

## سنتز سبز نانوذره‌های نقره از عصاره برگ نعنا دشتی و تهیه نانوالیاف نقره/پلی‌آمید ۶ الکتروریسی شده برای حذف یون‌های مس از محیط آبی و مطالعه هم‌دما و سینتیک جذب

شیمیا مهدوی قاجاری<sup>۱</sup>، محمدرضا الله‌قلی قصری<sup>۲\*</sup>، سجاد صداقت<sup>۳</sup>، فروغ ادهمی<sup>۴</sup> و سیما حبیبی<sup>۵</sup>

۱. دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. استادیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳. استاد تمام گروه شیمی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۴. دانشیار شیمی معدنی، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۵. دانشیار مهندسی نساجی، گروه مهندسی نساجی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: مهر ۱۴۰۱ بازنگری: دی ۱۴۰۱ پذیرش: دی ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1968287.2060



20.1001.1.27835324.1402.17.2.6.2

### چکیده

در این مطالعه، جذب موثر و سریع یون‌های مس بر نانوالیاف نقره/پلی‌آمید ۶ (Ag/PA 6) از محلول آبی بررسی شد. سنتز سبز نانو ذره‌های نقره با عصاره برگ گیاه نعنا دشتی انجام و نانوالیاف نقره/پلی‌آمید ۶ با نانوذره‌های سنتز شده، تهیه شدند. نانوذره‌های نقره سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی فرسوخ تبدیل فوریه (FTIR) و پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شدند. همچنین، ریخت‌شناسی نانوالیاف پلی‌آمید ۶ و نانوالیاف نقره/پلی‌آمید ۶ با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. برای بهینه‌سازی عامل‌های تجربی از روش تک عاملی در یک زمان استفاده شد. بیشینه درصد حذف در pH برابر ۵، زمان تماس ۷۵ دقیقه، مقدار جاذب ۲ گرم و غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. بررسی مدل‌های هم‌دما نشان داد که هم‌دما لانگمویر با مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) برابر با ۰/۹۹۷۶، بهترین مدل برازش برای توصیف فرایند جذب بود. بیشینه ظرفیت جذب ( $q_{max}$ ) برابر ۷۱/۴۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. افزون‌براین، مدل سینتیک شبه‌مرتب دوم برای حذف یون‌های مس برازش بهتری را نشان داد ( $R^2$ ) برابر با ۰/۹۹۹۴. نتایج‌ها نشان دادند که Ag/PA 6 می‌تواند به‌عنوان یک جاذب ساده، کارآمد و سازگار با محیط‌زیست برای حذف آلاینده‌هایی مانند فلزهای سنگین از محیط‌های آبی استفاده شود.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذره‌های نقره، نعنا دشتی، پلی‌آمید ۶، یون مس، بر جاذب.

مطالعه و توسعه روش‌های جدید حذف مس از آب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۷].

روش‌های متفاوتی از جمله تبادل یونی<sup>۱</sup> [۸]، اسمز معکوس<sup>۲</sup> [۹]، صافش [۱۰] و ته‌نشینی [۱۱] برای حذف یون‌های مس از محیط آبی گزارش شده است. مشکل و معایب عمده این فناوری‌ها از هزینه عملیاتی و نگهداری آن‌ها ناشی می‌شود. با وجود پرهزینه‌بودن، موجب تولید لجن نیز می‌شوند. این امر بهبود کیفیت آب را در مناطقی که خطر آلودگی زیاد است به یک کار دشوار تبدیل می‌کند [۱۲ و ۱۳].

جذب، در مقایسه با روش‌های یادشده، ارزان‌تر، انعطاف‌پذیرتر و مؤثرتر است. سادگی بیشتر در طراحی، سهولت کار، عدم حساسیت به آلاینده‌های سمی و تولید یک فراورده خالص‌شده با کیفیت بالا از دیگر ویژگی‌های فرایند جذب است. روش‌های جذب به دلیل کارایی آن‌ها در حذف آلاینده‌ها از آب یا پساب که با فرایندهای زیستی حذف نمی‌شوند، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۴]. نانوذره‌ها که اندازه آن‌ها بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است و به دلیل ویژگی‌ها و ویژگی‌های بی‌همتای خود کاربردهای زیادی در حذف فلزهای سنگین دارند [۱۵]. نانوذره‌های فلزی و ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی بی‌همتایی مانند نسبت سطح به حجم زیاد را از خود نشان می‌دهند که در زمینه‌های متفاوت، مفید است [۱۶]. نانو ذره‌های نقره (AgNPs) با ماهیت پادباکتری و جداسازی آسان آن‌ها، مشخص می‌شوند. افزون‌براین، فعالیت کاتالستی، ظرفیت جذب به نسبت بالا و مساحت سطح بالا به دلیل اندازه کوچک آن‌ها از دیگر ویژگی‌های مثبت مربوط به این نانوذره‌ها است. کاربردهای آن‌ها در تولید مواد غذایی، صنعت پوشاک، فراورده‌های خانگی، لوازم آرایشی، زخم‌پوش، زیست‌پزشکی و همچنین، تصفیه آب و هوا است [۱۷]. سنتز نقره در مقیاس نانو را می‌توان به راحتی با روش‌های متفاوت فیزیکی، فتوشیمیایی، الکتروشیمیایی و روش‌های دیگر به دست آورد.

با توجه به رشد سریع فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی همراه با رشد سریع جمعیت، آلودگی محیط‌زیست به تهدیدی جدی برای کیفیت آب و سلامت انسان تبدیل شده است. هزاران ریزآلاینده معدنی و آلی از جمله یون‌های فلزهای سنگین در محیط آب تخلیه می‌شوند [۱]. افزایش سطح فلزهای سنگین در آب یک نگرانی جدی برای سلامت انسان و سامانه بوم‌شناسی است. فلزهای سنگین از مهم‌ترین عواملی هستند که محیط‌زیست را آلوده کرده‌اند [۲]. فلزهای سنگین می‌توانند بیشتر از طریق معدن، آبکاری، متالورژی، کارخانه‌های شیمیایی، فاضلاب کشاورزی و خانگی و غیره وارد آب شوند. فلزهای سنگین می‌توانند تهدیدی جدی برای سلامت انسان باشند زیرا می‌توانند به صورت زیست‌شناسی در زنجیره غذایی انباشته شوند. به عنوان مثال، فلزهای سنگین می‌توانند به کلیه‌ها، عملکردهای ذهنی و عصبی مرکزی، ریه‌ها و سایر اندام‌ها آسیب وارد کنند. افزون بر این، فلزهای سنگین با ریزاندامگان‌ها قابل تجزیه نیستند، برعکس، از راه زنجیره غذایی تجمع می‌یابند [۳]. فلز سنگین مس سومین فلز پرمصرف صنعتی است و به دلیل تجمع روزافزون در موجودات زنده، یک خطر زیست‌محیطی به حساب می‌آید [۴]. این آلاینده خطرناک متداول بیشتر با صنایع متالورژی، آبکاری، مدارهای چاپ، کود و پالایش در محیط آبی آزاد می‌شود. برپایه مقررات سازمان جهانی بهداشت<sup>۱</sup>، مقدار مجاز برای یون مس در آب آشامیدنی ۲ میلی‌گرم بر لیتر است. با این حال، غلظت یون مس در پساب صنعتی از ده‌ها تا حتی هزاران میلی‌گرم بر لیتر در زمینه‌های متفاوت صنعتی متغیر است که بسیار بالاتر از حد مجاز است [۵]. غلظت بالای یون مس در آب آشامیدنی می‌تواند موجب آسیب شدید کبد، کلیه و سامانه عصبی مرکزی و تغییرات نکروز در کلیه و کبد شود [۶]. همچنین، اثر مس در غلظت بالا برای گیاهان و ماهی‌ها قوی‌تر می‌شود. به همین دلایل، امروزه

1. World health organization (WHO)

2. Ion-exchange

3. Reverse osmosis

بی‌همتا الکترونیکی، مغناطیسی، نوری و کاتالیستی ایجاد کنند. افزون بر استفاده از بسپارها به‌عنوان تثبیت‌کننده برای جلوگیری از تجمع در محلول، تهیه چندسازه‌های نانوذره‌های بسیار به‌طور گسترده مطالعه شده است. ادغام نانوذره‌های فلزی در بسترهای بسیار امکان توسعه موادی را فراهم کرده است که ویژگی بی‌همتا ناشی از اندازه و شکل نانوذره‌ها را نشان می‌دهند. تعداد زیادی از بسپارها با استفاده از روش‌های الکتروروسی<sup>۲</sup> به الیاف یکنواخت با قطرهای بین چند میکرومتر تا ده‌ها نانومتر تبدیل شده‌اند. فرایند الکتروروسی انعطاف‌پذیری عملیاتی را برای ترکیب گونه‌های دیگر در الیاف فراهم می‌کند [۲۴].

