

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

سنتز سبز نانوذرات نقره و تثبیت آن بر گرافن اکسید با استفاده از

عصاره تمبر هندی

دانشجو: اکرم نژادی

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل سلیمانی

اردیبهشت ۱۴۰۰

تقدیم بہ:

این پایان نامہ را ضمن تشکر و سپاس بیکران و در کمال افتخار و اقتان تقدیم می نمایم بہ:

روح پاک پدر بزرگوارم و محضر مادر عزیزم بخاطر ہمہ تلاش های محبت آمیزی کہ در دوران مختلف زندگی ام انجام داده اند و عالمانہ بہ من آموختند تا چگونه در عرصہ زندگی، ایستادگی را تجربه نمایم.

بہ ہمسرم اسطوره زندگیم، پناہ محبتگیم و امید بودم. او کہ در مسیر ناہموار زندگی واژہ صبر را برایم بہ تصویر کشید و برق امید چشمانش چراغ دلم را روشن کرد.

بہ استاد فرزانه و فریختہ ای کہ با نکته های دلاویز و کفہ های بلند، صحیفہ های سخن را علم پرور نمود و ہموارہ را ہموار و راکشای محارزہ در انام و اکال پایان نامہ بودہ است.

بہ آنان کہ در راہ کسب دانش را ہنمایم بودند

بہ آنان کہ نفس خیرشان و دعای روح پرورشان بدرقہ را ہم بود.

الہا بہ من کمک کن تا بتوانم ادای دین کنم و بہ خواستہ آنان جامہ عل پوشانم.

پروردگار احسن عاقبت، سلامت و سعادت را برای آنان مقدر نما.

خدا یا توفیق خد متی سرشار از شور و نشاط ہمراہ و ہمو با علم و دانش و پرورش بہت رشد و شکوفایی ایران کنسال عنایت بفرما.

پاسکزاری:

پاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشد و به طریق علم و دانش را بنمونان شد و به بنشین بر سر وان علم و دانش مفتخر مان نمود و

خوشه چینی از علم و معرفت را روزیان ساخت.

خداوند منان را شاکرم که نعمت قدر دانی و تقدیر از عزیزانی که همواره با عظمی راسخ در پرتویی از صداقت و تبلوری از مشارکت و

بارقهایی از مسئولیت پذیری بار و یکره آفریدن فردایی به سر و برتر بهت تریست انسان های پاک نیت و توانمند در عرصه های مختلف

آموزشی و فرهنگی تلاش می کنند را ارزانی فرمود.

درود خداوند بر شما که همیشه در ایام ترنم زیبای رویش، محبت و اخلاص را با تلاش بی نظیر خود به تصویر کشیدید.

جناب آقای دکتر سلیمانی، استاد محترم، از این که با تلاش های ارزنده و محنتی پذیرتان در تمام مراحل این پایان نامه همواره مشوق و

پشتیان من بوده و با تقدیمی سازنده را احکامی اینجا بوده اید، در کمال احترام و به رسم ادب صمیمانه تقدیر و تشکر می نمایم.

رحمت ذات الهی، همواره شامل حالان، چراغ نور تجربه گرمانش زندگیتان و موفقیت روز افزون قرین بخت های نابان باد.

تعمدنامه

اینجانب **اکرم نژادی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **شیمی معدنی** دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **سنتز سبز نانوذرات نقره و تبیت آن بر گرافن اکسید با استفاده از عصاره تمبر هندی** تحت راهنمایی **دکتر اسماعیل سلیمانی** متعهد می شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت گرافن اکسید-نقره (GO-Ag) با استفاده از عصاره تمبر هندی (کاهنده سبز) تهیه شد. نانوکامپوزیت GO-Ag، به وسیله روش‌های متداول نظیر طیف سنجی فرو سرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، الگوی پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، طیف سنجی رامان (Raman) و آنالیز حرارتی TGA شناسایی شد. نانوکامپوزیت تهیه شده به عنوان جاذب در فرآیند جذب یون سرب از محلول آبی استفاده گردید. فرآیند جذب سطحی یون سرب توسط جاذب GO-Ag و عوامل موثر بر این فرآیند: نظیر غلظت محلول سرب، pH محلول، مقدار جاذب مصرفی، زمان تماس و دما مورد بررسی قرار گرفت. درصد جذب و ظرفیت جاذب برای یون سرب با غلظت ۱۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تعادل ۷ دقیقه و pH برابر با ۵/۰ و ۴۰/۰ میلی گرم از جاذب GO-Ag، به ترتیب برابر با ۹۷/۷ و ۱۵۲/۶ بود. از طرفی، شواهد تجربی، نشان می‌داد که فرآیند جذب یون سرب بر بستر GO-Ag از سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند و مدل ایزوترم جذب لانگمویر برای آن می‌توان در نظر گرفت.

کلمات کلیدی: سنتز سبز، نانوکامپوزیت گرافن اکسید-نقره، عصاره تمبر هندی، جذب سطحی، یون سرب

فهرست مطالب

ی	فهرست جداول
ک	فهرست اشکال
۱	فصل ۱ : مقدمه و تئوری
۲	۱-۱ فناوری نانو.....
۳	۲-۱ نانوذرات
۴	۳-۱ روشهای سنتز نانوذرات.....
۴	۴-۱ سنتز سبز.....
۶	۵-۱ تهیه نانوذرات با کمک عصاره گیاه.....
۷	۶-۱ روش عصاره گیری.....
۷	۷-۱ تمبر هندی.....
۸	۸-۱ نانوذرات نقره.....
۹	۹-۱ گرافن اکسید.....
۱۰	۱۰-۱ فلزات سنگین.....
۱۲	۱۱-۱ روشهای حذف فلزات سنگین.....
۱۲	۱۲-۱ جذب.....
۱۳	۱۳-۱ مروری بر پژوهشهای گذشته.....
۱۷	فصل ۲ : بخش تجربی
۱۸	۱-۲ دستگاههای مورد استفاده.....
۱۸	۲-۲ مواد مورد استفاده.....
۱۹	۳-۲ تهیه محلولهای مورد استفاده.....
۲۰	۴-۲ آماده سازی تمبر هندی.....

۲۰	۵-۲ تهیه عصاره تمبر هندی
۲۰	۶-۲ تهیه نانوذرات نقره
۲۱	۷-۲ تثبیت نانوذرات نقره بر گرافن اکسید
۲۱	۸-۲ تعیین نقطه ایزوالکتریک
۲۲	۹-۲ تاثیر مقادیر جاذبها (GO, Ag و GO-Ag) در مقدار حذف سرب
۲۳	۱۰-۲ بررسی نسبت گرافن اکسید در نانو کامپوزیت بر کارایی جذب
۲۳	۱۱-۲ عوامل موثر بر جذب سطحی یون سرب
۲۳	۱-۱۱-۲ تاثیر pH بر فرآیند جذب سطحی
۲۴	۲-۱۱-۲ تاثیر زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی
۲۴	۳-۱۱-۲ تاثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرآیند جذب سطحی
۲۵	۴-۱۱-۲ تاثیر غلظت محلول سرب بر فرآیند جذب سطحی
۲۵	۵-۱۱-۲ تاثیر دما بر فرآیند جذب سطحی
۲۶	۱۲-۲ بررسی سینتیک فرآیند جذب یون سرب توسط نانوکامپوزیت GO-Ag در شرایط بهینه
۲۷	فصل ۳: بحث و نتیجه گیری
۲۸	۳-۱ شناسایی نانوکامپوزیت GO-Ag
۲۸	۱-۱-۳ طیف FT-IR
۲۹	۲-۱-۳ الگوی پراش XRD
۳۰	۳-۱-۳ تصویر FE-SEM
۳۱	۴-۱-۳ طیف EDS
۳۲	۵-۱-۳ طیف رامان
۳۴	۶-۱-۳ آنالیز حرارتی TGA
۳۴	۷-۱-۳ تعیین نقطه ایزوالکتریک
۳۶	۲-۳ بررسی تاثیر نوع جاذب (GO, GO-Ag, Ag) بر جذب سرب
۴۰	۳-۳ تاثیر میزان گرافن اکسید در جاذب تهیه شده
۴۱	۴-۳ بررسی پارامترهای موثر بر جذب سطحی یون سرب

- ۴۲ ۳-۴-۱ تاثیر pH بر فرآیند جذب سطحی
- ۴۵ ۳-۴-۲ تاثیر زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی
- ۴۹ ۳-۴-۳ تاثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرآیند جذب سطحی
- ۴۹ ۳-۴-۴ تاثیر غلظت محلول بر فرآیند جذب سطحی
- ۵۲ ۳-۴-۵ تاثیر دما بر فرآیند جذب سطحی
- ۵۴ ۳-۵-۵ بررسی سینتیک فرآیند جذب سطحی در شرایط بهینه
- ۵۵ ۳-۵-۱ مدل شبه درجه اول
- ۵۶ ۳-۵-۲ مدل شبه درجه دوم
- ۵۸ ۳-۶-۱ ایزوترم جذب سطحی
- ۵۸ ۳-۶-۱ ایزوترم جذب لانگمویر
- ۶۰ ۳-۶-۲ ایزوترم جذب فروندلیچ
- ۶۱ ۳-۷ مقایسه پژوهشهای انجام شده بر فرآیند جذب یون سرب
- ۶۳ ۳-۸ نتیجه گیری
- ۶۳ ۳-۹ آینده نگری

فهرست جداول

۱. جدول ۱-۲: فهرست مواد مورد استفاده ۱۹
۲. جدول ۱-۳: تعیین بار نقطه صفر جاذب (نقطه ایزوالکتریک)..... ۳۵
۳. جدول ۲-۳: تاثیر مقادیر مختلف از جاذبهای تهیه شده بر راندمان حذف یون سرب..... ۳۸
۴. جدول ۳-۳: تاثیر مقادیر مختلف از جاذبهای تهیه شده بر ظرفیت جاذب ۳۸
۵. جدول ۴-۳: درصد حذف یون سرب توسط نانوکامپوزیت GO-Ag با مقادیر و نسبتهای مختلف ۴۰
۶. جدول ۵-۳: ظرفیت جاذب نانوکامپوزیت GO-Ag در مقادیر و نسبتهای مختلف ۴۱
۷. جدول ۶-۳: راندمان حذف یون سرب و ظرفیت جاذب نانوکامپوزیت GO-Ag در pH های مختلف ۴۳
۸. جدول ۷-۳: درصد حذف یون سرب و ظرفیت جاذب نانوکامپوزیت GO-Ag در زمانهای تماس مختلف تا ۹۰ دقیقه ۴۶
۹. جدول ۸-۳: درصد حذف یون سرب و ظرفیت جاذب نانوکامپوزیت GO-Ag در زمانهای تماس مختلف تا ۱۵ دقیقه ۴۷
۱۰. جدول ۹-۳: درصد حذف یون سرب و ظرفیت جاذب توسط مقادیر متفاوتی از نانوکامپوزیت GO-Ag ۴۹
۱۱. جدول ۱۰-۳: درصد حذف یون سرب و ظرفیت جاذب نانوکامپوزیت GO-Ag در غلظتهای متفاوتی از محلول سرب ۵۰
۱۲. جدول ۱۱-۳: درصد حذف یون سرب و ظرفیت جاذب نانوکامپوزیت GO-Ag در دماهای مختلف ۵۲
۱۳. جدول ۱۲-۳: راندمان حذف یون سرب و ظرفیت جاذب در شرایط بهینه ۵۴
۱۴. جدول ۱۳-۳: مقادیر q_e و q_t در زمانهای مختلف ۵۵
۱۵. جدول ۱۴-۳: مقادیر q_t و t/q_t در زمانهای مختلف ۵۷
۱۶. جدول ۱۵-۳: مقادیر C_e و q_e در غلظتهای متفاوت سرب ۵۸
۱۷. جدول ۱۶-۳: مقایسه پژوهشهای انجام شده بر فرآیند جذب یون سرب..... ۶۱

فهرست اشکال

۱۸.	شکل ۱-۱: ساختار گرافن اکسید	۱۰
۱۹.	شکل ۱-۳: طیف FT-IR نانوکامپوزیت GO-Ag	۲۹
۲۰.	شکل ۲-۳: الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت GO-Ag	۳۰
۲۱.	شکل ۳-۳: تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت GO-Ag	۳۱
۲۲.	شکل ۴-۳: طیف EDS نانوکامپوزیت GO-Ag	۳۲
۲۳.	شکل ۵-۳: طیف رامان نانوذرات GO	۳۳
۲۴.	شکل ۶-۳: طیف رامان نانوکامپوزیت GO-Ag	۳۳
۲۵.	شکل ۷-۳: طیف TGA نانوکامپوزیت GO-Ag	۳۴
۲۶.	شکل ۸-۳: نمودار تعیین نقطه ایزوالکتریک	۳۶
۲۷.	شکل ۹-۳: راندمان جذب یون سرب توسط مقادیر متفاوتی از نانوذرات Ag، GO و GO-Ag	۳۹
۲۸.	شکل ۱۰-۳: ظرفیت جاذب در مقادیر متفاوتی از نانوذرات Ag، GO و GO-Ag	۳۹
۲۹.	شکل ۱۱-۳: نمودار کالیبراسیون برای یون سرب شرایط: ۵۰ میلی گرم بر لیتر محلول سرب و $pH = 5/0$	۴۲
۳۰.	شکل ۱۲-۳: نمودار تغییرات درصد جذب بر حسب pH های مختلف	۴۴
۳۱.	شکل ۱۳-۳: نمودار تغییرات ظرفیت جاذب بر حسب pH های مختلف	۴۴
۳۲.	شکل ۱۴-۳: نمودار تغییرات درصد جذب بر حسب زمان تماس تا ۹۰ دقیقه	۴۶
۳۳.	شکل ۱۵-۳: نمودار تغییرات ظرفیت جاذب بر حسب زمان تماس تا ۹۰ دقیقه	۴۷
۳۴.	شکل ۱۶-۳: نمودار تغییرات درصد جذب بر حسب زمان تماس تا ۱۵ دقیقه	۴۸
۳۵.	شکل ۱۷-۳: نمودار تغییرات ظرفیت جاذب بر حسب زمان تماس تا ۱۵ دقیقه	۴۸
۳۶.	شکل ۲۰-۳: نمودار تغییرات درصد جذب بر حسب غلظت محلول سرب	۵۱
۳۷.	شکل ۲۱-۳: نمودار تغییرات ظرفیت جاذب بر حسب غلظت محلول سرب	۵۱
۳۸.	شکل ۲۲-۳: نمودار تغییرات درصد جذب بر حسب دما	۵۳
۳۹.	شکل ۲۳-۳: نمودار تغییرات ظرفیت جاذب بر حسب دما	۵۳
۴۰.	شکل ۲۴-۳: نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول	۵۶
۴۱.	شکل ۲۵-۳: نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم	۵۷
۴۲.	شکل ۲۶-۳: نمودار ایزوترم لانگمویر	۶۰
۴۳.	شکل ۲۷-۳: نمودار ایزوترم فروندلیچ	۶۱

فصل ۱: مقدمه و تئوری

۱-۱ فناوری نانو

فناوری نانو^۱ توانایی ساخت، کنترل و استفاده ماده در ابعاد نانومتری است. موضوع اصلی این فناوری، توسعه و بکارگیری ساختارها در ابعاد کمتر از یک میکرومتر، معمولاً حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، است. اندازه ذرات در فناوری نانو بسیار مهم است چرا که در مقیاس نانو ابعاد ماده در خصوصیات آن بسیار تاثیرگذار است و خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی ماده در مقیاس نانو با خواص توده متفاوت است. تفاوت اصلی فناوری نانو با فناوری های دیگر در مقیاس مواد و ساختارهایی است که در این فناوری مورد استفاده قرار می گیرند. این می تواند خصوصیات ذاتی آن ها از جمله رنگ، استحکام، مقاومت، خوردگی و.... را دستخوش تغییر کند. در این فناوری در حقیقت، این عناصر پایه هستند که معیار طبقه بندی محسوب می شوند.

عناصر پایه مختلفی در حوزه فناوری نانو وجود دارد که در ادامه به معرفی سه مورد از اصلی ترین این عناصر پرداخته می شود.

۱- اولین و مهم ترین عنصر پایه، نانوذره است. منظور از نانوذره، ذراتی است که دارای ابعاد نانومتری حداقل در یک بعد هستند.

۲- دومین عنصر پایه، نانوکپسول ها هستند. همانطور که از نام آن مشخص است، کپسول هایی هستند که قطر نانومتری دارند. نانوکپسول ها، دارای حفره ای در میان خود بوده و می توان مواد مختلفی (مانند مواد خوشبوکننده، آنزیم، کاتالیزور، روغن، مواد چسبنده، پلیمر، سایر نانوذرات و حتی سلول های زیستی) را در این حفره ها قرار داد، تا آن ها را از شرایط نامساعد محافظت نموده و پس از رسیدن به سلول یا محل هدف، این ترکیبات حساس را آزاد نماید.

۳- عناصر پایه بعدی نانولوله ها هستند که یکی از مهم ترین انواع آن ها، نانولوله های کربنی است. این عناصر در سال ۱۹۹۱ کشف شدند و در حقیقت لوله هایی متشکل از اتم های کربن هستند

¹ Nanotechnology

که می‌توانند به شکل تک یا چند جداره آرایش یابند و دارای خواص شبه رسانایی می‌باشند. قطر نانولوله‌ها در حدود چند نانومتر است در حالی که طول آن می‌تواند به چندین میلی‌متر برسد [۱].

۱-۲ نانوذرات

مطالعه و تحقیق در مورد نانوذرات به این دلیل که فرصتی برای درک خواص فیزیکی مواد با ابعاد کاهش یافته و همچنین مطالعه خواص سطوح به شمار می‌آید از موضوعات جالب و مورد علاقه محققان از دو دهه پیش تاکنون بوده است.

زمانی که در رابطه با خواص مواد حجیم بحث می‌شود نیازی به مشخص کردن تعداد اتم‌های ماده نیست و همه خصوصیات شیمیایی و فیزیکی ماده بدون در نظر گرفتن اندازه جامد بیان می‌شود. علت این امر این است که در یک جسم جامد تعداد اتم‌ها به قدری زیاد است که نیازی به این نیست که مشخص کنیم چه تعداد از اتم‌ها بر روی سطح قرار می‌گیرند. از طرفی آزمایش‌های مختلف ثابت کرده‌اند که اتم‌های سطحی خواصی کاملاً متفاوت نسبت به اتم‌های درونی جامد دارند. گرچه همان گونه که گفته شد در یک ماده حجیم از سهم اتم‌های سطحی می‌توان صرف نظر کرد ولی با کاهش اندازه از یک حد اندازه بحرانی که به نوع ماده بستگی دارد دیگر نمی‌توان سهم اتم‌های سطحی را نادیده گرفت [۲].

طبق تعریف جوامع علمی، نانوذره به ذره‌ای گفته می‌شود که ابعادی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر داشته باشد. نانوذرات از طیف وسیعی از مواد ساخته می‌شوند. این ذرات نیز مانند سایر مواد در مقیاس نانو از ویژگی‌های منحصر به فردی برخوردار هستند که چگونگی این خواص به اندازه ذرات بستگی دارد. برخی از کاربردهای نانوذرات عبارت‌اند از: فعالیت‌های ضد باکتری، فعالیت‌های کاتالیزوری، داروسازی و ژن درمانی، ردیابی بیولوژیک عوامل بیماری‌زا، ردیابی پروتئین‌ها، جداسازی و خالص نمودن مولکول‌های زیستی و سلول‌ها و در تصویر برداری پزشکی (MRI) [۳].

تلاش‌های فراوانی جهت توسعه روش‌هایی برای سنتز نانوذرات فلزی انجام شده است که در ادامه به آن‌ها اشاره شده است.

۱-۳ روش‌های سنتز نانوذرات

سنتز نانوذرات با استفاده از سه روش مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی انجام شده است. روش‌های فیزیکی معمولاً سرعت بیشتری در تولید نانوذرات دارند اما عملکرد پایین و نیاز به مصرف زیاد انرژی دارند [۴]. سهولت تولید و عملکرد بالا از مزیت‌های سنتز شیمیایی می‌باشد، اما استفاده از عوامل کاهش دهنده شیمیایی مانند سدیم بوروهیدرید و هیدرازین، برای موجودات زنده مضر است [۵]. برای تهیه نانوذرات، روش دیگری وجود دارد که به روش سبز معروف است.

از مزیت‌های روش سنتز سبز می‌توان به فراوانی مواد خام، عدم نیاز به دما و انرژی بالا، کاهش هزینه‌ها اشاره کرد. همچنین به دلیل عدم استفاده از مواد سمی، آسیب‌های زیست محیطی را به حداقل می‌رساند [۶].

۱-۴ سنتز سبز

رویکرد سنتز سبز شامل استفاده از میکروارگانیسم‌ها (مانند قارچ، باکتری و مخمر)، آنزیم‌ها و گیاهان می‌باشد [۷].

به عنوان مثال، ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۶، با استفاده از سلول‌های مخمری *مگنیوسیومایسر*^۱ نانوذرات طلا را تهیه کردند. نانوذرات طلا سنتز شده فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی برای کاهش نیتروفنول‌ها به آمینوفنول‌ها در حضور سدیم بوروهیدرید به نمایش می‌گذارند [۸].

¹ Magnusiomyces

روش‌های سنتز با استفاده از میکروارگانیزم‌ها به علت نیاز شدید به محیط کاملاً استریل و ضد عفونی شده، قابلیت صنعتی شدن را ندارند. علاوه بر این، قارچ‌ها و باکتری‌ها برای کاهش یون‌های فلزی، نیاز به زمان طولانی دارند، در صورتی که ترکیبات شیمیایی گیاهان محلول در آب می‌باشند، در مدت زمان بسیار کمتری این واکنش را انجام می‌دهند و همچنین نیاز به تمرکز برای از بین بردن آلودگی مانند میکروب‌ها ندارند [۹]. گیاهان به علت سازگاری با محیط می‌توانند به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گیرند بدون اینکه منجر به بروز آسیب‌های زیست محیطی شوند. همچنین گیاهان به علت فراوانی و عدم نیاز به شرایط و مواد غذایی خاص برای رشد، گزینه مناسب برای تولید نانوذرات به روش سنتز سبز محسوب می‌شوند [۱۰].

