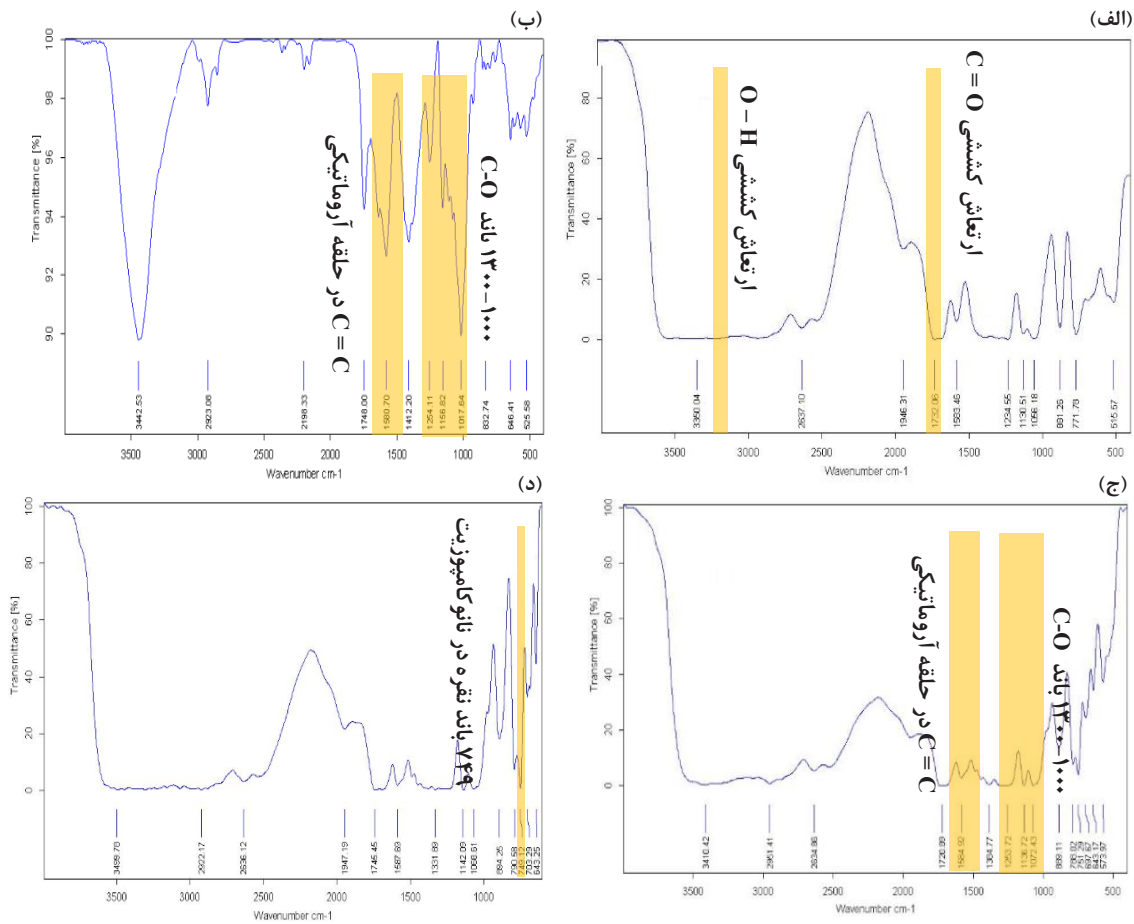
۳- نتایج و بحث

ساختار نانو کامپوزیت پلی اتیلن فتالات (شکل ۱) با استفاده از طیفسنجی IR تایید شد. مقایسه طیف IR این ترکیب با پلی استر، پیک جدید مربوط به پیوند Ag در نوار جذبی 749 cm^{-1} را نشان می دهد که این نکته را که نانوکامپوزیت به طور صحیح سنتز شده است، تایید می کند (شکل ۲). باندهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی C-O در استرها در محدوده $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ قرار می گیرد و باندهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی C=C در حلقه آروماتیکی در محدوده $1650-1450\text{ cm}^{-1}$ قرار دارد. باند جذبی مربوط به ارتعاش کششی C=O در 1721 cm^{-1} و باند جذبی مربوط به ارتعاش کشش O-H در ناحیه 3300 cm^{-1} قرار دارد.

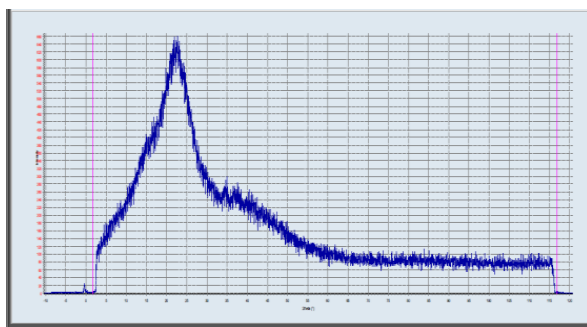
سانتی گراد خشک شد. تهیه نانو ذرات نقره و نشان دادن آنها داخل نانوکامپوزیت: ۴ گرم از سلولز استیل شده با غلظت های صفر، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ مولار از نیترات نقره و غلظت های صفر، ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۴ و ۰/۰۵ مولار از تیواوره به ۳۰ میلی لیتر آب مقطر و ۴ میلی لیتر سود ۲ مولار اضافه شد. سپس این مخلوط در ۶۰ درجه سانتی گراد در مدت زمان ۲۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی مورد همزنی شدید قرار گرفت. در نهایت مخلوط یاد شده داخل ماکروویو با توان ۴۰۰ کیلووات و زمان ۳۰ ثانیه تحت تابش ماکروویو قرار گرفت. سنتز نانو کامپوزیت پلی اتیلن فتالات: ۰/۸ میلی لیتر اتیلن گلیکول و ۰/۱ گرم سدیم استات و ۲ گرم فتالیک انیدرید در لوله آزمایش در حمام پارافین در دمای ۱۳۰-۱۵۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. در اثر حرارت، ترکیب یاد شده کاملاً ذوب شد. سپس، ۰/۵ گرم از ترکیب سلولز استیل شده حاوی نانو ذرات نقره با غلظت های مختلف به محلول پلی استر در حال تشکیل در لوله آزمایش افزوده شد. این مخلوط به مدت ۵ دقیقه در حمام پارافین نگه داشته شد. در نهایت، مخلوط یاد شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان یک شبانه روز در آون خشک شد. اندازه گیری میزان جذب آب به وسیله نانوکامپوزیت پلی اتیلن فتالات: ۱ گرم از نانوکامپوزیت با غلظت های مختلف $AgNO_3$ در کیسه تراوایی قرار داده شد و در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس در فواصل زمانی هر ۱۰ دقیقه کیسه یاد شده حاوی نانوکامپوزیت پس از تکان دادن جهت حذف آب اضافی وزن شد تا جایی که وزن کیسه تراوا ثابت شد. بارگیری تنگستو فسفریک اسید هیدرات در نانوکامپوزیت: ۱ گرم از نانوکامپوزیت پلی اتیلن فتالات به ۱۵ میلی لیتر محلول آبی ۱۰ درصد از تنگستو فسفریک اسید هیدرات افزوده و به مدت ۲۴ ساعت در



