

بررسی میزان جذب سطحی متیل اورانژ با استفاده از نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO

رباب محمدی*⁺، بخش علمی معصومی، وحیده صادقی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۱۹۳۹۵-۳۶۹۷، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانومواد Ag-TiO₂ و Ag-TiO₂/GO تهیه و با روش‌های گوناگون مانند XRD، SEM، Raman، EDX و آنالیز BET شناسایی شدند. خاصیت جذب سطحی نمونه‌های تهیه شده در حذف متیل اورانژ به عنوان آلاینده آلی از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO، فعالیت بیش‌تری نسبت به Ag-TiO₂ از خود نشان داد. به منظور درک ماهیت جذب، مدل‌های همدمايي جذب مورد مطالعه قرار گرفتند. از بین مدل‌های همدمايي جذب، برای جاذب‌های Ag-TiO₂ و Ag-TiO₂/GO، به ترتیب، مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی ۰٫۹۸۹ و مدل لانگمویر با ضریب همبستگی ۰٫۹۹۳ بهترین تطابق را با داده‌های به دست آمده نشان داد. طبق مدل لانگمویر، بیش‌ترین ظرفیت جذب متیل اورانژ با استفاده از جاذب Ag-TiO₂/GO ۶۹٫۴۴ mg/g به دست آمد که به تقریب سه برابر ظرفیت جذب Ag-TiO₂ می‌باشد. همچنین بررسی سینتیک واکنش نشان داد که فرایند جذب سطحی متیل اورانژ با استفاده از جاذب Ag-TiO₂/GO از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند. طبق مطالعه‌های ترمودینامیکی، مقدار منفی ΔG^0 و ΔH^0 به ترتیب نشان دهنده خود به خودی بودن و گرمازا بودن جذب متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO؛ آلاینده آلی؛ مدل‌های جذب سطحی؛ مطالعه‌های ترمودینامیکی.

KEYWORDS: Ag-TiO₂/GO nanocomposite; Organic pollutant; Adsorption models; Thermodynamic investigation.

مقدمه

روزانه بشر حضور دارند [۱]. این ترکیب‌ها در صنایعی مانند نساجی، چرم، کاغذ، داروسازی، رنگ، لوازم آرایشی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲]. تخمین زده می‌شود حدود ۱۰ درصد از این ترکیب‌ها در طول فرایند رنگرزی وارد پساب شوند. از بین بردن مواد آلی موجود در پساب‌ها همواره به عنوان یک مشکل عمده در صنعت مطرح بوده است. در بین این مواد، رنگ‌های آزو مانند متیل اورانژ بزرگ‌ترین و مهم‌ترین دسته از رنگ‌های تجاری به شمار می‌روند که در زمره آلاینده‌های سرسخت و غیرقابل تخریب زیستی محسوب می‌شوند [۳].

یکی از مسئله‌هایی که بشر در هزاره جدید با آن روبرو شده است، مشکل پاک‌سازی منابع طبیعی آب و هوا می‌باشد. ترکیب‌های آلی که به عنوان آلاینده در سیال خروجی پساب‌های ناشی از کارخانه‌ها یا منابع خانگی وجود دارند باید پیش از تخلیه در محیط زیست تخریب شوند. همچنین این آلاینده‌ها ممکن است در آب‌های سطحی یا زیرزمینی نیز وجود داشته باشند که نیازمند تصفیه برای رسیدن به آب قابل نوشیدن با کیفیت بالا می‌باشند. رنگ‌های سنتزی گروه بزرگی از مواد شیمیایی را تشکیل می‌دهند که به طور معمول در پیرامون زندگی

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: mohammadi_rb@yahoo.com

بخش تجربی

تیتانیم تتراایزوپروپوکساید، اتانول، نیتریک اسید، سولفوریک اسید، نقره نیترات، گرافیت، پتاسیم پرکلرات و متیل اورانژ از شرکت مرک خریداری و مورد استفاده قرار گرفتند.

تهیه نانوذره‌های $Ag-TiO_2$ به روش سل-ژل

به منظور تهیه نانو ذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید به روش سل-ژل، ابتدا تیتانیم تتراایزوپروپوکساید و اتانول در ظرف آزمایش ریخته شده و تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس در حالی که ظرف آزمایش به وسیله همزن مغناطیسی به شدت هم زده می‌شد، آب دارای مقدار مورد نیاز (۱/۵ درصد مولی) نقره نیترات قطره قطره به محلول افزوده شد که افزودن آب در شرایط بازروانی انجام گرفت. سپس سوسپانسیون به دست آمده خشک شده و پودر به دست آمده در دماهای گوناگون به مدت ۳ ساعت کلسینه شد. نسبت مولی تیتانیم تتراایزوپروپوکساید، اتانول و آب به صورت ۱:۱:۶۵ بود.

تهیه گرافن اکسید با روش استادان مایر

برای تهیه این ترکیب، نیتریک اسید (۹ میلی‌لیتر) و سولفوریک اسید (۱۸ میلی‌لیتر) در حمام یخ صفر درجه همراه با هم زدن شدید با یکدیگر مخلوط شده، سپس پودر گرافیت (۱ گرم) آهسته به مخلوط اسیدی افزوده شد. آنگاه پتاسیم کلرات (۱۱ گرم)، در مدت زمان یک ساعت به آهستگی به مخلوط افزوده شد به طوری که دمای آن از $20^{\circ}C$ فراتر نرفت. به منظور خالص‌سازی، ترکیب خمیری سیاه رنگ تا رسیدن به pH خنثی با آب یون‌زدایی شده شستشو داده شد. در انتها رسوب‌های به دست آمده در آن خلأ در دمای $60^{\circ}C$ خشک شد که در این حالت پودر سیاه رنگ گرافن اکسید به دست آمد.

تهیه نانوکامپوزیت $Ag-TiO_2/GO$

برای تهیه نانوکامپوزیت $Ag-TiO_2/GO$ ، ابتدا ۲۰ میلی گرم گرافن اکسید در محلولی از ۸۰ میلی لیتر آب مقطر و ۴۰ میلی لیتر اتانول حل شد و به مدت ۲ ساعت در اولتراسونیک قرار داده شد. سپس ۲۰۰ میلی گرم نانوذره‌های $Ag-TiO_2$ افزوده شد و به مدت ۲ ساعت روی هم زن قرار داده شد تا یک سوسپانسیون همگن به دست آید. سوسپانسیون به مدت ۳ ساعت در اتوکلاو با دمای $120^{\circ}C$ قرار داده شد سپس سوسپانسیون به دست آمده

در سال‌های اخیر، روش‌های گوناگونی مانند فرایندهای اکسایش پیشرفته، تخریب زیستی، از ناسیون، اسمز وارون و جذب سطحی به منظور حذف آلاینده‌های آلی از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است [۴]. با توجه به این که در روش‌های یاد شده، نیاز به تجهیزات یا کاتالیست‌های ویژه است، به نظر می‌رسد فرایند جذب سطحی از دیدگاه هزینه و عملیاتی، انتخاب مناسبی برای حذف آلاینده‌های آلی از محلول‌های آبی است [۵].