قسمت‌های مختلف گیاه مانند برگ، ریشه، پوست، ساقه، دانه و میوه برای سنتز سبز نانوذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد. مهم‌ترین نکته این است که عامل فعال موجود در این قسمت‌ها، باعث کاهش یون فلزی و پایداری نانوذرات فلزی تهیه شده، می‌شود.

غلامی و همکارانش در سال ۲۰۱۸، با استفاده از عصاره برگ زرشک، برگ گل مروارید، برگ زعفران و برگ عناب، نانوذرات آهن را تهیه کردند. براساس نتایج به دست آمده، اندازه نانوذرات آهن در عصاره تمام گیاهان ذکر شده حدود ۴۰ نانومتر بود [۱۱].

قهرمان زاده و همکارانش در سال ۲۰۱۹، با استفاده از برگ و ساقه گیاهان جعفری وحشی^۱ و بومادران^۲، به عنوان عوامل کاهنده جهت سنتز سبز نانوذرات طلا استفاده نمودند. کاهش یون‌های طلا توسط عصاره گیاهان ذکر شده منجر به تشکیل نانوذرات کروی طلا با قطرهای ۱۸ تا ۵۶ نانومتر شد [۱۲].

¹ *Anthriscus Sylvestris*

² *Achillea Eriophora*

۱-۵ تهیه نانوذرات با کمک عصاره گیاه

عصاره فرآورده‌های حاصل از استخراج گیاهان با کمک حلال می‌باشد. عصاره گیاهان حاوی بیومولکول‌هایی مانند فنول‌ها^۱، پلی ساکاریدها^۲، فلاون‌ها^۳، آلکالوئیدها^۴، پروتئین‌ها، آنزیم‌ها و اسیدهای آمینه است که به عنوان عوامل کاهش دهنده و تثبیت کننده عمل می‌کنند که نانوذراتی پایدار با اندازه و شکل کنترل شده را تشکیل می‌دهند [۱۳ و ۱۴].

با استفاده از عصاره‌های گیاهی به عنوان عامل کاهش دهنده، می‌توانیم شکل، اندازه و یکنواختی نانوذرات را کنترل کنیم [۱۵].

روش استخراج گیاه یکی از روش‌های عملی است که به طور گسترده در تولید نانوذرات فلزی شامل نقره، پلاتین، آهن و طلا مورد استفاده قرار گرفته است. این روش نه تنها مقرون به صرفه و در دسترس است بلکه انعطاف مناسبی در ایجاد اندازه و کیفیت ذرات استخراج شده دارد. نتایج تجربی نشان می‌دهد که تولید نانوذرات فلزی به کمک عصاره‌های گیاهی می‌تواند در حضور محلول نمک فلزی به مدت چند دقیقه در دمای اتاق، بسته به ماهیت عصاره گیاه، انجام پذیرد. پس از انتخاب عصاره گیاه، پارامترهای اصلی تاثیرگذار عبارت‌اند از غلظت عصاره، نمک فلزی، دما، pH و زمان واکنش [۱۶].

طاووسی و همکارانش در سال ۲۰۱۸، با استفاده از عصاره گیاه نعنا پونه^۵، نانوذرات آهن را تهیه کردند. نانوذرات آهن در دمای ۴۶°C، زمان ۷۸ دقیقه و نسبت حجمی نمک آهن ۰/۰۱ مولار به عصاره ۱:۵ سنتز شد. در این شرایط اندازه نانوذرات آهن ۳۰ نانومتر می‌باشد [۱۷].

¹ Phenolics

² Poly Saccharide

³ Flavans

⁴ Alkaloids

⁵ Mentha Longifolia

۱-۶ روش عصاره گیری

عصاره گیری از گیاهان با استفاده از روش های مختلفی نظیر خیساندن، دم کردن، سوکسله و پرکولاسیون^۱ انجام می شود. در فرآیند خیساندن، گیاه خشک شده به منظور افزایش سطح تماس با حلال، پودر می شود. سپس، حلال مناسب به آن اضافه و فرآیند عصاره گیری با تکان دادن مداوم مخلوط در دمای اتاق، طی چند روز انجام می شود و بعد از آن، مخلوط صاف می گردد. برای جلوگیری از تغییرات شیمیایی در اثر تابش نور، عصاره گیری در مکانی دور از تابش نور خورشید انجام می شود. روش خیساندن بدون نیاز به دستگاه های پیچیده انجام می شود و روشی مقرون به صرفه می باشد [۱۸].

۱-۷ تمبر هندی

نام علمی تمبر هندی *Tamarindus indica* می باشد. این میوه، بر سلامتی انسان تاثیرات مثبتی دارد، باعث کاهش سطح کلسترول و کاهش فشار خون بالا می شود و از بیماری های دستگاه گوارش و برخی سرطان ها از جمله سرطان روده بزرگ جلوگیری می کند. در چاشنی ها بسیار مورد توجه است. برای تهیه آب میوه استفاده می شود و منبع خوبی از پروتئین ها، چربی ها و کربوهیدرات ها است که می تواند برای کاهش سوء تغذیه در کودکان استفاده شود. در نوشابه ها از عصاره تفاله تمبر هندی، به عنوان جایگزینی برای اسیدهای شیمیایی مانند اسید سیتریک و اسید فسفریک استفاده می شود. تفاله را معمولاً از غلاف برداشته و برای تهیه محصولات مختلف کنسانتره آب تمبر هندی، مربا، شربت، آبنبات، شامپو و علوفه برای دام مورد استفاده قرار می گیرد. تمبر هندی دارای ترکیبات فعال زیستی به ویژه ترکیبات فنولی، فلاونوئیدها، کاروتنوئیدها^۲ و سرشار از ویتامین C، B و آهن می باشد. همچنین فعالیت آنتی اکسیدانی بالایی دارد و در کاهش یون های فلزی کاربرد دارد [۱۹ و ۲۰].

کومار و همکارانش، با کمک عصاره تفاله تمبر هندی، نانوذرات اکسید مس را تهیه کردند. نانوذرات به

¹ Percolation

² Carotenoids

دست آمده به عنوان یک جاذب برای حذف آرسنیک (III) از آب استفاده شد. حداکثر ظرفیت جاذب برابر با ۱۱۵۲ میکروگرم در گرم با راندمان حذف ۹۹٪ بود [۲۱].

۸-۱ نانوذرات نقره

در بین نانوذرات مختلف، نانوذرات نقره دارای خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی متمایزی هستند. از این نانوذرات، برای طیف گسترده‌ای از کاربردها از جمله مواد آرایشی، پلاستیک، صنایع غذایی، پزشکی، تصویر برداری زیست پزشکی، عوامل ضد باکتری و همچنین در فعالیتهای کاتالیزوری و تخریب رنگ‌های آلی استفاده شده است [۲۲]. در واقع، نقره یکی از قدیمی‌ترین فلزات مورد استفاده بشر بوده است و از مدت‌ها پیش مردم کشورهای مختلف از خواص میکروب کشی نقره استفاده می‌کردند. برای مثال در جنگ‌ها روی زخم سربازان سکه‌ای از جنس نقره قرار می‌دادند و سپس محل زخم را می‌بستند یا برای نگهداری مواد غذایی از ظروف نقره‌ای استفاده می‌کردند. تاکنون دانشمندان مکانیسم‌های متفاوتی را برای تعیین اثرگذاری نقره بر میکروب‌ها یافته‌اند و در واقع به دلیل همین تعدد مکانیسم‌هاست که میکروب‌ها نمی‌توانند نسبت به نقره سازگار شوند یا مقاومت پیدا کنند. امروزه به کمک فناوری نانو، ساخت ذرات نقره در ابعاد نانو میسر شده است. در این ابعاد، نانوذرات نقره به ما این امکان را می‌دهند که با کمترین غلظت، خاصیت ضد میکروبی بسیار قوی را از فلز نقره شاهد باشیم [۲۲].

نانوذرات نقره به دلیل استفاده در محصولات تجاری و رها سازی در محیط مورد توجه بسیاری در جوامع علمی و نظارتی قرار گرفته است. نقره رها شده به محیط زیست هم یک مشکل قدیمی و هم یک چالش نوظهور است [۲۳].

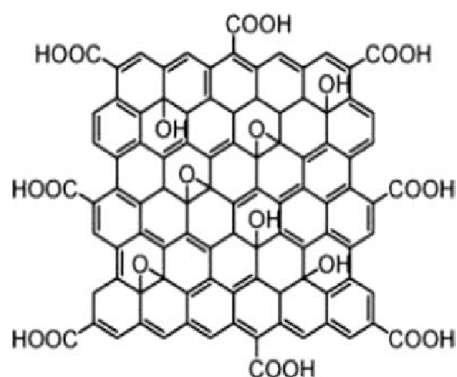
در سال‌های اخیر سنتزهای سبز نانوذرات نقره توجه زیادی نسبت به سنتز شیمیایی و فیزیکی داشته‌اند زیرا این مسیری بی‌ضرر، بهداشتی و سازگار با محیط زیست است که شامل واکنش‌های خوش خیم و

حلال‌های غیر خطرناک است که در بخش‌های بعدی به آن اشاره می‌شود.

۹-۱ گرافن اکسید

گرافن، لایه‌ای از اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 با ساختار لانه زنبوری دو بعدی می‌باشد. گرافن اکسید، شکل اکسید شده گرافن می‌باشد که دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار از قبیل هیدروکسیل، اپوکسی، کربوکسیل و کربونیل است. ساختار گرافن اکسید در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. گرافن اکسید، به دلیل سطح ویژه زیاد و چگالی زیاد یون منفی در سطح خود، توانایی جذب فلزات را دارد. فرآیند جذب می‌تواند با استفاده از گرافن، گرافن اکسید اصلاح نشده و یا گرافن اکسید کاهش یافته انجام شود. ساز و کار جذب، اغلب به دلیل فعل و انفعال الکتروستاتیکی بین صفحات گرافن اکسید با بار منفی و یون‌های فلزی با بار مثبت است. از بین انواع مختلف گرافن اکسید، هر چه میزان گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بیشتر باشد، ظرفیت جذب هم بیشتر می‌شود و علاوه بر آن سرعت جذب هم بیشتر می‌شود. جاذب‌های معمولی به دلیل ابعاد نسبتاً بزرگ، مقاومت زیادی در برابر انتقال جرم ایجاد می‌کنند که همین امر باعث کاهش عملکرد جذب می‌شود. استفاده از نانو جاذب‌ها می‌تواند بر این محدودیت غلبه کند. لذا پژوهش‌های زیادی در خصوص حذف آلاینده‌ها به وسیله‌ی جاذب‌هایی در ابعاد نانو صورت گرفته است. ابعاد بسیار ریز، سطح ویژه بسیار زیاد، پایداری شیمیایی و مقاومت مکانیکی بالا و توانایی جذب بسیار خوب گرافن اکسید، از جمله دلایلی هستند که باعث جلب توجه پژوهشگران به گرافن اکسید برای حذف فلزات شده است [۲۴ و ۲۵].

نبوی و همکارش، در سال ۱۳۹۶، نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن اکسید را به روش پلیمریزاسیون آنیلین در حضور نانورقه‌های گرافن اکسید، تهیه کردند. نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن اکسید، قادر به حذف کروم (VI) تا ۹۷٪ در مدت زمان ۲ ساعت می‌باشد. ظرفیت جذب برای این نانوجاذب ۳۹۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. مطالعات سینتیکی نشان داد که فرآیند حذف توسط نانوکامپوزیت تهیه شده از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند [۲۶].



شکل ۱-۱: ساختار گرافن اکسید

۱۰-۱ فلزات سنگین

امروزه به دلیل فعالیت‌های فزاینده کشورها در عرصه‌های متنوع صنعتی، کشاورزی و فناوری، انسان‌ها و محیط زیست بیشتر از گذشته در معرض آلاینده‌ها قرار گرفته‌اند، به گونه‌ای که می‌توان گفت دو نوع اصلی از آلاینده‌ها عبارتند از:

۱- یون‌های فلزات سنگین

۲- ترکیبات آلی مانند رنگ‌ها و آلاینده‌های نفتی

فلزات سنگین مانند مس، سرب، روی، کادمیوم، نیکل، جیوه و کروم از شایع‌ترین آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی هستند.

پساب‌های حاصل از فعالیت صنایع متنوع از جمله الکترونیک و آبکاری، فلزات سنگین را وارد آب و خاک می‌کند. با توجه به این‌که، حلالیت یون‌های فلزات سنگین در محیط‌های آبی بسیار زیاد است و این یون‌ها تجزیه ناپذیرند، از طریق زنجیره غذایی در بافت‌های زنده تجمع یافته و موجب آسیب‌های فیزیولوژیک می‌شوند و حتی مقادیر کم این فلزات می‌تواند برای انسان و محیط زیست سمی باشد [۲۵]. فلزات سنگین حتی در غلظت‌های پایین برای سلامتی انسان مضر هستند زیرا به پروتئین متصل شده و آن را تخریب می‌کنند و باعث ایجاد رادیکال‌های آزاد در بدن می‌شوند. برای مثال، جیوه یکی از

سمی‌ترین فلزات سنگین است که مقدار مجاز آن در آب آشامیدنی ۰/۰۰۶ میلی‌گرم بر لیتر است. مهم‌ترین اثرات سمی جیوه بر بدن شامل آسیب سیستم اعصاب مرکزی، سیستم ایمنی و عملکرد کبد و کلیه می‌باشد [۲۷].

مس، یکی از عناصر ضروری برای گیاهان و حیوانات است اما مقدار زیاد آن برای همه موجودات مسمومیت ایجاد می‌کند. مقدار بیش از حد مس در بدن در جذب آهن و روی ایجاد اختلال می‌کند و باعث کم‌خونی و فقر آهن شده و بر باروری اثر منفی می‌گذارد [۲۸].

یون سرب یکی از انواع آلاینده‌هاست که به دلیل گستردگی منابع تولید آن، امروزه به نحو فزاینده‌ای در محیط زیست پراکنده شده است. این یون می‌تواند حاصل فعالیت صنایع باتری سازی، رنگ، نفت، الکترونیک و حتی تولید چوب و سوختن سوخت‌های فسیلی باشد و وارد محیط زیست شود. با این وجود، موارد گزارش شده از مسمومیت با سرب به تدریج از دهه ۱۹۷۰ افزایش یافته است. حداکثر میزان مجاز یون سرب در آب آشامیدنی ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر و در پساب صنعتی ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر است.

حساسیت سرب در کودکان بسیار بالاتر از افراد بالغ است. زیرا ۴۰ درصد از سرب وارد شده به بدن کودک جذب اندام‌های خاص شده و سبب اختلال در رشد کودک، کاهش هوشی، ناتوانی در یادگیری و افزایش احتمال بروز بیماری‌های قلبی و عروقی می‌شود. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که تماس و حتی به طور طولانی مدت در معرض این آلاینده قرار گرفتن، می‌تواند بر عملکرد خون، کلیه، کبد و مغز انسان تاثیرگذار باشد. تقریباً ۴۰ تا ۵۰ درصد سرب ورودی از طریق بینی، جذب ریه می‌شود. این یون تمایل زیادی به واکنش با آنزیم‌ها، پروتئین‌ها و زیست مولکول‌هایی دارد که حاوی گروه‌های فسفات و تیول هستند. بنابراین به واسطه ترکیب با آن‌ها می‌تواند باعث تغییر تراوایی غشای کلیوی، کبد و حتی سلول‌های مغزی شود. بنابراین حذف این آلاینده از منابع آبی پساب‌های صنعتی قبل از تخلیه در محیط، برای کاهش هر گونه تاثیر بر گیاهان، حیوانات و انسان‌ها ضروری است [۲۵].

۱-۱۱ روش‌های حذف فلزات سنگین

روش‌های مختلفی برای حذف و جداسازی فلزات سنگین از محلول‌های آبی وجود دارد. از مهم‌ترین روش‌هایی که برای این منظور استفاده می‌شود، می‌توان به رسوب‌دهی شیمیایی، تعویض یونی، اسمز معکوس، فرآیندهای غشایی، استخراج با حلال و فرآیند جذب اشاره کرد. اغلب این روش‌ها دارای معایبی از قبیل گرانی دستگاه‌ها و عملیات، تولید لجن یا سایر مواد زائد سمی، نیازمند به انرژی و فضای زیادی هستند.

در بین این روش‌ها، فرآیند جذب به دلیل بازده بالا، سادگی و سرعت فرآیند، قابلیت کاربردی، امکان گزینش پذیری و سازگاری با محیط زیست در نقش جاذب موثر برای حذف یون‌های فلزات سنگین مورد توجه محققان قرار گرفته است [۲۸]. اساس عملکرد این روش، برهم‌کنش یون فلز با سطح جامد است. از عوامل موثر بر سرعت جذب می‌توان به مساحت سطح جاذب و ماهیت آن (وجود گروه‌های عاملی مستعد جذب یون) اشاره نمود [۲۶].

فرآیند جذب از طریق نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها، یک فناوری سازگار با محیط است که طی سالیان اخیر به عنوان عامل موثری برای از بین بردن آلودگی‌های آلی و یون فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۸].

۱-۱۲ جذب

به طور کلی، جذب سطحی^۱ فرآیند جمع‌آوری موادی است که به صورت محلول در فصل مشترک مناسبی قرار دارد. فصل مشترک می‌تواند بین مایع و گاز، مایع و جامد یا مایع و مایع باشد. جذب سطحی یک سیستم ترمودینامیکی است که می‌تواند فیزیکی یا شیمیایی باشد. جذب فیزیکی یا جذب واندروالسی یک پدیده برگشت پذیر است که نتیجه نیروهای جاذبه بین مولکول‌های جامد و ماده جذب

^۱ Adsorption

شده است. جذب شیمیایی یا جذب سطحی فعال شده، نتیجه فعل و انفعالات شیمیایی جامد و ماده جذب شده است. این فرآیند با توجه به قدرت بیشتر پیوندهای شیمیایی، برگشت ناپذیر است. یکی از روش‌های مناسب برای حذف آلاینده‌های آلی و غیر آلی، جذب سطحی می‌باشد. به این دلیل که این روش از مزایای قابل توجهی مانند هزینه کم، بازدهی بالا، قابل دسترسی و تنوع زیاد جاذب‌ها و سهولت عملیات در حذف آلاینده‌های سمی حتی در غلظت‌های پایین برخوردار است. علاوه بر این با توجه به ماهیت برگشت پذیر فرآیندهای جذب، جذب کننده یا جاذب‌ها را می‌توان با استفاده از فرآیند دفع مناسب برای دفعات متعدد استفاده کرد. قابل ذکر است که فرآیندهای دفع کم هزینه، دارای راندمان بالا و سهولت عملیات می‌باشند [۲۹ و ۳۰].

۱۳-۱ مروری بر پژوهش‌های گذشته

در سال‌های اخیر سنتز سبز نانوذرات با استفاده از عصاره گیاهی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. از جمله مزایای روش سنتز سبز، ساده، مقرون به صرفه و کاهش خطرات زیست محیطی می‌باشد. در سال ۲۰۱۳ ستارامن^۱ و همکارانش نانوذرات نقره را به روش سبز به کمک عصاره پوست انار، تهیه کردند. اندازه ذرات به دست آمده، ۳۰ نانومتر بود که از آن‌ها در فرآیند کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول و تبدیل آن به ۴-آمینو فنول در حضور کاهنده NaBH_4 استفاده کردند [۳۱].

در سال ۲۰۱۴ ونکاتسوارلو^۲ و همکارانش به کمک عصاره پوست انار نانوذرات Fe_3O_4 را تهیه کردند و از نانوذرات تهیه شده به عنوان جاذب در حذف یون‌های سرب در محلول‌های آبی استفاده کردند. راندمان جذب و ظرفیت جاذب به ترتیب برابر با ۹۶٪ و ۴۶/۱۸ میلی گرم بر گرم به دست آمد. سینتیک فرآیند مطابق با سینتیک شبه مرتبه دوم بود [۳۲].

¹ Sethuraman

² Venkateswarlu

در سال ۲۰۱۶ سومان^۱ و همکارش، نانوذرات دو فلزی طلا و مس را بر روی بستر گرافن اکسید کاهش یافته با کمک عصاره کنار^۲ سنتز کردند. نانوذرات تهیه شده فعالیت کاتالیزوری عالی در کاهش رنگ کنگو قرمز نشان دادند که این رنگ را در زمان کمتر از ۳۰۰ ثانیه تخریب می کردند [۳۳].

در سال ۲۰۱۶ پناهپور و همکارانش از نانوذرات اکسید مس، برای حذف یون های سرب و رنگ مالاکیت گرین استفاده کردند. شرایط بهینه ۰/۴۰ گرم بر لیتر جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر و pH برابر با ۶/۰ و محلول مالاکیت سبز با غلظت ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر بود. مدت زمان حذف یون های سرب، ۵ دقیقه و برای محلول مالاکیت سبز، ۶ دقیقه به دست آمد [۳۴].

در سال ۲۰۱۸ بهراون و همکارانش، نانوذرات نقره را به روش سبز با کمک عصاره برگ زرشک سنتز کردند. نتایج نشان داد که نانوذرات نقره دارای خواص ضد باکتری نسبت به باکتری اشیریشیا کلی هستند [۳۵].

در سال ۲۰۱۸ الجبالی^۳ و همکارانش، نانوذرات طلا به روش سبز با استفاده از عصاره برگ عناب سنتز کردند. نانوذرات تهیه شده به صورت کروی و با قطر ۳۰ نانومتر بود [۳۶].

در سال ۲۰۱۹ ویسی و همکارانش، نانوذرات نقره را بر روی سطح اکسید گرافن با استفاده از عصاره برگ پسته کوهی تهیه کردند. نانوذرات تهیه شده فعالیت ضد باکتری بالایی نسبت به باکتری استفیلوکوکوس ساپروفیتیکوس نشان دادند [۳۷].

