



تعیین شرایط بهینه حذف ماده رنگزا توسط نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن تحت تابش نور مرئی

مریم محمدی‌زاد^۱، حسین گنجی‌دوست^{۲*}، بیتا آیتی^۳

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۱۵-۳۹۷
۲- استناد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۱۵-۳۹۷
۳- دانشیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۱۵-۳۹۷
تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۳ تاریخ پذیرش: ۹۴/۷/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۳/۲۰

چکیده

در این تحقیق پس از ساخت نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن به روش پلیمریزاسیون در محل، از آن برای حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزای اسید قرمز ۱۴ تحت تابش نور مرئی استفاده شد. آزمایش‌های SEM و XRD برای بررسی ساختار نانوکامپوزیت انجام شد. در طی آزمایشات، غلظت اولیه ماده رنگزا، مقدار نانوکامپوزیت، pH و دما جهت رسیدن به شرایط بهینه بررسی شد. تحت شرایط بهینه غلظت نانوکامپوزیت برابر ۰٫۶ gr/l، غلظت اولیه ماده رنگزا ۸۰ mg/l، pH حدود ۷ و دمای واکنش ۲۵ درجه سانتی‌گراد، ۹۸ درصد ماده رنگزا پس از ۱۵۰ دقیقه حذف و پیوندهای اصلی ماده رنگزا شکسته شدند. بالغ بر ۹۵ درصد COD نیز پس از ۳۰۰ دقیقه حذف شد.

واژه‌های کلیدی: تصفیه فاضلاب، کاتالیزور نوری، نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن، حذف رنگزا، اسیدقرمز ۱۴.

Determining the Optimum Conditions for Photocatalytic Dye Removal by Polyaniline/Graphene Nano-Composite Under Visible Light Irradiation

M. Mohammadizad, H. Ganjidoost*, B. Ayati

Environmental Engineering Group, Civil & Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, P.O.Box: 14115-397, Tehran, Iran

Received: 22-02-2015

Accepted: 17-10-2015

Available online: 09-06-2016

Abstract

In this research polyaniline/Graphene nano-composite has been prepared through in situ polymerization and was used as a photocatalyst to degrade acid red 14 dye under visible light irradiation. SEM and XRD tests were used to characterize the morphological properties of nano-composite. The effect of different parameters such as initial dye concentration, nano-composite dosage, pH and temperature on the activity of the nano-composite towards the degradation process was investigated. The optimum efficiency of 98 percent and breaking of the main bonds of dye molecule was happened under dye concentration of 80 mg/L, PANI/Gr dosage of 0.6 gr/L, pH=7 and T= 25 °C after 150 min irradiation time. Over 95 percent of COD was also removed after 300 minutes. J. Color Sci. Tech. 10(2016), 31-42©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Wastewater treatment, Photocatalytic, Polyaniline/Graphene nano-composite, Dye removal, Acid red 14.

۱- مقدمه

بیشتری هستند [۸]. پلی‌آنیلین یکی از پلیمرهای هادی است که تهیه کامپوزیت آن با مواد نیمه رسانا برای بهبود خاصیت کاتالیزوری نوری توجه زیادی را به خود جلب کرده است. پلی‌آنیلین که به عبارتی فلز آلی است به راحتی از مونومر ارزان قیمتی مانند آنیلین با روش‌های ساده شیمیایی یا الکتروشیمیایی قابل تهیه است. برای تولید انبوه آن، روش شیمیایی ترجیح داده می‌شود و پرسولفات آمونیم یک اکسیدان بسیار مناسب برای اکسایش شیمیایی آنیلین و تبدیل آن به پلیمر هادی است. از نانوذرات گوناگونی می‌توان برای ترکیب با پلی‌آنیلین به عنوان کاتالیزور نوری استفاده نمود [۹]. اولاد و همکارانش فعالیت کاتالیزوری نوری نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/TiO₂ را در حذف رنگزای متیل نارنجی تحت تابش نور مرئی و UV با یکدیگر مقایسه کردند و نتایج نشان داد که این نانوکامپوزیت تحت تابش نور مرئی بازده قابل توجهی دارد (بازه ۶۰ درصد در حدود دوساعت تابش نور مرئی) [۱۰].

گرافن نوعی نانوذره کربنی جدید است که می‌تواند برای ساختن نانوکامپوزیت‌های پلیمری مورد استفاده قرار گیرد. گرافن در واقع کربن خالص با فرم ورقه‌ای بسار نازک یا ضخامت یک اتم است که برای وزن بسیار کم خود بسیار مقاوم می‌باشد (تقریباً ۱۰۰ برابر مقاوم‌تر از فولاد) [۱۱]. گرافن دارای شبکه دو بعدی با پیوندهای کووالانسی است که به دلیل سطح ویژه بالا، انتقال و پراکنش مناسب و ویژگی‌های مکانیکی و الکتریکی منحصر به فرد، توجه بسیاری را به سوی خود جلب کرده است [۱۲]. همچنین به دلیل ساختار دو بعدی، به صورت شگفت‌انگیزی با نور و مواد دیگر وارد برهم‌کنش می‌گردد [۱۱]. ورقه‌های تراشیده شده^۱ گرافن دارای سطح مخصوص نظری ۲۶۰۰ m²/g می‌باشند که آن‌ها را به یک بستر کاتالیزوری نوری مطلوب تبدیل می‌کند. علاوه بر این، ورقه‌های گرافن با کیفیت بالا، منجر به انتقال پرتابی^۲ می‌شوند به این معنی که الکترون‌ها می‌توانند بدون پخش شدن در موبیلیته بیش از ۱۵۰۰۰ m²/V⁻¹.s⁻¹ در دمای اتاق حرکت کنند که آن‌ها را به عنوان گیرنده الکترون و پل‌های انتقال الکترونی ایده‌آل می‌سازد [۱۳]. ضخامت یک اتمی آنها موجب شفافیت بالا می‌شود و با توجه به داشتن قابلیت تغییر ویژگی‌های سطح توسط اصلاح شیمیایی می‌توان از آنها به عنوان مواد کامپوزیت استفاده کرد [۱۴].

استفاده از گرافن به عنوان عامل ترکیبی با شبه‌رسانا (از جمله پلیمر) باعث پوشش هم‌زمان سه سازوکار افزایش‌دهنده خاصیت کاتالیزوری نوری شامل جذب آلاینده، انتقال و جدایی بار به دلیل تحرک پذیری بالای حامل‌های بار بر روی گرافن و نیز محدوده جذب نور می‌شود [۱۵].

بهبود خاصیت کاتالیزوری نوری در شبه رساناها با پایه گرافن را

مواد رنگزا بخش قابل توجهی از آلاینده‌های آلی موجود در فاضلاب‌های رنگی هستند که علاوه بر ایجاد مشکلات زیبایی شناختی، به دلیل احتمال سمیت و سرطان‌زا و نیز سخت تجزیه‌پذیر بودن نگرانی‌های زیادی از نظر زیست‌محیطی نیز ایجاد کرده‌اند [۱]. لذا حتی اگر تمام آلاینده‌های فاضلاب حذف شوند، ماده رنگزای باقی‌مانده از نظر زیست‌محیطی بسیار مهم است که به نوع و غلظت آن بستگی دارد [۲]. حذف ماده رنگزا از فاضلاب‌ها به روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی، زیستی و یا تلفیقی از آنها امکان‌پذیر است که هر یک معایب خاص خود را دارند [۳]. لذا استفاده از فرآیند کاتالیزوری نوری که منجر به حذف یا اکسایش آلاینده‌های رنگی به اشکال بی‌خطر می‌گردد، می‌تواند به عنوان یک گزینه مناسب مورد استفاده قرار گیرد [۴].

