

مقایسه میزان تخریب رنگ‌های آنیونی و کاتیونی با استفاده از نانوکامپوزیت تیتانیم دی‌اکسید-گرافن/آلژینات

رباب محمدی*⁺

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده: در این کار پژوهشی، کاتالیست‌های تیتانیم دی‌اکسید (TiO_2)، تیتانیم دی‌اکسید - گرافن (TiO_2 - Graphene) و تیتانیم دی‌اکسید - گرافن/آلژینات (TiO_2 -Graphene/Alginate) تهیه و با روش‌های گوناگون مانند EDX, SEM, TEM, XRD شناسایی شدند. فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه شده در حذف مالاکیت سبز و متیل اورانژ به عنوان رنگ‌های کاتیونی و آنیونی از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌ها، متأثر از ساختار شیمیایی آلاینده هاست. به طوری که نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate در حذف رنگ کاتیونی و کاتالیست TiO_2 -Graphene در حذف رنگ آنیونی، فعالیت بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها از خود نشان دادند. همچنین رقم‌های شایستگی برای انرژی الکتریکی به ازای هر مرتبه (E_{EO}) برای حذف فتوکاتالیستی مالاکیت سبز در حضور نمونه‌های تهیه شده مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد میزان انرژی الکتریکی مصرفی برای حذف مالاکیت سبز با استفاده از TiO_2 -Graphene/Alginate نسبت به سایر فتوکاتالیست‌ها کم‌تر است. به منظور درک ماهیت جذب، مدل‌های همدمایی جذب مورد مطالعه قرار گرفتند. از بین مدل‌های همدمایی جذب، مدل لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۵ بهترین تطابق را با داده‌ها نشان داد. طبق مدل لانگمویر، بیش‌ترین ظرفیت جذب مالاکیت سبز به وسیله جاذب TiO_2 -Graphene/Alginate، ۸۶/۴۵ mg/g به دست آمد که به تقریب چهار برابر ظرفیت جذب TiO_2 -Graphene می‌باشد. همچنین قابلیت بازیافت نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate قابلیت بازیافت دارد و از پایداری بالایی برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate؛ فعالیت فتوکاتالیستی؛ خاصیت جذب سطحی؛ مالاکیت سبز..

KEYWORDS: TiO_2 -Graphene/Alginate nanocomposite; Photocatalytic activity; Adsorption capacity; Malachite green.

مقدمه

رنگ، لوازم آرایشی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. تخمین زده می‌شود که حدود ۱۰ درصد از ترکیب‌های یاد شده در طول فرایند رنگرزی وارد پساب می‌شود. از بین بردن ترکیب‌های آلی موجود در پساب‌ها

رنگ‌های سنتزی گروه بزرگی از مواد شیمیایی را تشکیل می‌دهند که به طور معمول در پیرامون زندگی روزانه بشر حضور دارند [۱]. این ترکیب‌ها در صنایع زیادی مانند نساجی، چرم، کاغذ، داروسازی،

*عهد دار مکاتبات

+E-mail: mohammadi_rb@yahoo.com

کردن این مشکل، به دام انداختن ذره‌های TiO_2 توسط اجزا و آزیم‌های تثبیت کننده است که می‌تواند برای تثبیت TiO_2 استفاده شود. آلژینات یک پلیمر طبیعی تهیه شده از جلبک قهوه ای می‌باشد که به عنوان یک تثبیت کننده جدید سازگار با محیط زیست برای تثبیت TiO_2 استفاده می‌شود [۱۱]. هدف از این کار پژوهشی، تهیه نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate و مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی و خاصیت جذب سطحی نانوکامپوزیت تهیه شده در حذف آلاینده های آلی از محلولهای آبی است. همچنین در این پژوهش، ارتباط بین اندازه ذره ها، ساختار کاتالیست و ساختار شیمیایی آلاینده با فعالیت فتوکاتالیستی نمونه ها بحث و بررسی شده است. همچنین رقم های شایستگی برای انرژی الکتریکی به ازای هر مرتبه (E_{EO}) برای حذف فتوکاتالیستی مالاکیت سبز در حضور نمونه های تهیه شده مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفته است. به منظور درک ماهیت جذب، مدل های هم‌دمایی جذب بررسی شده اند.

بخش تجربی

مواد

تیتانیم تتراایزو بوتوکسید، اتانول، نیتریک اسید، سولفوریک اسید، گرافیت، پتاسیم پرکلرات، سدیم آلژینات، متیل اورانژ و مالاکیت سبز از شرکت مرک خریداری و مورد استفاده قرار گرفتند.

ستز نانوذره های TiO_2 به روش سل - ژل

برای تهیه نانو ذره های تیتانیوم دی‌اکسید از روش سل - ژل استفاده شد. نخست تیتانیم تترا ایزو بوتوکسید و اتانول به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس آب قطره قطره و در حال هم‌زدن به این محلول افزوده شد که افزایش آب در شرایط بازروانی انجام گرفت. سپس سوسپانسیون به دست آمده خشک شده و پودر به دست آمده در دمای $450^\circ C$ به مدت ۳ ساعت کلسینه شد. نسبت مولی تیتانیم تترا ایزو بوتوکسید، اتانول و آب ۱:۱:۶۵ انتخاب شد.

تهیه گرافن اکسید

برای تهیه گرافن اکسید، نیتریک اسید (۹ میلی لیتر) و سولفوریک اسید (۱۸ میلی لیتر) در یک حمام یخ صفر درجه همراه با هم زدن شدید با یکدیگر مخلوط شدند. سپس پودر گرافیت (۱ گرم) آهسته به مخلوط اسیدی افزوده شد. آن‌گاه پتاسیم کلرات (۱۱ گرم)،

