



تخریب فوتوکاتالیستی ماده رنگزای آرسنازو (III) به وسیله نقاط کوانتومی گرافن تحت نور مرئی

محمود روشنی^{۱*}، مهین صادقی^۲

۱- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران، صندوق پستی: ۵۱۶-۶۹۳۱۵

۲- کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران، صندوق پستی: ۵۱۶-۶۹۳۱۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۷/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۲۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۸/۱

چکیده

در این مطالعه از نقاط کوانتومی گرافن (GQDs) به عنوان نانو مواد جدید و بسیار کارآمد برای تخریب ماده رنگزای آرسنازو تحت نور مرئی استفاده شده است. سنتز نقاط کوانتومی گرافن با روش پیرولیز انجام شد و جهت بررسی GQDs تهیه شده، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف جذبی مرئی-فرابنفش استفاده شد. تاثیر برخی عوامل تجربی مانند pH محلول ماده رنگزا، زمان تماس، غلظت ماده رنگزای آرسنازو (III) و مقدار نقاط کوانتومی بر بازده تخریب ماده رنگزا مورد مطالعه قرار گرفته و بهینه گردید. در شرایط بهینه شامل $pH=4$ زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، غلظت ماده رنگزا ۴۵ میلی گرم بر لیتر و در حضور ۶۰۰ میکرو لیتر GQDs، بازده حذف ماده رنگزا بیش از ۹۰ درصد مشاهده شد. به طور کلی، GQDs عملکرد خوبی در حذف ماده رنگزا داشت. در نهایت مدل سینتیکی برای ماده رنگزای آرسنازو (III) در حضور نقاط کوانتومی GQDs مورد بحث قرار گرفت و سازوکار احتمالی تخریب فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی بررسی گردید. واژه‌های کلیدی: ماده رنگزای آرسنازو (III)، نقاط کوانتومی گرافن، مدل سینتیکی، تخریب فوتوکاتالیستی.

Photocatalytic Degradation of Arsenazo (III) Dye Under Visible Light by Graphene Quantum Dots

M. Roushani*, M. Sadeghi

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ilam University, P. O. Box: 69315-516, Ilam, Iran.

Received: 16-10-2016

Accepted: 11-02-2017

Available online: 23-10-2017

Abstract

The first report of Graphene Quantum Dots (GQDs) as novel and highly efficient nano materials for degradation of Arsenazo(III) dye under visible light, is presented here. Preparation of GQDs was carried out by pyrolyzing method. The transition electron microscopy (TEM) and UV-Vis spectroscopy were used for characterizing the GQDs. Effect of the experimental parameters such as pH of dye solution, contact time, concentration of Arsenazo (III) dye and amount of GQDs on the degradation efficiency of dye were studied. The removal efficiency in optimum conditions including $pH=4$ contact time=120 minutes, the concentration of dye= 45 mg.L^{-1} and in presence 600 μL GQDs, was observed More than 90%. In general, GQDs had a good performance in dye removal. Finally, the kinetic model for degradation of Arsenazo (III) in the presence of GQDs was discussed. The possible mechanism of visible light photocatalytic degradation is also proposed. J. Color Sci. Tech. 11(2017), 163-172©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Arsenazo (III) dye, Graphene quantum dots, Kinetic model, Photocatalytic degradation.

۱- مقدمه

مواد ماده رنگزای آلی یکی از گروه‌های اصلی آلاینده در پساب‌های نساجی و دیگر صنایع می‌باشند. حذف این مواد به واسطه خطرات زیست‌محیطی که دارند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند تا پساب‌های صنعتی حاوی مواد رنگزا، قبل از تخلیه به محیط‌های طبیعی به نحو مطلوبی مورد تصفیه قرار گیرند [۱، ۲].

مواد رنگزای آزو، یکی از بزرگ‌ترین گروه مواد رنگزا را به خود اختصاص داده‌اند. مواد رنگزای آزو بیشتر در صنایع نساجی، چرم و مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در شیمی به ترکیب‌هایی آزو گفته می‌شود که دارای شکل مولکولی $(R'-N=N-R)$ باشند، که در آن R و R' هر کدام می‌توانند آروماتیک یا آلیفاتیک باشند گروه $(-N=N-)$ گروه عاملی آزو نامیده می‌شود. آرسنازو (III) یک ماده رنگزای دی‌آزو بوده، این مواد رنگزا به دلیل حضور گروه‌های اسید سولفونیک یا نمک‌های سدیم به مواد رنگزای اسیدی شباهت دارند و به طور کلی از ترکیبات سولفونه شده آزو می‌باشند و خطرات تنفسی، پوستی و عصبی را در پی دارد. این مواد رنگزا قابلیت تجزیه زیستی بسیار پایینی داشته و برای فعالیت زیستی آبزیان مخاطره‌آمیز می‌باشند. همچنین در ساختار برخی از انواع مواد رنگزا، فلزات سنگین سمی وجود دارد. حضور آنها در آب باعث جلوگیری از نفوذ خورشید به عمق رودخانه‌ها شده و سبب اختلال در عمل فوتوسنتز می‌گردد. در نتیجه اکسیژن محلول در آب کاهش می‌یابد و حیات آبزیان به خطر می‌افتد [۳، ۴].

به علت ثبات مواد رنگزای جدید، روش‌های متداول سنتی از قبیل جذب کربن فعال، اسمز معکوس، انعقاد با عوامل شیمیایی، تغییر تبادل یونی در سینتیک رزین جاذب، تنها ترکیبات آلی آب را به فاز دیگر می‌برد و جهت تخریب و بی‌اثر نمودن ماده رنگزا مناسب نیست [۵]. تخریب فوتوکاتالیستی یکی از روش‌های مناسب و قابل اعتماد در این زمینه می‌باشد. این فرآیند بر پایه استفاده از نور برای تهییج الکترون‌ها و تولید رادیکال‌های اکسیدکننده (از قبیل OH^{\bullet} و $O_2^{\bullet-}$ که به هنگام جذب یک کاتالیزور نیمه‌رسانا در یک محیط دارای آب و اکسیژن ایجاد می‌شود) استوار است و حذف آلاینده‌ها به وسیله این رادیکال‌ها صورت می‌گیرد. کاتالیزورهای نوری علاوه بر حذف آلودگی‌ها می‌توانند آنها را به محصولات سازگار با محیط زیست مانند آب و دی‌اکسید کربن تبدیل کنند. وجود ویژگی‌های مذکور و مواردی از جمله سادگی اجرا و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و قابلیت بالا در حذف انواع آلاینده‌ها در مدت زمان کوتاه، مورد توجه پژوهشگران بسیاری قرار گرفته است [۶-۹].

