



سنتز سبز نانوکامپوزیت گرافن اکسید-نقره با استفاده از عصاره تمبر هندی: یک جاذب مناسب برای یون سرب(II)

اکرم نژادی و اسماعیل سلیمانی*

آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانوکامپوزیت گرافن اکسید-نقره (Ag-GO) با استفاده از عصاره تمبر هندی (کاهنده سبز) تهیه شد. نانوکامپوزیت Ag-GO، بوسیله 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 فرایند خروج یونهای سرب از محلول آبی استفاده شد. فرایند جذب سطحی یونهای سرب با نانوکامپوزیت Ag-GO و عوامل موثر بر این فرایند جذب: مانند غلظت و pH محلول سرب، مقدار جاذب (Ag-GO) مصرفی، زمان تماس جاذب با محلول و دمای فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت. درصد خروج یونهای سرب و ظرفیت جذب ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب ۱۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر و pH برابر با ۵/۰ در حضور ۰/۰۴۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-GO با زمان تماس ۷ دقیقه به ترتیب برابر با ۹۷/۷۰ و ۱۵۲/۶۰ بود. از طرفی، شواهد تجربی، نشان می‌دهد که فرایند جذب سطحی یون سرب بر بستر Ag-GO از سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند و مدل ایزوترم جذب لانگمویر را می‌توان برای آن در نظر گرفت.

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

essoleimani@shahroout.ac.ir

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 [۳]. رویکرد سنتز سبز شامل استفاده از میکروارگانیسم‌ها (مانند قارچ، باکتری و مخمر)، آنزیم‌ها و گیاهان است [۴].

روش‌های سنتز با استفاده از میکروارگانیسم‌ها 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 هستند، در مدت زمان بسیار کمتری این واکنش را انجام می‌دهند و همچنین نیاز به تمرکز

۱- مقدمه

سنتز نانوذرات با استفاده از سه روش مختلف فیزیکی، شیمیایی و زیستی انجام شده است. روش‌های فیزیکی معمولاً سرعت بیشتری در تولید نانوذرات دارند اما عملکرد پایین و نیاز به مصرف زیاد انرژی دارند [۱]. سهولت تولید و عملکرد بالا از مزیت‌های سنتز شیمیایی است، اما استفاده از عوامل کاهش دهنده شیمیایی مانند سدیم بوروهیدرید و هیدرازین، برای موجودات زنده مضر است [۲].

برای تهیه نانوذرات، روش دیگری وجود دارد که به روش سبز معروف است. از مزیت‌های روش سنتز سبز می‌توان به فراوانی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۲۷

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۰۲/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۱۲

تابستان ۱۴۰۳ | شماره ۲ | سال یازدهم

۴۴

برای از بین بردن آلودگی مانند میکروب‌ها ندارند [۵]. 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 [۶]. 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. عصاره فرآورده‌های حاصل از استخراج گیاهان با کمک حلال است. عصاره گیاهان حاوی بیومولکول‌هایی مانند فنول‌ها، پلی ساکاریدها، فلاون‌ها، آلکالوئیدها، 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 [۷ و ۸]. با استفاده از عصاره‌های گیاهی به عنوان عامل کاهش دهنده، می‌توانیم شکل، اندازه و یکنواختی نانوذرات را کنترل کنیم [۹].

نام علمی تمبر هندی *Tamarindus indica* است. این میوه، بر سلامتی انسان تاثیرات مثبتی دارد، باعث کاهش سطح کلسترول و کاهش فشار خون بالا می‌شود و از بیماری‌های دستگاه گوارش و برخی سرطان‌ها از جمله سرطان روده بزرگ جلوگیری می‌کند. در چاشنی‌ها و نیز در تهیه آب میوه‌ها استفاده می‌شود و منبع خوبی از پروتئین‌ها، چربی‌ها و کربوهیدرات‌ها است که می‌تواند برای کاهش سوء تغذیه در کودکان بکار رود. در نوشابه‌ها از عصاره تفاله تمبر هندی، به عنوان جایگزینی برای اسیدهای شیمیایی مانند اسید سیتریک و اسید فسفریک استفاده می‌شود. تمبر هندی دارای ترکیبات فعال زیستی به ویژه ترکیبات فنولی، فلاونوئیدها، کاروتنوئیدها و سرشار از ویتامین B و C است. همچنین فعالیت آنتی‌اکسیدانی بالایی دارد و در کاهش یون‌های فلزی بکار می‌رود [۱۰ و ۱۱].

کومار و همکارانش، با کمک عصاره تفاله تمبر هندی، نانوذرات اکسید مس را تهیه کردند. نانوذرات به دست آمده به عنوان یک جاذب برای حذف آرسنیک (\square) از آب استفاده شد. حداکثر ظرفیت جاذب برابر با $1152 \mu\text{g/g}$ با راندمان حذف ۹۹٪ بود

[۱۲]. در بین نانوذرات مختلف، نانوذرات نقره دارای خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی متمایزی هستند. تاکنون دانشمندان مکانیسم‌های متفاوتی را برای تعیین اثرگذاری نقره بر میکروب‌ها یافته‌اند و در واقع به همین دلیل 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 [۱۳]. 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.

گرافن، لایه‌ای از اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 با ساختار لانه زنبوری دو بعدی است. گرافن اکسید، شکل اکسید شده گرافن است که دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار از قبیل هیدروکسیل، اپوکسی، کربوکسیل و کربونیل است. گرافن اکسید، به دلیل سطح ویژه زیاد و چگالی زیاد یون منفی در سطح خود، توانایی جذب فلزات را دارد. 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 افزون بر آن، سرعت جذب هم بیشتر می‌شود. 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 [۱۴ و ۱۵].

نبوی و همکارش، از بسپارش آنیلین در حضور نانورقه‌های گرافن اکسید، توانستند نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن اکسید تهیه کردند. این نانوکامپوزیت، قادر به حذف کروم (Cr^{6+}) تا ۸۷٪ در مدت زمان ۲ ساعت بود. مطالعات سینتیکی نشان داد که فرایند حذف با نانوکامپوزیت سنتزی از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند [۱۶].

پساب‌های حاصل از فعالیت صنایع متنوع از جمله آبکاری، فلزات سنگین را وارد آب و خاک می‌کند. با توجه به این‌که، حلالیت

استفاده کرد [۱۸]. ویسی و همکارانش، نانوذرات نقره را بر روی سطح اکسید گرافن با استفاده از عصاره برگ پسته کوهی تهیه کردند و به آن دلیل رفتار ضد باکتریایی استفاده کردند نه به عنوان جاذب [۱۹].

کامپوزیت های حاصل از الحاق نانو فلزهای آهن و نقره بر بستر GO و RGO جهت خروج یون های فلزی مانند As(III)، Cd(II) و Hg(II) از محلول آبی بکار گرفته شدند [۲۰-۲۲]. جاذب های مبتنی بر GO و rGO در مقایسه با جاذب های معمولی، جذب بهتری برای Cd(II) با ظرفیت جذب بالای ۵۳۰ میلی گرم در گرم نشان دادند [۲۳]. اکثر جاذب های مورد استفاده برای حذف Cd(II) کامپوزیت های GO و rGO با مواد معدنی هستند.

GO اصلاح شده با گروه های معدنی و آلی نیز برای حذف سرب (II) مورد بررسی قرار گرفته است. GO عامل دار شده با یون های فلزی معدنی جذب بالاتری برای سرب (II) نشان می دهند [۲۴-۲۶]. مکانیسم جذب بر اساس برهمکنش های الکترواستاتیکی بین گروه های عاملی حاوی اکسیژن از سطح GO و یون سرب (II) استوار است که موجب خروج یون سرب از فاز محلول و انتقال به فاز جاذب جامد می شود [۲۷].

در این پژوهش، از واکنش محلول نقره نیترات در مجاورت گرافن اکسید، به کمک عصاره تمبر هندی در نقش احیاء کننده و پایدارکننده، نانوکامپوزیت گرافن اکسید-نقره (Ag-GO) تهیه شد و فعالیت آن به عنوان یک جاذب مناسب برای حذف یونهای سرب از محلول آبی بررسی شد. پارامترهای موثر بر فرایند جذب یونهای سرب نظیر نسبت گرافن اکسید به نقره در نانوکامپوزیت تهیه شده، میزان جاذب مصرفی، غلظت محلول سرب، زمان تماس، pH اولیه محلول و دمای فرایند مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی و دستگاهها

تمام تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش مانند نقره نیترات، سرب نیترات، پتاسیم نیترات، سدیم دودسیل سولفات (SDS)، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، گرفتن اکسید و اتانول از نمایندگان شرکت های مرک و آلدیج در ایران خریداری

یون های فلزات سنگین در محیط های آبی بسیار زیاد است و این یونها تجزیه ناپذیرند، از طریق زنجیره غذایی در بافت های موجودات زنده تجمع یافته و موجب آسیب های فیزیولوژیکی می شوند و حتی مقادیر کم این فلزات می تواند برای انسان و محیط زیست سمی باشد [۱۵]. فلزات سنگین حتی در غلظت های پایین برای سلامتی انسان مضر هستند زیرا به پروتئین متصل شده و آن را تخریب می کنند و باعث ایجاد رادیکال های آزاد در بدن می شوند. یون سرب یکی از فلزات سنگین است که به دلیل گستردگی منابع تولید آن، امروزه به نحو فزاینده ای در محیط زیست پراکنده شده است. حداکثر میزان مجاز یون سرب در آب آشامیدنی ۰/۰۱ mg/L و در پساب صنعتی ۰/۱ mg/L است.

روش های مختلفی برای حذف و جداسازی فلزات سنگین از محلول های آبی وجود دارد. از مهم ترین روش هایی که برای این منظور استفاده می شود، می توان به رسوب دهی شیمیایی، تعویض یونی، اسمز معکوس، فرایندهای غشایی، استخراج با حلال و فرایند جذب اشاره کرد. اغلب این روش ها دارای معایبی از قبیل گرانی دستگاه ها و عملیات، تولید لجن یا سایر مواد زائد سمی، نیازمند به انرژی و فضای زیادی هستند. در بین این روش ها، فرایند جذب به دلیل بازده بالا، سادگی و سرعت فرایند، قابلیت کاربردی، امکان گزینش پذیری و سازگاری با محیط زیست در نقش جاذب موثر برای حذف یون های فلزات سنگین و آلاینده های آلی مورد توجه محققان قرار گرفته است [۱۷]. فرایند جذب از طریق نانوذرات و نانوکامپوزیت ها، یک فناوری سازگار با محیط است که طی سالیان اخیر به عنوان عامل موثری برای از بین بردن آلودگی های آلی و یون فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد استفاده قرار می گیرد [۱۷].