همواره به عنوان یک مشکل عمده در صنعت مطرح بوده است. فرایندهای شیمیایی و فیزیکی متنوعی مانند رسوب دهی شیمیایی و جداسازی آلاینده‌ها، انعقاد، الکتروانعقاد، حذف با جذب سطحی بر روی کربن فعال و غیره برای از بین بردن رنگ پساب صنایع نساجی مورد استفاده قرار گرفته است [۲]. مشکل اساسی این روش ها این است که قادر به تخریب آلاینده ها نبوده و تنها آن‌ها را از یک فاز به فاز دیگری منتقل می‌کنند در نتیجه فاز تازه‌ای از آلاینده ها تولید می‌شود و مشکل اصلی حل نشده باقی می‌ماند [۳]. در طی سال‌های اخیر فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) به عنوان یک روش موثر در تخریب آلاینده ها مورد توجه قرار گرفته است. اساس فرایندهای مذکور تشکیل اجزای بسیار فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل است. این روش قادر به اکسایش طیف گسترده‌ای از آلاینده ها است [۴]. در شرایط مناسب، فراورده‌های پایانی در فرایند اکسایش پیشرفته H_2O ، CO_2 و اسیدهای آلیفاتیک با جرم مولکولی پایین است [۵]. در سال‌های اخیر، TiO_2 و ZnO به عنوان فتوکاتالیست‌های نیمه هادی برای پاکسازی محیط زیست مورد توجه زیادی قرار گرفته اند که این امر به دلیل کارایی بالا، پایداری فتوشیمیایی، طبیعت غیرسمی، قیمت پایین و از همه مهم‌تر امکان استفاده از نور خورشید به عنوان منبع تابش برای این دو فتوکاتالیست است [۶، ۷]. به منظور بهینه سازی و بهبود عملکرد TiO_2 پژوهش‌های بسیاری انجام گرفته تا فعالیت فتوکاتالیستی هم در بازه‌ی UV و هم در منطقه مرئی افزایش یابد [۸]. به عنوان نمونه، نانوذره‌های TiO_2 بر روی یک سطح جاذب مانند زئولیت، آلومینا، سیلیس و یا کربن قرار می‌گیرند. این مواد قادر به افزایش فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 در ناحیه نور مرئی می‌باشند. به تازگی، گرافن با ساختار یگانه متشکل شده از صفحه‌های مسطح دو بعدی با اتم های کربن دارای پیوند SP^2 به شکل لانه زنبوری مورد توجه قرار گرفته است. در مقایسه با سایر مواد کربنی، گرافن دارای برتری‌های بسیاری از جمله مساحت سطح بالا و تماس سطحی با جاذب است. گرافن دارای یک ساختار مزدوج است و ترکیبی از TiO_2 و گرافن، روشی ایده آل برای افزایش جدایی بار در فرایندهای انتقال الکترون محسوب می‌شود [۹].

با وجود این که نانوذره‌های TiO_2 دارای ویژگی‌های یگانه مانند اندازه کوچک، بزرگی سطح نسبت به حجم، دارای ویژگی فتوکاتالیستی و جذب بالای UV می‌باشد، با این حال، جدا کردن ذره‌های TiO_2 کوچک از حالت تعلیق پس از تصفیه روند کار را محدود کرده است [۱۰]. یکی از ساده‌ترین روش ها برای برطرف

از رنگ‌های کاتیونی و آنیونی) با تابش نور سیاه مورد آزمایش قرار گرفت. در هر آزمایش، حدود ۴۰ میلی گرم از نمونه موردنظر به ۵۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده شد و به مدت ۲۰ دقیقه در معرض موج فراصوت قرار گرفت. سپس ۲۰ میلی گرم بر لیتر آلاینده به آن افزوده شد. ۱۰۰ میلی لیتر از سوسپانسیون تهیه شده در درون راکتور وارد شد. با تابش نور سیاه و در حال هم‌زدن، در هر ۳ دقیقه به مقدار ۵ میلی لیتر نمونه برداری انجام گرفت. سپس نمونه های موجود در لوله‌های آزمایش در دستگاه سانتیفریوژ به مدت ۲۰ دقیقه سانتیفریوژ شد تا ذره های کاتالیست به طور کامل جدا شوند. جذب نمونه های سانتیفریوژ شده با استفاده از دستگاه پرتو سنجی UV-Vis برای مالاکیت سبز و متیل اورانژ به ترتیب در $\lambda_{max} = 425 \text{ nm}$ و $\lambda_{max} = 465 \text{ nm}$ خوانده شد.

به منظور بررسی فعالیت جذب سطحی نمونه های تهیه شده، آزمایشی به ترتیب فوق طراحی شد. برای تمیز دادن نتیجه‌ها مربوط به جذب سطحی و فرایند فتوکاتالیستی، مجموعه در داخل جعبه ای پوشیده و بدون تابش نور سیاه قرار گرفت و آزمایش مانند فرایند فتوکاتالیستی ولی بدون تابش نور انجام شد.

بازیافت کاتالیست

در فرایندهای تصفیه آب توسط کاتالیست، بازیافت کاتالیست و امکان استفاده دوباره از آن از دیدگاه اقتصادی دارای اهمیت فراوان می باشد. نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-Graphene/Alginate}$ سه بار مورد بازیافت قرار گرفت. بدین منظور کاتالیست بعد از سانتیفریوژ جمع‌آوری شده و چندین بار با کلریدریک اسید رقیق و آب مقطر شستشو داده شد و کارایی آن در حذف آلاینده مورد بررسی قرار گرفت.

نتیجه ها و بحث

تعیین مشخصه های کاتالیست‌های تهیه شده

مطالعه پراش پرتو X کاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از پرتو

XRD

الگوهای XRD کاتالیست‌های TiO_2 ، $\text{TiO}_2\text{-GO}$ و $\text{TiO}_2\text{-Graphene/Alginate}$ در شکل ۱ نشان داده شده است. پهنای پیک، انعکاس دهنده اندازه ذره‌ها و شدت پیک اصلی واقع در $2\theta = 25.5^\circ$ نشان دهنده درجه بالای کریستالیت‌ها نمونه‌های تهیه شده می‌باشد [۱۳]. اندازه ذره های مربوط به کاتالیست $\text{TiO}_2\text{-Graphene}$ ، ۹ نانومتر به دست آمد که نسبت به TiO_2 خالص (۱۴ نانومتر) کم‌تر است. رشد نانوذره های تیتانیم دی اکسید بر روی

در مدت زمان یک ساعت به آهستگی به مخلوط افزوده شد به طوری که دمای آن از 20°C فراتر نرفت. به منظور خالص‌سازی، ترکیب خمیری سیاه رنگ تا رسیدن به pH خنثی با آب یون زدایی شده شستشو داده شد. در پایان رسوب‌های به دست آمده در آن خلأ در دمای 60°C خشک شد که در این حالت پودر سیاه رنگ گرافن اکسید به دست آمد.

تهیه نمونه $\text{TiO}_2\text{-Graphene}$

کاتالیست $\text{TiO}_2\text{-Graphene}$ به روش هیدروترمال تهیه شد. نخست ۲۰ mg گرافن اکسید در محلولی از ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۴۰ میلی‌لیتر اتانول حل شد و به مدت ۲ ساعت در اولتراسونیک قرار داده شد. سپس ۲۰۰ mg کاتالیست تیتانیم دی اکسید به آن افزوده شد و به مدت ۲ ساعت روی هم زن قرار داده شد تا یک سوسپانسیون هموزن به دست آید. سوسپانسیون به مدت ۳ ساعت در اتوکلاو با دمای 120°C قرار داده شد. سپس سوسپانسیون به دست آمده صاف و ۱۰ بار با آب مقطر شستشو داده شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای 70°C خشک شد.

تهیه نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-Graphene/Alginate}$

نخست کاتالیست $\text{TiO}_2\text{-Graphene}$ در محلول ۲٪ سدیم آلزینات با نسبت حجمی ۱:۲ (نمونه $\text{TiO}_2\text{-Graphene}$: سدیم آلزینات) مخلوط شد و به مدت ۲ ساعت در شرایط هم‌زدن قرار گرفت. مخلوط به دست آمده به صورت قطره قطره در حال هم‌زدن به محلول ۰/۵ مولار کلسیم کلرید وارد شد و به مدت ۲۴ ساعت به حالت سکون در محلول کلسیم کلرید قرار گرفت. نانوکامپوزیت به دست آمده جداسازی و در دمای اتاق خشک شد.