شکل ۱: مکانیسم تولید نانوکامپوزیت پلی اتیلن فتالات از واکنش استری بین فتالیک انیدرید و اتیلن گلیکول در حضور استات سدیم



شکل ۲: طیف FTIR مربوط به (الف) ماده ارگانیکی خام؛ (ب) ماده ارگانیکی استیل شده (ج) نانوکامپوزیت سنتتیک به روش سبز بدون $AgNO_3$ ، (د) نانوکامپوزیت سبز نقره نشانده شده ($AgNO_3$ مولار ۰/۱)



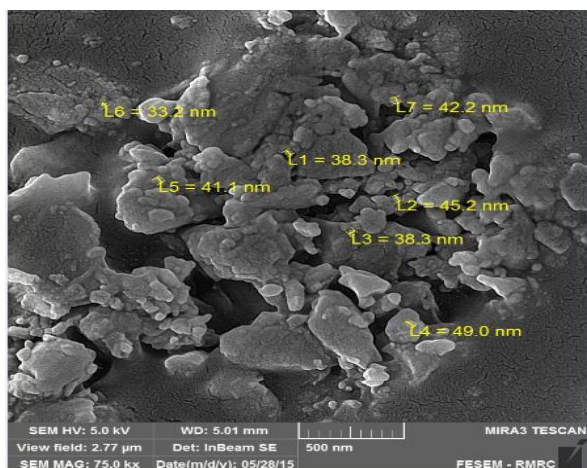
شکل ۳: طیف XRD مربوط به نانوکامپوزیت سنتز شده به روش ارگانیکی با پوشش نانوذرات نقره

شکل ۳ آنالیز XRD مربوط به نانوکامپوزیت سنتز شده به روش ارگانیکی است که نانوذرات نقره بر روی آن نشانده شده است. مقایسه کردن طیف با پایگاه داده‌های استاندارد نشان‌دهنده خلوص بالای این نانوکامپوزیت است که نانوذرات نقره بر روی آن پخش شده است. در واقع آنالیزهای XRD و FTIR به صورت مقایسه‌ای سنتز موفقیت‌آمیز نانوکامپوزیت پلی اتیلن فتالات سلولز، نانوذرات نقره و نشاسته را تایید می‌کند.

با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس توزیع دانه‌بندی و متوسط اندازه مربوط به کریستال‌های سنتز شده با استفاده از معادله دبای شرر $D = \frac{0.9 \times K\lambda}{\beta \times \cos \theta}$ و با قرار دادن داده‌های پیک اصلی در این فرمول به دست آمد. در این رابطه، D میانگین اندازه ذرات (بر حسب نانومتر)، β عرض پیک اصلی در نصف ارتفاع، λ شدت طول موج تابش اشعه ایکس (بر حسب رادیان) و

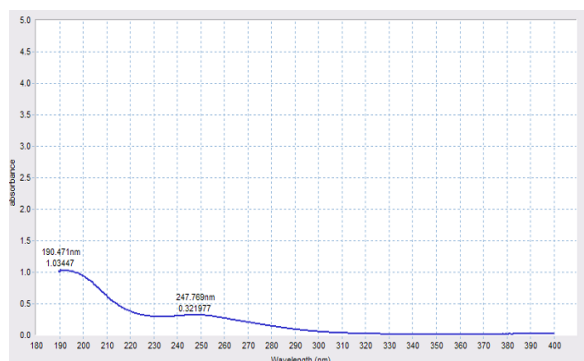
θ موقعیت پیک اصلی (بر حسب درجه) است. مقادیر هر یک از پارامترها و مقدار D محاسبه شده در جدول ۱ آمده است. برای ارزیابی قطر نانوذرات و همچنین مورفولوژی سطحی آنها در نانوکامپوزیت به ترتیب از پراکندگی نوری دینامیکی

نشان می‌دهد. مطابق با نتایج آنالیز تصویری انجام شده بر روی ۷ مورد از این تصاویر و بررسی بیش از ۱۴۳ نانوذره موجود بر روی سطح نانوکامپوزیت، متوسط اندازه ذرات نانوذرات نقره بر روی کامپوزیت ۴۰/۱۲ نانومتر به دست آمد که توزیع ابعادی دقیق‌تری نسبت به روش‌های قبلی است.



شکل ۵: تصویر FESEM از نانوکامپوزیت پلی اتیلن فتالات با نانوذرات نقره نشانده شده بر روی سطح کامپوزیت ارگانیکی

بررسی انتشار دارو $H_3[P(W_3O_{10})].xH_2O$ از نانو کامپوزیت با استفاده از بررسی طیف جذبی UV بر اساس قانون بیر- لامبرت انجام شد. طول موج ماکزیم جذب تنگستو فسفریک اسید هیدرات ۲۴۸ نانومتر است (شکل ۶). این طیف به طور مشخصی رهاسازی دارو با کارایی بالا در محیط ارگانیکی شبیه‌سازی شده را نشان می‌دهد.

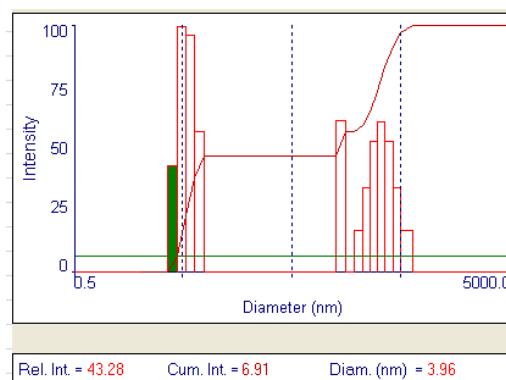


شکل ۶: طول موج ماکسیمم جذب داروی تنگستو فسفریک اسید هیدرات

(DLS) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) استفاده شد. شکل ۴ هیستوگرام توزیع ابعادی نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. به طور مشخص دو ناحیه در این هیستوگرام نشان‌دهنده توزیع بسیار مناسبی از نانوذرات نقره تقریباً به صورت یکنواخت در یک محدوده بسیار باریک (سمت چپ نمودار هیستوگرام) بر روی بستر ارگانیکی با ابعاد درشت‌تر (سمت راست در نمودار هیستوگرام) است که به طور دقیقی نانوکامپوزیت سنتز شده را توصیف کرده است.