در این مطالعه، نانوذره‌های نقره با استفاده از عصاره برگ گیاه نعنا دشتی سنتز شدند. نانوالیاف پلی‌آمید ۶ الکتروروسی شده در ترکیب با نانوذره‌های نقره به‌عنوان یک جاذب کارآمد، مقرون به صرفه و دوست‌دار محیط‌زیست برای حذف یون‌های مس از محیط آبی استفاده شد. نانوذره‌های نقره و نانوالیاف سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شدند. عامل‌های آزمایشگاهی شامل pH، زمان تماس، غلظت اولیه مس و مقدار جاذب بهینه شدند.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی مورد نیاز

نقره نیترات، سدیم هیدروکسید، سولفوریک اسید، فرمیک اسید، مس نیترات و پلی‌آمید ۶ (وزن مولکولی ۲۰۰۰۰ گرم بر میلی‌لیتر و چگالی ۱٫۰۸۴ گرم بر میلی‌لیتر) با خلوص بالا از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. برگ‌های نعنا با کد ۲۱۹ از شهرستان ساری، استان مازندران، شمال ایران در اردیبهشت ۱۳۹۹ جمع‌آوری شد.

بیشتر فرایندها برای تبدیل یون‌های نقره به عنصر نقره شامل استفاده از مواد شیمیایی خطرناک به‌عنوان کاهنده مانند هیدرازین، سدیم بوروهیدرید، سدیم سولفید؛ استفاده از مواد سطح‌فعال، بسپارها و دندرم‌ها به‌عنوان پوشاننده است یا دلالت بر شرایط واکنش شدید دارند و ممکن است فرآورده‌های جانبی سمی تولید کنند که منجر به آلودگی محیط‌زیست شود. این تأثیر منفی روش‌های یادشده منجر به توسعه رویکردهای سبز و سازگار با محیط‌زیست شدند [۱۸]. زیست‌سنتز نانو ذره‌های فلزی، سازگار با محیط‌زیست است که شامل استفاده از عصاره‌های گیاهی، آنزیم‌ها، کشت سلولی یا ریزاندامگان‌هایی مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها، مخمرها و ویروس‌ها می‌شود. در این میان، فرآورده‌های گیاهی متداول‌ترین روش هستند، زیرا حمل و نقل آن‌ها بسیار ایمن‌تر است، به‌طور گسترده در دسترس هستند و توانایی عمل به‌عنوان عامل تثبیت و کاهش را دارند [۱۹ و ۲۰] عصاره‌های گیاهی در مقایسه با میکروبهایی که برای تولید آن‌ها به شرایط سترون و زمان نیاز است، ارزان و سریع آماده می‌شوند و اجزای فعالی دارند که کارایی نانوذره‌ها را بهبود می‌بخشد. در سال‌های اخیر سنتز نانوذره‌های نقره از عصاره گیاهی و ارزیابی فعالیت پادمیکروبی آن‌ها گزارش شده است [۲۱] نعنا دشتی<sup>۱</sup> گیاهی چند ساله است و به‌صورت تجاری در سراسر جهان کشت می‌شود. از برگ‌های تازه و خشک نعنا برای تهیه چای و مواد معطر استفاده می‌شود. مطالعه‌های داروشناختی نعنا دشتی ویژگی‌های زیستی زیادی مانند فعالیت‌های پادالتهابی، پاددرد، پادآندروژنی، محافظت کبدی، پاددیابت، پادباکتری و پادقارچ را نشان داد [۲۲]. این گیاه گزینه خوبی به‌عنوان عامل کاهنده است زیرا حاوی مولکول‌هایی مانند پلی‌فنل‌ها و فلاونوئیدها است [۲۳]. بنابراین، می‌توان از آن برای سنتز سبز نانوذره‌های نقره استفاده کرد.

بسپارها نقش مهمی در سنتز و کاربردهای نانوذره‌های فلزی ایفا می‌کنند و اجازه می‌دهند موادی با ویژگی‌های

1. Mentha spicata L

2. Electrospinning

محلول‌های پلی‌آمید افزوده شد و با حمام فراصوت به مدت ۲ ساعت همگن شدند تا محلول نانوالیاف Ag/PA 6 به دست آید.

#### فرایند الکتروریسی

دو سرنگ ۵ میلی‌لیتری با دو غلظت متفاوت (۱۵ و ۲۰ درصد وزنی/حجمی) از محلول‌های چندسازه آماده‌شده، پر شدند. ولتاژ الکتروریسی ۱۵ کیلوولت بود. در طول فرایند الکتروریسی در دمای  $23^{\circ}\text{C}$ ، فاصله بین سرهای جمع‌کننده ۱۵ سانتی‌متر و سرعت تلمبه‌زنی سرنگ  $0.2$  میلی‌لیتر بر ساعت ثابت شد.

#### حذف یون مس

حذف یون‌های مس (II) از محلول‌های آبی با نانوالیاف Ag/PA6 الکتروریسی‌شده انجام شد. برای بهینه‌سازی عامل‌های آزمایشگاهی، غلظت اولیه مس در گستره ۵ تا ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH بین ۳ تا ۸، مقدار جاذب  $0.1$  تا  $0.4$  گرم و زمان تماس ۱۰ تا ۹۰ دقیقه در نظر گرفته شد. نانوالیاف به‌عنوان جاذب به‌طور جداگانه به فلاسک‌های حاوی محلول یون مس با غلظت‌های متفاوت افزوده شد. پس از هر مرحله، جاذب یون مس با طیف‌نورسنج جذب اتمی تعیین شد. درصد حذف با معادله ۱ محاسبه شد.

$$(1) \quad \text{درصد حذف} = ((C_0 - C_e) / C_0) \times 100$$

$C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در حالت تعادل یون مس بر حسب میلی‌گرم بر لیتر در محلول هستند [۲۵].

#### نتیجه‌ها و بحث

##### شناسایی و تعیین ساختار نانوذره‌های نقره

##### طیف UV-Vis

رنگ عصاره آبی نغنا دشتی از قهوه‌ای مایل به سبز به قهوه‌ای تیره در طی واکنش با نیترات نقره تغییر یافت (شکل ۱-الف) که کاهش زیستی یون‌های نقره و سنتز سبز نانوذره‌های

جذب نمونه‌ها با دستگاه طیف‌نورسنج (UV Bio-Tek, USA) ثبت شد. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (JEOL (JSM-6380LV)) بررسی شد. گروه‌های عاملی با طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) (Perkin Elmer) مشخص شد. دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) (Philips, PW 1800) برای تعیین ساختار بلوری نانوذره‌ها به‌کارگرفته شد. اندازه‌گیری غلظت‌های یون مس با طیف‌نورسنج جذب اتمی (AAS) (VARIAN 220) انجام شد. واحد الکتروریسی (Kato tech. Co.) برای تولید نانوالیاف استفاده شد.

##### تهیه عصاره آبی نغنا دشتی

برگ‌های سبز نغنا دشتی با آب یون‌زدوده شسته، در سایه خشک و پودر شدند. ۱۰ گرم از پودر به‌دست‌آمده به ۱۰۰ میلی‌لیتر به آب مقطر افزوده شد. این مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه تا دمای  $50^{\circ}\text{C}$  گرمادهی شد. سپس، با کاغذ صافی واتمن ۱۴ صاف شد. محلول زیر کاغذ صافی در یخچال با دمای  $10^{\circ}\text{C}$  نگهداری شد.