از نانوکامپوزیت گرافن اکسید-نقره (Ag-GO) برای حذف رنگ مالاخیت سبز (MG) از محلول آبی استفاده شد. این نانوکامپوزیت گرافن اکسید-نقره به روش هامر اصلاح شده و با استفاده از آب لیمو به عنوان یک عامل کاهنده سنتز شد. کارایی نانوکامپوزیت Ag-GO تحت تاثیر عوامل تجربی مختلف مانند غلظت محلول رنگی، زمان تماس و pH محلول مورد بررسی قرار گرفت. ظرفیت جذب رنگ مالاخیت سبز بر روی نانوکامپوزیت گرافن اکسید-نقره برابر ۶۵/۲۱ میلی گرم بر گرم در pH مساوی ۸/۰ بود. از این روش می توان برای حذف رنگ از فاضلاب

و بدون خالص سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

دمای 40°C به دست آمد.

از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شیمادزو مدل AA-670 برای اندازه‌گیری مقدار سرب در محلولها استفاده شد. طیف‌های فروسرخ با استفاده از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ مدل WQF-510A FT-IR از شرکت Rayleigh ساخت کشور چین، ثبت شد. جهت ثبت الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودری از دستگاه D8 – Bruker با لامپ مس استفاده شد. به منظور بررسی اندازه و ریخت شناسی 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 شد. با استفاده از دستگاه TGA مدل Q600 آنالیز TGA نمونه ثبت شد. اندازه گیری pH محلول‌ها با استفاده از pH متر محصول شرکت Metrohm مدل 744 انجام شد. برای اندازه‌گیری مواد از ترازو Sartorius مدل A200s، جدا کردن ذرات سوسپانسیونی موجود در محلول از سانتریفیوژ شرکت hastaran teb و جهت گرم کردن و هم‌زدن محلول، از همزن مغناطیسی شرکت هیدولف مدل MR Hei-Standard ساخت کشور آلمان استفاده شدند.

۲-۲ روش‌های تهیه عصاره و نانوکامپوزیت‌ها

۲-۲-۱ تهیه عصاره تمبر هندی

ابتدا پوست و هسته تمبر هندی تازه از میوه آن جدا شد. میوه به تکه‌های کوچکتر خرد و طی ۷۲ ساعت در داخل آون با دمای 40°C خشک شد. $20/0$ گرم از پودر تمبر هندی در $100/0$ میلی‌لیتر حلال دوتایی آب-اتانول (۱:۱) افزوده و طی ۴۸ ساعت در دمای اتاق تحت هم‌زدن شدید قرار گرفت تا مواد موثره موجود در تمبر هندی به فاز مایع منتقل شود. پس از سانتریفیوژ، محلول زلال رویی جمع‌آوری و تفاله‌های تمبر هندی دور ریخته شد. جهت اطمینان بیشتر، محلول جمع‌آوری شده با کاغذ صافی واتمن شماره ۱ صاف شد. سرانجام عصاره غلیظ تمبر هندی با حرارت دادن محلول حاصل در یک بن ماری طی ۲۴ ساعت در

۲-۲-۲ تهیه نانوذرات نقره

ابتدا $50/0$ میلی‌لیتر محلول $20/0$ گرم بر لیتر عصاره تمبر هندی، به یک بشر $100/0$ میلی‌لیتری منتقل و طی ۱۵ دقیقه در دمای 40°C حرارت داده شد. سپس $25/0$ میلی‌لیتر محلول نقره نیترات $0/1$ مولار، به محلول فوق افزوده شد. با افزودن قطره قطره سود $0/1$ مولار به محلول فوق تا $\text{pH} = 9/0$ نانوذرات نقره تشکیل می‌شد. محلول سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه در بن ماری با دمای 40°C حرارت داده شد. محلول سوسپانسیونی س از سرد شدن، سانتریفیوژ شده و رسوبات حاصل سه بار با $15/0$ میلی‌لیتر آب مقطر شست‌شده و جمع‌آوری شد و طی ۱۲ ساعت در یک آون با دمای 40°C خشک شد.

۲-۲-۳ تثبیت نانوذرات نقره بر بستر گرافن اکسید

$30/0$ گرم گرافن اکسید به $50/0$ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و تحت امواج فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق پخش شد. $0/10$ گرم نانوذرات نقره به مخلوط بالا افزوده و طی ۱۵ دقیقه در یک بن ماری با دمای 70°C ، حرارت داده شد. $0/50$ گرم از سدیم دودسیل سولفات در $10/0$ میلی‌لیتر آب مقطر حل و سپس به آن افزوده شد. با افزودن مقادیری از محلول سود $0/1$ مولار به مخلوط و تنظیم pH در $9/0$ ، مخلوط حاصل طی ۱۲ ساعت در دمای 70°C حرارت داده شد. مخلوط سانتریفیوژ شده و رسوب حاصل با 15 میلی‌لیتر آب مقطر شست‌شده و طی ۱۲ ساعت در یک آون 40°C خشک شد.

برای بررسی میزان گرافن اکسید بر کارایی نانوکامپوزیت حاصل، علاوه بر نسبت ۱:۳ از گرافن اکسید به نانوذرات نقره، این نانوکامپوزیت با نسبت‌های ۱:۱ و ۱:۲ نیز به همین روش تهیه شد.

۲-۲-۴ تعیین pH بار نقطه صفر نانوکامپوزیت Ag-GO

pH بار نقطه صفر (pH_{zpc}) نشان دهنده pH محلول است که بار جاذب در آن صفر است. در حالتی 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 است. برای تعیین pH_{zpc} ابتدا $50/0$ میلی‌لیتر از محلول پتاسیم نیترات $0/10$ مولار به هر ارلن منتقل شد. سپس pH این محلول‌ها با افزودن

سرب در محلولها به روش جذب اتمی اندازه گیری و مقدار سرب محلولها محاسبه شد.

۲-۳ عوامل موثر بر جذب سطحی یون سرب

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

۲-۳-۱ تاثیر pH محلول سرب بر فرایند جذب

به منظور بررسی تاثیر pH محلول سرب در فرایند جذب سطحی توسط نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2)، سه محلول مجزای ۵۰٪ میلی لیتر سرب با غلظت ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. pH این محلولها در محدوده ۳/۰ تا ۵/۰ با افزودن حجم معینی از محلول هیدروکلریک اسید ۰/۰۱ مولار و محلول سدیم هیدروکسید ۰/۰۱ مولار، تنظیم شد. سپس ۰/۰۴۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2)، به این محلولها اضافه شد و اجازه داده شد به مدت ۹۰ دقیقه، آنها در دمای اتاق همراه با همزدن با هم در تماس باشند. بعد از پایان زمان تماس، مقدار سرب در محلول به روش جذب اتمی اندازه گیری و راندمان خروج یون سرب و ظرفیت جاذب محاسبه شد.

۲-۳-۲ تاثیر زمان تماس بر فرایند جذب

جهت بررسی تاثیر مدت زمان تماس در فرایند جذب سطحی توسط نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2)، ابتدا ۵۰٪ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر و pH = ۵/۰ تهیه شد. بعد از آن ۰/۰۴۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2) به محلول افزوده شد. مقدار سرب در محلول در زمانهای ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه از تماس محلول با جاذب، به روش جذب اتمی اندازه گیری شد و سپس، راندمان خروج یون سرب و ظرفیت جاذب محاسبه شد.

همچنین، در فواصل زمانی ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۲ و ۱۵ دقیقه از تماس جاذب با محلول سرب هم مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۳-۳ تاثیر مقدار نانوکامپوزیت بر فرایند جذب

برای بررسی تاثیر مقدار نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2) بر فرایند

مقادیری از محلول هیدروکلریک اسید ۰/۰۱ مولار و نیز محلول سود ۰/۰۱ مولار در محدوده ۳/۰ تا ۹/۰ تنظیم شد (pH₁). سپس به هر یک از محلولهای آماده شده، ۰/۰۲۰ گرم از جاذب Ag-GO افزوده و پس از ۸ ساعت همزدن در دمای اتاق، pH هر یک از محلولها دوباره اندازه گیری شد (pH₂).

برای تعیین pH_{ZPC}، نمودار تغییرات ΔpH برحسب pH₁ ترسیم شد. pH محلول که در آن تغییرات ΔpH برحسب pH₁ برابر با صفر باشد، به عنوان pH بار نقطه صفر در نظر گرفته می شود.

۲-۳-۵ تاثیر مقادیر متفاوت جاذبها (Ag، GO، Ag-GO) بر میزان خروج یونهای سرب

مقادیر ۰/۰۲۰، ۰/۰۳۰، ۰/۰۴۰ و ۰/۰۵۰ گرم از نانوکامپوزیت Ag-GO با نسبت ۱:۳ (Ag:GO) جهت تاثیر بر میزان خروج یون سرب از محلول آبی، در نظر گرفته شد. ابتدا ۵۰٪ میلی لیتر از محلول سرب (II) با غلظت ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر و pH = ۵/۰ منتقل شد. به یک بشر در دمای اتاق (۲۵ °C) منتقل شد. سپس، ۰/۰۲۰ گرم از نانوکامپوزیت Ag-GO به محلول اضافه شد و مخلوط به مدت ۹۰ دقیقه همزده شد. بعد از سانتریفیوژ و ته نشین شدن جاذب، ۱/۰ mL از محلول به بالن ۱۰/۰ mL منتقل شد و بعد از به حجم رساندن، مقدار سرب محلول بوسیله دستگاه جذب اتمی شعله ای در طول موج ۲۷۳/۳ nm اندازه گیری شد.

مقدار سرب محلول آبی در حضور دو جاذب دیگر GO و Ag هم مجزا اندازه گیری شد. ۰/۰۲۰، ۰/۰۳۰، ۰/۰۴۰ و ۰/۰۵۰ گرم از جاذبهای GO و Ag هر کدام به طور جداگانه به ۵۰٪ میلی لیتر محلول سرب (II) ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر و pH = ۵/۰ افزوده و بعد از زمان تماس ۹۰ دقیقه، مقدار سرب در محلولها اندازه گیری شد.

