



عاملدار کردن گرافن اکسید با پلی(اتیلن گلیکول) -سیستئین، سنتز نانوذرات کلوئیدی طلا در سطح گرافن اکسید کاهش داده شده‌ی عاملدار و عملکرد آنها در حذف متیلن بلو

صغرا فتحعلی پور* | بهالالدین رشیدزاده | سیما الماسی

دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران

چکیده: در این کار پژوهشی، پلی(اتیلن گلیکول)-سیستئین از واکنش پلی(اتیلن گلیکول) با ال-سیستئین در حضور ان،ان-دی-سیکلو هگزیل کربودی ایمید و گرافن اکسید از روش هامر بهبود یافته سنتز شدند. سپس، گرافن اکسید با پلی(اتیلن گلیکول) -سیستئین در حلال آب در دمای آزمایشگاه همزده شده و گرافن اکسید عاملدار زیست سازگار ایجاد شد. در نهایت، نمکهای طلا تحت امواج فراصوت در سطح گرافن اکسید عاملدار قرار گرفته و با NaBH_4 تحت همزدن ثابت در دمای آزمایشگاه کاهش داده شدند و چندسازه نانوذرات کلوئیدی طلا-گرافن اکسید کاهش داده شده‌ی عاملدار بوجود آمد. شناسایی ترکیبات سنتزی با استفاده از روش‌های متفاوت SEM, UV-Vis, XRD, Potential-Zeta, FT-IR, Raman و TEM انجام گرفت. نتایج نشان دهنده تشکیل نانوذرات طلای کلوئیدی پایدار با اندازه متوسط ۲/۵ تا ۶ نانومتر در سطح گرافن اکسید کاهش داده شده عاملدار است. در نهایت، امکان استفاده از گرافن اکسید عاملدار و نانوجندسازه سنتزی به عنوان جاذب برای حذف رنگ متیلن بلو بررسی شد. با توجه به نتایج بدست آمده، گرافن اکسید عاملدار و نانوجندسازه سنتزی می‌توانند در تصفیه پساب‌های صنعتی و آبهای آلوده استفاده شوند.

واژگان کلیدی: نانوذرات طلا، گرافن اکسید عاملدار، پلی(اتیلن گلیکول)، متیلن بلو.

*s.fathalipourchemist@pnu.ac.ir

۱- مقدمه

در سالهای اخیر، سنتز نانوچندسازه‌های گرافن-نانوذرات فلزات نجیب زیست سازگار به دلیل ویژگیهای برجسته فیزیکی، شیمیایی و کاربردهای گسترده‌شان در پزشکی [۱]، حسگرها [۲]، بیوسگرها [۳] و کاتالیستها [۴] مورد توجه زیادی واقع شده‌اند. در میان نانوذرات فلزات نجیب، نانوذرات کلئیدی طلا به دلیل ویژگیهای وابسته به شکل، اندازه منحصر به فرد و کاربردهای گسترده‌شان در زمینه‌های متفاوت مانند کاتالیستها، حسگرها، الکترونیک و دارو مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱، ۵، ۶]. نانوذرات کلئیدی ناپایدار هستند و تجمع پیدا می‌کنند و این منجر به از بین رفتن ویژگیهای آنها می‌شود [۶]. پس، برای پایداری این نانوذرات از روشهای متفاوتی استفاده می‌شود که در میان این روشها، پایداری نانوذرات طلا در حضور ترکیبات زیست سازگار مانند سدیم آلزینات، کیتوزان، پلی (اتیلن گلیکول) (PEG) و گرافن مورد توجه زیاد هستند [۴، ۷-۱۱]. PEG و مشتقاتش به دلیل پایداری حرارتی، شفافیت نوری، خواص مکانیکی، نفوذپذیری و مقدار تخریب پذیری، قابلیت پایداری و کاهش نانوذرات فلزی در پژوهش مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند [۷، ۸]. از طرف دیگر، گرافن و مشتقات آن نیز با پایداری نانوذرات نجیب، می‌توانند به طور قابل توجهی ویژگی‌های کاتالیستی، الکتریکی و الکتروشیمیایی نانوذرات را بهبود بخشند [۱۲، ۱۳]. گرافن یک ماده کربنی گرافیتی دو بعدی است که در سالهای اخیر، به دلیل ویژگی شیمیایی، فیزیکی، نوری و زیست سازگاری‌اش مورد توجه واقع شده است [۱۳، ۱۴]. به دلیل وجود گروه‌های قطبی در ساختار گرافن اکسید (یکی از مشتقات گرافن)، این ورقه‌ها بستر مناسبی برای پایداری یون‌های فلزی، مولکول‌های آلی و بسپارها جهت ساخت نانوچندسازه‌هایی با ویژگی هوشمند هستند [۱۳، ۱۵]. حضور ورقه‌های گرافن اکسید و PEG به طور همزمان در یک نانوچندسازه فلزی می‌تواند باعث پایداری بیشتر نانوذرات فلزی و بهبود ویژگیهای نانوذرات شوند. با اصلاح ورقه‌های گرافن اکسید با PEG، زنجیرهای بسپاری در بین لایه‌های گرافن اکسید قرار گرفته، فاصله بین لایه‌ها افزایش یافته، از تجمع ورقه‌های گرافن و نانوذرات جلوگیری شده و در نتیجه، دیسپرس‌های آبی پایداری

تشکیل می‌شود [۴، ۱۶]. برای اتصال PEG در سطح گرافن اکسید لازم است تا زنجیرهای بسپار در یک یا دو طرف عاملدار باشند. از طرف دیگر، بسپار عاملدار شده توانایی بیشتری در پایداری نانوذرات فلزی نسبت به خود بسپار از خود نشان داده است [۱۷]. بنابراین، با اتصال بسپار عاملدار شده در سطح گرافن اکسید، گروه‌های عاملی بر سطح افزایش یافته و بنابراین، نانوذرات فلزی یکپارچه و پایداری می‌تواند بر سطح قرار گیرند [۴]. گروه‌های عاملی مثل SH، C=O و NH₂ تمایل زیادی برای اتصال به طلا دارند، پس ترکیبات دارای چنین گروه‌های عاملی، پایدارکننده‌های خوبی برای نانوذرات طلا هستند [۴، ۱۸]. PEG عاملدار شده با گروه‌های عاملی پایدارکننده، می‌تواند نانوذرات طلا با اندازه، ویژگی‌ها و کاربردهای جدیدی را ایجاد کند [۴، ۱۹، ۲۰]. پژوهشگران نانوذرات طلا با اندازه بین ۱۵ و ۱۷۰ نانومتر را در حضور پلی‌اتیلن گلیکول با انتهای تیول به عنوان پایدارکننده و هیدروکسیل آمین هیدروکلراید به عنوان کاهش دهنده سنتز کردند [۱۹]. نیکوآرا^۱ و همکارانش، نانوذرات طلای تهیه شده در حضور سیترات را با پلی اتیلن گلیکول تیوله چند عاملی پایدار کرده و سپس، برهم‌کنش نانوذرات ۲۴ و ۵۶ نانومتری بدست آمده را با پروتئین کرونا بررسی کردند [۲۱]. در پژوهشی دیگر، سنتز نانوذرات طلا در حضور پلی اتیلن گلیکول با انتهای تیولی-متیل اتر انجام شده و اثر ضد سرطانی آن مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۲]. سنتز نانوذرات طلا در سطح گرافن اکسید عاملدار شده با مشتقات متفاوت پلی (اتیلن گلیکول)، چندسازه‌های جدید با ویژگی‌ها و کاربردهای جدید می‌تواند تشکیل دهد. در پژوهشی، گروه پژوهشی ما توانستند نانوذرات طلا با اندازه ۱۰-۵ نانومتر را در بستر گرافن اکسید عاملدار شده با پلی اتیلن گلیکول دی اسید سنتز و در واکنش بتی استفاده کردند [۴]. با توجه به مطالب ارائه شده، در میان گروه‌های عاملی پایدارکننده نانوذرات طلا اثر گروه تیولی قویتر است و پس استفاده از گرافن اکسید عاملدار شده با PEG دارای گروه‌های عاملی تیولی می‌تواند بستر مناسبی برای سنتز نانوذرات طلای ریز با ویژگیهای جدید باشد. ال-سیستین، اسید آمینه ضروری با گروه‌های عاملی آمینی، کربوکسیلی و تیولی است که با قرار گیری در سطح PEG و در نهایت بر گرافن اکسید گروه‌های

عاملی متعددی در سطح گرافن اکسید بوجود آمده و بستر مناسبی برای نانوذرات طلا ایجاد می‌شود.