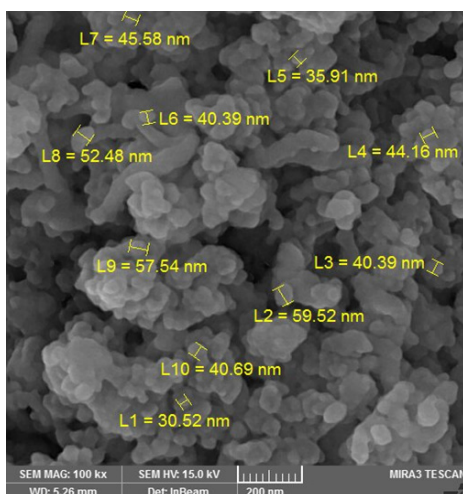
##### سنتز نانوذره‌های نقره

۱۳ میلی‌لیتر عصاره آبی نغنا دشتی قطره‌قطره به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول نقره نیترات  $0.1$  مولار در حمام فراصوت افزوده شد و به مدت ۶۰ دقیقه باقی‌ماند. این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد و سپس با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه گریزانه شد. در نهایت، نانوذره‌های به‌دست‌آمده در کوره با دمای  $80^{\circ}\text{C}$  خشک شد.

##### تهیه محلول چندسازه الکتروریسی

در مرحله اول، دو محلول ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی/حجمی پلی‌آمید ۶ (PA 6) به‌طور جداگانه با فرمیک اسید به‌عنوان حلال تهیه شد و محلول‌ها در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت هم‌زده شدند. در مرحله دوم،  $0.2$  گرم نانوذره نقره به

سنتر سبز نانوذره‌های نقره از عصاره برگ نعنا دشتی و تهیه ...

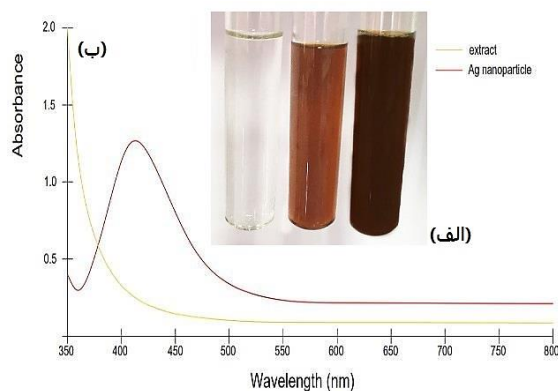


شکل ۲ تصویر SEM نانوذره‌های نقره سنتز شده با نعنا دشتی

#### طیف FTIR

نوارهای جذب در  $2931$  و  $3031$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی -OH و -CH- عصاره نعنا دشتی است [۲۷] (شکل ۳-الف). نوار جذبی در  $1747$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C=C آلکن است [۲۸]. نوارهای جذب در  $1310$ ،  $1421$  و  $1491$   $\text{cm}^{-1}$  متعلق به پیوند C=C ترکیب‌های آلکن هستند. نوار جذبی مربوط به پیوند C-O الکل‌ها، اترها و ترکیب‌های استر در  $1121$   $\text{cm}^{-1}$  پدیدار شده است [۲۹]. در شکل ۳-ب، نوار پهن جذبی در  $3274$  و  $3423$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به کاهش یون نقره به نانوذره‌های نقره است و ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل مربوط به الکل‌ها و فنل‌ها در عصاره نعنا را تایید می‌کنند [۳۰]. نوار  $2925$   $\text{cm}^{-1}$  به پیوند کششی C-H اختصاص داده شد [۳۱]. نوار جذبی در  $1604$   $\text{cm}^{-1}$  به دلیل کششی C=C آلکنیل یا آروماتیک است. حضور نوار جذبی در  $1405$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی گروه C-O است. نوار مشاهده شده در  $1072$   $\text{cm}^{-1}$  به پیوند کششی C-N نسبت داده می‌شود [۳۲ تا ۳۴].

نقره را تایید کرد. طیف UV-Vis بیشینه جذب طول موج را در  $437$  نانومتر مربوط به رزونانس پلاسمون سطحی (SPR<sup>۱</sup>) نانوذره‌های نقره را نشان داد (شکل ۱-ب). بیشینه طول موج مشاهده شده بین شدت  $400$  تا  $450$  می‌تواند مربوط به حضور پلی‌فنل‌های فعال در عصاره‌های گیاهی و تحریک نقره کاهش یافته در هنگام جذب پرتو UV-Vis باشد [۲۶].



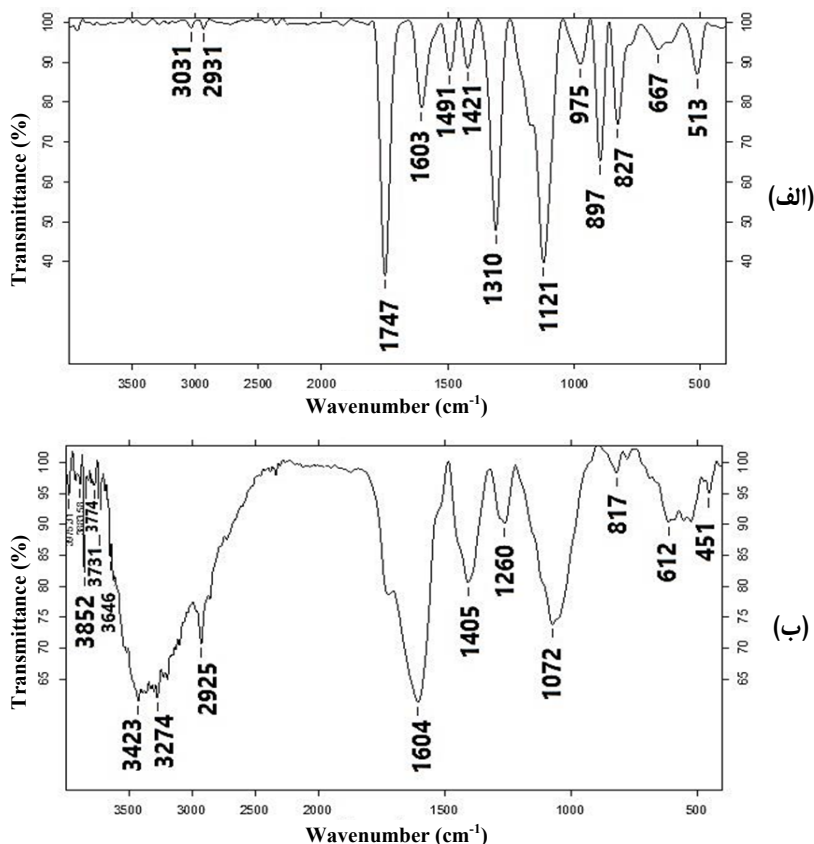
شکل ۱ تغییر رنگ محلول در طی واکنش (الف) و

طیف‌های UV-Vis نانوذره‌های نقره و عصاره برگ نعنا دشتی (ب)

#### تصویر SEM

شکل ۲ ساختار ظاهری نانوذره‌های نقره سنتز شده با استفاده از عصاره نعنا دشتی را نشان می‌دهد. نانوذره‌های نقره ساختار به تقریب کروی بدون تجمع دارند. تشکیل نانوذره‌های کروی نشان می‌دهد که نانوذره‌های نقره به خوبی سنتز شده‌اند. میانگین اندازه نانوذره‌ها  $44/71$  نانومتر به دست آمد.

1. Surface plasmon resonance (SPR)



شکل ۳ طیف‌های FTIR مربوط به عصاره نعنا دشتی (الف) و نانوذره‌های نقره سنتز شده با عصاره نعنا دشتی (ب)

#### شناسایی و تعیین ساختار نانوالیاف Ag/PA 6

تصاویر SEM مربوط به نانوالیاف PA 6 الکترورسی شده با محلول‌هایی با ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی/حجمی به ترتیب در شکل ۵-الف و ب نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت محلول، قطر الیاف افزایش یافته است. میانگین قطر نانوالیاف ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی/حجمی به ترتیب ۸۱/۷۵ و ۱۱۴/۷۷ نانومتر به دست آمد. بنابراین، نانوالیاف با ۱۵ درصد وزنی/حجمی مناسب‌تر است. از طرفی، تصاویر SEM نانوالیاف Ag/PA 6 الکترورسی شده نشان داد که قطر نانوالیاف با افزودن نانوذره‌های نقره در محلول PA6 افزایش یافته است

#### الگوی XRD

ساختار بلوری نانوذره‌های نقره سنتز شده با پراش پروتو ایکس بررسی شد (شکل ۴). قله‌های مشاهده شده در  $2\theta$  برابر ۳۸، ۴۴، ۶۵ و ۷۷° به ترتیب به صفحه‌های ۱۱۱، ۲۰۰، ۲۲۰ و ۳۱۱ مربوط می‌شوند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نانوذره‌های نقره دارای ساختار مکعب مرکزدار<sup>۱</sup> است که با کارت شماره (JCPDS No.: 04-0783) همخوانی دارد [۳۵]. اندازه بلوری نانوذره‌های نقره با معادله دبای-شرر<sup>۲</sup> برابر ۴۲ نانومتر به دست آمد.