۲-۳-۶ تاثیر نسبت وزنی گرافن اکسید به نقره در میزان خروج یون سرب

به منظور تاثیر مقدار گرافن اکسید در نانوکامپوزیت در نقش جاذب، افزون بر نانوکامپوزیت تهیه شده با نسبت ۱:۳ از گرافن اکسید به نانوذرات نقره، نانوکامپوزیت هایی با نسبت ۱:۱ و ۱:۲ از گرافن اکسید به نانوذرات نقره، نیز تهیه شدند. سپس با افزودن مقادیر ۰/۰۴۰ و ۰/۰۵۰ گرم از این جاذبها جداگانه بر ۵۰٪ میلی لیتر محلول سرب (II) ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر و pH = ۵/۰ در فاصله زمانی ۹۰ دقیقه تماس همراه با همزدن مداوم، مقدار

های ظرفیت جاذب برحسب زمان، سینتیک فرایند جذب محلول سرب هم بررسی شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

از واکنش محلول نقره نیترات با مولکولهای زیستی موجود در عصاره تمبر هندی نظیر پلی فنولها، فلاونوئیدها، ترپنوئیدها و اسیدهای ملایم در نقش احیاءکننده طبیعی در مجاورت گرافن اکسید، نانوکامپوزیت Ag-GO بدست می آید. عوامل کاهنده موجب احیاء یونهای Ag^+ به Ag در مقیاس نانوذرات می شود. همچنین، این مولکولهای زیستی بزرگ باعث تثبیت نانوذرات نقره بر بستر صفحات گرافن اکسید می شوند. بدین نحو که این گروههای عاملی می توانند به عنوان مرکز هسته زایی برای رشد نانوذرات نقره عمل کنند.

نانوکامپوزیت Ag-GO تهیه شده، با استفاده از تکنیکهای دستگاهی مانند FT-IR، FE-SEM، EDS، RAMAN، XRD و TGA شناسایی شد و همچنین، اندازه ذرات، ساختار و ریخت شناسی و عناصر سازنده آن هم بررسی شد.

۳-۱ شناسایی نانوکامپوزیت گرافن اکسید-نقره

۳-۱-۱ طیف FT-IR

طیف FT-IR نانوکامپوزیت Ag-GO تهیه شده با نسبت وزنی گرافن اکسید به نقره ۲ به ۱، در شکل ۱ نشان داده شده است. نوار پهن در ناحیه 3427 cm^{-1} مربوط به O-H هیدروکسیل فنولی و نیز گروه های هیدروکسیل و کربوکسیل واقع بر صفحه گرافن اکسید است [۲۸]. نوارهای مشاهده در نواحی 2922 و 2850 cm^{-1} را می توان به فرکانس کششی گروه های CH_2 و CH_3 موجود در مولکولهای زیستی در عصاره نسبت داد [۲۹]. پیک در ناحیه 1063 cm^{-1} را می توان به C-OH فنولی و اپوکسی در لبه گرافن اکسید نسبت داد [۲۸]. نواری که در 1626 cm^{-1} مشاهده شده، مربوط به گروه C=O کربونیل واقع در صفحات گرافن اکسید است [۳۰].

جذب و در نتیجه بررسی راندمان خروج یون سرب و ظرفیت جاذب، مقادیر $0/040$ و $0/050$ گرم از نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2)، جداگانه به $50/0$ میلی لیتر محلول سرب با غلظت $100/0$ میلی گرم بر لیتر و $pH = 5/0$ افزوده و اجازه داده شد که ۷ دقیقه آنها همراه با همزدن با هم در تماس باشند. سرانجام مقدار سرب در محلول به روش جذب اتمی اندازه گیری شد و سپس راندمان خروج یون سرب و ظرفیت جاذب محاسبه شد.

۲-۳-۲ تاثیر غلظت محلول سرب بر فرایند جذب

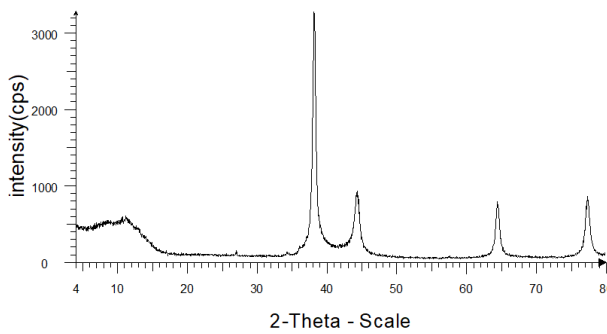
جهت بررسی تاثیر غلظت محلول سرب بر فرایند جذب سطحی توسط نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2)، $50/0$ میلی لیتر محلول سرب با غلظت های $100/0$ ، $125/0$ ، $150/0$ ، $175/0$ و $200/0$ میلی گرم بر لیتر و $pH = 5/0$ تهیه شد و سپس $0/040$ گرم نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2)، به هر یک از محلولها افزوده شد و سپس اجازه داده شد که ۷ دقیقه آنها همراه با همزدن با هم در تماس باشند. بعد آن، مقدار سرب در محلول به روش جذب اتمی اندازه گیری شد و سرانجام راندمان خروج یون سرب و ظرفیت جاذب محاسبه شد.

۲-۳-۲ تاثیر دما بر فرایند جذب

برای بررسی تاثیر دما بر فرایند جذب سطحی سرب توسط نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2)، فرایند جذب $50/0$ میلی لیتر محلول سرب با غلظت $100/0$ میلی گرم بر لیتر و $pH = 5/0$ در حضور $0/040$ گرم نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2) طی زمان تماس ۷ دقیقه همراه با همزدن جداگانه در دماهای ثابت ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و 55°C انجام شد. سرانجام مقدار سرب در محلول به روش جذب اتمی اندازه گیری و سپس، راندمان خروج یون سرب و ظرفیت جاذب محاسبه شد.

۲-۴ سینتیک فرایند جذب محلول سرب

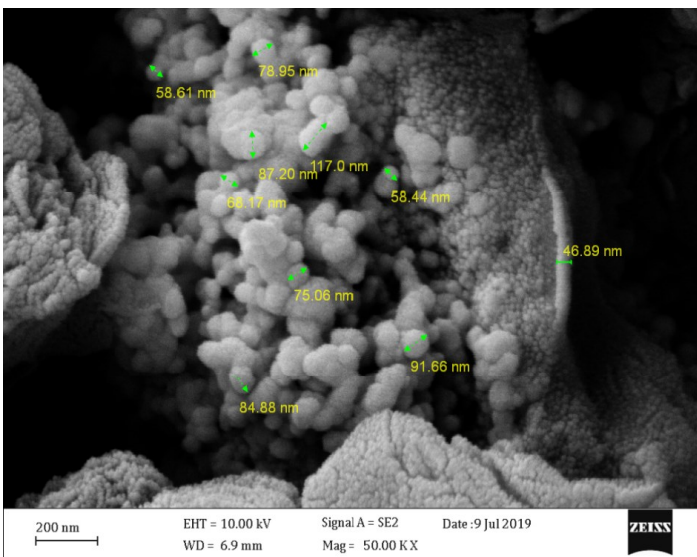
$50/0$ میلی لیتر محلول سرب با غلظت $125/0$ میلی گرم بر لیتر و $pH = 5/0$ تهیه شد. $0/040$ گرم نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2) به محلول فوق افزوده و اجازه داده شد طی ۷ دقیقه همراه با همزدن با هم در تماس باشند. مقدار سرب در محلول در زمان های ۱، ۳، ۵ و ۷ دقیقه از تماس محلول سرب با جاذب به روش جذب اتمی اندازه گیری شد و سپس راندمان خروج یون سرب و ظرفیت جاذب محاسبه شد. سرانجام با استفاده از داده



شکل ۲ الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت Ag-GO.

۳-۱-۳ تصاویر FE-SEM

جهت بررسی اندازه ذرات و ریخت شناسی سطح کامپوزیت Ag-GO تصاویر FE-SEM آن ثبت و در شکل ۳ نشان داده شده است. تصویر نشان دهنده این است که نانوذرات Ag به صورت تقریباً کروی و غیر یکنواخت بر سطح گرافن اکسید تثبیت شده اند. اندازه متوسط ذرات نقره برابر با ۷۶ nm است.

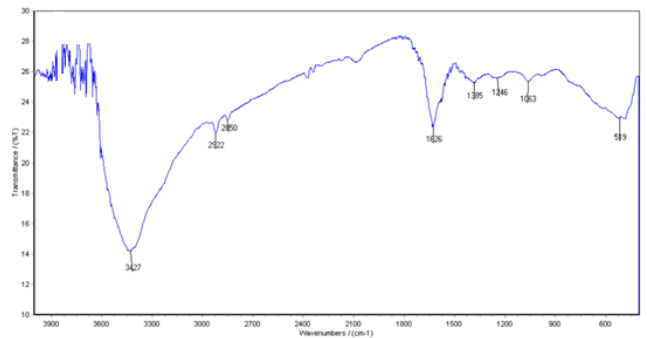


شکل ۳ تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت Ag-GO.

۳-۱-۴ طیف EDS

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

این نوارهای ظاهر شده مربوط به عوامل اکسیژنی در گرافن اکسید و ترکیبات آلی مخصوصاً پلی فنول‌ها و فلاونوئیدها موجود در عصاره تمبر هندی است که مسئول احیاء یونهای Ag^+ به نانوذرات Ag و نیز حضور گرافن اکسید در نمونه است.



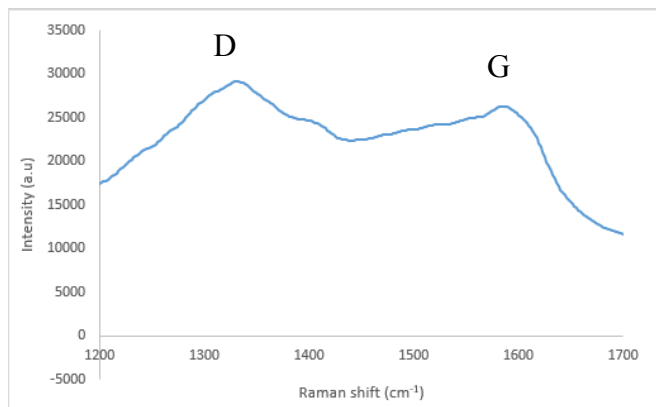
شکل ۱ طیف FT-IR نانوکامپوزیت Ag-GO.