کاتالیزورهای در مقیاس نانو، پتانسیل لازم برای به حداقل رساندن آلاینده‌های سمی در آب را دارند. نقاط کوانتومی گرافن، صفحات گرافن کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند. این نانو ساختارها از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰۰ اتم تشکیل می‌شوند و اندازه آنها با اندازه یک پروتئین درشت برابری می‌کند. نقاط کوانتومی گرافن به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی متعدد، در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند.

یکی از ویژگی‌های نقاط کوانتومی گرافن QGDs کارایی این نانو مواد برای تخریب آلاینده‌های آلی بر اساس رفتار فوتوکاتالیستی QGDs تحت تابش نور مرئی می‌باشد و به دلیل اندازه کوچک‌شان خصوصیات نوری و الکتریکی منحصر به فردی دارند که الکترون‌ها در پیدایش این خصوصیات، نقشی کلیدی ایفا می‌کنند [۱۰-۱۲].

نقاط کوانتومی در دسته نیمه‌رساناها جای می‌گیرند، در یک نیمه‌رسانای حجیم (بالک)، الکترون‌های رسانش آزادانه در سراسر ماده حرکت می‌کنند. در نتیجه طیف انرژی آنها تقریباً ممتد است. اما در صورتی که ذرات نیمه‌رسانای سنتز شده در حد بسیار کوچک باشند، الکترون در شرایط حبس‌شدگی قرار گرفته و طیف انرژی ممتد به حالت گسسته تبدیل می‌شود و شکاف انرژی آن افزایش می‌یابد [۱۳]. این اختلاف تاثیر زیادی روی شرایط جذب یا تابش نور در نیمه‌رسانا دارد.

اندازه ذرات فوتوکاتالیست از طریق پهنای شکاف انرژی، ایجاد و جدایی جفت الکترون-حفره می‌تواند به طور قابل توجهی کارایی فوتوکاتالیست‌ها را تحت تاثیر قرار دهد. در مجموع می‌توان گفت با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات در فرآیند فوتوکاتالیستی الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده در اثر تابش نور، سریع‌تر به سطح مهاجرت نموده و تعداد مکان‌های فعال بیشتری در سطح نانوذره وجود خواهد داشت. ضمن اینکه به دلیل نسبت سطح به حجم بیشتر، ترکیب مجدد حفره‌ها و الکترون‌ها سخت‌تر و بنابراین بازده فرآیند فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد [۱۴].

فایرو و همکارانش در سال ۲۰۰۵ از دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، جهت تخریب فوتوکاتالیستی ماده رنگزای آرسنازو (III) استفاده نمودند [۱۵]. در سال ۲۰۱۳ کمالی و همکارانش، مقایسه میان نانوذرات نیکل و نانوذرات سلنید روی و کربن فعال به عنوان جاذب برای حذف ماده رنگزای آرسنازو (III) را گزارش نمودند [۱۶]. روشنی و همکارانش در سال ۲۰۱۵ عملکرد فوتوکاتالیستی نقاط کوانتومی گرافن به عنوان نانومواد جدید جهت تخریب ماده رنگزای کاتیونی را مورد بررسی قرار دادند [۱۷]. ونگ و همکارانش در سال ۲۰۱۶ با بررسی خواص فوتوکاتالیستی نقاط کوانتومی گرافن، نقاط کوانتومی اصلاح‌شده با پلی‌اتیلن ایمین و پلی‌اتیلن گلیکول تحت تابش نور مرئی، جهت تخریب ماده رنگزای متیلن آبی استفاده نمودند و به بیان سازوکار آن پرداختند [۱۸].

در مطالعه حاضر یک روش جدید، ساده، سریع، کارآمد و ایمن برای تخریب آلاینده ماده رنگزای آرسنازو (III) با استفاده از نقاط کوانتومی تحت تابش مرئی ارائه شده است. نقاط کوانتومی گرافن می‌تواند به عنوان یک فوتوکاتالیست مؤثر در فرآیند تخریب ماده رنگزای آرسنازو (III) استفاده شود که بدون اعمال انرژی و تنها در حضور نور مرئی فعال می‌شود. در حضور نقاط کوانتومی گرافن، بازده رنگ‌زدایی از طریق افزایش سطح کاربردپذیر فوتوکاتالیست و نیز تسریع سرعت مهاجرت

مورد استفاده شامل یک دستگاه فراصوت (CLEANER) مدل VGT-1730 QTL ساخت کشور کره، گرم‌کن با هم‌زن مغناطیسی مدل MR1000 ساخت کشور آلمان، pH متر دیجیتالی مدل ۸۲۷ ساخت شرکت Metrohm کشور سوئیس مجهز به الکتروود ترکیبی کالومل-شیشه به کار گرفته شد. جهت وزن کردن نمونه‌ها از یک ترازوی تجزیه‌ای مدل G-R-200 ساخت کشور ژاپن استفاده شده است. بررسی نقاط کوانتومی گرافن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM120 ساخت شرکت Philips انجام شد.

۲-۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- روش سنتز نقاط کوانتومی گرافن

نقاط کوانتومی گرافن از پیرولیز مستقیم اسید سیتریک تهیه شدند. برای سنتز نقاط کوانتومی گرافن ابتدا مقدار ۲ گرم اسید سیتریک در بشر ۵ میلی‌لیتری ریخته شده و با استفاده از یک گرم‌کن تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود، بعد از ۵ دقیقه اسید سیتریک ذوب می‌شود. مایع نارنجی ماده رنگزا به دست آمده به صورت قطره قطره به ۱۰۰ میلی‌لیتر سود ۱۰ mg/ml در حال هم‌زدن اضافه شده، بعد از خنثی شدن (pH=۷) توسط سود، محلول نقاط کوانتومی گرافن به دست می‌آید [۱۹]. فرآیند سنتز نقاط کوانتومی گرافن در شکل ۱ نشان داده شده است.

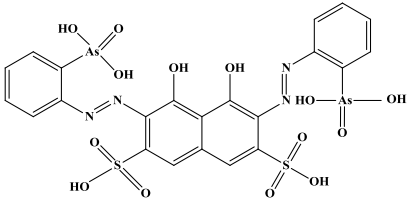
الکترون-حفره در سطح نقاط کوانتومی افزایش می‌یابد. با وجود روش‌های متعددی که برای سنتز GQDs وجود دارد در این پژوهش از روش ساده پیرولیز مستقیم اسید سیتریک استفاده شده است که نیاز به تجهیزات پیچیده و وقت‌گیر ندارد. مهم‌تر از همه، نقاط کوانتومی گرافن در مقایسه با نقاط کوانتومی نیمه‌هادی حاوی فلزات سنگین از لحاظ شیمیایی بی‌اثر بوده و نگرانی ناشی از سمیت فلزات سنگین نیز برای آن وجود ندارد. در فرآیند تخریب ماده رنگزا، عوامل مختلف نیز مورد بررسی قرار گرفته و بهینه گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی مورد نیاز شامل ماده رنگزای آرسنازو (III)، هیدروکلریک اسید، هیدروکسید سدیم از شرکت مرک (آلمان) خریداری شده و بدون نیاز به خالص‌سازی، مورد استفاده قرار گرفتند. در طول آزمایش از آب دو بار تقطیر برای محلول‌سازی استفاده شد. در سنتز نقاط کوانتومی گرافن نیز از اسید سیتریک تهیه شده از شرکت مرک، استفاده شد. ویژگی‌های ماده رنگزای مورد نظر در جدول ۱ آورده شده است. جذب محلول‌های نمونه با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش-مرئی دو پرتوی (مدل lambda 25 آمریکا) در طول موج بیشینه جذب ($\lambda_{max} = 530 \text{ nm}$) تعیین شد. سایر دستگاه و وسایل