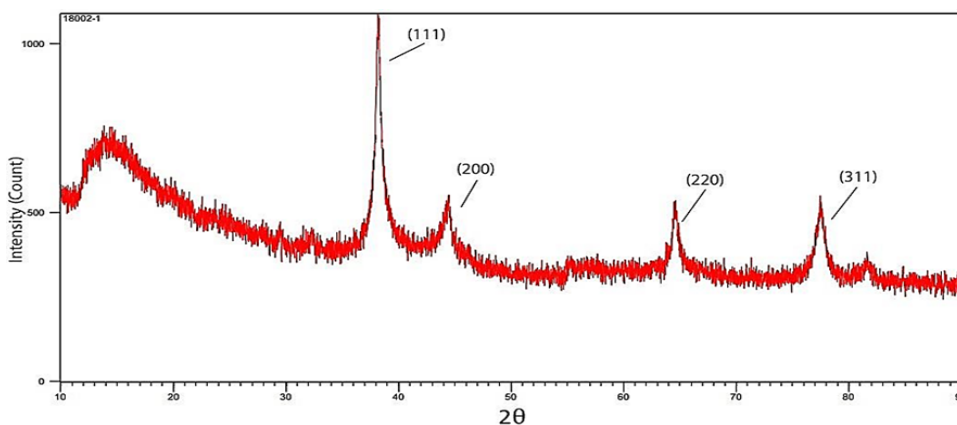
1. Face-centered-cubic (FCC)

2. Debye-Scherrer

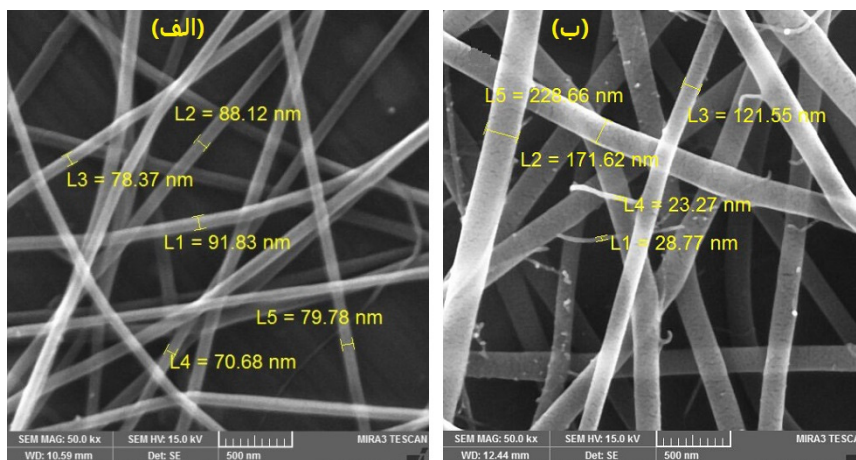
سنتز سبز نانوذره‌های نقره از عصاره برگ نعنا دشتی و تهیه ...

آمد. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار نانوذره‌های نقره، تجمع در بین نانوالیاف رخ داده است (شکل ۶-ب). بنابراین، نانوالیاف با مقدار ۰/۰۱ گرم نانوذره‌های نقره برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.

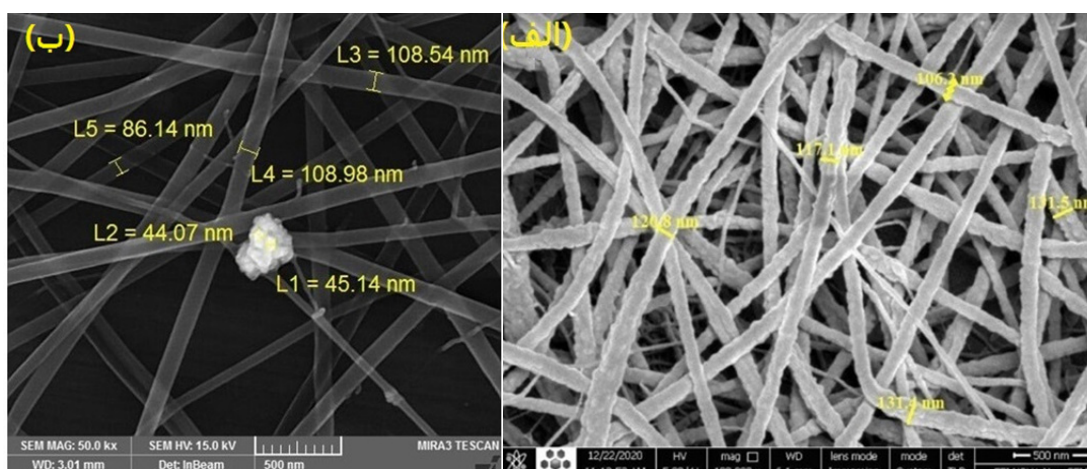
(شکل ۶). تغییرها در اندازه نانوالیاف می‌تواند به گرانروی و غلظت محلول مرتبط باشد. با افزودن ۰/۰۱ و ۰/۰۲ گرم نانوذره‌های نقره، نانوالیاف با قطر متوسط به ترتیب ۱۳۲/۲ نانومتر (شکل ۶-الف) و ۷۸/۵۷ نانومتر (شکل ۶-ب) به دست



شکل ۴ الگوی XRD نانوذره‌های نقره سنتز شده با عصاره نعنا دشتی



شکل ۵ تصویرهای SEM نانوالیاف PA 6 الکتروسی شده با ۱۵ درصد وزنی/حجمی محلول (الف) و ۲۰ درصد وزنی/حجمی محلول (ب)



شکل ۶ تصویرهای SEM مربوط به نانوالیاف با ۰/۰۱ گرم نانوذره نقره (الف) و ۰/۰۲ گرم نانوذره نقره (ب)

#### بهینه‌سازی

#### اثر pH

جذب مس (II) به شدت به pH اولیه محلول آبی وابسته بود، زیرا pH بر بار سطحی جاذب، درجه یونش گروه‌های سطحی و ماهیت یون‌های مس تأثیر داشت. اثر pH در گستره ۴ تا ۸ بر فرایند جذب در شکل ۷-الف نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که بازده حذف یون‌های فلزی در pH پایین، بسیار کم بود. غلظت بالاتر و تحرک بیشتر یون‌های  $H^+$  موجود در محلول موجب جذب یون‌های هیدروژن بر سطح یون‌های مس (II) می‌شود. درصد حذف با افزایش pH از ۴ به ۵ افزایش یافت، ولی زمانی که pH از ۶ به ۸ افزایش یافت، حذف مس (II) کاهش یافت. تغییر در بازده حذف در گستره ۶ تا ۸ بیشتر به دلیل تأثیر pH بر ویژگی‌های جاذب است که نشان می‌دهد ظرفیت جذب نانوالیاف بهروشنی به pH وابسته است. آزمایش‌های جذب را نمی‌توان در pH بالاتر از ۷ انجام داد، زیرا یون‌های مس (II) به صورت  $Cu(OH)_2$  رسوب می‌کنند. بنابراین، pH برابر ۵ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد [۳۶].

#### اثر زمان تماس

تأثیر زمان تماس بر جذب مس (II) بر نانوالیاف در زمان‌های متفاوت (۵۰ تا ۱۲۵ دقیقه) بررسی شد (شکل ۷-ب). حذف مس در طول ۵۰ تا ۷۵ دقیقه افزایش یافت. تعادل در ۷۵ دقیقه به دست آمد و پس از آن حذف مس کاهش یافت. افزایش حذف مس (II) با نانوالیاف در ابتدا می‌تواند به در دسترس بودن سطح فراوان برای جذب یون‌های مس (II) نسبت داده شود. با افزایش زمان تماس، دسترسی به مکان‌های فعال بر سطح جاذب کاهش می‌یابد که منجر به کاهش مقدار حذف یون مس می‌شود [۳۷].

