



Semnan University

# Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

## Green and Facile Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Silver Nanocomposite as a Visible Light Plasmonic Photocatalyst

Esmat Mohammadi, Esmail Soleimani\*

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

### PAPER INFO

#### Article history:

Received: 05/Mar/2024

Revised: 25/Apr/2024

Accepted: 04/May/2024

#### Keywords:

Jujube extract, reduced graphene oxide-silver, photocatalytic degradation of rhodamine B, plasmonic photocatalyst

### ABSTRACT

In this research, reduced graphene oxide-silver nanocomposites (RGO-Ag NCs) was synthesized by a green and easy method. In this direction, jujube extract was used as a reducing and stabilizer of nanocomposites in an aqueous environment without chemical reducing and special complexity. Reduced graphene oxide was used as a support because of its high surface area, chemical stability, and good conductivity. This RGO-Ag NCs is characterized by conventional methods such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray Diffraction Pattern (XRD), Scanning Electron Microscope (FE-SEM), X-ray Energy Diffraction Spectroscopy (EDS), Visible-Ultraviolet spectroscopy (UV-Vis) and Raman spectroscopy. The RGO-Ag NCs was used as a visible light plasmonic photocatalyst in the degradation of Rhodamine B dye in aqueous solution. Also, factors affecting photocatalytic degradation such as Rhodamine B dye concentration, amount of RGO-Ag NCs and initial pH of the solution were investigated. The results showed that the degradation rate of 100.0 mL of 1 ppm rhodamine B solution by 0.020 g of RGO-Ag NCs at pH = 6 within 45 minutes under visible light irradiation was 91.34%. It was also found that the rate of dye degradation follows pseudo-first-order.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.33453.2254>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)\* Corresponding author: Associate Professor of Inorganic Chemistry. E-mail address: [essoleimani@shahroodut.ac.ir](mailto:essoleimani@shahroodut.ac.ir)How to cite this article: Mohammadi, E., & Soleimani, E. (2024). Green and Facile Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Silver Nanocomposite as a Visible Light Plasmonic Photocatalyst. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 9-36. (in Persian)

# سنتز سبز و آسان نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته-نقره به عنوان یک

## فتوکاتالیزور پلاسمونیک نور مرئی

عصمت محمدی، اسماعیل سلیمانی\*

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

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۲/۱۵	در این پژوهش، نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته-نقره (Ag-RGO) به روش سبز و آسان سنتز شد. در این مسیر، از عصاره عناب در نقش کاهش دهنده و پایدار کننده نانوکامپوزیت در یک محیط آبی بدون کاهش شیمیایی و پیچیدگی خاص استفاده شد. گرافن اکسید کاهش یافته به عنوان یک پشتیبان به دلیل مساحت سطح بالا و پایداری شیمیایی و رسانایی خوب استفاده گردید. این نانوکامپوزیت Ag-RGO به وسیله روش‌های متداول نظیر طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوری (FT-IR)، الگوی پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، طیف سنجی مرئی-ماوراء بنفش (UV-Vis) و طیف سنجی رامان (Raman) شناسایی شد. نانوکامپوزیت Ag-RGO به عنوان یک فتوکاتالیزور پلاسمونیک نور مرئی در تخریب رنگ رودآمین بی در محلول آبی بکار گرفته شد. همچنین عوامل موثر بر تخریب فتوکاتالیزوری نظیر غلظت رنگ رودآمین بی، مقدار نانوکامپوزیت Ag-RGO و pH اولیه محلول، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که میزان تخریب ۱۰۰٪ میلی‌لیتر محلول رودآمین بی ۱ ppm، به وسیله ۰/۰۲۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-RGO در pH مساوی ۶ طی ۴۵ دقیقه تحت تابش نور مرئی برابر با ۹۱/۳۴ درصد بود. همچنین مشخص شد که سرعت تخریب رنگ از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۰۶	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۱۵	
<b>کلمات کلیدی:</b> عصاره عناب، گرافن اکسید کاهش یافته-نقره، تخریب فتوکاتالیزوری رودآمین بی، فتوکاتالیزور پلاسمونیک.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.33453.2254>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

### ۱- مقدمه

پیدایش فناوری نانو تحول عظیمی در بسیاری از عرصه‌های علمی و فناوری ایجاد کرده و به سرعت در حال پیشرفت و گسترش است [۱]. بکارگیری نانوذرات از جمله نانوذرات فلزی و اکسیدهای فلزی در حذف آلاینده‌ها و تصفیه آب یکی از زمینه‌های فناوری نانو است.

سنتز سبز نانوذرات با استفاده از عصاره گیاهان، یک میسر آسان، به صرفه و قابل دسترس برای تهیه انواع نانوذرات مخصوصاً نانوذرات فلزی نظیر نقره، مس، طلا و پلاتین است [۲-۴]. بیوسنتز نانوذرات با استفاده از عصاره گیاهان مختلف مانند برگ خرمالو، پودر دارچین، پوست‌های موز، لیمو، آلوئه‌ورا و برگ درخت توت گزارش شدند [۵].

کامپوزیت نانوذرات پلاتین بر پایه گرافن به روش سبز و سازگار با محیط زیست با استفاده از عصاره برگ درخت آلبالو به عنوان احیاء کننده همزمان گرافیت اکسید به گرافن و یون پلاتین به نانوذرات پلاتین استفاده گردید [۳].

در سنتر نانوذرات با استفاده از عصاره گیاهان، عصاره به آسانی با محلولی از نمک فلزی در دمای اتاق مخلوط گردیده و واکنش احیاء در زمان کوتاهی کامل می‌شود. در این فرآیند، ماهیت و غلظت عصاره گیاهی، غلظت محلول نمک فلزی و دما بر سرعت تشکیل نانوذرات تاثیر می‌گذارد. احیاء یون‌های فلزی و نیز پایداری نانوذرات فلزی ایجاد شده، از طریق مولکول‌های زیستی موجود در عصاره گیاهان نظیر پروتئین‌ها، آمینواسیدها، آنزیم‌ها، پلی‌ساکاریدها، آلکالوئیدها، پلی‌فنول‌ها، ترپنوئیدها، فلاونوئیدها، کربوکسیلیک اسیدها و ویتامین‌ها که دارای ساختارهای پیچیده و ارزش‌های داروئی و زیست محیطی بسیاری هستند، انجام می‌پذیرد [۶]. در این کار پژوهشی، از عصاره عناب برای تهیه نانوذرات نقره استفاده شد که این مسیر تهیه، در حوزه سنتر سبز قرار دارد. عناب (*Ziziphus zizyphus*)، یک میوه گرمسیری با خاصیت اسیدی است. تمام قسمت‌ها و عصاره‌های آن فعالیت دارویی دارند که به طور سنتی برای درمان برخی بیماری‌ها به عنوان یک ضد باکتری و ضد قارچ بکار می‌روند. این میوه حاوی ترکیبات فنولی، آلکالوئیدها، ترپنوئیدها، آمینواسیدها و پلی‌ساکاریدها می‌باشد [۷-۹].

رودآمین بی در صنعت نساجی و لوازم آرایشی استفاده می‌شود. رودآمین بی به خوبی در آب حل و از طریق پساب کارخانه‌ها وارد محیط زیست می‌شود، که بسیار سمی است و باعث آلوده شدن محصولات کشاورزی و دامی می‌گردد. همچنین از طریق پوست جذب و باعث ایجاد بیماری‌هایی از جمله سرطان می‌شود [۱۰]. بنابراین، تصفیه پساب‌های رنگی حاوی رودآمین بی قبل از ورود آن‌ها به محیط زیست امری ضروری است. برای از بین بردن آلاینده‌های رنگی از پساب، تکنیک‌های مختلفی وجود دارد که می‌توان به روش‌هایی نظیر انعقاد، لخته سازی، اکسیداسیون، جذب و نانو فیلتراسیون اشاره کرد. این روش‌ها گران هستند و در طی فرآیند تصفیه، پسماندهای زیادی تولید می‌کنند که موجب محدودیت بکارگیری آنها در فرایند تصفیه پساب می‌گردد [۱۱]. بکارگیری نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها در نقش کاتالیزوری و فتوکاتالیزوری در این راستا توجه زیادی را به خود جلب کرده است.

فتوکاتالیزورهای ناهمگن یک مسیر کارآمد و مفید جهت حذف آلاینده‌های محیطی هستند [۱۲-۱۵]. ترکیبات نیمه رسانا به طور گسترده‌ای در رفتار فتوکاتالیزوری بکار گرفته شدند [۱۶-۲۰]. متأسفانه، اغلب نیمه رساناها، مانند  $TiO_2$ ، فقط می‌توانند از طریق توسط نور UV (کسر کوچکی از نور خورشید، حدود ۵٪) برانگیخته شوند. لذا، تلاش زیادی جهت بکارگیری فتوکاتالیزورهای نور مرئی انجام شده است. اخیراً، فلزات نجیب نظیر نقره، طلا، پلاتین در مقیاس نانو به دلیل رزونانس پلاسمون سطحی خود، مورد توجه شدیدی قرار گرفته‌اند [۲۱-۲۵]. فتوکاتالیزورهای نور مرئی حاوی نانوفلزات نجیب برای استفاده کامل از نور خورشید بسیار مطلوب هستند و این نوع مواد به عنوان فتوکاتالیزور پلاسمونیک نور مرئی معرفی می‌شوند.

از زمانی که مفهوم فتوکاتالیزور پلاسمونیک توسط آوازو و همکاران پیشنهاد شد [۲۶]، تاثیر رزونانس پلاسمون سطحی نانوذرات فلزات نجیب در نقش فتوکاتالیزور؛ مورد توجه محققان قرار گرفت. در مطالعه آنها، رفتار فتوکاتالیزوری  $TiO_2$  در تماس با

نانوذرات نقره تا حد زیادی به کمک اثر رزونانس پلاسمون سطحی تقویت شد. نانوذرات نقره به دلیل رزونانس پلاسمون سطحی خود می‌تواند نور مرئی را به شدت جذب کند [۲۷ و ۲۸].

داروی تیوآمیدی به روش رنگ سنجی بر اساس رزونانس پلاسمون سطحی نانوذرات کلونیدی اندازه گیری شد. اساس روش شامل کاهش بار سطحی نانوذرات نقره و بدنبال آن تجمع نانوذرات نقره توسط داروهای تیوآمیدی است که منجر به کاهش نوار رزونانس پلاسمون سطحی نانوذرات نقره در طول موج ۴۰۰ نانومتر می‌گردد [۲۹]. یک روش اسپکتروفوتومتری ساده و ارزان بر مبنای رزونانس پلاسمون سطحی نانوذرات نقره برای اندازه گیری داروی متانفرین بکار گرفته شد. این روش بر اساس استفاده از خاصیت احیاءکنندگی ترکیب دارویی متانفرین بوده و مشخص گردیده که این ترکیب، یونهای نقره را در حضور پایدار کنندگی پیرولیدین احیاء می‌کند. در این شرایط نانوذرات نقره تشکیل و رزونانس پلاسمون سطحی نقره در طول موج ۴۲۳ نانومتر آشکار می‌گردد [۳۰].