امروزه کاتالیست تیتانیم دی‌اکسید به منظور حذف آلاینده‌ها به ویژه ترکیب‌های رنگی از آب، به دلیل ویژگی‌های یگانه آن مانند غیر سمی بودن، پایداری بالا و عملکرد کاتالیستی نوری عالی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۶]. با وجود کارایی بالای TiO_2 ، عملکرد این کاتالیست در زمینه جذب سطحی آلاینده‌ها چندان رضایت بخش نیست.

گرافن لایه‌ای از گرافیت و به عنوان یک آلوتروپ دو بُعدی از کربن با ساختار صفحه ای شبکه مانند لانه زنبوری است. این ماده از قوی‌ترین موادی است که تاکنون اندازه گیری شده است [۷]. این ترکیب به عنوان بلوک‌های ساختمانی، نانولوله‌های کربنی و فولرین‌های بزرگ است. گرافن ویژگی‌های فیزیکی عجیبی از خود نشان می‌دهد که پیش از این در مقیاس نانو دیده نشده است. تحرک الکترونی بسیار بالا و مسیر پویش آزاد الکترونی طولانی، آبر رسانایی گرمایی، مقاومت مکانیکی بالا، انعطاف پذیری، جذب آلاینده‌ها و برخی از یون‌های فلزی و نیز ویژگی‌های کاتالیستی از ویژگی‌های چشمگیر گرافن است [۸]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های زیادی برای توسعه روش‌های متفاوت تولید گرافن و کامپوزیت‌های آن صورت پذیرفته است. همان‌گونه که گفته شد، یکی از ویژگی‌های گرافن و کامپوزیت‌های آن جذب آلاینده‌های آب و خاک است. با توجه به سطح ویژه زیاد، گرافن می‌تواند در بهبود عملکرد TiO_2 مؤثر واقع شود و نانوکامپوزیتی تشکیل شده از TiO_2 و گرافن به عنوان جاذبی قوی در حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی عمل نماید [۹].

در این کار پژوهشی، به منظور بررسی تأثیر گرافن اکسید در خاصیت جذب سطحی TiO_2 ، و نیز مقایسه فعالیت جذب سطحی $Ag-TiO_2/GO$ با $Ag-TiO_2$ ، نانوکامپوزیت تهیه و در جذب سطحی متیل اورانژ از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور درک ماهیت جذب و نیز محاسبه مقدارهای ΔG^0 و ΔH^0 به ترتیب مدل‌های همدمايي جذب، سینتیک و ترمودینامیک واکنش مورد بحث و بررسی قرار گرفتند.

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

در این معادله k ثابتی معادل با ۰٫۸۹، λ طول موج اشعه X معادل با ۰٫۱۵۴۰۵۶ nm، β پهناى پیک در نصف مقدار بیشینه θ نصف زاویه دیفراکسیون می‌باشد.

درصد فازهای آناتاز و روتیل موجود در ساختار بلوری با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه شد [۱۱]:

$$\text{درصد فاز روتیل} = \frac{100}{1 + 0.708 \left(\frac{I_A}{I_R} \right)} \quad (2)$$

در این معادله I_A و I_R به ترتیب شدت پیک واقع در $2\theta = 25.5^\circ$ (اصلی) برای آناتاز و شدت پیک واقع در $2\theta = 27.42^\circ$ (اصلی) برای روتیل هستند.

طیف‌های XRD نمونه‌های Ag-TiO_2 و $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$ به ترتیب در شکل‌های ۱- الف و ۱- ب نشان داده شده است. فازها و اندازه ذره‌های نمونه‌های تهیه شده نیز در جدول ۱ گزارش شده است. برای تمام نمونه‌ها، فاز آناتاز خالص دیده می‌شود. قطر ذره‌های به‌دست آمده بین ۸ تا ۱۰ نانومتر می‌باشد. شدت پیک اصلی واقع در $2\theta = 25.5^\circ$ نشان دهنده درجه بالای بلورینگی نانومواد تهیه شده می‌باشد. نکته چشمگیر این است که هیچ پیکی از نقره در طیف XRD مربوط به کاتالیست Ag-TiO_2 دیده نمی‌شود که اشاره به این دارد فناوری سل - ژل با بهره بالا ذره‌های فلز را بر روی کاتالیست TiO_2 پراکنده می‌سازد [۱۲]. اندازه ذره‌های مربوط به نانوکامپوزیت $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$ حدود ۸ نانومتر است. می‌توان نتیجه گرفت با افزودن گرافن بر روی کاتالیست Ag-TiO_2 ، از رشد بلورهای Ag-TiO_2 جلوگیری شده است. در توجیه کاهش اندازه ذره‌ها در نانوکامپوزیت $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$ نسبت به Ag-TiO_2 می‌توان گفت با رشد Ag-TiO_2 بر روی سطح گرافن، گروه‌های عاملی موجود بر روی گرافن به عنوان قالب عمل کرده و باعث افزایش درجه بلورینگی و کاهش اندازه ذره‌ها شده است [۱۳]. همچنین هیچ پیکی از مواد کربنی در طیف XRD مربوط به نانوکامپوزیت $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$ دیده نمی‌شود که بیانگر پایین بودن شدت پیک و وجود مقادیر کم گرافن اکسید در نانوکامپوزیت $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$ است [۱۴]. به عبارت دیگر پیک مربوط به گرافن در $2\theta = 25.7^\circ$ ضعیف بوده و به‌وسیله پیک مربوط به تیتانیم دی اکسید در $2\theta = 25.5^\circ$ همپوشانی شده است [۱۵]. در هر حال، شکل و مکان پیک‌ها

صاف شد و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای 70°C خشک شد.

بررسی جذب سطحی متیل اوراتژ با استفاده از نانوکامپوزیت $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$

همه کارهای آزمایشگاهی این پروژه در یک سامانه راکتور ناپیوسته در درون یک محفظه چوبی انجام گرفت. به منظور بررسی فعالیت جذب سطحی نانوکامپوزیت $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$ ، ۴۰ میلی گرم از آن با ترازو به دقت وزن شد و ۵۰ میلی لیتر آب مقطر به آن افزوده شد. بالن محتوی نانوکامپوزیت $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$ در حمام فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه در معرض موج فراصوت قرار داده شد. سوسپانسیون واکنش از افزودن ۲۰ میلی گرم بر لیتر متیل اوراتژ در درون بالن دارای نانوکامپوزیت $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$ تهیه شد. ۱۰۰ میلی لیتر از سوسپانسیون تهیه شده در درون راکتور وارد شد در حال هم‌زدن، در هر ۱۰ دقیقه به مقدار ۵ میلی لیتر نمونه برداری انجام شد. سپس نمونه‌های موجود در لوله‌های آزمایش به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شد تا ذره‌های کاتالیست به طور کامل جدا شوند. جذب نمونه‌های سانتریفیوژ شده با استفاده از دستگاه پرتو سنجی UV-Vis در $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$ خوانده شد.