#### اثر غلظت اولیه یون مس

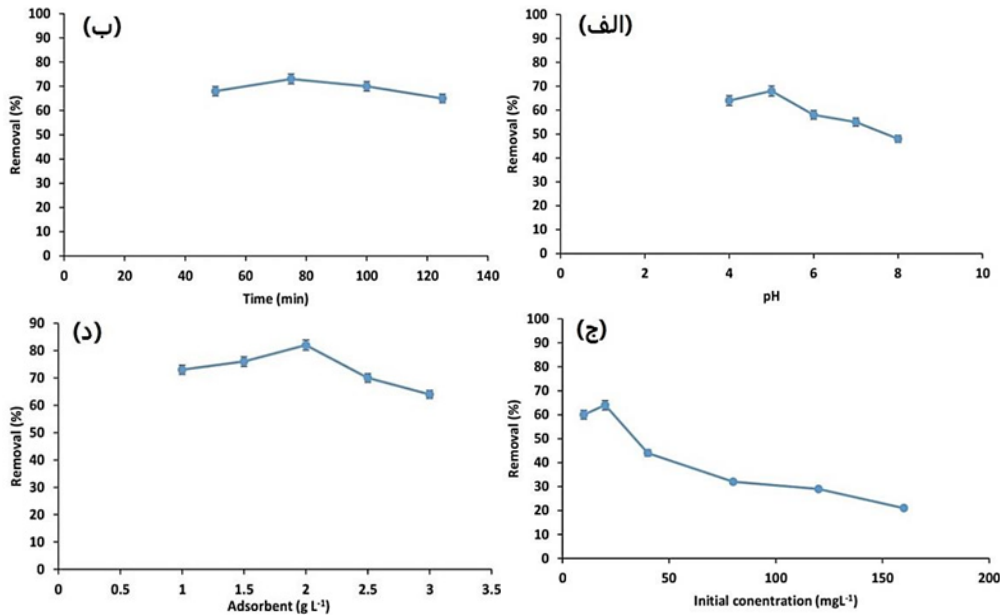
اثر غلظت اولیه بر بازده حذف یون مس با نانوالیاف در شکل ۷-ج نشان داده شده است. این جاذب مکان‌های جذب معین و محدودی دارد و محل جذب بیشتری بر سطح جاذب در غلظت‌های پایین (۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) وجود دارد که موجب جذب سریع مس (II) و افزایش بازده حذف می‌شود. در غلظت‌های بالاتر، محل‌های جذب سیر می‌شود و بازده حذف جاذب کاهش می‌یابد [۳۸]. بنابراین، غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان بهینه غلظت در نظر گرفته شد.



اثر مقدار جاذب

دسترس برای یون‌های مس، افزایش می‌یابد [۳۹]. همان-  
طور که مشاهده می‌شود بیشترین مقدار حذف آلاینده با مقدار  
جاذب برابر ۲ گرم بر لیتر رخ داده است که به‌عنوان مقدار جاذب  
بهینه انتخاب شد.

اثر مقادیر متفاوت جاذب (۳ و ۲/۵، ۲، ۱/۵، ۱ گرم بر لیتر)  
بر درصد حذف مس مطالعه شد (شکل ۷-د). درصد حذف با  
افزایش مقدار جاذب تا ۲ گرم بر لیتر افزایش یافت. در مقادیر  
بالای جاذب تعداد مکان‌های جذب فعال بر سطح جاذب در



شکل ۷ اثر pH (الف)، زمان تماس (ب)، غلظت اولیه آلاینده (ج) و مقدار جاذب (د) بر درصد حذف یون مس

ارزیابی هم‌دما جذب

فروندلیچ به‌ترتیب در معادله‌های ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند [۴۰] و  
[۴۱].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3)$$

$$\log q_e = \log (K_F) + \frac{1}{n} \log (C_e) \quad (4)$$

که در آن  $C_e$  و  $q_e$  به‌ترتیب غلظت تعادلی محلول (میلی‌گرم بر  
لیتر) و ظرفیت جذب در حالت تعادل (میلی‌گرم بر گرم) هستند.  
بیشینه ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم) با  $q_{max}$  نشان داده  
می‌شود و  $K_L$  ثابت لانگمویر (L/mg) را نشان می‌دهد.  $K_F$   
نشان‌دهنده ثابت فروندلیچ (میلی‌گرم بر گرم) و  $1/n$  ضریب

برای بررسی مقدار جذب و ظرفیت جذب نانوالیاف از  
مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. در مدل  
لانگمویر، فرض بر این است که توزیع یکنواخت مکان‌های  
فعال بر سطح جاذب اتفاق می‌افتد و جذب فیزیکی صورت  
می‌گیرد. مدل هم‌دما فروندلیچ نشان‌دهنده جذب شیمیایی بر  
لایه‌های ناهمگن از راه برهم‌کنش مربوط به مولکول‌های  
جذب‌شده است. این هم‌دما را می‌توان برای سامانه‌های انرژی  
ناهمگن، مکان‌های جذب و توزیع نمایی انرژی برای  
ویژگی‌های جذب چندلایه اعمال کرد. مدل‌های لانگمویر و

ارزیابی سینتیک جذب

برای مطالعه مقدار جذب و سازوکار جذب، مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم ارزیابی شدند. این سینتیک‌های جذب با معادله‌های ۵ و ۶ توصیف می‌شوند. که در آن،  $K_1$  ثابت سرعت جذب ( $\text{min}^{-1}$ ) سینتیک شبه‌درجه اول را نشان می‌دهد،  $t$  زمان تماس (دقیقه)،  $q_e$  و  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) به ترتیب نشان‌دهنده مقدار جذب در زمان تعادل و در زمان معین  $t$  (دقیقه) است. مقادیر  $K_1$  و  $q_e$  به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار  $\text{Ln}(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  محاسبه می‌شود (شکل ۹-الف). همچنین، عبارت  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) نشان‌دهنده ثابت سرعت مرتبه دوم است که از عرض از مبدا نمودار  $t/q_t$  در مقابل  $t$  به دست می‌آید (شکل ۹-ب) [۴۳]. مقدارهای عامل‌های محاسبه‌شده مربوط به مدل‌های جنبشی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم در جدول ۲ خلاصه شده است. مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) مدل جنبشی شبه‌مرتبه دوم بالاتر از شبه‌درجه اول است. می‌توان استنباط کرد که جذب مس با استفاده از نانوالیاف Ag/PA 6 بر پایه مدل جنبشی شبه‌مرتبه دوم است. براین پایه، می‌توان بیان کرد که جذب شیمیایی نقش اصلی در فرایند جذب مس داشته است [۴۴].

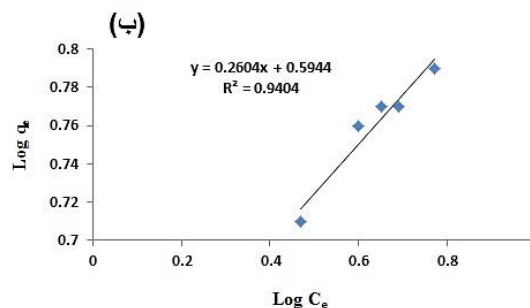
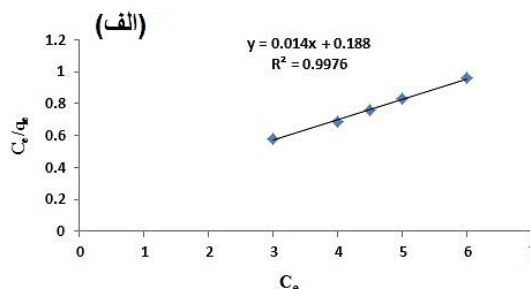
جدول ۱ عامل‌های به‌دست‌آمده از هم‌دماهای لانگمویر و فروندلیچ

مقدار	عامل	هم‌دما
۷۱٫۴۲	$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	لانگمویر
۰٫۰۷۴	$K_L$	
۰٫۹۹۷۶	$R^2$	
۳۹۳۰	$K_f$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	فروندلیچ
۰٫۲۶۰۴	$1/n$	
۰٫۹۴۰۴	$R^2$	

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - K_1(t) \quad (۵)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۶)$$