۳-۱-۲ الگوی پراش XRD

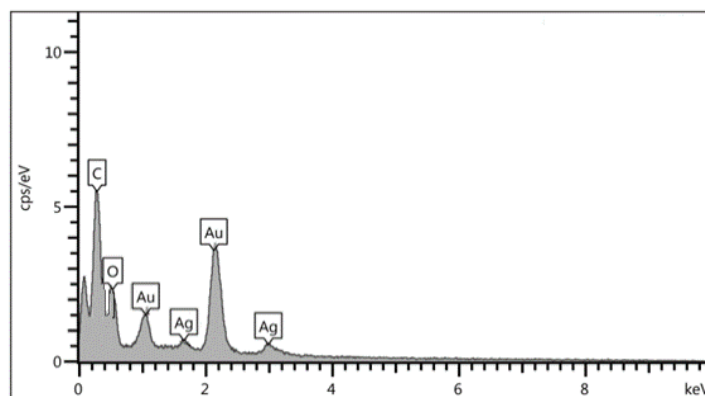
به منظور تعیین ساختار و فاز ذرات، الگوی پراش XRD نمونه Ag-GO تهیه شده به روش سبز با کمک عصاره تمبر هندی ثبت و در شکل ۲ نشان داده شده است. چهار نوار مشاهده شده در زوایای $38/1$ ، $44/2$ ، $64/5$ ، $77/4$ مربوط به نانوذرات نقره است که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) بوده و با کارت استاندارد JCPDS-04-0783 مرتبط با ساختار مکعبی نقره مطابقت دارد [۲۹]. نوار مشاهده شده در زاویه 11° ، مربوط به صفحه (۰۰۲) از نانو گرافن اکسید است [۳۱]. اندازه متوسط بلورکهای نقره در کامپوزیت Ag-GO با استفاده از معادله دبای-شرر (معادله ۱) برابر ۵۰ nm محاسبه شد:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه K مقدار ثابت برابر با 0.89 ، λ طول موج تابش برابر با 1.54 ، 2θ زاویه تابش براگ و β پهنای پیک در نصف شدت بیشینه برحسب رادیان است [۳۲]. مقدار β برای ذرات نقره با استفاده از عصاره تمبر هندی، برابر با 0.522° بود.



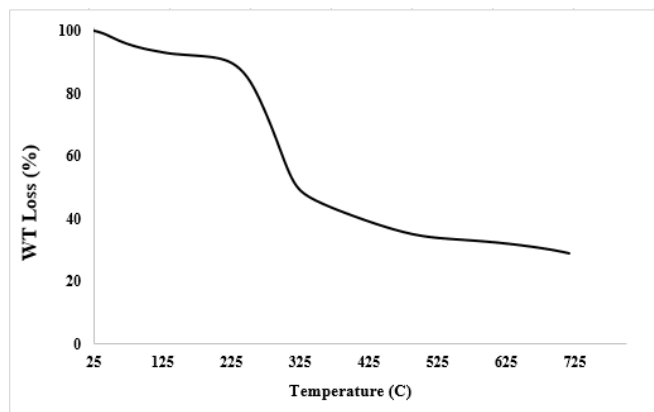
شکل ۶ طیف رامان نانوکامپوزیت Ag-GO.



شکل ۴ طیف EDS نانوکامپوزیت Ag-GO.

۳-۱-۶ آنالیز حرارتی TGA

آنالیز حرارتی TGA نانوکامپوزیت Ag-GO در شکل ۷ نشان داده شده است. نانوکامپوزیت تهیه شده، تا دمای ۱۰۰ °C به دلیل از دست دادن آب با مقدار ۸٪ و در محدوده دمایی ۲۲۵ تا ۳۲۵ °C، به دلیل از دست رفتن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار با مقدار ۵۶٪ کاهش وزن دارد. در نهایت، میزان ۳۶٪ باقیمانده در دماهای بالا مربوط به نانوذرات نقره باقیمانده در نمونه است.



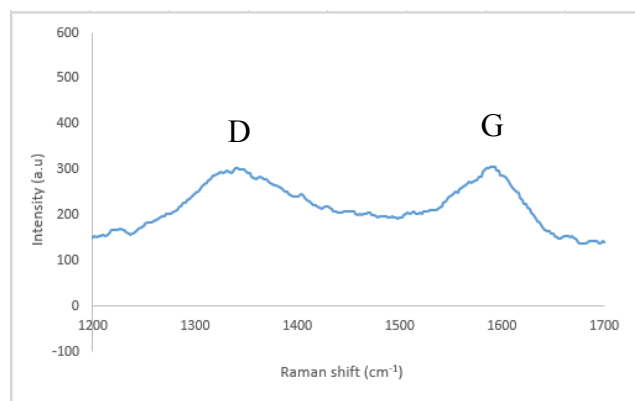
شکل ۷ نمودار آنالیز حرارتی TGA نانوکامپوزیت Ag-GO.

۳-۱-۷ pH بار نقطه صفر نانوکامپوزیت Ag-GO

با استفاده از این آزمایش، می‌توان pH نقطه ای که در آن بار سطح جاذب Ag-GO صفر است را تعیین کرد. در واقع یون‌های H^+ و OH^- به شدت جذب سطحی می‌شوند و می‌توانند بار سطحی جاذب را تغییر دهند. 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. زمانیکه pH محلول از

۳-۱-۵ طیف رامان

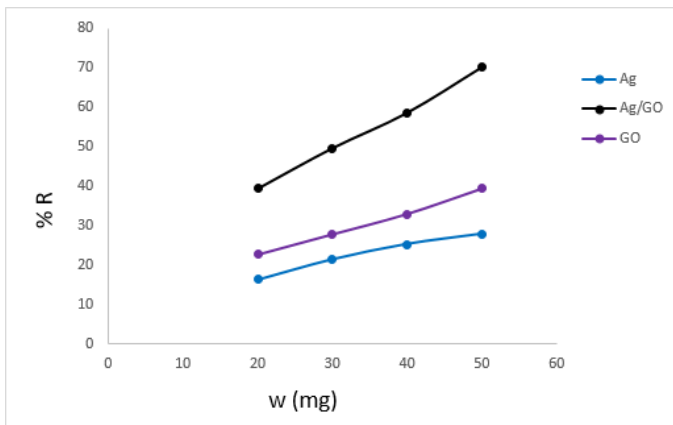
طیف‌های رامان نانوصفحات GO و نانوکامپوزیت Ag-GO به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده‌اند. در طیف رامان GO دو پیک در ۱۳۴۱ و ۱۵۹۰ cm^{-1} ظاهر شده‌اند که به ترتیب مربوط به نوارهای D و G هستند. نوارهای D و G به ترتیب دارای تقارن A_{1g} و E_{2g} بوده و به شیوه‌های ارتعاشی کربن-کربن با هیبریداسیون sp^2 و sp^3 در صفحه گرافن نسبت داده می‌شوند [۳۳]. وجود این دو نوار D و G در طیف رامان ترکیبات، شاخصه حضور گرافن اکسید در ترکیبات است. طیف رامان نانوکامپوزیت Ag-GO مشابه گرافن اکسید بوده و نواحی طیفی تغییری نکرده است که نشان دهنده حضور نانوصفحات گرافن اکسید در نانوکامپوزیت GO-Ag است.



شکل ۵ طیف رامان نانوذرات GO.

۳-۲-۱ تاثیر نوع جاذب بر فرایند جذب

میزان خروج یون سرب از محلول آبی با غلظت ۵۰/۰ میلی لیتر یون سرب از محلول آبی با غلظت ۱۰۰/۰ ppm توسط سه جاذب Ag-GO، GO و Ag با مقادیر ۰/۰۲۰، ۰/۰۳۰، ۰/۰۴۰ و ۰/۰۵۰ گرم از آنها طی زمان تماس ۹۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. درصد خروج یون سرب و ظرفیت جاذب محاسبه و مقادیر آنها به ترتیب در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است.

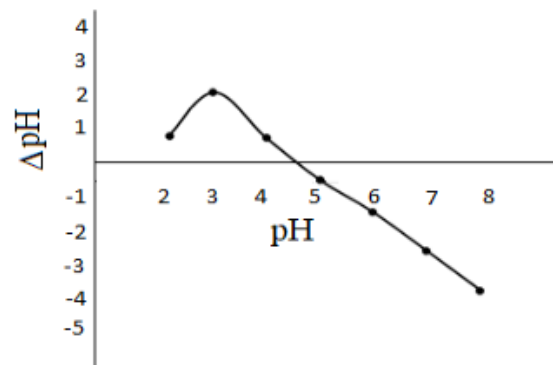


شکل ۹ تغییرات راندمان خروج یونهای سرب از محلول آبی توسط مقادیر متفاوتی از سه گونه جاذب: Ag-GO، GO و Ag. شرایط فرایند: ۵۰/۰ mL محلول یون سرب ۱۰۰/۰ ppm و pH برابر ۵/۰ طی زمان تماس ۹۰ دقیقه در $25^{\circ}C$.

برای هر سه جاذب با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۲۰ تا ۰/۰۵۰ گرم، درصد خروج سرب افزایش می‌یابد. مثلاً راندمان خروج سرب از ۲۲/۶۹ درصد با حضور ۰/۰۲۰ گرم جاذب GO به ۳۹/۳۶ درصد در مجاورت ۰/۰۵۰ گرم جاذب افزایش می‌یابد. از طرفی نتایج نشان می‌دهد که راندمان خروج یون سرب، در حضور نانوکامپوزیت Ag-GO از دو جاذب دیگر بیشتر است. مثلاً راندمان خروج سرب از ۳۹/۳۶ درصد با حضور ۰/۰۲۰ گرم جاذب GO به ۷۰/۱۳ درصد در مجاورت ۰/۰۵۰ گرم جاذب افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار جاذب، میزان خروج یون سرب به دلیل افزایش جایگاه‌های جذبی موجود در سطح جاذب نسبت به مقادیر ثابت یون‌های سرب، افزایش می‌یابد. گرافن اکسید به دلیل وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نظیر هیدروکسیل، اپوکسی، کربونیل و کربوکسیل توانایی بالایی در جذب کاتیون‌های فلزی مانند یون Pb^{2+} نشان می‌دهد. از طرفی با الحاق نانوذرات نقره بر بستر گرافن اکسید میزان پخش شونده‌گی جاذب در محلول افزایش یافته که متعاقب آن میزان خروج یون سرب افزایش می‌یابد.

pH_{zpc} کوچکتر باشد بار سطح جاذب مثبت می‌شود و گروه‌های دارای بار منفی را بهتر جذب می‌کند [۳۴].