در سال ۱۳۹۶ اکبر زاده و همکارانش، نانوذرات نیکل اکسید را سنتز کردند و فعالیت آن را در جذب آلومینون مورد بررسی قرار دادند. سایز ذرات تشکیل شده تقریباً ۵۷ نانومتر بود. بیشترین درصد جذب آلومینون در pH برابر با ۳ و غلظت ۵ ppm به دست آمد [۳۸].

در این پژوهش، از واکنش محلول نیتрат نقره در مجاورت گرافن اکسید، به کمک عصاره آبکی تمبر هندی، نانوکامپوزیت نقره-گرافن اکسید (GO-Ag) تهیه شد و فعالیت آن به عنوان جاذب برای حذف

¹ Soman

² Ziziphus oenoplia

³ Aljabali

یون‌های سرب از محلول آبی بررسی شد. پارامترهای موثر بر فرآیند حذف یون‌های سرب نظیر نسبت نقره به گرافن اکسید در نانوکامپوزیت تهیه شده، میزان جاذب مصرفی، غلظت محلول سرب، مدت زمان تماس، pH محلول و دما واکنش مورد بررسی قرار گرفت.

فصل ۲ :بخش تجربی

۱-۲ دستگاه‌های مورد استفاده

از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شیمادزو مدل AA-670 برای اندازه‌گیری جذب محلول‌های حاوی سرب استفاده شد. طیف‌های مادون قرمز با استفاده از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوری مادون قرمز مدل WQF-510A FT-IR از شرکت Rayleigh ساخت کشور چین، ثبت شد. جهت ثبت الگوی پراش پرتو اشعه ایکس نمونه‌های پودری از دستگاه D8 – Bruker با لامپ مس استفاده شد. به منظور بررسی اندازه و مورفولوژی سطوح نانوذرات، از میکروسکوپ الکترونی روبشی محصول شرکت Zeiss استفاده و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس به منظور تعیین درصد عناصر نمونه، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. طیف‌های رامان با استفاده از دستگاه طیف سنج رامان مدل uRaman-532 Ci محصول شرکت Avantes ثبت گردید. با استفاده از دستگاه TGA مدل Q600 طیف TGA نمونه ثبت شد. اندازه‌گیری pH محلول‌ها با استفاده از pH متر محصول شرکت Metrohm مدل ۷۴۴ انجام شد. برای اندازه‌گیری مواد از ترازو Sartorius مدل A200s استفاده شد. به منظور جدا کردن ذرات سوسپانسیونی موجود در محلول، از سانتریفیوژ شرکت hastaran teb استفاده شد. جهت گرم کردن و هم‌زدن محلول، از همزن مغناطیسی شرکت هیدولف مدل MR Hei-Standard ساخت کشور آلمان استفاده شد.

۲-۲ مواد مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از نمایندگی‌های شرکت‌های مرک و آلد ریچ تهیه شد و بدون خالص‌سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفته است. مواد مورد نیاز در جدول ۱-۲ فهرست شده‌اند.

جدول ۲-۱: فهرست مواد مورد استفاده

نام	فرمول شیمیایی	درصد خلوص
نقره نیترات	AgNO_3	۱۰۰
سرب (II) نیترات	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	۱۰۰
سدیم هیدروکسید	NaOH	۹۸/۵
هیدروکلریک اسید	HCl	۳۶/۵
گرافن اکسید	با نشانه اختصاری GO	۱۰۰
سدیم دودسیل سولفات (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$	۱۰۰
پتاسیم نیترات	KNO_3	۹۹
اتانول	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	۹۹

۲-۳ تهیه محلول‌های مورد استفاده

محلول سرب (II) نیترات با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از حل کردن ۰/۴۰ گرم سرب (II) نیترات در بالن حجمی ۲۵۰/۰ میلی‌لیتری و رقیق کردن آن با آب مقطر تا خط نشانه تهیه شد.

محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۰/۱ مولار، از انحلال ۰/۴۰ گرم سدیم هیدروکسید در بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی‌لیتری و رقیق کردن آن با آب مقطر تا خط نشانه تهیه شد. محلول‌های رقیق‌تر از سدیم هیدروکسید از این محلول و با رقیق کردن مرحله‌ای به دست آمدند. محلول ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید از رقیق کردن ۴/۰ میلی‌لیتر از هیدروکلریک اسید غلیظ، در یک بالن حجمی ۵۰/۰ میلی‌لیتری تهیه شد. محلول‌های رقیق‌تر، با رقیق کردن مرحله‌ای این محلول به دست آمدند.

محلول نیترات نقره با غلظت ۰/۱ مولار از انحلال ۰/۸۵ گرم نیترات نقره در بالن حجمی ۵۰/۰ میلی‌لیتری و رقیق کردن آن با آب مقطر تا خط نشانه تهیه شد.

محلول ۲۰/۰ گرم بر لیتر عصاره، از انحلال ۱/۰۰ گرم عصاره در بالن حجمی ۵۰/۰ میلی لیتری و رقیق کردن آن با آب مقطر تا خط نشانه تهیه شد.

۲-۴ آماده سازی تمبر هندی

ابتدا پوست و هسته تمبر هندی تازه از آن جدا شد. به تکه های کوچکتر خرد و برای خشک شدن داخل آون با دمای 40°C و به مدت ۷۲ ساعت قرار داده شد. پس از خشک شدن با آسیاب پودر گردید و از آن، جهت تهیه عصاره استفاده گردید.

۲-۵ تهیه عصاره تمبر هندی

عصاره گیری به روش خیساندن انجام شد. به این ترتیب که ۲۰/۰ گرم از تمبر هندی خشک شده با ۱۰۰/۰ میلی لیتر حلال آب – اتانول (۱ : ۱) درون یک ارلن ریخته و با فویل پوشیده شد. سپس در دمای اتاق به مدت ۴۸ ساعت همزده شد تا مواد موثره موجود در تمبر هندی به فاز مایع منتقل گردد. پس از سانتریفیوژ، محلول زلال رویی جمع آوری و تفاله های تمبر هندی دور ریخته شد. جهت اطمینان بیشتر، محلول جمع آوری شده توسط کاغذ صافی واتمن شماره ۱ صاف گردید. در این مرحله با استفاده از بن ماری، با دمای 40°C ، حذف حلال انجام شد. از عصاره غلیظ به دست آمده جهت تهیه نانوذرات نقره استفاده گردید.

۲-۶ تهیه نانوذرات نقره

ابتدا ۵۰/۰ میلی لیتر محلول ۲۰/۰ گرم بر لیتر عصاره تمبر هندی، به یک بشر ۱۰۰/۰ میلی لیتری منتقل و محلول روی همزن مغناطیسی با دمای 40°C به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد. پس از تثبیت دما، ۲۵/۰ میلی لیتر محلول نیترات نقره ۰/۱ مولار، در فواصل زمانی معین به محلول فوق افزوده گردید. با

افزودن قطره قطره سود ۰/۱ مولار به محلول فوق تا رسیدن به $\text{pH} = 9/0$ نانوذرات نقره تشکیل شد. سپس مخلوط سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه در بن ماری با دمای 40°C قرار داده و سرانجام پس از سرد شدن، سانتریفیوژ شده و رسوبات به دست آمده سه بار با ۱۵/۰ میلی لیتر آب مقطر شستشو و جمع آوری گردید و به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای 40°C خشک گردید.

۷-۲ تثبیت نانوذرات نقره بر گرافن اکسید

۰/۳ گرم گرافن اکسید به ۳۰/۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه و به وسیله همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق پخش شد. پس از آن ۰/۱ گرم از نانوذرات نقره تهیه شده مطابق روش ذکر شده در بخش (۲-۶)، به مخلوط فوق اضافه گردید و ۱۵ دقیقه در بن ماری با دمای 70°C قرار داده شد. ۰/۵ گرم از سدیم دودسیل سولفات در ۱۰/۰ میلی لیتر آب مقطر حل و سپس به مخلوط قبلی در بن ماری اضافه شد. pH محلول نهایی با سود ۰/۱ مولار به ۹/۰ رسانده و ۳ ساعت در این شرایط نگهداری شد. سپس محلول حاصل به وسیله همزن مغناطیسی در دمای 70°C طی ۱۲ ساعت در حالت رفلکس قرار داده شد. در نهایت مخلوط مورد نظر سانتریفیوژ شده و رسوب حاصل با استفاده از کاغذ صافی، با ۱۵ میلی لیتر آب مقطر شستشو داده شد و طی ۱۲ ساعت در آون 40°C خشک شد. جهت بررسی میزان گرافن اکسید بر کارایی نانوکامپوزیت حاصل، علاوه بر نسبت ۳:۱ از گرافن اکسید به نانوذرات نقره، این نانوکامپوزیت با نسبت‌های ۱:۱ و ۲:۱ نیز به همین روش تهیه گردید. جامد حاصل یعنی نقره بر گرافن اکسید با نماد GO-Ag معرفی می‌گردد.

۸-۲ تعیین نقطه ایزوالکتریک

نقطه ایزوالکتریک^۱ (pH_{zpc}) نشان دهنده pH محلول است که بار جاذب در آن صفر می‌باشد. در حالتی

¹ Zero Point Charge

که pH محلول از pH_{zpc} بزرگتر باشد بار سطح جاذب منفی بوده و زمانی که pH محلول از pH_{zpc} کوچکتر باشد بار سطح جاذب مثبت می‌باشد. برای تعیین pH_{zpc} ابتدا ۵۰/۰ میلی‌لیتر از محلول نیترات پتاسیم ۰/۱۰ مولار به هر ارلن منتقل شد. سپس pH این محلول‌ها با افزودن محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار و سود ۰/۰۱ مولار با استفاده از دستگاه pH متر در محدوده ۳/۰ تا ۹/۰ تنظیم گردید (pH_1). سپس به هر یک از محلول‌های آماده شده ۰/۰۲۰ گرم از جاذب Ag/GO افزوده شد و بعد از ۸ ساعت همزدن، pH هر یک از محلول‌ها اندازه‌گیری شد (pH_2). برای تعیین pH_{zpc} ابتدا نمودار تغییرات ΔpH براساس pH_1 رسم گردید. pH محلول که در آن تغییرات ΔpH برحسب pH_1 برابر با صفر باشد، به عنوان نقطه ایزوالکتریک در نظر گرفته می‌شود.

۹-۲ تاثیر مقادیر جاذب‌ها (GO، Ag و GO-Ag) در مقدار حذف

سرب

مقادیر ۰/۰۲۰، ۰/۰۳۰، ۰/۰۴۰ و ۰/۰۵۰ گرم از نانوکامپوزیت GO-Ag تهیه شده با نسبت ۳:۱ جهت بررسی بر میزان جذب یون سرب از محلول آبی، در نظر گرفته شد. ابتدا ۵۰/۰ میلی‌لیتر از محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر با $pH = 5/0$ تهیه و به یک بشر در دمای اتاق ($25^\circ C$) منتقل شد. به منظور ثبت جذب اولیه سرب، یک میلی‌لیتر از محلول ۰/۱۰۰ گرم بر لیتر به بالن ۱۰/۰ میلی‌لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده شد. بعد از تثبیت دما، ۰/۰۲۰ گرم از جاذب نانوکامپوزیت GO-Ag به محلول اضافه گردید و مخلوط به مدت ۹۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد. بعد از سانتریفیوژ مخلوط و ته نشین شدن جاذب، ۱/۰ میلی‌لیتر از محلول به بالن ۱۰/۰ میلی‌لیتری منتقل گردید و بعد از به حجم رساندن، جذب محلول سرب بوسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای در طول موج ۲۸۳/۳ نانومتر اندازه‌گیری شد. در هنگام ثبت جذب محلول در حضور جاذب، فاکتور رقیق سازی در مقادیر جذب، لحاظ گردید.

سپس مقدار سرب محلول آبی در حضور جاذب‌های GO و Ag مجزا هم اندازه گیری شد. با این تفاوت که به جای ۰/۰۲۰، ۰/۰۳۰، ۰/۰۴۰ و ۰/۰۵۰ گرم از جاذب نانوکامپوزیت GO-Ag تهیه شده (با نسبت ۳:۱)، مقدار گرم‌های ذکر شده از جاذب GO و Ag هر کدام به طور جداگانه به کار گرفته شد.

۲-۱۰ بررسی نسبت گرافن اکسید به نقره در تهیه نانوکامپوزیت بر

کارایی جاذب

به منظور تاثیر مقدار گرافن اکسید در نانوکامپوزیت در نقش جاذب، علاوه بر نانوکامپوزیت تهیه شده با نسبت ۳:۱ از گرافن اکسید به نانوذرات نقره، جاذب‌هایی با نسبت ۱:۱ و ۲:۱ از گرافن اکسید به نانوذرات نقره، نیز طبق روش گزارش شده در بخش ۲-۷، تهیه شدند. سپس با استفاده از مقادیر ۰/۰۴۰ و ۰/۰۵۰ گرم از این جاذب‌ها در فاصله زمانی ۹۰ دقیقه، جذب اتمی سرب اندازه گیری و مقدار سرب محاسبه گردید.

۲-۱۱ عوامل موثر بر جذب سطحی یون سرب

جهت به دست آوردن بهترین شرایط حذف یون سرب توسط جاذب (GO-Ag (2:1)، عوامل تاثیر گذار مانند pH محلول، زمان تماس، مقدار جاذب مصرفی، غلظت محلول سرب و دمای محلول جهت بهینه سازی، مورد آزمایش قرار گرفت.

۲-۱۱-۱ تاثیر pH محلول بر فرآیند جذب

به منظور بررسی اثر pH در فرآیند جذب سطحی جاذب (GO-Ag (2:1)، سه محلول مجزای سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر و حجم ۵۰/۰ میلی لیتر تهیه شد. pH محلول‌ها در محدوده ۳/۰ تا ۵/۰ با افزودن محلول هیدروکلریک اسید ۰/۰۱ مولار و محلول سدیم هیدروکسید ۰/۰۰۱ مولار، تنظیم

گردید. سپس ۰/۰۴۰ گرم جاذب (GO-Ag (2:1)، به این محلول‌ها افزوده و بر روی همزن مغناطیسی به مدت ۹۰ دقیقه، قرار داده شدند. بعد از ۹۰ دقیقه، جذب اتمی سرب محلول‌ها اندازه گیری و راندمان حذف یون سرب و ظرفیت جاذب محاسبه گردید (نتایج در بخش ۳-۴-۱ ذکر شده است). براساس نتایج، مشخص شد که راندمان حذف و ظرفیت جاذب با افزایش pH از ۳/۰ تا ۵/۰ افزایش می‌یابد.

۲-۱۱-۲ تاثیر زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی

برای بررسی اثر مدت زمان تماس جاذب (GO-Ag (2:1) با یونهای سرب بر میزان جذب، ابتدا ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت اولیه ۱۰۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر با $\text{pH} = 5/0$ تهیه شد. بعد از آن ۰/۰۴۰ گرم جاذب (GO-Ag (2:1) به محلول افزوده گردید. جذب اتمی سرب در محلول در زمان‌های صفر، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه از تماس محلول سرب با جاذب، اندازه گیری شد و سپس راندمان حذف یون سرب و ظرفیت جاذب محاسبه شد (نتایج در بخش ۳-۴-۲ ذکر شده است). براساس نتایج حاصل، مشخص شد که با گذشت زمان از ۱۵ تا ۹۰ دقیقه، بر افزایش راندمان جذب تاثیری ندارد. بدین جهت آزمایش در فواصل زمانی ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۲ و ۱۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده، نشان می‌دهد با افزایش مدت زمان تماس بین جاذب و محلول سرب تا زمان ۷ دقیقه، راندمان حذف یون سرب و ظرفیت جاذب افزایش می‌یابد و پس از ۷ دقیقه، فرآیند جذب سطحی به تعادل می‌رسد.

۲-۱۱-۳ تاثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرآیند جذب سطحی

برای بررسی تاثیر مقدار جاذب (GO-Ag (2:1) بر جذب و در نتیجه بررسی راندمان حذف یون سرب و ظرفیت جاذب، مقادیر ۰/۰۴۰ و ۰/۰۵۰ گرم از جاذب، انتخاب گردید. روش کار به این صورت بود که ابتدا ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت اولیه ۱۰۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر در $\text{pH} = 5/0$ تهیه و جذب اتمی سرب آن در غیاب جاذب اندازه گیری می‌شد. سپس مقدار معینی جاذب در محدوده ۰/۰۴۰ و ۰/۰۵۰ گرم به محلول فوق افزوده و بر روی همزن مغناطیسی به مدت ۷ دقیقه قرار می‌گرفت. بعد آن،

جذب اتمی سرب در محلول اندازه گیری می‌شد و سپس راندمان حذف یون سرب و ظرفیت جاذب محاسبه گردید.

۲-۱۱-۴ تاثیر غلظت محلول سرب بر فرآیند جذب سطحی

برای بررسی تاثیر غلظت محلول سرب بر فرآیند جذب سطحی جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت‌های اولیه ۱۰۰/۰، ۱۲۵/۰، ۱۵۰/۰، ۱۷۵/۰ و ۲۰۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر با $\text{pH} = 5$ تهیه و جذب اتمی سرب هر یک از این محلول‌ها اندازه گیری می‌شد. سپس ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (۲:۱) به هر یک از محلول‌ها افزوده و به مدت ۷ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده می‌شد. بعد آن، جذب اتمی سرب در محلول اندازه گیری می‌شد و سپس راندمان حذف یون سرب و ظرفیت جاذب محاسبه گردید (نتایج در بخش ۳-۴-۴ نشان داده شده است).

۲-۱۱-۵ تاثیر دما بر فرآیند جذب سطحی

جهت بررسی اثر تغییرات دما بر فرآیند جذب سطحی سرب بر روی جاذب GO-Ag (2:1) فرآیند جذب سطحی، در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ بررسی شد. روش کار به این صورت بود که ابتدا ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر با $\text{pH} = 5$ تهیه و سپس دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد بوسیله آب و یخ و دماهای بالاتر با استفاده از هیتر تنظیم و جذب اتمی سرب هر یک از این محلول‌ها در غیاب جاذب اندازه‌گیری می‌شد. با ثابت نگه داشتن دما و به کمک همزن مغناطیسی، ۰/۰۴۰ گرم جاذب به هریک از محلول‌های فوق افزوده و به مدت زمان ۷ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده می‌شد. اندازه‌گیری جذب اتمی سرب، بعد از رسیدن دمای محلول‌های نمونه و استاندارد به دمای محیط (دمای 25°C) انجام می‌گرفت و سپس راندمان حذف یون سرب و ظرفیت جاذب محاسبه گردید (نتایج در بخش ۳-۴-۵ نشان داده شده است).

۱۲-۲ بررسی سینتیک جذب یون سرب توسط GO-Ag در شرایط

بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده از مراحل قبل، شرایط بهینه برای فرآیند جذب سطحی یون سرب توسط جاذب GO-Ag (2:1)، ۰/۰۴۰ گرم از جاذب تهیه شده، محلول سرب با غلظت ۱۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تعادل ۷ دقیقه و pH برابر با ۵/۰ می باشد.

۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر با $\text{pH} = 5/0$ تهیه شد. سپس ۰/۰۴۰ گرم جاذب به محلول فوق افزوده و به مدت ۷ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. جذب اتمی سرب در محلول در زمان های صفر، ۱، ۳، ۵، و ۷ دقیقه از تماس محلول سرب با جاذب، اندازه گیری شد و سپس راندمان حذف یون سرب و ظرفیت جاذب محاسبه شد.

با استفاده از داده های ظرفیت جاذب بر حسب زمان، سینتیک جذب بررسی گردید.

فصل ۳: بحث و نتیجه گیری

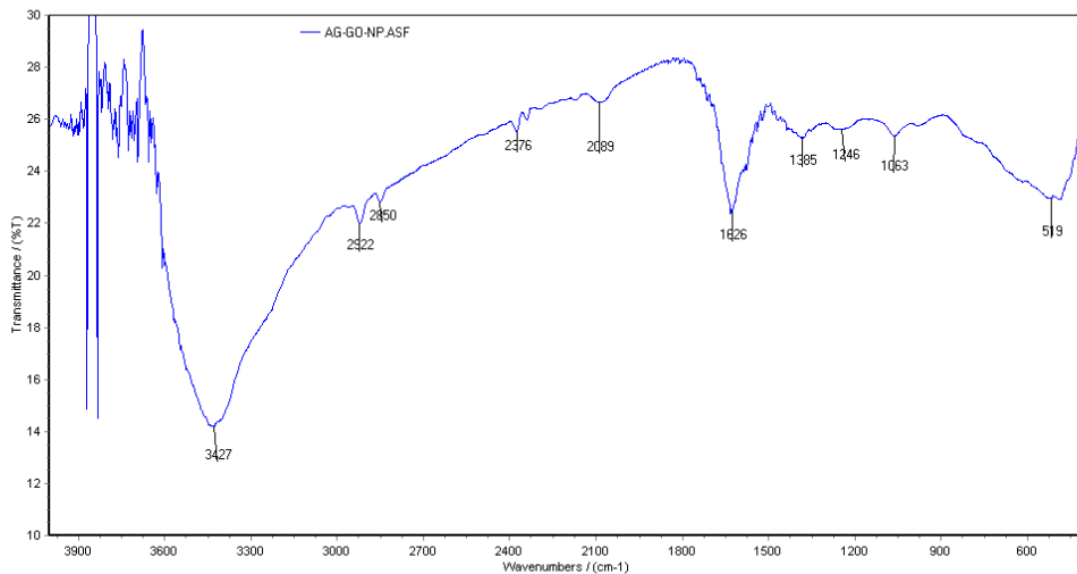
۱-۳ شناسایی نانوکامپوزیت GO-Ag

از واکنش محلول نیترات نقره با عوامل کاهنده موجود در عصاره تمبر هندی نظیر پلی فنول‌ها، فلاونوئیدها و... در مجاورت گرافن اکسید، نانوکامپوزیت GO-Ag (نسبت ۲:۱ از گرافن اکسید به نانو ذرات نقره) بدست می‌آید. عوامل کاهنده موجب کاهش (احیاء) یون Ag^+ به نانوذرات Ag می‌گردد و نانوذرات نقره بر بستر گرافن اکسید تثبیت می‌گردند.