متیلن بلو (MB) یک ماده آلی مهم با ساختار کاتیونی است که به طور گسترده‌ای در نساجی، رنگرزی، چاپ، سموم دفع آفات و پوشش مواد کاغذی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۳]. این ماده به دلیل ساختار آروماتیکش، بسیار سمی است و تخریب آن بسیار مشکل است و در نتیجه، پیش از تخلیه باید از پساب فاضلاب خارج شود [۲۴]. موثرترین روش برای از بین بردن رنگهای مصنوعی از فاضلاب صنعتی، فرایند جذب است زیرا ترکیبات رنگ موجود در سامانه فاضلاب به سادگی به مرحله جامد منتقل می‌شوند [۲۵]. نانومواد مبتنی بر کربن به ویژه، گرافن اکسید و مشتقاتش با داشتن گروههای عاملی و بار سطحی منفی می‌توانند جاذبههای عالی برای جذب متیلن بلو باشند [۲۶] ولی پراکندگی زیاد GO در محیط آبی، یک آلودگی ثانویه فعالی را ایجاد می‌کند [۲۵]. از طرف دیگر، پژوهشگران نشان داده‌اند که اصلاح نانو مواد مبتنی بر کربن با نانوذرات فلزی و ترکیبات آلی دارای گروه های عاملی می‌تواند نقش مهمی در بهبود خصوصیات جذب داشته باشد [۲۵، ۲۷-۲۹]. سپس، در این کار پژوهشی، گرافن اکسید عاملدار شده با پلی (اتیلن گلیکول)-سیستئین و نانوچندسازه طلا-گرافن اکسید کاهش داده شده عاملدار سنتز و به عنوان جاذب متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت. پلی (اتیلن گلیکول) -سیستئین از واکنش پلی (اتیلن گلیکول) با ال-سیستئین در حضور ان، ان-دی سیکلوهگزیل کربودی ایمید سنتز شده و سپس، با گرافن اکسید در دمای آزمایشگاه واکنش داد. گرافن اکسید عاملدار شده‌ی زیست سازگار حاصل با داشتن گروههای عاملی پایدار کننده، به‌عنوان بستری مناسب جهت سنتز نانو ذرات طلای کلوئیدی قرار گرفت. گرافن اکسید اصلاح شده با داشتن گروههای عاملی مهم تیولی، آمینی و کربوکسیلاتی می‌تواند نقش مهمی در پایدارسازی نانوذرات با تشکیل پیوندهای قوی ایفا کند. نانوچندسازه کلوئیدی تهیه شده پس از خشک شدن تحت فریز خشک، با روش‌های متفاوت مثل UV-Vis، FT-IR، XRD، SEM، Potential-ZETA و TEM شناسایی شد. در نهایت، گرافن اکسید عاملدار و نانوچندسازه سنتز شده با داشتن بار سطحی منفی و گروههای عاملی متعدد به

عنوان جاذب برای رنگ کاتیونی متیلن بلو مورد مطالعه قرار گرفتند. اثر pH و مقدار جاذب در جذب متیلن بلو بررسی شد.

۲- بخش تجربی

۱-۲ مواد اولیه

گرافیت، سولفوریک اسید، فسفریک اسید، پتاسیم پرمنگنات (KMNO₄)، هیدروژن پراکسید (H₂O₂)، ان، ان-دی سیکلوهگزیل کربودی ایمید (DCC)، ال سیستئین هیدروکلرید (L-Cys)، پلی (اتیلن گلیکول) ۴۰۰۰ (PEG 4000)، سدیم بوروهیدرید (NaBH₄)، دی متیل فرمالدئید (DMF)، کلروآریک اسید (HAuCl₄) و متیلن بلو (MB) ساخت شرکت مرک بوده و به همان صورت استفاده شدند.

۲-۲ تهیه نانوچندسازه گرافن اکسید کاهش داده شده‌ی عاملدار -طلا (rMGO-Au)^۲

۱-۲-۲ پلی اتیلن گلیکول - سیستئین (Cys-PEG)

پلی اتیلن گلیکول با ال-سیستئین کلرید طبق دستورالعمل زیر عاملدار شد [۳۰].

PEG (۴ گرم) در DMF (۱۰ میلی لیتر) حل شده و سپس L-Cys (۰/۳۵۱ گرم) افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه هم زده شد. در ظرف دیگری، DCC (۰/۴۱۲ گرم) در DMF (۵ میلی لیتر) حل شده و قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. در نهایت دی اتیل اتر (۲۰۰ میلی لیتر) به واکنش افزوده و رسوب تشکیل شده با استفاده از کاغذ صافی جداسازی شده و تحت خلا در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

۲-۲-۲ عاملدار کردن گرافن اکسید با پلی اتیلن گلیکول -سیستئین (MGO)

GO با استفاده از روش هامر بهبود یافته سنتز شد [۳۱]. برای اصلاح GO با Cys-PEG، ابتدا GO (۰/۱ گرم) در آب مقطر

(۲۰ میلی لیتر) با امواج فراصوت پراکنده شد و سپس، ترکیب Cys-PEG (۰/۸ گرم) افزوده شده و ۱۰ دقیقه دیگر تحت امواج قرار گرفت. مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه هم زده شد و رسوب بدست آمده پس از سه بار شستشو با آب مقطر، در خلاء خشک شد.

۲-۲-۳- سنتز نانوجندسازه گرافن اکسید کاهش داده شده‌ی عاملدار-طلا (rMGO-Au)

برای سنتز نانوجندسازه rMGO-Au از دستورالعمل زیراستفاده شد:

ترکیب MGO (۰/۰۳ گرم) در آب مقطر (۵ میلی لیتر) با امواج فراصوت بمدت یک ساعت دیسپرس شد. سپس، محلول آبی HAuCl_4 (۰/۰۰۰۲۴ میلی مولار، ۵۰ میلی لیتر) به مخلوط واکنش افزوده، و به مدت ۳۰ دقیقه دیگر تحت امواج فراصوت قرار گرفت. محلول آبی سدیم بوروهیدرید (۴۶۰ میلی مولار، ۲ میلی لیتر) به مخلوط واکنش افزوده و بمدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه هم‌زده شد. محلول کلئیدی بدست آمده بمدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه گریزانه شده و پس از خالص‌سازی با کیسه دیالیز برای انجام طیف‌های مربوطه، با عمل فریز درای خشک و در یخچال نگهداری شد.

واکنش در شرایط بدون کاهش دهنده در دمای آزمایشگاه و نیز شرایط بازروانی بمدت ۲۴ ساعت انجام شد. رسوبهای بدست آمده از این واکنش ها، پس از چندین بار شستشو با آب مقطر تحت خلا خشک شدند.

۲-۲-۴- حذف رنگ متیلن بلو با MGO و نانوجندسازه rMGO-Au

برای حذف رنگ متیلن بلو، ابتدا نانو جاذب مورد نظر در آب (۳ میلی لیتر) دیسپرس شد و سپس محلول متیلن بلو (۰/۰۱ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر آب) به واکنش افزوده و در زمان‌های مشخص طیف UV-Vis گرفته شد تا شرایط بهینه واکنش بدست آید. اثر مقدار جاذب (۰/۰۰۰۲، ۰/۰۰۰۵، ۰/۰۰۰۱، ۰/۰۰۰۲ و ۰/۰۰۰۳ گرم)، زمان واکنش و pH محلول متیلن بلو (۳، ۶ و ۱۲) مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی اثر pH در مقدار جذب متیلن بلو با

جاذب، محلولهایی از متیلن بلو (۰/۰۱ گرم در لیتر) در pH های مورد نظر تهیه شدند. با توجه به اینکه بار سطحی MGO و rMGO-Au منفی است (پتانسیل زتا) پس pH اسیدی مورد مطالعه قرار نگرفته و pH های ۶ و ۱۲ مورد مطالعه قرار گرفتند. به ۱۰۰ میلی لیتر از هر یک از محلولهای تهیه شده متیلن بلو ۰/۰۱ گرم از نانوجاذب تهیه شده افزوده و سپس در دمای آزمایشگاه بمدت یک ساعت هم‌زده شدند. مخلوط حاصل بمدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه گریزانه شده و محلول رویی بدست آمده برای اندازه گیری مقدار متیلن بلو جذب نشده به روش UV-Vis و با استفاده از منحنی‌های کالیبراسیون مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