علاوه بر این، نانوذرات نقره می‌تواند در نقش تله الکترونی و محل‌های فعال واکنش عمل کند. این عوامل باعث یک رویکرد جدید برای آن به عنوان فتوکاتالیزور کارآمد نور مرئی در نظر گرفته شود. بدین ترتیب با الحاق و تثبیت نانوذرات نقره بر سطح یک نیمه رسانای قطبی مناسب به عنوان فتوکاتالیزور کارآمد عمل کند [۳۱ و ۳۲].

معمولاً از مواد پایه برای پشتیبانی نانوذرات فلزات نجیب به منظور پراکندگی یا تثبیت این گونه‌های فعال بالا، استفاده می‌شود. علاوه بر مواد پایه اکسیدی که به طور گسترده استفاده می‌شود [۳۳ و ۳۴]، گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته، هم برای کارایی بالاتر در عملکرد پلاسمونیک فلزات نجیب بکار می‌رود. زیرا ثابت دی الکترونیک کوچکتری نسبت به اکسیدها دارد [۳۵]. به طور معمول، گرافن اکسید به عنوان ماده اولیه و پشتیبان استفاده می‌شود. زیرا گروه‌های عاملی موجود در سطح گرافن اکسید این اجازه را می‌دهند که مولکول‌ها در فضای بین لایه‌ای آن قرار بگیرند. این گروه‌های عاملی می‌توانند به عنوان مراکز هسته‌زایی برای رشد نانوذرات عمل کنند. با در نظر گرفتن ویژگی‌های متمایز و عالی گرافن اکسید و نانوذرات نقره و ترکیب آنها با یکدیگر ممکن است منجر به عملکرد بهتری شود [۳۶-۳۹].

روش‌های مختلفی برای تهیه کامپوزیتی از نانوذرات نقره با گرافن اکسید و نیز گرافن اکسید کاهش یافته به منظور بهبود فعالیت کاتالیزوری و فتوکاتالیزوری جهت حذف و یا تخریب آلاینده‌های آلی نظیر رنگ‌های صنعتی پیشنهاد شده است.

نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته-نقره (Ag-RGO) از طریق احیای سبز دو گونه GO و Ag(I) با استفاده از عصاره میوه زیتون به عنوان یک عامل کاهنده تهیه شد. نانوکامپوزیت Ag-RGO عملکرد کاتالیزوری عالی نسبت به احیای کامل ۴-نیتروفنل به وسیله  $\text{NaBH}_4$  در شرایط محیطی داشت. با توجه به قابلیت کاتالیزوری عالی، پایداری شیمیایی و مسیر سنتز سازگار با محیط، نانوکامپوزیت Ag-RGO پتانسیل بالایی دارد که به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن در تبدیل آلاینده‌های آلی مضر به ترکیبات کم مضر یا بی ضرر بکار رود [۴۰]. نانوذرات نقره که بر روی گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) پشتیبانی

شده، از طریق یک رویکرد آسان، مقرون به صرفه و سبز بر اساس روش هیدروترمال ساخته شد. نانوکامپوزیت Ag-RGO راندمان تخریب بالایی برای رنگ متیلن آبی (MB)، بخاطر جدایی بار الکترون و حفره توسط RGO نشان داد و همچنین به عنوان جاذب خوبی برای رنگ MB عمل کرد [۴۱].

در این پژوهش، نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته-نقره (Ag-RGO) به روش سبز، از واکنش مخلوط نقره نیترات و گرافن اکسید با استفاده از عصاره میوه عناب در نقش کاهنده زیستی در شرایط عادی تهیه شد و فعالیت فتوکاتالیزوری آن، در تخریب رنگ رودآمین بی (Rh B) هم بررسی شد. عوامل موثر در فرآیند فتوکاتالیزوری نظیر غلظت محلول رودآمین بی، مقدار نانوکامپوزیت Ag-RGO و pH محلول و نیز سنتتیک فرآیند مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱ مواد شیمیایی و دستگاهها

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش مانند نقره نیترات، پتاسیم پرمنگنات، سدیم نیتريت، پتاسیم نیترات، سدیم دودسیل سولفات (SDS)، سدیم هیدروکسید، گرافیت، سولفوریک اسید، هیدروکلریک اسید و رودآمین بی از نمایندگان شرکت-های مرک و آلدريج در ایران خریداری و بدون خالص سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

طیف‌های الکترونی نمونه‌ها توسط دستگاه طیف سنج مرئی-ماوراء بنفش شیمادزو مدل Unico S-2150 UV و طیف‌های مادون قرمز نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز مدل WQF-510A FT-IR از شرکت Rayleigh ساخت کشور چین، ثبت شدند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودری توسط دستگاه D8-Bruker با لامپ مس ثبت شد. جهت بررسی اندازه و مورفولوژی سطوح ذرات، از میکروسکوپ الکترونی روبشی محصول شرکت Zeiss آلمان استفاده شد. همچنین طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس به منظور بررسی خصوصیات شیمیایی نمونه‌ها و تعیین درصد عناصر آن، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی به کار گرفته شد. طیف‌های رامان نمونه‌ها توسط دستگاه طیف سنج رامان مدل Raman-532-Ci محصول شرکت Avantes با طول موج ۵۳۲ نانومتر ثبت شد. اندازه گیری pH محلول‌ها با استفاده از pH متر ساخت شرکت Metrohm مدل ۷۴۴ انجام گرفت. به منظور جدا کردن ذرات سوسپانسیونی موجود در محلول، از سانتریفیوژ شرکت Hastaran Teb استفاده شد. جهت گرم کردن و هم‌زدن محلول، از همزن مغناطیسی شرکت هیدولف مدل MR Hei-Standard ساخت کشور آلمان استفاده شد. حمام بن ماری مورد استفاده از شرکت شیماز بود. به منظور خشک کردن نانوذرات از آون مدل BM 55 E و آون خلاء ساخت شرکت فن‌آزما گستر و برای اندازه گیری مواد از ترازو Sartorius مدل A200s استفاده شدند.

**۲-۲ روش‌های تهیه عصاره و نانوکامپوزیت‌ها****۲-۲-۱ تهیه عصاره عناب**

عصاره عناب به روش دم کردن تهیه شد. به این صورت که میوه عناب، با آب مقطر شسته و هسته‌های آن جدا و در سایه و دور از نور خورشید خشک شد. سپس میوه عناب خشک با استفاده از دستگاه خردکن پودر شد.  $100/0$  میلی لیتر آب مقطر به  $10/00$  گرم از پودر عناب، اضافه شد و مخلوط به مدت یک ساعت در حمام آب گرم در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شد. تفاله‌های عناب با کاغذ واتمن شماره ۱ صاف شد. محلول زیر صافی سانتریفیوژ شد و مایع آن به عنوان عصاره تا زمان انجام آزمایشات در یخچال نگهداری شد [۴۲].

**۲-۲-۲ تهیه نانوذرات نقره**

$0/50$  گرم سدیم دودسیل سولفات (SDS) به  $20/0$  میلی لیتر از عصاره عناب اضافه و با همزدن حل شد.  $25/0$  میلی لیتر محلول نقره نیترات  $0/02$  مولار به محلول عصاره و SDS، اضافه شد. سپس pH محلول با افزودن مقدار معینی از سود  $0/1$  مولار در  $\text{pH}=9.0$  تنظیم شد. مخلوط حاصل در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  در یک حمام آب گرم طی ۶ ساعت حرارت داده شد. رسوبات به دست آمده با سانتریفیوژ جدا و چهار مرتبه با آب مقطر ( $5/0$  میلی لیتر) شسته و مجدداً سانتریفیوژ شدند. سرانجام رسوبات طی ۱۲ ساعت در یک آون در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  خشک شدند [۴۳].

**۲-۲-۳ تهیه گرافن اکسید**

$1/00$  گرم گرافیت و  $0/50$  گرم سدیم نیتريت به  $25/0$  میلی لیتر محلول سولفوریک اسید  $6/0$  مولار افزوده و به مدت یک ساعت همزده شد. بشر مخلوط فوق در یک حمام یخ قرار داده شد و به آن  $3/00$  گرم پتاسیم پرمنگنات اضافه شد. سپس، مخلوط حاصل طی ۱۲ ساعت در یک حمام آب در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  همزده شد. برای رقیق شدن محلول،  $50/0$  میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه و متعاقب آن،  $5/0$  میلی لیتر هیدروژن پراکسید  $30\%$  به محلول افزوده و همزده شد. بعد از گذشت ۳۰ دقیقه از زمان واکنش، مخلوط حاصل صاف و رسوب قهوه ای تیره طی ۱۲ ساعت در یک آون خلاء با دمای  $50^{\circ}\text{C}$  خشک شد [۴۴].

**۲-۲-۴ تهیه گرافن اکسید کاهش یافته**

$0/10$  گرم گرافن اکسید به  $50/0$  میلی لیتر آب مقطر اضافه و طی ۳۰ دقیقه بوسیله همزن مغناطیسی همزده تا کاملاً پخش شد.  $0/50$  گرم SDS در  $10/0$  میلی لیتر آب مقطر حل و به همراه  $20/0$  میلی لیتر عصاره عناب به سوسپانسیون گرافن اکسید افزوده شد. سپس مخلوط حاصل، به مدت ۶ ساعت در یک حمام آب گرم در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شد. در پایان محلول سوسپانسیونی سانتریفیوژ و رسوب سیاه‌رنگ به دست آمده، چهار مرتبه با آب مقطر شسته ( $5/0$  میلی لیتر) و مجدداً سانتریفیوژ شد. رسوب در یک آون خلاء با دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت خشک شد [۴۵].

**۲-۲-۵ تهیه نانوکامپوزیت نقره-گرافن اکسید کاهش یافته**

۰/۱۰ گرم گرافن اکسید به ۵۰/۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه و طی ۳۰ دقیقه بوسیله همزن مغناطیسی همزده تا کاملاً پخش شد. ۲۵/۰ میلی لیتر محلول نقره نیترات ۰/۰۲ مولار به آن افزوده و همزده شد. همچنین ۰/۵۰ گرم SDS در ۱۰/۰ میلی لیتر آب حل و به همراه ۲۰/۰ میلی لیتر عصاره عناب به مخلوط قبلی اضافه شد. سرانجام pH محلول با افزودن مقدار معینی از سود ۰/۱ مولار در pH=9.0 تنظیم شد. سپس مخلوط حاصل، به مدت ۶ ساعت در یک حمام آب گرم در دمای ۷۰ °C حرارت داده شد. در پایان محلول سوسپانسیونی سانتریفیوژ و رسوبات به دست آمده، چهار مرتبه با آب مقطر (۵/۰ میلی لیتر) شسته و مجدداً سانتریفیوژ شد. رسوب سیاه رنگ در یک آون خلاء با دمای ۵۰ °C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد [۴۶].

**۲-۳-۳ تخریب فتوکاتالیزوری رودآمین بی**

ابتدا ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول های رودآمین بی با غلظت های ۱، ۴، ۷ و ۱۰ ppm تهیه و به هر کدام از آنها، مقادیر معینی از فتوکاتالیزورها (Ag، RGO و Ag-RGO) اضافه شد. هر یک از این محلول های سوسپانسیونی طی زمان های معلوم، همزده و همزمان تحت تابش نور مرئی قرار گرفت [۴۷].