دستگاه‌های شناسایی و اندازه گیری

دستگاه فراصوت 35 مدل W 171 kHz "BANDEIN"

دستگاه XRD مدل Bruker-SMIEENS D 5000

دستگاه UV-Vis مدل SHIMADZU 1700

دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل

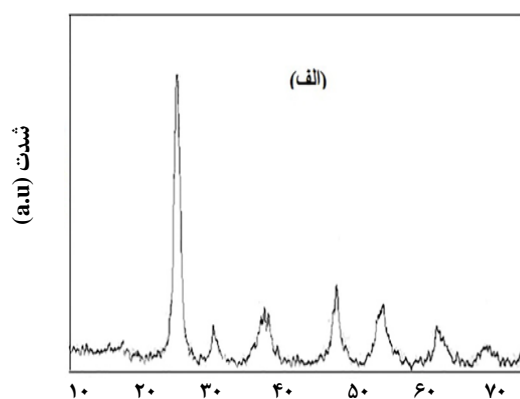
Zeiss EM 80-900 keV

دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل MV2300

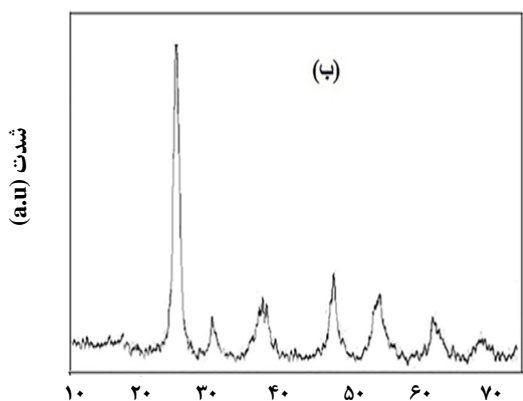
Thermo Noran مدل EDX

روش کار بررسی فعالیت نمونه های تهیه شده

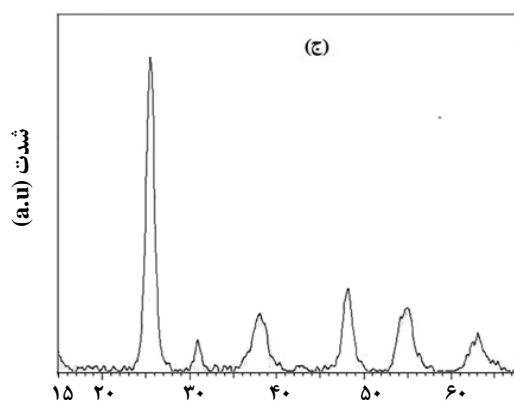
به منظور بررسی و مقایسه فعالیت فتوکاتالیزوری نمونه های تهیه شده، حذف مالاکیت سبز و متیل اورانژ (به عنوان آلاینده مدل



۲θ (درجه)



۲θ (درجه)



۲θ (درجه)

شکل ۱- الگوی XRD کاتالیزورهای تهیه شده: الف) TiO_2 (ب) TiO_2 -Graphene (ج) TiO_2 -Graphene/Alginate

سطح گرافن باعث شده گروه‌های عاملی موجود بر روی گرافن به عنوان قالب عمل کنند که این امر سبب افزایش درجه کریستالیت و کاهش اندازه ذره‌ها شده است [۱۴]. همان گونه که دیده می‌شود شکل و مکان پیک‌ها در TiO_2 -Graphene شبیه به نمونه TiO_2 است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت گرافن تغییری در ساختار TiO_2 ایجاد نکرده است [۱۵]. همچنین شکل و مکان پیک‌ها در TiO_2 -Graphene/Alginate نسبت به TiO_2 -Graphene تغییری نکرده است و این نشان می‌دهد که روند پراکندگی در آلزینات، تأثیری بر ذره‌های بلوری TiO_2 -GO ندارد [۱۶]. کاهش جزئی در اندازه ذره‌ها TiO_2 -Graphene/Alginate (۸/۲ نانومتر) نسبت به TiO_2 -Graphene اشاره به برهمکنش بین گروه‌های کربوکسیل سدیم آلزینات با گروه‌های هیدروکسیل گرافن اکسید دارد [۱۷].

بررسی تصویر TEM نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate

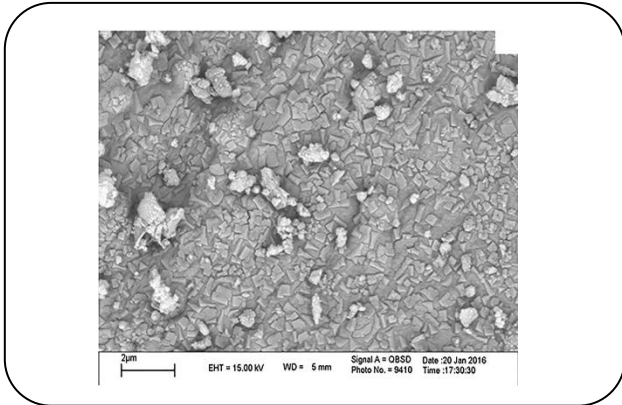
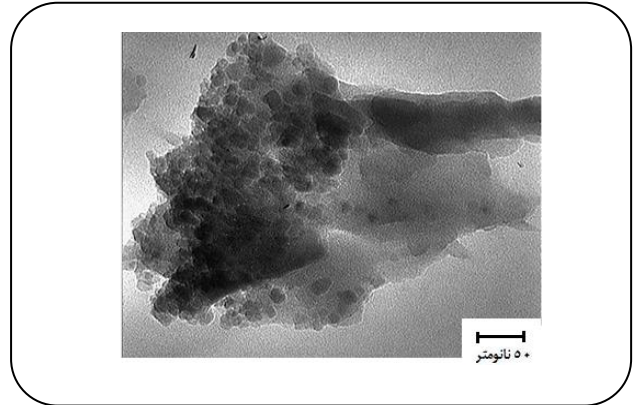
شکل ۲ تصویر TEM نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate را نشان می‌دهد. این تصویر بیان می‌کند نانوکامپوزیت تهیه شده در اندازه‌های نانو می‌باشد. مشاهده می‌شود که توزیع اندازه ذره‌ها به نسبت یکنواخت است. اندازه متوسط ذره‌های اولیه برآورد شده از تصویر TEM در حدود ۷-۱۰ نانومتر است که با اندازه محاسبه شده از الگوی XRD با استفاده از معادله شرر مطابقت دارد.

بررسی ریخت شناسی نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate با استفاده از SEM

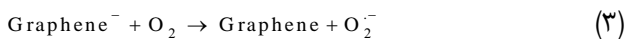
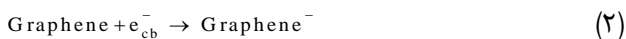
تصویر SEM نانوکامپوزیت تهیه شده در شکل ۳ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود نانوکامپوزیت تهیه شده دارای سطح ناهموار است. سطوح ناهموار برای جداسازی مولکول‌های آلاینده در فاز آبی مناسب هستند [۱۸]. همچنین نانو کامپوزیت سنتز شده، ساختار متخلخلی دارد که می‌تواند به عنوان جاذب در حذف آلاینده از محلول‌های آبی عمل کند.