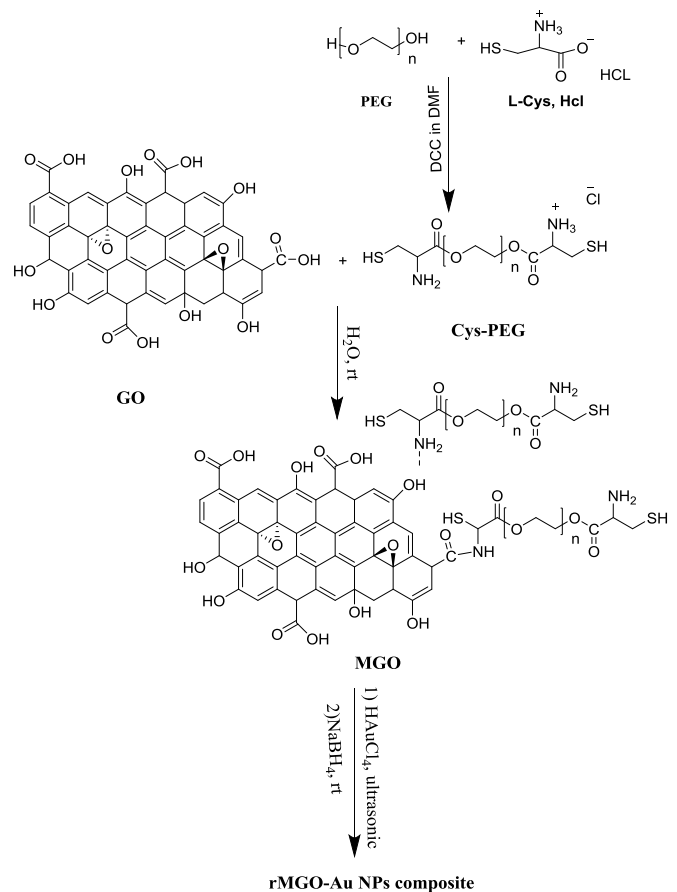
۳-۱- سنتز نانوجندسازه rMGO-Au و شناسایی آن

نانوجندسازه rMGO-Au در یک واکنش سه مرحله ای شامل اصلاح کووالانسی پلی اتیلن گلیکول با سیستئین (Cys-PEG)، عاملدار کردن گرافیت اکسید با Cys-PEG (MGO) و در نهایت احیای شیمیایی نمک طلا (HAuCl_4) در سطح ورقه‌های MGO در حضور کاهش کننده سدیم بوروهیدرید بدست آمد. مکانیسم پیشنهادی برای سنتز این نانوجندسازه در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. در این مکانیسم، گروه‌های NH_2 پلی اتیلن گلیکول عاملدار با گروه‌های فعال شده کربوکسی GO پیوند های آمیدی تشکیل می‌دهند. از طرف دیگر، بین گروه‌های OH آزاد PEG و NH_2 بسیار عاملدار با گروه‌های OH آزاد کربوکسیل ورقه‌های GO نیز می‌تواند پیوندهای هیدروژنی برقرار باشد. گروه‌های تیولی قرار گرفته در سطح Cys-PEG نیز می‌تواند تا حدی ورقه‌های GO را کاهش دهد. در نهایت، کاهش شیمیایی همزمان ورقه های گرافن اکسید و HAuCl_4 با سدیم بورو هیدرید انجام گرفته و منجر به تشکیل نانوجندسازه کلئیدی rMGO-Au شد.

برای مقایسه، نانوجندسازه طلا-گرافن اکسید اصلاح شده (MGO-Au) در غیاب کاهش دهنده نیز سنتز شد. بدون حضور کاهش کننده، MGO می‌تواند نمک‌های طلا را در شرایط بازروانی

نانومتر مربوط به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ پیوند دوگانه موجود در ساختار گرافن اکسید است [۳۱]. هر چقدر مزدوج شدگی پیوندهای دوگانه کمتر باشد، این انتقالات سخت‌تر انجام می‌شوند. پیک ضعیف در حوالی ۳۱۰ نانومتر مربوط به انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ گروه کربونیل موجود در ساختار گرافن اکسید است. با اصلاح کوالانسی GO با Cys-PEG جری تغییرات در شدت و موقعیت پیک‌ها ایجاد شده است. نوارهای شاخص گرافن اکسید در MGO ظاهر شده و نوار جدید موجود در ۳۷۰ نانومتر به دلیل اصلاح GO با Cys-PEG است. همچنین، طیف‌های UV-Vis نانوجندسازهای rMGO-Au و MGO-Au در شکل ۲-۳ (ب) آورده شده‌اند. در طیف UV-Vis نانوجندسازهای rMGO-Au و MGO-Au، حضور پیک‌های جدید موجود در حوالی ۵۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر مربوط به نانوذرات طلا است [۳۳، ۴]. مقایسه طیف نانوذرات طلای سنتز شده در بستر MGO، در غیاب و حضور احیا کننده نشان می‌دهد که نانوذرات طلای موجود در rMGO، ریزتر (در طول موج پایین تر ۵۲۳ نانومتر) و پایدارتر از نانوذرات طلای موجود در سطح MGO است. این داده‌ها با پتانسیل زتا و تصاویر TEM تأیید می‌شوند. در نانوذرات طلا هر چقدر طول موج مربوط به نانوذرات به طول موج‌های پایین‌تر کشیده شود اندازه نانوذرات ریزتر است. در هر دو نانوجندساز rMGO-Au و MGO-Au، شدت پیک‌ها در حوالی ۴۰۰ نانومتر نیز نسبت به MGO افزایش یافته و این می‌تواند به برهم کنش‌های نانوذرات طلا با صفحات MGO مربوط شود.

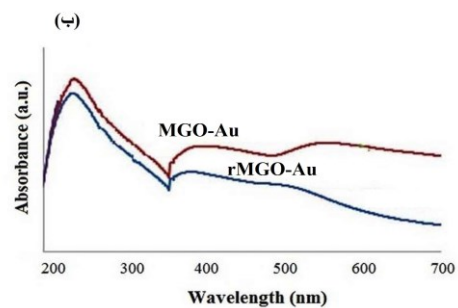
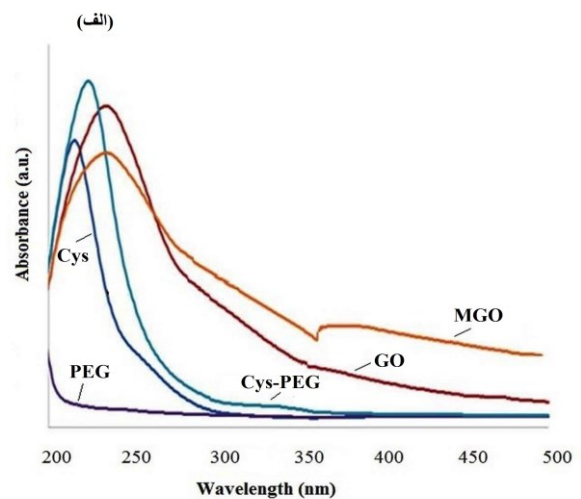
کاهش کند ولی کاهش کامل MGO به rMGO انجام نمی‌شود. توانایی MGO در کاهش نمک‌های طلا می‌تواند مربوط به حضور گروه‌های هیدروکسی و اکشن داده پلی(اتیلن گلیکول) قرار گرفته در سطح باشد [۳۲].