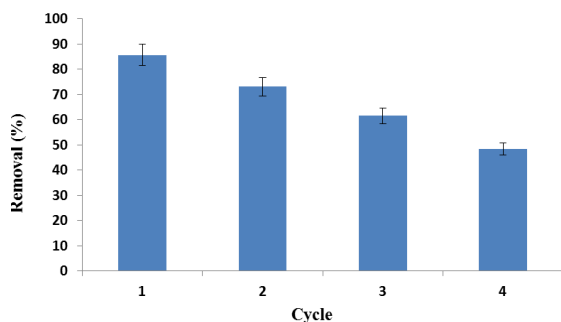
فروندلیچ (ضریب ناهمگنی) است که انحراف از خطی بودن جذب را بیان می‌کند. ماهیت جذب با مقدار  $1/n$  تعیین می‌شود. زمانی که  $1/n < 1$ ،  $1/n > 1$  و  $1/n = 1$  باشد، جذب به ترتیب مطلوب، نامطلوب و غیرقابل برگشت است [۴۲]. مقادیر  $q_m$  و  $K_L$  با رسم  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  (شکل ۸-الف) به دست می‌آیند که محاسبه  $q_m$  و  $K_L$  به ترتیب با شیب و عرض از مبدا به دست می‌آید. افزون‌براین، مقادیر  $n$  و  $K_F$  را می‌توان از شیب و عرض از مبدا  $\log q_e$  در مقابل  $\log C_e$  به دست آورد (شکل ۸-ب).



شکل ۸ هم‌دماهای لانگمویر (الف) و فروندلیچ (ب) برای جذب یون مس

مقادیر ضریب تعیین ( $R^2$ ) هم‌دما لانگمویر بالاتر از مدل فروندلیچ است. از این رو، هم‌دما لانگمویر با داده‌های جذب بهتر همخوانی دارد که نشان می‌دهد جذب مولکول‌های محلول بر یک تک‌لایه همگن است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، مقدار  $q_{\max}$  برابر ۷۱٫۴۲ میلی‌گرم بر گرم است. مقدار  $1/n$  (۰٫۲۶۰۴) مطلوبیت فرایند جذب را تایید می‌کند.

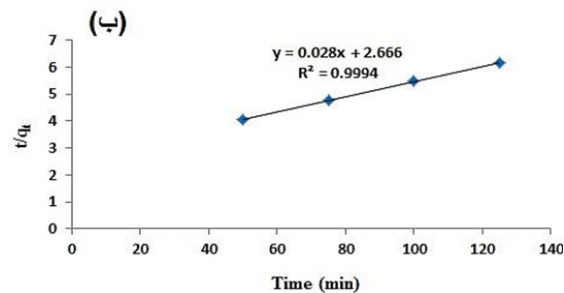
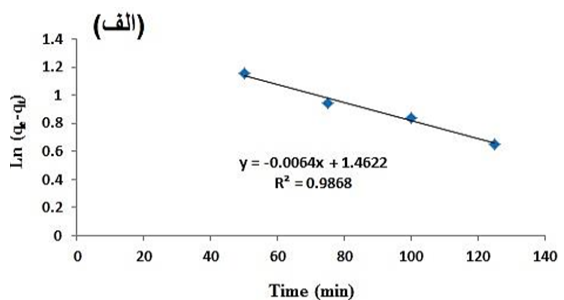
مقدار ۰/۰۱ گرم جاذب در ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر یون مس در pH برابر ۵ به مدت ۷۵ دقیقه هم‌زده شدند. جاذب از محلول خارج شد و در محلول جدید در همان شرایط قرار داده شد تا یون‌های مس (II) برای بار دوم جذب شود. فرایند جذب برای سومین بار هم تکرار شد. بازده حذف از ۸۵/۶۳ درصد در سری جذب اول به ۷۳/۱۲ درصد در سری دوم، ۶۱/۵۲ درصد در سری سوم و ۴۸/۳۵ درصد سری چهارم تغییر یافت (شکل ۱۰). می‌توان نتیجه گرفت که نانوالیاف Ag/PA 6 پس از ۴ مرحله حذف، قابلیت استفاده دوباره را دارد.



شکل ۱۰ بازکاربردپذیری نانوالیاف Ag/PA 6

#### مقایسه با جاذب‌های متفاوت

عملکرد جذب جاذب پیشنهادی برای حذف یون مس، با سایر مواد جذبی مقایسه شد (جدول ۳). می‌توان این‌گونه استنباط کرد که نانوالیاف Ag/PA 6 نسبت به سایر جاذب‌ها دارای درصد حذف بالا و بیشینه ظرفیت جذب در زمان کوتاه‌تر است.



شکل ۹ سینتیک شبه‌درجه اول (الف) و سینتیک شبه‌درجه دوم برای حذف یون مس (ب)

جدول ۲ عامل‌های جنبشی به‌دست‌آمده برای حذف یون مس

مقدار	عامل	مدل جنبشی
۰/۰۰۶۴	$K_1 (\text{min}^{-1})$	شبه‌درجه اول
۴۳۱	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	
۰/۹۸۶۸	$R^2$	
$۲/۹۴ \times 10^{-۱۰}$	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	شبه‌درجه دوم
۳۵/۷۱	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	
۰/۹۹۹۴	$R^2$	

#### بازکاربردپذیری

امکان چندین بار استفاده از جاذب‌ها استفاده از آن‌ها را در صنعت و از لحاظ اقتصادی توجیه می‌کند. در واقع، بازیافت جاذب یکی از موارد مهم برای کاهش هزینه‌ها و تولید ضایعات است.

جدول ۳ مقایسه جاذب‌های متفاوت برای حذف یون مس

مرجع	زمان (دقیقه)	درصد بازیابی	بیشینه ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم)	جاذب
[۳۷]	۱۸۰	---	۲۲,۷۷	PANI/Clay*
[۴۵]	۱۴۴۰	۹۸,۴۷	۱۵,۴۵	Zeolite
[۴۵]	۱۴۴۰	۹۹,۹۶	۴,۹۸	Steel slag
[۴۶]	---	۹۰,۰۰	۴,۸۰	Orange peel
[۴۷]	۶۰	۸۳,۰۰	۶۶,۲	BLAC**
[۴۸]	۱۰۰	---	۶۷,۶۶	CS-GLA***
مطالعه حاضر	۷۵	۸۲,۰۰	۷۱,۴۲	Ag/PA 6

\* Polyaniline/Clay nanomaterials

\*\* Banana leaves activated carbon

\*\*\* Chitosan-alginate

تک‌لایه بر سطح نانوالیاف برابر با ۷۱/۴۲ میلی‌گرم بر گرم بود. سازوکار پیشنهادی برای جذب یون مس، جذب شیمیایی است که به مدل جنبشی شبه‌مرتبه دوم اشاره دارد. حذف یون مس با جاذب سنتز شده، پس از ۴ بار بازیافت، بیش از ۴۰ درصد به‌دست آمد. نتیجه‌های این مطالعه نشان داد که نانوالیاف Ag/PA 6 دارای بازده حذف بالایی برای یون مس است. این نشان می‌دهد که نانوالیاف سنتز شده به‌عنوان یک جاذب کارآمد دارای پتانسیل قابل‌توجهی برای حذف فلزهای سنگین از محیط‌های آبی است.

## نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوالیاف Ag/PA 6 با عصاره نعنا دشتی برای حذف یون مس از محلول آبی سنتز شد. شناسایی نانو ذره‌های نقره و نانوالیاف Ag/PA 6 با SEM، FTIR و XRD بررسی شد. عامل‌های آزمایشگاهی مانند pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه مس بهینه شدند. توصیف بهتری از جذب مس با هم‌دما لانگمویر ارائه شد و همچنین، داده‌های جنبشی به‌دست‌آمده یک مدل شبه‌مرتبه دوم را تایید کرد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد که بیشینه مقدار جذب