دستگاه‌های شناسایی و اندازه گیری

دستگاه فراصوت 35 W 171 kHz مدل "Elma T460/H"
دستگاه XRD مدل Bruker-SMIEENS D 5000
دستگاه UV-Vis مدل SHIMADZU 1700
دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل "MV2300"
EDX مدل Thermo Noran
دستگاه BET مدل "Belsorp mini II"
دستگاه رامان مدل "Takram P50C0R10"

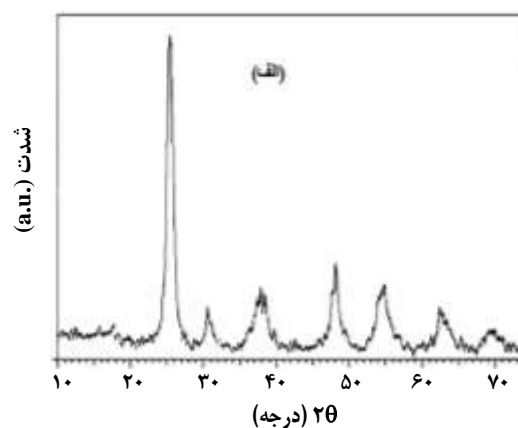
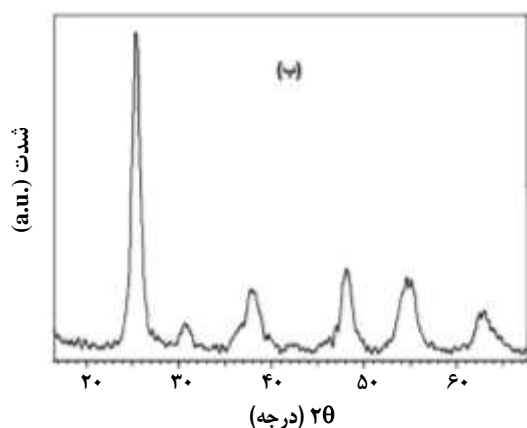
نتیجه‌ها و بحث

بررسی ساختار بلوری و اندازه نانو ساختارهای TiO_2 ، Ag-TiO_2 و $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$

اندازه و درصد فازهای نمونه‌های تهیه شده، با پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌های XRD در بازه $2\theta = 20 - 70^\circ$ با ولتاژ ۴۰ kW و جریان ۳۰ mA ثبت شده اند. قطر متوسط ذره‌های تهیه شده با استفاده از طیف‌های XRD و با معادله‌ای به نام معادله دبای - شرر^(۱) به صورت زیر محاسبه شد [۱۰]:

جدول ۱- اندازه و نسبت فازها در نمونه‌های تهیه شده.

نمونه	درصد فاز		قطر ذره ها (نانومتر)	
	آناناز	روتیل	آناناز	روتیل
rAg-TiO_2	۱۰۰	-	۱۰	-
$\text{/GO}_\text{r}\text{Ag-TiO}_2$	۱۰۰	-	۸٫۱	-

شکل ۱- الگوی XRD نمونه‌های تهیه شده: الف) Ag-TiO_2 و ب) $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$

در این روش با استفاده از آنالیز پرتو ایکس بازگشتی از نمونه، به بررسی ترکیب شیمیایی و آنالیز عنصری سطح نمونه پرداخته می‌شود. پیک‌های Ag ، C ، O و Ti به روشنی در شکل دیده می‌شوند (شکل ۳) که تأییدی بر تشکیل نانوکامپوزیت $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$ با درجه خلوص بالا می‌باشد. دو پیک قوی دیده شده در $4/51$ و $4/92$ کیلوالکترون ولت مربوط به Ti و پیک متوسط دیده شده در $0/52$ کیلوالکترون ولت مربوط به O می‌باشد [۱۷]. همچنین سیگنال مربوط به C از گرافن، سیگنال مربوط به Ti از تیتانیم دی‌اکسید و سیگنال مربوط به O از نانوذره‌های تیتانیم دی‌اکسید و مقدار کمی از آن از گرافن مشتق شده است. آنالیز EDX نشان می‌دهد تیتانیم و اکسیژن اجزای اصلی تشکیل دهنده نانوکامپوزیت بوده و نقره و کربن به میزان کمتری در آن حضور دارند. این داده‌ها نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز XRD را تأیید می‌کنند. امکان تعیین یون‌های فلزی Ag^+ با مقادیر بسیار پایین با این آنالیز به توزیع منظم و یکنواخت یون‌های فلزی نسبت داده می‌شود [۱۸]. همچنین آنالیز EDX هیچ سطح چشمگیری از ناخالصی که می‌تواند از این فرایند به وجود آید را نشان نمی‌دهد.

در $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$ شبیه به نمونه Ag-TiO_2 است. بنابراین، گرافن ساختار Ag-TiO_2 را تغییر نداده است.

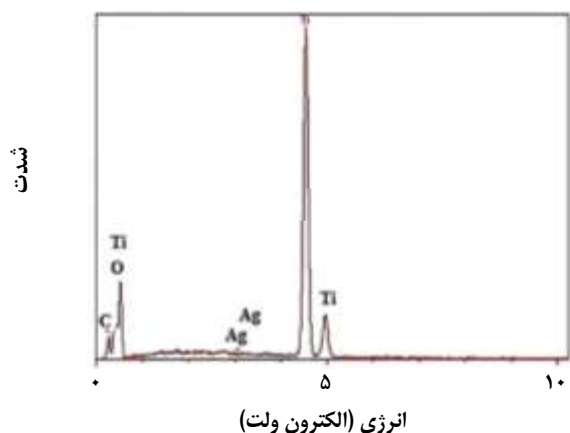
بررسی ریخت شناسی نانوکامپوزیت $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$ با استفاده از SEM

تصویر SEM نانوکامپوزیت $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$ در شکل ۲ نشان داده شده است. در این تصویر، توزیع یکنواختی از ذره‌ها قابل دیدن است. با توجه به انباشتگی کمتر ذره‌ها، سطح ویژه بزرگتری برای نانوذره‌ها قابل پشتیبانی است و در نتیجه توانایی جذب سطحی نانوکامپوزیت $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$ به طور چشمگیری افزایش می‌یابد [۱۶].

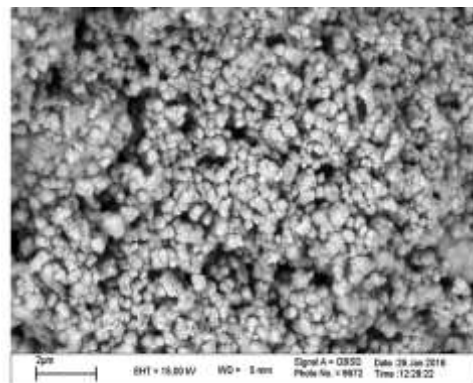
آنالیز عنصری نانوکامپوزیت $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$ با استفاده از طیف‌سنجی EDX

به منظور شناسایی عناصر موجود در نانوکامپوزیت $\text{Ag-TiO}_2/\text{GO}$ ، از آنالیز EDX استفاده شده است. طیف‌سنجی تفکیک انرژی EDX^(۱) در واقع یک سامانه افزوده شده به SEM است و برای تخمین ترکیب شیمیایی سطح یک نمونه جامد استفاده می‌شود.