مثلاً ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول های رودآمین بی ۱ ppm تهیه و به هر یک از آنها، ۰/۰۲۰ گرم از نانوذرات Ag، Ag-RGO و RGO جداگانه افزوده و طی ۶۰ دقیقه همزده و همزمان تحت تابش نور مرئی قرار گرفت. در زمان های معینی از تابش نوری، ۲ میلی لیتر از محلول واکنش برداشته و بعد از سانتریفیوژ محلول به درون سل کوارتز منتقل و طیف جذبی محلول در گستره طول موج ۳۵۰ الی ۷۵۰ نانومتر با استفاده از یک دستگاه طیف سنج UV-Vis ثبت شد. از آن جایی که ماکزیمم جذب محلول رودآمین بی در طول موج ۵۴۲ نانومتر مشاهده می شود؛ لذا با مشاهده کاهش جذب محلول رنگی در این طول موج به عنوان مقیاسی از کاهش غلظت رنگ رودآمین بی و در نتیجه میزان تخریب این رنگ محاسبه شد.

آزمایش فوق برای ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول های رودآمین بی با غلظت های ۱، ۴، ۷ و ۱۰ ppm هم تکرار شد.

**۲-۳-۱ تاثیر غلظت رودآمین بی در فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری**

برای تعیین غلظت بهینه رودآمین بی در فرآیند فتوکاتالیزوری، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول هایی با غلظت ۱، ۴، ۷ و ۱۰ ppm از آن تهیه و با افزودن ۰/۰۲۰ گرم از نانوکامپوزیت Ag-RGO به آنها، زمان بی رنگ شدن کامل محلول های رنگی تحت تابش نور مرئی اندازه گیری شد و نیز تغییرات جذبی محلول ها در طول موج ۵۴۲ نانومتر و با ثبت طیف الکترونی آنها در زمان های تابش نوری در گستره طول موج ۳۵۰ الی ۷۵۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت.

**۲-۳-۲ تاثیر مقدار نانوکامپوزیت نقره-گرافن اکسید کاهش یافته**

فرآیند تخریب رنگی ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رودآمین بی با غلظت ۱ ppm، بوسیله مقادیر متفاوتی از نانوکامپوزیت Ag-RGO (۰/۰۱۰، ۰/۰۲۰ و ۰/۰۳۰ گرم) در زمان های معینی تحت تابش نور مرئی تا زایل شدن رنگ، قرار گرفت. با اندازه گیری مقدار

جذب محلول ها در طول موج ۵۴۲ نانومتر در زمان های معین و نیز ثبت طیف الکترونی محلول ها در گستره طول موج ۳۵۰ الی ۷۵۰ نانومتر در طی زمان های تابش نوری بررسی شد.

### ۲-۳-۳ تاثیر pH محلول رودآمین بی در فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری

جهت تاثیر pH در فرآیند تخریب رنگ، به ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رودآمین بی ۱ ppm، مقدار مشخصی از اسید کلریدریک ۰/۱۰ مولار و یا سدیم هیدروکسید ۰/۰۱ مولار، افزوده و pH محلول در گستره ۳/۰ تا ۱۰/۰ تنظیم شد. سپس ۰/۰۲۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-RGO به آن اضافه و طی ۶۰ دقیقه همزده و همزمان تحت تابش نور مرئی قرار گرفت. با اندازه گیری مقدار جذب محلول ها در طول موج ۵۴۲ نانومتر در زمان های معین و نیز ثبت طیف الکترونی محلول ها در گستره طول موج ۳۵۰ الی ۷۵۰ نانومتر در طی زمان های تابش نوری بررسی شد.

### ۲-۴ سینتیک فرآیند تخریب فتوکاتالیزوی

جهت بررسی سینتیک فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رودآمین بی ۱ ppm در حضور ۰/۰۲۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-RGO تحت تابش نور مرئی، قرار گرفت. تغییرات جذب محلول رودآمین بی در طول موج ۵۴۲ نانومتر در هر ۵ دقیقه تا زمان ۴۵ دقیقه تابش نور مرئی ثبت شد. با توجه به جذب محلول در زمان های مختلف، میزان درصد تخریب و محاسبات مربوطه، سینتیک مرتبه اول و دوم برای فرآیند فتوکاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفت. همچنین سینتیک فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری با توجه به تاثیرات غلظت محلول رنگ رودآمین بی و مقدار نانوکامپوزیت Ag-RGO هم مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳-۳ بحث و نتیجه گیری

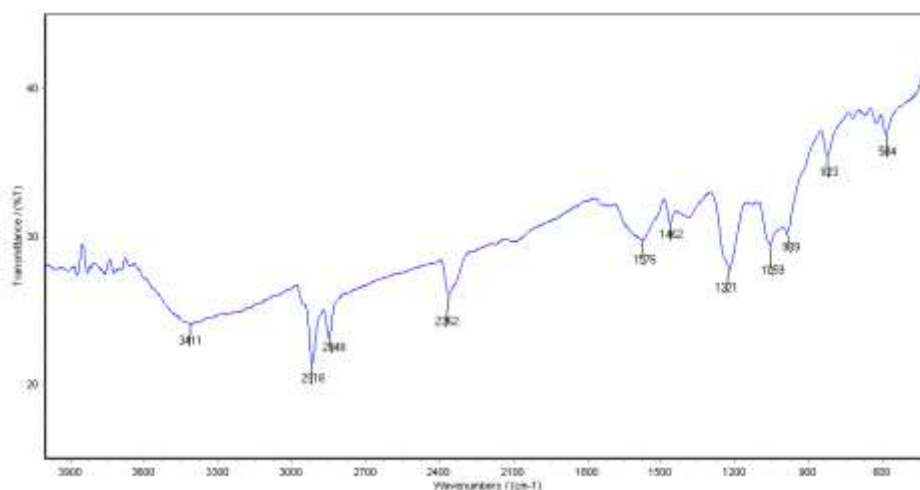
از واکنش مخلوط گرافن اکسید (GO) و نقره نیترات ( $AgNO_3$ ) در محیط قلیایی ( $pH = 9.0$ ) توسط مولکولهای زیستی موجود در عصاره عنب نخل پلی فنل ها، فلاونوئیدها، آلکالوئیدها، ترپنوئیدها و اسیدهای ملایم در نقش احیاءکننده طبیعی، نانوصفحات گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) و نانوذرات نقره (Ag) به دست می آیند. گروه های عاملی موجود در سطح گرافن اکسید این اجازه را می دهند که نانوذرات نقره در فضای بین لایه های آن قرار بگیرند. این گروه های عاملی می توانند به عنوان مرکز هسته زایی برای رشد نانوذرات نقره عمل کنند. نانوذرات نقره بر سطح نانوصفحات گرافن اکسید کاهش یافته قرار گرفته و نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته-نقره (Ag-RGO) ایجاد می شود.

### ۳-۱ شناسایی نانوکامپوزیت نقره-گرافن اکسید کاهش یافته

طیف FT-IR نانوکامپوزیت Ag-RGO در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک پهن ظاهر شده در ناحیه  $3411\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس ارتعاش کششی پیوند O-H در گروه های کربوکسیلی و فنولی است [۴۸ و ۴۹]. نوارهای مشاهده شده در نواحی



۲۹۱۸ و  $2848 \text{ cm}^{-1}$  را می توان به فرکانسهای کششی  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  نسبت داد [۵۰]. نوار در ناحیه  $2362 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به یون کربنات است [۵۱]. دو نوار در نواحی  $1576$  و  $1462 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی ضدمتقارن و متقارن  $\text{C}=\text{O}$  گروه کربوکسیلات در گرافن اکسید کاهش یافته است [۵۱]. همچنین نوار در ناحیه  $1576 \text{ cm}^{-1}$  را می توان به ارتعاش کششی پیوند دوگانه  $\text{C}=\text{C}$  صفحات گرافنی با هیبرید  $\text{sp}^2$  در گرافن اکسید کاهش یافته نسبت داد [۵۱-۵۳]. نوار در  $1221 \text{ cm}^{-1}$  را می توان به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C}-\text{OH}$  فنولی در پلی فنولهای موجود در عصاره پوشیده بر سطح نانوکامپوزیت نسبت داد [۴۹]. نوار در  $1059 \text{ cm}^{-1}$  را می توان به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C}-\text{O}$  اپوکسی در گرافن اکسید نسبت داد [۴۹ و ۵۴-۵۶]. این پیکهای ظاهر شده مربوط به ترکیبات آلی مخصوصا ترکیبات پلی فنولها و فلاونوئیدها موجود در عصاره عناب که مسئول احیاء یون  $\text{Ag}^+$  به نانوذرات  $\text{Ag}$  و نیز حضور گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) به واسطه احیاء گرافن اکسید (GO) توسط عصاره عناب در نمونه است.



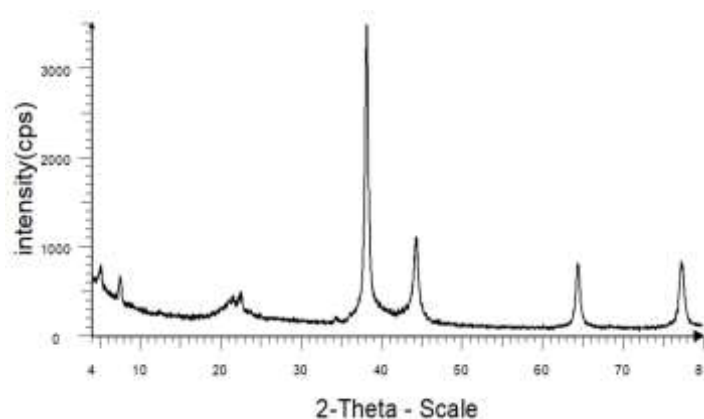
شکل ۱ طیف FT-IR نانوکامپوزیت Ag-RGO.

جهت تأیید نانوکامپوزیت Ag-RGO تولیدی به روش سبز با استفاده از عصاره عناب، ساختار و اندازه ذرات، الگوی پراش XRD نمونه سنتزی ثبت و در شکل ۲ نشان داده شده است. چهار نوار در زوایای  $38/1^\circ$ ،  $44/3^\circ$ ،  $64/4^\circ$ ،  $77/4^\circ$  مشاهده شده که به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) بوده و با کارت استاندارد JCPDS-04-0783 مطابقت داشته و مربوط به ساختار مکعبی نقره است [۵۱]. نوار ظاهر شده در زاویه  $22/5^\circ$  مربوط به نانوصفات RGO است که با صفحه بلوری (۰۰۲) مطابقت دارد [۵۰ و ۵۷].

اندازه متوسط بلورکهای نقره در نانوکامپوزیت Ag-RGO با استفاده از معادله دبای-شرر (معادله ۱) برابر  $54 \text{ nm}$  محاسبه گردید:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{معادله ۱}$$

در این رابطه،  $K$  مقدار ثابت برابر با  $0/۸۹$ ،  $\lambda$  طول موج تابش و برابر با  $۱/۵۴ \text{ \AA}$ ،  $\beta$  پهنای نصف شدت بیشینه پیک برحسب رادیان که برای نانوذرات سنتزی با استفاده از عصاره عناب، برابر با  $0/۴۸۴^\circ$  و  $\theta$  زاویه تابش براگ است [۵۸].