روش کاتالیزوری نوری بر پایه استفاده از نور برای تهییج الکترون‌ها و تولید رادیکال‌های اکسیدکننده و تجزیه و اکسید کردن آلاینده‌ها توسط این رادیکال‌ها استوار می‌باشد [۵]. کاتالیزورهای نوری می‌توانند آلودگی‌های محیطی متعددی را در دمای اتاق از طریق اکسایش با استفاده از نور خورشید یا نور مصنوعی به عنوان یک منبع انرژی از بین ببرند. کاتالیزورهای نوری علاوه بر حذف آلودگی‌ها می‌توانند آنها را به محصولات سازگار با محیط زیست تبدیل کنند. نانو ذرات کاتالیزورها، یک سطح واکنش‌گر بزرگ ایجاد کرده و تصفیه حجم بالایی را امکان‌پذیر می‌کنند [۶].

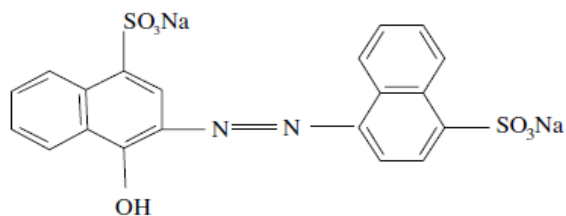
اگرچه کاربرد نانوذرات در فرآیندهای کاتالیزوری نوری در حذف آلاینده‌ها باعث بهبود فناوری‌های زیست محیطی شده اما با این حال، اندازه کوچک ذرات نگرانی‌هایی از جمله انتقال توده و افت فشار بیش از اندازه بخصوص هنگام استفاده آنها بر روی بسترهای ثابت را ایجاد کرده است. مشکلاتی نظیر جدا کردن و استفاده مجدد این مواد و حتی خطر احتمالی باقی ماندن آنها را نیز نباید از نظر دور داشت [۷]. همچنین باز ترکیب سریع حامل‌های بار به شدت از عملکرد کاتالیزوری نوری می‌کاهد و نیز به دلیل شکاف باند بزرگ و نیاز به انرژی بالا برای تحریک الکترون‌ها، اینگونه کاتالیزورهای نوری نیمه رسانا تنها قادر به جذب نور در محدوده نور UV (۳۸۷ nm) $\leq \lambda$ هستند [۸].

یکی از روش‌های موثر برای غلبه بر این محدودیت‌ها، ساخت نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از پوشاندن یا پر کردن این ذرات بر روی ذرات جامد با اندازه بزرگ‌تر است. برای ساختن نانوکامپوزیت‌ها می‌توان از مواد مختلفی به عنوان میزبان استفاده کرد که از میان آنها پلیمرها به دلیل فضای متخلخل قابل کنترل، شیمی سطح و همینطور قدرت مکانیکی برای استفاده طولانی مدت از جذابیت ویژه‌ای برخوردار هستند. نانوکامپوزیت‌های تولید شده با پایه پلیمری علاوه بر داشتن خصوصیات ذاتی نانوذره، دارای پایداری و کارایی

1- Exfoliated

2- Ballistic transport

در وهله اول باید به جذب بالای مولکول‌های آلاینده نسبت داد که یکی از ضرورت‌ها برای فعالیت کاتالیزوری نوری است [۱۶]. از مواد کربن‌دار به دلیل خواص جذبی قابل توجهی که دارند، در کاربردهای زیست‌محیطی بسیاری استفاده شده است. اکثر آلاینده‌ها به طور طبیعی آروماتیک هستند و قابلیت برهم‌کنش با دامنه‌های آروماتیک واقع بر روی گرافن دارند. غلظت مولکول‌های آلی در نزدیکی سطح کاتالیزور در اثر جذب افزایش می‌یابد که این فاکتور نقش مهمی در افزایش آهنگ تخریب کاتالیزوری نوری دارد [۱۷]. گرافن به دلیل دارا بودن ساختار دو بعدی π -conjugation کاندیدای خوبی برای ماده پذیرنده الکترون می‌باشد. در سیستم فوتوکاتالیزوری که از نیمه‌هادی با پایه گرافن استفاده می‌شود، الکترون‌های تهیج شده در نیمه هادی می‌توانند از طریق سازوکار نفوذ، از نوار هدایت به سطح گرافن منتقل شوند. در سطح مشترک یک سد شوتهکی^۱ ایجاد می‌شود که همان ناحیه جدا کننده حامل‌های بار است. برای تنظیم و همگام‌سازی حدود انرژی فرمی^۲، الکترون‌ها تمایل دارند از سطح انرژی فرمی بالاتر به سطح انرژی فرمی پایین‌تر جریان پیدا کنند. ساختار دو بعدی و π -conjugation گرافن به هدایت الکترون‌ها کمک کرده و منجر به انتقال سریع حامل‌های بار و همینطور جدایی موثر جفت‌های الکترون-حفره می‌گردد. طول عمر جفت الکترون-حفره بر روی سطح کاتالیزور نوری افزایش می‌یابد که منجر به تولید گونه‌های رادیکالی با قدرت اکسیدکنندگی بالا برای از بین بردن آلاینده‌ها می‌گردد [۱۸]. لو و همکارانش فعالیت کاتالیزوری نوری نانوکامپوزیت گرافن/CdS و نانوذرات CdS خالص را در حذف ماده رنگزای RhB تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار دادند. در هر آزمایش میزان ۲۰ mg از کاتالیزور نوری به ۲۰ ml محلول شامل ماده رنگزا با غلظت اولیه ۰.۰۱ mg/ml اضافه شد و تحت تابش نور مرئی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پس از گذشت مدت زمان ۲۷۰ دقیقه میزان حذف رنگزا توسط نانوکامپوزیت گرافن/CdS و نانوذرات خالص CdS به ترتیب ۹۶.۶ و ۸۳.۸ اندازه‌گیری شد [۱۲].



شکل ۱: ساختار شیمیایی اسید قرمز ۱۹ [۱۹].

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- تهیه نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن

نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن با استفاده از روش پلیمراسیون در محل انجام شد. در ابتدا پودر گرافن در محلول ۰.۲ مول اسید کلریدریک و ۰.۱۹ مول مونومر آنیلین، به مدت یک ساعت تحت فراصوت قرار گرفت. سپس محلول آبی ۰.۲ مول آمونیوم پراکسی دی سولفات آماده شده در ۰.۲ مول اسید هیدروکلریک به سرعت به مخلوط واکنش اضافه و پس از آن به مدت ۵ ساعت در حمام یخ نگه داشته شد. رنگ مخلوط پس از ۵ دقیقه به سبز تیره تغییر پیدا کرد که نشان‌دهنده پلیمر شدن آنیلین بود. مخلوط واکنش در طول شب در دمای اتاق نگه داشته شد تا پلیمری شدن آن تکمیل گردد. نانوکامپوزیت حاصل با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب غیر یونی شسته شد تا ناخالصی‌های آن از بین برود. سپس در آون خلا در دمای ۶۰ °C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد [۲۱، ۲۰].

با توجه به مزایای ذکر شده، در این تحقیق نانوذرات گرافن با پلی آنیلین ترکیب و نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن با هدف افزایش خاصیت کاتالیزوری نوری و قابلیت جذب در محدوده نور مرئی سنتز و از آن برای حذف ماده رنگزای اسید قرمز ۱۴ و تعیین محصولات حاصل جهت اطمینان به منظور تخلیه در محیط زیست استفاده شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

ماده رنگزای اسید قرمز ۱۴ مونو آزو با فرمول مولکولی

1- Schottky Barrier

2- Fermi Energy

۲-۲-۲- انجام آزمایش‌ها

راکتور آزمایش شامل ظرف شیشه‌ای با مقطع دایره به قطر ۱۵ سانتی‌متر با گنجایش ۵۰۰ cc بود که در هر بار آزمایش میزان ۲۵۰ cc از محلول رنگزا در شرایط مورد بررسی تهیه شده و پس از انتقال به ظرف مورد نظر بر روی هم‌زن مغناطیسی تحت تابش نور مرئی با شدت 60 W/m^2 قرار می‌گرفت. به منظور اطمینان از عدم عبور نور با طول موج کمتر از ۴۰۰ nm از فیلتر UV استفاده شد. برای دستیابی به تعادل جذب/اجذب محلول واکنش به مدت ۳۰ دقیقه قبل از روشن کردن منبع نور و در تاریکی تحت چرخش قرار گرفت. در این تحقیق آزمایشات در دمای آزمایشگاه 25 ± 2 درجه سانتی‌گراد سه بار تکرار شدند و میزان ماده رنگزای باقی‌مانده، برای مطالعه و مقایسه میزان حذف به روش طیف‌سنجی در طول موج بیشینه اسید قرمز ۱۴ (۵۱۴ nm) اندازه‌گیری گردید. برای بهینه‌کردن عوامل از روش تک فاکتوریل استفاده شد بدین صورت که پس از بهینه‌شدن هر کمیت با توجه به میزان مصرف انرژی، آن پارامتر در آزمایش‌های بعدی به صورت ثابت در نظر گرفته شد.