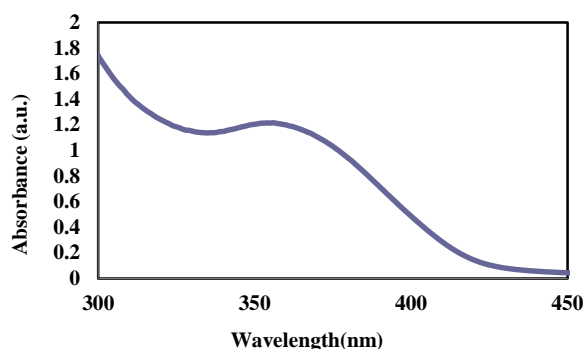
جدول ۱: مشخصات ماده رنگزای آرسنازو (III).

λ_{max} (nm)	وزن مولکولی (g/mol)	فرمول شیمیایی	نوع	ساختار شیمیایی
۵۳۰ nm	۷۷۶,۳۶	$C_{22}H_{18}As_2N_4O_{14}S_2$	دی آزو	

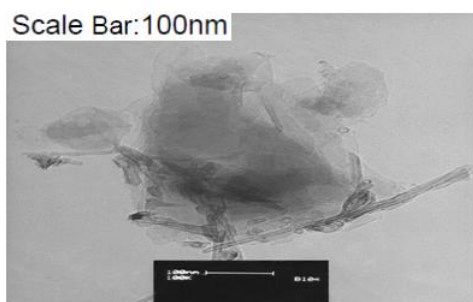


شکل ۱: شمای سنتز نقاط کوانتومی گرافن (GQDs).

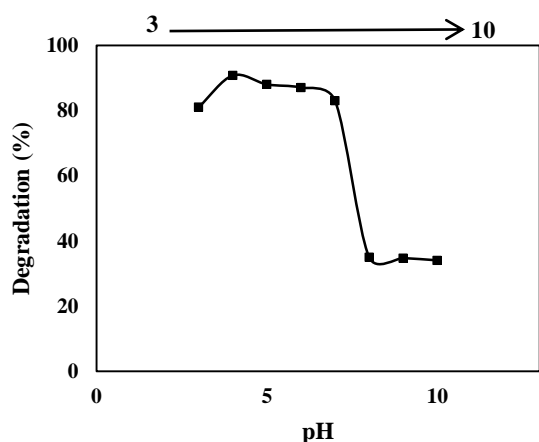
میزان درصد تخریب ماده رنگزای آرسنازو (III) در محدوده pH ۳ تا ۱۱ (در حضور ۶۰۰ میکرولیتر از GQDs در محلول ۴۵ میلی گرم بر لیتر) پس از ۱۲۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. درصد تخریب محلول ماده رنگزای آرسنازو (III) به عنوان تابعی از pH در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۲: طیف جذبی فرابنفش - مرئی نقاط کوانتومی گرافن سنتز شده.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نقاط کوانتومی گرافن (GQDs).



شکل ۴: اثر pH بر میزان تخریب آرسنازو (III) در مدت ۱۲۰ دقیقه.

۲-۲-۲- روش بررسی میزان تخریب فوتوکاتالیستی ماده رنگزا
در روند تخریب ماده رنگزا براساس نقاط کوانتومی گرافن، ابتدا یک محلول آبی از ماده رنگزای آرسنازو (III) با غلظت مشخص تهیه شده و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. pH اولیه محلول با افزودن محلول‌های رقیق سود و اسیدکلریدریک در مقدار مورد نظر تنظیم گردید. سپس میزان جذب محلول ماده رنگزای به وسیله دستگاه طیف‌سنج خوانده شد. دوباره میزان جذب محلول‌ها پس از افزودن مقدار مشخص از محلول نقاط کوانتومی گرافن به محلول ماده رنگزای مورد آزمایش، بعد از گذشت زمان مشخص قرائت شد. در نهایت با توجه به میزان اختلاف جذب این دو محلول و با استفاده از رابطه ۱، بازده یا درصد تخریب ماده رنگزا محاسبه شد.

$$\%D = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه D درصد تخریب فوتوکاتالیستی، C_0 و C_t معرف غلظت ماده رنگزا به ترتیب در زمان‌های صفر و t، A_0 و A_t به ترتیب جذب ابتدایی و جذب محلول ماده رنگزا در زمان t می‌باشد. در این پژوهش اثر عوامل pH محلول، غلظت اولیه محلول ماده رنگزا، زمان، مقدار نانوکاتالیزور به کار گرفته شده مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شده است و در نهایت عوامل سینتیکی نیز معرفی شده‌اند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نقاط کوانتومی گرافن (GQDs) سنتز شده

خصوصیات نقاط کوانتومی گرافن حاصل از پیرولیز اسید سیتریک با روش‌های طیف جذبی (UV-Vis) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل ۲ طیف جذبی فرابنفش - مرئی نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، بیش‌ترین مقدار جذب در طول موج حدود ۳۶۵ نانومتر می‌باشد که مطابق با نتایج حاصل از سایر مطالعات صورت گرفته در این زمینه است [۱۹]. علاوه بر این ریخت و اندازه ذرات GQDs به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد مطالعه قرار گرفت. تصویر TEM نقاط کوانتومی گرافن نیز در شکل ۳ ماهیت ورقه‌ای گرافن را تایید می‌کند و همچنین نشان می‌دهد این ذرات در ابعاد نانو می‌باشد.