جدول ۱: نتایج حاصل از محاسبه اندازه متوسط کریستال‌ها با استفاده از معادله دبای شرر

K	λ (nm)	β	2θ	$\cos \theta$	D (nm)
۰٫۹	۰٫۱۵۴	۰٫۰۰۵	۲۲٫۷۶	۰٫۳۷	۶۶٫۳۱
۰٫۹	۰٫۱۵۴	۰٫۰۰۲	۱۲٫۲۶	۰٫۹۹	۸۰٫۵۸
۰٫۹	۰٫۱۵۴	۰٫۰۰۲	۱۴٫۰۲	۰٫۷۴	۸۱٫۶۵
۰٫۹	۰٫۱۵۴	۰٫۰۰۴	۱۴٫۹۱	۰٫۳۹	۹۳٫۲۴
متوسط اندازه کریستالی نانوکامپوزیت					۸۰٫۴۴۵



شکل ۴: هیستوگرام اندازه ذرات در نانوکامپوزیت پلی اتیلن فتالات با غلظت ۰٫۲ مولار از نیترات نقره؛ سمت راست توزیع ابعادی نانوذرات نقره نشانده شده و سمت چپ توزیع ابعادی کامپوزیت ارگانیکی

بر اساس این آنالیز نانوذرات پخش شده بر روی کامپوزیت ارگانیکی ۶۷ نانومتر به دست آمد. اندازه کریستال‌ها بر اساس آنالیز XRD بیشتر از اندازه نانوذرات به دست آمده (۶۷ نانومتر) است که به دلیل ابعاد درشت مربوط به ذرات کریستالی بستر ارگانیکی نانوکامپوزیت است.

شکل ۵ فتومیکروگراف FESEM از سطح نانوکامپوزیت را

مقدار آب جذب شده به وسیله نانوکامپوزیت هیدروژلی طبق فرمول ۱ محاسبه شده است:

$$A \left(\frac{g}{g} \right) = \frac{b}{c} - 1 \quad (1)$$

که در آن:

A: مقدار آب جذب شده به ازای یک گرم ماده خشک

b: وزن ژل آب جذب کرده

c: وزن ماده خشک شده است.

بر این اساس، نتایج به دست آمده از بررسی‌ها و اندازه‌گیری‌های مربوط به جذب آب در نانوکامپوزیت در جدول ۲ و شکل ۷ خلاصه شده است.

ظرفیت بارگیری و راندمان انکپسوله شدن (رها سازی) داروی تنگستو فسفریک اسید هیدرات $H_3[P(W_3O_{10})]$ در نانوکامپوزیت مطابق با معادله‌های ۲ و ۳ محاسبه شد. نتایج حاصل در جدول ۳ نشان داده شده است.

$$A = b - \frac{c}{d} \quad (2)$$

$$I (\%) = b - \frac{c}{d} \times 100 \quad (3)$$

که در آن:

A: ظرفیت بارگیری دارو

b: وزن دارو برای بارگیری

c: وزن دارو ته‌نشین شده در محلول بعد از وارد شدن به

نانوکامپوزیت

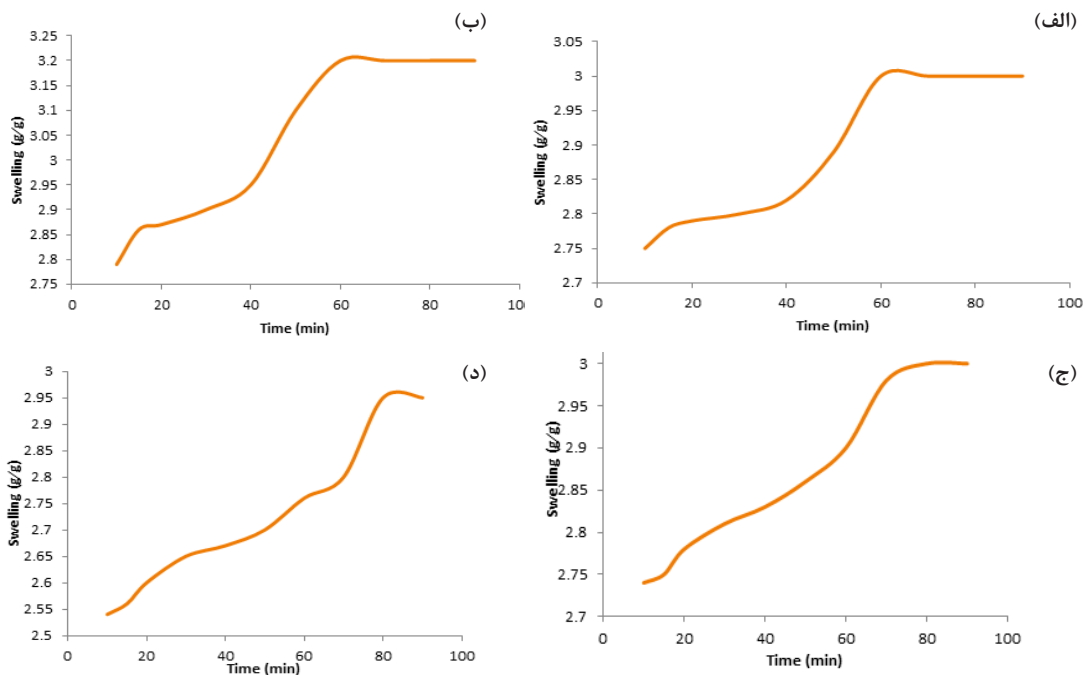
d: وزن نانوکامپوزیت برای بارگیری

I: راندمان انکپسوله شدن (رها سازی) دارو است.

منحنی کالیبراسیون بر اساس غلظت‌های مختلف از تنگستو فسفریک اسید هیدرات رسم شد (جدول ۴ و شکل ۸). منحنی کالیبراسیون ممکن است برای تعیین دقیق غلظت ماده دارویی پخش شده در محیط ارگانیکی مورد استفاده قرار گیرد.