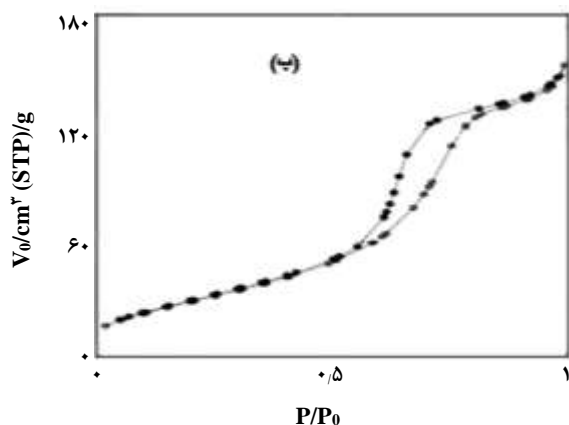
(۱) Energy Dispersive X-Ray (EDX) spectroscopy



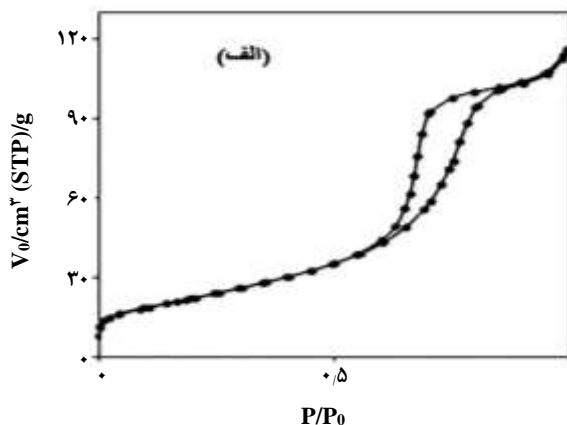
شکل ۳- طیف EDX نانوکامپوزیت $Ag-TiO_2/GO$



شکل ۲- تصویر SEM نانوکامپوزیت $Ag-TiO_2/GO$



شکل ۴- نمودار همدمای جذب، واجذب گاز نیتروژن بر سطح نمونه های تهیه شده: الف) $Ag-TiO_2$ و ب) $Ag-TiO_2/GO$



گرفت تجمع بلورهای کوچکتر، تشکیل خلل و فرج ریزتری را داده است [۲۰].

حجم روزنه‌ها به ترتیب برای جاذب‌های $Ag-TiO_2$ و $Ag-TiO_2/GO$ 0.12 و 0.237 cm^3/g به دست آمد که نشان می‌دهد صفحه‌های گرافن توانسته اند به خوبی به وسیله نانوذره‌های $Ag-TiO_2$ جدا گردند [۲۱].

بررسی اندازه سطح ویژه جاذب‌های تهیه شده

مساحت سطح ویژه با استفاده از روش BET و از منحنی جذب سطحی برای جاذب‌های $Ag-TiO_2$ و $Ag-TiO_2/GO$ به ترتیب برابر با 80.03 و 142.9 m^2/g به دست آمده است. فرایندهای جذب سطحی، واکنش‌های شیمیایی هستند که در سطح ذره‌ها انجام می‌گیرند. با افزایش مساحت سطح ذره‌ها،

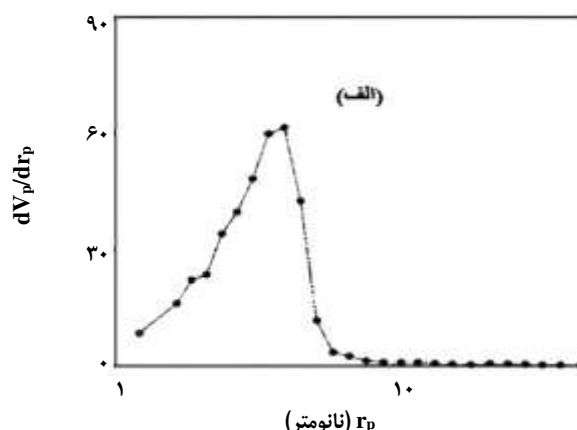
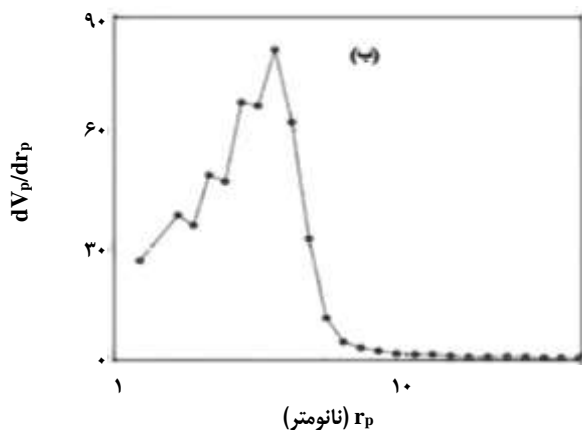
بررسی اندازه سطح ویژه و توزیع اندازه حفره‌های نانوذره‌های سنتز شده

همدمای جذب-واجذب گاز نیتروژن بر سطح جاذب‌های تهیه شده در شکل ۴ نشان داده شده است. نمونه‌ها از همدمای نوع IV طبقه بندی آیوپاک پیروی می‌کنند که نشانگر وجود موادی با ساختار تخلخلی مزوپروس است و یک حلقه پسماند ۱ از نوع H ۲ دارند [۱۹].

شکل ۵، توزیع اندازه خلل و فرج را نشان می‌دهد که با استفاده از روش BJH و از منحنی واجذب سطحی محاسبه شده است. همان‌گونه که در جدول ۲ دیده می‌شود متوسط اندازه روزنه‌ها برای $Ag-TiO_2$ و $Ag-TiO_2/GO$ به ترتیب برابر با 8.9 و 7.6 نانومتر می‌باشد. دیده می‌شود برای جاذب $Ag-TiO_2/GO$ ، اندازه خلل و فرج کوچک‌تر است. می‌توان نتیجه

جدول ۲- بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های تهیه شده.

نمونه	مساحت سطح ویژه (متر مربع بر گرم)	حجم کلی خلل و فرج (سانتیمتر مکعب بر گرم)	متوسط اندازه خلل و فرج (نانومتر)
Ag-TiO _۲	۸۰/۰۳	۰/۱۲	۸/۹
Ag-TiO _۲ /GO	۱۴۲/۹	۰/۲۳۷	۷/۶

شکل ۵ - نمودار توزیع اندازه خلل و فرج سطح نمونه‌های تهیه شده: الف) Ag-TiO_۲ و ب) Ag-TiO_۲/GO.

1592 cm^{-1} (نوار G) متعلق به اتم‌های کربن است و نشان‌دهنده وجود تعدادی از اتم‌های کربن دست نخورده ای است که در شبکه گرافیتی باقی مانده‌اند [۲۳].