۳-۲- بررسی اثر pH بر میزان تخریب فوتوکاتالیستی آرسنازو (III)

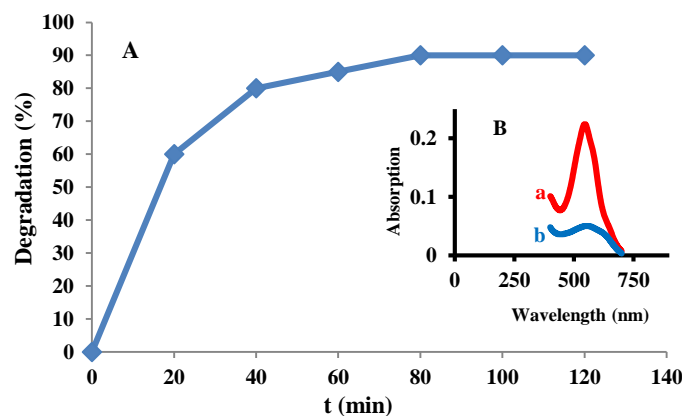
نتایج نشان می‌دهد که تغییر pH یک عامل بسیار مهم در افزایش بازده تخریب ماده رنگزا می‌باشد، تغییر اسیدی بودن محیط می‌تواند باعث تغییر در بار سطحی فوتوکاتالیست‌ها شده و میزان جذب مولکول‌های ماده رنگزا بر سطح فوتوکاتالیست را تحت تاثیر قرار دهد. برای بررسی اثر pH اولیه محلول بر فعالیت فوتوکاتالیستی GQDs،

به عنوان pH بهینه برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

۳-۳- بررسی اثر زمان

در این مطالعه، عامل زمان برای به دست آوردن بهترین زمانی که بیشترین تخریب صورت می‌گیرد مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تعیین زمان بهینه، غلظت مشخصی از ماده رنگزا تهیه شد و جذب اولیه آن و همچنین جذب ماده رنگزا پس از اضافه شدن GQDs در فواصل زمانی مختلف ثبت شد. شکل (۵A) اثر زمان را برای تخریب ماده رنگزای آرسنازو (III) (۴۵ میلی‌گرم بر لیتر) را نشان می‌دهد.

تخریب ماده رنگزا در دقایق اولیه با سرعت زیاد صورت گرفته و با گذشت زمان کاهش می‌یابد که این امر می‌تواند به دلیل کاهش غلظت ماده رنگزای محلول باشد. همچنین پس از گذشت زمان معینی از تخریب ماده رنگزا، تعداد مکان‌های فعال فوتوکاتالیست برای تخریب کاهش می‌یابد. به طور کلی تخریب ماده رنگزا با افزایش زمان، افزایش و در یک زمان مشخص ثابت می‌ماند و از آن زمان به بعد حذف ماده رنگزا صورت نمی‌گیرد. همان طور که در شکل مشخص است عمده تخریب ماده رنگزا در ۲۰ دقیقه ابتدایی صورت می‌گیرد و پس از گذشت زمان بهینه درصد تخریب به بالای ۹۰ درصد رسیده است. زمان بهینه برای تخریب آرسنازو (III) برابر ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. در شکل ۵B نیز تفاوت طیف جذبی محلول ماده رنگزا در حضور و غیاب GQDs قابل مشاهده است. کاهش طیف جذبی و مقدار جذب نمونه‌ها در بیشینه طول موج برای آرسنازو (III) ۵۳۰ نانومتر، به تخریب ماده رنگزا در شرایط اعمال شده اشاره دارد. کاهش مقدار جذب نمونه‌ها از طریق کاهش غلظت ماده رنگزا برای اندازه‌گیری سرعت ماده رنگ‌زدایی استفاده شد و بازده تخریب از رابطه ۱ محاسبه شد. در سمت چپ نمودار نیز، تصویر بی‌رنگ شدن محلول آرسنازو در حضور GQDs پس از ۱۲۰ دقیقه آورده شده است.

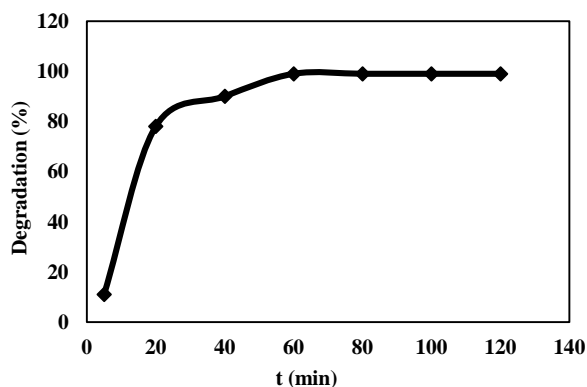


شکل ۵: نمودار (A) بررسی اثر زمان بر تخریب ماده رنگزای آرسنازو (III) ۴۵ میلی‌گرم بر لیتر و در حضور ۶۰۰ میکرو لیتر GQDs، در فواصل زمانی ۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ دقیقه و طول موج بیشینه ۵۳۰ نانومتر، (B) طیف جذبی نمونه ماده رنگزای آرسنازو در a: غیاب GQDs، b: حضور GQDs.

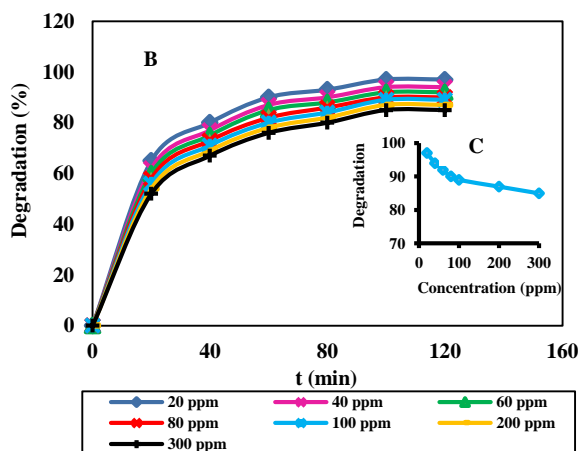
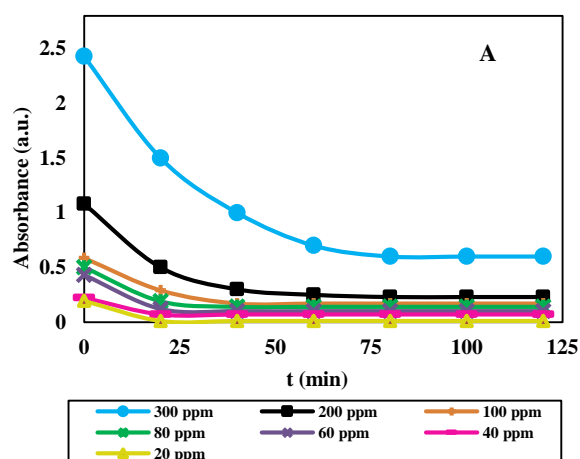
همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است، درصد تخریب ماده رنگزا با کاهش pH محلول افزایش می‌یابد، به طوری که بیشترین میزان تخریب ماده رنگزا در pH اسیدی صورت گرفته است و مقدار بیشینه آن به بیش از ۹۰ درصد تخریب در pH برابر ۴ رسیده است. بنابراین مقدار pH بهینه برابر ۴ در نظر گرفته شد که نشان می‌دهد مولکول ماده رنگزا با گونه‌های تولید شده به وسیله حفره و الکترون در محیط، وارد واکنش شده و سرعت تخریب فوتوکاتالیستی آرسنازو (III) به وسیله نقاط کوانتومی گرافن در این pH به بیشترین مقدار رسیده است.