نانوکامپوزیت تهیه شده، با استفاده از تکنیک‌های دستگاهی FT-IR، FE-SEM، EDS، RAMAN، XRD و TGA شناسایی و از لحاظ اندازه، ساختار، مورفولوژی و عناصر سازنده بررسی شد.

۱-۱-۳ طیف FT-IR

طیف FT-IR نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1) تهیه شده، در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. در طیف FT-IR نانوکامپوزیت GO-Ag، پیک ظاهر شده در ناحیه 3427 cm^{-1} مربوط به هیدروکسیل فنولی و O-H گرافن اکسید می‌باشد [۳۷]. نوارهای موجود در نواحی 2922 cm^{-1} و 2850 cm^{-1} را می‌توان به فرکانس کششی CH_2 و CH_3 نسبت داد [۳۹]. پیک در ناحیه 1063 cm^{-1} را می‌توان به C-OH فنولی نسبت داد. نواری که در 1626 cm^{-1} قرار دارد، مربوط به $C=O$ کربونیل گرافن اکسید می‌باشد [۴۰]. این پیک‌های ظاهر شده مربوط به عوامل اکسیژنی در گرافن اکسید و ترکیبات فنولی موجود در عصاره می‌باشد. حضور این پیک‌ها بیانگر تثبیت گروه‌های فنولی موجود در عصاره بر سطح نانوذرات می‌باشد.



شکل ۳-۱: طیف FT-IR نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1)

۳-۱-۲ الگوی پراش XRD

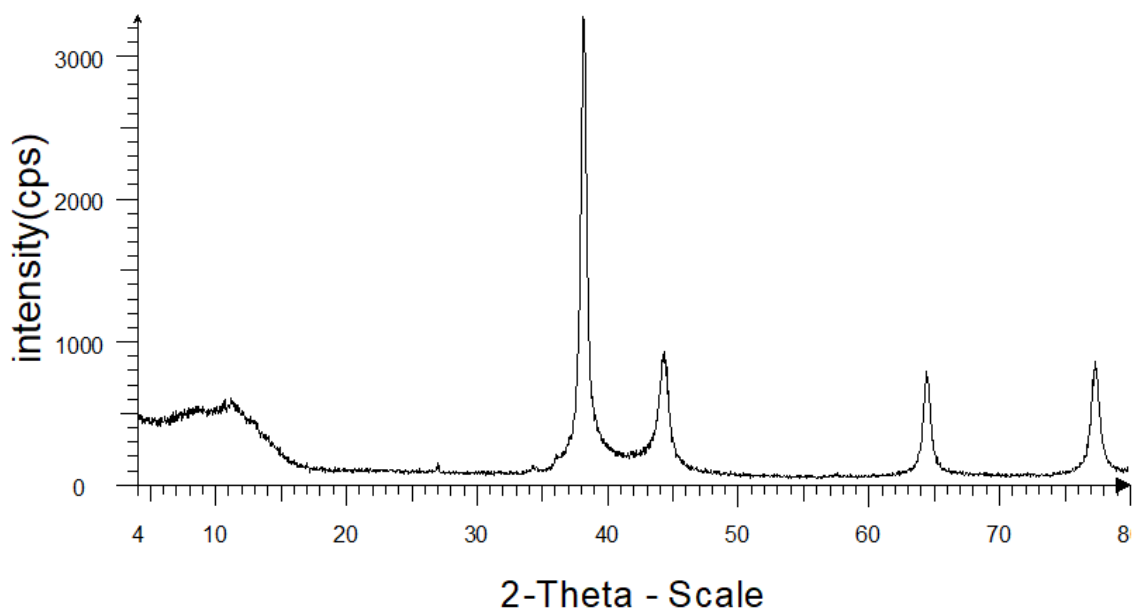
به منظور تعیین ساختار و اندازه نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1) تهیه شده، الگوی پراش XRD نمونه ثبت و در شکل ۳-۲ نشان داده شده است. الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت GO-Ag، چهار نوار در زوایای ۳۸/۱، ۴۴/۲، ۶۴/۵، ۷۷/۴ درجه مربوط به نانوذرات نقره، نشان می‌دهد که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) می‌باشد و با کارت استاندارد JCPDS-04-0783 مرتبط با ساختار مکعبی نقره مطابقت دارد [۳۹]. نوار مشاهده شده در زاویه ۱۱ درجه، مربوط به صفحه (۰۰۲) از نانوذرات گرافن اکسید می‌باشد [۴۱].

اندازه متوسط نانوذرات نقره در نانوکامپوزیت Ag/GO با استفاده از رابطه دبای - شرر محاسبه شد:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۱-۳)$$

در این رابطه K مقدار ثابت برابر با ۰/۸۹، طول موج تابش (λ) برابر با ۱/۵۴ Å می‌باشد. β پهنا در نصف شدت بیشینه برحسب رادیان است که برای نانوذرات تهیه شده با استفاده از عصاره تمبر هندی، برابر با ۰/۵۲۲ درجه می‌باشد. 2θ زاویه براگ می‌باشد [۴۲]. اندازه متوسط نانوذرات تهیه شده برابر با ۵۰

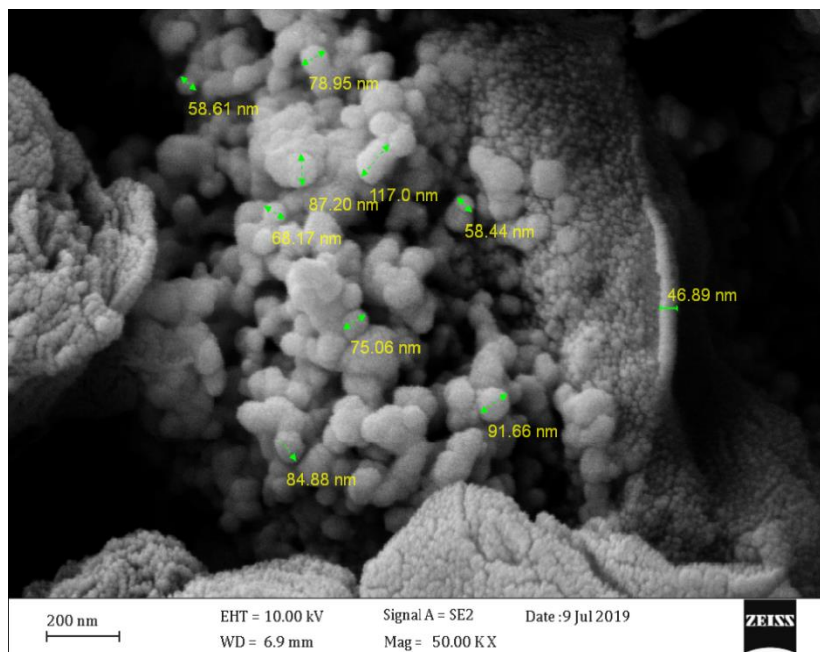
نانومتر محاسبه شده است.



شکل ۳-۲: الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1)

۳-۱-۳ تصویر FE-SEM

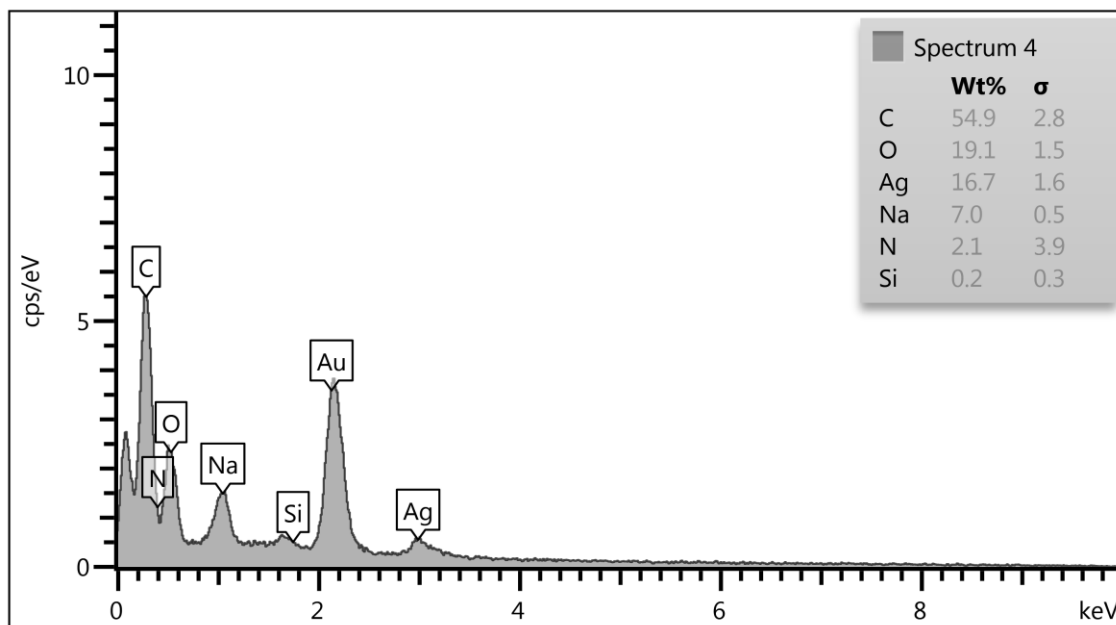
تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1) در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. با توجه به این تصویر، اندازه ذره کامپوزیت و مورفولوژی آن بررسی شد. تصویر نشان دهنده این است که نانوذرات Ag به صورت کروی و تقریباً یکنواخت بر سطح گرافن اکسید تثبیت شده است. اندازه متوسط ذرات برابر با ۷۶ نانومتر است.



شکل ۳-۳: تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1)

۳-۱-۴ طیف EDS

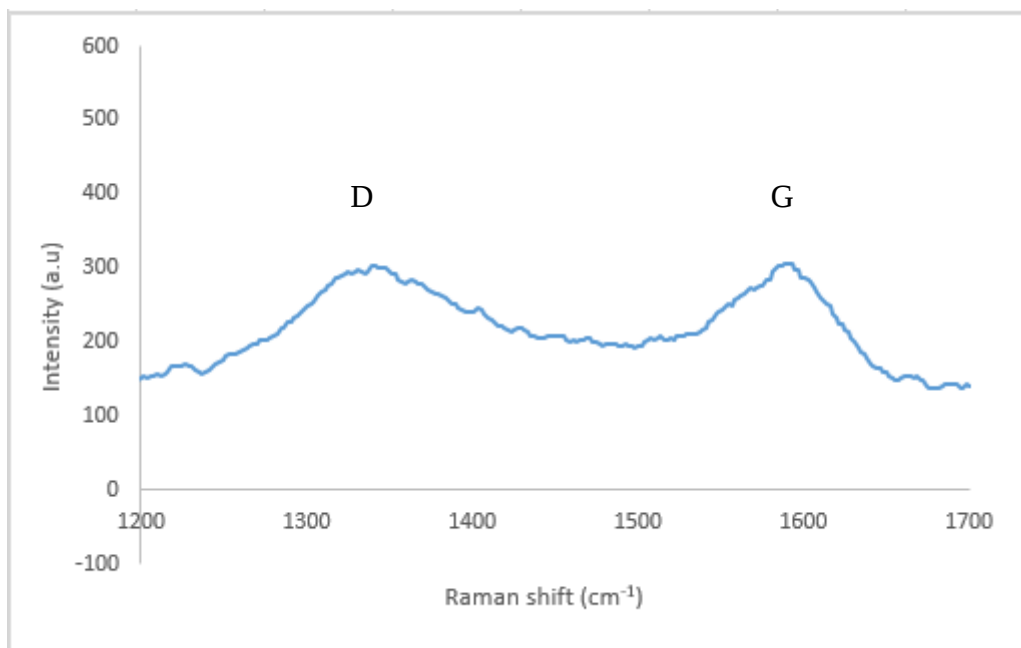
در شکل ۳-۴، طیف EDS نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1) نشان داده شده است. این طیف نشان می‌دهد که نمونه تهیه شده، دارای عناصر کربن، اکسیژن و نقره می‌باشد که درصد وزنی این عناصر به ترتیب برابر با ۵۴/۹، ۱۹/۱ و ۱۶/۷ می‌باشد. عناصر کربن و اکسیژن مربوط به گرافن اکسید و ترکیبات فنولی موجود در عصاره می‌باشند و حضور نقره به دلیل قرار گرفتن آن بر سطح گرافن اکسید می‌باشد.



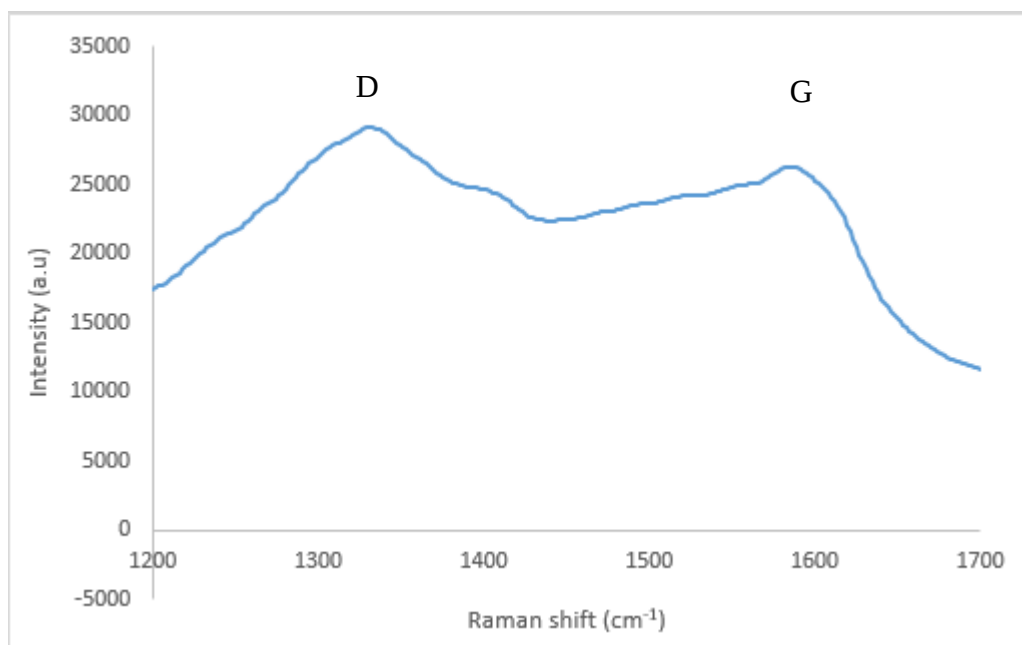
شکل ۳-۴: طیف EDS نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1)

۳-۱-۵ طیف رامان

طیف‌های رامان نانوذرات GO و GO-Ag (2:1) به ترتیب در شکل‌های ۳-۵ و ۳-۶ نشان داده شده است. در طیف رامان GO دو پیک در 1341 cm^{-1} و 1590 cm^{-1} ظاهر شده است که به ترتیب به نوارهای D و G نسبت داده می‌شود. نوارهای D و G به ترتیب به تقارن A_{1g} و E_{2g} مربوط به شیوه‌های ارتعاشی کربن-کربن با هیبریداسیون sp^2 در صفحه گرافن نسبت داده می‌شود [۴۳]. این دو نوار در طیف رامان، مختص گرافن اکسید می‌باشد. طیف رامان نانوکامپوزیت GO-Ag مشابه گرافن اکسید بوده و نواحی طیفی تغییری نکرده است که نشان می‌دهد گرافن اکسید در نانوکامپوزیت GO-Ag وجود دارد.



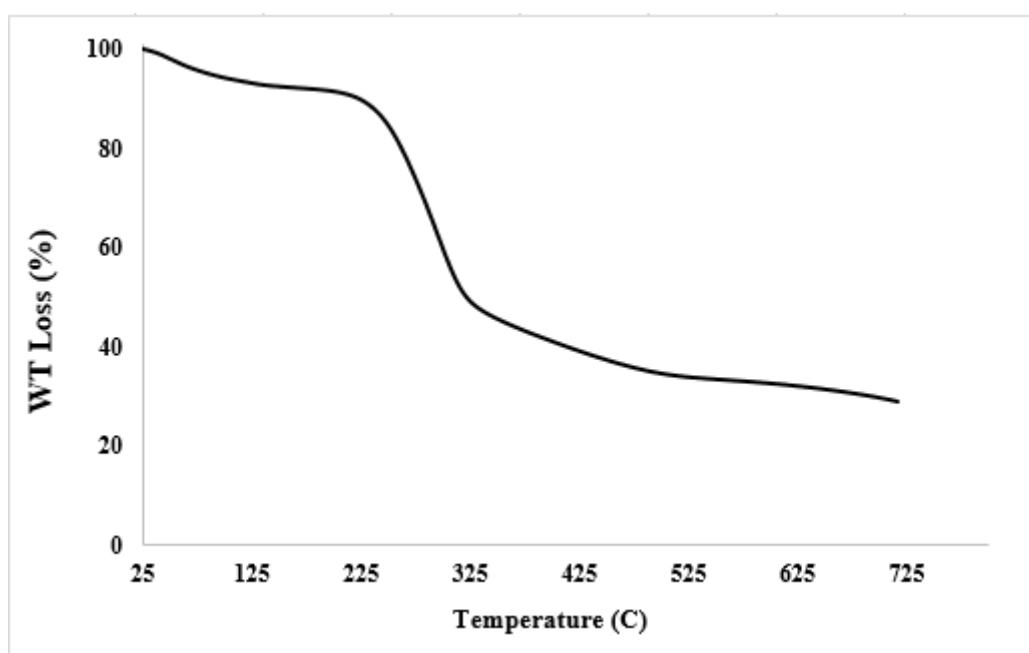
شکل ۳-۵: طیف رامان نانوذرات GO



شکل ۳-۶: طیف رامان نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1)

۳-۱-۶ آنالیز حرارتی TGA

شکل ۳-۷ مربوط به آنالیز حرارتی نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1) می‌باشد. نانوکامپوزیت تهیه شده، تا دمای 100°C ، به دلیل از دست دادن آب، ۸٪ و در محدوده دمایی 225°C تا 325°C ، به دلیل از دست رفتن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، ۵۶٪ کاهش وزن دارد. در نهایت میزان ۳۶٪ نانوذرات نقره باقی می‌ماند.



شکل ۳-۷: نمودار آنالیز حرارتی TGA نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1)

۳-۱-۷ تعیین نقطه ایزوالکتریک

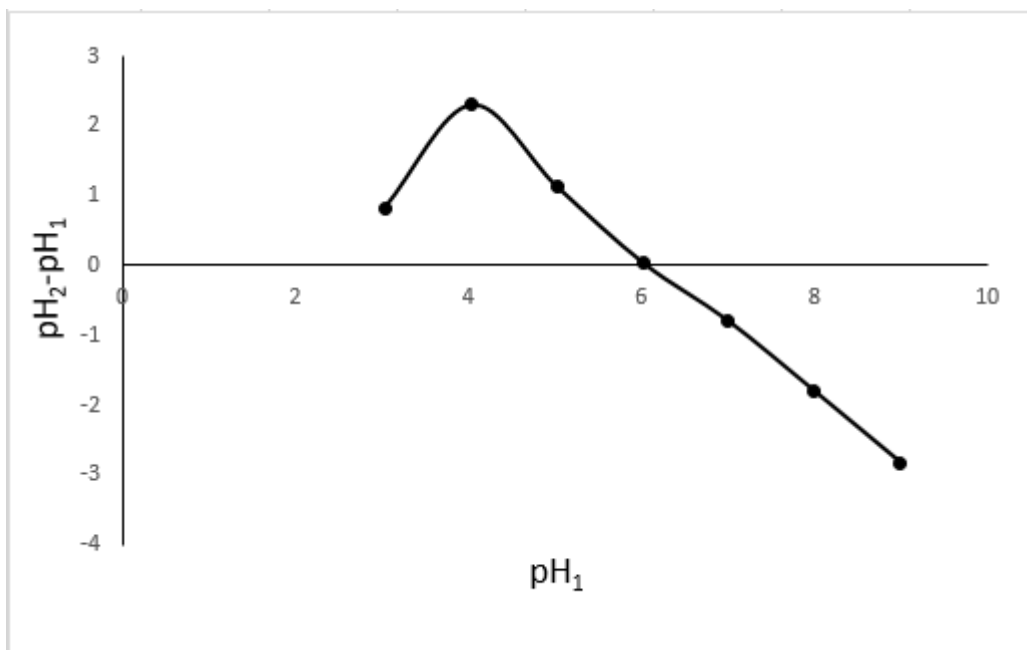
با استفاده از این آزمایش، می‌توان PH ای که در آن بار سطح جاذب خنثی است را تعیین کرد. در واقع یون‌های H^+ و OH^- به شدت جذب سطحی می‌شوند و می‌توانند بار سطحی نانوکامپوزیت را تغییر دهند. نقطه ایزوالکتریک (pH_{zpc})، نشان دهنده‌ی pH ای است که بار جاذب در آن صفر می‌باشد. در صورتی که pH محلول از pH_{zpc} بزرگتر باشد بار سطح جاذب منفی بوده و جاذب گروه‌های دارای بار مثبت را

بهتر جذب خواهد کرد. زمانی که pH محلول از pH_{zpc} کوچکتر باشد بار سطح جاذب مثبت می‌شود و گروه‌های دارای بار منفی را بهتر جذب می‌کند [۴۴].