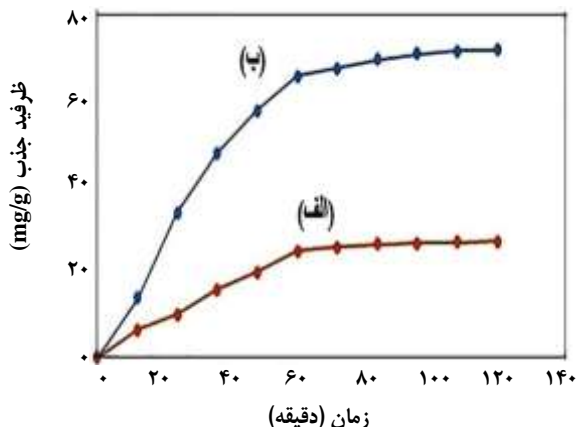
میزان تماس آن‌ها با واکنشگرها افزایش یافته و در نتیجه میزان کارایی آن‌ها بیش‌تر می‌شود [۲۲]. سطح ویژه بزرگ‌تر جاذب Ag-TiO_۲/GO در مقایسه با جاذب Ag-TiO_۲ می‌تواند دلیلی بر افزایش کارایی آن باشد.

تأثیر مدت زمان تماس بر روی ظرفیت جذب نانو ساختار Ag-TiO_۲/GO

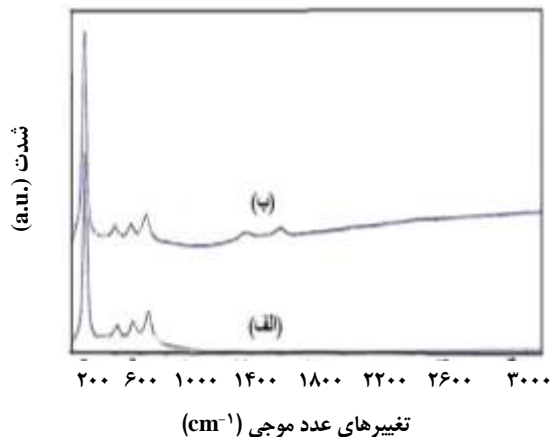
به منظور یافتن زمان تماس بهینه، ۰/۰۴ گرم جاذب مورد نظر به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر افزوده شد. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. سپس در حال هم زدن به داخل راکتور منتقل شد و در بازه زمانی ۱۰ دقیقه نمونه برداری انجام گرفت. نتیجه‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. حذف متیل اورانژ به وسیله هر دو جاذب در ابتدا با سرعت انجام گرفت ولی با گذشت زمان کندتر شد. دلیل این امر، در دسترس بودن تعداد زیادی فضای خالی در سطح جاذب در ابتدای 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 [۲۴] با توجه به شکل ۸ زمان تماس بهینه برای حذف آلاینده از طریق جذب سطحی، ۱ ساعت است. از این رو، در سایر مطالعات، زمان ۱ ساعت در نظر گرفته شد.

آنالیز رامان جاذب‌های Ag-TiO_۲ و Ag-TiO_۲/GO

شکل ۶، آنالیز رامان نمونه‌های Ag-TiO_۲ و Ag-TiO_۲/GO را نشان می‌دهد. نانوذره‌های Ag-TiO_۲ پیک‌های ارتعاشی ویژه‌ای را در 142 cm^{-1} (E_g)، 392 cm^{-1} (B_{1g})، 514 cm^{-1} (A_{1g}) و 634 cm^{-1} (E_g) نشان می‌دهند که بیانگر حضور فاز آنا تاز خالص در نمونه تهیه شده است. هیچ پیکی مربوط به فاز روتیل یا بروکسیت دیده نمی‌شود که با نتیجه‌های به دست آمده از XRD همخوانی خوبی دارد. بالا بودن شدت پیک‌ها نشان می‌دهد نانوذره‌های سنتز شده از درجه تبلور بالایی برخوردارند. در آنالیز رامان نمونه Ag-TiO_۲/GO، دو پیک برجسته در 1366 cm^{-1} و 1592 cm^{-1} دیده می‌شود که بیانگر وجود گرافن اکسید در نمونه است. نوار ارتعاشی در ناحیه 1366 cm^{-1} (نوار D)، متعلق به اتم‌های کربن است که گروه‌های عاملی اکسیژن دار روی آن‌ها قرار گرفته است. همچنین نوار ارتعاشی در ناحیه



شکل ۷- تأثیر مدت زمان تماس در جذب متیل اورانژ بر روی (الف) Ag-TiO₂، (ب) Ag-TiO₂/GO.



شکل ۶- آنالیز رامان: (الف) Ag-TiO₂ و (ب) Ag-TiO₂/GO.

n ظرفیت و شدت جذب هستند. داده‌های لانگمویر و فرنلیدج به ترتیب از شیب و عرض از مبدا رسم خطی نمودارهای $1/q_e$ بر حسب $1/c_e$ ، $\ln q_e$ بر حسب $\ln c_e$ محاسبه شدند.

مقدارهای ثابت همدمای همراه با ضریب‌های همبستگی در جدول ۳ گزارش شده اند. دیده می‌شود در تمامی غلظت‌ها، میزان متیل اورانژ جذب شده بر روی جاذب Ag-TiO₂ کمتر از میزان متیل اورانژ جذب شده بر روی جاذب Ag-TiO₂/GO می‌باشد. در جدول ۳ دیده می‌شود که فرایند جذب را می‌توان با تمام مدل‌های مقایسه‌ای نتیجه‌های به دست آمده از ارزش ضریب همبستگی توضیح داد. با این حال برای جاذب Ag-TiO₂/GO، توصیف با همدمای لانگمویر بهتر از بقیه است. در حالی که برای جاذب Ag-TiO₂ ضریب همبستگی به دست آمده برای مدل همدمای فرنلیدج بالاتر از سایر مدل‌ها است که مناسب بودن مدل جاذب Ag-TiO₂ نشان می‌دهد. براساس مدل لانگمویر، بیشترین ظرفیت جذب متیل اورانژ به وسیله جاذب‌های Ag-TiO₂ و Ag-TiO₂/GO به ترتیب ۲۱/۶۱ و ۶۹/۴۴ mg/g می‌باشد. به عبارت دیگر، Ag-TiO₂/GO حدود سه برابر بیش‌تر از Ag-TiO₂ می‌تواند متیل اورانژ را از طریق جذب سطحی از محلول‌های آبی حذف نماید. علت این امر را می‌توان به مساحت سطح ویژه بزرگتر Ag-TiO₂/GO نسبت داد. همچنین، در کنار جذب سطحی فیزیکی، جذب سطحی شیمیایی نیز نقش بزرگی در فرایندهای جذب بازی می‌کند. طی جذب سطحی متیل اورانژ بر روی جاذب Ag-TiO₂/GO

مطالعه‌های جذب هم‌دما برای نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO

جذب هم‌دما، برای توجیه فعل و انفعال‌های اجزای موجود در محلول با جاذب دارای اهمیت است. مقدار متیل اورانژ جذب شده بر روی نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO با استفاده از معادله (۳) محاسبه می‌شود [۲۵]:

$$q = \frac{(c_0 - c)v}{M} \quad (3)$$

در این معادله q ، C_0 و C به ترتیب مقدار متیل اورانژ جذب شده (mg/L)، غلظت اولیه و غلظت نهایی رنگ در محلول (mg/L) می‌باشند. همچنین، V حجم محلول (L) است و M وزن خشک جاذب (g) می‌باشد.