شکل ۳-۱- مکانیسم سنتز نانوجندساز rMGO-Au

شکل ۲-۳ (الف)، طیف UV-Vis مربوط به Cys، PEG، GO، Cys-PEG و MGO دیسپرس شده در آب را نشان می‌دهد. در طیف Cys، پیک تیز مشاهده شده در ۲۱۳ نانومتر مربوط به انتقالات سیستئین است. در گستره طول موج مورد بررسی PEG، پیکی مشاهده نمی‌شود، در حالیکه با اصلاح PEG با Cys، پیکی در ۲۲۴ نانومتر مشاهده شد که به دلیل حضور گروه‌های سیستئین است. پیک Cys-PEG نسبت به Cys در طول موج بلندتر ظاهر شده است و این می‌تواند بدلیل پیوندهای اندروانسی وهیروژنی بوجود آمده بین گروه‌های هیدروکسیل PEG و گروه‌های عاملی Cys باشد. در طیف UV-Vis مربوط به GO، پیک تیز مشاهده شده در حدود ۲۳۴

نمونه PEG، پیک‌های ضعیف موجود در $2\theta = 13/61$ و $27/33^\circ$ و پیک‌های قوی در $2\theta = 19/23$ و $23/34^\circ$ مربوط به ساختار PEG است که کریستالیت‌ها پائینی دارد [۳۵، ۴]. با قرارگیری زنجیرهای Cys-PEG در سطح GO تغییراتی در کریستالیت‌ها ایجاد شد. پیک به نسبت پهنی در حوالی $2\theta = 21^\circ$ و یک پیک با شدت پایین در حوالی $2\theta = 45^\circ$ ظاهر شد. سنتز نانو ذرات طلا در rMGO-Au شبکه کریستالی آن و اندازه این نانو ذرات نیز با طیف XRD بررسی شد. در الگوهای XRD مربوط به rMGO-Au و MGO-Au حضور پیک‌های جدید در $2\theta = 38, 44, 65, 78, 81$ به شبکه‌های کریستالی $111, 200, 311, 222$ نانو ذرات طلا با وجود مرکز پر است [۳۶]. مقایسه الگوها نشان دهنده‌ی کریستالیت‌ها بالای نانو ذرات طلا در MGO-Au و کوچکی اندازه متوسط کریستالیت نانو ذرات طلا در rMGO-Au است. اندازه متوسط کریستالی نانو ذرات طلا در rMGO-Au و MGO-Au با استفاده از رابطه شرر [۳۷] به ترتیب برابر $9/4$ و $26/36$ نانومتر بدست آمدند.



شکل ۳-۲- طیف UV-Vis مربوط به (الف) Cys، PEG، GO، Cys-PEG و (ب) MGO و rMGO-Au

شکل ۳-۳ مربوط به پراش پرتو ایکس GO، PEG، Cys-PEG، rMGO-Au و MGO-Au. در الگوی XRD مربوط به GO، پیک مشاهده شده در حوالی $2\theta = 10/8^\circ$ پیک مشخصه‌ی گرافن اکسید با ساختار بلوری (۰۰۲) است [۳۴]. با استفاده از رابطه‌ی زیر فاصله‌ی بین صفحات گرافن اکسید حدود $0/81$ نانومتر محاسبه شد.

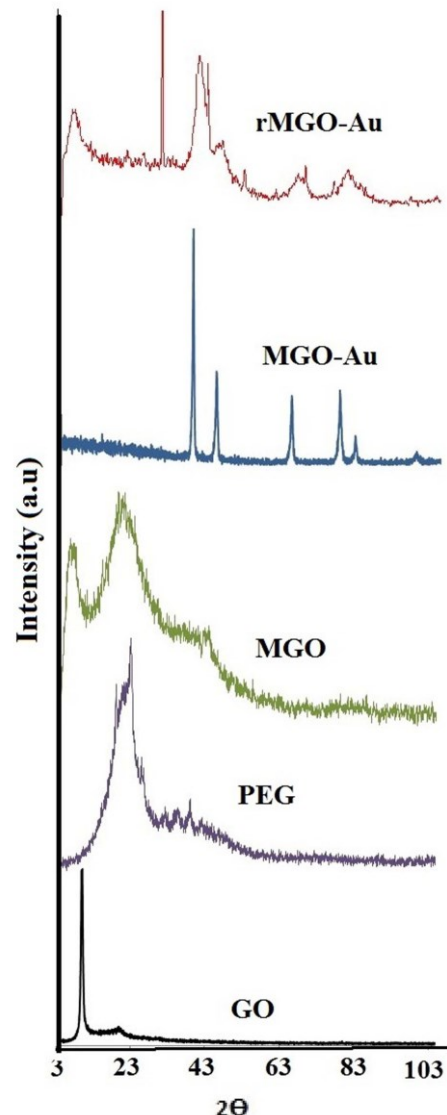
$$\lambda = 2d \sin\theta = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

در این رابطه λ نشان دهنده‌ی طول موج برحسب نانومتر، θ نشان دهنده‌ی زاویه‌ی پراش برحسب درجه و d نشان دهنده‌ی فاصله‌ی بین لایه‌ها برحسب نانومتر است. این عدد بسیار بزرگتر از فاصله‌ی بین صفحات گرافیتی در پودر گرافیت اولیه ($0/334$ نانومتر) است [۳۴]. حضور گروه‌های اکسیژن‌دار در بین صفحات منجر به افزایش فاصله‌ی بین صفحات شده و این نشانگر اکسایش گرافیت و تشکیل گرافن اکسید است. در الگوی XRD

1500 cm^{-1} و 1336 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات متقارن و نامتقارن گروه کربونیل در کربوکسیلات مولکول سیستمین است. ظاهر شدن نوارهای کربونیل در انرژی پایین تر می‌تواند به دلیل حضور پیوندهای قوی هیدروژنی ما بین کربوکسیلات و هیدروکسیل‌های موجود در روی زنجیرهای بسپاری است. حضور نوارهای جدید نشان دهنده اصلاح PEG با سیستمین است. در طیف GO، نوار پهن مشاهده شده در عدد موجی 3430 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند O-H است. پیک موجود در عدد موجی 1729 cm^{-1} بیانگر ارتعاشات کششی پیوندهای C=O قرار گرفته در لبه‌های گرافن اکسید است. نوارهای ظاهر شده در عددهای موجی 1620 cm^{-1} ، 1152 cm^{-1} و 1003 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C=C اکسید نشده در اسکلت گرافیتی، گروه‌های اپوکسی و کربوکسی بر سطح گرافن است [4]. نتایج داده‌ها حاکی از آن است که در ساختار گرافن اکسید، تعداد زیادی گروه‌های اکسیژن‌دار به صورت هیدروکسیل، اپوکسید، کربونیل و کربوکسیل وجود دارد.

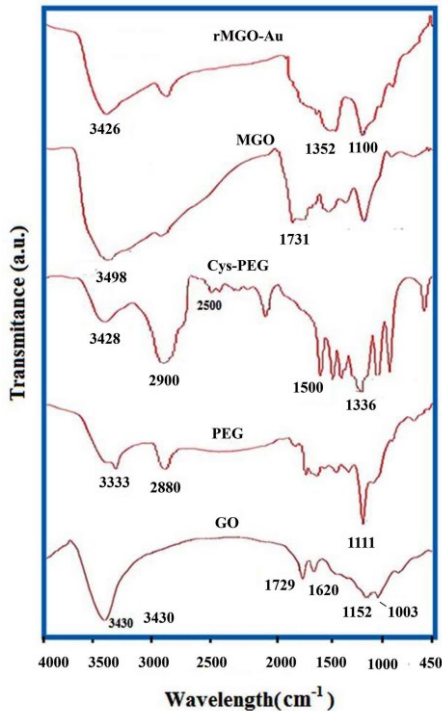
با قرارگیری بسپارهای اصلاح شده Cys-PEG در سطح گرافن اکسید، شدت نوار موجود در حوالی 3498 cm^{-1} بیشتر و پهن‌تر شده که این به علت برهمکنش گروه‌های عاملی GO و بسپارهای اصلاح شده است. از طرف دیگر، نوار موجود در 1731 cm^{-1} به دلیل حضور گروه‌های OH ورقه‌های گرافن اکسید است. در طیف FT-IR نانوجندسازه rMGO-Au سنتز شده، تمام نوار شاخص MGO با کمی شیفت ظاهر شده‌اند. همچنین، شدت نوارهای ارتعاشی گروه‌های کربونیل، اپوکسی و کربوکسی کاهش یافته و به طرف انرژی‌های پایین‌تر شیفت پیدا کرده که این می‌تواند از یک طرف، مربوط به کاهش ورقه‌های MGO و از طرف دیگر، مربوط به برهم‌کنش این گروه‌ها با نانوذرات طلا باشد.