آزمایش مربوط به این بخش، مطابق روش ذکر شده در بخش ۲-۸ انجام شد و تغییرات pH مطابق با جدول ۳-۱ به دست آمد. برای تعیین نقطه ایزوالکتریک، نمودار تغییرات pH بر حسب pH اولیه رسم گردید (شکل ۳-۸). با توجه به نمودار pH محلول که در آن تغییرات pH برابر با صفر باشد، به عنوان نقطه ایزوالکتریک در نظر گرفته می‌شود. در نتیجه برای جاذب تهیه شده، بار سطحی آن در pH برابر با ۶/۰، صفر می‌باشد. در pH های کمتر از ۶/۰، سطح جاذب دارای بار مثبت می‌باشد و در pH های بالاتر از ۶/۰ بار سطحی جاذب منفی است.

جدول ۳-۱ تعیین بار نقطه صفر جاذب (نقطه ایزوالکتریک)

pH_1	pH_2	ΔpH
۳/۰۴	۳/۸۷	۰/۸۳
۴/۰۴	۶/۳۵	۲/۳۱
۵/۰۳	۶/۱۷	۱/۱۴
۶/۰۳	۶/۰۷	۰/۰۴
۷/۰۰	۶/۲۲	-۰/۷۸
۸/۰۰	۶/۲۱	-۱/۷۹
۹/۰۰	۶/۱۸	-۲/۸۲



شکل ۳-۸: نمودار تعیین نقطه ایزوالکتریک

۲-۳ بررسی تاثیر نوع جاذب (Ag ، GO-Ag ، GO) بر جذب یون

سرب

میزان جذب یون سرب توسط هر یک از جاذبهای Ag ، GO-Ag(3:1) ، GO تحت شرایط دمایی ۲۵ درجه سانتی گراد و زمان ۹۰ دقیقه و PH=5 اندازه گیری شد و پارامترهای راندمان جذب (%R) و ظرفیت جاذب (q_t) به عنوان معیاری از جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت. راندمان حذف (%R) طبق رابطه (۲-۳) و ظرفیت جذب (q_t) از رابطه (۳-۳) محاسبه می شوند.

$$\%R = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (2-3)$$

$$q_t = \frac{C_o - C_t}{m} \times V \quad (3-3)$$

در این روابط، C_0 ، غلظت اولیه یون سرب بر حسب میلی گرم بر لیتر، C_t ، غلظت یون سرب در لحظه t بر حسب میلی گرم بر لیتر، m ، مقدار جاذب GO-Ag بر حسب گرم، V ، حجم محلول یون سرب بر حسب لیتر و q_t ظرفیت جاذب بر حسب میلی گرم سرب بر گرم جاذب می باشند.

میزان جذب یون سرب از محلول آبی توسط جاذب نانوذرات GO-Ag، GO و Ag بررسی گردید (طبق آزمایشات بخش ۲-۹). آزمایشات با مقادیر ۰/۰۲۰، ۰/۰۳۰، ۰/۰۴۰ و ۰/۰۵۰ گرم از جاذبهای GO-Ag (3:1)، GO و Ag تهیه شده، انجام شد. نتایج درصد جذب یون سرب و ظرفیت جاذب به وسیله نانوذرات تهیه شده، در جدولهای ۲-۳ و ۳-۳ و شکلهای ۳-۹ و ۳-۱۰ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که راندمان جذب (حذف) یون سرب، در حضور جاذب نانوکامپوزیت GO-Ag تهیه شده با نسبت ۳:۱ برابر با ۷۰/۱۳٪، بیشتر از جاذبهای Ag و GO به ترتیب با مقادیر ۲۷/۸۲٪ و ۳۹/۳۶٪ می باشد. همچنین با افزایش مقدار جاذب، میزان حذف یون سرب به دلیل افزایش جایگاههای جذبی موجود در سطح جاذب نسبت به مقادیر ثابت یونهای سرب، افزایش می یابد. به عبارت دیگر نانوکامپوزیت GO-Ag تهیه شده، باعث افزایش کارایی جاذب در جذب یونهای سرب (II) می شود.

گرافن اکسید به دلیل مساحت سطح ویژه ی زیاد و وجود گروههای عاملی اکسیژن دار نظیر هیدروکسیل، اپوکسی، کربونیل و کربوکسیل و چگالی زیاد یون منفی در سطح این ماده، توانایی بالایی در جذب یونهای فلزی دارد. ساز و کار جذب، به علت برهم کنشهای الکتروستاتیکی بین صفحات گرافن اکسید با بار منفی و یونهای فلزی با بار مثبت می باشد. الحاق نانوذرات بر بستر صفحات گرافن اکسید می تواند جهت بهبود ظرفیت جاذب، به کار گرفته شود [۲۵].

جدول ۲-۳ نتایج تاثیر مقادیر مختلف از جاذب‌های تهیه شده بر راندمان حذف یون سرب

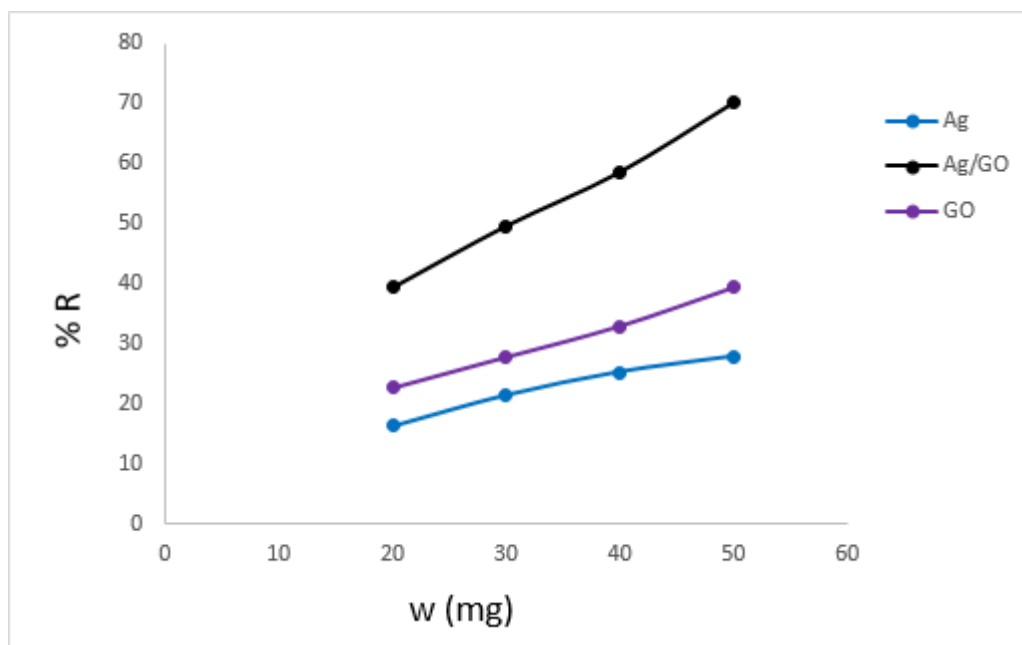
جاذب	Ag	GO	GO/Ag
مقدار جاذب (mg)			
۲۰	۱۶/۲۸	۲۲/۶۹	۳۹/۳۶
۳۰	۲۱/۴۱	۲۷/۸۲	۴۹/۶۲
۴۰	۲۵/۲۶	۳۲/۹۵	۵۸/۵۹
۵۰	۲۷/۸۲	۳۹/۳۶	۷۰/۱۳

شرایط: زمان تماس ۹۰ دقیقه، دمای ۲۵°C ، pH=5

جدول ۳-۳ نتایج تاثیر مقادیر مختلف از جاذب‌های تهیه شده بر ظرفیت جاذب

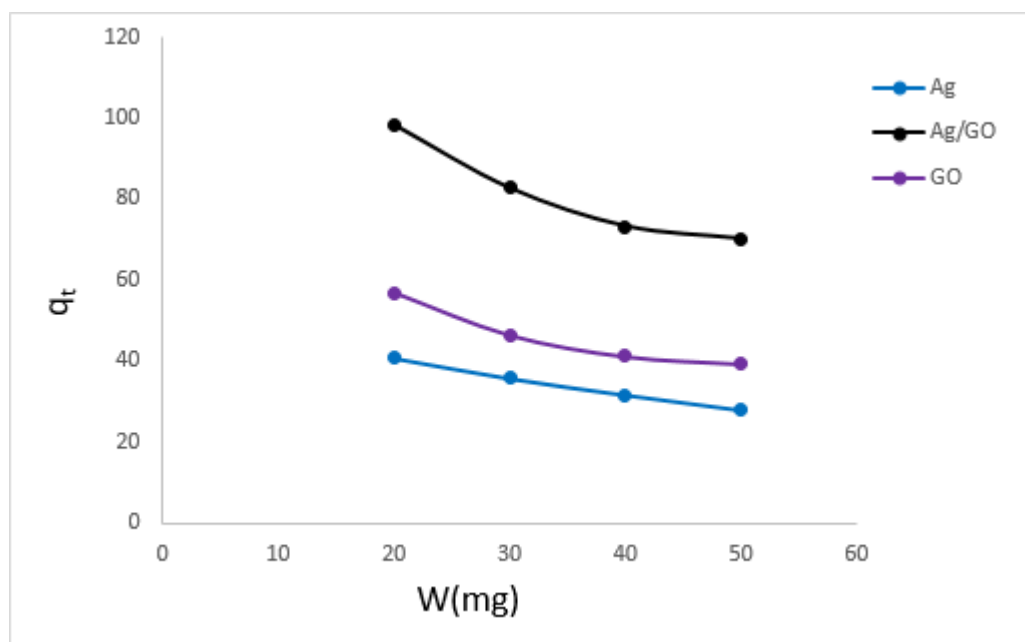
جاذب	Ag	GO	GO/Ag
مقدار جاذب (mg)			
۲۰	۴۰/۷۱	۵۶/۷۳	۹۸/۴
۳۰	۳۵/۶۸	۴۶/۳۷	۸۲/۶۹
۴۰	۳۱/۵۷	۴۱/۱۹	۷۳/۲۴
۵۰	۲۷/۸۲	۳۹/۳۶	۷۰/۱۳

شرایط: زمان تماس ۹۰ دقیقه، دمای ۲۵°C ، pH=5



شکل ۳-۹: راندمان جذب یون سرب توسط مقادیر متفاوتی از نانوذرات Ag، GO و GO-Ag (3:1)

شرایط: زمان تماس ۹۰ دقیقه، دمای ۲۵°C، pH=5



شکل ۳-۱۰: ظرفیت جذب یون سرب توسط مقادیر متفاوتی از نانوذرات Ag، GO و GO-Ag (3:1)

شرایط: زمان تماس ۹۰ دقیقه، دمای ۲۵°C، pH=5

۳-۳ تاثیر میزان گرافن اکسید در جاذب تهیه شده

جهت بررسی اثر میزان گرافن اکسید استفاده شده در کارایی جذب یون سرب توسط جاذب تهیه شده، جاذب‌هایی با نسبت‌های مختلف ۱:۱، ۲:۱ و ۳:۱ از گرافن اکسید به نانو ذرات نقره، تهیه شد و فرآیند جذب یون سرب از محلول آبی توسط این جاذب‌ها انجام شد. نتایج درصد جذب یون سرب توسط این جاذب‌ها در جدول‌های ۳-۴ و ۳-۵ نشان داده شده است. با مقایسه نتایج به دست آمده، در میزان حذف یون سرب، جاذب GO-Ag با نسبت ۲:۱ انتخاب گردید.

جدول ۳-۴: نتایج درصد حذف یون سرب توسط نانوکامپوزیت GO-Ag با مقادیر و نسبت‌های مختلف

نسبت GO به Ag	مقدار جاذب (mg)	درصد حذف
۱:۱	۴۰	۹۵/۳۲
۱:۱	۵۰	۹۶/۵۸
۱:۲	۴۰	۹۶/۵۸
۱:۲	۵۰	۹۷/۸۵
۱:۳	۴۰	۵۹/۸۷
۱:۳	۵۰	۷۱/۲۷

شرایط: زمان تماس ۹۰ دقیقه، دمای ۲۵°C، pH=5

جدول ۳-۵ نتایج ظرفیت جاذب GO-Ag در مقادیر و نسبت‌های مختلف

نسبت GO به Ag	مقدار جاذب (mg)	ظرفیت جذب
۱:۱	۴۰	۱۱۹/۱۵
۱:۱	۵۰	۹۶/۵۸
۱:۲	۴۰	۱۲۰/۷۳
۱:۲	۵۰	۹۷/۸۵
۱:۳	۴۰	۷۴/۸۴
۱:۳	۵۰	۷۱/۲۷

شرایط: زمان تماس ۹۰ دقیقه، دمای ۲۵°C، pH=5

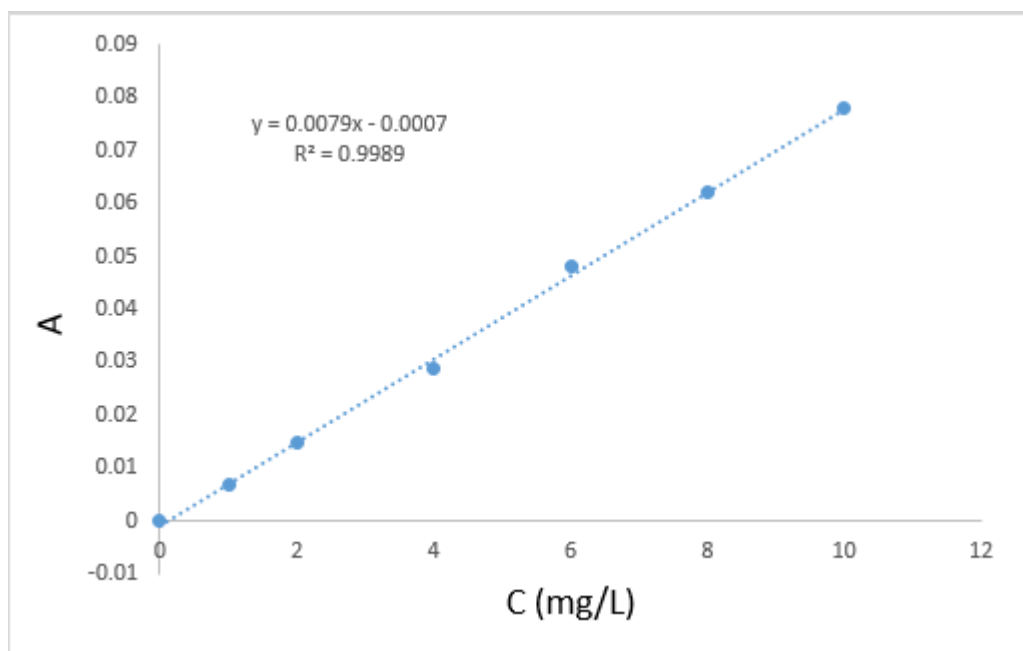
۳-۴ بررسی پارامترهای موثر بر جذب سطحی یون سرب

به منظور به دست آوردن بهترین شرایط جذب یون سرب به وسیله جاذب تهیه شده با نسبت ۲:۱ از گرافن اکسید به نانو ذرات نقره، پارامترهای موثر بر جذب سطحی یون سرب در حضور جاذب مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای pH، مدت زمان تماس، مقدار جاذب مصرفی، غلظت محلول سرب و دما جهت بهینه سازی مورد آزمایش قرار گرفتند.

مقدار جذب اتمی سرب تحت شرایط مختلف بوسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه گیری و مقدار سرب تعیین شد. سپس پارامترهای راندمان جذب (%R) و ظرفیت جاذب (q_t) به عنوان معیاری از جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت. راندمان حذف (%R) و ظرفیت جاذب (q_t) طبق روابط ذکر شده در بخش ۳-۲ محاسبه می‌شوند.

جهت تبدیل جذب اتمی سرب در طول موج معین به غلظت برحسب میلی گرم بر لیتر و محاسبه غلظت، از نمودار کالیبراسیون جذب اتمی سرب استفاده گردید. برای رسم نمودار، محلول‌های استاندارد

سرب با غلظت‌های مختلف در محدوده‌ی ۲ تا ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر با ۵/۰ تهیه و جذب آن‌ها اندازه‌گیری شد. نمودار تغییرات جذب در غلظت‌های مختلف محلول سرب در شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۱: نمودار کالیبراسیون سرب شرایط: ۵۰ میلی لیتر محلول سرب و pH = ۵/۰ و دمای ۲۵

۳-۴-۱ تاثیر pH بر فرآیند جذب سطحی

به منظور بررسی اثر pH در فرآیند جذب سطحی، آزمایشات طبق بخش ۲-۱۱-۱ انجام شد. pH محلول‌های سرب در محدوده ۳/۰ تا ۵/۰ تنظیم شد. در هر pH جذب اتمی اولیه سرب و با افزودن جاذب، جذب اتمی سرب در محلول اندازه‌گیری و درصد حذف و ظرفیت جاذب محاسبه شد. نتایج حاصل از این آزمایشات در جدول ۳-۶ و شکل‌های ۳-۱۲ و ۳-۱۳ نشان داده شده است. همانطور که نتایج نشان می‌دهد، درصد حذف و ظرفیت جاذب با افزایش pH از ۳/۰ تا ۵/۰ زیاد می‌شود. (برای جلوگیری از تشکیل رسوب در pH‌های بالاتر از ۵/۰، فقط pH ۳/۰، ۴/۰ و ۵/۰ مورد بررسی قرار گرفت). بنابراین، نانوکامپوزیت تهیه شده، در pH برابر با ۵/۰ بهترین عملکرد در جذب یون سرب را نشان

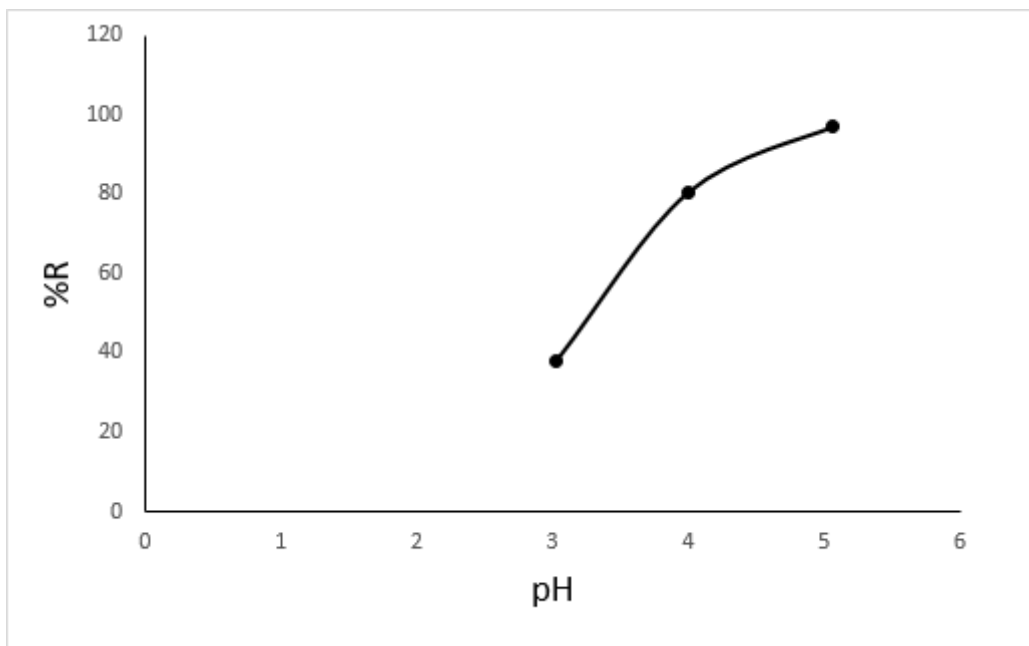
می‌دهد.

با توجه به اینکه نقطه ایزوالکتریک برابر با ۶/۰ می‌باشد، در pH برابر با ۵/۰ بار سطح جاذب مثبت است. جاذب یون‌های سرب با بار مثبت را در pH برابر با ۵/۰ جذب می‌کند که احتمالاً تعویض یون انجام می‌شود [۴۵]. pH های بالاتر از ۵/۰ به دلیل مشاهده رسوب یون‌های سرب به صورت هیدروکسید سرب، بررسی نشد.

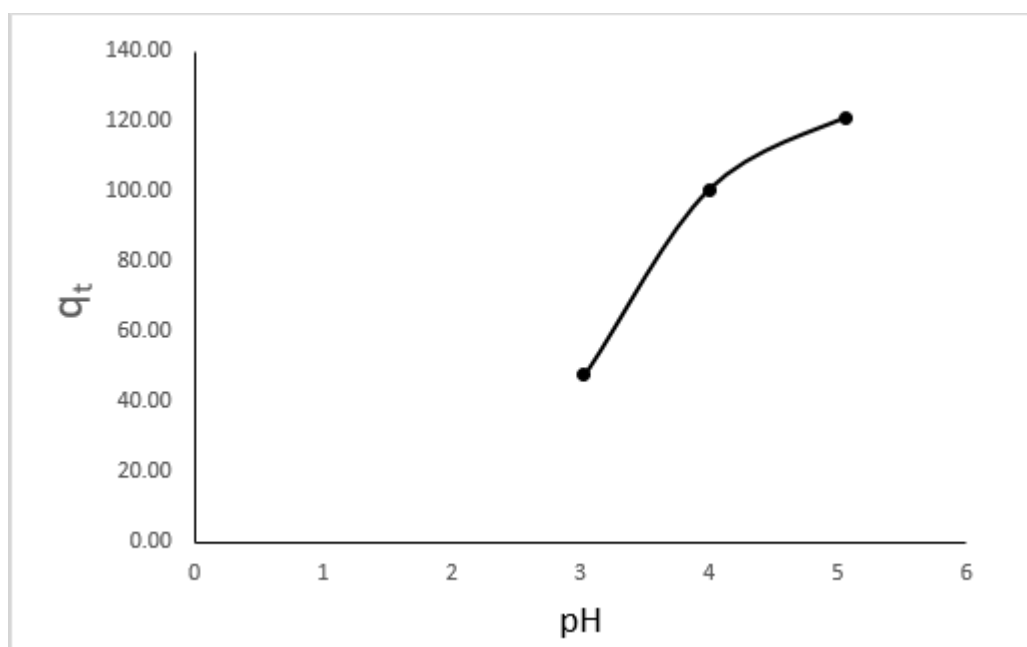
جدول ۳-۶: نتایج راندمان حذف یون سرب و ظرفیت جاذب نانوکامپوزیت (GO-Ag (2:1) در pH های مختلف

pH	%R	q _t
۳/۰۳	۳۸/۱۲	۴۷/۶۵
۴/۰	۸۰/۴۷	۱۰۰/۵۹
۵/۰۶	۹۶/۹۴	۱۲۱/۱۸

شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب (GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه.