نمودار تغییرات pH محلول پتاسیم نیترات در حضور نانوکامپوزیت Ag-GO برحسب pH اولیه در شکل ۸ ترسیم شده است. با توجه به نمودار، $pH = 4.5$ مربوط به pH بار نقطه صفر نانوکامپوزیت در نظر گرفته می‌شود. در pH های کمتر از ۴/۵، سطح جاذب دارای بار مثبت و در pH های بالاتر از ۴/۵ بار سطحی جاذب منفی است.



شکل ۸ نمودار تغییرات pH محلول سرب در حضور نانوکامپوزیت Ag-GO برحسب pH اولیه.

۳-۲ فرایند جذب محلول سرب

میزان خروج یون‌های سرب از محلول آبی توسط هر یک از جاذب‌های Ag-GO، GO و Ag تحت شرایط دمایی $25^{\circ}C$ ، زمان تماس ۹۰ دقیقه و pH محلول در ۵/۰ اندازه‌گیری شد و سپس با محاسبه راندمان جذب (R) و ظرفیت جاذب (q_t) به عنوان معیاری از جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت. راندمان حذف (R) طبق معادله ۲ و ظرفیت جاذب (q_t) از معادله ۳ محاسبه شدند.

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{M} \times V \quad (3)$$

در این روابط، C_0 غلظت اولیه یون سرب بر حسب میلی‌گرم بر لیتر (ppm)، C_t غلظت یون سرب در زمان تماس t بر حسب میلی‌گرم بر لیتر (ppm)، M مقدار جاذب بر حسب گرم (g)، V حجم محلول یون سرب بر حسب لیتر (L) و q_t ظرفیت جاذب بر حسب میلی‌گرم سرب بر گرم جاذب هستند.

۳-۲-۲ تاثیر مقدار گرافن اکسید به نقره در رفتار Ag-GO

برای تاثیر درصد وزنی گرافن اکسید نسبت نقره در کارایی خروج یون سرب توسط نانوکامپوزیت Ag-GO، گونه هایی با نسبت های مختلف ۱:۱، ۱:۲ و ۱:۳ از گرافن اکسید به نانو ذرات نقره تهیه شد و فرایند خروج یونهای سرب از محلول آبی توسط این گونه ها بررسی شد. نتایج مربوط به درصد خروج یونهای سرب توسط این گونه ها در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ درصد خروج یونهای سرب توسط نانوکامپوزیت های Ag-GO با نسبت های وزنی مختلفی از GO به Ag.

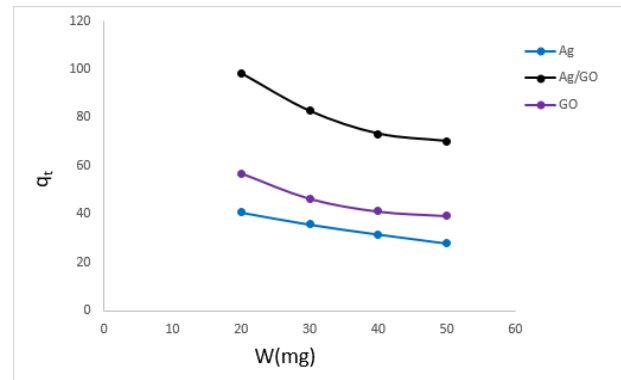
نسبت وزنی GO به Ag	مقدار جاذب mg/	درصد خروج یون سرب
۱:۱	۴۰	۹۵/۳۲
۱:۱	۵۰	۹۶/۵۸
۱:۲	۴۰	۹۶/۵۸
۱:۲	۵۰	۹۷/۸۵
۱:۳	۴۰	۵۹/۸۷
۱:۳	۵۰	۷۱/۲۷

شرایط فرایند: ۵۰/۰ mL محلول یون سرب ۱۰۰/۰ ppm و pH برابر ۵/۰ طی زمان تماس ۹۰ دقیقه در ۲۵⁰ C.

ملاحظه می شود بالاترین درصد خروج یونهای سرب (۹۷/۸۵) مربوط به حضور نانوکامپوزیت Ag-GO با نسبت ۲ به ۱ از GO به Ag رخ می دهد. از آن طرف درصد خروج یونهای سرب (۷۱/۲۷) با نانوکامپوزیتی از GO به Ag با نسبت ۳ به ۱ به شدت کاهش می یابد.

با زیاد شدن نسبت گرافن به نقره میزان پراکندگی نانوکامپوزیت Ag-GO در محلول آبی افزایش یافته و متعاقب آن درصد خروج یونهای سرب افزایش می یابد. بنابراین اگرچه با الحاق نقره بر گرافن اکسید بخاطر پراکندگی بهتر کامپوزیت در محلول درصد خروج یون سرب افزایش می یابد ولی زیادتیر شدن نسبت گرافن به نقره کلوخه شدن و متراکم شدن نانوکامپوزیت را افزایش داده و باعث کاهش خروج یونهای سرب می شود.

یابد [۱۵]. جذب کم یون سرب توسط نانوذرات نقره بخاطر وجود مولکولهای بزرگ زیستی نظیر پلی فنولها بر سطح نانوذرات بواسطه تهیه آن به کمک عصاره عناب است.



شکل ۱۰ تغییرات ظرفیت جاذب برای خروج یونهای سرب از محلول آبی توسط مقادیر متفاوتی از سه گونه جاذب: Ag-GO، Ag و GO. شرایط فرایند: mL ۵۰/۰ محلول یون سرب ۱۰۰/۰ ppm و pH برابر ۵/۰ طی زمان تماس ۹۰ دقیقه در ۲۵⁰ C.

ظرفیت جاذب برای هر سه گونه Ag-GO، Ag و GO، افزایش مقدار جاذب در محلول یون سرب کاهش می یابد. مثلاً ظرفیت جاذب گونه Ag-GO از ۹۸/۴۰ mg/g در حضور ۰/۲۰ آن به ۷۰/۱۳ mg/g در مقدار ۰/۵۰ آن کاهش می یابد. با این اوصاف در مقدار یکسانی از سه جاذب در محلول، ظرفیت جاذب برای گونه Ag-GO خیلی بیشتر از دو گونه دیگر است. مثلاً در ۰/۵۰ g از این سه گونه در محلول یون سرب، ظرفیت جاذب Ag-GO برابر ۷۰/۱۳ mg/g بیشتر از ظرفیت جاذب GO (۳۹/۳۶ mg/g) و Ag (۲۷/۸۲ mg/g) بوده است.

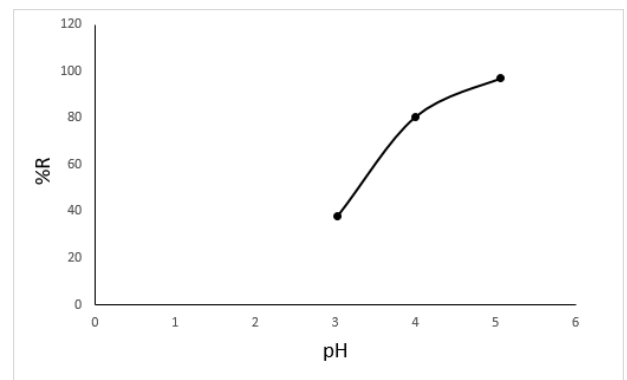
بخاطر اثر هم افزایی ناشی از تثبیت نانوذرات نقره بر گرافن اکسید که موجب پراکندگی بهتر نانوکامپوزیت Ag-GO نسبت به هر یک از گونه های گرافن اکسید و نقره در محلول آبی می شود باعث افزایش خروج یون سرب از محلول آبی می شود. از طرفی بیشترین ظرفیت جاذب در مقادیر کمتری از جاذب مشاهده شده است. مثلاً بیشترین ظرفیت جاذب برای سه گونه Ag-GO، Ag و GO، به ترتیب در ۹۸/۴۰، ۵۶/۷۳ و ۴۰/۷۱ mg/g در مقدار ۰/۲۰ g از آنها مشاهده شده است. در این مورد با زیاد شدن مقدار نانوذرات و نانوکامپوزیت ها از حد معین، کلوخه شدن و متراکم شدن آنها در محلول رخ داده که موجب کاهش ظرفیت جاذب می شود.

۳-۲-۳ تعیین شرایط بهینه توسط نانوکامپوزیت Ag-GO (۱:۲)

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

۳-۲-۴ تاثیر pH بر فرایند جذب

به منظور بررسی تاثیر pH در فرایند جذب سطحی، pH محلولهای یون سرب با افزودن محلول هیدروکلریک اسید ۰/۰۱ مولار در محدوده ۳/۰ تا ۵/۰ تنظیم شد. نمودار تغییرات درصد خروج یونهای سرب برحسب pH اولیه محلول در شکل ۱۱ نشان داده شده است.



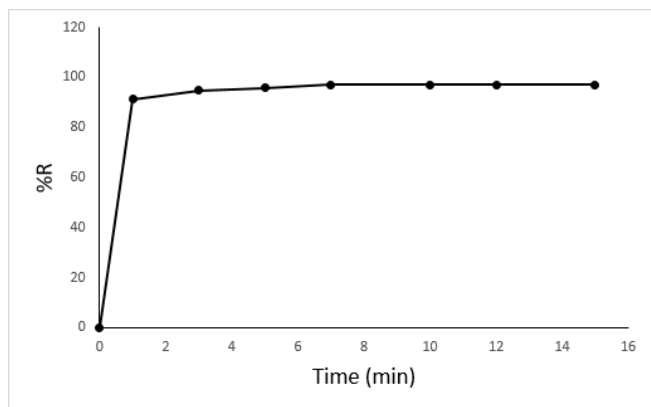
شکل ۱۱ نمودار تغییرات درصد خروج یونهای سرب برحسب pH اولیه محلول. شرایط فرایند: ۵۰/۰ mL محلول یون سرب ۱۰۰/۰ ppm در حضور ۰/۰۴۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2) طی زمان تماس ۹۰ دقیقه.