جهت تعیین غلظت آلاینده در هر نمونه، جذب آن توسط دستگاه طیف‌سنج اندازه‌گیری شد و با قرار دادن در رابطه $Y=0,0199 X$ حاصل از نمودار استاندارد، غلظت مجهول به دست آمد. در هر آزمایش نرخ حذف ماده رنگزا به عنوان شاخص اصلی میزان پیشرفت واکنش‌ها و تعیین بازده حذف آلاینده در نظر گرفته شد و نسبت غلظت ماده رنگزای هر نمونه در طول آزمایش به غلظت ماده رنگزای نمونه اولیه (C/C_0) به عنوان شاخص نرخ ماده رنگزا مورد استفاده قرار گرفت. بازده حذف ماده رنگزا ($R\%$) به وسیله واکنش کاتالیزوری نوری نیز از رابطه ۱ به دست آمد. در جدول ۱ کمیت‌های مورد بررسی و میزان آنها ارائه شده است.

$$R\% = \frac{C-C_0}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

جدول ۱: عوامل مورد بررسی در آزمایشات.

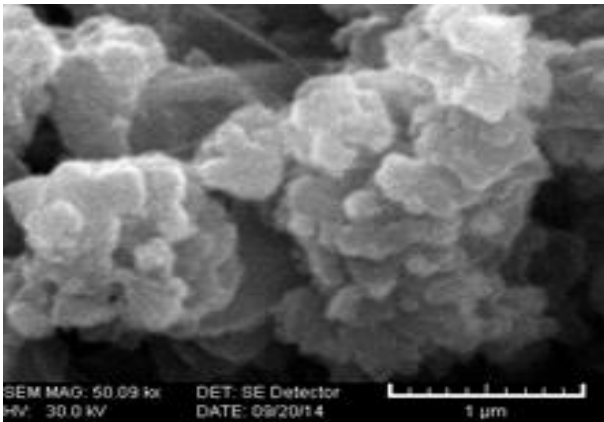
مقادیر	کمیت
۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۵۰	غلظت اولیه آلاینده (mg/l)
۰، ۱، ۰، ۲، ۰، ۶، ۱، ۱، ۵	غلظت نانوذرات (g/l)
۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱	pH
۱۰، ۲۵، ۵۰	دما (درجه سانتی‌گراد)

آزمایشات شاهد نیز با هدف مقایسه بازده سیستم‌های تکی نسبت به سیستم کلی صورت گرفت. پس از پیدا کردن شرایط بهینه و بازده حذف سیستم، آزمایشات تک‌میلی شامل تغییرات COD با روش [۲۲] Method 5220 D. Closed Reflux، Colorimetric، و LC-MS جهت تعیین محصولات تولیدی تحت شرایط بهینه انجام شد.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- بررسی کیفیت ساختار و ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت

پس از ساخت نانوکامپوزیت جهت بررسی و اطمینان از کیفیت مناسب ساختار و ریخت‌شناسی آن اقدام به انجام آزمایش SEM و XRD شد که نتایج آن در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوکامپوزیت دارای ساختار لایه‌ای معمول با ضخامت لایه‌ها در ابعاد حدود ۱۰۰ نانومتر می‌باشد که با توجه به آزمایشات سایر محققان که ضخامت لایه‌ها در آنها حدود چند صد نانومتر اعلام شده [۲۳، ۲۰]، ابعاد نانوکامپوزیت در این تحقیق در محدوده مناسب قرار دارد.



شکل ۲: تصاویر SEM از نمونه نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن ساخته شده (بزرگنمایی ۱:۵۰۰۰۰).

همچنین نتایج آزمایش XRD برای نانوذرات گرافن و نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن به ترتیب در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۳-الف مشاهده می‌شود، وجود پیک بزرگ در $2\theta = 30^\circ$ مربوط به ساختار شبکه‌ای شش وجهی و طبیعت بلوری گرافن می‌باشد [۲۴]. اما با توجه به شکل ۳-ب علاوه بر پیک در $2\theta = 30^\circ$ ، پیک‌های واضحی در 2θ برابر ۶، ۹، ۲۵، ۳۸ درجه مشاهده می‌شود که آنها را می‌توان به بلوری شدن پلی‌آنیلین نسبت داد. در تحقیق گریس و همکارانش نیز الگوی پراش پرتو ایکس سه پیک در زوایای مشابه گزارش شده است [۲۳].

۳-۲- تعیین مقدارهای بهینه

۳-۲-۱- غلظت بهینه ماده رنگزا

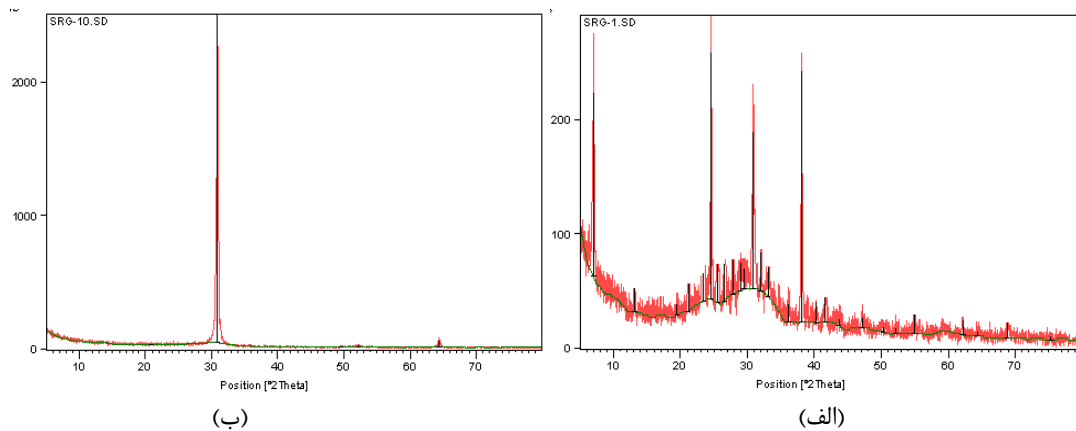
به منظور بررسی اثر غلظت اولیه ماده رنگزا در حذف ماده رنگزا با استفاده از نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن، محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف تهیه شد و آزمایشات کاتالیزوری نوری در pH طبیعی ماده رنگزا انجام شد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، در غلظت‌های ۵۰

شکل ۵ مقایسه شده است. همان طور که مشاهده می شود، کمترین میزان مصرف انرژی به ازای میلی گرم حذف آلاینده در غلظت ۸۰ میلی گرم در لیتر به دست آمده که مقدار آن برابر ۰,۰۰۲۷ کیلووات ساعت می باشد. بنابراین غلظت ۸۰ میلی گرم در لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد و در ادامه تحقیق مورد استفاده قرار گرفت.