شکل ۳-۱۲: نمودار تغییرات درصد جذب بر حسب pH های مختلف محلول
شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه



شکل ۳-۱۳: نمودار تغییرات ظرفیت جذب بر حسب pH های مختلف محلول
شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه

۳-۴-۲ تاثیر زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی

برای بررسی اثر زمان تماس جاذب (GO-Ag (2:1 با یون سرب بر میزان جذب، ابتدا در زمان‌های تماس ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه، جذب اتمی سرب در محلول اندازه‌گیری شد و راندمان جذب و ظرفیت جاذب محاسبه شد (نتایج در جدول ۳-۷ و شکل‌های ۳-۱۴ و ۳-۱۵ نشان داده شده است). نتایج نشان می‌دهد که در زمان تماس بین جاذب و یون سرب تا زمان ۱۵ دقیقه، راندمان جذب و ظرفیت جاذب به ترتیب برابر با ۹۷/۸۵٪ و ۱۲۲/۳۱ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد و افزایش زمان تماس از ۱۵ تا ۹۰ دقیقه بر افزایش راندمان جذب تاثیری ندارد. بدین جهت آزمایش در فواصل معینی از ۱۵ دقیقه انجام شد.

سپس در زمان‌های تماس صفر، ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۲ و ۱۵ دقیقه، جذب اتمی سرب در محلول اندازه‌گیری شد (نتایج در جدول ۳-۸ و شکل‌های ۳-۱۶ و ۳-۱۷ نشان داده شده است). نتایج به دست آمده، نشان می‌دهد با افزایش مدت زمان تماس بین جاذب و یون سرب تا زمان ۷ دقیقه، راندمان جذب و ظرفیت جاذب افزایش می‌یابد که به ترتیب برابر با ۹۷/۰۹٪ و ۱۲۱/۳۷ میلی‌گرم بر گرم می‌باشند و پس از ۷ دقیقه، فرآیند جذب سطحی به تعادل می‌رسد. با توجه به این نتایج، مدت زمان ۷ دقیقه برای مطالعات بعدی انتخاب گردید.

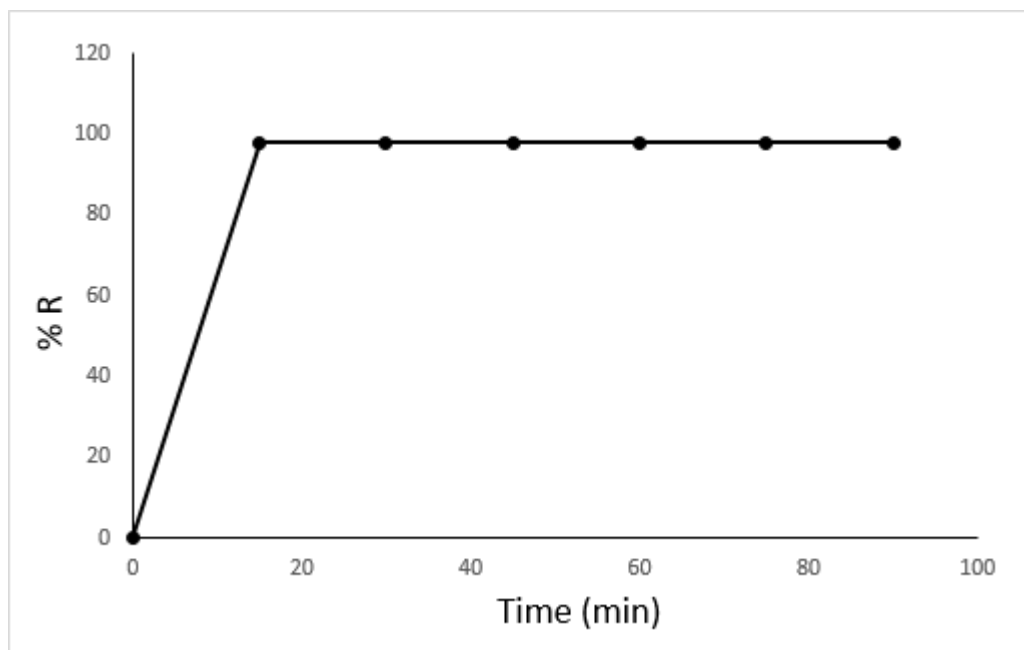
افزایش مدت زمان تماس بین جاذب و یون سرب، امکان برخورد مولکول‌های یون سرب با سطح جاذب را افزایش می‌دهد و بعد از اشباع شدن سطح جاذب، با زیاد شدن زمان تماس، بین جاذب و یون سرب مقدار جذب تغییری نمی‌یابد.

جدول ۳-۷: درصد جذب یون سرب و ظرفیت جاذب نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1) در زمان‌های تماس مختلف تا ۹۰ دقیقه

Time (min)	%R	Q _t
۰	۰	۰
۱۵	۹۷/۸۵	۱۲۲/۳۱
۳۰	۹۷/۸۵	۱۲۲/۳۱
۴۵	۹۷/۸۵	۱۲۲/۳۱
۶۰	۹۷/۸۵	۱۲۲/۳۱
۷۵	۹۷/۸۵	۱۲۲/۳۱
۹۰	۹۷/۸۵	۱۲۲/۳۱

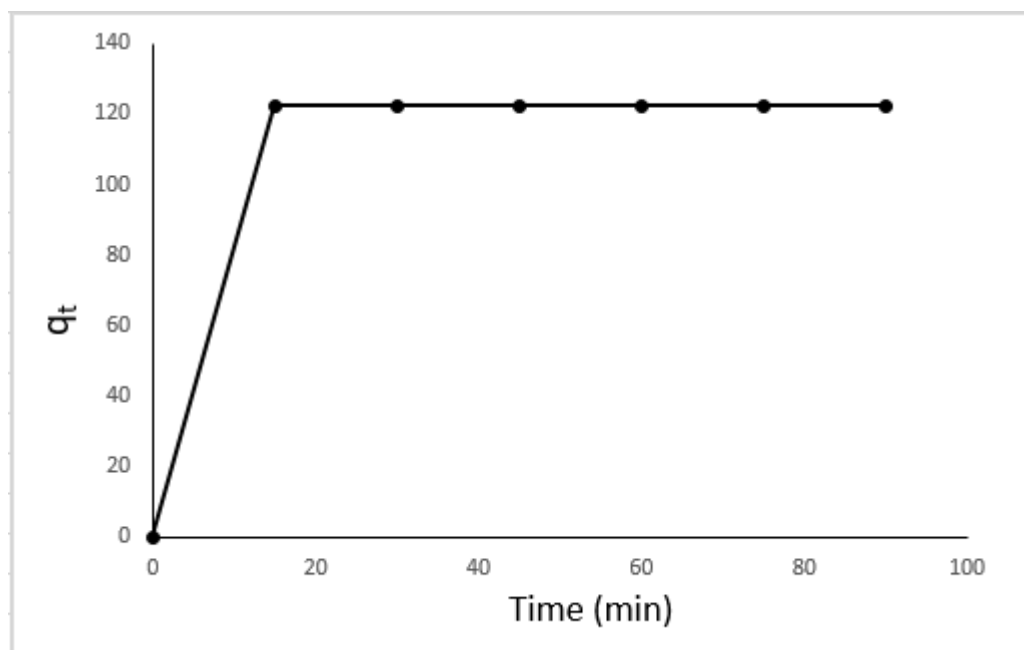
شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و

pH=۵/۰



شکل ۳-۱۴: نمودار تغییرات درصد جذب بر حسب زمان تماس تا ۹۰ دقیقه

شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و pH=۵/۰



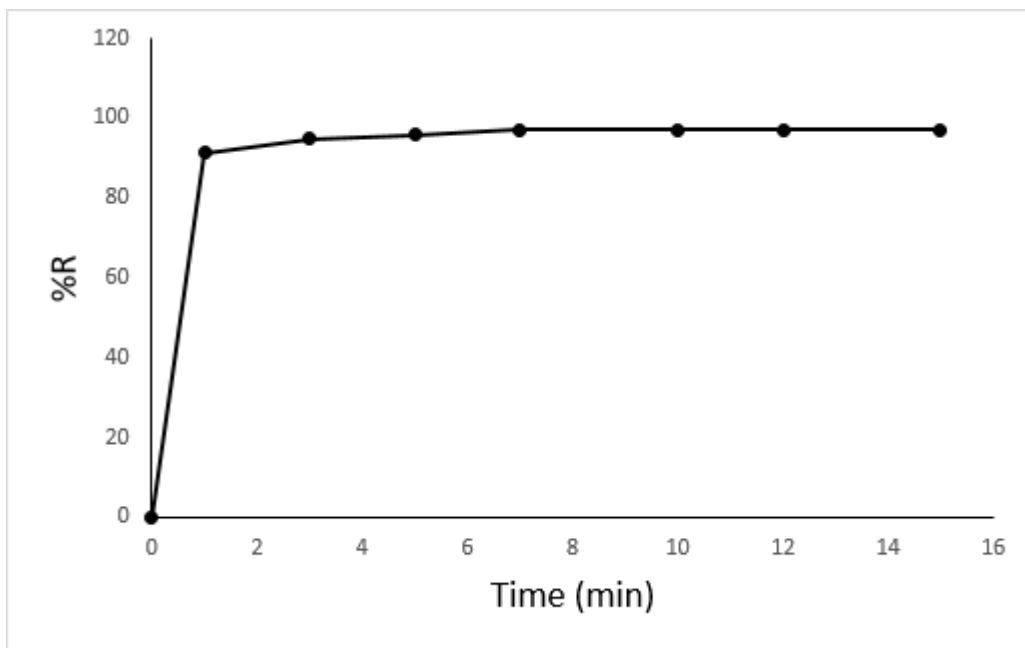
شکل ۳-۱۵: نمودار تغییرات ظرفیت جاذب بر حسب زمان تماس تا ۹۰ دقیقه
شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و pH=۵/۰

جدول ۳-۸ درصد جذب یون سرب و ظرفیت جاذب نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1) در زمان‌های تماس مختلف تا ۱۵ دقیقه

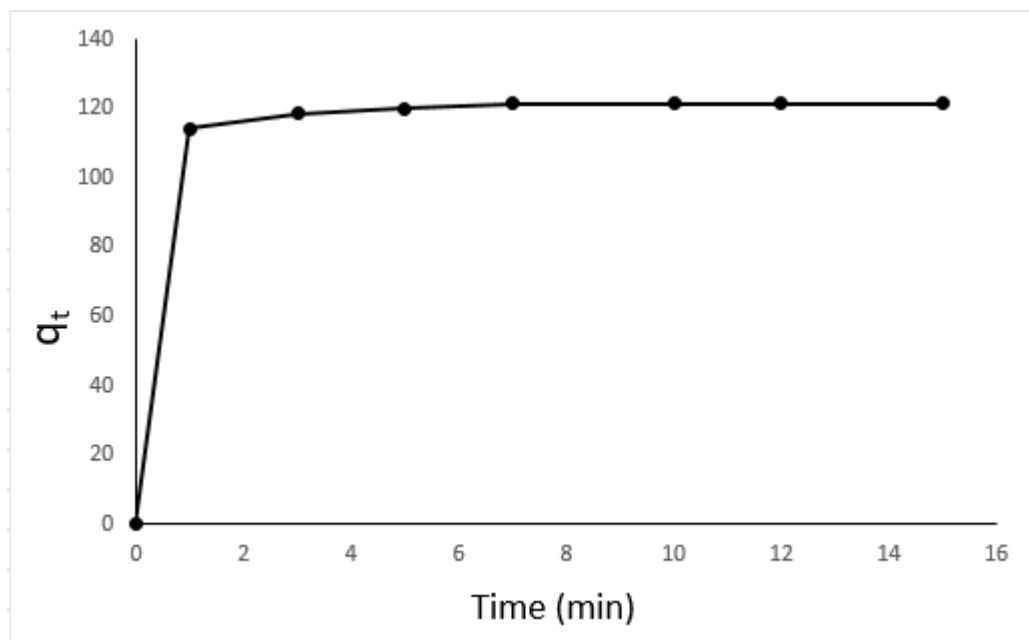
Time (min)	%R	qt
۰	۰	۰
۱	۹۱/۲۸	۱۱۴/۱
۳	۹۴/۷۷	۱۱۸/۴۶
۵	۹۵/۹۳	۱۱۹/۹۱
۷	۹۷/۰۹	۱۲۱/۳۷
۱۰	۹۷/۰۹	۱۲۱/۳۷
۱۲	۹۷/۰۹	۱۲۱/۳۷
۱۵	۹۷/۰۹	۱۲۱/۳۷

شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و

pH=۵/۰



شکل ۳-۱۶: نمودار تغییرات درصد جذب بر حسب زمان تماس تا ۱۵ دقیقه
شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و pH=۵/۰



شکل ۳-۱۷: نمودار تغییرات ظرفیت جذب بر حسب زمان تماس تا ۱۵ دقیقه
شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و pH=۵/۰

۳-۴-۳ تاثیر مقدار جاذب بر جذب سطحی

جهت بررسی تاثیر مقدار جاذب مصرفی بر جذب سطحی و در نهایت بررسی راندمان جذب و ظرفیت جاذب، مقادیر ۰/۰۴۰ و ۰/۰۵۰ گرم از جاذب GO-Ag (2:1) انتخاب گردید. روش کار مطابق با بخش ۳-۱۱-۲ می باشد. نتایج در جدول ۳-۹ نشان داده شده است.

نتایج به دست آمده نشان می دهد که با افزایش مقدار جاذب مصرف شده، راندمان حذف به دلیل افزایش جایگاه های جذبی موجود در سطح جاذب نسبت به مقدار ثابت یون های سرب، افزایش می یابد. اما به دلیل اشباع شدن جاذب و با توجه به رابطه (۳-۳) با افزایش مقدار جاذب مصرفی، ظرفیت جذب کاهش می یابد. برای حفظ راندمان جذب بالا و ظرفیت جاذب، مقدار ۰/۰۴۰ گرم جاذب، جهت ادامه کار انتخاب شد.

جدول ۳-۹: درصد جذب یون سرب و ظرفیت جاذب توسط مقادیر متفاوت از نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1)

GO-Ag (mg)	%R	q _t
۴۰	۹۶/۵۸	۱۲۰/۷۳
۵۰	۹۷/۵۸	۹۷/۵۸

شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۷ دقیقه و pH=۵/۰

۳-۴-۴ تاثیر غلظت محلول بر فرآیند جذب سطحی

برای بررسی تاثیر غلظت یون سرب بر فرآیند جذب سطحی جاذب GO-Ag (2:1)، محلول سرب با غلظت های اولیه ۱۰۰/۰، ۱۲۵/۰، ۱۵۰/۰، ۱۷۵/۰ و ۲۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر با pH = ۵/۰ تهیه شد. جذب اتمی سرب در محلول اولیه و محلول بعد از گذشت ۷ دقیقه از حضور جاذب در هر یک از محلول ها ثبت شد و سپی راندمان حذف و ظرفیت جاذب محاسبه گردید (نتایج در جدول ۳-۱۰ و شکل های ۳-۲۰ و ۳-۲۱ نشان داده شده است).

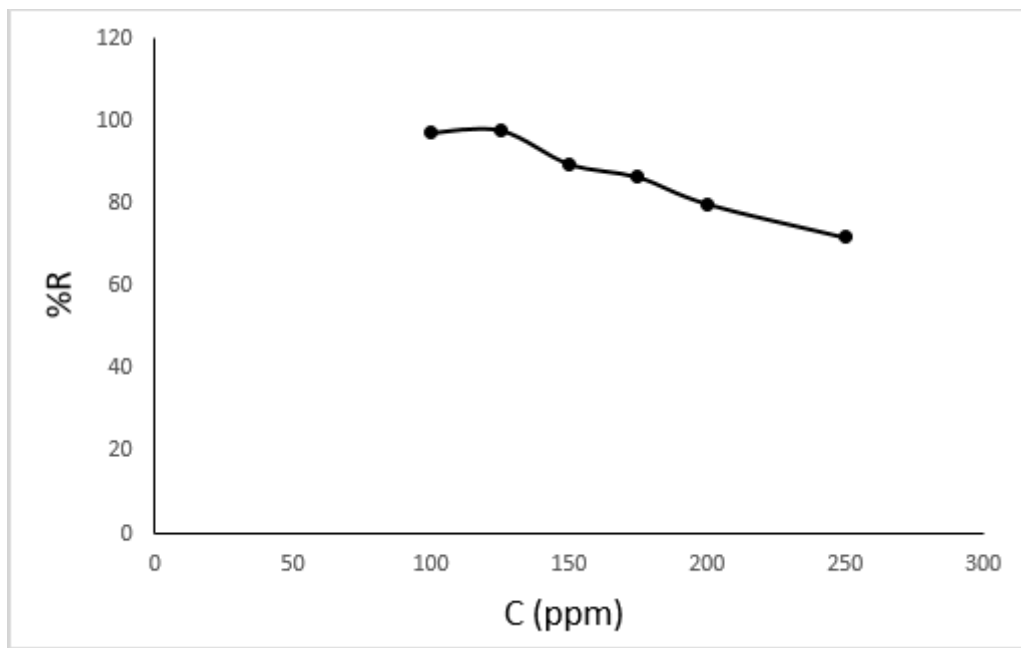
با افزایش غلظت محلول سرب از ۱۰۰/۰ به ۱۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف و ظرفیت جاذب افزایش می یابد که به ترتیب برابر با ۹۷/۶۷٪ و ۱۵۲/۶۱ میلی گرم بر گرم می باشد. با افزایش غلظت محلول سرب از ۱۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر به ۲۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان جذب کاهش می یابد که برابر با ۷۱/۸۶٪ می باشد اما ظرفیت جاذب افزایش می یابد و مقدار آن ۲۲۴/۵۶ میلی گرم بر گرم جاذب می باشد.

با افزایش غلظت اولیه سرب، به دلیل ثابت بودن جایگاه های جذب، با افزایش تعداد یون های جذب شونده، راندمان حذف کاهش می یابد. با توجه به اینکه فرآیند جذب سطحی یک فرآیند تعادلی می باشد، افزایش غلظت یون های سرب باعث جابه جایی تعادلی به سمت جذب بیشتر یون های سرب بر روی سطح جاذب شده و ظرفیت جذب افزایش می یابد. در نتیجه با افزایش غلظت سرب، راندمان حذف کاهش و ظرفیت جاذب افزایش می یابد. با توجه به نتایج به دست آمده غلظت ۱۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

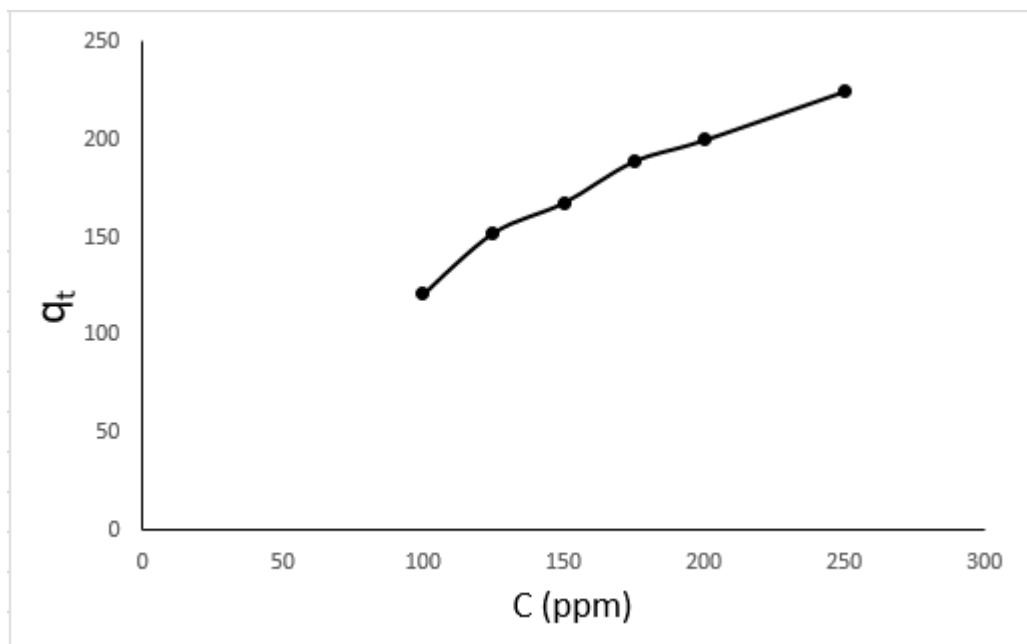
جدول ۳-۱: درصد جذب یون سرب و ظرفیت جاذب نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1) در غلظت های متفاوتی از محلول سرب

C (ppm)	%R	q _t
۱۰۰	۹۷/۰۹	۱۲۱/۳۶
۱۲۵	۹۷/۶۷	۱۵۲/۶۱
۱۵۰	۸۹/۵۳	۱۶۷/۸۸
۱۷۵	۸۶/۳۸	۱۸۸/۹۵
۲۰۰	۷۹/۹۴	۱۹۹/۸۵
۲۵۰	۷۱/۸۶	۲۲۴/۵۶

شرایط: ۰/۰۴ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، زمان تماس ۷ دقیقه و pH=۵/۰



شکل ۳-۱۸: نمودار تغییرات درصد جذب بر حسب غلظت محلول سرب
شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، زمان ۷ دقیقه و pH=۵/۰



شکل ۳-۱۹: نمودار تغییرات ظرفیت جاذب بر حسب غلظت محلول سرب
شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، زمان ۷ دقیقه و pH=۵/۰

۳-۴-۵ تاثیر دما بر فرآیند جذب سطحی

به منظور تاثیر تغییرات دما بر فرآیند جذب سطحی یون سرب بر سطح نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1) تهیه شده، آزمایش‌های جذب سرب بر بستر جاذب در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ انجام شد. نتایج مربوط به این آزمایشات در جدول ۳-۱۱ و شکل‌های ۳-۲۲ و ۳-۲۳ نشان داده شده است. در تمامی دماها، راندمان جذب و ظرفیت جاذب یکسان و به ترتیب برابر با ۹۸/۰۳٪ و ۱۲۲/۵۴ میلی گرم بر گرم جاذب می‌باشد.