## مراجع

- [1] Verma M, Lee I, Sharma S, Kumar R, Kumar V, Kim H. Simultaneous removal of heavy metals and ciprofloxacin micropollutants from wastewater using ethylenediaminetetraacetic acid-functionalized  $\beta$ -cyclodextrin-chitosan adsorbent. ACS omega. 2021;6(50):34624-34. doi: [org/10.1021/acsomega.1c05015](https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05015)
- [2] Bhargava S, Uma V. Rapid extraction of Cu (II) heavy metal from industrial waste water by using silver nanoparticles anchored with novel Schiff base. Separation Science and Technology. 2019;54(7):1182-93. doi: [10.1080/01496395.2018.1527853](https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1527853)
- [3] Yang J, Hou B, Wang J, Tian B, Bi J, Wang N, Li X, Huang X. Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater. Nanomaterials. 2019;9(3):424. doi: [10.3390/nano9030424](https://doi.org/10.3390/nano9030424)
- [4] Khan J, Lin S, Nizeyimana JC, Wu Y, Wang Q, Liu X. Removal of copper ions from wastewater via adsorption on modified hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) iron oxide coated sand. Journal of Cleaner Production. 2021;319:128687. doi: [org/10.1016/j.jclepro.2021.128687](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128687)
- [5] Yan Y, Liang X, Ma J, Shen J. Rapid removal of copper from wastewater by Fe-based

- amorphous alloy. *Intermetallics*. 2020;124:106849. doi: **10.1016/j.jc lepro.2021.128687**
- [6] Ilyas N, Ilyas S, Yousaf S, Zia A, Sattar S. Removal of copper from an electroplating industrial effluent using the native and modified spirogyra. *Water Science and Technology*. 2018;78(1-2):147-55. doi: **10.2166/wst.2018.226**.
- [7] Vicente-Martínez Y, Garratón M.C, García-Onsurbe M.C, Soto-Meca A. Silver nanoparticles functionalized with sodium mercaptoethane sulfonate to remove copper from water by the formation of a micellar phase. *Separations*. 2021;8:108. doi: **10.2166/wst.2018.226**
- [8] Chen Y, Pan B, Li H, Zhang W, Lv L, Wu J. Selective removal of Cu (II) ions by using cation-exchange resin-supported polyethyleneimine (PEI) nanoclusters. *Environmental Science & Technology*. 2010;44(9):3508-13. doi: **org/10.1021/es100341x**
- [9] Shigidi I, Harharah RH, Abdalla GM, Elkhaleefa A, Alsaiani NS, Harharah HN, Amari A, Hassan MG. Studying different operating conditions on reverse osmosis performance in the treatment of wastewater containing nickel (II) ions. *Membranes*. 2022;12(11):1163. doi: **org/10.3390/membranes12111163**
- [10] Aziz HA, Othman N, Yusuff MS, Basri DR, Ashaari FA, Adlan MN, Othman F, Johari M, Perwira M. Removal of copper from water using limestone filtration technique: determination of mechanism of removal. *Environment International*. 2001;26(5-6):395-9. doi: **10.1016/s0160-4120(01)00018-6**
- [11] Ye L, Chai L, Li Q, Yan X, Wang Q, Liu H. Chemical precipitation granular sludge (CPGS) formation for copper removal from wastewater. *RSC Advances*. 2016;6(115):114405-11. doi: **org/10.1039/C6RA11165C**
- [12] Darweesh MA, Elgendy MY, Ayad MI, Ahmed AM, Elsayed NK, Hammad WA. A unique, inexpensive, and abundantly available adsorbent: Composite of synthesized silver nanoparticles (AgNPs) and banana leaves powder (BLP). *Heliyon*. 2022;8(4):e09279. doi: **org/10.1016/j.heliyon.2022.e09279**
- [13] Attasi IK, Nsiah F. Application of silver nanoparticles toward Co(II) and Pb(II) ions contaminant removal in groundwater. *Applied Water Science*. 2020;10(6):152. doi: **org /10.1007/s13201-020-01240-0**
- [14] Kovacova Z, Demcak S, Balintova M. Removal of copper from water solutions by adsorption on spruce sawdust. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings*. 2019;16(1):52. doi: **10.3390/proceedings2019016052**
- [15] Samrot AV, Angalene JL, Roshini SM, Raji P, Stefi SM, Preethi R, Selvarani AJ, Madankumar A. Bioactivity and heavy metal removal using plant gum mediated green synthesized silver nanoparticles. *Journal of Cluster Science*. 2019;30(6):1599-610. doi: **10.1007/s10876-019-01602-y**
- [16] Saha J, Begum A, Mukherjee A, Kumar S. A novel green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic action in reduction of methylene blue dye. *Sustainable Environment Research*. 2017;27(5):245-50. doi: **org/10.1016/j-serj.2017.04.003**
- [17] Al-Senani GM, Al-Kadhi N. The synthesis and effect of silver nanoparticles on the adsorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions. *Applied Sciences*. 2020;10(14):4840. doi: **org/10.3390/app10144840**
- [18] David L, Moldovan B. Green synthesis of biogenic silver nanoparticles for efficient catalytic removal of harmful organic dyes. *Nanomaterials*. 2020 Jan 24;10(2):202. doi: **org/10.3390/nano10020202**
- [19] Punnoose MS, Mathew B. Treatment of water effluents using silver nanoparticles. *Mater Sci Eng Int J*. 2018;2(5):159-166. doi: **10.15406/mseij.2018.02.00050**
- [20] Al Moharbi SS, Devi MG, Sangeetha BM, Jahan S. Studies on the removal of copper ions from industrial effluent by *Azadirachta indica*

- powder. *Applied Water Science*. 2020;10(1):23. doi: [org/10.1007/s13201-019-1100-z](https://doi.org/10.1007/s13201-019-1100-z)
- [21] Ekhtiari YS, Ezzatzadeh E. Rapid and eco-friendly synthesis of silver nanoparticles using *Thymus Trautvetteri* leaf extract and evaluation of their antimicrobial activity. *Journal of Applied Research in Chemistry*. 2018;11(4): 51-59. doi: [10.1049/iet-nbt.2018.5110](https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2018.5110)
- [22] Mahendran G, Verma SK, Rahman LU. The traditional uses, phytochemistry and pharmacology of spearmint (*Mentha spicata* L.): A review. *Journal of Ethnopharmacology*. 2021;278:114266. doi: [10.1016/j.jep.2021.114266](https://doi.org/10.1016/j.jep.2021.114266)
- [23] Nava O, Murrieta-Rico FN, Martínez-Rosas ME, Chinchillas-Chinchillas MJ, Garrafa-Galvez HE, Vilchis-Nestor AR, Luque PA. Evaluation of electrochemical properties of zinc oxide based semiconductor nanoparticles biosynthesized with *Mentha spicata* for optoelectronic applications. *Materials Letters*. 2020;275:128101. doi: [org/10.1016/j.matlet.2020.128101](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128101)
- [24] Dong H, Wang D, Sun G, Hinestroza JP. Assembly of metal nanoparticles on electrospun nylon 6 nanofibers by control of interfacial hydrogen-bonding interactions. *Chemistry of Materials*. 2008;20(21):6627-32. doi: [10.1021/cm801077p](https://doi.org/10.1021/cm801077p)
- [25] Demirezen DA, Yıldız YŞ, Yılmaz DD. Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2019;11:100219. doi: [10.1016/j.enmm.2019.100219](https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100219)
- [26] Shireen F, Ahmad B, Ahmad L, Khan SA, Rauf A, Khalil AA, Zia A, Mabkhot YN, Almarhoon ZM, Ramadan MF, Sharifi-Rad J. Antineoplastic and cytotoxic evaluation of green AgNPs and crude extracts from *Agave americana*, *Mentha spicata*, and *Mangifera indica* Leaves. *Journal of Nanomaterials*. 2022;2022:ID 9723074. doi: [org/10.1155/2022/9723074](https://doi.org/10.1155/2022/9723074)
- [27] Kotp AA, Farghali AA, Amin RM, bdel Moaty SA, El-Deen AG, Gadelhak YM, Younes HA, Syame SM, Mahmoud RK. Green-synthesis of Ag nanoparticles and its composite with PVA nanofiber as a promising Cd<sup>2+</sup> adsorbent and antimicrobial agent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019;7(2):102977. doi: [10.1016/j.jece.2019.102977](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102977)
- [28] Jain PK, Soni A, Jain P, Bhawsar J. Phytochemical analysis of *Mentha spicata* plant extract using UV-VIS, FTIR and GC/MS technique. *J Chem Pharm Res*. 2016;8(2):1-6.
- [29] Sadeghi B, Gholamhoseinpoor F. A study on the stability and green synthesis of silver nanoparticles using *Ziziphora tenuior* (Zt) extract at room temperature. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015;134:310-5. doi: [10.1016/j.saa.2014.06.046](https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.046)
- [30] Kumar V, Singh S, Srivastava B, Bhadouria R, Singh R. Green synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of *Holoptelea integrifolia* and preliminary investigation of its antioxidant, anti-inflammatory, antidiabetic and antibacterial activities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019 Jun 1;7(3):103094. doi: [10.1016/j.jece.2019.103094](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103094)
- [31] Wattimena SC, Reniwuryaan AA, Patty PJ. Physical-chemical and antibacterial properties of green-synthesized silver nanoparticles mediated by leaf extract of *Syzygium aromaticum* L. *Journal of Physics: Conference Series* 2021;1825:012090. doi: [10.1088/1742-6596/1825/1/012090](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1825/1/012090)
- [32] Benakashani F, Allafchian AR, Jalali SA. Biosynthesis of silver nanoparticles using *Capparis spinosa* L. leaf extract and their antibacterial activity. *Karbala International Journal of Modern Science*. 2016;2(4):251-8. doi: [org/10.1016/j.kijoms.2016.08.004](https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2016.08.004)
- [33] Esmaili N, Mohammadi P, Abbaszadeh M, Sheibani H. Green synthesis of silver nanoparticles using *Eucalyptus comadulensis* leaves extract and its immobilization on