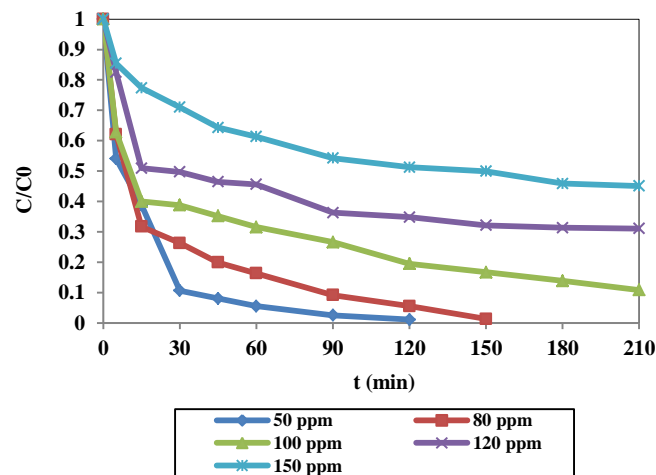
۳-۲-۲- غلظت بهینه نانوکامپوزیت

برای تعیین غلظت بهینه نانوکامپوزیت از غلظت های مختلف کاتالیزور نوری پلی آنیلین/گرافن برای حذف ماده رنگزا با غلظت بهینه ۸۰ ppm استفاده شد. همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود، با افزایش مقدار نانوکامپوزیت بازده حذف ماده رنگزا نیز افزایش یافت به طوری که پس از گذشت مدت زمان ۹۰ دقیقه میزان حذف ماده رنگزا در غلظت های ۰,۱، ۰,۲، ۰,۳، ۰,۴، ۰,۶ و ۱ و ۱,۵ گرم در لیتر به ترتیب ۵۹، ۶۲,۴، ۸۳,۷، ۸۲,۶ و ۹۴,۸ درصد اندازه گیری شد.

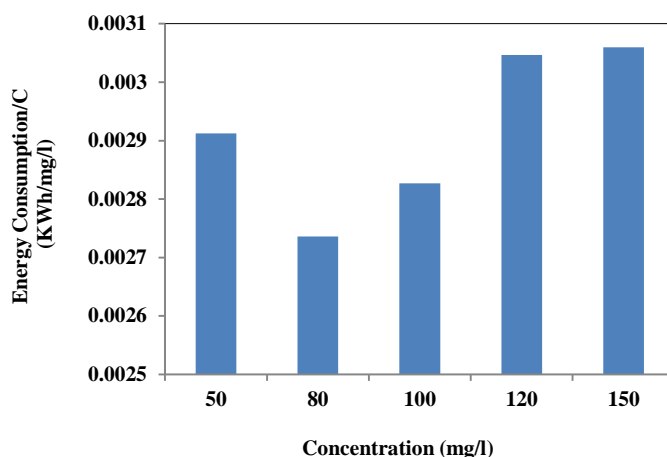
۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر برای ماده رنگزا پس از یک ساعت به ترتیب ۹۴,۴، ۸۳,۶، ۶۸,۴، ۵۴,۴ و ۳۸,۷ درصد و پس از ۱۵۰ دقیقه به ترتیب ۹۹، ۹۸,۶، ۸۳,۳، ۶۷,۹ و ۵۰ درصد ماده رنگزا حذف شد. همان طور که انتظار می رفت، بازده حذف در محلول های رقیق تر بدلیل افزایش اتفاقی شار فوتونی به سطح کاتالیزور و افزایش نرخ تولید رادیکال های هیدروکسیل یا اکسیژن بیشتر می باشد [۲۵]. همچنین در تمامی غلظت ها میزان نرخ حذف ماده رنگزا در ابتدا زیاد بوده که به تدریج کاهش یافته است. این امر به دلیل انجام واکنش های کاتالیزوری نوری جهت شکستن و حذف محصولات میانی می باشد که سبب کاهش نرخ حذف ماده رنگزا با گذشت زمان شده است [۲۶]. از آنجایی که نیاز به زمان کمتر در حذف رنگزا به تنهایی نمی تواند دلیل انتخاب غلظت بهینه باشد و همچنین به دلیل اهمیت میزان مصرف انرژی، در هر یک از غلظت های ذکر شده میزان انرژی مصرفی به ازای میلی گرم حذف ماده رنگزا در زمان حذف کامل ماده رنگزا برای غلظت های مختلف با هم در



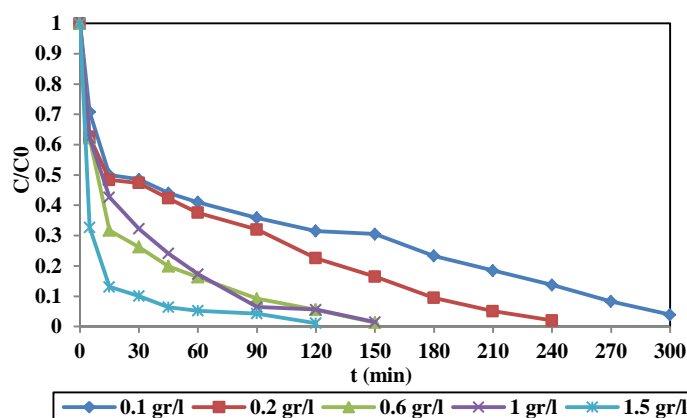
شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس (الف) نانوذرات گرافن (ب) نمونه نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن ساخته شده.



شکل ۴: بررسی اثر غلظت اولیه آلاینده بر بازده حذف ماده رنگزا (pH=7، مقدار نانوکامپوزیت = ۰,۵ گرم در لیتر).



شکل ۵: انرژی مصرفی برای حذف کامل ماده رنگزا در غلظت‌های مختلف برای نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن (pH=7، مقدار نانوکامپوزیت = ۰.۵ گرم در لیتر).



شکل ۶: تعیین غلظت بهینه نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن (غلظت رنگزا = ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=7، مقدار نانوکامپوزیت = ۰.۶ گرم در لیتر).

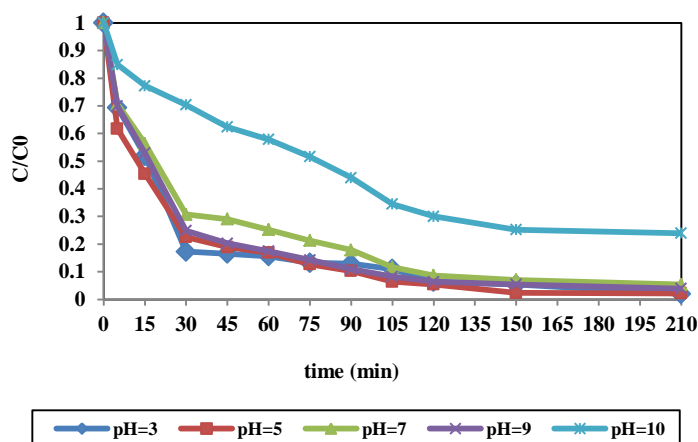
نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن در pHهای اولیه ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۰ انجام شد. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، در pHهای اسیدی ۳ و ۵ بازده حذف از سرعت بیشتری برخوردار است ولی با افزایش pH سرعت حذف اندکی کاهش یافته و سپس در pH برابر ۹ افزایش پیدا می‌کند. بالا بودن سرعت حذف در شرایط اسیدی را می‌توان به این امر نسبت داد که در این شرایط سطح نانوکامپوزیت به دلیل افزایش غلظت یون دارای بار مثبت می‌باشد، بنابراین جذب الکترواستاتیک بین سطح نانوکامپوزیت و ماده رنگزای آنیونی باعث افزایش بازده می‌گردد [۲۹، ۳۰].

دلیل بالا بودن بازده حذف در pH اولیه ۹ تشکیل ساده‌تر و بیشتر رادیکال هیدروکسیل در این محدوده می‌باشد. همچنین بازده حذف در pH اولیه ۱۰ کاهش یافته که به سبب رانش احتمالی بین ماده رنگزای آنیونی و یون‌های هیدروکسید فراوانی که در اثر شرایط قلیایی بر روی سطح کاتالیزور نوربوجود دارند، می‌باشد [۳۱]. با توجه به اینکه بازده حذف در pHهای ۳، ۵، ۷، ۹ نزدیک بهم و بالای ۸۵ درصد است، pH اولیه ۷ که همان pH طبیعی ماده رنگزا (بدون تنظیم) بود، به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

این امر را می‌توان به افزایش تعداد فوتون‌های جذب شده و نیز تعداد مولکول‌های ماده رنگزای جذب شده بر سطح کاتالیزور نوری نسبت داد. اما با افزایش مقدار نانوکامپوزیت به ۱.۵ gr/l، از سرعت این افزایش کاسته شد که به دلیل کاهش مکان‌های قابل دسترس بر روی سطح کاتالیزور نوری و پراکنده کردن نور می‌باشد [۲۷]. بنابراین برای ادامه تحقیق، غلظت ۰.۶ گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه نانوکامپوزیت انتخاب شد زیرا با وجود بیشتر بودن سرعت حذف با استفاده از مقدار ۱.۵ گرم در لیتر نانوکامپوزیت، بازده نهایی تفاوت چندانی نداشت ضمن اینکه گران بودن نانوذرات گرافن نیز نقش موثری در این انتخاب داشت.