افزایش بازده تخریب ماده رنگزا در pH پایین را می‌توان به دلیل حضور یون‌های H_3O^+ دانست که در برخی موارد با مولکول‌های ماده رنگزا پیوند ایجاد کرده و این پیوند باعث می‌شود میزان حذف ماده رنگزا بیشتر انجام گیرد. همچنین در pH پایین، احیای مستقیم توسط الکترون‌ها در باند هدایت ممکن است نقش مهمی را در تجزیه ماده رنگزا بازی کند که منجر به ایجاد شکاف احیا کننده در باندهای آزو شود و میزان تجزیه ماده رنگزا در محیط اسیدی بیش‌تر شود. پایین آمدن غیرعادی و بیش از حد نمودار اثر pH، در pH بالای ۷ برای ماده رنگزای آرسنازو (III) به دلیل تغییر ساختار ماده رنگزا است، زیرا بیشینه جذب در ۵۳۰ نانومتر به چند قله در طول موج‌های مختلف تغییر می‌یابد. از سوی دیگر در pH کم، نقاط کوانتومی گرافن با بار سطحی مثبت گونه‌های اصلی در محلول هستند و بنابراین نیروهای جاذبه به عنوان نیروی عمده عمل نموده و جذب مولکول‌های ماده رنگزا بر سطح فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد. در حالی که در pH بالا سطح فوتوکاتالیست دارای بار منفی بوده و تعداد آنیون‌های ماده رنگزا با بار منفی افزایش می‌یابد. همچنین کاهش درصد تخریب ماده رنگزا مشاهده شده در مقادیر بالای pH به دلیل فشردگی لایه دوگانه وابسته به بار سطحی در قدرت یونی بالاست که می‌تواند منجر به ترکیب مجدد حفره و الکترون گردد [۲۰، ۲۱]. بنابراین pH=۴

نیز می‌گردد. بنابراین تحریک ذرات فوتوکاتالیست به وسیله فوتون کم خواهد شد و تشکیل الکترون-حفره و تخریب ماده رنگزا کاهش می‌یابد [۲۲]. غلظت بهینه برای ماده رنگزای آرسنازو (III) ۴۵ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.



شکل ۶: تخریب آرسنازو (III) ۴۵ میلی‌گرم بر لیتر در حضور ۶۵۰ میکرولیتر نقاط کوانتومی گرافن در مدت ۱۰۰ دقیقه.



شکل ۷: (A) تاثیر غلظت اولیه محلول ماده رنگزای آرسنازو (II) بر میزان جذب و (B,C) تاثیر غلظت اولیه ماده رنگزا بر میزان تخریب آن در بیشینه طول موج‌های متناظر، زمان مشخص و در حضور GQDs تحت نور مرئی.

۳-۴- اثر مقدار نقاط کوانتومی گرافن

تأثیر مقدار نقاط کوانتومی گرافن بر تخریب ماده رنگزای آرسنازو (III) مطالعه شد با افزایش مقدار نقاط کوانتومی اضافه شده برای تخریب ماده رنگزا، میزان تخریب نیز افزایش می‌یابد، زیرا تعداد مکان‌های فعال افزایش یافته، در نتیجه میزان تخریب نیز افزایش می‌یابد. برای نشان دادن اثر این عامل تخریب ماده رنگزای آرسنازو (III) بررسی شد (شکل ۶). بدین صورت که مقدار ۶۵۰ میکرولیتر نقاط کوانتومی گرافن برای تخریب ماده رنگزای آرسنازو (III) ۴۵ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد و دیده شد که ماده رنگزای آرسنازو (III) تا حدود ۱۰۰ درصد تخریب می‌شود و از طرفی با افزایش مقدار نقاط کوانتومی مدت زمان تخریب نیز از ۱۲۰ دقیقه به ۱۰۰ دقیقه کاهش می‌یابد.

درصد تخریب ماده رنگزا توسط فرایند فوتوکاتالیزوری مورد استفاده، تابعی از غلظت فوتوکاتالیست مورد نظر در محلول است که با افزایش مقدار فوتوکاتالیست تا مقدار بهینه کارایی تخریب افزایش می‌یابد اما افزایش مقدار از یک حد معین تأثیر چندانی در تخریب ماده رنگزا نخواهد داشت و علت این امر می‌تواند افزایش کدورت نمونه محلول و در نتیجه افزایش پراکندگی نور باشد که باعث کاهش شدت نور و همچنین کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل شود. بنابراین مقدار بهینه گرافن را برای تخریب ماده رنگزای آرسنازو (III) ۶۰۰ میکرولیتر تعیین شد.

۳-۵- اثر غلظت اولیه ماده رنگزا در حضور GQDs

نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه ماده رنگزای آرسنازو (III) بر میزان جذب و سپس تخریب ماده رنگزا، در غلظت‌های ۲۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH=4 و در حضور ۶۰۰ میکرولیتر از نقاط کوانتومی گرافن در شکل ۷ نشان داده شده است. برای این منظور غلظت‌های مختلف ماده رنگزا تهیه شد، سپس بیشینه طول موج‌ها تعیین شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا، تخریب مؤثر ماده رنگزا کاهش می‌یابد.

مطابق شکل ۷A شدت جذب در حضور GQDs تحت نور مرئی به سرعت کاهش یافته است که بیانگر تخریب ماده رنگزا در حضور GQDs است. در شکل ۷B و ۷C نیز با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا، کاهش در بازده تخریب ماده رنگزا مشاهده می‌شود. بنابراین با افزایش غلظت اولیه محلول ماده رنگزا، درصد تخریب ماده رنگزا کاهش یافته است که علت جذب بیشتر مولکول‌های ماده رنگزا بر سطح فوتوکاتالیست با افزایش غلظت است. به عبارت دیگر با افزایش غلظت ماده رنگزا، مکان‌های فعال GQDs به وسیله مولکول‌های ماده رنگزا اشغال شده بنابراین تولید رادیکال هیدروکسیل کاهش یافته و درصد بازده تخریب ماده رنگزا کاهش می‌یابد. علاوه بر این افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا موجب کاهش تعداد فوتون‌های رسیده به سطح GQDs

۳-۶ مطالعات سینتیکی

اگر آب در واکنشی شرکت داشته باشد انتظار می‌رود قانون سرعت به صورت رابطه ۲ باشد.

$$r = [A]^m [H_2O]^n \quad (2)$$

به علت اینکه آب همیشه به صورت اضافی و به میزان زیادی وجود دارد، طی واکنش غلظت آن تقریباً ثابت باقی می‌ماند، بنابراین $[H_2O]^n$ اصولاً ثابت است و قانون سرعت ظاهراً به صورت $r = k [A]$ مشاهده می‌شود که در آن $K = k'[H_2O]^n$. به این واکنش شبه مرتبه اول گفته می‌شود. شبه مرتبه در واکنش‌های کاتالیزوری دخیل است و کاتالیزور بدون اینکه طی واکنش مصرف شود در سرعت تأثیر می‌گذارد [۲۳].