تجزیه عنصری نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate با استفاده از آنالیز EDX

برای شناسایی عناصر موجود در نانوکامپوزیت تهیه شده، از آنالیز EDX استفاده شده است. پیک‌های C، O، Na، Ca، Cl₂ و Ti به وضوح در شکل دیده می‌شوند (شکل ۴). آنالیز EDX هیچ سطح چشمگیری از ناخالصی که می‌تواند از این فرایند به وجود آید را نشان نمی‌دهد [۱۹].

شکل ۳- تصویر SEM نانوکامپوزیت TiO₂- Graphene/Alginateشکل ۲- تصویر TEM نانوکامپوزیت TiO₂- Graphene/Alginate

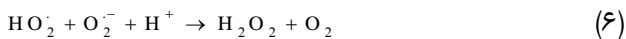
۲- صفحه‌های گرافن به عنوان پذیرنده الکترون عمل کرده و الکترون‌های تحریک شده موجود در باند هدایتی TiO₂ را می‌گیرند. بنابراین طول عمر الکترون - حفره ایجاد شده افزایش یافته و فعالیت فتوکاتالیستی بیش‌تر می‌شود [۲۴].



۳- حفره‌های ایجاد شده می‌توانند با مولکول آب واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسیل را تشکیل دهند.



۴- رادیکال‌های سوپراکسید می‌توانند ذره‌های دیگری مانند هیدروژن پراکسید، هیدروپراکسی و رادیکال‌های هیدروکسیل را ایجاد کنند [۲۵].



۵ - سرانجام، رادیکال‌های هیدروکسیل با آلاینده آلی واکنش داده و با تبدیل آن به CO₂ و H₂O باعث تخریب آلاینده می‌شود.



با توجه به شکل ۵، نانوکامپوزیت TiO₂-Graphene/Alginate فعالیت فتوکاتالیستی بیش‌تری را نسبت به سایر فتوکاتالیست‌ها نشان می‌دهد. جداسازی گروه‌های کربوکسیلیک موجود در آلژینات، باعث می‌شود مولکول دارای بار منفی شود [۲۶]. در نتیجه، جاذبه

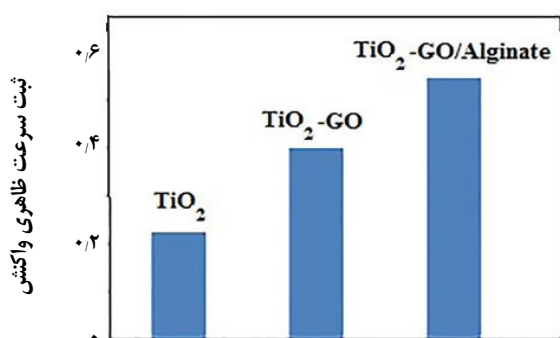
بررسی حذف فتوکاتالیستی مالاکیت سبز با استفاده از کاتالیست‌های تهیه شده

حذف فتوکاتالیستی مالاکیت سبز با استفاده از کاتالیست‌های تهیه شده در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، فعالیت فتوکاتالیستی TiO₂-Graphene به میزان چشمگیری بیش‌تر از TiO₂ می‌باشد. دلیل این امر را می‌توان چنین توجیه کرد: الف) با تابش نور، الکترون‌های باند هدایتی TiO₂ به گرافن منتقل می‌شوند. بنابراین گرافن به عنوان پذیرنده الکترون عمل کرده و از ترکیب دوباره الکترون - حفره جلوگیری می‌کند و باعث افزایش میزان تخریب مالاکیت سبز می‌شود [۲۰].

ب) جذب بالای مالاکیت سبز بر روی سطح فتوکاتالیست باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت TiO₂-Graphene می‌شود چون وقتی مولکول‌های آلی بیش‌تری روی سطح کاتالیست جذب شود احتمال واکنش بیش‌تر می‌شود [۲۱]. الکترون‌هایی که تحت تابش نور تولید شده‌اند به آسانی می‌توانند با گرافن به مولکول‌های اکسیژن جذب شده بر سطح TiO₂ انتقال یابند و با تشکیل رادیکال‌های سوپراکسید (O₂·) از ترکیب دوباره الکترون - حفره جلوگیری کرده و تولید رادیکال OH· در سطح کاتالیست را آسان‌تر می‌نمایند که منجر به تخریب سریع‌تر مواد آلی می‌شود [۲۲]. برای واکنش‌های فتوکاتالیستی می‌توان مکانیسم زیر را در نظر گرفت:

۱- وقتی فتوکاتالیست TiO₂ تحت تابش نور قرار می‌گیرد، الکترون‌های باند ظرفیتی به باند هدایتی منتقل می‌شوند. در نتیجه چندین حفره و الکترون مازاد به ترتیب در باند ظرفیتی و باند هدایتی به وجود می‌آیند [۲۳].





شکل ۵ - مقایسه میزان حذف فتوکاتالیستی مالاکیت سبز در حضور نمونه‌های تهیه شده.

کار عملی) باشد. E_{EO} با واحد $kWh/m^3.order$ به عنوان کیلووات ساعت‌های مورد نیاز از انرژی الکتریکی برای کاهش غلظت آلاینده به اندازه یک مرتبه (ده برابر کمتر از غلظت اولیه آن) در واحد حجم آب آلوده شده تعریف می‌شود. برای یک راکتور ناپیوسته E_{EO} به صورت زیر تعریف می‌شود.

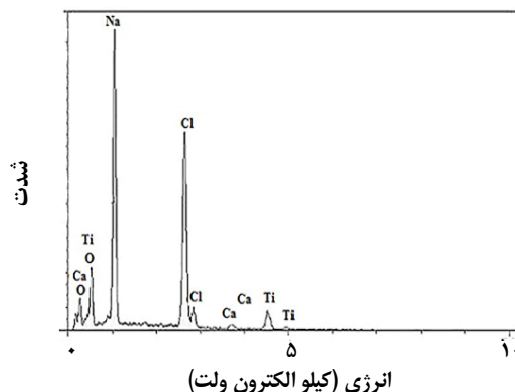
$$E_{EO} = \frac{P_{el} \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log(C_0/C)} \quad (11)$$

در این معادله P_{el} توان الکتریکی ورودی به سامانه بر حسب کیلووات، t زمان تابش بر حسب دقیقه، V حجم آب موجود در راکتور بر حسب لیتر و C_0 و C به ترتیب غلظت‌های آغازی و پایانی آلاینده می‌باشند. با فرض سینتیک شبه درجه اول، E_{EO} می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$E_{EO} = \frac{38.4 P_{el}}{V K_{ap}} \quad (12)$$

انرژی الکتریکی مورد نیاز برای حذف مالاکیت سبز در شرایط یکسان به وسیله فتوکاتالیست‌های TiO_2 ، TiO_2 -Graphene و TiO_2 -Graphene/Alginate در جدول ۱ گزارش شده است. طبق داده‌های به دست آمده میزان انرژی الکتریکی مصرفی برای حذف مالاکیت سبز با استفاده از TiO_2 -Graphene/Alginate کمتر از دیگر فتوکاتالیست‌هاست.