- magnetic nanocomposite (GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAA/Ag) as a recoverable catalyst for degradation of organic dyes in water. *Applied Organometallic Chemistry*. 2020;34(4):e5547. doi: [org/10.1002/aoc.5547](https://doi.org/10.1002/aoc.5547)
- [34] Hamelian M, Zangeneh MM, Amisama A, Varmira K, Veisi H. Green synthesis of silver nanoparticles using *Thymus kotschyanus* extract and evaluation of their antioxidant, antibacterial and cytotoxic effects. *Applied Organometallic Chemistry*. 2018 Sep;32(9):e4458. doi: [org/10.1002/aoc.4458](https://doi.org/10.1002/aoc.4458)
- [35] Aziz WJ, Jassim HA. Green chemistry for the preparation of silver nanoparticles using mint leaf leaves extracts and evaluation of their antimicrobial potential. *World News of Natural Sciences*. 2018;18(2):163-70.
- [36] Rashidi F, Sarabi RS, Ghasemi Z, Seif A. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for the removal of lead (II) and copper (II) ions from aqueous solutions by nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. Superlattices and microstructures. 2010 Dec 1;48(6):577-91. doi: [10.1016/j.spmi.2010.09.011](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.09.011)
- [37] Gusain D, Srivastava V, Sharma YC. Kinetic and thermodynamic studies on the removal of Cu (II) ions from aqueous solutions by adsorption on modified sand. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014;20(3):841-7. doi: [10.1016/j.jiec.2013.06.014](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.014)
- [38] Soltani H, Belmokhtar A, Zeggai FZ, Benyoucef A, Bousalem S, Bachari K. Copper (II) removal from aqueous solutions by PANI-clay hybrid material: fabrication, characterization, adsorption and kinetics study. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2019;29(3):841-50. doi: [10.1007/s10904-018-01058-z](https://doi.org/10.1007/s10904-018-01058-z)
- [39] Rahdar S, Taghavi M, Khaksefidi R, Ahmadi S. Adsorption of arsenic (V) from aqueous solution using modified saxaul ash: isotherm and thermodynamic study. *Applied Water Science*. 2019;9:1-9. doi: [10.1007/s13201-019-0974-0](https://doi.org/10.1007/s13201-019-0974-0)
- [40] Tapouk FA, Nabizadeh R, Nasser S, Mesdaghinia A, Khorsandi H, Yousefi M, Alimohammadi M, Khoobi M. Embedding of L-Arginine into graphene oxide (GO) for endotoxin removal from water: modeling and optimization approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020;607:125491. doi: [101016/J.COLURFA.2020.125491](https://doi.org/10.1016/j.colurfa.2020.125491)
- [41] Ganguly P, Sarkhel R, Das P. Synthesis of pyrolyzed biochar and its application for dye removal: Batch, kinetic and isotherm with linear and non-linear mathematical analysis. *Surfaces and Interfaces*. 2020;20:100616. doi: [org/10.1016/j.surfin.2020.100616](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100616)
- [42] Saxena M, Sharma N, Saxena R. Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: Adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Surfaces and Interfaces*. 2020;21:100639. doi: [org/10.1016/j.surfin.2020.100639](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100639)
- [43] Mahmodi Sheikh Sarmast Z, Sedaghat S, Derakhshi P, Azar PA. Facile fabrication of silver nanoparticles grafted with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan for efficient removal of amoxicillin from aqueous solution: Application of central composite design. *Journal of Polymers and the Environment*. 2022;30(7):2990-3004. doi: [1007/s10924-022-02402-8](https://doi.org/10.1007/s10924-022-02402-8)
- [44] Yousefi M, Gholami M, Oskoei V, Mohammadi AA, Baziar M, Esrafil A. Comparison of LSSVM and RSM in simulating the removal of ciprofloxacin from aqueous solutions using magnetization of functionalized multi-walled carbon nanotubes: Process optimization using GA and RSM techniques. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(4):105677. doi: [org/101016/j.jece.2021.105667](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105667)
- [45] Pfeifer A, Škerget M, Čolnik M. Removal of iron, copper, and lead from aqueous solutions with zeolite, bentonite, and steel slag. *Separation Science and Technology*. 2021;56(17):2989-3000. doi: [101080/01496395.2020.1866607](https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1866607)

- [46] Surovka D, Pertile E. Sorption of iron, manganese, and copper from aqueous solution using orange peel: Optimization, isothermic, kinetic, and thermodynamic studies. Polish Journal of Environmental Studies. 2017;26(2):795-800. doi: [org/1015244/pjoes/60499](https://doi.org/10.1015244/pjoes/60499)
- [47] Darweesh MA, Elgendy MY, Ayad MI, Ahmed AM, Elsayed NK, Hammad WA. Adsorption isotherm, kinetic, and optimization studies for copper (II) removal from aqueous solutions by banana leaves and derived activated carbon. South African Journal of Chemical Engineering. 2022;40:10-20. doi: [org/10.1016/j.sajce.2022.01.002](https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.01.002)
- [48] Ngah WW, Fatinathan S. Adsorption of Cu (II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. Chemical Engineering Journal. 2008;143(1-3):62-72. doi: [org/10.1016/j.cej.2007.12.006](https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.12.006)



## Green synthesis of silver nanoparticles mediated using *Mentha spicata* leaf extract and electrospun silver/polyamide 6 nanofibers preparation for removal of copper ions from aqueous medium and isotherm and kinetics adsorption study

S. Mahdavi Ghajari<sup>1</sup>, M.R. Allah Gholi Ghasri<sup>2,\*</sup>, S. Sedaghat<sup>3</sup>, F. Adhami<sup>4</sup>, S. Habibi<sup>5</sup>

1. Ph.D Student of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Assistant Professor of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Professor of Department of Chemistry, College of Science, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4. Associate Professor of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
5. Associate Professor of Textile Engineering, Department of Textile Engineering, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

**Abstract:** In this study, the efficient and fast adsorption of copper ions on silver/polyamide 6 (Ag/PA 6) nanofibers from an aqueous solution were investigated. Green synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) was obtained from the leaf extract of the *Mentha spicata* and silver/polyamide 6 nanofibers were prepared using the synthesized nanoparticles. The characterization of synthesized AgNPs was investigated by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD). Also, morphology of polyamide 6 and silver/polyamide 6 nanofibers was studied with a scanning electron microscope. To optimize the experimental factors, one factor at a time (OFAT) method was used. The maximum removal percentage was obtained at pH equal to 5, contact time of 75 min, the adsorbent dosage of 2 g, and initial concentration of 20 mg/l. The isotherm models study showed that the Langmuir isotherm with the coefficient of determination ( $R^2$ ) equal to 0.9976 was the best fitting model to describe the adsorption process. The maximum adsorption capacity ( $q_{max}$ ) was obtained at 71.42 mg/g. In addition, the pseudo-second-order kinetic model showed a better fit for the removal of copper ions ( $R^2 = 0.9994$ ). The results showed that Ag/PA 6 can be used as a simple, efficient and environmentally friendly adsorbent to remove pollutants such as heavy metals from aqueous environments.

**Keywords:** Silver nanoparticles, *Mentha spicata*, Polyamide 6, Copper ion, Adsorption.

\* Corresponding author Email:  
ghasri\_mr@iausr.ac.ir