شکل ۳-۵ (الف) طیف رامان GO، MGO و نانوجندسازه rMGO-Au را نشان می‌دهد. طیف رامان GO، دو قله مشخصه را نشان داد: باند D در 1312 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات اتم‌های کربن sp^3 ناشی از نقص و بی‌نظمی لبه‌های ورقه و باند G در 1588 cm^{-1} مربوط به اتم‌های کربن sp^2 موجود در شبکه شش ضلعی است [31]. در MGO، باند D به فرکانس بالاتر



شکل ۳-۳ XRD مربوط به GO، PEG، MGO، MGO-Au و rMGO-Au

طیف‌های FT-IR مربوط به GO، PEG، Cys-PEG، MGO و rMGO-Au در شکل ۳-۴ آورده شده است. در طیف FT-IR مربوط به PEG، دو نوار شاخص در 3333 cm^{-1} و 2889 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های OH و CH_2 است. نوار قوی مشاهده شده در 1111 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C-O-C است [4]. با اصلاح کوالانسی PEG با سیستمین تغییراتی در طیف FT-IR مشاهده شد. نوارهای شاخص PEG در Cys-PEG با کمی شیفت مشاهده شده و نوارهای جدید دیگری نیز ظاهر شدند. در Cys-PEG، نوار جدید با شدت پایین در ناحیه $2500-2600\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی SH سیستمین است. نوارهای ظاهر شده در حوالی



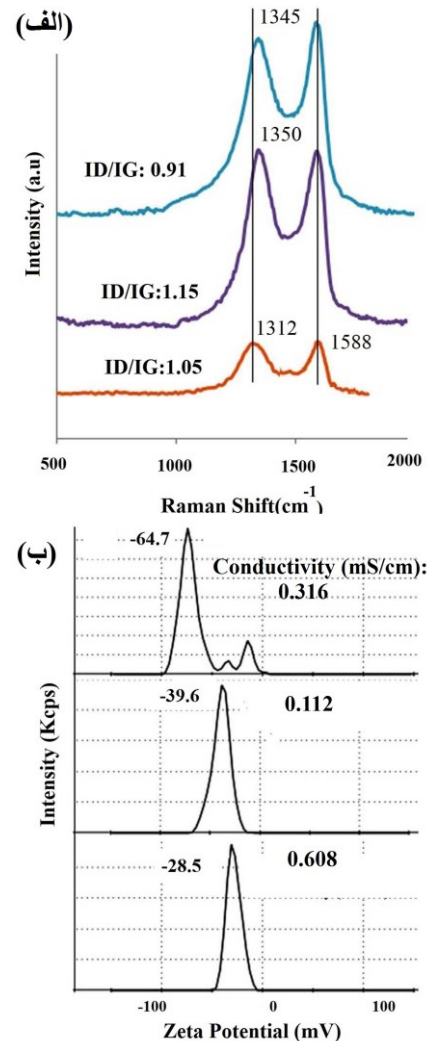
شکل ۳-۴ FT-IR مربوط به GO، PEG، Cys-PEG، MGO و rMGO-Au

1350 cm^{-1} منتقل شده و باند G تغییری نکرد. با قرار گرفتن نانوذرات طلا در سطح MGO، باند D و G به طول موجهای 1345 cm^{-1} و 1592 cm^{-1} منتقل شدند که می‌توان به افزایش تعامل بین ساختارهای الکترونیکی ورقه های MGO و طلا نسبت داد. همانطور که شکل ۳-۵ نشان می‌دهد، شدت (ID / IG) برای GO در حدود ۱/۰۵ است و این مقدار به ترتیب در ترکیبات MGO و Au-rMGO به ۱/۱۵ و ۰/۹۱ تغییر یافته است. در نانوجندسازه طلا، کاهش نسبت شدت ID/IG نسبت به MGO می‌تواند مربوط به ارتعاشات افزایش یافته اتم های کربن SP^3 ، اندازه کریستالی کاهش یافته GO یا SERS^۳ (پراکندگی رامان ارتقاء یافته‌ی سطحی) نانوذرات طلا شود [۳۶-۳۸].

پتانسیل زتا مقدار دفع ذرات باردار مجاور که مشابه هستند را نشان می‌دهد و یکی از معیارهای پایداری نانوذرات کلوئیدی است. نانوذرات با پتانسیل زتا بیشتر از ۲۰ mV یا کمتر از ۲۰- mV دافعه الکترواستاتیک کافی برای پایدار ماندن در محلول را دارند. شکل ۳-۵ (ب) پتانسیل زتای مربوط به GO، MGO و rMGO-Au را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، پتانسیل زتا برای GO، MGO به ترتیب برابر ۲۸/۵-، ۳۹/۶- میلی ولت است. و این نشان دهنده پایداری کلوئیدی بالای MGO نسبت به GO است که این می‌تواند به دلیل گروه‌های پایدار کننده بوجود آمده در سطح GO باشد. پتانسیل زتای Au-rMGO تقریباً ۶۵- میلی ولت است که نشان می‌دهد با قرارگیری نانوذرات طلا در سطح MGO پایداری نانوجندسازه خیلی بالا رفته است و این بدلیل حضور نانوذرات طلا است. در کارهای قبلی، گروه پژوهشی ما نانو ذرات طلا را در بستر گرافن اکسید اصلاح شده با پلی اتیلن گلیکول دی اسید سنتز کرده و پتانسیل زتای نانو چندسازه ۴۶/۳- میلی ولت بدست آمد [۴]. پایداری بالای نانو ذرات طلای سنتز شده در این کار نسبت به کارهای قبلی می‌تواند به دلیل حضور گروه‌های تیولی MGO و برهمکنش قوی طلا با این گروه‌های باشد.

با توجه به تصاویر، در نانوچندسازه rMGO-Au، حضور نانوذرات طلای کروی در نانوچندسازه مشهود است، همچنین، در حضور کاهش کننده توزیع این نانوذرات یکنواخت‌تر، تجمع نانوذرات در سطح کم تر، و اندازه نانوذرات ریزتر شده که همگی مربوط به اصلاح GO با Cys-PEG در حضور کاهش کننده است. در حالیکه، در نانوچندسازه MGO-Au اندازه نانوذرات بزرگتر و ذرات در کنار همدیگر توده‌های جدا از همی تشکیل داده‌اند.

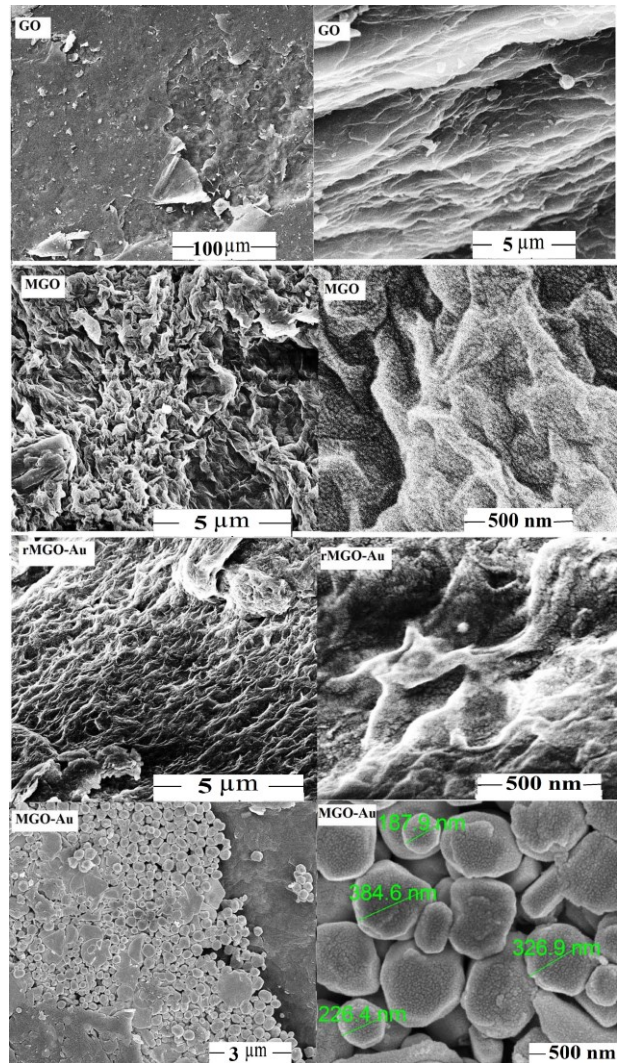
تصاویر TEM نانوچندسازه‌های rMGO-Au و MGO-Au در شکل ۳-۷ آورده شده است. تصاویر TEM مربوط به rMGO-Au نشان دهنده‌ی ورقه‌ای بودن صفحات گرافن اصلاح شده‌ای است که در سطح آن نانوذرات طلای کروی با چگالی بالا و اندازه ۲/۵ تا ۶ نانومتر به صورت یکنواخت توزیع شده‌اند (شکل ۳-۷ داخل). اصلاح ورقه‌های گرافن اکسید با Cys-PEG فاصله بین لایه‌ها را افزایش داده و این می‌تواند عاملی در جهت سنتز نانوذرات طلای ریزتر باشد. برای مقایسه، تصاویر TEM مربوط به AuMGO- نیز آورده شده است. این تصاویر نشان دهنده تشکیل نانوذرات طلا با ریخت‌شناسی متفاوت و تجمع بالاتر نسبت به AuMGO- است. همان طور که قسمتهای قبلی تایید می‌کنند نانوذرات طلای سنتز شده در سطح MGO در غیاب کاهش کننده درشت ترند. در نهایت، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که استفاده از کاهش کننده برای داشتن نانوذرات ریزتر با