تعداد داده‌های جذب هم‌دما به ترتیب با توجه به معادله‌های جذب همدمای خطی لانگمویر و فرنلیدج، مورد بررسی قرار گرفت:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_1 q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f \quad (5)$$

در این معادله‌ها:

C_e (mg/L) غلظت تعادلی متیل اورانژ

q_e (mg/g) مقدار متیل اورانژ جذب شده در لحظه تعادلی

q_m (mg/g) بیشینه جذب در تک لایه

K_1 (L/mg) ثابت لانگمویر

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

جدول ۳- پارامترهای ایزوترم جذب سطحی برای متیل اورانژ جذب شده بر روی نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO

ایزوترم		جذب	
		Ag-TiO ₂	Ag-TiO ₂ /GO
مدل لانگمویر	بیشینه مقدار جذب: q _m (mg/g)	۲۱٫۶۱	۶۹٫۴۴
	شدت جذب: K _L (L/mg)	۰٫۰۸۵	۰٫۴۱۵
	ضریب همبستگی: R ^۲	۰٫۹۷۱	۰٫۹۹۳
مدل فروندلیچ	ثابت مدل: K _F (mg/g)	۰٫۵۲	۱۱٫۹۸۹
	شدت جذب: n	۱٫۱۳۱	۴٫۷۷۲
	ضریب همبستگی: R ^۲	۰٫۹۸۹	۰٫۹۶۵

نمودار مربوط به مدل سینتیکی شبه درجه اول و دوم برای جذب سطحی متیل اورانژ با استفاده از نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO به ترتیب در شکل ۸ (الف) و ۸ (ب) نشان داده شده است. پارامترهای سینتیکی و ضریب‌های همبستگی مدل‌های یاد شده در جدول ۴ گزارش شده است. همان‌گونه که در جدول ۴ دیده می‌شود، ضریب همبستگی سینتیک جذب سطحی متیل اورانژ به‌وسیله نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO با استفاده از مدل شبه درجه دوم (R^۲=۰٫۹۹۳) مقدار بیش‌تری به دست آمده است. با توجه به این‌که فرایند جذب سطحی دربرگیرنده مکانیسم‌های گوناگون مانند جاذبه الکترواستاتیک و نیز برهمکنش‌های شیمیایی بین محل‌های فعال و یون‌های آلاینده است، مدل سینتیکی شبه درجه دوم در توصیف مکانیسم جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های گوناگون مناسب تر می‌باشد [۲۹]. در سال ۲۰۱۶ لیو و همکاران به نتیجه‌های همانندی دست یافتند. آن‌ها طی مطالعه‌ای نشان دادند جذب سطحی آلاینده متیلن بلو با استفاده از نانوکامپوزیت TiO₂/GO از معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کند [۳۰].

مطالعه ترمودینامیکی

به منظور مطالعه ترمودینامیکی جذب سطحی آلاینده متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO، دمای محلول بین ۲۵°C و ۴۰°C (۲۹۸ - ۳۱۳ K) تغییر داده شد و تغییرهای انرژی آزاد گیبس (ΔG°) (kJ/mol)، تغییرهای آنتالپی (ΔH°) (kJ/mol) و تغییرهای آنتروپی (ΔS°) (kJ/mol.K) با معادله‌های (۸) و (۹) محاسبه شد:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_D \quad (۸)$$

گرافن می‌تواند با متیل اورانژ پیوند π-π و پیوند هیدروژنی ایجاد نماید [۲۶]. نیروی محرک برای جذب سطحی شیمیایی ترکیب‌های آلی بر روی گرافن، بر اساس ویژگی‌های دهنده‌گی و گیرندگی الکترون بین گرافن و حلقه بنزن چشمگیر است. گروه‌های 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 می‌دهند [۲۷].

مطالعه سینتیکی

به‌منظور پیش‌بینی سرعت جذب سطحی و همچنین مدل‌سازی و طراحی فرایند جذب سطحی، سینتیک واکنش مورد بررسی قرار می‌گیرد. به طور معمول برای ارزیابی مکانیسم فرایند جذب سطحی از مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده می‌شود. شکل خطی مدل سینتیکی شبه درجه اول به صورت زیر نوشته می‌شود [۲۸]:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t \quad (۶)$$

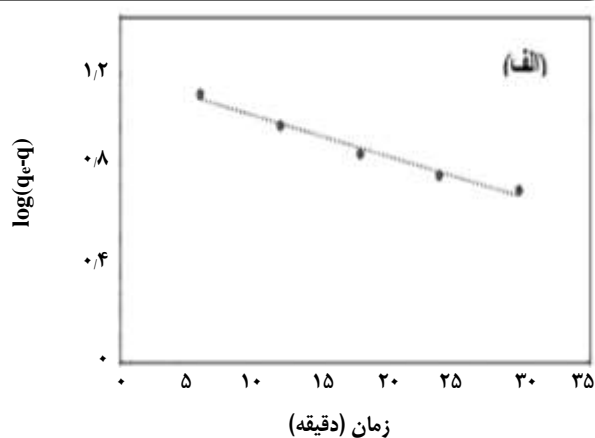
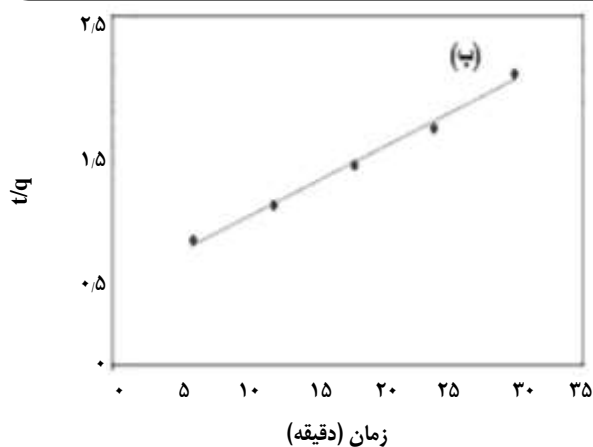
در این معادله: q و K_{۱,ads} به ترتیب، مقدار آلاینده جذب شده در زمان t و ثابت سرعت واکنش را نشان می‌دهد. شکل خطی مدل سینتیکی شبه درجه دوم به شکل زیر است [۲۹]:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e} + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (۷)$$

در این معادله، k_{۲,ads} ثابت نرخ جذب با درجه دوم بر حسب گرم بر میلی گرم بر دقیقه است.