۳-۲-۳- pH بهینه

در کاربردهای واقعی، pH پساب به دلیل نوع ماده رنگزای مصرفی و نیز انواع ترکیبات آلی و غیرآلی موجود متغیر است، بنابراین pH اولیه محلول به عنوان یکی از عامل‌های موثر در واکنش‌های کاتالیزوری نوری باید مورد بررسی قرار گیرد [۲۸]. با توجه به این امر، آزمایشات کاتالیزوری نوری در غلظت بهینه ماده رنگزا و کاتالیزور برای



شکل ۷: میزان حذف رنگزا در pHهای مختلف (غلظت رنگزا = ۸۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار نانوکامپوزیت = ۰.۶ گرم در لیتر).

صورت گرفت که شامل بررسی اثر نور مرئی تنها و بررسی اثر جذب ماده رنگزا توسط نانوکامپوزیت بود. به منظور بررسی اثر تابش نور مرئی به تنهایی در حذف ماده رنگزای اسید قرمز ۱۴، آزمایشات تحت شرایط بهینه انجام شد. پس از گذشت مدت زمان ۹۰ دقیقه نسبت C/C_0 برای سه غلظت مذکور به ترتیب ۰.۹۴، ۰.۹۰ و ۰.۹۲ اندازه‌گیری شد که نشان داد تابش نور مرئی به تنهایی تاثیر چندانی در حذف ماده رنگزا ندارد. هوانگ و همکارانش تاثیر تابش نور مرئی به تنهایی در حذف ماده رنگزای آزوی متیل نارنجی را ناچیز گزارش کردند [۳۶]. به منظور بررسی تاثیر جذب ماده رنگزا توسط نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن بدون قرار گرفتن تحت تابش نور، آزمایشات در شرایط بهینه در تاریکی انجام گرفت. همان‌طور که از شکل ۹ ملاحظه می‌شود، هنگام عدم تابش نور مرئی مقدار اندکی از ماده رنگزا جذب سطح کاتالیزور شده و بعد از گذشت مدت زمان سه ساعت میزان حذف ماده رنگزا بیشینه به ۱۷ درصد می‌رسد. مقایسه این نتایج با حالتی که آزمایش تحت تابش نور مرئی انجام می‌شود، نشان می‌دهد که با دخالت خاصیت کاتالیزوری نوری سرعت و مقدار حذف ماده رنگزا به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد.

۴-۳- بررسی حضور هم‌زمان آنیون‌ها بر خواص کاتالیزوری نوری

از آنجا که در فاضلاب واقعی صنایع نساجی، مقادیر زیادی آنیون از جمله Cl^- ، SO_3^{2-} و NO_3^- وجود دارد، نمی‌توان تاثیر آنها را بر روی حذف کاتالیزوری نوری مواد رنگزا نادیده گرفت. به همین منظور مقادیر ۰.۰۱ و ۰.۰۲ مول از نمک‌های متفاوت سدیم ($NaCl$ ، $NaNO_3$ و Na_2SO_3) به صورت جداگانه به محلول ۸۰ ppm ماده رنگزا اضافه شده و آزمایش‌ها صورت گرفت که نتایج آن در شکل ۱۰ ارائه شده است.

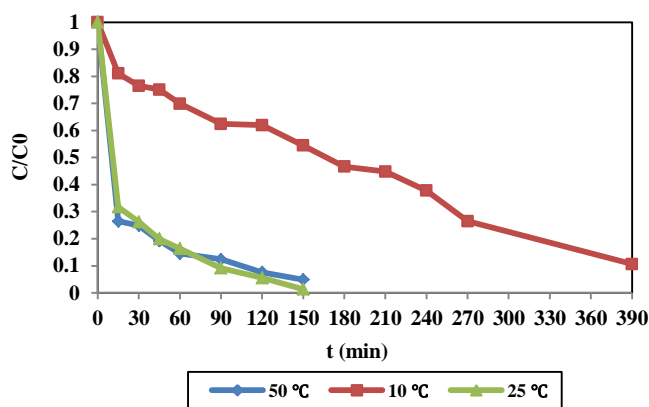
۴-۲-۳- دمای بهینه

به منظور بررسی اثر دما بر بازده حذف ماده رنگزا، نرخ کاهش میزان ماده رنگزا طی زمان در دماهای ۱۰، ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد برای غلظت اولیه بهینه ماده رنگزا ۸۰ ppm اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، حذف ماده رنگزا در دمای ۵۰ درجه در دقایق اولیه از سرعت بالاتری برخوردار است که با گذشت زمان نرخ آن کاهش یافته و به مقدارش در دمای طبیعی نزدیک‌تر شده است. به طوری که پس از گذشت مدت زمان ۳۰ دقیقه از شروع آزمایش بازده حذف ماده رنگزا در سه دمای مذکور به ترتیب ۶۴.۶، ۲۹.۳ و ۴۶.۲ درصد اندازه‌گیری شد.

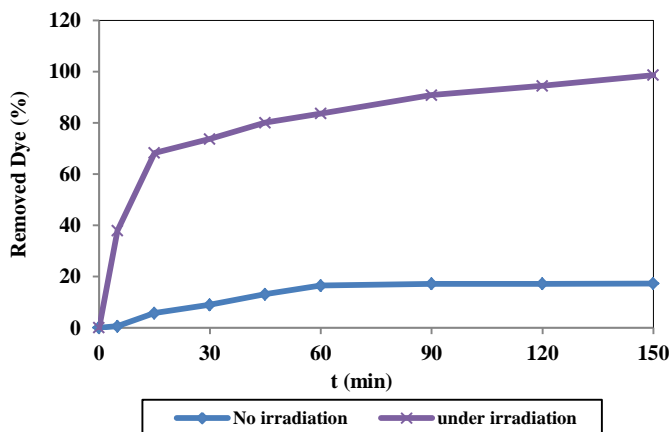
همچنین مشاهده می‌شود که اثر دما بر بازده حذف در دماهای پایین‌تر بیشتر است. به طوری که در دماهای ۵۰ و ۲۵ درجه، پس از گذشت ۹۰ دقیقه بازده حذف به بالای ۹۰ درصد رسید، در حالی که در دمای ۱۰ درجه، پس از گذشت ۳۰۰ دقیقه این بازده حاصل می‌شود. با توجه به نزدیک بودن بازده حذف بین دماهای ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. اگرچه فرآیند کاتالیزوری نوری شبه‌رساناها چندان به دما بستگی ندارد [۳۲، ۳۳]، اما افزایش دما باعث می‌شود که واکنش به طور موثرتری با باز ترکیب حامل‌های بار رقابت کرده که این امر موجب افزایش سرعت واکنش می‌شود [۳۴]. همچنین تغییرات دما می‌تواند بر خصوصیات سطحی و جرمی تاثیرگذار باشد که از مهم‌ترین آنها که بر فعالیت کاتالیزوری نوری نیز اثر می‌گذارد، تجمع مولکول‌های مواد رنگزاست. کاهش دما می‌تواند باعث تجمع مولکول‌ها و در نتیجه کاهش فعالیت کاتالیزوری نوری شود [۳۵].