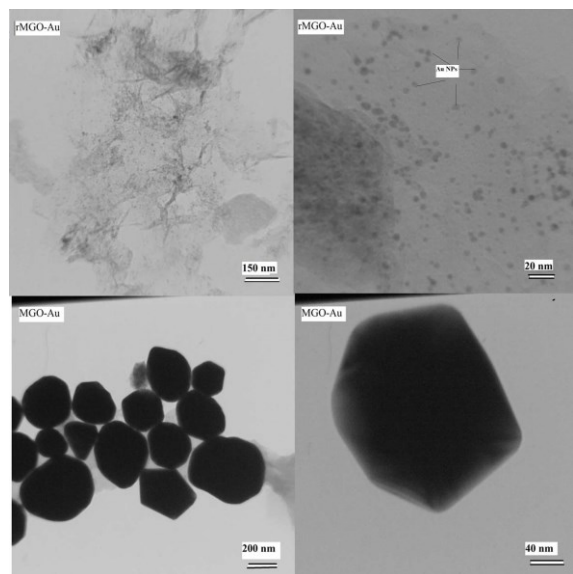
شکل ۳-۵- (الف) طیف رامان مربوط به MGO،GO و Au-rMGO (ب) پتانسیل زتای مربوط به MGO،GO ،Au-rMGO

تغییرات ریخت‌شناسی سطح گرافن اکسید و تشکیل نانوچندسازه با تصاویر SEM بررسی شد. طیف SEM مربوط به GO، با بزرگنمایی‌های متفاوت در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. همان طور که در این تصاویر مشاهده می‌شود، GO ساختار لایه‌ای دارد و لایه‌ها در حالت جامد به صورت ورقه‌هایی بر یکدیگر قرار گرفته‌اند. در واقع این ویژگی به خوبی در ظاهر میکروسکوپی این ترکیب نیز نمایان است و گرافن اکسید به صورت ورقه‌های بسیار نازک تهیه شد. طیف SEM مربوط به MGO و نانوچندسازه‌های rMGO-Au و GO-Au در شکل ۳-۶ با بزرگنمایی متفاوت مشاهده می‌شود. تصاویر SEM نشان می‌دهد که با اصلاح GO با Cys-PEG ریخت‌شناسی سطح ورقه‌های GO تغییر کرده و برآمدگی‌هایی در سطح ایجاد شده که می‌تواند به دلیل برهم‌کنش موفقیت آمیز با Cys-PEG باشد.

تراکم بیشتر و پایدارتر لازم هست.



شکل ۳-۶- SEM مربوط به GO، MGO، GOM-Au و rMGO-Au



شکل ۳-۷- TEM مربوط به MGO-Au و rMGO-Au

۳-۲- جذب متیلن بلو با MGO و نانوجندسازه rMGO-Au

MGO و rMGO-Au با داشتن بارهای سطحی منفی و گروههای عاملی مهم تیولی، کربونیلی، کربوکسیلی و π می توانند با گروههای عاملی رنگ متیلن بلو برهم کنشهای الکتروستاتیکی، π - π و کووالانسی داشته و پس رنگ را جذب کنند. پس اثرات مقدار جاذب، pH و زمان واکنش در مقدار جذب رنگ مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۲-۱- اثر pH

محلول متیلن بلو می تواند اثر مهمی بر کل فرایند جذب به ویژه بر مقدار جذب داشته باشد. در این کار جذب متیلن بلو توسط نانوجندسازه rMGO-Au در pHهای ۳، ۶ و ۱۲ بررسی و در شکل ۳-۸ (الف) آورده شده است.

در محیطهای اسیدی قوی، پروتوناسیون آمینهای نوع اول و گروههای کربوکسیل (COOH) سطح جاذب به راحتی اتفاق افتاده و پس بر هم کنش متیلن بلوی کاتیونی و سطح خیلی کم می شود [۳۹].

همان طوری که در شکل ۳-۸ (الف) مشاهده می شود، در pH=۳، با افزایش زمان، درصد جذب متیلن بلو در سطح نانوجندسازه زیاد شده ولی بعداً کاهش می یابد. در زمانهای اولیه، افزایش جذب می تواند به دلیل بر هم کنشهای کووالانسی گروههای عاملی بین نانوجندسازه و متیلن بلو باشد. با افزایش زمان، مراکز فعال گروههای عاملی اشباع شده، نیروی دافعه ای بین بارهای سطحی و رنگ کاتیونی بوجود آمده و در نتیجه جذب رنگ کمتر می شود. در pHهای بالاتر (۶ و ۱۲) گروههای عاملی سطح دپروتونه شده و چگالی بار منفی بر سطح افزایش یافته و برهم کنشهای الکتروستاتیکی و برهم کنش π - π بین متیلن بلو و سطح افزایش می یابد. از طرف دیگر، طبق مطالعات انجام شده محیطهای گرافن اکسید و مشتقات فلزی آن در محیطهای بازی دارای بار سطحی و پایداری بالا هستند [۲۹]. با توجه به مطالب آورده شده انتظار می رود که در pH:۱۲ حذف متیلن بلو بیشتر شود ولی نتایج نشان دهندهی اختلاف خیلی کم بین بازدههای حذف متیلن بلو در دو pH ۶ (۹۵٪) و ۱۲ (۹۶/۴٪) است (شکل ۳-۸ الف). این اختلاف پایین می تواند به دلیل غالب بودن اثر نیروهای

کووالانسی ناشی از برهم‌کنش گروه‌های عاملی سطح و متیلن بلو بر برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی سطح باشد.

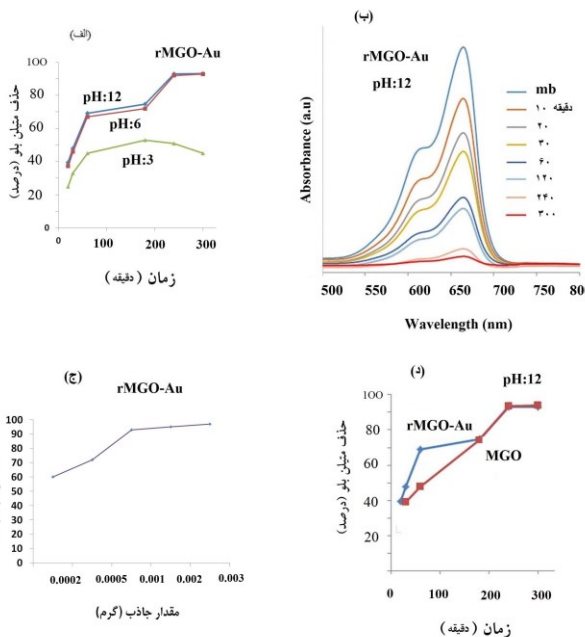
در این کار pH: ۱۲ به‌عنوان pH بهینه انتخاب شد تا هم اثرات گروه‌های عاملی، بار سطحی و هم پایداری نانوچندسازه لحاظ شود.