طبق نتیجه‌های به دست آمده، میزان انرژی الکتریکی مصرفی با میزان فعالیت فتوکاتالیست ارتباط دارد. TiO_2 -Graphene/Alginate با بیش‌ترین فعالیت فتوکاتالیستی، کم‌ترین انرژی الکتریکی مصرفی را دارا می‌باشد. به عبارت دیگر با افزایش K_{ap} میزان E_{EO} کاهش می‌یابد.



شکل ۴- آنالیز EDX نانوکامپوزیت TiO_2 - Graphene/Alginate.

الکتروستاتیکی آن با مولکول‌های دارای بار مثبت افزایش یابد. از این رو، تخریب فتوکاتالیستی مالاکیت سبز به عنوان یک رنگ کاتیونی در حضور نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate افزایش می‌یابد [۲۷].

ارزیابی انرژی الکتریکی مصرفی

پارامترهای متعددی مانند اقتصاد، ماهیت پساب، میزان تصفیه لازم، فناوری و مواد قابل دسترس در انتخاب روش تصفیه نقش بازی می‌کنند. از بین این پارامترها، اقتصاد به عنوان مهم‌ترین عامل شناخته شده است. میزان انرژی الکتریکی مصرفی به عنوان عاملی مهم در ارزیابی هزینه‌های تصفیه در صنعت تلقی می‌شود و قسمت مهمی از هزینه‌های عملیاتی را به خود اختصاص می‌دهد. بنابراین ارقام شایستگی ساده ای که بر اساس انرژی الکتریکی مصرفی به دست آمده اند، سودمند می‌باشند.

انرژی الکتریکی لازم برای حذف مقدار معینی از یک ماده به طور مستقیم به توان الکتریکی (P_{el}) ورودی به سامانه بستگی دارد و به طور غیر مستقیم به حجم آب تصفیه شده و ثابت سرعت واکنش (K_{ap}) وابسته است:

$$E_{el} \approx \frac{P_{el}}{V_{ap}} \quad (10)$$

Shu و همکاران (۲۰۱۳ میلادی) رقم‌های شایستگی برای انرژی الکتریکی به ازای هر مرتبه (E_{EO}) را برای استفاده در فرایندهایی که از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کنند، تعریف کردند [۲۸]. این تعریف زمانی مورد استفاده قرار می‌گیرد که غلظت آلاینده حل شده در محلول کم (همانند غلظت‌های استفاده شده در آزمایش‌های این

جدول ۱- مقدارهای انرژی الکتریکی مصرفی (E_{E0}) در حذف مالاکیت سبز با استفاده از فتوکاتالیست‌های سنتز شده.

| فتوکاتالیست | انرژی الکتریکی مصرفی: E_{E0} (kWh/m ³ .order) |
|-------------------------------------|--|
| TiO ₂ | ۶۱/۰۹ |
| TiO ₂ -Graphene | ۳۲/۷۸ |
| TiO ₂ -Graphene/Alginate | ۲۱/۴۳ |

جذب شده (mg/g)، غلظت اولیه و غلظت پایانی رنگ در محلول (mg/L) می‌باشند. همچنین، V حجم محلول (L) است و M وزن خشک جاذب (g) می‌باشد. همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود حذف مالاکیت سبز به وسیله جاذب نخست با سرعت انجام شده است ولی با گذشت زمان کندتر شده است. دلیل این امر، در دسترس بودن تعداد زیادی فضای خالی در سطح جاذب در آغاز واکنش است. با گذشت زمان نیروی دافعه بین اجزای موجود بر روی فاز جامد و فاز محلول افزایش یافته و میزان جذب سطحی کاهش می‌یابد [۳۱]. با توجه به شکل ۷، زمان تماس بهینه برای حذف آلاینده از طریق جذب سطحی، ۱۸ دقیقه است. از این رو، در سایر مطالعه‌ها، زمان ۱۸ دقیقه در نظر گرفته شد.

تحلیل هم‌دما جذب در طراحی سامانه جذب سطحی بسیار ضروری به نظر می‌رسد. هم‌دما جذب توضیح می‌دهد در شرایط تعادل، مولکول‌های جذب‌شونده با سطح جاذب چه برهمکنشی دارند. در این پژوهش، مدل‌های هم‌دمایی لانگمویر (۱۴) و فرنللیچ (۱۵) به منظور بررسی برهمکنش جاذب و جذب‌شونده مورد بررسی قرار گرفتند.

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_1 q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (14)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f \quad (15)$$

در این معادله‌ها:

C_e (mg/L) غلظت تعادلی مالاکیت سبز

q_e (mg/g) مقدار مالاکیت سبز جذب شده در لحظه ی تعادل

q_m (mg/g) بیشینه جذب در تک لایه

K_1 (L/mg) ثابت لانگمویر

K_f [(mg/g) (L/mg)^{1/n}] ثابت فرنللیچ

n ظرفیت و شدت جذب هستند.

داده‌های لانگمویر و فرنللیچ به ترتیب از شیب و عرض از مبدا

رسم خطی نمودارهای $1/q_e$ بر حسب $1/C_e$ و $\ln q_e$ بر حسب

بررسی تاثیر ساختار شیمیایی آلاینده در حذف فتوکاتالیستی با

استفاده از نانوکامپوزیت TiO₂- Graphene /Alginate

شکل ۶، فعالیت فتوکاتالیستی TiO₂-Graphene و نانوکامپوزیت TiO₂-Graphene/Alginate را در حذف متیل اورانژ از محلول‌های آبی نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود نانوکامپوزیت TiO₂-Graphene/Alginate نسبت به فتوکاتالیست TiO₂-Graphene، فعالیت فتوکاتالیستی به نسبت کم‌تری را در حذف متیل اورانژ به عنوان یک رنگ آنیونی از خود نشان می‌دهد. همان‌گونه که اشاره شد، تفکیک گروه‌های کربوکسیلیک موجود در آلژینات باعث می‌شود مولکول دارای بار منفی شود [۲۹]. در نتیجه، دافعه الکتروستاتیکی آن با مولکول‌های دارای بار منفی افزایش یابد. از این رو، حذف فتوکاتالیستی متیل اورانژ به عنوان یک رنگ آنیونی در حضور نانوکامپوزیت TiO₂-Go/Alginate اندکی کاهش می‌یابد.