جدول ۴- پارامترهای سینتیکی برای جذب سطحی متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO.

مقدارها	مدل سینتیکی
مدل شبه درجه اول	
مقدار ماده جذب شده در زمان تعادل : q _e (mg/g)	۱۴٫۶۵
ثابت تعادل مدل شبه درجه اول : K _{1,ads} (min ⁻¹)	۰٫۰۳۷
ضریب همبستگی : R ^۲	۰٫۹۸۱
مدل شبه درجه دوم	
مقدار ماده جذب شده در زمان تعادل : q _e (mg/g)	۱۹٫۳۴
ثابت تعادل مدل شبه درجه اول : K _{2,ads} (min ⁻¹)	۰٫۰۰۴۵
ضریب همبستگی : R ^۲	۰٫۹۹۳



شکل ۸ - نمودار مدل سینتیکی الف) شبه درجه اول، ب) شبه درجه دوم برای جذب متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO.

نتیجه گیری

در این پژوهش، جاذب‌های Ag-TiO₂/GO و Ag-TiO₂ با روش‌های گوناگون مانند XRD، SEM، EDX، Raman و آنالیز BET شناسایی شدند. خاصیت جذب سطحی نمونه‌های تهیه شده در حذف متیل اورانژ به عنوان آلاینده‌ای مدل از صنعت نساجی مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO، فعالیت کاتالیست نوری بیشتری نسبت به Ag-TiO₂، از خود نشان داد. گرافن اکسید نقش به‌سزایی در افزایش خاصیت جذب سطحی جاذب Ag-TiO₂/GO بازی نمود. طبق مدل لانگمویر، ظرفیت جذب سطحی جاذب Ag-TiO₂/GO، حدود سه برابر بیشتر از جاذب Ag-TiO₂ به دست آمد. طبق نتیجه‌های به دست آمده، افزایش فعالیت Ag-TiO₂/GO، به پدیده‌هایی مانند جذب سطحی فیزیکی و نیز جذب سطحی شیمیایی مربوط می‌شود. همچنین ضریب‌های همبستگی به دست آمده برای مدل‌های

$$\ln K_D = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} \right) \quad (9)$$

در این معادله‌ها: R، T(K) و K_D (q_e/C_e) به ترتیب ثابت گازها، دما و ضریب توزیع می‌باشد [۳۱].

از رسم Ln K_D بر حسب 1/T خط راستی به دست می‌آید که شیب آن بیانگر (-ΔH°/R) و عرض از مبدا آن بیانگر (-ΔS°/R) می‌باشد (شکل ۹). مقدارهای این پارامترها به طور مختصر در جدول ۵ بیان شده است.

مقدار منفی ΔG° نشان دهنده خود به خودی بودن جذب متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO می‌باشد. مقدار منفی ΔH° گرمازا بودن جذب متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO را بیان می‌کند. مقدار منفی ΔS°، کاهش درجه آزادی جذب متیل اورانژ روی سطح مشترک جامد - محلول را نشان می‌دهد که بیانگر یک اتصال محکم از متیل اورانژ بر روی محل‌های فعال می‌باشد [۳۲].

جدول ۵ - مقادیرهای به دست آمده از مطالعه‌های ترمودینامیکی متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO.

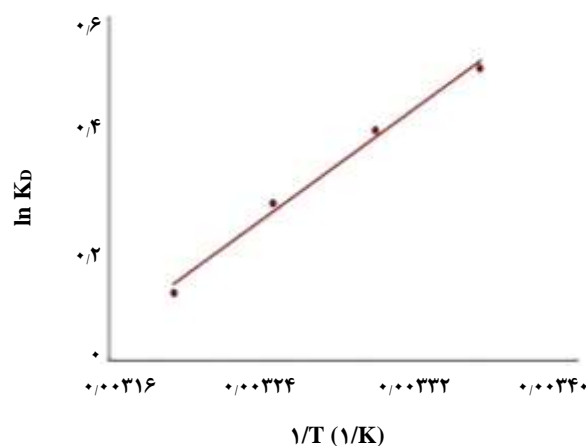
دما (کلون)	انرژی آزاد گیبس (kJ/mol)	انتروپی (kJ/mol.K)	انتالپی (kJ/mol)
۲۹۸	-۱,۲۸۸	-۰,۰۶۴	-۲۰,۵۶
۳۰۳	-۱,۰۳۲		
۳۰۸	-۰,۷۱۶		
۳۱۳	-۰,۳۲۱		

سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم نشان داد که مدل شبه درجه دوم بهتر از مدل شبه درجه اول می‌تواند سینتیک جذب سطحی متیل اورانژ با استفاده از جاذب Ag-TiO₂/GO را توصیف کند. طبق مطالعه‌های ترمودینامیکی، برای ΔG° ، ΔH° و ΔS° مقادیرهای منفی به دست آمد که به ترتیب بیانگر خودبه خودی بودن واکنش، گرمازا بودن جذب متیل اورانژ و کاهش درجه آزادی جذب متیل اورانژ روی سطح مشترک جامد - محلول می‌باشد.

قدردانی

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶,۲,۲۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶,۵,۲۲



شکل ۹- ویژگی‌های ترمودینامیکی جذب متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO.

مراجع

- [1] Roşu M.C., Socaci. C., Floare-Avram V., Borodi G., Pogăcean F., Coroş M., Măgeruşan L., Pruneanu S., Photocatalytic Performance of Graphene/TiO₂-Ag Composites on Amaranth Dye Degradation, *Mater. Chem. Phys.*, **179**: 232-241 (2016).
- [2] Lu Z., Chen G., Hao W., Sun G., Zongjin L., Mechanism of UV-Assisted TiO₂/Reduced Graphene Oxide Composites with Variable Photodegradation of Methyl Orange, *RSC Adv.*, **5**: 72916-72922 (2015).
- [3] Ge M.Z., Cao C.Y., Huang J.Y., Li S.H., Zhang S.N., Deng S., Li Q.S., Zhang K.Q., Lai Y.K., Synthesis, Modification, and Photo/Photoelectrocatalytic Degradation Applications of TiO₂ Nanotube Arrays: A Review, *Nanotechnol. Rev.*, **5**: 75-112 (2016).
- [4] Xu J.S., Pan C.S., Takata T., Domen K., Photocatalytic Overall Water Splitting on the Perovskite-Type Transition Metal Oxynitride CaTaO₂N under Visible Light Irradiation, *Chem. Commun.*, **51**: 7191-7194 (2015).

[۵] اهالی آباده، زهرا؛ ایران‌نژاد، 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).