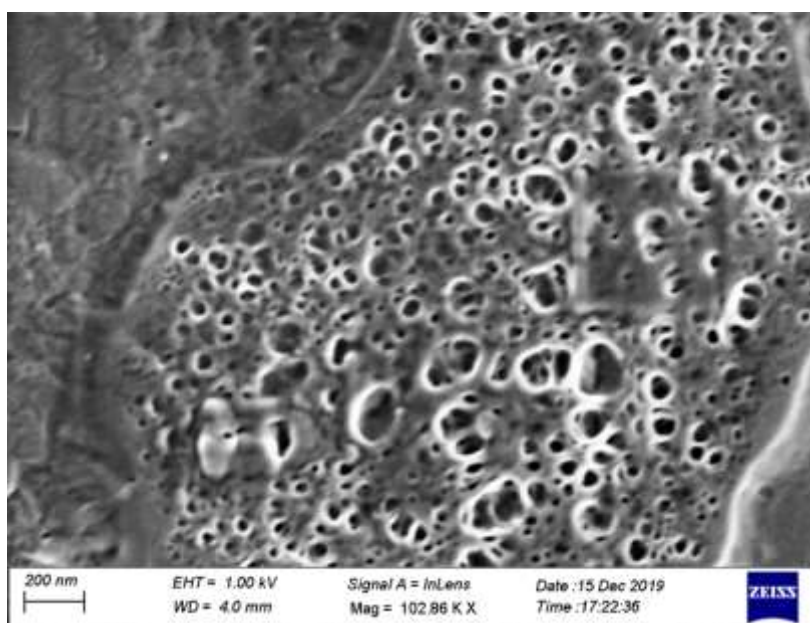
شکل ۲ الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت Ag-RGO.

فاصله صفحات در گرافن اکسید اولیه بر اساس معادله براگ برابر  $۱/۳۲ \text{ \AA}$  تخمین زده شد. در حالی که فاصله صفحات در این نانوکامپوزیت گرافن اکسید تزئین شده با نقره برابر  $۳/۹۴ \text{ \AA}$  محاسبه شد. ملاحظه می شود با الحاق نانوذرات نقره بر بستر گرافن اکسید فاصله بین صفحات افزایش یافته است. این تغییر فاصله صفحات باعث پراکندگی بهتر نانوکامپوزیت Ag-RGO در حلال آب می گردد.

به منظور بررسی مورفولوژی و نیز اندازه تقریبی ذرات، تصویر FE-SEM گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) و نانوکامپوزیت Ag-RGO، ثبت و به ترتیب در شکل های ۳ و ۴ نشان داده شده است. در شکل ۳ صفحات گرافن اکسید مشاهده می شود که در برخی محل های آن هم حفره وجود دارد. مقایسه شکل ۴ نسبت به شکل ۳ نشان می دهد که ذرات نقره تقریباً به صورت کروی و غیر یکنواخت در مقیاس نانو بر روی صفحات گرافن اکسید قرار گرفتند. اندازه متوسط ذرات برابر با  $۶۲$  نانومتر است.

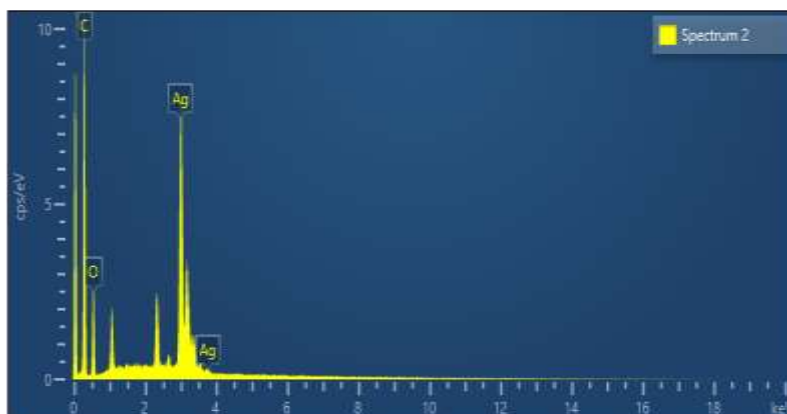


شکل ۳ تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت Ag-RGO.



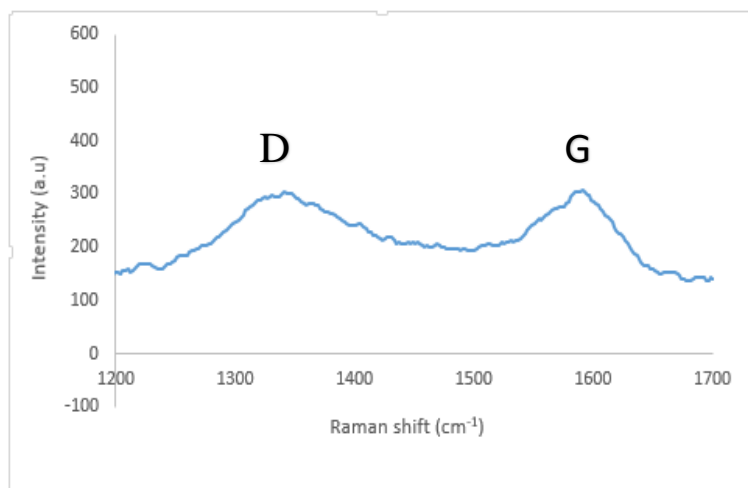
شکل ۴ تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت Ag-RGO.

طیف EDS نانوکامپوزیت Ag-RGO در شکل ۵ نشان داده شده است. این طیف نشان می‌دهد که نمونه سنتزی، دارای عناصر کربن، اکسیژن و نقره است. درصد وزنی عناصر کربن، اکسیژن و نقره به ترتیب برابر با ۳۴/۶۲، ۲۸/۹۵ و ۳۶/۴۳ می‌باشد. عناصر کربن و اکسیژن مربوط به گرافن اکسید کاهش یافته، ترکیبات پلی فنول‌ها و فلاونوئیدهای موجود در عصاره و حضور نقره نشان دهنده قرار گرفتن آن بر صفحات گرافن اکسید می‌باشد.

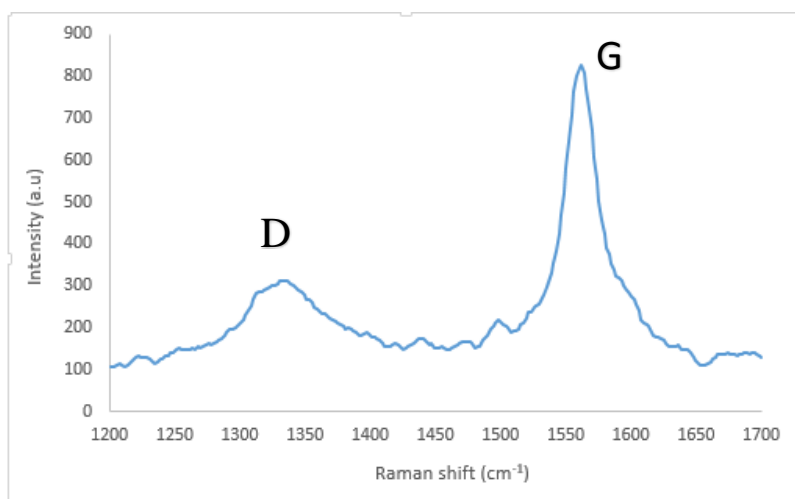


شکل ۵ طیف EDS نانوکامپوزیت Ag-RGO.

طیف‌های رامان نانوصفحات GO و نانوکامپوزیت Ag-RGO به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. در طیف رامان GO دو پیک در ۱۳۴۱ و  $1590\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است که به ترتیب به نوارهای D و G نسبت داده می‌شود. نوارهای D و G به ترتیب مربوط به فرکانسهای ارتعاشی پیوند کربن-کربن با هیبریدهای  $sp^3$  و  $sp^2$  در صفحات گرافن هستند [۵۰] و نوارهای D و G مربوط به نانوکامپوزیت Ag-RGO در ۱۳۳۴ و  $1561\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. موقعیت نوارهای D و G در نانوکامپوزیت Ag-RGO نسبت به GO، در فرکانس پایین‌تر ظاهر شده اند که می‌توان به اندرکنش سیستم‌های  $\pi-\pi$  حلقه آروماتیک در گرافن اکسید کاهش یافته با ترکیبات آروماتیک موجود در عصاره تثبیت شده بر سطح آنها نسبت داد [۶۰]. از طرفی در تبدیل GO به RGO گروه‌های عاملی اکسیژنی مانند هیدروکسیل، اپوکسی و کربوکسی که به کربن هیبرید  $sp^3$  متصل هستند کمتر می‌شود و در مقابل مقدار کربن غیر اشباع با خصلت دوگانه حاوی هیبرید  $sp^2$  افزایش می‌یابد. به این ترتیب شدت نوار D کاهش یافته و در مقابل شدت نوار G افزایش می‌یابد. به این خاطر شدت نسبی  $I_D/I_G$  در نانوکامپوزیت Ag-RGO حاوی گرافن اکسید کاهش یافته برابر  $0.38/1$  کوچکتر از شدت نسبی  $I_D/I_G$  در GO تقریباً برابر یک ( $0.98/1$ ) است. بنابراین شدت نسبی  $I_D/I_G$  در Ag-RGO کوچکتر از GO است. کاهش شدت نسبی  $I_D/I_G$  در نانوکامپوزیت Ag-RGO نسبت به GO نشان دهنده وجود گرافن اکسید کاهش یافته در نمونه است [۴۹].



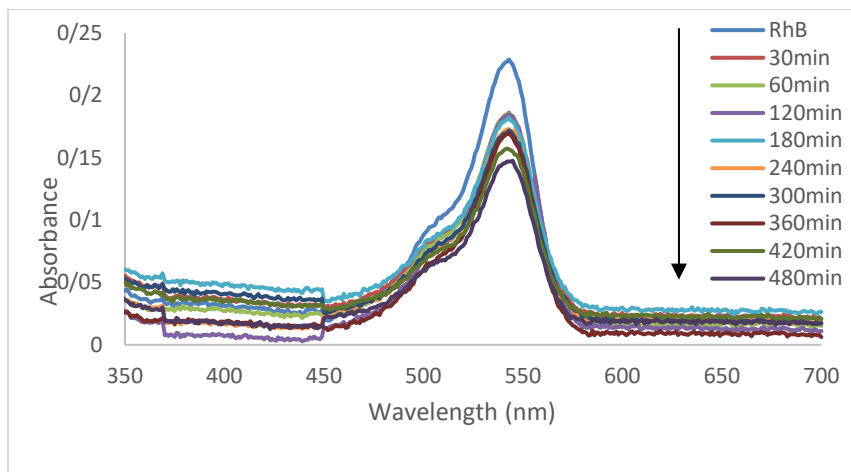
شکل ۶ طیف رامان نانوذرات GO.



شکل ۷ طیف رامان نانوکامپوزیت Ag-RGO.