بررسی سینتیک جذب سطحی مالاکیت سبز بر روی نانوکامپوزیت

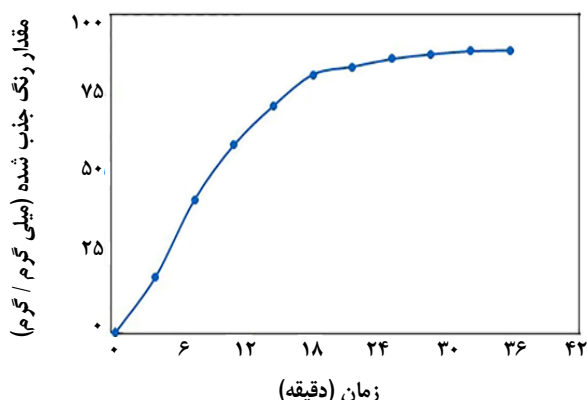
TiO₂-Graphene/Alginate

به منظور بررسی سینتیک جذب سطحی مالاکیت سبز بر روی نانوکامپوزیت TiO₂-Graphene/Alginate، مطالعه‌های بالا در تاریکی، بدون تابش نور و پس از ۳۰ دقیقه تماس بین نانوکامپوزیت TiO₂-Graphene/Alginate و مالاکیت سبز انجام گرفت. به منظور یافتن زمان تماس بهینه، ۰/۰۴ گرم جاذب سنتز شده به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول مالاکیت سبز با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر افزوده شد. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در برابر موج‌های فراصوت قرار گرفت. سپس در حال هم زدن به داخل راکتور منتقل شد و در بازه زمانی ۶ دقیقه نمونه برداری انجام گرفت.

مقدار مالاکیت سبز جذب شده بر روی نانوکامپوزیت TiO₂-Go/Alginate با استفاده از معادله (۱۳) محاسبه شد [۳۰]:

$$q = \frac{(c_0 - c) v}{M} \quad (13)$$

در این معادله q ، C_0 و C به ترتیب مقدار مالاکیت سبز

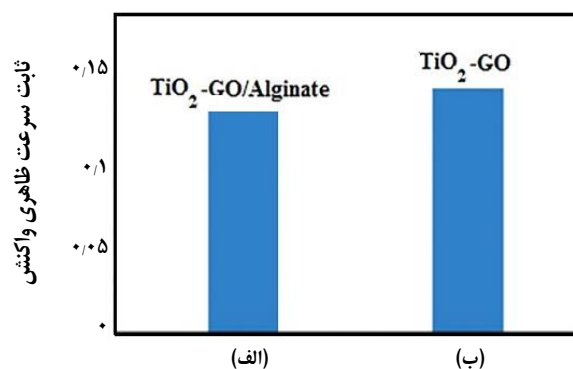


شکل ۷ - تاثیر مدت زمان تماس در جذب مالاکیت سبز بر روی نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate.

در آلزینات باعث می شود مولکول دارای بار منفی شود. در نتیجه، جاذبه الکتروستاتیکی آن با مولکول های دارای بار مثبت افزایش یابد. از این رو، جذب سطحی مالاکیت سبز به عنوان یک رنگ کاتیونی در حضور نانوکامپوزیت TiO_2 -Go/Alginate امکان پذیر می شود. با تابش نور هر دو فرایند فتوکاتالیستی و جذب سطحی همزمان انجام می گیرد. پیش از این که فرایند فتوکاتالیستی رخ دهد، اولین مرحله، جذب سطحی مولکول های رنگ بر روی نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate است. با تابش نور، فرایند تخریب فتوکاتالیستی مولکول های جذب سطحی شده انجام می گیرد. همان گونه که پیش تر اشاره شد، اساس فرایند فتوکاتالیستی، تخریب آلاینده توسط رادیکال های هیدروکسیل تولید شده زیر تابش نور است. پس از پایان فرایند تخریب، برخی از فراورده ها در آب رها می شوند و برخی دیگر در سطح جاذب باقی می مانند. این فرایند تا زمانی ادامه می یابد که فراورده های به دست آمده از تخریب آلاینده سطح فتوکاتالیست را پوشش داده و آن را غیر فعال کند. فرایند تخریب فتوکاتالیستی، جذب مولکول توسط جاذب را افزایش می دهد و باعث می شود ظرفیت جذب سطحی جاذب (q_{max}) بیش تر شود. در هر حال زیر تابش نور، هر دو فرایند فتوکاتالیستی و جذب سطحی همزمان رخ می دهند. نتیجه ها در شکل ۸ نشان داده شده اند.

بازیافت نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate

در فرایندهای فتوکاتالیستی، امکان بازیافت و استفاده دوباره فتوکاتالیست از دیدگاه اقتصادی اهمیت زیادی ارد. بدین منظور، نانو کامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate، سه بار مورد بازیافت قرار گرفت. همان گونه که در شکل ۹ دیده می شود، فعالیت



شکل ۸ - بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری TiO_2 -Graphene و TiO_2 -Graphene/Alginate در حذف متیل اورانژ از محلول های آبی.

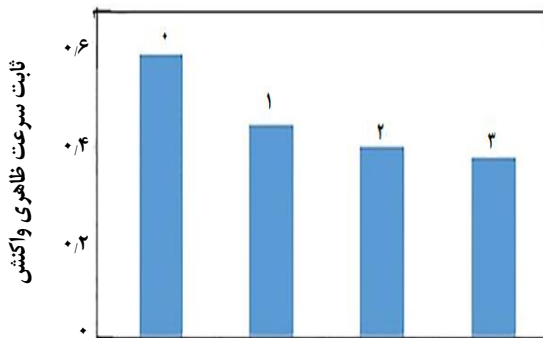
$Ln C_e$ محاسبه شدند. مقدارهای ثابت همدمما همراه با ضریب های همبستگی در جدول ۳ گزارش شده اند. دیده می شود در همه غلظت ها، میزان مالاکیت سبز جذب شده بر روی جاذب TiO_2 -Graphene کمتر از میزان مالاکیت سبز جذب شده بر روی جاذب TiO_2 -Graphene/Alginate می باشد.

در جدول ۲ دیده می شود فرایند جذب را می توان با همه مدل های مقایسه ای نتیجه های به دست آمده از ارزش ضریب همبستگی توضیح داد. با این حال برای جاذب TiO_2 -Graphene/Alginate ضریب همبستگی به دست آمده برای مدل همدمما لانگمویر بیش تر از همدممای فروندلیچ است که مناسب بودن مدل همدممای لانگمویر را برای توصیف جذب مالاکیت سبز بر روی جاذب TiO_2 -Graphene/Alginate نشان می دهد.