- [۶] طهمورسی، مجید؛ صرافی، امیر؛ ایرج منصوری، عبدالرضا؛ جذب یون های مس، روی و نیکل توسط بتونیت کلسیمی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۲: ۷ تا ۱۶ (۱۳۹۲).
- [7] Natarajan T.S., Natarajan K., Bajaj H.C., Tayade R.J., Enhanced Photocatalytic Activity of Bismuth-Doped TiO₂ Nanotubes under Direct Sunlight Irradiation for Degradation of Rhodamine B Dye, *J. Nanoparticle. Res*, **15**: 1669-1686 (2013).
- [۸] بیگم مختاری حسینی، زهرا؛ شنوائی زارع، تکتم؛ کمالی فر، یونس؛ حذف کربن دی اکسید از گاز دودکش کارخانه سیمان توسط کلینوپتیلولیت طبیعی منطقه سبزوار، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۴(۲): ۶۳ تا ۷۲ (۱۳۹۴).
- [9] Rad L., Momeni A., Ghazani B., Irani M., Mahmoudi M., Noghreh B., Removal of Ni²⁺ and Cd²⁺ Ions from Aqueous Solutions Using Electrospun PVA/Zeolite Nanofibrous Adsorbent, *Chem. Eng. J.*, **256**: 119-127 (2014).
- [10] Wu L., Li F., Xu Y.Y., Zhang J.W., Zhang D.Q., Li G.S., Li H.X., Plasmon-Induced Photoelectrocatalytic Activity of Au Nanoparticles Enhanced TiO₂ Nanotube Arrays Electrodes for Environmental Remediation, *Appl. Catal. B-Environ.*, **164**: 217-224 (2015).
- [11] 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).
- [12] Oppong S.O.B., Anku W. W., Shukla S. K., Govender P.P., Lanthanum Doped-TiO₂ Decorated on Graphene Oxide Nanocomposite: A Photocatalyst for Enhanced Degradation of Acid Blue 40 under Simulated Solar Light, *Adv. Mater. Lett.*, **8**: 295-302 (2017).
- [13] Xu H., Xie L. M., Zhang H. L., Zhang J., Effect of Graphene Fermi Level on the Raman Scattering Intensity of Molecules on Graphene, *ACS. Nano.*, **5**: 5338-5344 (2011).
- [14] Huang J., Fu K., Deng X., Yao N., Wei M., Fabrication of TiO₂ Nanosheet Aarrays/Graphene/Cu₂O Composite Structure for Enhanced Photocatalytic Activities, *Nanoscale. Res. Lett.*, **12**: 310-316 (2017).
- [۱۵] محمدی، رباب؛ معصومی، بخشعلی؛ تهیه و شناسایی نانو ذره های Ag/Zn-TiO_۲ با روش های گوناگون و بررسی تأثیر روش تهیه بر روی فعالیت کاتالیزگری نوری نانو ذره های Ag/Zn-TiO_۲، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۵: ۹ تا ۲۰ (۱۳۹۵).
- [16] Ling X., Xie L. M., Fang Y., Xu H., Zhang H. L., Kong J., Dresselhaus M. S., Zhang J., Liu Z.F., Can Graphene be Used as a Substrate for Raman Enhancement? *Nano Lett.*, **10**: 553-61 (2010).
- [17] Guesh, K., Mayoral, á., Márquez-álvarez C., Chebude Y., Díaz I., Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Supported on Zeolites Tested in Real Wastewaters from the Textile Industry of Ethiopia, *Microporous. Mesoporous. Mater.*, **225**: 88-97 (2016).
- [18] Klementova S., Zlamal M., Photochemical Degradation of Triazine Herbicides Comparison of Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **12**: 660-663 (2013).

- [19] Kassir M., Roques-Carmes T., Hamieh T., Toufaily J., Akil M., Barres O., Villiéras F., **Improvement of the Photocatalytic Activity of TiO₂ Induced by Organic Pollutant Enrichment at the Surface of the Organografted Catalyst**, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **485**: 73-83 (2015).
- [20] Mohammadi R., Massoumi B., Eskandarloo H., **Preparation and Characterization of Sn/Zn/TiO₂ Photocatalyst for Enhanced Amoxicillin Trihydrate Degradation**, *Desal. Wat. Treat.*, **53**: 1995-2004 (2015).
- [21] 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).
- [22] Natarajan T.S., Bajaj H.C., Tayade R.J., **Synthesis of Homogeneous Sphere-like Bi₂ WO₆ Nanostructure by Silica Protected Calcination with High Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity under Direct Sunlight**, *Cryst. Eng. Comm.*, **17**: 1037-1049 (2015).
- [۲۳] سمعی بیرق، عبدالله؛ خدادادی، احمد؛ عبداللهی، محمود؛ مشکینی، محمد؛ بررسی فرآیند حذف سیانید از آب سد باطله کارخانه فراوری طلای آفدره- تکاب با استفاده از کانی تالک، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۱: ۲۱ تا ۳۲ (۱۳۹۱).
- [24] Di Y., Liu J., Liu J., Liu S., Yan L., (2013) **Characteristic Analysis for Odor Gas Emitted from Food Waste Anaerobic Fermentation in the Pretreatment Workshop**, *J. Air Waste. Manage. Assoc.*, **63**: 1173-1181.
- [25] Ray S. K., Majumder C., Saha P., **Functionalized Reduced Graphene Oxide (fRGO) for Removal of Fulvic Acid Contaminant**, *RSC Adv.*, **7**: 21768-21779 (2017).
- [26] Qu Y., Sun C., Sun G., Kong X., Zhang W., **Preparation, Characterization, and Kinetic and Thermodynamic Studies of Mixed-Phase TiO₂ Nanoparticles Prepared by Detonation Method**, *Results in Physics.*, **6**: 100-106 (2016).
- [27] Neppolian B., Ciceri L., Bianchi C.L., Grieser F., Ashokkumar M., **Sonophotocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol Using Bi₂O₃/TiZrO₄ as a Visible Light Responsive Photocatalyst**, *Ultrason. Sonochem.*, **18**: 135-9 (2011).
- [۲۸] شکراله زاده طهرانی، علی؛ شادروان، آروین؛ کاشفی الاصل، مرتضی؛ بررسی سینتیک و هم دمای جذب بور از نمونه آب توسط جاذب کلینوپتیلولیت طبیعی و کلینوپتیلولیت اصلاح شده با سولفوریک اسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۵: ۲۱ تا ۳۲ (۱۳۹۵).
- [29] Jiang Y., Hao R., Yang S., **Equilibrium and Kinetic Studies on Biosorption of Pb(II) by Common Edible Macrofungi: a Comparative Study**, *Canad. J. Microbiol.*, **62**: 329-337 (2016).
- [30] Fan L., Luo C., Sun M., Li X., Qiu H., **Highly Selective Adsorption of Lead Ions by Water-Dispersible Magnetic Chitosan/Graphene Oxide Composites**, *Colloids. Surf. B.*, **103**: 523-529 (2013).
- [31] Yang Y., Xu L., Wang H., Wang W., Zhang L., **TiO₂/Graphene Porous Composite and Its Photocatalytic Degradation of Methylene Blue**, *Mater. Design.*, **108**: 632-639 (2016).
- [32] Shen L.y., Hu Y., Liu X., **Preparation of TiO₂-Graphene Composite by a Two-Step Solvothermal Method and its Adsorption-Photocatalysis Property**, *Wat. Air. Soil. Pollution.*, **227**: 141-150 (2016).