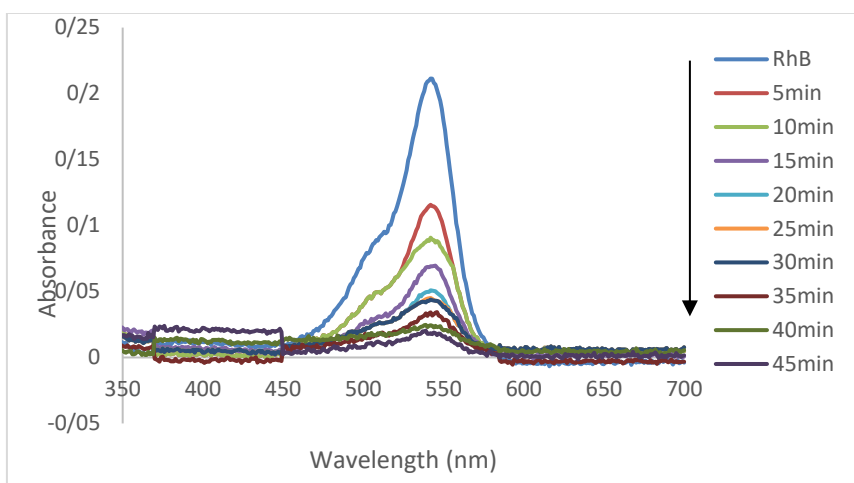
### ۳-۲ تخریب فتوکاتالیزوری رودآمین بی

۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رودآمین بی ۱ ppm که رنگ صورتی دارد، در تاریکی قرار گرفت که تغییر رنگی مشاهده نشد. تخریب فتوکاتالیزوری ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رودآمین بی ۱ ppm در حضور ۰/۰۲۰ گرم از فتوکاتالیزورها (نانوذرات Ag و نانوکامپوزیت Ag-RGO) تحت تابش نور مرئی انجام شد. طیف الکترونی محلول رودآمین بی، یک جذب ماکزیمم در طول موج ۵۴۲ نانومتر نشان داد. نمودار تغییرات جذبی محلول رودآمین بی در گستره ۳۵۰ تا ۷۰۰ نانومتر در حضور نانوذرات Ag بعد از گذشت ۸ ساعت تحت تابش نور مرئی در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج نشان داد در حضور نانوذرات Ag، تغییر رنگ و نیز کاهش جذب کمی رخ داد. یعنی تخریب کمی برای رودآمین بی در حضور نانوذرات Ag تحت تابش نور مرئی انجام گرفت.



شکل ۸: طیف جذبی ۱۰۰/۰ mL محلول رودآمین بی ۱ ppm در حضور ۰/۰۲۰ g نانوذرات Ag در زمان‌های مختلف تابش نوری از ۳۰ تا ۴۸۰ دقیقه.

این محلول در حضور ۰/۰۲۰ گرم از نانوکامپوزیت Ag-RGO بعد از گذشت ۴۵ دقیقه تحت تابش نور مرئی تقریباً به طور کامل بی‌رنگ شد. نمودار تغییرات جذبی محلول رودآمین بی در حضور ۰/۰۲۰ گرم از نانوکامپوزیت Ag-RGO در گستره ۳۵۰ تا ۷۰۰ نانومتر در زمان‌های مختلف تابش نوری در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹: طیف جذبی ۱۰۰/۰ mL محلول رودآمین بی ۱ ppm در حضور ۰/۰۲۰ g نانوکامپوزیت Ag-RGO در زمان‌های مختلف تابش نوری از ۵ تا ۴۵ دقیقه.

درصد تخریب رودآمین بی در حضور نانوذرات Ag و نانوکامپوزیت Ag-RGO به ترتیب ۱۸/۱۸ و ۹۱/۳۴ بدست آمد. درصد تخریب رودآمین بی طبق معادله ۲ محاسبه شد:

$$\%R = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad \text{معادله ۲}$$

در این رابطه R درصد تخریب رودآمین بی،  $A_0$  جذب اولیه و A جذب محلول رودآمین بی در زمان t است.

در نانو صفحات RGO تعداد گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن کاهش یافته است و آن می‌تواند به نقره که بر روی صفحات آن قرار گرفته، در انتقال الکترونی کمک کند. پراکندگی مناسب Ag بر روی ورقه‌های RGO منجر به افزایش جذب نانوکامپوزیت

Ag-RGO می‌شود [۶۱]. مقدار فراوانی از الکترون‌های تولید شده به واسطه رزونانس پلاسمون سطحی نقره تحت تابش نور مرئی همراه با انتقال آسان بار بین Ag و RGO، نانوکامپوزیت را به یک فتوکاتالیزور کارآمد تبدیل می‌کند. فلزات نجیب مانند نقره، طلا، مس در فرم نانو به عنوان کاتالیزور پلاسمونیک عمل می‌کنند، زیرا به دلیل رزونانس پلاسمون سطحی، قویاً نور مرئی را جذب می‌کنند [۶۲]. در طول این فرآیند فتوکاتالیزوری، تشکیل سوپر اکسیدها و هیدروکسیل‌ها به کمک فوتون‌های ناشی از الکترون‌های برانگیخته رزونانس پلاسمای سطحی نقره تسهیل می‌شوند [۶۳ و ۶۴]. بهبود فعالیت نوری نانوکامپوزیت Ag-RGO را می‌توان به اثر هم‌افزایی یکپارچه ظرفیت جذب، طول عمر طولانی جفت‌های الکترون-حفره و هیبریداسیون سطحی مؤثر بین نانوذرات RGO و Ag نسبت داد [۶۵]. این مطالعه همچنین نشان می‌دهد که صفحات گرافن به عنوان کانال‌های رسانای الکترونی برای جداسازی مؤثر حامل‌های بار از نانوذرات نقره عمل می‌کنند.

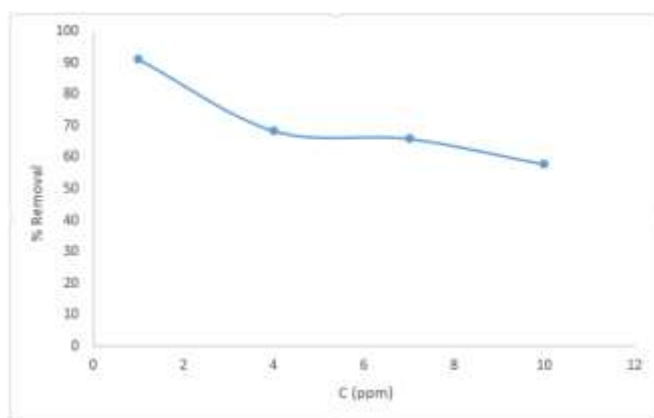
### ۳-۲-۱ تاثیر غلظت رودآمین بی در فرآیند فتوکاتالیزوری

جهت تاثیر غلظت رودآمین بی در فرآیند فتوکاتالیزوری به وسیله نانوکامپوزیت Ag-RGO، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رودآمین بی با غلظت‌های ۴، ۷ و ۱۰ ppm تهیه و زمان تخریب کامل این رنگ در حضور ۰/۰۲۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-RGO و تحت تابش نور مرئی، در این غلظت‌ها بررسی شد. تغییرات جذبی محلول رودآمین بی در غلظت‌های ۴، ۷ و ۱۰ ppm بر حسب زمان‌های متفاوت تابش نوری اندازه گیری شد.

در حضور ۰/۰۲۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-RGO، محلول رودآمین بی با غلظت ۴ ppm بعد از گذشت ۴ ساعت و ۳۰ دقیقه تابش نوری تقریباً به طور کامل بی رنگ و درصد تخریب آن به ۹۰/۳۲ می‌رسد. در حالی که محلول رودآمین بی با غلظت ۷ ppm بعد از گذشت ۸ ساعت تابش نوری تقریباً بی رنگ و مقدار تخریب آن به ۸۳/۷۸ درصد می‌رسد. همچنین محلول رودآمین بی با غلظت ۱۰ ppm بعد از گذشت ۸ ساعت تابش نوری تقریباً بی رنگ و فقط ۸۱/۹۳ درصد آن تخریب می‌شود.

همچنین برای تعیین غلظت بهینه محلول رودآمین بی در فرآیند فتوکاتالیزوری به وسیله نانوکامپوزیت Ag-RGO، درصد تخریب آن طی ۴۵ دقیقه از تابش نوری بررسی شد و نمودار درصد تخریب رنگ بر حسب غلظت محلول رودآمین بی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نتایج نشان داد در حضور مقادیر یکسانی از نانوکامپوزیت Ag-RGO (۰/۰۲۰ گرم)، با افزایش غلظت رنگ رودآمین بی، زمان تابش بیشتری برای تخریب کامل آن نیاز است. با افزایش غلظت اولیه رنگ، میزان سطح فعال برای تخریب رنگ ثابت مانده، اما تعداد مول‌های آلاینده در محیط واکنش افزایش می‌یابد که این امر، باعث کاهش راندمان تخریب رنگ می‌گردد [۶۶ و ۶۷]. افزایش در غلظت رنگ، طول مسیر برخورد فوتون‌های نوری به محلول رنگی را بیشتر می‌کند. از طرفی در غلظت‌های زیاد رنگ، ممکن است مولکول‌های رنگی بیشتر از فتوکاتالیزور نور مرئی جذب کنند و در نتیجه بازده فتوکاتالیزوری

را کاهش می‌دهند [۶۸]. همانطور که از نمودار شکل ۱۰ استخراج می‌شود، بیشترین بازده تخریب مربوط به غلظت ۱ ppm از رنگ رودآمین بی است.



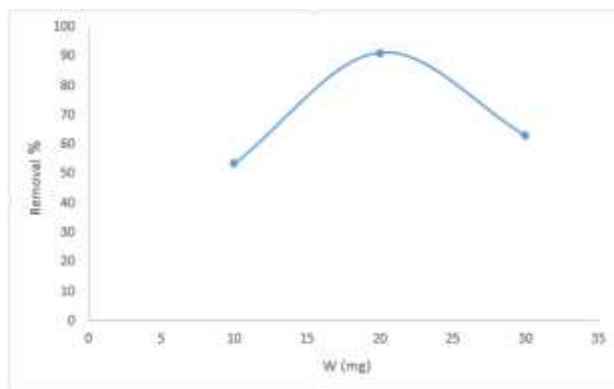
شکل ۱۰: نمودار درصد تخریب رنگ رودآمین بی وسیله ۰.۲۰/۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-RGO برحسب غلظت‌های مختلف رنگ در طی ۴۵ دقیقه تابش نوری.

### ۳-۲-۲ تاثیر مقدار نانوکامپوزیت Ag-RGO در فرآیند فتوکاتالیزوری

به منظور تاثیر مقدار نانوکامپوزیت Ag-RGO در تخریب رنگ رودآمین بی، مقادیر متفاوت ۰/۰۱۰، ۰/۰۲۰ و ۰/۰۳۰ گرم از نانوکامپوزیت Ag-RGO جداگانه به ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رودآمین بی ۱ ppm اضافه و زمان بی رنگ شدن کامل محلول رنگی تحت تابش نور مرئی بررسی شد. تغییرات جذبی محلول رودآمین بی بر حسب زمان‌های مختلف تابش نوری با مقادیر ۰/۰۱۰ و ۰/۰۳۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-RGO هم اندازه گیری شد.

در حضور ۰/۰۱۰ گرم از نانوکامپوزیت Ag-RGO، بعد از گذشت ۸۰ دقیقه تابش نور مرئی، محلول رنگ رودآمین بی تقریباً به طور کامل بی رنگ شد (۸۹/۶۹ درصد تخریب). اما در حضور ۰/۰۳۰ گرم از نانوکامپوزیت Ag-RGO، محلول رنگی طی ۸۰ دقیقه از تابش نوری بسیار کم‌رنگ شد (۷۲/۰۴ درصد تخریب). برای تعیین مقدار بهینه نانوکامپوزیت Ag-RGO در فرآیند فتوکاتالیزوری، نمودار درصد تخریب رنگ برحسب مقادیر نانوکامپوزیت Ag-RGO طی ۴۵ دقیقه تابش نوری در شکل ۱۱ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که مقدار بهینه نانوکامپوزیت Ag-RGO برای تخریب رنگ رودآمین بی برابر ۰/۰۲۰ گرم است.