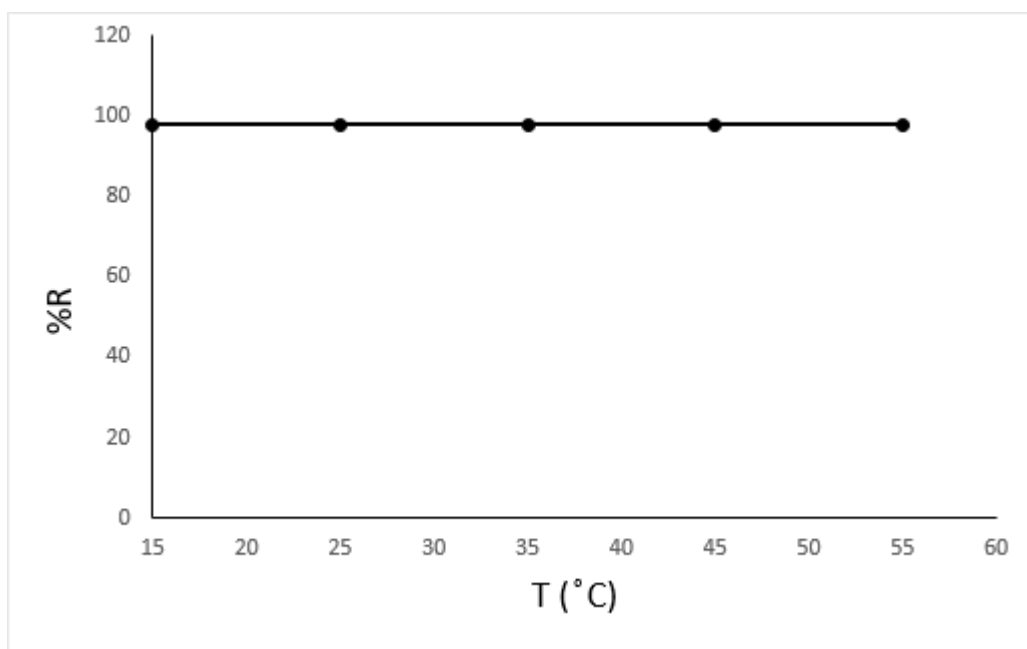
در واکنش‌های جذب سطحی، افزایش دما باعث بالا رفتن انرژی جنبشی یون‌ها و افزایش تعداد برخوردها با سطح جاذب می‌شود که منجر به افزایش جذب سطحی یون‌ها بر روی سطح جاذب می‌شود. اگر فرآیند جذب سطحی گرماده باشد، افزایش دما باعث کاهش جذب سطحی و اگر گرماگیر باشد افزایش دما باعث افزایش جذب سطحی می‌شود. براساس نتایج به دست آمده طبق جدول ۳-۱۱ با افزایش دما، تغییری در راندمان حذف و ظرفیت جاذب اتفاق نیفتاده و نشان دهنده این است که واکنش گرماگیر و یا گرمازا نمی‌باشد.

جدول ۳-۱۱: درصد جذب یون سرب و ظرفیت نانوکامپوزیت GO-Ag در دماهای مختلف

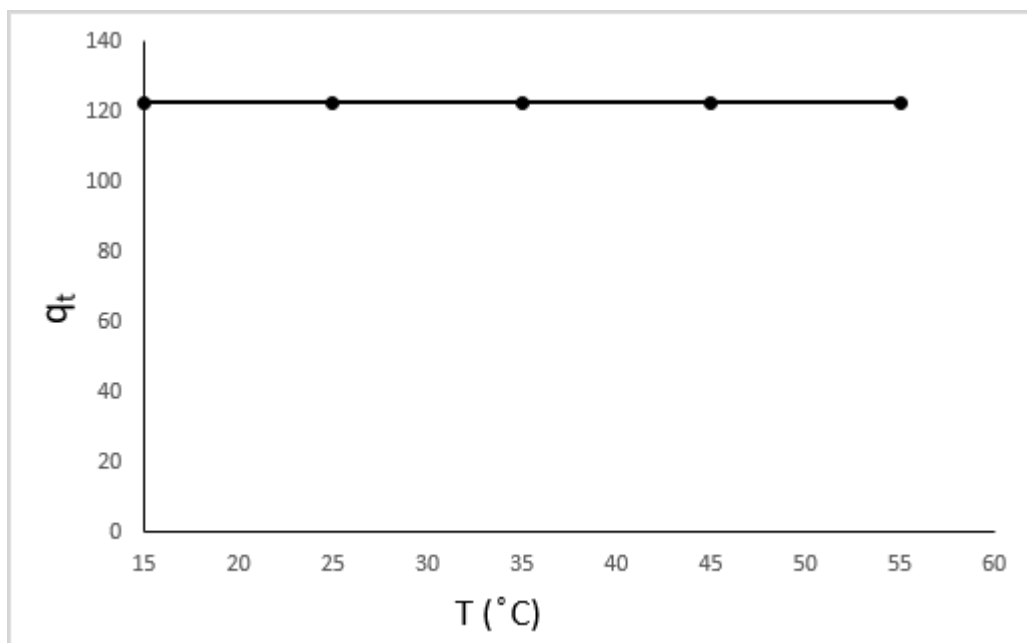
T (°C)	%R	q _t
۱۵	۹۸/۰۳	۱۲۲/۵۴
۲۵	۹۸/۰۳	۱۲۲/۵۴
۳۵	۹۸/۰۳	۱۲۲/۵۴
۴۵	۹۸/۰۳	۱۲۲/۵۴
۵۵	۹۸/۰۳	۱۲۲/۵۴

شرایط: ۰/۰۴۰ میلی گرم جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر،

$$\text{pH}=5/0$$



شکل ۳-۲۰: نمودار تغییرات درصد جذب بر حسب دما
شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰



شکل ۳-۲۱: نمودار تغییرات ظرفیت جذب بر حسب دما
شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰

۵-۳ بررسی سینتیک فرآیند جذب سطحی در شرایط بهینه

در مطالعه حاضر، مدل‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم بر روی داده‌های تجربی حاصل از جذب یون سرب بر بستر نانوکامپوزیت GO-Ag (2:1) بررسی شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده از این پژوهش، شرایط بهینه برای فرآیند جذب سطحی یون سرب توسط نانوکامپوزیت GO-Ag، ۰/۰۴۰ گرم از جاذب تهیه شده، محلول سرب با غلظت ۱۲۵/۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تعادل ۷ دقیقه و pH برابر با ۵/۰ می‌باشد که راندمان جذب و ظرفیت جاذب برای شرایط ذکر شده در جدول ۱۲-۳ مشخص شده است. در نهایت، سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شد.

جدول ۱۲-۳: راندمان جذب یون سرب و ظرفیت جاذب در شرایط بهینه

Time (min)	%R	q _t
۱	۹۳/۰۲	۱۴۵/۳۵
۳	۹۵/۸۱	۱۴۹/۷۱
۵	۹۶/۷۴	۱۵۱/۱۶
۷	۹۷/۶۷	۱۵۲/۶۲

۳-۵-۱ مدل شبه درجه اول

رابطه سرعت شبه درجه اول به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (3-4)$$

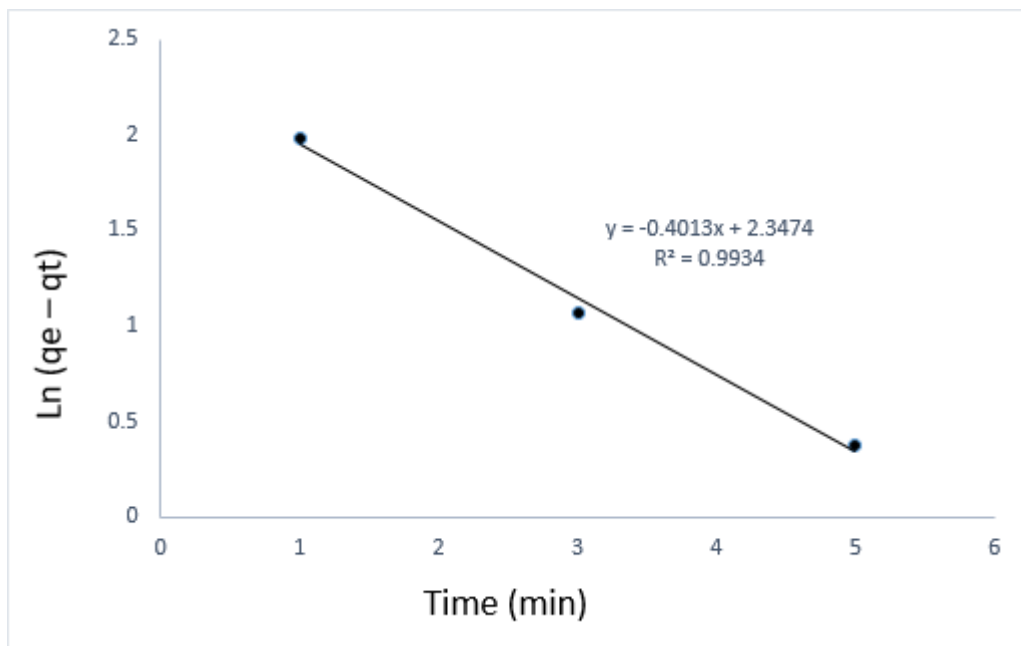
فرم خطی انتگرال گیری شده رابطه بالا به صورت زیر خواهد بود:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - K_1 t \quad (3-5)$$

که در این معادلات، q_e و q_t به ترتیب مقدار یون‌های جذب شده در زمان تعادل و زمان t (دقیقه) بر حسب میلی‌گرم بر گرم هستند. K_1 ثابت سرعت شبه درجه اول بر حسب min^{-1} است. ثابت سرعت مدل شبه درجه اول با رسم نمودار $\ln (q_e - q_t)$ بر حسب زمان به دست می‌آید [۴۶]. نمودار $\ln (q_e - q_t)$ بر حسب زمان با توجه به مقادیر جدول ۳-۱۳، در شکل ۳-۲۴ نشان داده شده است. با توجه به این نمودار، ثابت سرعت شبه درجه اول برابر با 0.401 min^{-1} می‌باشد.

جدول ۳-۱۳: مقادیر q_e و q_t در زمان‌های مختلف

Time (min)	q_t	$q_e - q_t$	$\ln (q_e - q_t)$
۱	۱۴۵/۳۵	۷/۲۷	۱/۹۸۳
۳	۱۴۹/۷۱	۲/۹۱	۱/۰۶۸
۵	۱۵۱/۱۶	۱/۴۶	۰/۳۷۸
۷	۱۵۲/۶۲	۰	-



شکل ۳-۲۲: نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول
شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، محلول سرب ۱۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰، زمان ۷ دقیقه

۳-۵-۲ مدل شبه درجه دوم

رابطه سرعت درجه دوم به سرعت زیر بیان می شود:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3-6)$$

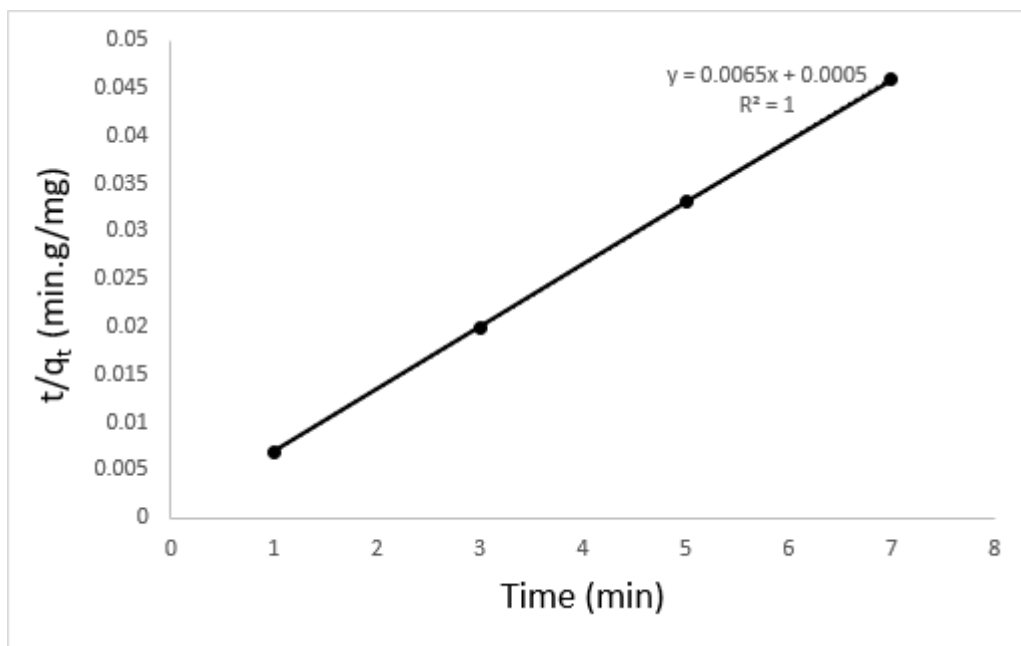
که در این معادلات q_e و q_t به ترتیب غلظت جذب شونده در زمان تعادل و در زمان t (دقیقه) بر حسب میلی گرم بر گرم جاذب می باشند. K_2 ثابت سرعت درجه دوم جذب بر حسب $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ می باشد [۴۶]. فرم انتگرال گیری معادله بالا به صورت زیر است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (3-7)$$

ثابت سرعت شبه درجه دوم با رسم نمودار $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t به دست می آید که این نمودار با توجه به مقادیر جدول ۳-۱۴ در شکل ۳-۲۵ رسم شده است. با توجه به نمودار رسم شده، ثابت سرعت شبه درجه دوم برابر با $۲/۹۱ \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ می باشد.

جدول ۳-۱۴: مقادیر q_t و t/q_t در زمان‌های مختلف

Time (min)	q_t	t/q_t
۱	۱۴۵/۳۵	۰/۰۰۶۹
۳	۱۴۹/۷۱	۰/۰۲۰۰
۵	۱۵۱/۱۶	۰/۰۳۳۱
۷	۱۵۲/۶۲	۰/۰۴۵۹



شکل ۳-۲۳: نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم

شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، محلول سرب ۱۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰، زمان ۷ دقیقه

با توجه به اینکه ضریب همبستگی برای سینتیک شبه مرتبه اول برابر با ۰/۹۹۳۴ و برای سینتیک شبه مرتبه دوم برابر با ۱ می‌باشد، فرآیند جذب یون سرب توسط نانوکامپوزیت GO-Ag از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

۳-۶ ایزوترم جذب سطحی

برای تعیین ایزوترمی که جذب سطحی از آن پیروی می‌کند، ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفتند. به این منظور، مقادیر q_e در غلظت‌های مختلف با در نظر گرفتن زمان تعادل ۷ دقیقه از جدول ۳-۱۰ استخراج گردید. مقادیر C_e که نشان دهنده غلظت سرب باقی مانده در زمان تعادل ۷ دقیقه می‌باشد، با اندازه‌گیری جذب اتمی سرب در محلول در زمان ۷ دقیقه و تبدیل آن به غلظت با استفاده از منحنی کالیبراسیون، محاسبه گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۵ نشان داده شده است.

جدول ۳-۱۵: مقادیر C_e و q_e در غلظت‌های متفاوت سرب

غلظت (mg.L ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	C_e/q_e (L/g)	$\ln q_e$	$\ln C_e$
۱۰۰	۲/۹۱	۱۲۱/۳۶	۰/۰۲۴	۴/۸۰	۱/۰۷
۱۲۵	۲/۹۱	۱۵۲/۶۱	۰/۰۱۹	۵/۰۳	۱/۰۷
۱۵۰	۱۵/۷۰	۱۶۷/۸۸	۰/۰۹۳	۵/۱۲	۲/۷۵
۱۷۵	۲۳/۸۴	۱۸۸/۹۵	۰/۱۲۶	۵/۲۴	۳/۱۷
۲۰۰	۴۰/۱۲	۱۹۹/۸۵	۰/۲۰۱	۵/۳۰	۳/۶۹
۲۵۰	۷۰/۳۵	۲۲۴/۵۶	۰/۳۱۳	۵/۴۱	۴/۲۵

۳-۶-۱ ایزوترم جذب لانگمویر

ایزوترم جذب لانگمویر یکی از ایزوترم‌های جذب است که توسط ایروین لانگمویر در سال ۱۹۱۶ توسعه یافته است که در مورد جذب سطحی تک لایه به کار می‌رود [۴۷].

معادله ایزوترم لانگمویر به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{Kq_{max} C_e}{1 + K C_e} \quad (۸-۳)$$

C_e : غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده بعد از برقراری تعادل ($mg.L^{-1}$)

q_e : ظرفیت جذب تعادلی ($mg.g^{-1}$)

q_{max} : ماکزیمم ظرفیت جذب به صورت تک لایه ($mg.g^{-1}$)

K : ثابت تعادل جذب که به انرژی مربوط می شود ($L.mg^{-1}$)

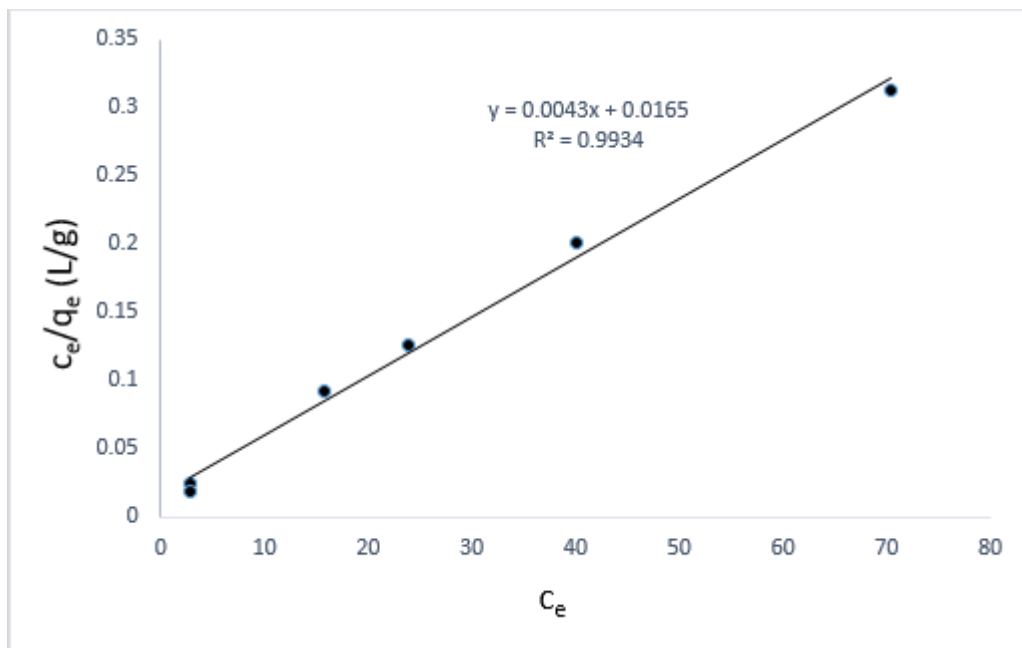
فرم خطی معادله به صورت زیر خواهد بود:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{Kq_{max}} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (۹-۳)$$

برای بررسی ایزوترم لانگمویر با توجه به معادله زیر، نمودار C_e/q_e نسبت به C_e رسم و در شکل ۳-۲۶ نشان داده شده است.

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Kq_{max}} \right) C_e + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (۱۰-۳)$$

مقادیر K و q_{max} برای جذب لانگمویر، به ترتیب برابر با $۰/۲۶۱ L.mg^{-1}$ و $۲۳۲/۶ mg.g^{-1}$ می باشد.



شکل ۳-۲۴: نمودار ایزوترم لانگمویر
شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب و pH = ۵/۰

۳-۶-۲ ایزوترم جذب فروندلیچ

معادله جذب فروندلیچ یکی از ایزوترم‌های جذب است که به صورت تجربی به دست آمده است. این مدل قابل کاربرد برای جذب روی سطوح غیر یکنواخت همراه با برهم کنش بین مولکول‌های حل شونده می‌باشد. در این معادله فرض شده است که جاذب دارای سطح غیر یکنواختی است که از سطوح مختلفی از سایت‌های جذب تشکیل شده است [۴۷]. مدل جذب سطحی فروندلیچ به فرم زیر بیان می‌شود:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (۳-۱۰)$$

C_e : غلظت تعادلی در محلول (mg.L^{-1})

q_e : ظرفیت جذب تعادلی روی جاذب (mg.g^{-1})

K_F : ثابت فروندلیچ (mg.g^{-1})، بیان کننده ضریب جذب می‌باشد و نشان دهنده مقدار گونه جذب

شده در غلظت تعادلی واحد بر روی جاذب است.