از مقایسه مقدار جذب دارو در محلول پس از انتشار نانوکامپوزیت نانوذره‌ای هیدروژلی با منحنی کالیبراسیون مشخص شد که در زمان ۱۰ دقیقه حداکثر مقدار دارو در اثر متورم شدن آزاد و با گذشت زمان باقی‌مانده دارو در اثر هیدرولیز پیوندهای استری ترکیب نانوکامپوزیت تا رسیدن به یک مقدار ثابت آزاد شد.

غلظت ۰٫۲ مولار $AgNO_3$ انتشار دارویی داشته است، بنابراین هرچه غلظت $AgNO_3$ بیشتر باشد انتشار دارویی بیشتری خواهیم داشت. نتایج به دست آمده از این مقایسه در جدول ۵ درج شده است.



شکل ۷: بررسی جذب آب به وسیله نانوکامپوزیت‌ها با غلظت نانوذرات نقره (الف) صفر مولار، (ب) ۰٫۵ مولار، (ج) ۱ مولار و (د) ۰٫۱۵ مولار

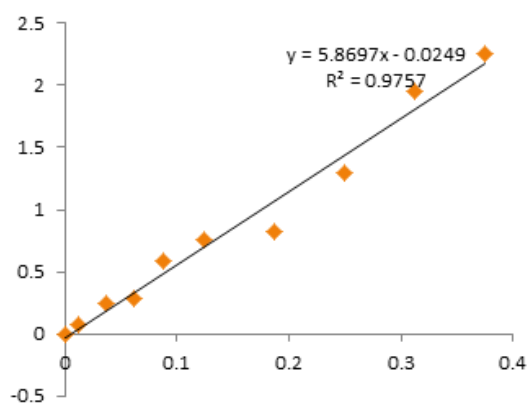
جدول ۲: تاثیر غلظت‌های مختلف $AgNO_3$ روی ظرفیت جذب آب نانو کامپوزیت بعد از ۹۰ دقیقه در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد

جذب آب (گرم/گرم) زمان (دقیق)	بدون $AgNO_3$	۰٫۰۵ مولار $AgNO_3$	۰٫۱ مولار $AgNO_3$	۰٫۱۵ مولار $AgNO_3$	۰٫۲ مولار $AgNO_3$
۱۰	۲٫۷۵	۲٫۷۹	۲٫۷۴	۲٫۵۴	۲٫۶۵
۲۰	۲٫۷۹	۲٫۸۷	۲٫۷۸	۲٫۶۰	۲٫۶۹
۳۰	۲٫۸۰	۲٫۹۰	۲٫۸۱	۲٫۶۵	۲٫۷۹
۴۰	۲٫۸۲	۲٫۹۵	۲٫۸۳	۲٫۶۷	۲٫۸۵
۵۰	۲٫۸۹	۳٫۱۰	۲٫۸۶	۲٫۷۰	۲٫۸۹
۶۰	۳	۳٫۲۰	۲٫۹۰	۲٫۷۶	۲٫۹۴
۷۰	۳	۳٫۲۰	۲٫۹۸	۲٫۸۰	۳٫۱۰
۸۰	۳	۳٫۲۰	۳	۲٫۹۵	۳٫۱۰
۹۰	۳	۳٫۲۰	۳	۲٫۹۵	۳٫۱۰

این نانوکامپوزیت با استفاده از آنالیزهای شناسایی مانند FTIR، XRD، SEM شناسایی و مشخصه‌یابی گردید. روش‌های آنالیز اندازه کریستالی نشان داد که متوسط اندازه نانوذرات نقره ۶۲ نانومتر است که در سطح نانوکامپوزیت پراکنده شده است. برای ارزیابی خواص عملکردی، مقدار جذب آب و آماس این نوع نانوکامپوزیت با غلظت‌های مختلف نانوذرات نقره بررسی شد. بر این اساس، نانوکامپوزیت تهیه شده با غلظت ۰٫۰۵ مولار از $AgNO_3$ بیشترین مقدار جذب آب را داشت و در نتیجه مقدار بهینه غلظت نقره برای پوشش‌دهی و نشانیدن بر روی سطح کامپوزیت ارگانیک تشخیص داده شد. از بررسی انتشار دارو از نانوکامپوزیت با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی و کالیبراسیون نتیجه‌گیری شد که نانوکامپوزیت با غلظت ۰٫۲ مولار از $AgNO_3$ بیشترین بارگیری و انتشار دارویی را از خود نشان می‌دهد. با توجه به نتایج این بررسی، نانوکامپوزیت ارگانیک پلی اتیلن فتالات با نانوذرات نقره نشانده شده جهت انتشار دارو در بافت بدن پیشنهاد می‌شود. از مقایسه آماری عملکرد نانوکامپوزیت سنتز شده با نیترات نقره مرک و نیترات نقره حاصل از لجن تفاوت معناداری مشاهده نگردید ($P_{value} = 0.81$). از این رو، در تمام مراحل سنتز از نیترات نقره حاصل از محلول لیچینگ لجن آندی پس از مراحل خالص‌سازی استفاده گردید. برای حفظ اختصار مقاله از جزئیات مقایسه‌های آماری صرفنظر شد.

جدول ۳: مقادیر ظرفیت بارگیری دارو و راندمان آنکپسوله شدن دارو

مقدار نقره نشانده شده (۰٫۲ مولار)	نانوکامپوزیت حامل دارو (۱ گرم)
۰٫۰۷	ظرفیت بارگذاری دارو (گرم)
۷۰	کارایی کپسوله شدن (درصد)



شکل ۸: منحنی کالیبراسیون مربوط به آنالیز طیف‌سنجی UV برای ماده دارویی تنگستو فسفریک اسید هیدرات

۴- نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت پلی اتیلن فتالات نقره نشانده شده به عنوان یک حامل موثر برای ماده تنگستو فسفریک اسید هیدرات با استفاده از ارگانیزم پروسوپیس سینراریا به روش سبز سنتز شد.