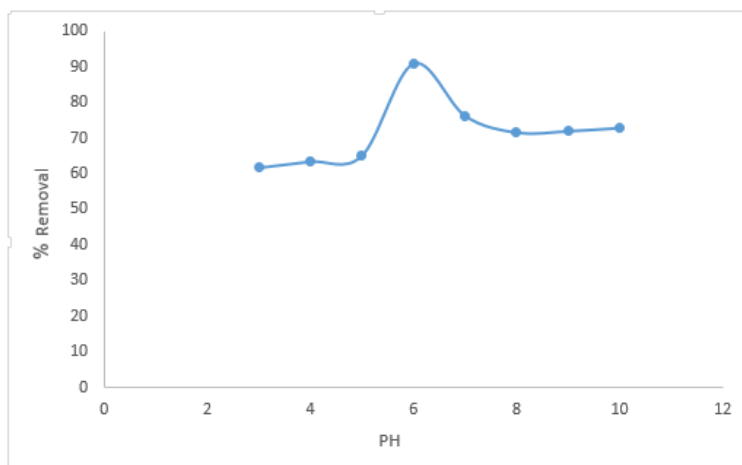


شکل ۱۱: نمودار درصد تخریب ۱۰۰/۰ mL محلول رنگ رودآمین بی در حضور مقادیر متفاوتی از نانوکامپوزیت Ag-RGO در مدت زمان ۴۵ دقیقه تابش نور مرئی.

نتایج نشان می‌دهد که فرآیند فتوکاتالیزوری با افزایش مقدار نانوکامپوزیت Ag-RGO، در زمان تابش نوری کمتری تخریب رنگ انجام می‌شود. افزایش مقدار نانوکامپوزیت، باعث افزایش تعداد مکان‌های فعال بر سطح فتوکاتالیزور در محلول می‌شود که آن هم سبب افزایش تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید می‌گردد. اما هنگامی که غلظت فتوکاتالیزور از حد بهینه بیشتر شود مانع از نفوذ نور در مخلوط سوسپانسیونی می‌شود و متعاقباً رادیکال هیدروکسیل که نقش اصلی در تخریب فتوکاتالیزوری را ایفا می‌کند، کاهش یافته و در نتیجه بازده تخریب رنگ نیز کاهش می‌یابد. همچنین افزایش غلظت فتوکاتالیزور بیشتر از مقدار بهینه، منجر به توده شدن ذرات در محلول سوسپانسیونی می‌شود. بنابراین بخشی از سطح فتوکاتالیزور برای جذب فوتون نوری غیر قابل دسترس و سرعت تخریب رنگ کاهش می‌یابد [۷۰].

### ۳-۲-۳ تاثیر pH در فرآیند فتوکاتالیزوری

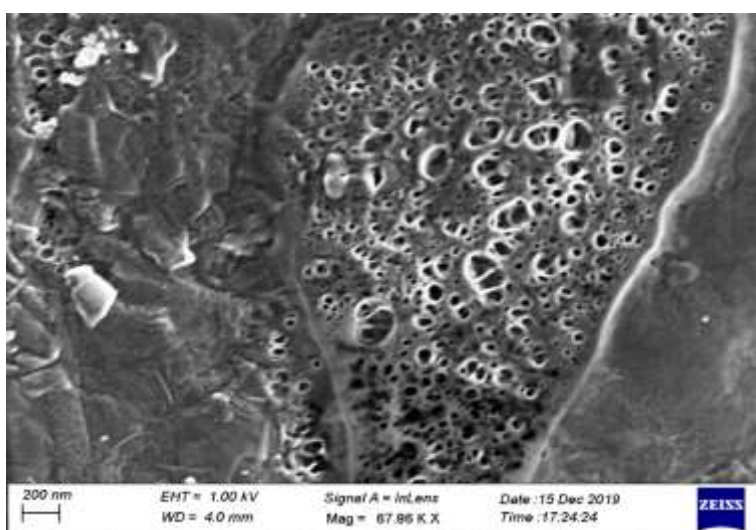
جهت تاثیر pH در فرآیند فتوکاتالیزوری، زمان بی رنگ شدن کامل ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رودآمین بی ۱ ppm در حضور ۰/۰۲۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-RGO و میزان درصد تخریب رنگ در pH های مختلف بررسی شد. در pH های کمتر از ۶/۰، رنگ محلول رودآمین بی بعد از گذشت تقریباً ۷۰ دقیقه تابش نوری بی رنگ شد. در pH برابر با ۶/۰، طی ۴۵ دقیقه تابش نوری رنگ محلول رودآمین بی تقریباً به طور کامل بی رنگ شد و در pH های بالاتر از ۶/۰، زمان تابش مورد نیاز برای بی رنگی محلول، تقریباً ۶۰ دقیقه بود. نمودار درصد تخریب محلول رودآمین بی در طی ۴۵ دقیقه از تابش نوری برحسب pH های مختلف در شکل ۱۲ نشان داده شده است. نتایج بیانگر این است که نانوکامپوزیت Ag-RGO در pH برابر با ۶/۰ بهترین عملکرد فتوکاتالیزوری برای تخریب رنگ رودآمین بی را انجام می‌دهد.



شکل ۱۲: نمودار تغییرات درصد تخریب ۱۰۰/۰ mL محلول رودآمین ۱ ppm در حضور ۰/۰۲۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-RGO بر حسب pH های مختلف در طی ۴۵ دقیقه تابش نور مرئی.

### ۳-۲-۴ بازیابی جاذب

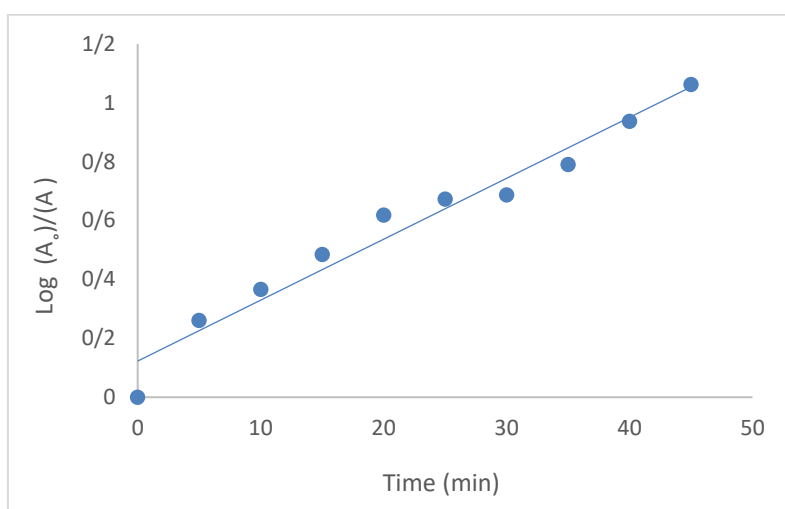
به منظور تعیین پایداری نانوکامپوزیت Ag-RGO در شرایط بهینه فرآیند فتوکاتالیزوری و حفظ فعالیت و تکرار پذیری آن، بازیابی فتوکاتالیزور Ag-RGO برای ۴ مرحله مورد بررسی قرار گرفت و هر بار پس از جدا کردن کاتالیزور از محیط واکنش و شست و شو با آب مقطر و خشک نمودن آن در یک آون  $55^{\circ}\text{C}$ ، تخریب رودآمین بی در حضور فتوکاتالیزور بازیابی شده تکرار شد. نتایج نشان داد در هر چرخه بازیابی حدود ۱/۵ درصد میزان تخریب ماده رنگی کاهش می یافت که آن را می توان به اشغال محل های فعال کاتالیزوری به وسیله محصولات آلی حاصل از فرآیند تخریب رنگ رودآمین بی نسبت داد که موجب افت کارایی آن می شود. تصاویر FE-SEM فتوکاتالیزور بازیابی شده از مرحله ۴ ثبت و در شکل ۱۳ نشان داده شده است. ملاحظه می شود که تغییر ساختار و مورفولوژی نسبت به فتوکاتالیزور اولیه (شکل ۴) مشاهده نمی شود و این نشان دهنده پایداری نانوکامپوزیت Ag-RGO در برابر تخریب رنگی رودآمین بی بوده است.



شکل ۱۳ تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت Ag-RGO بازیابی شده از مرحله چهارم فرآیند فتوکاتالیزوری در تخریب رودآمین بی.

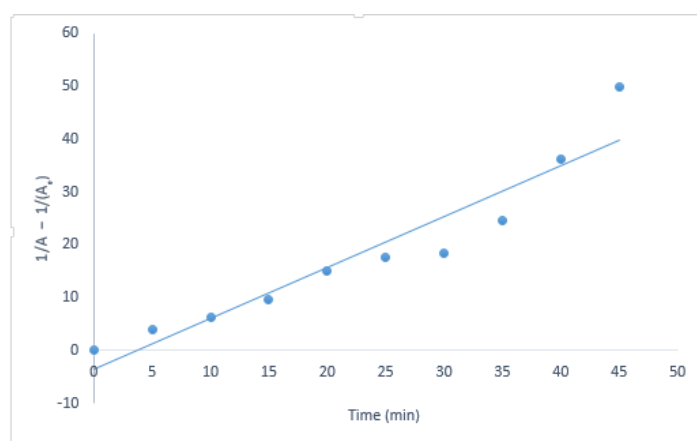
## ۳-۳ سینتیک فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری رودآمین بی به وسیله نانوکامپوزیت Ag-RGO

سینتیک فرآیند فتوکاتالیزوری با شرایط بهینه ۱۰۰٪ میلی لیتر محلول رودآمین بی ۱ ppm در حضور ۰/۰۲۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-RGO و pH برابر با ۶/۰ بررسی شد. نمودار تغییرات  $\text{Log} \frac{A_0}{A}$  برحسب زمان تابش نوری تا ۴۵ دقیقه در شکل ۱۴ ترسیم شده است.  $A$  مقدار جذب محلول رودآمین بی در حضور نانوکامپوزیت Ag-RGO در زمان تابش معین  $t$ ،  $A_0$  جذب اولیه محلول،  $K$  ثابت سرعت واکنش و  $t$  زمان تابش نور مرئی است.



شکل ۱۴: نمودار تغییرات  $\text{Log} \frac{A_0}{A}$  برحسب زمان تابش نوری تا ۴۵ دقیقه در شرایط بهینه.

از طرفی نمودار تغییرات  $\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0}$  برحسب زمان تابش نوری تا ۴۵ دقیقه در شکل ۱۵ ترسیم شده است.