همانطوری که در شکل دیده می شود، درصد خروج یونهای سرب با افزایش pH از ۳/۰ تا ۵/۰ زیاد می شود. درصد خروج یونهای سرب در محلول آبی با pH بالاتر از ۵/۰، بخاطر رسوب سرب(II) هیدروکسید بررسی نشد. نانوکامپوزیت Ag-GO (۱:۲) در pH برابر با ۵/۰ بهترین عملکرد در خروج یونهای سرب را نشان می دهد. با کاهش pH محلول گروه های اکسیژنی مانند کربونیل، هیدروکسیل، کربوکسیل و اپوکسی بر سطح گرافن اکسید پروتونه می شوند و به دنبال آن تمایل به جذب با یون

Pb²⁺ را از دست می دهند و در نتیجه خروج یونهای سرب کاهش می یابد.

۳-۲-۵ تاثیر زمان تماس جاذب بر فرایند جذب

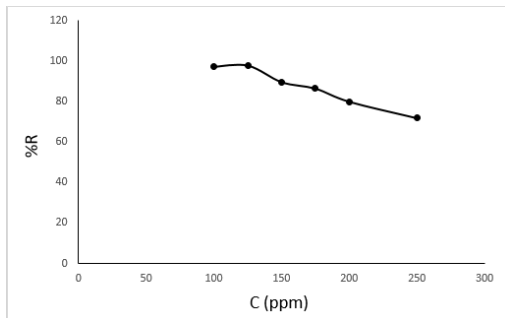
جهت تاثیر زمان تماس جاذب Ag-GO (1:2) با یونهای سرب در محلول آبی بر میزان خروج آن، مقادیر معینی از نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2) در زمانهای متفاوت ۱۵ الی ۹۰ دقیقه با محلول سرب در تماس بوده و راندمان خروج سرب محاسبه شد. نتایج نشان می داد با افزایش زمان تماس از ۱۵ تا ۹۰ دقیقه بر افزایش راندمان خروج یونهای سرب تاثیری نداشت. بدین جهت آزمایش فرایند خروج یونهای سرب در حضور جاذب Ag-GO (1:2) در فواصل زمانی معینی تا ۱۵ دقیقه (۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۲ و ۱۵ دقیقه) بررسی شد و تغییرات راندمان خروج یونهای سرب برحسب زمان تماس در شکل ۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۱۲ نمودار تغییرات درصد خروج یونهای سرب در محلول آبی بر حسب زمان تماس تا ۱۵ دقیقه با جاذب. شرایط فرایند: ۵۰/۰ mL محلول سرب ۱۰۰/۰ ppm و pH=۵/۰ در حضور ۰/۰۴۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2)

همان طوری که در شکل مشاهده می شود، با افزایش مدت زمان تماس بین جاذب و محلول سرب تا زمان ۷ دقیقه، راندمان خروج یونهای سرب افزایش می یابد (۹۷/۰۹٪). پس از ۷ دقیقه، فرایند جذب سطحی به تعادل می رسد. با توجه به این نتایج، مدت زمان ۷ دقیقه برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

افزایش مدت زمان تماس بین جاذب و یونهای سرب، امکان برخورد یونهای سرب با سطوح فعال جاذب را افزایش می دهد و پس از اشباع شدن سطح جاذب توسط یونهای سرب در اثر زیاد شدن زمان تماس بین جاذب و یون سرب در میزان خروج یونهای سرب تغییری ایجاد نمی کند.



شکل ۱۳ نمودار تغییرات درصد خروج یونهای سرب از محلول آبی بر حسب غلظت آن. شرایط فرایند: ۵۰/۰ mL محلول سرب با غلظتهای متفاوت و pH=۵/۰ در حضور ۰/۰۴۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2) طی زمان تماس ۷ دقیقه.

۳-۲-۸ تاثیر دما بر فرایند جذب

به منظور تاثیر تغییرات دما بر فرایند جذب سطحی یونهای سرب بر سطح نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2)، آزمایشهای خروج یونهای سرب بر بستر جذب در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ انجام شد. در تمامی دماها، راندمان خروج یونهای سرب یکسان و برابر با ۹۸/۰۳٪ بود.

۳-۲-۳ بازیابی جذب

به منظور بررسی پایداری نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2) در شرایط فرایند جذب و حفظ فعالیت جذبی و تکرار پذیری آن بازیابی جذب برای ۴ مرحله مورد بررسی قرار گرفت و هر بار پس از بازیابی و خشک نمودن جذب بازیابی شده فرایند خروج یونهای سرب در حضور نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2) تکرار شد. نتایج نشان می دهد در هر چرخه بازیابی حدود ۳ درصد خروج یونهای سرب در محلول آبی کاهش می یافت.

۳-۳ سینتتیک فرایند جذب سطحی در شرایط بهینه

در مطالعه حاضر، مدل های شبه درجه اول و شبه درجه دوم بر اساس داده های تجربی حاصل از خروج یونهای سرب از محلول آبی بر بستر نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2) بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده از این پژوهش، شرایط بهینه برای فرایند جذب سطحی یون سرب توسط نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2)، ۰/۰۴۰ گرم از آن، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر و pH برابر ۵/۰ و زمان تعادل ۷ دقیقه است که راندمان خروج یونهای سرب و ظرفیت جذب برای شرایط ذکر

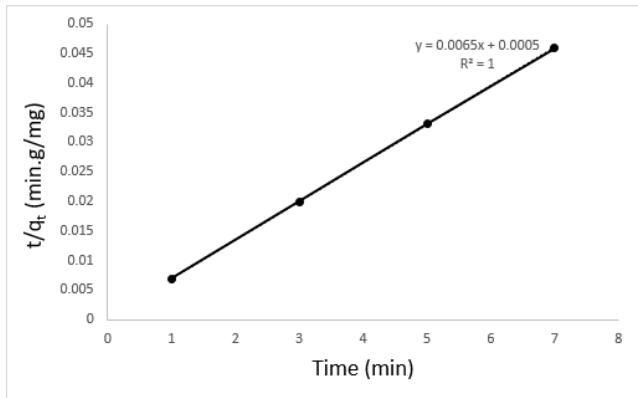
۳-۲-۶ تاثیر مقدار نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2) بر فرایند جذب سطحی برای تاثیر مقدار نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2) در نقش جذب مصرفی بر فرایند خروج یونهای سرب مقادیر ۰/۰۴۰ و ۰/۰۵۰ گرم از آن به محلول سرب افزوده و راندمان خروج یونهای سرب و ظرفیت جذب، در زمان تماس تا ۷ دقیقه محاسبه شد. نتایج حاصله نشان می دهد که با افزایش مقدار نانوکامپوزیت Ag-GO (1:2)، راندمان خروج یونهای سرب به دلیل افزایش جایگاه های جذبی موجود در سطح جذب نسبت به مقدار ثابت یون های سرب، افزایش می یابد. اما به دلیل اشباع شدن جذب و با توجه اینکه جرم جذب در مخرج معادله ۳ مربوط به ظرفیت جادی قرار دارد لذا با افزایش مقدار جذب مصرفی، ظرفیت جذب کاهش می یابد.

۳-۲-۳ تاثیر غلظت محلول سرب بر فرایند جذب

برای تاثیر غلظت محلول یون سرب بر فرایند جذب سطحی توسط جذب Ag-GO (1:2)، محلول سرب با غلظت های اولیه ۱۰۰/۰، ۱۲۵/۰، ۱۵۰/۰، ۱۷۵/۰ و ۲۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر و pH = ۵/۰ تهیه شد و طی زمان ۷ دقیقه با مقدار معینی (۰/۰۴۰ گرم) از جذب در تماس بود. راندمان خروج یون سرب محاسبه شد و نتایج آن در شکل ۱۳ نشان داده شده است. با افزایش غلظت محلول سرب از ۱۰۰/۰ به ۲۵۰/۰ ppm میلی گرم بر لیتر، راندمان خروج یونهای سرب از ۹۷/۰۷٪ به ۷۱/۸۶٪ کاهش یافت. با افزایش غلظت اولیه سرب، به دلیل ثابت بودن جایگاه های جذب، با افزایش تعداد یون های جذب شونده، راندمان خروج یونهای سرب کاهش می یابد. با توجه به نتایج به دست آمده غلظت ۱۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (6)$$

ثابت سرعت شبه درجه دوم با ترسم نمودار $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t به دست می‌آید. نمودار تغییرات $\frac{t}{q_t}$ بر حسب زمان ترسیم و در شکل ۱۵ نشان داده شده است. با توجه به این نمودار، ثابت سرعت شبه درجه دوم برابر با $2/91 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ و ضریب همبستگی آن برابر $1/00$ است.



شکل ۱۵ نمودار تغییرات $\frac{t}{q_t}$ بر حسب زمان تماس. شرایط فرایند: $50/0 \text{ mL}$ محلول سرب $125/0 \text{ ppm}$ و $\text{pH}=5/0$ در حضور $0/040$ گرم جاذب Ag-GO (1:2) در زمان تماس تا ۷ دقیقه

با توجه به اینکه ضریب همبستگی برای سینتیک شبه مرتبه اول برابر با $0/9934$ و برای سینتیک شبه مرتبه دوم برابر با $1/00$ است، بنابراین فرایند جذب یونهای سرب با نانوکامپوزیت Ag-GO به سینتیک شبه مرتبه دوم نزدیکتر است.

۳-۴ 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 محاسبه شد. ایزوترم جذب لانگمویر یکی از ایزوترم‌های جذب است که در مورد جذب سطحی تک لایه به کار می‌رود [۳۵]. معادله ایزوترم لانگمویر به صورت معادله ۷ است:

$$q_e = \frac{K \cdot q_{\text{max}} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (7)$$

در این معادله C_e : غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده بعد از برقراری تعادل $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ ، q_e : ظرفیت جذب تعادلی $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ ،

شده محاسبه شد و در نهایت، سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شد.