۴-۳-۳- آزمایشات شاهد

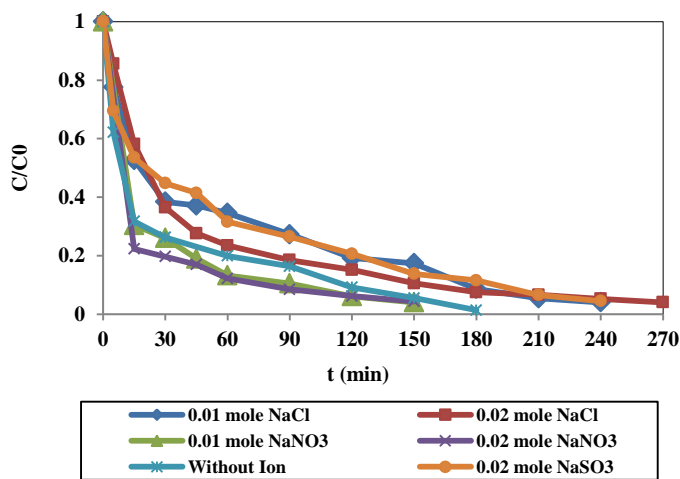
آزمایشات شاهد به منظور تعیین عوامل موثر بر حذف مواد رنگزا و نیز با هدف مقایسه بازده سیستم‌های تکی نسبت به سیستم کلی



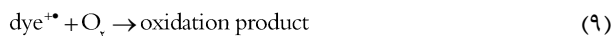
شکل ۸: تعیین دمای بهینه انجام واکنش برای نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن (غلظت رنگزا = ۸۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷، مقدار نانوکامپوزیت = ۰.۶ گرم در لیتر).



شکل ۹: مقایسه میزان حذف رنگزا در تاریکی و تحت تابش نور مرئی (غلظت رنگزا = ۸۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷، مقدار نانوکامپوزیت = ۰.۶ گرم در لیتر).



شکل ۱۰: تاثیر وجود آنیون‌ها بر حذف رنگزا با استفاده از نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن (غلظت رنگزا = ۸۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷، مقدار نانوکامپوزیت = ۰.۶ گرم در لیتر، دما = ۲۵±۲ درجه سانتی گراد).



۳-۵- بررسی حذف ماده رنگزا با نانوذرات خالص

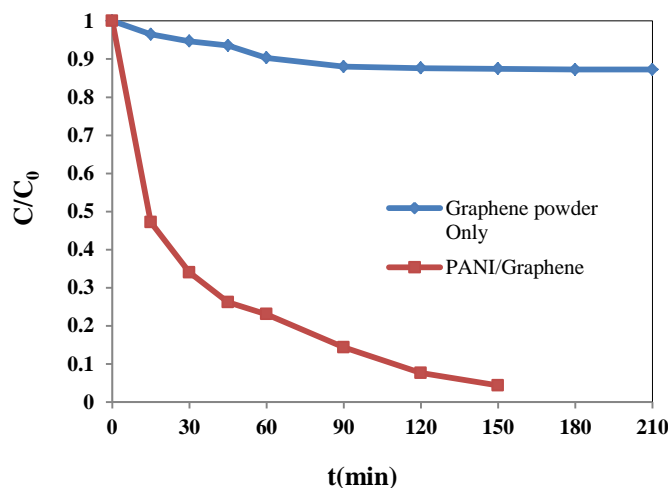
خاصیت کاتالیزوری نوری نانوذرات گرافن تنها تحت تابش نور مرئی در حذف ماده رنگزای اسید قرمز ۱۴ با غلظت محلول برابر ۸۰ ppm مورد بررسی قرار گرفت، همان طور که از شکل ۱۱ مشاهده می شود، پس از مدت زمان ۹۰ دقیقه بازده حذف به ۱۲ درصد رسید و بعد از آن ثابت ماند. در حالی که در صورت استفاده از نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن پس از گذشت ۹۰ دقیقه بازده حذف ۸۵٫۷ درصد اندازه گیری شد.

دلیل فعالیت کاتالیزوری نوری چشمگیر نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن را می توان به این صورت شرح داد که در ابتدا بیشتر ماده رنگزا به دلیل سطح ویژه بالای نانوکامپوزیت بر روی سطح آن جذب می شود. این میزان جذب بالای مواد رنگزا را می توان به تشکیل پیوند $\pi - \pi^*$ بین مولکول های رنگزا و نواحی آروماتیک گرافن در نانوکامپوزیت نسبت داد. تحت تابش نور الکترون ها در پلی آنیلین به دلیل برهم کنش الکتریکی بین گرافن و پلی آنیلین تهییج می شوند. این پدیده با افزودن گرافن به پلی آنیلین، باعث افزایش جدایی حامل های بار و در نتیجه بهبود خاصیت کاتالیزوری نوری می گردد [۲۰].

حضور NO_3^- سرعت حذف ماده رنگزا را افزایش می دهد، در حالی که یون های Cl^- و SO_3^{2-} بر روی فعالیت کاتالیزوری نوری و حذف ماده رنگزا تاثیر منفی داشتند. افزایش آهنگ تجزیه ماده رنگزا در حضور یون NO_3^- را می توان به تشکیل شیمیایی مستقیم و غیرمستقیم رادیکال هیدروکسیل نسبت داد که در رابطه های ۲ تا ۴ نشان داده شده است [۲۷].



حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزا در حضور یون Cl^- کاهش یافت. این آنیون به دلیل به تله انداختن h^+ و OH^{\bullet} تحت هر دو شرایط اسیدی و بازی، فعالیت کاتالیزوری نوری را محدود می کند که اثر آن در روابط ۵ تا ۹ تارائه شده است [۳۷]. Cl_2^{\bullet} تولید شده قابلیت اکسید کردن ترکیبات آلی را دارد اما سرعت آن از رادیکال هیدروکسیل کمتر می باشد [۳۸].



شکل ۱۱: حذف رنگزا با استفاده از نانوذرات TiO_2 خالص (غلظت رنگزا = ۸۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=7$ ، مقدار نانوکامپوزیت = ۰٫۶ گرم در لیتر، $\text{d}=\pm 25$ درجه سانتی گراد).

نسبت داد. علاوه بر این، کاهش جذب در دو پیک مذکور شاهدهی بر تجزیه بخش‌های آروماتیک در مولکول ماده رنگزا و محصولات میانی آن می‌باشد [۲۸].

۷-۳- بررسی طیف جذبی در حذف ماده رنگزا

به منظور بررسی تغییرات مولکولی و ساختاری در ویژگی‌های ماده رنگزای اسید قرمز ۱۴، تغییرات طیف UV-VIS در محلول ماده رنگزا بر حسب تابعی از زمان واکنش در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

۸-۳- تعیین محصولات نهایی فرآیند

به منظور تعیین محصولات تولیدی در این واکنش، آزمایش LC-MS برای نمونه‌هایی از رنگزا در ابتدا و همچنین پس از رنگبری توسط نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن، انجام گرفت که نتایج آن در شکل ۱۴ نشان داده شده است.

همانطور که ملاحظه می‌گردد، نمونه اولیه دارای پیک با جرم مولکولی ۳۳۳ می‌باشد که در اثر یونیزاسیون ابتدایی توسط دستگاه شناسایی شده است. پس از گذشت مدت زمان ۱۵۰ دقیقه، در نمونه حذف شده توسط نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن، اثری از پیک اولیه مشاهده نمی‌شود و ماده با جرم مولکولی ۱۷۴٫۵ دارای ترکیب احتمالی ۱،۲ بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید دی‌متیل استر^۱، تشکیل شده است. تشکیل ترکیب مذکور در اثر حمله رادیکال‌های هیدروکسیل به مولکول ماده رنگزا و شکستن پیوندهای آن می‌باشد [۳۹]. پس می‌توان به این نتیجه رسید که روش مورد استفاده در این تحقیق، روشی موثر در حذف ماده رنگزای آزویی اسید قرمز ۱۴ و احتمالاً سایر ترکیبات مشابه می‌باشد.