بسیاری از گزارش‌ها نشان می‌دهد که مدل سنتیکی برای فوتوکاتالیست‌ها از رابطه لانگمویر-هینشل‌وود تبعیت می‌کند و به طور کلی این رابطه، بهترین مدل سنتیکی برای ارزیابی تخریب نوری آلاینده‌های آلی است [۲۶-۲۴].

نتایج حاصل از مطالعات سینتیکی نشان می‌دهد که تخریب ماده رنگزا با استفاده از نقاط کوانتومی گرافن نیز می‌تواند به وسیله مدل سینتیکی اصلاح شده لانگمویر-هینشل‌وود توصیف شود (رابطه ۳ و ۴).

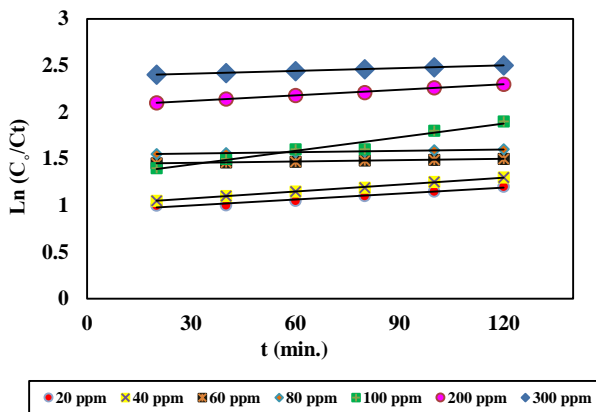
$$r = \frac{dc}{dt} = \frac{kK_{dye}C}{1+K_{dye}C} = k_{app}C \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kK_t t = k_{app}t \quad (4)$$

در این معادله سرعت تخریب ماده رنگزا برحسب $(mg \cdot l^{-1} \cdot min^{-1})$ و C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در زمان t برحسب $(mg \cdot l^{-1})$ ، k ثابت سرعت واکنش برحسب (min^{-1}) ، K_t ضریب جذب ماده رنگزا بر روی سطح فوتوکاتالیست برحسب (l/mg) و K_{app} ثابت سرعت ظاهری محاسبه شده از منحنی برحسب (min^{-1}) است. نتایج محاسبات نشان می‌دهد که مدل شبه مرتبه اول تناسب بهتری

با داده‌های به دست آمده دارد [۲۴]. برای تأیید نتایج به دست آمده $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$ به عنوان تابعی در مقابل زمان رسم شد و ثابت سرعت تخریب ماده رنگزا K_{app} که در غلظت‌های مختلف محاسبه شده بود از شیب نمودار به دست آمد (شکل ۸).

نتایج حاصل از مدل شبه مرتبه اول شامل ثابت سرعت، رابطه خطی، ضریب همبستگی و بیشینه تخریب ماده رنگزای آرسنازو (III) در حضور GQDs در جدول ۲ آمده است که تاییدی بر شبه مرتبه اول بودن واکنش می‌باشد. K_{app} با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا مقداری کاهش یافته است. بیشتر مولکول‌های مواد رنگزا روی سطح فوتوکاتالیست با افزایش غلظت، جذب می‌شوند. بنابراین، ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل در سطح کاتالیزور کاهش خواهد یافت، به دلیل اینکه مکان‌های فعال توسط مولکول‌های ماده رنگزا اشغال شده است.



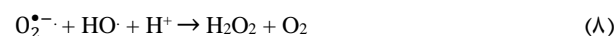
شکل ۸: داده‌های سینتیکی تخریب آرسنازو (III) در حضور نقاط کوانتومی گرافن در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه.

1- Langmuir-Hinshelwood

جدول ۲: ثابت سرعت شبه مرتبه اول آرسنازو (III) با ضریب همبستگی متناظر آن، بیشینه تخریب آرسنازو (III) در حضور نقاط کوانتومی گرافن.

غلظت ماده رنگزا (ppm)	بیشینه تخریب (%)	رابطه خطی	ضریب همبستگی	ثابت سرعت K_{app} (Min^{-1})
۲۰	۹۲,۱۲	$y = 0,0025x + 2,0593$	۰,۹۹۷	۰,۰۰۲۵
۴۰	۹۰,۵۱	$y = 0,0025x + 0,9991$	۰,۹۹۸۲	۰,۰۰۲۵
۶۰	۸۵,۴۵	$y = 0,0005x + 1,4391$	۰,۹۹۹۵	۰,۰۰۰۵
۸۰	۸۱,۱۵	$y = 0,0049x + 1,2933$	۰,۹۵۲۷	۰,۰۰۴۹
۱۰۰	۷۹,۱۳	$y = 0,0049x + 1,2933$	۰,۹۵۲۷	۰,۰۰۴۹
۲۰۰	۷۴,۱۴	$y = 0,002x + 2,0593$	۰,۹۹۷	۰,۰۰۲
۳۰۰	۷۰,۱۵	$y = 0,001x + 2,38$	۱	۰,۰۰۱

از تجزیه و تحلیل واکنش ۵ واضح است که تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل، pH محیط واکنش را تحت تأثیر قرار می‌دهد. علاوه بر این، رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپر اکسید، دیگر گونه‌های اکسایش^۱ می‌تواند از کاهش اکسیژن مولکولی تولید شده و اکسایش بخشی از واکنش گر آلی ایجاد شوند:



پس اکسید هیدروژن می‌تواند دفع حرارتی از سطح کاتالیزور و تحت شرایط تابش مرئی را متحمل شود، که این رویداد می‌تواند منجر به شکل‌گیری رادیکال هیدروکسیل شود.



با این حال، این فرآیند در برابر اهمیت رادیکال‌های هیدروکسیل، رابطه ۳ و ۴ که واکنش‌های غالب هستند انتظار نمی‌رود. در حضور ازدیاد رادیکال اکسید کننده، تخریب اکسایشی باید از طریق تشکیل اکسیژن واسطه، که شکستن گونه‌های با وزن مولکولی کم و احتمالاً رسیدن به معدنی شدن را در بردارد رخ می‌دهد. رادیکال‌ها به گروه‌های عاملی مواد رنگزا متصل می‌شوند و سبب تخریب ماده رنگزا می‌گردند. همچنین در این مطالعه ظرف در باز در نظر گرفته شد بنابراین اکسیژن موجود در محیط در تخریب ماده رنگزا دخالت داشت.