۳-۲-۲- اثر مقدار جاذب

نتایج نمودار ۳-۸ (ج) نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب، سطح مورد استفاده برای جذب بیشتر شده، عمل جذب بهتر انجام شده و در نتیجه درصد حذف متیلن بلو افزایش می‌یابد. با توجه به این نمودار، با ۰/۰۰۰۱ گرم بر لیتر جاذب، بیشترین درصد جذب مشاهده می‌شود و با افزایش بیشتر جاذب، مقدار جذب تقریبی ثابت می‌ماند که این به دلیل اشغال شدن محل‌های فعال جاذب است. برای بررسی تاثیر نانوذرات طلا در جذب رنگ، مقدار جذب متیلن بلو با MGO نیز در شرایط بهینه‌ی rMGO-Au بررسی شد (شکل ۳-۸ د). با توجه به اینکه بار سطحی rMGO-Au بیشتر از MGO انتظار می‌رود که درصد جذب در سطح نانوچندسازه بالاتر باشد ولی نتایج نشان دهنده بازده و ظرفیت جذب ماکزیمم نزدیک بهم در دو ترکیب است (شکل ۳-۸ د). در شرایط بهینه و با استفاده از معادلات ۱ و ۲، ظرفیت جذب ماکزیمم و درصد حذف متیلن بلو برای rMGO-Au و MGO به ترتیب برابر 1035 mg/g ، $96/4\%$ و 1020 mg/g ، 94% بدست آمدند.

جدول ۱ مقایسه‌ای بین ظرفیت جذب ماکزیمم متیلن بلو (q_m) با ترکیبات متفاوت و ترکیبات سنتزی را نشان می‌دهد. بر اساس سطوح متفاوت و ویژگی‌های آنها مقایسه دقیق بین این ترکیبات مشکل است.

مقدار بالای ظرفیت جذب نسبت به کارهای پیشین [۲۶، ۳۹-۴۱] انجام شده می‌تواند به بار سطحی، پایداری بالای نانوچندسازه و حضور گروه‌های عاملی پایدار کننده مربوط شود.



شکل ۳-۸ (الف) درصد جذب متیلن بلو با rMGO-Au در pH های ۳، ۶ و ۱۲ (ب) نمودار جذب متیلن بلو با rMGO-Au در pH: ۱۲ (ج) درصد جذب متیلن بلو با rMGO-Au در مقادیر (۰/۰۰۰۲، ۰/۰۰۰۱، ۰/۰۰۰۵، ۰/۰۰۰۲ و ۰/۰۰۰۳) گرم بر لیتر از جاذب (د) درصد جذب متیلن بلو با rMGO-Au و MGO

۴- نتیجه‌گیری

پلی (اتیلن گلیکول) با آل-سیستین در حضور آن، آن-دی سیکلوهگزیل کربودی ایمید اصلاح و سپس، با گرافن اکسید واکنش داده و گرافن اکسید زیست سازگار به‌دست آمد (MGO). چندسازه نانوذرات کلونیدی طلا-گرافن اکسید کاهش داده شده‌ی زیست سازگار (rMGO-Au) از کاهش نمک‌های طلا بوسیله سدیم بوروهیدرید در سطح MGO سنتز شد. حضور نانوذرات طلای مونو دیسپرس با چگالی بالا در سطح MGO با روش‌های Vis-UV، XRD، SEM و TEM تایید شد. سنتز نانوذرات طلا در سطح MGO در غیاب کاهش دهنده در دمای آزمایشگاه و شرایط بازروانی نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بیانگر سنتز نانوذرات طلای با اندازه متوسط ۲/۵ تا ۶ نانومتر و چگالی بالا در حضور کاهش دهنده در دمای آزمایشگاه است. از MGO و rMGO-Au به‌عنوان جاذب برای حذف متیلن بلو استفاده شد. در شرایط بهینه (pH: ۱۲ و مقدار ۰/۰۰۰۱ گرم بر لیتر جاذب)، ظرفیت جذب ماکزیمم و درصد حذف متیلن بلو برای rMGO-Au و MGO به ترتیب برابر 1035 mg/g ، $96/4\%$

و ۱۰۲۰ mg/g، ۹۴٪ بدست آمدند. برای مطالعات بعدی، بایستی سینتیک و ترمودینامیک فرایند جذبی این ترکیبات بررسی شود. گرافن اکسید اصلاح شده و نانوجندسازه سنتز شده بر پایه طلا-گرافن زیست سازگار می‌توانند در صنایع، جاذب خوبی برای تصفیه پساب‌های صنعتی و آبهای آلوده باشد.

جدول ۱: مقایسه ظرفیت جذب ماکزیمم جاذب‌های متفاوت در جذب متیلن بلو

جاذب	q _m (mg/g)	Refs
GO	۷۱۴	[۲۷]
Polyaniline/reduced graphene oxide	۳۱/۲۵	[۴۰]
RGO-Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄	۷۵	[۲۸]
Fe ₃ O ₄ /Ag/SiO ₂ /nanospheres	۱۲۸/۵	[۴۱]
Rgo-Ag nanocomposite	۳۰۰/۴	[۲۹]
GO-Ag nanocomposite	۴۹۰/۲-۶۳۳	[۲۹]
GO-PEG-Cys	۱۰۲۰	این کار
Au-GO-PEG-Cys	۱۰۳۵	این کار

مراجع

- [5]. K.E. Sapsford, W.R. Algar, L. Berti, K.B. Gemmill, B.J. Casey, E. Oh, M.H. Stewart, I.L. Medintz, "Functionalizing nanoparticles with biological molecules: developing chemistries that facilitate nanotechnology," *Chemical reviews*, 113, 1904-2074, 2013.
- [6]. L.M. Liz-Marzán, "Nanometals: formation and color," *Materials today*, 7, 26-31, 2004.
- [7]. M. Rizwan, M. Hazmi, S.A. Lim, M.U. Ahmed, "A highly sensitive electrochemical detection of human chorionic gonadotropin on a carbon nano-onions/gold nanoparticles/polyethylene glycol nanocomposite modified glassy carbon electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 833, 462-470, 2019.
- [8]. A. Kausar, "Investigation on self-assembled blend membranes of polyethylene-block-poly (ethylene glycol)-block-polycaprolactone and poly (styrene-block-methyl methacrylate) with polymer/gold nanocomposite particles," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54, 1794-1802, 2015.
- [9]. A. Sood, V. Arora, J. Shah, R. Kotnala, T.K. Jain, "Multifunctional gold coated iron oxide core-shell nanoparticles stabilized using thiolated sodium alginate for biomedical applications," *Materials Science and Engineering: C*, 80, 274-281, 2017.
- [10]. D. Wei, W. Qian, "Facile synthesis of Ag and Au nanoparticles utilizing chitosan as a mediator agent," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 62, 136-142, 2008.
- [11]. T. Çakıcı, "Investigation of Go: Cu nanoparticles produced by green synthesization method and fabrication of Au/Go: Cu/p-Si/al diode," *Journal of Molecular Structure*, 1199, 126945, 2020.
- [12]. G. Darabdhara, P.K. Boruah, P. Borthakur, N. Hussain, M.R. Das, T. Ahamad, S.M. Alshehri, V. Malgras, K.C.-W. Wu, Y. Yamauchi, "Reduced graphene oxide nanosheets decorated with Au-Pd bimetallic alloy nanoparticles towards efficient photocatalytic degradation of phenolic compounds in water," *Nanoscale*, 8, 8276-8287, 2016.
- [13]. P.T. Yin, S. Shah, M. Chhowalla, K.-B. Lee, "Design, synthesis, and characterization of graphene-nanoparticle hybrid materials for bioapplications," *Chemical reviews*, 115 2483-2531, 2015.
- [14]. Y. Liu, T. Gong, Y. Zheng, X. Wang, J. Xu, Q. Ai, J. Guo, W. Huang, S. Zhou, Z. Liu, "Ultra-
- [1]. Y. Tao, Y. Lin, Z. Huang, J. Ren, X. Qu, "A synergistic catalyst with surprisingly high peroxidase-like activity over a broad pH range and its application for cancer cell detection," *Advanced materials*, 25, 2594-2599, 2013.
- [2]. C. Wang, J. Du, H. Wang, C.e. Zou, F. Jiang, P. Yang, Y. Du, "A facile electrochemical sensor based on reduced graphene oxide and Au nanoplates modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, 302-309, 2014.
- [3]. F. Parnianchi, M. Nazari, J. Maleki, M. Mohebi, "ombination of graphene and graphene oxide with metal and metal oxide nanoparticles in fabrication of electrochemical enzymatic biosensors," *International Nano Letters*, 8, 229-239, 2018.
- [4]. S. Fathalipour, B. Ataei, F. Janati, "Aqueous suspension of biocompatible reduced graphene oxide-Au NPs composite as an effective recyclable catalyst in a Betti reaction,"