جدول ۴: مقدار جذب غلظت‌های مختلف از محلول حاوی داروی تنگستو فسفریک اسید هیدرات

میزان جذب طیف UV	۰/۰۰۰	۰/۰۰۷۶	۰/۲۵	۰/۲۸	۰/۵۸	۰/۷۶	۰/۸۲	۱/۲۹	۱/۹۵	۲/۲۵
غلظت های مختلف از داروی $(H_3[P(W_3O_{10})]_xH_2O)$ مورد استفاده (گرم بر لیتر)	۰/۰۰۰	۰/۰۰۱۲۵	۰/۰۳۷۵	۰/۰۶۲۵	۰/۰۸۷۵	۰/۱۲۵	۰/۱۸۷	۰/۲۵	۰/۳۱۲	۰/۳۷۵

جدول ۵: مقدار جذب دارو در محلول پس از انتشار از کامپوزیت با توجه به غلظت‌های مختلف از داروی $(H_3[P(W_3O_{10})]_xH_2O)$ در محلول ۰/۲ نانو ذرات نقره $AgNO_3$

زمان (دقیقه)	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۲	۱۳
مقدار داروی آزاد شده (گرم بر لیتر)	۰/۱۱۶	۰/۱۱۷	۰/۱۲۰	۰/۱۴۰	۰/۱۴۵	۰/۱۶۵	۰/۱۷	۰/۱۷۷	۰/۱۷۸	۰/۱۸	۰/۱۸	۰/۱۸
مقدار جذب UV دارو	۰/۶۱	۰/۶۳	۰/۶۷	۰/۷۸	۰/۸۵	۰/۹۲	۰/۹۵	۰/۹۸	۰/۹۹	۱/۰۲	۱/۰۲	۱/۰۲

۵- سپاس‌گزاری

بدینوسیله از دانشگاه علوم پزشکی بم که این مطالعه در آن مرکز انجام شده است و همچنین از داوران ناشناسی که با نقطه نظرات خود، موجب ارتقای کیفیت این مقاله شدند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

۶- مراجع

- [5] Xu, Z. P., Zeng, Q. H., Lu, G. Q., and Yu, A. B. (2006). "Inorganic nanoparticles as carriers for efficient cellular delivery". *Chemical Engineering Science*, 61(3): 1027-1040.
- [6] Pankhurst, Q. (2006). "Nanomagnetic medical sensors and treatment methodologies". *BT Technology Journal*, 24(3): 33-38.
- [7] Benderbous, S., Corot, C., Jacobs, P., and Bonnemain, B. (1996). "Superparamagnetic agents: physicochemical characteristics and preclinical imaging evaluation". *Academic Radiology*, 3: S292-S294.
- [8] Ahmed, J., Tiwari, B. K., Imam, S. H., and Rao, M. (2012). "Starch-based polymeric materials and nanocomposites: Chemistry, processing, and applications". CRC Press, 101-130.
- [9] Luo, S., and Netravali, A. (1999). "Mechanical and thermal properties of environment-friendly "green" composites made from pineapple leaf fibers and poly (hydroxybutyrate-co-valerate) resin". *Polymer Composites*, 20(3): 367-378.
- [10] Takagi, K., Teshima, R., and Sawada, J.-i. (2005). "Determination of human linear IgE epitopes of Japanese cedar allergen Cry j 1". *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 28(8): 1496-1499.
- [11] Takagi, H., and Asano, A. (2008). "Effects of processing conditions on flexural properties of cellulose nanofiber reinforced "green" composites". *Composites Part A*:
- [1] Zahedi, H., Mollahosseini, A., and Noroozian, E. (2015). "Synthesis Silver Nanoparticles by Recovery Silver from Anode Slime of Kerman Sarcheshmeh Cooper Complex". *International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials*, 4(1): 15-19.
- [2] Ranjbar, R., Naderi, M., and Ghazitabar, A. (2017). "Hydrochemically separation of gold from Copper Anode Slime by means of Thiourea solution". *Journal of Advanced Materials and Processing*, 5 (1): 22-31.
- [3] Abkenar, A. K., and Naderi, M. (2016). "Chemical synthesis of gold nanoparticles with different morphology from a secondary source". *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13(12): 2173-2184.
- [4] Khaleghi, A., Ghader, S., and Afzali, D. (2014). "Ag recovery from copper anode slime by acid leaching at atmospheric pressure to synthesize silver nanoparticles". *International Journal of Mining Science and Technology*, 24(2): 251-257.