1- Transition

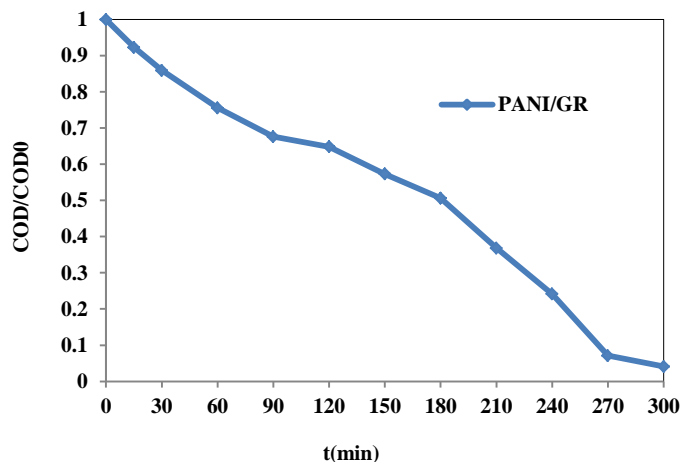
2- 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dimethyl ester

۶-۳- تغییرات COD

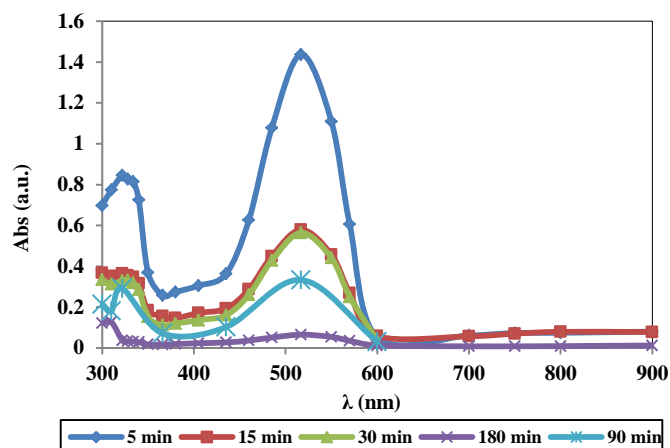
از آنجا که رنگبری ماده رنگزا به مفهوم تجزیه کامل آلاینده نمی‌باشد و در این حالت تنها پیوندهای ماده رنگزا شکسته شده‌اند و احتمال وجود ترکیبات حلقوی و خطر زیست محیطی آن وجود دارد، جهت بررسی میزان تجزیه آلاینده‌ها و نیز حضور مواد باقی‌مانده ناشی از تخریب کاهشی، آزمایش تعیین COD در شرایط بهینه برای فاضلاب سنتزی انجام شد که نتایج آن در شکل ۱۲ قابل مشاهده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، COD محلول در حین واکنش کاهش می‌یابد به طوری که نسبت COD/COD₀ برای نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن پس از ۳۰۰ دقیقه از شروع آزمایش ۴ درصد اندازه‌گیری شد و پس از آن ثابت ماند. رادیکال هیدروکسیل تولید شده ناشی از در اثر فرآیند کاتالیزوری نوری به عنوان یکی از قوی‌ترین اکسندها، در اثر واکنش با ماده رنگزای اسید قرمز ۱۴ موجب شکسته شدن پیوندهای آن شده و تولید آب و دی‌اکسید کربن و کاهش بار آلی می‌شود.

همان‌طور که مشاهده می‌شود طیف جذب محلول اصلی ماده رنگزا با غلظت ۸۰ ppm، دارای یک باند اصلی در محدوده مرئی با بیشینه جذب ۵۱۴ نانومتر و یک باند در محدوده فرابنفش با بیشینه جذب ۳۱۰ نانومتر می‌باشد. باند با پایین‌ترین حد انرژی را می‌توان به گذار $\pi - \pi^*$ گروه -N=N- در ساختار ماده رنگزا نسبت داد. پیک مشاهده شده در ۳۱۰ نانومتر مربوط به جذب گذار $\pi - \pi^*$ مرتبط با حلقه‌های نفتالینی که در پیوند با گروه -N=N- موجود در ساختار اسید قرمز ۱۴ هستند، می‌باشد [۱۹].

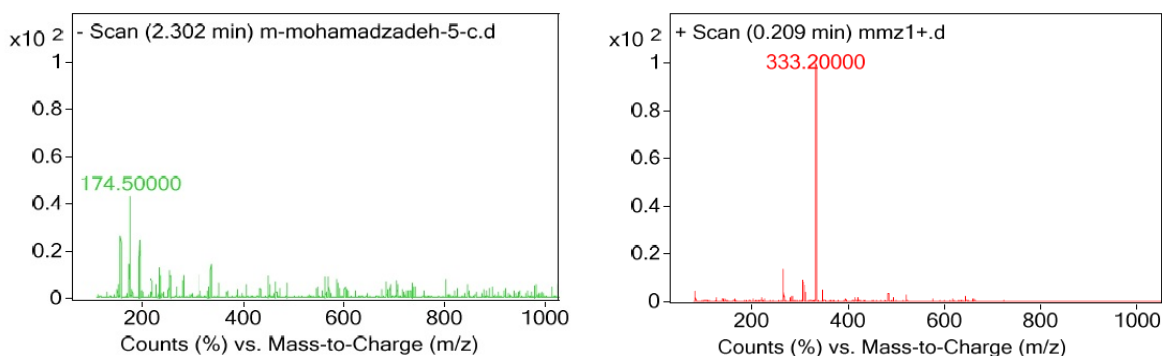
همانطور که ملاحظه می‌شود، مقادیر جذب در طول تجزیه کاتالیزوری نوری کاهش می‌یابد و پس از گذشت زمان ۱۸۰ دقیقه برای نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن، دیگر پیک مشخصی مشاهده نشد که دلیل آن را می‌توان به فروپاشی پیوندهای آزو در اثر اکسایش



شکل ۱۲: نسبت COD/COD₀ در فاضلاب سنتزی نسبت به زمان در شرایط بهینه (غلظت رنگزا= ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷، مقدار نانوکامپوزیت= ۰٫۶ گرم در لیتر، دما= ۲۵±۲ درجه سانتی‌گراد).



شکل ۱۳: بررسی تغییرات طیف جذب در زمان‌های مختلف در شرایط بهینه (غلظت رنگزا = ۸۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷، دوز نانوکامپوزیت = ۰٫۶ گرم در لیتر، دما = ۲۵±۲ درجه سلسیوس).



شکل ۱۴: بررسی محصولات نهایی فرآیند بر اساس آزمون LC-MS (الف) اولیه، (ب) پس از ۱۵۰ دقیقه حذف توسط نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن.

و قابلیت بازیابی آن را نشان داد. بنابراین می‌توان از نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن به عنوان یک کاتالیزور نوری کارآمد برای حذف مواد رنگزایی مانند اسید قرمز ۱۴ از محلول‌های آبی نام برد. با توجه به میزان کم نانوکامپوزیت مصرف شده و پتانسیل استفاده از نور طبیعی به عنوان منبع انرژی می‌توان این روش را برای مقیاس‌های بزرگ‌تر نیز مقرون به صرفه و کارآمد دانست.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از ستاد فناوری نانو برای حمایت مالی از این طرح، سپاسگزاری می‌گردد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق عملکرد کاتالیزوری نوری نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن برای حذف ماده رنگزای اسید قرمز ۱۴ از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج در شرایط بهینه غلظت اولیه ماده رنگزا ۸۰ mg/l، غلظت نانوکامپوزیت برابر ۰٫۶ gr/l، pH نزدیک به خنثی و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به بازده بالای حذف ماده رنگزا در مدت زمان قابل قبول (۱۵۰ دقیقه) رسید. همچنین بررسی وجود آنیون‌ها نشان داد که فعالیت کاتالیزوری نوری در حضور یون NO_3^- افزایش یافته اما یون‌های Cl^- و SO_3^{2-} منجر به کندتر شدن واکنش می‌گردند. علاوه بر این بررسی استفاده مجدد از نانوکامپوزیت پایداری

۵- مراجع

- J. N. Wu, H. Doan, S. Upreti, Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone. *J. Chem. Eng.* 142, (2008), 156–160.
- D. Chequer, F. Maria, R. de Oliveira, G. Augusto, A. Ferraz, E. Raquel, J. Cardoso, C. Zanoni, M. Valnice, P. de Oliveira Danielle, Textile Dyes: Dyeing process and environmental impact, eco-friendly textile dyeing and finishing. 6(2013), 151-176.
- M. T. Yagub, Tushar Kanti Sen, Sharmeen Afroze, H. M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 209(2014), 172–184.
- J. Dasgupta, J. Sikder, S. Chakraborty, S. Curcio, E. Drioli, Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. *J. Environ. Manage.* 147(2015), 55–72.