بر اساس مدل لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب مالاکیت سبز به وسیله جاذب های TiO_2 -Graphene و TiO_2 -Graphene/Alginate به ترتیب ۲۲/۴۱ و ۸۶/۴۵ mg/g به دست آمد. در کنار جذب سطحی فیزیکی، جذب سطحی شیمیایی نقش بزرگی در فرایندهای جذب بازی می نماید. طی جذب سطحی مالاکیت سبز بر روی جاذب TiO_2 -Graphene/Alginate، گرافن می تواند با مالاکیت سبز پیوند π - π و پیوند هیدروژنی ایجاد نماید [۳۲]. نیروی محرک برای جذب سطحی شیمیایی ترکیب های آلی بر روی گرافن، بر اساس ویژگی های دهنده گی و گیرندگی الکترون بین گرافن و حلقه بنزن قابل توجه است. گروه های هیدروکسیل موجود بر روی سطح گرافن به عنوان دهنده الکترون عمل کرده و از طریق تشکیل پیوند π - π ، میزان جذب سطحی را به طور چشمگیری افزایش می دهند [۳۳] همان گونه که اشاره شد جداسازی گروه های کربوکسیلیک موجود

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم جذب سطحی برای مالاکیت سبز جذب شده بر روی نانوکامپوزیت TiO_2 - Graphene /Alginate

| نوع ایزوترم | جذب | |
|--|---------------------------|-------------------------------------|
| | TiO_2 - Graphene | TiO_2 - Graphene /Alginate |
| مدل لانگمیر | | |
| q_m (mg g^{-1}): بیشینه مقدار جذب | ۲۲/۴۱ | ۸۶/۴۵ |
| K_L (L mg^{-1}): شدت جذب | ۰/۰۸۵ | ۰/۰۹۱ |
| R^2 : ضریب همبستگی | ۰/۹۸۱ | ۰/۹۹۵ |
| مدل فروندلیچ | | |
| K_F (mg g^{-1}): ثابت مدل | ۰/۵۲ | ۴/۸۹ |
| n : شدت جذب | ۱/۰۱ | ۱/۸۹ |
| R^2 : ضریب همبستگی | ۰/۹۸۹ | ۰/۹۶۷ |

شکل ۹ - مقایسه میزان تخریب مالاکیت سبز در حضور نانوکامپوزیت TiO_2 - Graphene/Alginate باز یافت شده.

شناسایی شد. فعالیت فتوکاتالیستی و ویژگی جذب سطحی نانوکامپوزیت تهیه شده در حذف مالاکیت سبز و متیل اورانژ به عنوان آلاینده‌ای مدل از رنگ‌های کاتیونی و آنیونی مورد بررسی قرار گرفت. در حذف رنگ کاتیونی، نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate، فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری را نسبت به سایر نمونه‌ها از خود نشان داد. درحالی که در حذف رنگ آنیونی، کاتالیست TiO_2 -Graphene، موثرتر عمل کرد. همچنین طبق نتیجه‌ها نشان داد میزان انرژی الکتریکی مصرفی برای حذف مالاکیت سبز با استفاده از TiO_2 -Graphene/Alginate نسبت به سایر فتوکاتالیست‌ها کمتر است. آلزینات نقش مهمی را در جذب سطحی آلاینده بر روی نانوکامپوزیت ایفا نمود. طبق مدل لانگمیر،

شکل ۸ - مقایسه میزان حذف مالاکیت سبز طی فرایند جذب سطحی و فرایند فتوکاتالیزوری با استفاده از نانوکامپوزیت TiO_2 - Graphene /Alginate.

فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate در باز یافت نخست کاهش یافته است ولی پس از آن، تغییر چندانی نکرده است. دلیل این کاهش، جذب سطحی فراورده‌های حدواسط بر روی محل‌های فعال کاتالیست است که سبب می‌شود این قسمت‌ها برای مولکول‌های آلاینده غیر قابل دسترس باشد [۳۴]. در هر حال، پس از سه بار باز یافت، نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate فعالیت فتوکاتالیستی بهتری را نشان داده است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate تهیه و با روش‌های گوناگون نظیر XRD, TEM, SEM, EDX

قردانی

از دانشگاه پیام نور به دلیل حمایت‌های مالی در انجام این پروژه تقدیر و تشکر می شود.

ظرفیت جذب سطحی TiO_2 -Graphene/Alginate، حدود چهار برابر بیش تر از TiO_2 -Graphene است. همچنین نتیجه‌ها نشان داد نانو کامپوزیت TiO_2 -Graphene/Alginate قابلیت بازیافت و استفاده دوباره را دارد. از این رو، روش مورد مطالعه در این پژوهش می تواند به عنوان فرایندی موثر و ارزان در حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۱۰

مراجع

- [1] Zhang L., Zhang Q., Xie H., Guo J., Lyu H., Li Y., Sun Z., Wang H., Guo Z., [Electrospun Titania Nanofibers Segregated by Graphene Oxide for Improved Visible Light Photocatalysis](#), *Appl. Catal. B: Environ.*, **201**: 470–478 (2017).
- [۲] مثمري، حمید؛ علایی، ابراهیم؛ شوندي، محمود؛ دستغیب، سید محمد مهدی؛ تشرفی، سعیده؛ پاک سازی آب زیرزمینی آلوده به بنزن به روش فنتون اصلاح شده، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۷**: ۱۴۹ تا ۱۵۹ (۱۳۹۷).
- [3] Adachi M., Murata Y., Takao J., [Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with a Titania Thin-Film Electrode Composed of a Network Structure of Single-Crystal-Like \$\text{TiO}_2\$ Nanowires Made by the "Oriented Attachment" Mechanism](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 14943–14949 (2004).
- [4] Sampaio M.J., Silva C.G., Silva A.M.T., Pastrana-Martínez L.M., Han C., [Carbon-Based \$\text{TiO}_2\$ Materials for the Degradation of Microcystin-LA](#), *Appl. Catal. B: Environment.*, **170**: 74-82 (2015).
- [5] Sivaranjani., Pandimadevi M., [Preparation and Characterization of Collagen /Alginate Biocomposite Functionalized with Graphene Oxide for Wound Healing Applications](#), *Int. J. Chem. Tech. Res.*, **10**: 754-769 (2017).
- [6] Liu D., Huang P., Liu Y., Wu Z., Li D., Guo J., Wu T., [Cd/In-Co doped \$\text{TiO}_2\$ Nanochips for High-Efficiency Photocatalytic Dye Degradation](#), *Dalton Trans.*, **47**: 6177-6183 (2018).
- [7] Ahmari H., Heris S.Z., Khayyat M.H., [The Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles and UV Irradiation on Photocatalytic Degradation of Imidacloprid](#), *Environ. Technol.*, **39**: 536-547 (2018).
- [8] Tang, J., Chen, Q., Xu, L., Zhang, S., Feng, L., Cheng, L., Peng, R., [Graphene Oxide–Silver Nanocomposite as a Highly Effective Antibacterial Agent with Species-Specific Mechanisms](#), *ACS. Appl. Mater. Interfaces.*, **5**: 3867-3874 (2013).
- [9] Liang Y.T., Vijayan B.K., Gray K.A., Hersam M.C., [Minimizing Graphene Defects Enhances Titania Nanocomposite-Based Photocatalytic Reduction of \$\text{CO}_2\$ for Improved Solar Fuel Production](#), *Nano. Lett.*, **11**: 2865–2870 (2011).