- Engineering: R: Reports, 28(1-2): 1-63.
- Applied Science and Manufacturing, 39(4): 685-689.
- [23] Ogata, N., Kawakage, S., and Ogihara, T. (1997). "Structure and thermal/mechanical properties of poly (ethylene oxide)-clay mineral blends". *Polymer*, 38(20): 5115-5118.
- [24] Vaia, R. A., and Giannelis, E. P. (1997). "Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment". *Macromolecules*, 30(25): 8000-8009.
- [25] Ramírez-Vargas, E., Valera-Zaragoza, M., Sánchez-Valdes, S., Hernández-Valdez, J., and Ibarra-Castillo, F. (2009). "Effect of processing conditions on the structural morphology of PP-EP/EVA/organoclay ternary nanocomposites". *Polymer Bulletin*, 62(3): 391-403.
- [26] Park, S., Bernet, N., De La Roche, S., and Hahn, H. (2003). "Processing of iron oxide-epoxy vinyl ester nanocomposites". *Journal of Composite Materials*, 37(5): 465-476.
- [27] Evora, V. M., and Shukla, A. (2003). "Fabrication, characterization, and dynamic behavior of polyester/TiO₂ nanocomposites". *Materials Science and Engineering: A*, 361(1-2): 358-366.
- [28] Aymonier, C., Bortzmeyer, D., Thomann, R., and Müllhaupt, R. (2003). "Poly (methyl methacrylate)/palladium nanocomposites: synthesis and characterization of the morphological, thermomechanical, and thermal properties". *Chemistry of Materials*, 15(25): 4874-4878.
- [29] Kazemian, M. A., Habibi-Khorassani, S. M., Ebrahimi, A., Maghsoodlou, M. T., Jahani, P. M., and Ghahramaninezhad, M. (2012). "A joint experimental and theoretical investigation of kinetics and mechanistic study in a synthesis reaction between triphenylphosphine and dialkyl acetylenedicarboxylates in the presence of benzhydrazide". *Journal of Molecular Modeling*, 18(12): 5075-5088.
- [30] Khorassani, S. H., Maghsoodlou, M., Ebrahimi, A., Zakarianejad, M., Mohammadzadeh, P., and Shahraki, M. (2008). "Kinetic study and mechanism investigation of the reactions between triphenylphosphine, dialkyl acetylene dicarboxylates and NH-acid such as Harman". *Oriental Journal of Chemistry*, 24(1): 73-82.
- [31] Jeong, B., Lee, D. S., Shon, J. I., Bae, Y. H., and Kim, S. W. (1999). "Thermoreversible gelation of poly (ethylene oxide) biodegradable polyester block copolymers". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37(6): 751-760.
- [32] Soon, K., Harkin-Jones, E., Rajeev, R. S., Menary, G., Martin, P. J., and Armstrong, C. G. (2012). "Morphology, barrier, and mechanical properties of biaxially deformed
- [12] Takagi, H., and Ichihara, Y. (2004). "Effect of fiber length on mechanical properties of "green" composites using a starch-based resin and short bamboo fibers". *JSME International Journal Series A Solid Mechanics and Material Engineering*, 47(4): 551-555.
- [13] Khalil, H. A., Hanida, S., Kang, C., and Fuaad, N. N. (2007). "Agro-hybrid composite: the effects on mechanical and physical properties of oil palm fiber (EFB)/glass hybrid reinforced polyester composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 26(2): 203-218.
- [14] Abdul Khalil, H., Kumar, R. N., Asri, S. M., Nik Fuaad, N. A., and Ahmad, M. N. (2007). "Hybrid thermoplastic pre-preg oil palm frond fibers (OPF) reinforced in polyester composites". *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46(1): 43-50.
- [15] Cheung, Y. W., Dobreski, D. V., Turner, R., Wheeler, M., and Handa, Y. P. (2011). "Polymer blends of biodegradable or bio-based and synthetic polymers and foams thereof". Google Patents.
- [16] Morris, C., Brody, A. L., and Wicker, L. (2007). "Non-thermal food processing/preservation technologies: a review with packaging implications". *Packaging Technology and Science: An International Journal*, 20(4): 275-286.
- [17] Ajayan, P. M., Schadler, L. S., and Braun, P. V. (2006). "Nanocomposite science and technology". John Wiley & Sons, 24-31.
- [18] Kros, A., Jansen, J. A., Holder, S. J., Nolte, R. J., and Sommerdijk, N. A. (2002). "Silane-based hybrids for biomedical applications". *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16(2): 143-155.
- [19] Khalil, H. A., Bhat, A., and Yusra, A. I. (2012). "Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review". *Carbohydrate Polymers*, 87(2): 963-979.
- [20] Gyoo, P. M., Venkataramani, S., and Kim, S. C. (2006). "Morphology, thermal, and mechanical properties of polyamide 66/clay nanocomposites with epoxy-modified organoclay". *Journal of Applied Polymer Science*, 101(3): 1711-1722.
- [21] Du, H., Xu, G., Chin, W., Huang, L., and Ji, W. (2002). "Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of hybridized CdS-polystyrene nanocomposites". *Chemistry of Materials*, 14(10): 4473-4479.
- [22] Alexandre, M., and Dubois, P. (2000). "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials". *Materials Science and*

- P., Babula, P., Hynek, D., Adam, V., Eckschlager, T., Hubalek, J., and Stiborova, M. (2012). "Modern micro and nanoparticle-based imaging techniques". *Sensors*, 12(11): 14792-14820.
- [37] Hilger, I. (2013). "In vivo applications of magnetic nanoparticle hyperthermia". *International Journal of Hyperthermia*, 29(8): 828-834.
- [38] Singh, A., and Sahoo, S. K. (2014). "Magnetic nanoparticles: a novel platform for cancer theranostics". *Drug Discovery Today*, 19(4): 474-481.
- [39] Kucheryavy, P., He, J., John, V. T., Maharjan, P., Spinu, L., Goloverda, G. Z., and Kolesnichenko, V. L. (2013). "Superparamagnetic iron oxide nanoparticles with variable size and an iron oxidation state as prospective imaging agents". *Langmuir*, 29(2): 710-716.
- poly (ethylene terephthalate)-mica nanocomposites*". *Polymer Engineering & Science*, 52(3): 532-548.
- [33] Unnikrishnan, L., Mohanty, S., and Nayak, S. (2016). "Evaluation of flammability and shear performance of layered-silicate-reinforced styrenic polymer". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125(1): 187-197.
- [34] Njuguna, J., Pieliowski, K., and Desai, S. (2008). "Nanofiller-reinforced polymer nanocomposites". *Polymers for Advanced Technologies*, 19(8): 947-959.
- [35] Bardajee, G. R., Hooshyar, Z., and Kabiri, F. (2012). "Preparation and investigation on swelling and drug delivery properties of a novel silver/salep-g-poly (acrylic acid) nanocomposite hydrogel". *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(8): 2635-2641.
- [36] Ryvolova, M., Chomoucka, J., Drbohlavova, J., Kopel,



Recycling Silver from Sarcheshmeh Copper Anodic Sludge for Green Synthesis of Silver-Based Nanocomposites

Mohammadzadeh Jahani P.¹, Behrad Vakylabad A.^{2*}, Hamidian H.³, Jafari M.⁴, Ayej S.⁵

1- Associate Professor, Dept. of Medicine, Bam University of Medical Sciences, Bam, Iran
mjpeyman@yahoo.com

2- Assistant Professor, Ceramic Group, Dept. of Materials Science, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran
a.behrad@kgut.ac.ir

3- Associate Professor, Dept. of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Kerman, Iran
h_hamidian@pnu.ac.ir

4- Assistant Professor, Dept. of Pediatrics, School of Medicine, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran
m.jafari@kmu.ac.ir

5- M.Sc Student, Dept. of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Kerman, Iran
sayej@pnu.ac.ir

(Received: 16 Dec. 2019, Accepted: 13 May 2020)

Abstract: The aim of this study was to synthesize the organic nanocomposite for drug delivery using prosopis cineraria, and to investigate the loading and releasing the drug. The release of the tungstophosphoric acid hydrate was conducted with immersing 0.65 g of nanocomposite containing the drug in 50 ml of phosphate buffer at 37 °C under magnetic stirring conditions. The synthesis of the nanocomposites using pure merck silver nitrate (MSN) and silver nitrate from anodic sludge (SSN) after purification was statistically compared for pharmacological, microbicide and dewatering purposes. Since there was no significant difference between the two nanocomposites, the nanocomposites synthesized using SSN were used in all experiments.

Keywords: Nanocomposite, Silver, Anodic sludge, Plant prosopis cinaria, Drug Delivery.