شکل ۱۵: نمودار تغییرات  $\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0}$  برحسب زمان تابش نوری تا ۴۵ دقیقه در شرایط بهینه

ضریب همبستگی ( $R^2$ ) و ثابت سرعت ( $K$ ) مربوط به تخریب فتوکاتالیزوری رودآمین بی با غلظت ۱ ppm توسط ۰/۰۲۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-RGO برای دو مدل سرعت واکنش در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: پارامترهای سینتیکی فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری رودآمین بی در شرایط بهینه

سرعت واکنش	$R^2$	$K$
مرتبۀ اول	۰/۹۶	۰/۲۱۰
مرتبۀ دوم	۰/۸۹	۰/۹۶۴

از مقایسه داده‌های **جدول ۱** می‌توان دریافت کرد که سرعت واکنش تخریب فتوکاتالیزوری ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رودآمین بی ۱ ppm در حضور ۰/۰۲۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-RGO و  $\text{pH} = 6/0$  تطابق مناسب‌تری با سرعت واکنش مرتبۀ اول دارد. زیرا ضریب هم‌بستگی ۰/۹۶ مربوط به سینتیک مرتبۀ اول بهتر از ضریب هم‌بستگی ۰/۸۹ مربوط به سینتیک مرتبۀ دوم است. سینتیک مرتبۀ اول و دوم برای فرآیندهای تخریب فتوکاتالیزوری ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رودآمین بی نیز با غلظت‌های ۴، ۷ و ۱۰ ppm توسط ۰/۰۲۰ گرم از نانوکامپوزیت Ag-RGO و همچنین تخریب فتوکاتالیزوری رودآمین بی با غلظت ۱ ppm در حضور ۰/۰۱۰ و ۰/۰۳۰ گرم از نانوکامپوزیت Ag-RGO با  $\text{pH}$  برابر با ۶/۰ تحت تابش نور مرئی بررسی شد که نتایج آنها در **جدول ۲** آورده شده است.

جدول ۲ پارامترهای سینتیکی تخریب فتوکاتالیزوری ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رودآمین بی با غلظتهای متفاوت در حضور مقادیر معین نانوکامپوزیت Ag-RGO با زمان‌های تابش نوری متفاوت

غلظت محلول رودآمین بی / ppm	نانوکامپوزیت Ag-RGO / g	زمان تابش نوری / دقیقه	ثابت سرعت مرتبۀ اول	ضریب هم‌بستگی سرعت مرتبۀ اول	ثابت سرعت مرتبۀ دوم	ضریب هم‌بستگی سرعت مرتبۀ دوم
۴	۰/۰۲۰	۲۷۰	۰/۰۱۰	۰/۹۶	۰/۰۴۰	۰/۸۶
۷	۰/۰۲۰	۴۸۰	۰/۰۲۶	۰/۹۰	۰/۰۰۱	۰/۷۶
۱۰	۰/۰۲۰	۴۸۰	۰/۰۰۴	۰/۹۲	۰/۰۰۵	۰/۹۰
۱	۰/۰۱۰	۸۰	۰/۱۳۰	۰/۹۷	۰/۰۰۷	۰/۸۰
۱	۰/۰۳۰	۸۰	۰/۱۴۰	۰/۹۵	۰/۰۰۵	۰/۸۵

از مقایسه داده‌های **جدول ۲** می‌توان دریافت کرد که سرعت واکنش تخریب فتوکاتالیزوری محلول رودآمین بی در همه موارد تطابق مناسب‌تری با سرعت واکنش مرتبۀ اول دارد. زیرا ضریب هم‌بستگی مربوط به سینتیک مرتبۀ اول در همه موارد نسبت به ضریب هم‌بستگی مربوط به سینتیک مرتبۀ دوم به عدد یک نزدیکتر است. مثلاً ضریب هم‌بستگی ۰/۹۶ مربوط به سینتیک مرتبۀ اول در ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رودآمین بی با غلظت ۷ ppm در حضور ۰/۰۲۰ گرم نانوکامپوزیت Ag-RGO و  $\text{pH}$  برابر ۶/۰ طی ۲۷۰ دقیقه تابش نوری بهتر از ضریب هم‌بستگی ۰/۸۶ مربوط به سینتیک مرتبۀ دوم است. بنابراین سینتیک فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری محلول رودآمین بی هماهنگی بهتری با سینتیک مرتبۀ اول دارد.

از طرفی با کاهش غلظت محلول رنگی رودآمین بی ثابت سرعت مرتبه اول بزرگتر می شود. مثلاً ثابت سرعت از  $0.04 \text{ min}^{-1}$  در غلظت 10 ppm به ثابت سرعت  $0.21 \text{ min}^{-1}$  در غلظت 1 ppm افزایش می یابد. همچنین با افزایش غلظت محلول رنگی، زمان تابش نوری فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری افزایش می یابد. مثلاً زمان تابش نوری 45 دقیقه برای محلول رنگی 1 ppm به زمان تابش 480 دقیقه در محلول 10 ppm افزایش می یابد. بزرگترین ثابت سرعت مرتبه اول  $0.21 \text{ min}^{-1}$  مربوط به حضور  $0.20$  گرم نانوکامپوزیت Ag-RGO در محلول رودآمین بی با غلظت 1 ppm مشاهده شده است.

#### ۴- بحث و نتیجه گیری

در این پژوهش از یک روش ساده، مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست برای سنتز نانوکامپوزیت Ag-RGO با استفاده از عصاره میوه عناب استفاده شد. مواد موجود در عصاره عناب نظیر پلی فنولها، فلاونوئیدها و آلکالوئیدها در نقش عوامل کاهش دهنده برای یونهای نقره و گرافن اکسید و نیز پایدار کننده نانوذرات نقره عمل می کند. نتایج نشان داد که تخریب  $100/0$  میلی لیتر محلول رودآمین بی 1 ppm، توسط  $0.20$  گرم نانوکامپوزیت Ag-RGO بهترین عملکرد فتوکاتالیزوری را نشان می دهد و درصد تخریب رنگ رودآمین بی در زمان تابش نوری 45 دقیقه برابر با  $91/3$  درصد می باشد. همچنین بهترین عملکرد تخریب فتوکاتالیزوری بوسیله نانوکامپوزیت Ag-RGO در pH برابر با  $6/0$  که همان pH محلول رودآمین بی است رخ می دهد. همچنین با افزایش مقدار نانوکامپوزیت Ag-RGO، زمان تابش نوری برای تخریب رنگ محلول رودآمین بی کاهش می یابد تا اینکه به یک مقدار بهینه  $0.20$  گرم می رسد. سینتیک فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری نشان داد که فرآیند تخریب رنگ رودآمین بی بوسیله نانوکامپوزیت Ag-RGO از سینتیک مرتبه اول پیروی می کند.

#### ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شاهرود تشکر و قدردانی می کنند.

#### ۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Behravan, M., Panahi, A. H., Naghizadeh, A., Ziaee, M., Mahdavi, R., & Mirzapour, A. (2019). Facile green synthesis of silver nanoparticles using *Berberis vulgaris* leaf and root aqueous extract and its antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 148-154.
- [2] Karimi, M. J., Mahdian, S. A., & Babaeizadeh, V. (2017). Synthesis of Ag nanoparticles by *Urtica* extract and investigation of its effect on electron transfer resistant in conductive systems. *Journal of Applied Chemistry*, 12(44), 161-170 (in Persian).
- [3] Faraji, M., Derakhshi, P., & Tahvildari, K. (2018). Green and facile synthesis of graphene supported Pt nanoparticles for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Applied Chemistry*, 12(45), 31-39.

- [4] Kakaie, K., & Ghadimi, G. (2019). Synthesis of silver nanoparticles based on reduced graphene oxide as an electrocatalyst for cathod side of fuel cells. *Journal of Applied Chemistry*, 14(52), 25-30 (in Persian).
- [5] Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638-2650.
- [6] Kulkarni, N., & Muddapur, U. (2014). Biosynthesis of metal nanoparticles: A review. *Journal of Nanotechnology*, 2014, 510246.
- [7] Hossain, M.A. (2018). A phytopharmacological review on the Omani medicinal plant: Ziziphus jujube. *Journal of King Saud University*, 31(4), 1352-1357.
- [8] Ji, X., Peng, Q., Yuan, Y., Shen, J., Xie, X., & Wang, M. (2017). Isolation, structures and bioactivities of the polysaccharides from jujube fruit (*Ziziphus jujuba* Mill.): A review. *Food Chemistry*, 227, 349-357.
- [9] Gao, Q. H., Wu, C. S., & Wang, M. (2013). The jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) fruit: A review of current knowledge of fruit composition and health benefits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(14), 3351-3363.
- [10] Elliott, G. S., Mason, R. W., & Edwards, I. R. (1990). Studies on the pharmacokinetics and mutagenic potential of Rhodamine B. *Journal of Toxicology.: Clinical Toxicology*, 28(1), 45-59.
- [11] Agorku, E. S., Mamo, M. A., Mamba, B. B., Pandey, A. C., & Mishra, A. K. (2015). Palladium-decorated zinc sulfide/reduced graphene oxide nanocomposites for enhanced visible light-driven photodegradation of Indigo carmine. *Material Science in Semiconductor Processing*, 33, 119-126.
- [12] Areeb, A., Yousaf, T., Murtaza, M., Zahra, M., Zafar, M. I. & Waseem, A. (2021) Green photocatalyst Cu/NiO doped zirconia for the removal of environmental pollutants. *Material Today Communication*, 28, 102678.
- [13] Abdul-Kader, H. D., Mohammed, I. Sh., Ammar, S.H. (2020). Synthesis of recycle-able core/shell  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{CoWO}_4$  photocatalysts for efficient visible-light photo-catalytic degradation of environmental pollutants. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, 100664.
- [14] Zhao, Y., Wang, Y., Xiao, G., & Su, H. (2019). Fabrication of biomaterial/  $\text{TiO}_2$  composite photocatalysts for the selective removal of trace environmental pollutants. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(26), 1416-1428.
- [15] Balakumar, S., Mahesh, N., Kamaraj, M., Shyamalagowri, S., Manjunathan, J., Murugesan, S., Aravind, J., & Babu, P. S. (2020). Outlook on bismuth-based photocatalysts for environmental applications: A specific emphasis on Z-scheme mechanisms. *Chemosphere*, 303(Part 1), 135052.
- [16] Mohd-Razali, N. A., Wan-Salleh, W. N., Aziz, F., Jye, L. W., Yusof, N., & Ismail, A.F. (2021). Review on tungsten trioxide as a photocatalysts for degradation of recalcitrant pollutants. *Journal of Cleaner Production*, 309, 127438.