- straw,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54, 3229-3234, 2009.
- [24]. K. Parida, S. Sahu, K. Reddy, P. Sahoo, “A kinetic, thermodynamic, and mechanistic approach toward adsorption of methylene blue over water-washed manganese nodules leached residues,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 843-848, 2011.
- [25]. S.C. Smith, D.F. Rodrigues, “Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: a review of mechanisms and applications,” *Carbon*, 91, 122-143, 2015.
- [26]. S.T. Yang, S. Chen, Y. Chang, A. Cao, Y. Liu, H. Wang, “Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 359, 24-29, 2011.
- [27]. J. Zhang, C. Wang, J. Zhou, “Ethylenediamine-functionalized reduced graphene oxide for enhanced methylene blue removal,” *Environmental Engineering Science*, 34, 394-400, 2017.
- [28]. B. Saiphaneendra, T. Saxena, S.A. Singh, G. Madras, C. Srivastava, “Synergistic effect of co-existence of hematite (α -Fe₂O₃) and magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles on graphene sheet for dye adsorption,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 26-37, 2017.
- [29]. E.F. Aboelfetoh, A.H. Gemeay, R.G. El-Sharkawy, “Effective disposal of methylene blue using green immobilized silver nanoparticles on graphene oxide and reduced graphene oxide sheets through one-pot synthesis,” *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 1-20, 2020.
- [30]. B. Lele, M. Gore, M. Kulkarni, “Direct Esterification Of Poly (Ethylene Glycol) With Amino Acid Hydrochlorides,” *Synthetic Communications*, 29, 1727-1739, 1999.
- [31]. D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, “Improved synthesis of graphene oxide,” *ACS Nano*, 4, 4806-4814, 2010.
- [32]. C. Luo, Y. Zhang, X. Zeng, Y. Zeng, Y. Wang, “The role of poly (ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 444-448, 2005.
- sensitive and plasmon-tunable graphene photodetectors for micro-spectrometry,” *Nanoscale*, 10, 20013-20019, 2018.
- [15]. P. Marques, G. Gonçalves, S. Cruz, N. Almeida, M. Singh, J. Grácio, A. Sousa, “Functionalized graphene nanocomposites,” *Advances in Nanocomposite Technology*, 11, 247-272, 2011.
- [16]. Z. Xu, S. Wang, Y. Li, M. Wang, P. Shi, X. Huang, “Covalent functionalization of graphene oxide with biocompatible poly (ethylene glycol) for delivery of paclitaxel,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 17268-17276, 2014.
- [17]. J. Spadavecchia, R. Perumal, S. Casale, J.-M. Krafft, C. Methivier, C.-M. Pradier, “Polyethylene glycol gold-nanoparticles: Facile nanostructuring of doxorubicin and its complex with DNA molecules for SERS detection,” *Chemical Physics Letters*, 648, 182-188, 2016.
- [18]. C. Chu, J.S. Na, G.N. Parsons, “Conductivity in alkylamine/gold and alkanethiol/gold molecular junctions measured in molecule/nanoparticle/molecule bridges and conducting probe structures,” *Journal of the American Chemical Society*, 129, 2287-2296, 2007.
- [19]. K. Rahme, L. Chen, R.G. Hobbs, M.A. Morris, C. O'Driscoll, J.D. Holmes, “PEGylated gold nanoparticles: polymer quantification as a function of PEG lengths and nanoparticle dimensions,” *RSC Advances*, 3, 6085-6094, 2013.
- [20]. K. Siriwardana, M. Gadogbe, S.M. Ansar, E.S. Vasquez, W.E. Collier, S. Zou, K.B. Walters, D. Zhang, “Ligand adsorption and exchange on pegylated gold nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 11111-11119, 2014.
- [21]. R. Nicoară, M. Ilieș, A. Uifălean, C.A. Iuga, F. Loghin, “Quantification of the PEGylated Gold Nanoparticles Protein Corona. Influence on Nanoparticle Size and Surface Chemistry,” *Applied Sciences*, 9, 4789, 2019.
- [22]. C. Cruje, D. Chithrani, “Polyethylene glycol density and length affects nanoparticle uptake by cancer cells,” *J. Nanomed. Res.*, 1, 00006, 2014.
- [23]. Y. Wu, L. Zhang, C. Gao, J. Ma, X. Ma, R. Han, “J Adsorption of copper ions and methylene blue in a single and binary system on wheat

- [41]. J. Saini, V. Garg, R. Gupta, "Removal of Methylene Blue from aqueous solution by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ag}/\text{SiO}_2$ nanospheres: Synthesis, characterization and adsorption performance," *Journal of Molecular Liquids*, 413-422, 250, 2018.
- [33]. P. Wang, Z.G. Liu, X. Chen, F.-L. Meng, J.-H. Liu, X.-J. Huang, "UV irradiation synthesis of an Au-graphene nanocomposite with enhanced electrochemical sensing properties," *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 9189-9195, 2013.
- [34]. S.K. Mishra, S.N. Tripathi, V. Choudhary, B.D. Gupta, "SPR based fibre optic ammonia gas sensor utilizing nanocomposite film of PMMA/reduced graphene oxide prepared by in situ polymerization," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 199, 190-200, 2014.
- [35]. R. Arunkumar, K.V.H. Prashanth, Y. Manabe, T. Hirata, T. Sugawara, S.M. Dharmesh, V. Baskaran, "Biodegradable poly (lactic-co-glycolic acid)-polyethylene glycol nanocapsules: An efficient carrier for improved solubility, bioavailability, and anticancer property of lutein," *Journal of pharmaceutical sciences*, 104, 2085-2093, 2015.
- [36]. S.K. Movahed, M. Fakharian, M. Dabiri, A. Bazgir, "Gold nanoparticle decorated reduced graphene oxide sheets with high catalytic activity for Ullmann homocoupling," *Rsc Advances*, 4, 5243-5247, 2014.
- [37]. S. Fathalipour, S. Pourbeyram, A. Sharafian, A. Tanomand, P. Azam, "Biomolecule-assisted synthesis of Ag/reduced graphene oxide nanocomposite with excellent electrocatalytic and antibacterial performance," *Materials Science and Engineering: C*, 75, 742-751, 2017.
- [38]. T.T. Mai, C.N. Ha Thuc, H.H. Thuc, "Preparation of graphene nano-layer by chemical graphitization of graphite oxide from exfoliation and preliminary reduction," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23, 742-749, 2015.
- [39]. C. Wang, G. Ma, J. Zhou, M. Zhang, X. Ma, F. Duo, L. Chu, J. Huang, X. Su, "Glycine-functionalized reduced graphene oxide for methylene blue removal," *Applied Organometallic Chemistry*, 33, e5077, 2019.
- [40]. E. El-Sharkaway, R.M. Kamel, I.M. El-Sherbiny, S.S. Gharib, "Removal of methylene blue from aqueous solutions using polyaniline/graphene oxide or polyaniline/reduced graphene oxide composites," *Environmental Technology*, 1-9, 2019.

Modification of graphene oxide with poly (ethylene glycol) – cysteine, synthesis of gold colloidal nanoparticles on the surface of reduced modified graphene oxide and their behavior in the removal of methylene blue

S. Fathalipour, B. Rashidzadeh, S. Almasi*

Department of chemistry, Faculty of Science, Payame Noor University, Tehran city

Abstract: In this study, poly (ethylene glycol)-cysteine from the reaction of poly (ethylene glycol) with L-cysteine in the presence of N, N-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) and graphene oxide by the improved Hummer method were synthesized. Then, graphene oxide was mixed with poly (ethylene glycol)-cysteine in aqueous solvent at room temperature to form biocompatible functionalized graphene oxide (MGO). Finally, the gold salt was loaded on the surface of functionalized graphene oxide under ultrasonic waves and reduced by NaBH_4 under constant stirring at room temperature to form a gold colloidal nanoparticles- modified reduced graphene oxide composite. The synthesized compounds were characterized using different techniques: SEM, UV-Vis, XRD, Potential-Zeta, FT-IR, Raman and TEM. The results showed the formation of stable gold colloidal nanoparticles with an average size of 2.5 to 6 nm on the surface of functionalized reduced graphene oxide (rMGO-Au). Finally, synthesized MGO and rMGO-Au nanocomposite were investigated as adsorbents to remove methylene blue dye. According to the obtained results, functionalized graphene oxide and synthesized nanocomposite can be used in the treatment of industrial effluents and polluted waters.

Keywords: Au nanoparticles” modified graphene oxide” poly (ethylene glycol)” methylene blue.