INTRODUCTION

The anodic sludge of copper electrical refining in the bottom of copper electrolytic treatment cells includes valuable elements for extraction such as silver (7.07%), gold (0.88%), selenium (13.66), tellurium and barite [1]. Organically synthesized, green composites are materials with environmental compatibility using organisms and microorganisms that are technically and economically viable [2,3]. Hydrogel nanocomposites including inorganic nanoparticles within three-dimensional polymeric networks, have become very popular in recent years due to their many advantages over pure hydrogels or inorganic nanoparticles. These materials have hydrophilic polymeric networks with a high water absorption capacity of 10 g/g, with improved properties such as mechanical, thermal, optical, electrical, reactivity and also



improved friction properties [4]. Another type of nanomaterial is the polyester nanocomposites which are produced with the methods of sol-gel and molten polymerization [5,6]. Since nanocomposites containing silver particles have antibacterial, antifungal, and antiviral properties, they have received a lot of attention in this field. Also, nanotechnology-based drug delivery systems have significantly improved drug treatment due to changes in the drug phases, increased blood flow time, reduced toxicity, and increased drug half-life. All of these features make it possible to transport drugs purposefully, with the role of nanoparticles as drug carriers being more prominent than other materials [7,8]. In this study, the organism *cineraria prosopis* was used to synthesize organic nanocomposites with biological adaptation conditions. This nanocomposite is made of silver nanoparticles for drug delivery and microbicide purposes.

METHODS

Materials and equipment

The chemicals used in this project were 98% pure German Merck products, including nitric acid, NaCl (99.5%), ammonia, ethylene glycol, phthalic anhydride, sodium acetate, tungsten phosphoric hydrate acid, soda, anhydride acetic acid, phosphoric acid, starch powder, silver, thiourea, di-potassium hydrogen phosphate. The analysis equipment used included: FTIR spectra using Tensor-27 spectrometer, Sitra (GBC6) spectrophotometer, particle size analysis with 90 PLUS device, MS14 magnetic stirrer, Model 462 digital metric pH, X-ray diffraction spectrum (XRD) to confirm the synthesis of nanocomposites using the French-made XRD (EQUINOX 2000 ELNI) device, elemental analysis of ICP-MS (NexION1000) to determine the purity of the leaching solution and the purification steps, FCEM electron microscopy (FESEM) with EDS RMRC (EDS; Inca 300, Oxford Instruments) model, shaker incubator model baSic 130 KS IKA.

Experimentation method

Optimal leaching conditions for anodic sludge with nitric acid were as follows: temperature (90 °C), nitric acid (3 mol), stirrer (700 rpm), time (5 hours), solid percentage (10%). After the preparation of nitric acid solution from the mine copper sludge, in the first step to remove silver from the other impurities in the nitric acid solution, silver was precipitated as insoluble salt of silver chloride (AgCl) with a solution of sodium chloride (NaCl) (99.5% purity) (optimal recovery of 99.8% silver). The optimal leaching conditions were obtained using a series of designed experiments (the ICP-MS analysis criteria to determine the purity of silver nitrate): ammonia (14%), solid percentage (10%), time (20 minutes), stirrer speed (700 rpm).

Preparation of *prosopis cineraria* (Lignin Separation): 80 ml of 10% NaOH was added to 1 g of the grinded organism, and heated at 60 °C for 3 hours to precipitate. After filtering the obtained precipitate was dried at 50 °C in an oven. Preparation of starch composite: 5 g of dried cellulose was added to 5% starch solution and stirred on a magnetic stirrer for 3 hours to obtain a jelly solution. It was then dried in an oven at 50 °C for 48 hours. Cellulose and starch composite sterilization: 4 g of the dried gel solution was pounded into a mortar, 8 ml of acetic anhydride and 4 drops of phosphoric acid were added. The resulting mixture was poured into a test tube and placed in a hot water bath at 70 °C for 2 hours. Then, 10 ml of distilled water (in drops (0.3 ml per minute)) was added. The resulting mixture was re-placed in a hot water bath to remove excess acetic anhydride. Finally, the mixture was filtered with filter paper and dried after washing with distilled water at 50 °C. Preparation of silver-coated nanocomposites: 4 g of the sterilized cellulose with various concentrations of 0, 0.05, 0.1, 0.15 and 0.2 M of silver nitrate, and the thiourea with concentrations of 0, 0.01, 0.02, 0.04, and 0.05 M were added to 30 ml of distilled water and 4 ml of 2 M NaOH. The mixture was then stirred vigorously at 60 °C for 20 min on a magnetic stirrer. Finally, the mixture was microwaved within a microwave at a power of 400 kW for 30 seconds. Synthesis of the polyethylene phthalate nanocomposite: 0.8 ml of ethylene glycol and 0.1 g of sodium acetate and 2 g of phthalic anhydride were tested in a test tube in a paraffin bath at 130-150 °C. Due to the heat, the compound completely melted. Then, 0.5 g of the compound cellulose containing silver nanoparticles with different concentrations was added to the forming polyester solution in the test tube. The mixture was kept in a paraffin bath for 5 minutes. Finally, the mixture was dried at 100 °C for overnight in the oven. The release of tungsten phosphoric acid hydrate was carried out by spreading 0.005 g of the nanocomposite containing

the drug in 50 ml of phosphate buffer at 37 °C under magnetic stirring conditions. At intervals of 1 min, 4 ml was removed from the solution, and after filtering, the release of tungstophosphoric acid hydrate was measured by a UV/Vis spectrophotometer at a wavelength of 248 nm. After examining the amount of absorption of solution, the sample was returned to the beaker containing the stock solution, and this process continued until the amount of absorbed solution reached a constant value.

FINDINGS AND ARGUMENT

Comparing the IR spectrum of this composite with the polyester shows a new peak associated with Ag bonding in the absorption band 749 cm^{-1} , which confirms the properly synthesizing the nanocomposite. Absorbent bonds related to C-O tensile vibrations in esters are in the range of 1000-1300 cm^{-1} . And the absorption bands associated with the C = O stretching vibrations in the aromatic ring are in the range of 1721 cm^{-1} . The absorption band is related to the tensile vibration C = O in 1721 cm^{-1} , and the absorption band is related to the vibration of the O-H tension in the 3300 cm^{-1} region. Dynamic light scattering (DLS) and scanning electron microscopy (FESEM) were used to evaluate the diameter of the nanoparticles as well as their surface morphology in the nanocomposites, respectively in the histogram (Figure 1). Specifically, the two areas in the histogram of the dimensional distribution of nanocomposites show a very good distribution of almost uniformly divided nanoparticles in a very narrow range (left side of the histogram diagram), and on the larger particle size distribution (PSD) of the organic bed (right in the histogram diagram) which accurately describes the successful synthesized nanocomposite. According to the results of the image analyses performed on 7 of the SEM images and examining more than 143 nanoparticles on the nanocomposite surface, the average particle size of silver nanoparticles on the composite was about 12.40 nm.