5. X. Li, D. Wang, G. Cheng, Q. Luo, J. An, Y. Wang, Preparation of polyaniline-modified TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination. *Appl Catal. B*. 81(2008), 267–273.
6. W. Zhuyi, C. Cheng, W. Fengqing, B. Zou, Z. Meng, W. Jinxing, F. Caihui, Photodegradation of rhodamine B under visible light by bimetal codoped TiO₂ nanocrystals. *J. Hazard. Mater.* 164(2009), 615–620.
7. K. Sh, S. Kalia, A. Kumar, A novel nanocomposite of polyaniline and Fe_{0.01}Ni_{0.01}Zn_{0.98}O: Photocatalytic, electrical and antibacterial properties. *J. Alloys Compd.* 578(2013), 249–256.
8. X. Zhao, Lv. Lu, B. Pan, Z. Weiming, Z. Shujuan, Z. Quanxing, Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. *Chem. Eng J.* 42 170(2011), 381–394.
9. MA. Salem, AF. Al-Ghonemiy, AB. Zaki, Photocatalytic degradation of allura red and quinoline yellow with polyaniline/TiO₂ nanocomposite. *Appl. Catal. B*. 91(2009), 59–66.
10. A. Olad, S. Behboudi, A. A. Entezami, Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂/polyaniline core-shell nanocomposite. *Bull. Mater. Sci.* 35(2012), 801–809.
11. D.-Y. Kim, Sinha-Ray, S. Park, J.-J. Lee, J.-G. Cha, Y.-H. Bae, S.-H. Ahn, J.-H. Jung, Y. C. Kim, S. M. Yarin, A. L. and Yoon, S. S. Self-Healing Reduced Graphene Oxide Films by Supersonic Kinetic Spraying. *Adv. Funct. Mater.* 24(2014), 4986–4995.
12. W. Lü, Jie Chen, Yao Wu, Lianfeng Duan, Yue Yang and Xin Ge, Graphene-enhanced visible-light photocatalysis of large-sized CdS particles for wastewater treatment. *Nanoscale Res. Lett.* 148(2014), 1-7.
13. R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, *CARBON*, 49(2011), 741–772.
14. J. R. Potts, R. Daniel, Dreyer, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, *Polym.* 52(2011), 5-25.
15. T. Suprabha, G. Haizel, Roy, Suresh Mathew, Gold loaded titania nanostructures-synthesis, characterization and morphology dependence on photocatalysis. *Sci. Adv. Mater.* 2(2010), 107-114.
16. P. V. Kamat, Graphene-based nanoassemblies for energy conversion. *J. Phys. Chem. Lett.* 2(2011), 242–251.
17. Sakthive, H. Kisch, Angew, Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. *Chem. Int. Ed.* 42(2003) 4908.
18. G. Williams, B. Seger, PV Kamat, TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano.* 2(2008), 1487–1491.
19. J. Qu, A. Wang, J. H. Liu, J. Ge, Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process. *Chemosphere.* 55(2004), 1189–1196.
20. S. Ameen, Hyung-Kee Seo, M. Shaheer Akhtar, Hyung Shik Shin. Novel graphene/polyaniline nanocomposites and its photocatalytic activity toward the degradation of rose Bengal dye. *Chem. Eng. J.* 210(2012), 220–228.
21. S. Hur, M. Kumar, K. Singh, S. K. Dhawan, K. Tharanikarasu, J. S. Chung, B.-S. Kong, E. J. Kim, Synthesis and characterization of covalently-grafted graphene-polyaniline nanocomposites and its use in a supercapacitor. *J. Chem. Eng.* 231(2013), 397–405.
22. APHA, WEF Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th Ed, Washington D.C., (2005), USA.
23. A. N. Grace, C. Harish, V. Sai SreeHarsha, C. Santhoshl, R. Ramachandran, M. Saranya, T. Mudaliar Vanchinathan, K. Govardhan, Synthesis of polyaniline/graphene nanocomposites and its optical, electrical and electrochemical properties. *Adv. Sci. Eng. Med.* 4(2012), 1–9.
24. A. Ruammitree, H. Nakahara, K. Akimoto, K. Soda, Y. Saito, Determination of non-uniform graphene thickness on SiC (0001) by X-ray diffraction. *Appl. Surf. Sci.* 282(2013) 297–301.
25. M. H. Karagoglu, M. Ugurlu, Studies on UV/NaOCl/TiO₂/Sep Photocatalysed degradation of Reactive Red 195. *J. Hazard. Mater.* 174(2010), 864-871.
26. C. Sriwong, S. Wongnawa, O. Patarapaiboolchai, Rubber sheet strewn with TiO₂ particles: Photocatalytic activity and recyclability. *Catal. Commun.* 9(2012), 213–218.
27. R. Jiang, H. Zhu, L. Xiao, Y. Chang, Y. Guan, X. Li, G. Zeng, Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater.* 169(2009), 933–940.
28. P. S. Harikumar, J. Litty, A. Dhanya, Photocatalytic degradation of textile dyes by hydrogel supported titanium dioxide nanoparticles. *J. Environ. Eng. Ecol. Sci.* 2(2013), 1-9.
29. B. H. Hameed, U. G. Akpan, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *J. Hazard. Mater.* 170(2009), 520–529.
30. J. R. Baseri, P. N. Palanisamy, P. Sivakumar, Application of polyaniline nano composite for the adsorption of acid dye from aqueous solutions. *E-J. Chem.* 9(2012), 1266-1275.
31. P. Mehta, M. Rajeev, M. Surana, B. V. Kabra, Influence of operational parameters on degradation of commercial textile azo dye acid blue 113 (Cyanine 5r) by advanced oxidation technology. *J. Curr. Chem. Pharm. Sc.* 1(2011), 28-36.
32. N. Barka, S. Qourzal, A. Assabbane, A. Nounah, Y. Ait-Ichou, Photocatalytic degradation of an azo reactive dye, Reactive Yellow 84, in water using an industrial titanium dioxide coated media. *A. J. Chem.* 3(2010), 279–283.
33. M. Behnejadi, M. Rabbani, N. Modir, Synthetic modeling of breakdown and decolorization photo catalysis mono Azo dye from tannery industry in TiO₂/UV process, Proceeding of the 9th Congress of Iran Chemical Engineering, Tehran. (2004), 851-854.
34. N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M. A. Behnajady, J. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process. *Photochem. Photobiol. A.* 168(2004), 39–45.
35. M. H. Habibi, A. Hassanzadeh, S. Mahdavi, The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A.* 172(2005), 89–96.
36. J. Huang, Wei Lin, Jianqin Chen, Synthesis of CdIn₂S₄ Microsphere and Its Photocatalytic Activity for Azo Dye Degradation. *Scientific World. J.* (2014), Article ID 241234, 6 pages.
37. C. Sahoo, A. K. Gupta, I. M. Sasidharan, Photocatalytic degradation of methylene blue dye from aqueous solution using silver ion-doped TiO₂ and its application to the degradation of real textile wastewater. *J. Environ Sci Health A.* 47(2012), 1428-1438.
38. S. K. Kavitha, Photocatalytic Degradation of Vat Yellow 4 Using UV/TiO₂, *Modern. Appl. Sci.* 4 (2010), 130-142.
39. L. Shao, M. Gao, Z. Zeng, B. Sun, H. Zou, J. Chen, (2012), Ozonation of azo dye Acid Red 14 in a microporous tube-in-tube microchannel reactor: Decolorization and mechanism. *Chemosphere.* 89 190–197.