- [10] Jiang G., Lin Z., Chen C., Zhu L., Chang Q., Wang N., Wei W., Tang H., [TiO₂ Nanoparticles Assembled on Graphene Oxide Nanosheets with High Photocatalytic Activity for Removal of Pollutants](#), *Carbon*, **49**: 2693–2701 (2011).
- [۱۱] پاژکی، مریم؛ قاسم زاده، رضا؛ یاور، محمد؛ محمدعلی، محمدعلی؛ بررسی عملکرد نانوذره تیتانیوم دی‌اکسیدنقره دوپ (Ag/ TiO₂) در تخریب فتوکاتالیستی اریترومایسین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷**: ۶۳ تا ۷۲ (۱۳۹۷).
- [12] Yang Y.C., Huang W.Q., Xu L., Hu W., Peng P., Huang G.F., [Hybrid TiO₂/Graphene Derivatives Nanocomposites: Is Functionalized Graphene Better than Pristine Graphene for Enhanced Photocatalytic Activity?](#) *Catal. Sci. Technol.*, **7**: 1423-1432 (2017).
- [۱۳] محمدی، رباب؛ معصومی، بخشعلی؛ تهیه و شناسایی نانو ذره های Ag/Zn-TiO₂ با روش‌های گوناگون و بررسی تأثیر روش تهیه بر روی فعالیت کاتالیزگری نوری نانو ذره های Ag/Zn-TiO₂. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۵**: ۹ تا ۲۰ (۱۳۹۵).
- [14] Yang Sh., Wua Y., Aierken A., Zhang M., Fang P., Fan Y., Ming Z., [Mono/Competitive Adsorption of Arsenic\(III\) and Nickel\(II\) Using Modified Green Tea Waste](#), *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.*, **000**: 1–9 (2016).
- [۱۵] طهمورسی، مجید؛ صرافی، امیر؛ ایرج منصوری، عبدالرضا؛ جذب یون‌های مس، روی و نیکل توسط بتونیت کلسیمی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۲**: ۷ تا ۱۶ (۱۳۹۲).
- [16] Ngoh Y. S., Nawi M. A., [Role of Bentonite Adsorbent Sub-Layer in the Photocatalytic Adsorptive Removal of Methylene Blue by the Immobilized TiO₂/Bentonite System](#), *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **13**: 907–926 (2016).
- [17] Wang X., Wu P., Huang Z., Zhu N., Wu J., Li P., Dang Z., [Solar Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Mixed Metal Oxide Catalysts Derived from Zn Al Ti Layered Double hydroxides](#), *Appl Clay Sci.*, **95**: 95–103 (2014).
- [18] Nagarjuna R., Roy S., Ganesan R., [Polymerizable Sol-Gel Precursor Mediated Synthesis of TiO₂ Supported Zeolite-4A and Its Photodegradation of Methylene Blue](#), *Micropor. Mesopor. Mater.*, **211**: 1–8 (2015).
- [19] Li J., Zhang L., Gu J., Sun Y., Ji X., [Cross-Linking of Poly \(vinyl alcohol\) with N, N0-Methylene Bisacrylamide via a Radical Reaction to Prepare Pervaporation Membranes](#), *RSC. Adv.*, **5**: 19859–19864 (2015).
- [20] Yang M. Q., Xu Y. J., [Photocatalytic Conversion of CO₂ over Graphene-Based Composites: Current Status and Future Perspective](#), *Nanoscale Horiz.*, **1**: 185-200 (2016).
- [21] Deepachitra, R., Ramnath, V., Sastry, T. P., [Graphene Oxide Incorporated Collagen–Fibrin Biofilm as a Wound Dressing Material](#), *RSC. Adv.*, **4**: 62717-62727 (2014).

- [22] Li J., Wen X., Zhang Q., Ren S., [Adsorption and Visible-Light Photodegradation of Organic Dyes with TiO₂/Conjugated Microporous Polymer Composites](#), *RSC Adv.*, **8**: 34560-34565(2018).
- [23] Zhang H., Zhang X., Zhang D., [One-Step Electrophoretic Deposition of Reduced Graphene Oxide and Ni\(OH\)₂ Composite Films for Controlled Syntheses Supercapacitor Electrodes](#), *J. Phys. Chem. B.*, **117**: 1616–1627 (2013).
- [24] Ngamta S., Boonprakob N., Wetchakun N., Ounnunkad K., Phanichphant S., Inceesungvorn B., [A Facile Synthesis of Nanocrystalline Anatase TiO₂ from TiOSO₄ Aqueous Solution](#), *Mater. Lett.*, **105**: 76–79 (2013).
- [25] Nenavathu B. P., Kandula S., Verma S., [Visible-light-Driven Photocatalytic Degradation of Safranin-T Dye Using Functionalized Graphene Oxide Nanosheet \(FGS\)/ZnO Nanocomposites](#), *RSC Adv.*, **8**: 19659-19668 (2018).
- [26] Tang S., Wang Z., Li P., Li W., Li C., Wang Y., Chu P. K., [Degradable and Photocatalytic Antibacterial Au-TiO₂/Sodium Alginate Nanocomposite Films for Active Food Packaging](#), *Nanomaterials.*, **8**: (2018) 1-11.
- [27] Liu S., Sun H., Liu S., Wang S., [Graphene Facilitated Visible Light Photodegradation of Methylene Blue over Titaniumdioxide Photocatalysts](#), *Chem. Eng. J.* **214**: 298–303 (2012).
- [28] Shu Z., Bolton J.R., Belosevic M., El-Din M.G., [Photodegradation of Emerging Micropollutants Using the Medium-Pressure UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process](#), *Water Res.*, **47**: 2881-2889 (2013).
- [۲۹] محمدی، رباب؛ معصومی، بخشعلی؛ صادقی، وحیده؛ [بررسی میزان جذب سطحی متیل اورانژ با استفاده از نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO](#)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۷**: ۱۱۳ تا ۱۲۴ (۱۳۹۷).
- [30] Ayoub H., Kassir M., Raad M., Bazzi H., Hijazi A., [Effect of Dye Structure on the Photodegradation Kinetic Using TiO₂ Nanoparticles](#), *Sci. Res.*, **5**: 31-45 (2017).
- [۳۱] اهالی آباده، زهرا؛ ایران نژاد، مهدی؛ [بررسی مدل‌های سینتیکی و همدمایی حذف کادمیم از محلول‌های آبی با کامپوزیت زئولیتی آهنی](#)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۵**: ۹۹ تا ۱۱۱ (۱۳۹۵).
- [32] Fan L., Luo C., Sun M., Li X., Qiu H., [Highly Selective Adsorption of Lead Ions by Water-Dispersible Magnetic Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposites](#), *Coll. Surf. B.*, **103**: 523–529 (2013).
- [33] Mohammadi M., Sedighi M., Alimohammadi V., [Modeling and Optimization of Nitrate and Total Iron Removal from Wastewater by TiO₂/SiO₂ nanocomposites](#), *Int. J. Nano Dimens.*, **10**: 195-208 (2019).
- [34] Zhang N., Xu Y. J., [The Endeavour to Advance Graphene–Semiconductor Composite-Based Photocatalysis](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **18**: 24-37 (2016).