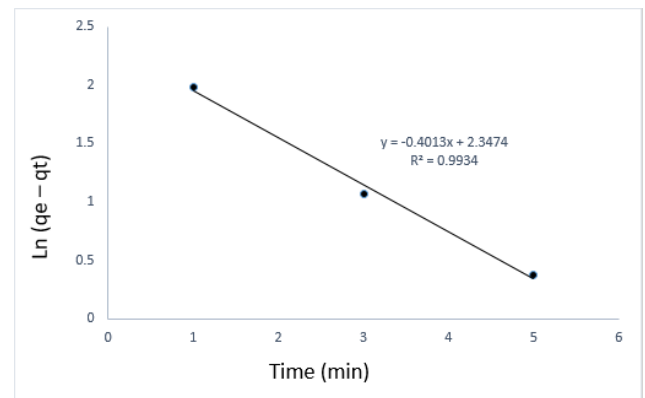
رابطه سرعت شبه درجه اول به صورت معادله ۳ است:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3)$$

فرم خطی انتگرال گیری شده رابطه بالا به صورت معادله ۴ است:

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}(q_e) - k_1 t \quad (4)$$

در این معادلات، q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جاذب در زمان تعادل و زمان t (دقیقه) بر حسب mg/g هستند. k_1 ثابت سرعت شبه درجه اول بر حسب min^{-1} است. ثابت سرعت مدل شبه درجه اول با رسم نمودار $\text{Ln}(q_e - q_t)$ بر حسب زمان به دست می‌آید [۳۴]. نمودار تغییرات $\text{Ln}(q_e - q_t)$ بر حسب زمان ترسیم و در شکل ۱۴ نشان داده شده است. با توجه به این نمودار، ثابت سرعت شبه درجه اول برابر با $0/4013 \text{ min}^{-1}$ و ضریب همبستگی آن برابر $0/9934$ است.



شکل ۱۴ نمودار تغییرات $\text{Ln}(q_e - q_t)$ بر حسب زمان تماس تا ۷ دقیقه. شرایط فرایند: $50/0 \text{ mL}$ محلول سرب $125/0 \text{ ppm}$ و $\text{pH}=5/0$ در حضور $0/040$ گرم جاذب Ag-GO (1:2) در زمان تماس تا ۷ دقیقه

رابطه سرعت شبه درجه دوم به صورت معادله ۵ است:

$$(5)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

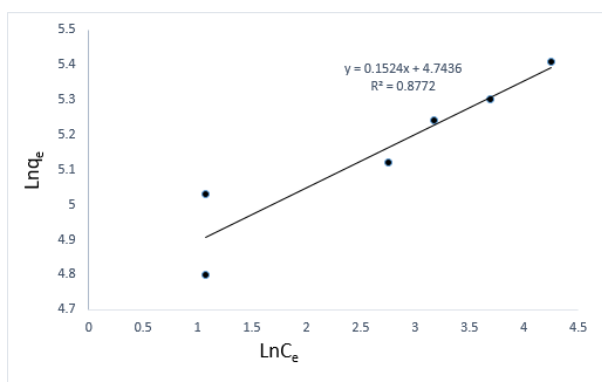
در این معادله k_2 ثابت سرعت درجه دوم بر حسب $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ است [۳۴]. فرم انتگرال گیری معادله بالا به صورت معادله ۶ است:

فروندلیج و K_F : ثابت فروندلیج (mg.g^{-1})، بیان کننده ضریب جذب است.

فرم خطی رابطه بالا به صورت معادله ۱۱ است:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

نمودار تغییرات $\ln q_e$ برحسب $\ln C_e$ بر اساس معادله ۱۱ در شکل ۱۷ ترسیم شده است.



شکل ۱۷ نمودار تغییرات $\ln q_e$ برحسب $\ln C_e$. شرایط فرایند: ۵۰/۰ mL محلول سرب ۱۲۵/۰ ppm و pH=۵/۰ در حضور ۰/۰۴۰ گرم جاذب Ag-GO (1:2) در زمان تماس تا ۷ دقیقه

مقادیر n و K_F برای ایزوترم جذب فروندلیج، به ترتیب برابر با ۶/۵۶ و ۱۱۴/۸۵ mg/g است.

ضریب همبستگی برای مدل ایزوترم لانگمویر برابر با ۰/۹۹۳۴ و برای مدل ایزوترم فروندلیج برابر با ۰/۸۷۷۲ است، بنابراین فرایند خروج یونهای سرب توسط جاذب Ag-GO به ایزوترم جذب لانگمویر نزدیکتر است. مقایسه کار پژوهشی حاضر با کارهای پژوهشی مشابه در خروج یونهای سرب از محلول آبی در جدول ۲ آورده شده است.

q_{\max} : بیشترین ظرفیت جذب به صورت تک لایه (mg.g^{-1}) و K : ثابت تعادل جذب که به انرژی مربوط می شود (L.mg^{-1}).

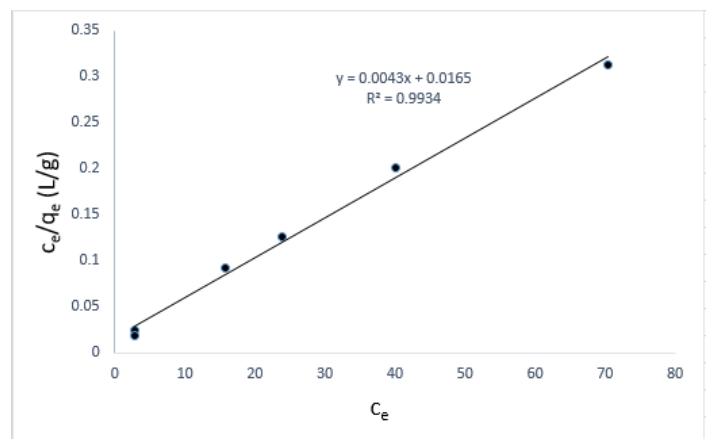
فرم خطی رابطه فوق به صورت معادله ۸ است:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K \cdot q_{\max}} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (8)$$

با تغییر آرایش معادله ۹ بدست می آید.

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K \cdot q_{\max}} \right) + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (9)$$

ترسیم نمودار تغییرات C_e/q_e برحسب C_e بر اساس معادله ۹ در شکل ۱۶ نشان داده شده است.



شکل ۱۶ نمودار تغییرات C_e/q_e برحسب C_e . شرایط فرایند: ۵۰/۰ mL محلول سرب ۱۲۵/۰ ppm و pH=۵/۰ در حضور ۰/۰۴۰ g Ag-GO (1:2) در زمان تماس تا ۷ دقیقه

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

معادله جذب فروندلیج 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 است. در این معادله فرض شده است که جاذب دارای سطح غیر یکنواختی است که از سطوح مختلفی از محل های جذب تشکیل شده است [۳۵]. مدل جذب سطحی فروندلیج به صورت معادله ۱۰ است:

$$q_e = K_F (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

در این معادله، C_e : غلظت تعادلی جذب شونده در محلول (mg.L^{-1})، q_e : ظرفیت تعادلی جاذب (mg.g^{-1})، $\frac{1}{n}$: فاکتور شدت

خروج ۵۰/۰ mL محلول یون سرب ppm / ۱۲۵ و pH برابر با ۵/۰ ، توسط ۰/۰۴۰ g نانوکامپوزیت (1:2) Ag-GO طی زمان تماس ۷ دقیقه بهترین بازدهی را داشته و درصد خروج یون سرب برابر با ۹۷/۷ بوده است. سینتیک فرایند جذب یون سرب نشان داد که این فرایند از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. علاوه بر این، ایزوترم جذب با مدل ایزوترم جذب لانگمویر مطابقت دارد.

۵-قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شاهرود تشکر و قدردانی می‌کنند.

۶-مراجع

- [1] Tsuji, M., Hashimoto, M., Nishizawa, Y., Kubokawa, & M., Tsuji, T. (2005). Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution. *Chemistry A European Journal*, 11(2), 440-452.
- [2] 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. *International Journal of Nanomedicine*, 10, 2951-69.
- [3] Rauwel, P., Kütünel, S., Ferdov, S., & Rauwel, E. (2015). A review on the green synthesis of silver nanoparticles and their morphologies studied via TEM. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 682749 (9 Pages).
- [4] Mullen, M. D., Wolf, D. C., Ferris, F. G., Beveridge, T. J., Flemming, C. A., & Bailey, G. W. (1989). Bacterial sorption of heavy metals. *Applied and Environmental Microbiology*, 55(12), 3143-3149.
- [5] 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 of Materials Science*, 41, 6 (Pages 11).
- [6] Mittal, A. K., Chisti, Y., & Banerjee, U. C. (2013). Synthesis of metallic nanoparticles using

جدول ۲ پژوهش‌های انجام یافته بر فرایند خروج یونهای سرب (II) از محلول آبی

نوع جاذب	مقدار جاذب (g)	غلظت یون سرب (ppm)	راندمان خروج (%)	زمان تماس (min)	مراجع
نانوذرات Fe ₃ O ₄ اصلاح شده با پوست پرتقال	۰/۳۰۰	۲۰۰ mL ، ۲۰ ppm	۷۹/۰	۴۰	۳۶
کربن فعال	۱/۰۰۰	۱۰۰ mL ، ۱۰ ppm	۸۹/۷	۴۵	۳۷
کربن فعال از چوب گردو	۰/۰۵۰	۵۰ mL ، ۵۰ ppm	۷۹/۱	۱۲۰	۳۸
پوست گردو عامل‌دار کربوکسیلات	۰/۸۰۰	۱۰۰ mL ، ۱۰۰ ppm	۷۸/۵۸	۱۵	۳۹
نانوکامپوزیت سلولز-GO	۰/۲۰۰	۱۰۰ mL ، ۲۰ ppm	۸۰/۱۳	۱۸۰	۴۰
نانوکامپوزیت GO-La(OH) ₃	۰/۷۰۰	۱۰۰ mL ، ۱۰۰ ppm	۸۳/۹۳	۹۰	۴۱
نانوکامپوزیت GO-Ag	۰/۰۴	۵۰ mL ، ۱۲۵ ppm	۹۷/۷	۷	پژوهش حاضر