نانو مواد GQDs به منظور افزایش بازده فوتوکاتالیستی به عنوان فوتوکاتالیست استفاده شده است. زیرا چنین بستری با هدایت الکتریکی بالا و سطح فوق‌العاده بالا می‌تواند تماس با آلاینده‌های آب با هدف افزایش مکان‌ها برای انجام واکنش و همچنین با تأثیر بر سرعت بخشیدن به روند انتقال الکترون از ذرات فوتوکاتالیست به مکان‌های واکنش و کاهش نوترکیبی الکترون - حفره را ارائه دهد. از طرفی معیار اصلی یک فوتوکاتالیست مؤثر این است که پتانسیل کاهش جفت بار یعنی e^-/h^+ درون گاف انرژی فوتوکاتالیست قرار بگیرد. از طرفی سطح انرژی کف نوار هدایت، توانایی کاهش فوتوالکترون‌ها را تعیین می‌کند. در حالی که سطح انرژی بالای نوار ظرفیت، توانایی اکسایش حفره‌های تولید شده توسط نور را مشخص می‌کند. همچنین به علت اینکه غلظت اولیه مواد رنگزا در این مطالعه پایین بود سینتیک واکنش با رابطه شبه درجه یک لانگمویر-هینشل‌وود^۲ توصیف شد [۲۹، ۲۸]. سرعت تخریب فوتوکاتالیستی به شدت به ساختار پایه مولکول و نوع گروه‌های کمکی متصل به حلقه‌های آروماتیک مواد رنگزا وابسته است. در شکل ۹ شمایی از سازوکار عمل فوتوکاتالیست آمده است.

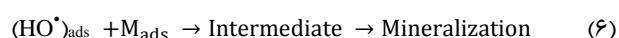
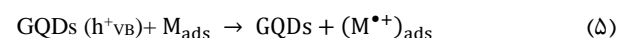
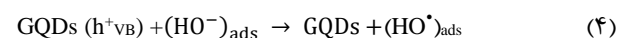
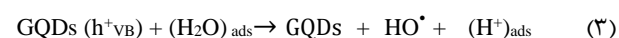
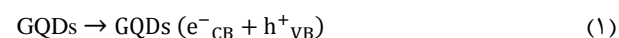
۳-۷- بررسی سازوکار فرآیند تخریب نوری ماده رنگزا

کاتالیزگر نوری به عنوان یک واکنش کاتالیزوری شامل جذب نور توسط یک کاتالیزور یا بستر توصیف می‌شود. به عبارت دیگر فوتوکاتالیست‌ها عاملی مستعد برای ترکیب موثر هر دو واکنش‌دهنده (نور و اکسیژن) برای ارتقا تخریب برای یک عامل سوم (آلوده کننده) است [۲۷]. فوتوکاتالیست‌ها می‌توانند با تحت تأثیر قرار دادن ویژگی‌هایی از جمله میزان انرژی گپ و ترکیب مجدد حفره-الکترون، بازده فرآیند را تغییر دهند. کاهش باز ترکیب حفره-الکترون منجر به افزایش بازده فوتوکاتالیستی می‌شود.

واکنش‌های نوری حساس شده با جذب فوتون با انرژی برابر یا بیش تر از انرژی باند گپ کاتالیزور فعال می‌شود، جذب منجر به جدایی بار از طریق ارتقای الکترون از باند ظرفیت کاتالیزور نوری نیمه رسانا به باند هدایت و تشکیل حفره می‌شود. در این شرایط، اکسیژن مولکولی جذب شده در سطح نیمه‌هادی به عنوان پذیرنده الکترون عمل می‌کند. اکسیژن در این جا نقش مهمی را ایفا می‌کند. اکسیژن می‌تواند الکترون‌های نوار هدایت را به دام انداخته و یون سوپر اکسید ($O_2^{\bullet-}$) ایجاد کند که با یون هیدروژن (تشکیل شده از شکافت آب) فرم HO_2^{\bullet} را تشکیل می‌دهد. مولکول‌های آب جذب شده و آنیون هیدروکسیل به عنوان دهنده الکترون عمل می‌کنند، که منجر به شکل‌گیری اکسید کننده بسیار قدرتمند HO^{\bullet} (رادیکال هیدروکسیل) می‌شوند.

واکنش حفره‌های نوار ظرفیت می‌تواند با آب و یا با گروه‌های هیدروکسیل جذب شده روی سطح نقاط کوانتومی رخ دهد. در حضور مولکول آلی (M) جذب شده در سطح کاتالیزور، رادیکال هیدروکسیل اکسید کننده اولیه است. واکنش‌ها به دنبال شکست ساختاری به چند واسطه ادامه می‌یابد، تا این که در نهایت همه معدنی می‌شوند. واکنش حفره‌های باند ظرفیت می‌تواند با آب جذب شده و یا با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نقاط کوانتومی رخ دهد.

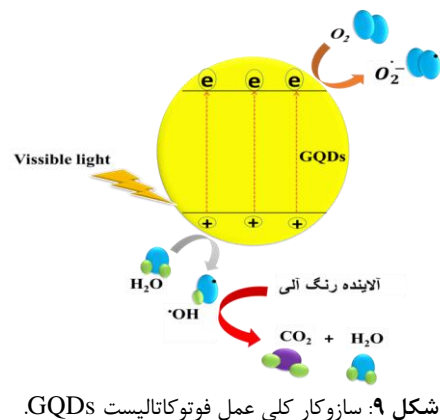
بر اساس نتایج به دست آمده از مطالعات سینتیکی، سازوکار زیر برای تخریب ماده رنگزای آرسنازو (III) بر روی GQDs پیشنهاد شده است.



1- Oxidizing

2- Langmuir-Hinshelwood

ماده رنگزای آرسنازو (III) استفاده شد. تاثیر عوامل مختلف بر فعالیت فوتوکاتالیست بررسی و مقایسه شد. نتایج نشان داد که بازده فرآیند فوتوکاتالیستی در محیط اسیدی بیش تر است و بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی در $\text{pH}=4$ صورت گرفت. از جمله مزایای نقاط کوانتومی به کار رفته به عنوان فوتوکاتالیست، روش تهیه آسان، هزینه کم، کاربرد مؤثر بدون اعمال انرژی و تنها در حضور نور مرئی، غیرمضر بودن برای انسان و محیط زیست می باشد. در حضور نقاط کوانتومی گرافن، بازده ماده رنگزایی از طریق افزایش سطح کاربردپذیر فوتوکاتالیست و نیز تسریع سرعت مهاجرت الکترون-حفره در سطح نقاط کوانتومی افزایش می یابد. به منظور بررسی میزان ماده رنگزایی انجام گرفته از روش بررسی میزان جذب توسط طیف سنج جذبی بهره گرفته شد. نتایج نشان داد که مسیر احتمالی واکنش از طریق تبدیل آلاینده به مواد حد واسط و سپس با ادامه اکسایش این ترکیبات آلی به مواد معدنی کامل پیش می رود.