- [17] Ali, S., Abdul-Nasir, J., Dara, R.N., & Rehman, Z. (2022). Modification strategies of metal oxide photocatalysts for clean energy and environmental applications: A review. *Inorganic Chemistry Communications*, 145, 110011.
- [18] Fauzi, A. A., Jalil, A. A., Hassan, N. S., Aziz, F. F. A., Azami, M. S., Hussain, I., Saravanan, R., & Vo, D.-V. V. (2020). A critical review on relationship of CeO<sub>2</sub>-based photocatalyst towards mechanistic degradation of organic pollutant. *Chemosphere*, 286(Part 1), 131651.
- [19] Gupta, P., & Rathore, V. (2021). Study of TiO<sub>2</sub> material: A photocatalyst for contrary pollutants. *Materials Today Proceedings*, 42(Part 2), 1345-1352.
- [20] Meng, L., Qu, Y., & Jing, L. (2021). Recent advances in BiOBr-based photocatalysts for environmental remediation. *Chinese Chemical Letter*, 32(11), 3265-3276.
- [21] Augustynski, J., Bienkowski, K., & Solarska, R. (2016). Plasmon resonance-enhanced photoelectrodes and photocatalysts. *Coordination Chemistry Review*, 325, 116-124.
- [22] Gellé, A., & Moores, A. (2019). Plasmonic nanoparticles: Photocatalysts with a bright future. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 15, 60-66.
- [23] Ma, Y., Zhu, X., Xu, S., He, G., Yao, L., Hu, N., Su, Y., Feng, J., Zhang, Y., & Yang, Z. (2018). Gold nanobipyramid@cuprous oxide jujube-like nanostructures for plasmon enhanced photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 234, 26-36.
- [24] Li, Y., Liao, D., Li, T., Zhong, W., Wang, X., Hong, X., Yu, H. (2020). Plasmonic Z-scheme Pt-Au/ BiVO<sub>4</sub> photocatalyst: Synergistic effect of crystal-facet engineering and selective loading of Pt-Au cocatalyst for improved photocatalytic performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 570, 232-241.
- [25] Meng, X., & Zhang, Z. (2017). Pd-doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> plasmonic photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 392, 169-180.
- [26] Awazu, K., Fujimaki, M., Rockstuhl, C., Tominaga, J., Murakami, H., Ohki, Y., Yoshida, N., & Watanabe, T. (2008). A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 130(5), 1676-1680.
- [27] Li, C., Wang, B., Zhang, F., Song, N., Liu, G., Wang, C., & Zhong, S. (2020). Performance of Ag/BiOBr/GO composite photocatalyst for visible-light-driven dye pollutants degradation. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(1), 610-621.
- [28] Ouyang, K., Yang, C., Xu, B., Wang, H., & Xie, S. (2021). Synthesis of novel ternary Ag/BiVO<sub>4</sub>/GO photocatalyst for degradation of oxytetracycline hydrochloride under visible light. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 625, 126978.
- [29] Abolhasani, J., Samadi, A., Ghorbani-Kalhor, E., & Serrpoush-Hamid, N. (2014). Colorimetric determination of thioamide drugs based on the surface plasmon resonance band of colloidal silver nanoparticles. *Journal of Applied Chemistry*, 8(29), 25-30.

- [30] Sotoodeh, E., Almasifar, D., Burromand-Piroze, J. (2021). Measuring of metanephrine by UV-Vis peak of surface absorption Plasmon resonance of silver nanoparticles by response surface methodology. *Journal of Applied Chemistry*, 12(44), 161-170 (in Persian).
- [31] Gang, R., Xia, Y., Xu, L., Zhang, L., Ju, S., Wang, Z., & Koppala, S. (2022). Size controlled Ag decorated TiO<sub>2</sub> plasmonic photocatalysts for tetracycline degradation under visible light. *Surfaces and Interfaces*, 31, 102018.
- [32] Bora, T., & Dutta, J. (2019). Plasmonic photocatalyst design: Metal–semiconductor junction affecting photocatalytic efficiency. *Journal of Nanosciences and Nanotechnology*, 19(1), 383-388.
- [33] Tian, Y., & Tatsuma, T. (2005). Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO<sub>2</sub> films loaded with gold nanoparticles. *Journal of American Chemical Society*, 127(20), 7632-7637.
- [34] Zhang, X., Wang, H., & Xu, B.-Q. (2005). Remarkable nanosize effect of zirconia in Au/ZrO<sub>2</sub> catalyst for CO oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(19), 9678-9683.
- [35] Chen, L., Ma, D., & Bao, X. (2007). Hydrogen treatment-induced surface reconstruction: Formation of superoxide species on activated carbon over Ag/activated carbon catalysts for selective oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gases. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(5), 2229-2234.
- [36] Li, F., Wang, W., Cao, J., Liu, J., Zhan, K., You, S., Wang, Z., & Zhao, B. (2023). Fabrication of Cu-GO layered composites with enhanced thermal conductivity by ultrasonic spraying and electrodeposition. *Journal of Materials Research and Technology*, 24, 2442-2457.
- [37] Nas, M. S., Calimli, M. H., Burhan, H., Yilmaz, M., Mustafaov, S. D., & Sen, F. (2019). Synthesis, characterization, kinetics and adsorption properties of Pt-Co@GO nano-adsorbent for methylene blue removal in the aquatic mediums using ultrasonic process systems. *Journal of Molecular Liquids*, 296, 112100.
- [38] Liu, L., He, A., & Yao, X. (2022). Hydrothermal synthesis of GO/Pd/ZnO nanocomposite as photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation of Azo dye under ultraviolet light irradiation. *International of Journal Electrochemical Science*, 17(6), 220647.
- [39] Omidvar, A., Jaleh, B., & Nasrollahzadeh, M. (2017). Preparation of the GO/Pd nanocomposite and its application for the degradation of organic dyes in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 496, 44-50.
- [40] Sun, W., Hong, Y., Li, T., Chu, H., Liu, J., Feng, L., & Baghayeri, M. (2023). Biogenic synthesis of reduced graphene oxide decorated with silver nanoparticles (rGO/Ag NPs) using table olive (*olea europaea*) for efficient and rapid catalytic reduction of organic pollutants. *Chemosphere*, 310, 136759.
- [41] Majeed-Khan, M. A., Sharma, B., Ahamed, M., Rana, A. H. S., & Kumar, S. (2023). Ag nanoparticles decorated on rGO sheets: Green synthesis and effective photocatalytic action. *Physica B: Condensed Matter*, 657, 414789.



- [42] Kheibarian, Z., Soleimani, E., & Mardani, H. R. (2022). Green synthesis of Cu@Ag core-shell nanoparticles as efficient colorimetric sensing for Hg(II) ion. *Applied Physics A*, 128(6), 466 (10 Pages).
- [43] Hojjati, M., & Soleimani, E. (2021). Highly dispersible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag@OPO(OH)<sub>2</sub> nanocomposites as a novel eco-friendly magnetic retrievable catalyst for the reduction of *p*-nitrophenol. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 68(2), 322-332.
- [44] Amir-Faiz, M. S., Che-Azurahanim, C. A., Yazid, Y., SurianI, A. B. & Siti-Nurul-AiN, M J. (2020). Preparation and characterization of graphene oxide from tea waste and its photocatalytic application of TiO<sub>2</sub>/graphene nanocomposite, *Materials Research Express*, 7(1), 015613.
- [45] Balu-Mahendran, G., Jothi-Ramalingam, S., Balaguru-Rayappan, J. B., Kesavan, S., Periathambi, T., & Nesakumar, N. (2020). Green preparation of reduced graphene oxide by *Bougainvillea glabra* flower extract and sensing application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 14345–14356.
- [46] Adyani, S. H., & Soleimani, E. (2019). Green synthesis of Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RGO nanocomposites by Punica Granatum peel extract: Catalytic activity for reduction of organic pollutants, *International of Journal of Hydrogen Energy*, 44(5), 2711-2730.
- [47] Kheibarian, Z., Soleimani, E., & Mardani, H. R. (2023). Photocatalytic activity of Cu@Ag BNCs synthesized by the green method: Photodegradation methyl orange and indigo carmine. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 53(4), 355-365.
- [48] 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.
- [49] Parvathi, E., Akshaya, C. V., Dilraj, N., Arjun, G., & Deepak, N. K. (2023). Green synthesis of reduced graphene oxide by shallots. *Materials Today Proceedings*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.309>.
- [50] Das, R. S., Lingait, D., Gaharwar, S. S., Kumar, A., & Gokhale, S. (2023). Green synthesis of reduced graphene oxide with multiple environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 444, 115021.
- [51] 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.
- [52] Muthu, M. S., Xavier, S. S. J., Ajith, P., & Anand, D. P. (2022). Preparation and characterization studies of nano graphene oxide. *Materials Today Proceedings*, 66 (Part 4), 2449–2454.
- [53] Freire, J. M. A., Moreira, I. O., França, A. M. M., da Silva, L. T. V., dos Santos, L. P. M., Medeiros, S. L. S., de Vasconcelos, I. F., Loiola, A. R., Antunes, R. A., do Nascimento, R. F., & Longhinotti, E. (2023). Functionalized magnetic graphene oxide composites for selective toxic metal adsorption. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 20, 100843.

- [54] Arya, A., Mishra, V., & Chundawat, T.S. (2019). Green synthesis of silver nanoparticles from green algae (*Botryococcus braunii*) and its catalytic behavior for the synthesis of benzimidazoles. *Chemical Data Collections*, 20, 100190.
- [55] Bulin, C. (2023). Adsorption mechanism and removal efficiency of magnetic graphene oxide-chitosan hybrid on aqueous Zn(II). *International Journal of Biological Macromolecules*, 241, 124588.
- [56] Shilpa, M. P., Shetty, S. J., Bhat, S. S., Surabhi, S., Murari, M. S., Bhat, V. S., Inamdar, S. R., Ravikirana, Jeong, J.-R., Morales, D. V., & Gurumurthy, S. C. (2023). Nanogold-decorated reduced graphene oxide for catalytic hydrogenation of 4-nitrophenol. *Materials Chemistry and Physics*, 307, 128145.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] Mohd-Shah N. R. A., Yunus R. M., Rosman N. N., Wong W. Y., Arifin K., & Minggu L.J. (2021) Current progress on 3D graphene-based photocatalysts: From synthesis to photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(14), 9324-9340.
- [62] Verma, P., Yuan, K., Kuwahara, Y., Mori, K., & Yamashita, H. (2018). Enhancement of plasmonic activity by Pt/Ag bimetallic nanocatalyst supported on mesoporous silica in the hydrogen production from hydrogen storage material. *Applied Catalysis B: Environmental*, 223, 10-15.
- [63] Römer, I., White, T. A., Baalousha, M., Chipman, K., Viant, M. R., & Lead, J. R. (2011). Aggregation and dispersion of silver nanoparticles in exposure media for aquatic toxicity tests, *Journal of Chromatography A*, 1218 (27), 2011, 4226-4233.
- [64] Hareesh, K., Joshi, R. P., Dahiwal, S. S., Bhoraskar, V. N., & Dhole, S. D. (2016). Synthesis of Ag-reduced graphene oxide nanocomposite by gamma radiation assisted method and its photocatalytic activity, *Vacuum*, 124, 40-45.
- [65] Dutta, K., Datta, A., & Majumder, S. (2022). Design of plasmonic solar photocatalyst: Judicially coupled hot carrier induced surface plasmon of Ag with graphene, *Optical Materials*, 123, 111887.

- [66] Shirzad-Siboni, M., Khataee, A., & Joo, S. W. (2014). Kinetics and equilibrium studies of removal of an azo dye from aqueous solution by adsorption onto scallop. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2), 610-615.
- [67] Garg, V. K., Amita, M., Kumar, R., & Gupta, R. (2004). Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: A timber industry waste. *Dyes and Pigments*, 63(3), 243-250.
- [68] Chakrabarti, S., & Dutta, B. K. (2004). Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 112(3), 269-278.
- [69] Ashfaq M., Talreja N., Chauhan D., Rodríguez C. A., Mera A. C., & Viswanathan M.R. (2022). Synthesis of reduced graphene oxide incorporated bimetallic (Cu/Bi) nanorods based photocatalyst materials for the degradation of gallic acid and bacteria. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 110, 447-455.