همان طوری که در جدول مشاهده می‌شود مقدار جاذب ۰/۰۴۰ گرم در این پژوهش از همه کارهای مشابه مثلاً ۰/۱ گرم و یا ۰/۸۰ گرم کمتر بوده است. همچنین زمان تماس ۷ دقیقه در مقایسه با ۱۲۰ دقیقه و یا حتی ۴۵ دقیقه کمتر از سایر پژوهش‌ها بوده و از همه مهمتر راندمان خروج یونهای سرب از محلول آبی برابر ۹۷/۷ درصد از همه کارهای پژوهشی مشابه بهتر بوده است.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، از یک روش ساده، مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست برای سنتز نانوکامپوزیت Ag-GO با کمک عصاره تمبر هندی استفاده شد. ترکیبات فعال زیستی موجود در تمبر هندی از جمله، ترکیبات فنولی، فلاونوئیدها، کاروتنوئیدها نقش موثری در احیاء یون‌های نقره و تثبیت آن بر سطح گرافن اکسید ایفا کردند. نانوکامپوزیت Ag-GO با نسبت وزنی ۲ به یک از GO به Ag بهترین عملکرد در نقش جاذب، برای خروج یونهای سرب از محلول آبی نشان داد. همچنین، نتایج نشان داد، برای

- adsorption. *AIP Conference Proceedings*, 1878(1), 020013.
- [15] Salehi, E., Goodarzi, M., Sanaeepur, H., Khademian, E. (2019). Removal of lead ions from aqueous solutions by adsorption operation: A review. *Journal of Applied Research of Chemical Polymer-Engineering*, 3(1), 3-28.
- [16] Nabavi, S. R., Shamsi, M. (2018). Preparation and characterization of polyaniline/graphene oxide nanocomposite and its assessment for removal of chromium(VI) from aqueous media. *Journal of Applied Chemistry*, 1396, 29-41 (in Persian).
- [17] Samadi, S., Ghodrat-Nia, S., Montazeri-Hadesh, H. R., & Zakaria, S. A. A. (2019). Removal of copper(II) from aqueous solution by organic polymer modified TiO₂/bentonite nanocomposites. *Journal of Applied Chemistry*, 14(50), 87-104 (in Persian).
- [18] Ahmad, A., Mohd-Setapar, S. H., Yaqoob, A. A., & Mohamad-Ibrahim, M. N. (2021). Synthesis and characterization of GO-Ag nanocomposite for removal of malachite dye from aqueous solution, *Materials Today: Proceedings*, 47(6), 1359-1365.
- [19] Veisi, H., Kavian, 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.
- [20] Bhunia, P., Kim, G., Baik, C., & Lee, H. (2012). A strategically designed porous iron-iron oxide matrix on graphene for heavy metal adsorption. *Chemical Communications*, 48(79), 9888-9890.
- [21] Park, C. M., Wang, D., Han, J., Heo, J., & Su, C. (2019). Evaluation of the colloidal stability and adsorption performance of reduced graphene oxide-elemental silver/magnetite nanohybrids for selected toxic heavy metals in aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 471, 8-17.
- [22] Sreepasad, T. S., Maliyekkal, S. M., Lisha, K. P., & Pradeep, T. (2011). Reduced graphene oxide-metal/metal oxide composites: Facile synthesis and application in water purification. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 921-931.
- [23] Sitko, R., Turek, E., Zawisza, B., Malicka, E., Talik, E., Heimann, J., Gagor, A., Feist, B., & Wrzalik, R. (2013). Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. *Dalton Transactions*, 42(16), 5682-5689.
- [24] Zeng, T., Yu, Y., Li, Z., Zuo, J., Kuai, Z., Jin, Y., Wang, Y., Wu, A., & Peng, C. (2019). 3D MnO₂ plant extracts. *Biotechnology Advances*, 31(2), 346-356.
- [7] Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S. V., & Zolfaghari, B. (2014). Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in Pharmaceutical Science*, 9(6), 385-406.
- [8] Kharissova, O. V., Rasika-Dias, H. V., Kharisov, B. I., Pérez, B. O., & Jimenez-Pérez, V. M. (2013). The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, 31(4), 240-248.
- [9] Gurunathan, S., Kalishwaralal, K., Vaidyanathan, R., Deepak, V., Kumar-Pandian, S. R., Muniyandi, J., Hariharan, N., & Eom, S. H. (2009). Biosynthesis, purification and characterization of silver nanoparticles using *Escherichia coli*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74(1), 328-335.
- [10] Tril, U., Fernández-López, J., Perez-Álvarez, J. Á., & Viuda-Martos, M. (2014). Chemical, physicochemical, technological, antibacterial and antioxidant properties of rich-fibre powder extract obtained from tamarind (*Tamarindus indica L.*). *Industrial Crops and Products*, 55, 155-162.
- [11] 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. *International Journal of Food Properties*, 18(8), 1793-1800.
- [12] 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. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 1302-1318.
- [13] Hag-Khan, Z. U., Khan, A., Shah, A., Wan, P., Chen, Y., Majid-Khan, G., Ullah-Khan, A., Tahir, K., Muhammad, N., & Ullah-Khan, H. (2016). Enhanced photocatalytic and electrocatalytic applications of green synthesized silver nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 220, 248-257.
- [14] Huyen, N. T. M., Trang, P. T. T., Dat, N. M., & Hieu, N. H. (2017). Synthesis of chitosan/graphene oxide nanocomposites for methylene blue

- [33] Weiwei, W., Wenfang, W., Xiaoli, C., Yucheng, W., Lingshu, D. (2015). Synthesis and characterization of Ag/graphene nano-composite. *Rare Metal Materials and Engineering*, 44(9), 2138-2142.
- [34] Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42(1), 83-94.
- [35] Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249-275.
- [36] Malakotian, M., Khazaei, A., & Loloie, M. (2014). Investigation of Fe₃O₄ nano particles modified with orange peel efficiency in removal of lead and copper ions from aqueous environments. *Toloo-e-Behdasht Yazd*, 13(2), 1-11 (in Persian).
- [37] Jamali-Armandi. H., & Shamohammadi-Hydari, Z. (2008). Removal of lead from aqueous solution using activated carbon adsorbent. *The First International Conference on Water Crisis*, Zabol University, 20-22 (in Persian).
- [38] Ghaedi, M., Mazaheri, H., Khodadoust, S., Hajati, S., Purkait, & M. K. (2015). Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb²⁺ ions by walnut wood activated carbon. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 479-490.
- [39] Borzoei, H., Bagherian-Dehaghi, G, A., Arab-Chamjangali, M. (2018). Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions using Functionalized Walnut Shell. *M.Sc. Thesis*, Shahrood University of Technology (in Persian).
- [40] Moharrm, M. A. K., Tohami, K., El-Hotaby, W. M., & Mohamed-Bakr, A. (2016). Graphene oxide porous crosslinked cellulose nanocomposite microspheres for lead removal: Kinetic study. *Reactive and Functional Polymers*, 101, 9-19.
- [41] Lingamdinne, L. P., Lee, S., Chang, Y.-Y., Reddy-Koduru, J., & Yang, J.-K. (2021). Facile synthesis of lanthanum hydroxide doped graphene oxide for scavenged of radioactive and heavy elements from water. *Synthetic Metals*, 273, 116691 (10 Pages).
- nanotubes@reduced graphene oxide hydrogel as reusable adsorbent for the removal of heavy metal ions. *Materials Chemistry and Physics*, 231, 105-108.
- [25] Kumar, S., Nair, R. R., Pillai, P. B., Gupta, S. N., Iyengar, M. A. R., & Sood, A. K. (2014). Graphene oxide-MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(20), 17426-17436.
- [26] Ren, Y., Yan, N., Feng, J., Ma, J., Wen, Q., Li, N., & Dong, Q. (2012). Adsorption mechanism of copper and lead ions onto graphene nanosheet/ δ -MnO₂. *Materials Chemistry and Physics*, 136(2-3), 538-544.
- [27] Cao, Z.-F., Wen, X., Wang, J., Yang, F., Zhong, H., Wang, S., & Wu, Z.-K. (2019). In situ nano-Fe₃O₄/triisopropanolamine functionalized graphene oxide composites to enhance Pb²⁺ ions removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 561, 209-217.
- [28] Akbarzadeh-Torbati, N., Shahraki, M., & Rigi, H. (2017). Synthesis and characteri-zation of nickel nanoparticle oxides and application in absorbance of Aluminon. *Journal of Applied Chemistry*, 12(43), 213-228 (in Persian).
- [29] Raj, S., Mali, S. C., & Trivedi, R. (2018). Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Enicostemma axillare* (Lam.) leaf extract. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 503(4), 2814-2819.
- [30] Jayaprakash, N., Vijaya, J. J., Kaviyarasu, K., Kombaiyah, K., Kennedy, L. J., Ramalingam, R. J., Munusamy, M. A., & Al-Lohedan, H. A. (2017). Green synthesis of Ag nanoparticles using Tamarind fruit extract for the antibacterial studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 169, 178-185.
- [31] 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. *Applied Surface Science*, 406, 312-318.
- [32] 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 Advances*, 4(88), 47313-47318.



Green synthesis of graphene oxide-silver nanocomposites using tamarindus indica extract: A suitable adsorbent for lead(II) ion

A. Nejadi , E. Soleimani*

Inorganic Chemistry Research Laboratory, Faculty of Chemistry, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

Abstract: In this research, graphene oxide-silver (GO-Ag) nanocomposites (NCs) was prepared using tamarindus indica extract (green reducer). These NCs was characterized by conventional methods such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray Diffraction Pattern (XRD), Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), X-ray Energy Diffraction Spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy and TGA thermal analysis. The as-prepared NCs was used as an adsorbent in the process of removing lead ions from aqueous solution. The surface adsorption process of lead ions by GO-Ag NCs and the factors affecting this adsorption process: such as the concentration and pH of the lead solution, the amount of adsorbent (GO-Ag) used, the contact time of the adsorbent with the solution and the temperature of the adsorption process were investigated. The removal percentage of lead ions and adsorption capacity were 97.70 % and 152.60 mg/g for 50.0 mL of lead(II) solution 125.0 ppm and pH = 5.0 in the presence of 0.040 g of GO-Ag (2:1) with a contact time of 7 minutes, respectively. On the other hand, experimental evidence showed that the surface adsorption process of lead(II) ion on GO-Ag substrate follows pseudo-second order kinetics and the Langmuir adsorption isotherm model can be considered for it.

Keywords: Graphene oxide-silver NCs, *tamarindus indica* extract, surface adsorption, removal lead(II)ion, green synthesis