۴- نتیجه گیری

نقاط کوانتومی گرافن به عنوان نانو فوتوکاتالیست از پیرولیز اسید سیتریک تهیه شد و به عنوان نانوذرات جدید و کارآمد برای تخریب

۵- مراجع

- Gh. Ghanizade, GH. Askari. Removal of methylene blue using of wastewater synthetic bone ash. *Health. Environ.* 2 (2010), 104-113.
- M. Shamsipur, H. R. Rajabi, Study of photocatalytic activity of ZnS quantum dots as efficient nanoparticles for removal of methyl violet: Effect of ferric ion doping. *Spectrochim Acta Part A.* 122 (2014) 260-267.
- R. Juanga, S. Lin, P.Y. Hsueh, Removal of binary azo dyes from water by UV-irradiated degradation in TiO_2 suspensions. *J. Hazard. Mater.* 182 (2010), 820-826.
- M. R Yazdanbakhsh, Giahi, M, Synthesis and solvatochromic properties of some new disperse azo dyes derived from 2-anilinoethanol. *J. Mol. Liq.* 144 (2009), 145-148.
- A. K. Gupta, A. Pal, C. Sahoo, Photocatalytic degradation of a mixture of crystal violet (basic violet 3) and methyl red dye in aqueous suspensions using Ag^+ doped TiO_2 . *Dyes Pigments.* 69 (2006), 224-232.
- X. Li, D. Wang, G. Cheng, Q. Luo, J. An, Y. Wang, Preparation of polyaniline- modified TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination. *Appl. Catal. B.* 81(2008), 267-273.
- W. Zhuyi, C. Cheng, W. Fengqing, B. Zou, Z. Meng, W. Jinxing, F. Caihui, Photodegradation of rhodamine B under visible light by bimetal codoped TiO_2 nanocrystals. *J. Hazard. Mater.* 164(2009), 615-620
- ر. انصاری، ه.د. فلاح معافی، ن. نعمتی منجیلی، ع. فلاح دلور، سنتز نانوذرات آهن (III) اکسید و نانو کامپوزیت آن برای ماده رنگبری. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۴)، ۲۸۶-۲۷۳.
- م. محمدی زاده، ح. گنجی دوست، ب. آیتی، تعیین شرایط بهینه حذف ماده رنگزا توسط نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن تحت تابش نور مرئی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۵)، ۴۲-۳۱.
- Z. Gan, H. Xu, Y. Hao, Mechanism for excitation-dependent photoluminescence from graphene quantum dots and other graphene oxide derivatives: Consensus, debates and challenges. *Nanoscale*, 14 (2016) 7794-807.
- م. روشنی، م. مأوی، سنتز، شناسایی ساختاری و ارزیابی فعالیت کاتالیزور نوری نقاط کوانتومی CdTe با فعال سازی به وسیله نور مرئی برای تخریب و رنگ زدایی کاتالیزور نوری آلاینده های آلی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۵)، ۱۰، ۱۲۷-۱۱۷.
- H. Razmi, R. Mohammad-Rezaei. Graphene quantum dots as a new substrate for immobilization and direct electrochemistry of glucose oxidase: Application to sensitive glucose determination. *Biosens. Bioelectron.* 41 (2013) 498-504.
- H. Minti, M. Eyal, R. Reisfeld, G. Berkovic, Quantum dots of cadmium sulfide thin glass films prepared by sol-gel technique. *Chem. Phys. Lett.* 183 (1991), 277-282.
- L. E. Brus, Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chim. Phys.* 79 (1983) 5566-5571.
- N. Fairouz, F. Jassim Hassam, A. Habeeb. Photocatalytic Degradation of Arsenazo as a Model Compound. *Nat. J. Chem.* 19 (2005), 397- 404.
- K. Kamali, F. Taghizadeh, M. Ghaedi, E. Sharifpour, R. Sahraie, M.K. Purkait. Comparison of nickel and/or zinc selenide nanoparticle loaded on activated carbon as efficient adsorbents for kinetic and equilibrium study of removal of Arsenazo (III) dye. *Powder. Technol.* 245 (2013), 217-226.
- M. Roushani, M. Mavaei, H. R. Rajabi, Graphene quantum dots as novel and green nano-materials for the visible-light-driven photocatalytic degradation of cationic dye. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 409 (2015) 102-109
- X. Wang, J. Fan, D. Li, Effect of modified graphene quantum dots on photocatalytic degradation property. *Diam. Relat. Mater.* 69(2016), 81-85.
- Y. Dong, J. Shao, C. Congqiang, H. Li, R. Wang. Y. Chi, X. Lin, Guonan Chen. Blue luminescent graphene quantum dots

- and grapheme oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *CARBON*. 50 (2012) 4738–4743
20. X. Yan, X. Cui, B. Li, L. Li, Large, Solution-Processable Graphene Quantum Dots as Light Absorbers for Photovoltaics. *Large, Nano Lett.* 10 (2010) 1869-1873.
 21. B. Konkana, S.Vasudeva, Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through p K a measurements. *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 867-872.
 22. H.R. Rajabi, M. Farsi, Effect of transition metal ion doping on the photocatalytic activity of ZnS quantum dots: Synthesis, characterization, and application for dye decolorization. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 399 (2015) 53-61.
 23. I. N. Levine, Physical Chemistry, 5th Ed. Boston McGraw Hill. (2002), 774-775.
 24. L. Luo, A. T. Cooper, F. Maohong, Preparation and application of nanoglued binary titania- silica aerogel. *J. Hazard. Mater.* 161 (2009), 175-182.
 25. S. Qourzal, N. Barka, M. Tamimi, A. Assabbane, A. Nounah. Ihlal and Y. Ait-Ichou, Sol-gel synthesis of TiO₂-SiO₂ photocatalyst for naphthol photoderadation. *Mater. Sci. Eng.C.* 29 (2009), 1616-1620.
 26. H. Al-Ekabi, N. Serpone, Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix. *J. Phys. Chem.* 92(1988), 5726–5731
 27. S. E. Braslavsky, Glossary of terms used in photochemistry Edition (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.* 79 (2007), 293-465.
 28. J. Marugun, V. R. Grieken, A E. Cassano, O. Alfano, Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions. *Appl. Catal B: Environ.* 48(2008), 60-85.
 29. R. Vinu, G. Madras, Kinetics of simultaneous photocatalytic degradation of phenolic compounds and reduction of metal ions with nano-TiO₂. *Environ. Sci. Technol.* 42(2007), 913-919.