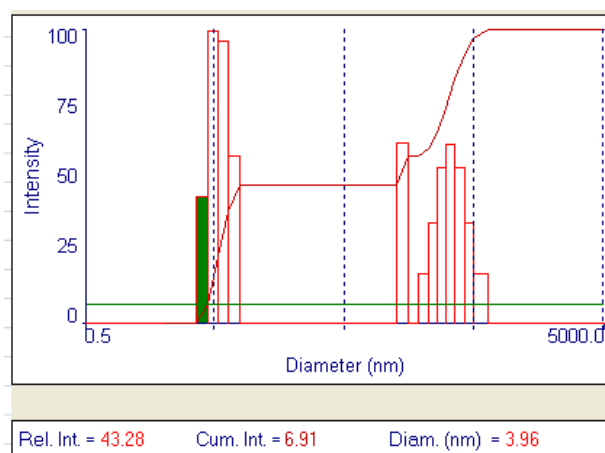


Figure 1. The PSD histogram in polyethylene phthalate nanocomposite with a concentration of 0.2 M of silver nitrate (silver nanoparticles (left side), organic composites (right side))

The study of the release of the drug $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ from the nanocomposite was performed using UV absorption spectroscopy according to Bir-Lambert law. The maximum wavelength of tungsten phosphoric acid absorption is 248 nm (Figure 2). This range clearly indicated the high-performance release of drugs in the simulated organic environment.

The loading capacity and efficiency of encapsulation (release) of tungsten phosphoric acid hydrate ($\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$) in the nanocomposite was calculated according to the equations 1 and 2. The results are shown in Table 1.

$$A = b - \frac{c}{d} \quad (1)$$

$$I (\%) = b - \frac{c}{d} \times 100 \quad (2)$$

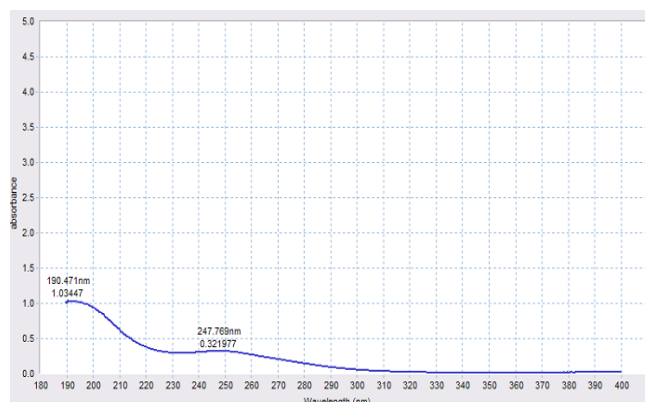


Figure 2. Maximum wavelength of absorption of the drug tungsten phosphoric hydrate acid

A is the loading capacity of the drug, b is the weight of the drug for loading, and c is the weight of the drug deposited in the solution after entering the nanocomposite, d is the weight of the nanocomposite for loading, and I is the efficiency of drug encapsulation. It was found that in 10 minutes the maximum amount of drug was released due to swelling, and over time the remaining drug was released due to hydrolysis of ester bonds of the nanocomposite to the constant value (Table 1).

The concentration of 0.2 M AgNO_3 was pharmacologically diffused. As such, the higher the AgNO_3 concentration, the more pharmacologically emitted drug would be. The results of this comparison are given in Table 1.

Table 1. Absorption of the drug in the solution after release from the nano-composite according to the different concentrations of the drug ($\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$) in the solution

Time (minutes)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13
Dosage of the released drug (gram per liter)	0.116	0.117	0.120	0.140	0.145	0.165	0.170	0.177	0.178	0.18	0.18	0.18
The amount of UV absorption of the drug	0.61	0.63	0.67	0.78	0.85	0.92	0.95	0.98	0.99	1.02	1.02	1.02

CONCLUSIONS

Silver-coated polyethylene nanocomposite was synthesized via a green procedure as an effective carrier for the tungsten phosphoric acid hydrate. Accordingly, the prepared nanocomposite with a concentration of 0.05 M AgNO_3 had the highest water absorption value, and as a result, the optimal amount of silver concentration for coating and depositing on the surface of the organic composite was detected. Examination of the drug delivery from nanocomposite using spectroscopy and calibration methods concluded that the nanocomposite with a concentration of 0.2 M of AgNO_3 showed the highest drug loading and emission.

REFERENCES

- [1] Abkenar, A. K., and Naderi, M. (2016). "Chemical synthesis of gold nanoparticles with different morphology from a secondary source". *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13(12): 2173-2184.
- [2] Ahmed, J., Tiwari, B. K., Imam, S. H., and Rao, M. (2012). "Starch-based polymeric materials and nanocomposites: Chemistry, processing, and applications". CRC Press, 101-130.
- [3] Takagi, H., and Asano, A. (2008). "Effects of processing conditions on flexural properties of cellulose nanofiber reinforced

- "green" composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(4): 685-689.
- [4] Khorassani, S. H., Maghsoodlou, M., Ebrahimi, A., Zakarianejad, M., Mohammadzadeh, P., and Shahraki, M. (2008). "Kinetic study and mechanism investigation of the reactions between triphenylphosphine, dialkyl acetylene dicarboxylates and NH-acid such as Harman". *Oriental Journal of Chemistry*, 24(1): 73-82.
- [5] Soon, K., Harkin-Jones, E., Rajeev, R. S., Menary, G., Martin, P. J., and Armstrong, C. G. (2012). "Morphology, barrier, and mechanical properties of biaxially deformed poly (ethylene terephthalate)-mica nanocomposites". *Polymer Engineering & Science*, 52(3): 532-548.
- [6] Unnikrishnan, L., Mohanty, S., and Nayak, S. (2016). "Evaluation of flammability and shear performance of layered-silicate-reinforced styrenic polymer". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125(1): 187-197.
- [7] Ryvolova, M., Chomoucka, J., Drbohlavova, J., Kopel, P., Babula, P., Hynek, D., Adam, V., Eckschlager, T., Hubalek, J., and Stiborova, M. (2012). "Modern micro and nanoparticle-based imaging techniques". *Sensors*, 12(11): 14792-14820.
- [8] Singh, A., and Sahoo, S. K. (2014). "Magnetic nanoparticles: a novel platform for cancer theranostics". *Drug Discovery Today*, 19(4): 474-481.