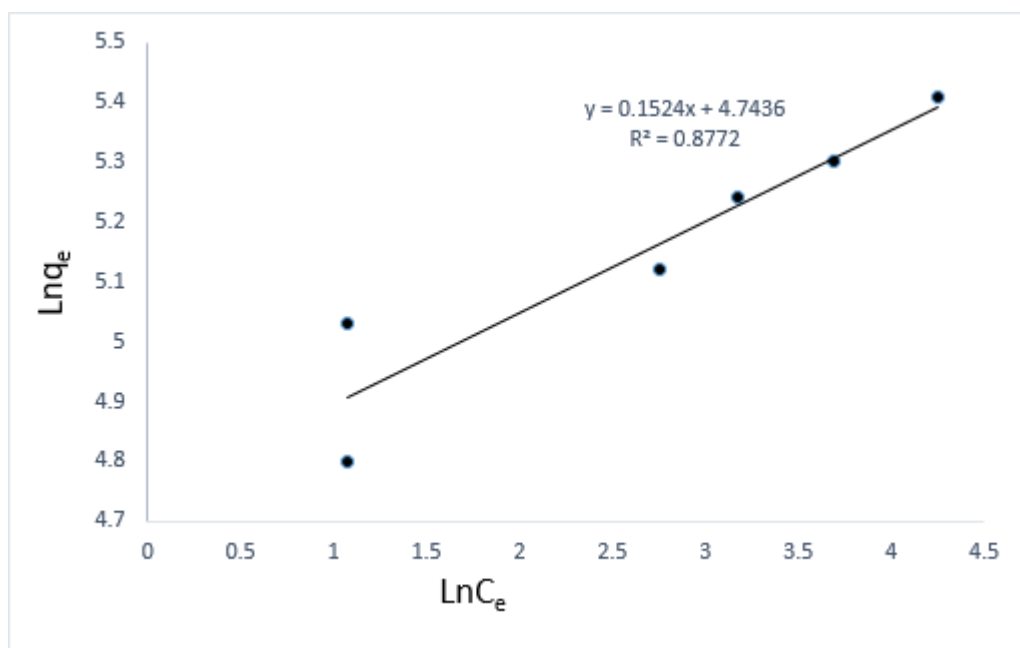
$1/n$: فاکتور شدت فروندلیچ

فرم خطی معادله به صورت زیر می‌باشد:

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad (11-3)$$

به منظور بررسی ایزوترم فروندلیچ نمودار $\text{Ln}q_e$ نسبت به $\text{Ln}C_e$ رسم شد و در شکل ۳-۲۷ زیر نشان داده شده است.

مقادیر n و K_F برای جذب فروندلیچ، به ترتیب برابر با ۶/۵۶ و ۱۱۴/۸۵ می‌باشد.



شکل ۳-۲۵: نمودار ایزوترم فروندلیچ

شرایط: ۰/۰۴۰ گرم جاذب (GO-Ag (2:1)، ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب و pH=۵/۰

ضریب هم بستگی برای مدل ایزوترم لانگمویر برابر با ۰/۹۹۳۴ و برای مدل ایزوترم فروندلیچ برابر با ۰/۸۷۷۲ می‌باشد، بنابراین فرآیند جذب یون سرب توسط جاذب GO/Ag مطابق با ایزوترم جذب لانگمویر می‌باشد.

۳-۷ مقایسه پژوهش‌های انجام شده بر فرآیند جذب یون سرب

ملکوتیان و همکارانش در سال ۱۳۹۳ نانوذرات Fe_3O_4 اصلاح شده با پوست پرتقال را سنتز کردند. آن‌ها

درصد حذف برای ۲۰۰ mL محلول سرب با غلظت ۲۰ ppm ، pH= ۶/۰ ، زمان تعادل ۴۰ دقیقه با مقدار جاذب g ۰/۳۰۰ را برابر ۷۹٪ گزارش کردند [۴۸].

جمالی ارمندی و همکارش در سال ۱۳۸۷ از جاذب کربن فعال برای حذف یون سرب استفاده کردند. آن‌ها درصد حذف برای ۱۰۰ mL محلول سرب با غلظت ۱۰ ppm ، pH= ۶/۰ ، زمان تعادل ۴۵ دقیقه با مقدار جاذب g ۱/۰۰۰ ، را برابر ۹۹/۷٪ گزارش کردند [۴۹].

قائدی و همکارانش در سال ۲۰۱۵ از کربن فعال اصلاح شده با چوب گردو برای حذف یون سرب استفاده کردند. آن‌ها برای حذف ۵۰ mL محلول سرب با غلظت ۵۰/۰ ppm ، pH= ۵/۰ ، زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه با مقدار جاذب g ۰/۵۰ را برابر ۸۲/۱٪ گزارش کردند [۵۰].

برزویی و همکارش در سال ۱۳۹۶ از پوست گردو عامل‌دار شده با گروه‌های کربوکسیلات برای حذف ۵۰ mL محلول سرب با غلظت ۵۰/۰ ppm ، pH= ۵/۵ ، زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه با مقدار جاذب g ۰/۸۰۰ استفاده کردند که درصد جذب برابر ۸۲/۱٪ بوده است [۵۰].

مقایسه کار پژوهشی حاضر با کارهای پژوهشی مشابه در حذف یون سرب از محلول آبکی در جدول ۱۶-۳ آورده شده است.

جدول ۱۶-۳: مقایسه پژوهش‌های انجام شده بر فرآیند جذب یون سرب

مرجع	زمان تعادل (min)	راندمان جذب (%)	غلظت یون سرب	مقدار جاذب (g)	نوع جاذب
۴۸	۴۰	۷۹/۰	۲۰ ppm ، ۲۰۰ mL	۰/۳۰۰	نانوذرات Fe ₃ O ₄ اصلاح شده با پوست پرتقال
۴۹	۴۵	۹۹/۷	۱۰ ppm ، ۱۰۰ mL	۱/۰۰۰	کربن فعال
۵۰	۱۲۰	۹۹/۱	۵۰ ppm ، ۵۰ mL	۰/۰۵۰	کربن فعال چوب گردو
۵۱	۱۵	۹۸/۵۸	۱۰۰ ppm ، ۱۰۰ mL	۰/۸۰۰	پوست گردو عامل‌دار شده با گروه‌های کربوکسیلات
پژوهش حاضر	۷	۹۷/۷	۱۲۵ ppm ، ۱۰۰ mL	۰/۰۴	نانوکامپوزیت GO-Ag

ملاحظه می‌شود (جدول ۳-۱۶)، در این کار پژوهشی، مقدار جاذب مصرف شده (g ۰/۰۴۰) از همه کارهای پژوهشی مشابه انجام یافته در حذف یون سرب از محلول آبکی کمتر است؛ علی‌رغم اینکه درصد جذب آن خوب بوده (۹۷/۷٪) و در ردیف این پژوهش‌ها می‌باشد. برتری دیگر این کار پژوهشی، زمان تعادل بسیار کم ۷ دقیقه در مقابل ۱۲۰ دقیقه و یا حتی ۴۵ دقیقه است.

۳-۸ نتیجه گیری

در این پژوهش، به روش سبز با کمک عصاره تمبر هندی نانوکامپوزیت GO-Ag تهیه شد. ترکیبات فعال زیستی موجود در تمبر هندی از جمله، ترکیبات فنولی، فلاونوئیدها، کاروتنوئیدها نقش موثری در کاهش یون‌های نقره و تثبیت آن بر سطح گرافن اکسید ایفا کرده است. از نانوکامپوزیت GO-Ag تهیه شده با نسبت ۱:۲ در نقش جاذب، برای حذف یون سرب از محلول آبی استفاده شد. نتایج نشان داد، برای جذب ۵۰ mL محلول یون سرب با غلظت ۱۲۵/۰ ppm، توسط g ۰/۰۴۰ نانوکامپوزیت GO-Ag، زمان تماس ۷ دقیقه و pH برابر با ۵/۰، بهترین عملکرد را داشته است. درصد حذف یون سرب برابر با ۹۷/۷ بوده است. سینتیک فرآیند جذب یون سرب نشان داد که این فرآیند از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. همچنین نتایج ایزوترم جذب با مدل ایزوترم جذب لانگمویر مطابقت دارد.

۳-۹ آینده نگری

- ❖ از عصاره تمبر هندی در تهیه نانوذرات فلزی مانند Cu و Au و... استفاده کرد.
- ❖ نانوکامپوزیت‌های فلزات نجیب بر بستر گرافن اکسید مانند Cu-GO و Au-GO را به کمک روش سبز از عصاره گیاهان مانند تمبر هندی تهیه کرد.
- ❖ از نانوکامپوزیت‌های فلزات نجیب بر بستر گرافن اکسید مانند Cu-GO و Au-GO برای حذف سایر فلزات سنگین در آب بکار گرفت.

- [1] Saleh, T. A. (2016). Nanocomposite of carbon nanotubes/silica nanoparticles and their use for adsorption of Pb(II): From surface properties to sorption mechanism. *Desalin. Water Treat.* 57, 10730-10744.
- [2] Kundu, M., Khosravi, A. A., Kulkarni, S. K., Singh, P. (1997). Synthesis and study of organically capped ultra small clusters of cadmium sulphide. *J. Mater. Sci.* 32, 245-258.
- [3] Gaponenko, S. V. (1998). Optical properties of semiconductor nanocrystals. *Cambridge University press*.
- [4] Tsuji, M., Hashimoto, M., Nishizawa, Y., Kubokawa, M., Tsuji, T. (2005). Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution. *Chem. Eur. J.* 11, 440-452.
- [5] Gurunathan, S., Han, J. W., Kim, E. S., Park, J. H., Kim, J. H. (2015). Reduction of graphene oxide by resveratrol: A novel and simple biological method for the synthesis of an effective anticancer nanotherapeutic molecule. *Int. J. nanomed.* 10, 2951-69.
- [6] Rauwel, P., Küünal, S., Ferdov, S., Rauwel, E. (2015). A review on the green synthesis of silver nanoparticles and their morphologies studied via TEM. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 682749 (9 Pages).
- [7] Mullen, M. D., Wolf, D. C., Ferris, F. G., Beveridge, T. J., Flemming, C. A., Bailey, G. W. (1989). Bacterial sorption of heavy metals. *Appl. Environ. Microbiol.* 55, 3143-3149.
- [8] Zhang, X., Qu, Y., Shen, W., Wang, J., Li, H., Zhang, Z. Zhou, J. (2016). Biogenic synthesis of gold nanoparticles by yeast *Magnusiomyces ingens* LH-F1 for catalytic reduction of nitrophenols. *Colloids Surfaces A* 497, 280-285.
- [9] Quyen, N. D. V., Tuyen, T. N., Khieu, D. Q., Minh Hai, H. V., Tin, D. X., Lan, P. T. N., Kiyoshi, I. (2018). Lead ions removal from aqueous solution using modified carbon nanotubes. *Bulletin Mater. Sci.* 41, 6 (Pages 11).
- [10] Mittal, A. K., Chisti, Y., Banerjee, U. C. (2013). Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnol. Adv.* 31, 346-356.
- [11] Gholami, A., Khosravi, R., Khosravi, A., Samadi, Z. (2018). Data on the optimization of the synthesis of green iron nanoparticles using plants indigenous to South

Khorasan. *Data Brief* 21, 1779-1783.

[12] Ghahremanzadeh, R., Yazdi Samadi, F., Yousefi, M. (2019). Green synthesis of gold nanoparticles using three medicinal plant extracts as efficient reducing agents. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 38, 1-10.

[13] Irvani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S. V., Zolfaghari, B. (2014). Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Res. Pharm. Sci.* 9, 385-406.

[14] Kharissova, O. V., Dias, H. R., Kharisov, B. I., Pérez, B. O., Pérez, V. M. J. (2013). The greener synthesis of nanoparticles. *Trends Biotechnol.* 31, 240-248.

[15] Gurunathan, S., Kalishwaralal, K., Vaidyanathan, R., Venkataraman, D., Pandian, S. R. K., Muniyandi, J., Eom, S. H. (2009). Biosynthesis, purification and characterization of silver nanoparticles using *Escherichia coli*. *Colloids Surfaces B.* 74, 328-335.

[16] Nakhjavani, M., Nikkhah, V., Sarafraz, M. M., Shoja, S., Sarafraz, M. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using green tea leaves: Experimental study on the morphological, rheological and antibacterial behaviour. *Heat Mass Transfer.* 53, 3201-3209.

[17] Tavosi, F., Ghafarzadegan, R., Mirshokraei, S. A., Hajiaghvae, R. (2018). Green synthesis of iron nano particles using *mentha longifolia* L. extract. *J. Med. Plants.* 17, 135-144.

[18] Azmir, J., Zaidul, I. S. M., Rahman, M. M., Sharif, K. M., Mohamed, A., Sahena, F., Omar, A. K. M. (2013). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *J. Food Eng.* 117, 426-436.

[19] Tril, U., Fernández-López, J., Álvarez, J. Á. P., Viuda-Martos, M. (2014). Chemical, physicochemical, technological, antibacterial and antioxidant properties of rich-fibre powder extract obtained from tamarind (*Tamarindus indica* L.). *Ind. crops products* 55, 155-162.

[20] Cynthia, S. J., Bosco, J. D., Bhol, S. (2015). Physical and structural properties of spray dried tamarind (*Tamarindus indica* L.) pulp extract powder with encapsulating hydrocolloids. *Int. J. Food Proper.* 18, 1793-1800.

[21] Singh, D. K., Verma, D. K., Singh, Y., Hasan, S. H. (2017). Preparation of CuO nanoparticles using *tamarindus indica* pulp extract for removal of As(III): Optimization of adsorption process by ANN-GA. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 1302-1318.

[22] Khan, Z. U. H., Khan, A., Shah, A., Wan, P., Chen, Y., Khan, G. M., Khan, H. U.

(2016). Enhanced photocatalytic and electrocatalytic applications of green synthesized silver nanoparticles. *J. Mol. Liq.* 220, 248-257.

[23] Pérez-Díaz, M. A., Boegli, L., James, G., Velasquillo, C., Sanchez-Sanchez, R., Martinez-Martinez, R. E., Martinez-Gutierrez, F. (2015). Silver nanoparticles with antimicrobial activities against *Streptococcus mutans* and their cytotoxic effect. *Mater. Sci. Eng.* 55, 360-366.

[24] Huyen, N. T. M., Trang, P. T. T., Dat, N. M., Hieu, N. H. (2017). Synthesis of chitosan/graphene oxide nanocomposites for methylene blue adsorption. *AIP Conference Proceedings* 1878, 020013

[25] Salehi, E., Goodarzi, M., Sanaeepur, H., Khademian, E. (2019). Removal of lead ions from aqueous solutions by adsorption operation: A review. *J. Appl. Res. Chem. Polym. Eng.* 3, 3-28.

[۲۶] نبوی، س. ر.؛ شمسی، م. (۱۳۹۶). تهیه و مشخصه یابی نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن اکسید و بررسی کارایی آن در حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی. مجله علمی-پژوهشی شیمی کاربردی. ویژه نامه دومین سمینار شیمی کاربردی ایران، دوره ۱۲، ۲۹-۴۱.

[۲۷] فلاح، ز.؛ نصر اصفهانی، ح.؛ تاجبخش، م.؛ تشکریان، ح.؛ عمویی، ع. (۱۳۹۸). بررسی رفتار جذبی بیونانوکامپوزیت سلولز-تری آزول-دی اکسید تیتانیوم برای حذف یون جیوه از محیط آبی. مجله علمی-پژوهشی شیمی کاربردی دوره ۱۴، ۳۰۳-۳۱۸.

[۲۸] صمدی، س.؛ قدرت نیا، س.؛ منتظری همدش، ح. ر.؛ ذکریا، س. ا. ع. (۱۳۹۸). حذف یون مس از محلول‌های آبی توسط نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{bentonite}$ اصلاح شده با پلیمرهای آلی. مجله علمی-پژوهشی شیمی کاربردی دوره ۱۴، ۸۷-۱۰۳.

[29] Cooney, D. O. (1998). Adsorption design for wastewater treatment. *CRC Press*

[30] Sanghi, R., Bhattacharya, B. (2006). Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Color. Technol.* 118, 256-269.

[31] Edison, T. J. I., Sethuraman, M. G. (2013). Biogenic robust synthesis of silver nanoparticles using *Punica granatum* peel and its application as a green catalyst for the reduction of an anthropogenic pollutant 4-nitrophenol. *Spectrochim. Acta A* 104, 262-264.

- [32] Venkateswarlu, S., Kumar, B. N., Prathima, B., Rao, Y. S., Jyothi, N. V. V. (2019). A novel green synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanorods using Punica Granatum rind extract and its application for removal of Pb(II) from aqueous environment. *Arab. J. Chem.* 12, 588-596.
- [33] Soman, S., Ray, J. G. (2016). Silver nanoparticles synthesized using aqueous leaf extract of Ziziphus oenoplia (L.) Mill: Characterization and assessment of antibacterial activity. *J. Photochem. Photobiol.* 163, 391-402.
- [34] Alipanahpour, E., Ghaedi, M., Asfaram, A., Hajati, S., Mehrabi, F., Goudarzi, A., (2016). Preparation of nanomaterials for the ultrasound-enhanced removal of pb²⁺ ions and malachite green dye: Chemometric optimization and modelin, *Ultrasonics Sonochem.* 34, 677-691.
- [35] Behravan, M., Panahi, A. H., Naghizadeh, A., Ziaee, M., Mahdavi, R., Mirzapour, A. (2019). Facile green synthesis of silver nanoparticles using Berberis vulgaris leaf and root aqueous extract and its antibacterial activity. *Int. J. Biol. Macromol.* 124, 148-154.
- [36] Aljabali, A. A., Akkam, Y., Al-Zoubi, M. S., Al-Batayneh, K. M., Al-Trad, B., Abo-Alrob, O., Evans, D. J. (2018). Synthesis of gold nanoparticles using leaf extract of Ziziphus zizyphus and their antimicrobial activity. *J. Nanomater.* 8, 174.
- [37] Veisi, H., Kaviani, M., Hekmati, M., Hemmati, S. (2019). Biosynthesis of the silver nanoparticles on the graphene oxide's surface using Pistacia atlantica leaves extract and its antibacterial activity against some human pathogens. *Polyhedron* 161, 338-345.
- [۳۸] اکبرزاده تربتی, ن. شهرکی م. ؛ ریگی, ح. (۱۳۹۶). تهیه و شناسایی نانو ذرات نیکل اکسید و کاربرد آن در جذب آلومینون. مجله علمی-پژوهشی شیمی کاربردی دوره ۱۲، ۲۱۳-۲۲۸.
- [39] Raj, S., Mali, S. C., Trivedi, R. (2018). Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using Enicostemma axillare (Lam.) leaf extract. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 503, 2814-2819.
- [40] Jayaprakash, N., Vijaya, J. J., Kaviyarasu, K., Kombaiiah, K., Kennedy, L. J., Ramalingam, R. J., Al-Lohedan, H. A. (2017). Green synthesis of Ag nanoparticles using Tamarind fruit extract for the antibacterial studies. *J. Photochem. Photobiol. B.* 169, 178-185.
- [41] Chettri, P., Vendamani, V. S., Tripathi, A., Singh, M. K., Pathak, A. P., Tiwari, A. (2017). Green synthesis of silver nanoparticle-reduced graphene oxide using Psidium guajava and its application in SERS for the detection of methylene blue. *Appl. Surf. Sci.*

406, 312-318.

[42] Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S. M., Khalaj, M. (2014). Green synthesis of copper nanoparticles using aqueous extract of the leaves of *Euphorbia esula* L and their catalytic activity for ligand-free Ullmann-coupling reaction and reduction of 4-nitrophenol. *RSC Adv.* 4, 47313-47318.

[43] Weiwei, W., Wenfang, W., Xiaoli, C., Yucheng, W., Lingshu, D. (2015). Synthesis and characterization of Ag/graphene nano-composite. *Rare Met. Mater. Eng.* 44, 2138-2142.

[44] Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, 83-94.

[45] Petrović, M., Šoštarić, T., Stojanović, M., Milojković, J., Mihajlović, M., Stanojević, M., Stanković, S. (2016). Removal of Pb^{2+} ions by raw corn silk (*Zea mays* L.) as a novel biosorbent. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 58, 407-416.

[46] Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ. Sci.* 10, 716-724.

[47] Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.* 22, 249-275.

[۴۸] ملکوتیان، م.؛ خزایی، ع.؛ لولویی، م. (۱۳۹۳). بررسی کارایی نانوذرات Fe_3O_4 اصلاح شده با پوست پرتقال در حذف یون‌های سرب و مس از محیط‌های آبی. مجله علمی- پژوهشی طلوع بهداشت یزد، دوره ۱۳، ۱-۱۱.

[۴۹] جمالی ارمندی، ح.؛ شامحمدی حیدری، ز. (۱۳۸۷). حذف سرب از محلول آبی با استفاده از جاذب کربن فعال. کنفرانس بین‌المللی بحران آب، دانشگاه زابل، ۲۰-۲۲.

[50] Ghaedi, M., Mazaheri, H., Khodadoust, S., Hajati, S., Purkait, M. K. (2015). Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb^{2+} ions by walnut wood activated carbon. *Spectrochim. Acta A* 135, 479-490.

[۵۱] برزویی، ح. (۱۳۹۶) حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی با استفاده از پوست گردو عامل‌دار شده. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود.

Abstract

In this study, silver-graphene oxide (GO-Ag) nanocomposites were prepared using *Tamarindus indica* extract as a reducing agent. The prepared nanocomposite was used as an adsorbent in the process of adsorption of lead(II) ion from aqueous solution. The nanocomposite characterized by common methods such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction pattern (XRD), Scanning electron microscopy (FE-SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Raman spectra and TGA thermal analysis. The adsorption process of Pb^{2+} ion was investigated by GO-Ag adsorbent and the factors affecting this process such as lead solution concentration, pH, amount of adsorbent, contact time and temperature. The percentage of lead(II) ion removal with a concentration of 125 mg/L, equilibrium time of 7 minutes, pH=5.0, and 0.040 g of the as-prepared GO-Ag adsorbent is equal to 97.67%. According to the obtained results, the adsorption process follows pseudo-second-order kinetics and the adsorption isotherm model is consistent with the Langmuir adsorption isotherm model.

Keywords: Green Synthesis, silver-graphene oxide nanocomposite, tamarindus indica extract, adsorption, Lead(II) ion.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Inorganic Chemistry

**Green synthesis of silver nanoparticles and its
stabilization on graphene oxide using Tamarindus
indica extract**

Student:

Akram Nezhadi

Supervisor:

Dr. Esmail Soleimani

May 2021