

## روشی نوین در خالص سازی محصول $H_2^{18}O$ جهت کاربردهای پزشکی (PET SCAN)

### با استفاده از نانو ذره سه تایی $TiO_2/Ag_2O/CuO$

امیر حسین امیری ماجد<sup>۱\*</sup>، نینا علیزاده<sup>۲</sup>، عبدالله فلاح شجاعی<sup>۲</sup>، علیرضا کریمی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری - شرکت پاد کیمیا نوین

۲- استادیار - دانشگاه گیلان

۳- دانشیار - دانشگاه اراک

aamirimajed@gmail.com

#### خلاصه:

PET Scanning از جمله تکنیک های به روز تشخیصی می باشد که به منظور تامین ماده ردیاب مورد نیاز آن (FDG) از ترکیب  $H_2^{18}O$  استفاده می شود. با حصول تکنولوژی تولید صنعتی آب حاوی ایزوتوپ پایدار اکسیژن ۱۸ و به منظور رعایت الزامات تولید یک محصول دارویی نیاز به حذف کلیه ناخالصی های آلی از محصول مربوطه می باشد. پژوهش حاضر شامل سنتز یک نانو فوتوکاتالیست سه تایی است که قادر است ناخالصی های آلی را با تابش نور مرئی بطور کامل حذف نماید. ساختار و ابعاد نانو ذرات سنتزی با دستگاه های XRD و TEM آنالیز و اندازه نانو ذرات بین ۲۰nm تا ۳۰ تعیین گردید. در آزمایشات انجام شده شرایط محیط واکنش به لحاظ دما، میزان نانو ذرات و pH، به منظور کاهش زمان تخریب و افزایش درصد تخریب بهینه سازی گردید. در نهایت و تخریب ترکیبات آلی در شرایط بهینه طی ۱۷ دقیقه بطور کامل صورت پذیرفت.

کلمات کلیدی:  $H_2^{18}O$ ، ایزوتوپ پایدار، نانو ذرات  $TiO_2/Ag_2O/CuO$

#### ۱. مقدمه

در سال های اخیر استفاده از ایزوتوپ های پایدار در علوم مختلف بویژه در علوم پزشکی توسعه چشمگیری یافته است. به عنوان نمونه می توان به تکنیک PET Scanning، به عنوان ابزاری توانمند در تشخیص تومرهای سرطانی، در شاخه تشخیصی علوم پزشکی، اشاره کرد. در این روش از تزریق یک ماده ردیاب به نام FDG استفاده می گردد.  $FDG^*$  یک ترکیب گلوکوزی با قابلیت ردیابی می باشد لذا با در نظر گرفتن این اصل که مصرف انرژی در سلول های سرطانی بالا می باشد، انتظار می رود ملکول های گلوکز تزریقی (FDG) که منبع تامین انرژی می باشند در بخش هایی از بدن که مشکوک به حضور سلول های سرطانی است تمرکز بیشتری داشته باشند و این اساس تشخیص سلول های سرطانی به روش PET Scanning می باشد.

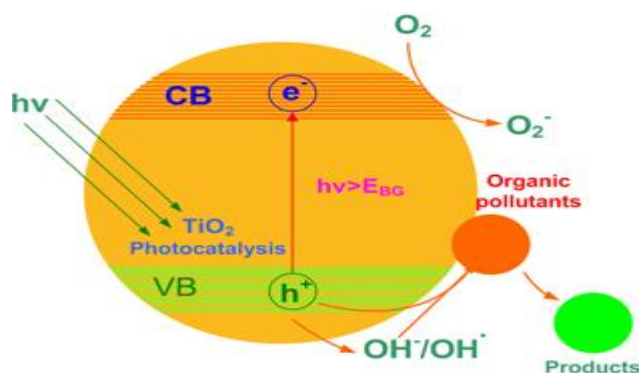
به منظور تامین FDG مورد نیاز، ابتدا طی یک واکنش تبادل ایزوتوپی، اتم اکسیژن ۱۸ آب (حاوی ایزوتوپ پایدار اکسیژن ۱۸) با اتم اکسیژن ۱۶ ملکول گلوکوز مبادله می شود سپس ملکول گلوکز حاصل در یک سیستم سیکلوترونی (Cyclotron) در معرض بمباران نوترونی قرار گرفته و طی آن ایزوتوپ پایدار  $^{18}O$  به ایزوتوپ ناپایدار  $^{18}F$  تبدیل می شود که همان ملکول FDG است و قابلیت ردیابی توسط اسکنر های مربوطه را خواهد داشت.

ماده اصلی برای تامین FDG، آب حاوی  $^{18}O$  می باشد. این ماده ارزشمند که در بازارهای جهانی با قیمتی معادل ۷۰ تا ۲۵۰ دلار به ازاء هر گرم عرضه می شود و هم اکنون در کشور در مقیاس صنعتی تولید می گردد از مهمترین الزاماتی که در تولید  $H_2^{18}O$  به عنوان ماده اولیه یک فراورده دارویی باید در نظر گرفت عدم آلودگی آن به ترکیبات و ناخالصی های آلی می باشد.

\* 2-Fluoro-2-deoxy-D-glucose(FDG)

روشهای مختلفی برای حذف آلودگی های آلی (که طی فرآیندهای صنعتی وارد محصول آب حاوی اکسیژن ۱۸ شده است) می توان پیشنهاد نمود که استفاده از نانو فوتوکاتالیست ها از آن جمله می باشد. امروزه اساس دامنه وسیعی از تحقیقات علمی در عرصه سنتز نانو فوتوکاتالیست ها ارائه نوآوری های جدید در جهت توسعه کارایی این نانو ذرات چه به لحاظ راندمان واکنش و چه به لحاظ شرایط واکنش در حذف آلاینده های آلی می باشد.

نانو فوتوکاتالیست ها ترکیباتی هستند که با تابش نور به سطح آنها و دریافت فوتون های پرنرژی، الکترون های لایه ظرفیت خود را به تراز رسانایی (حالت برانگیخته) می دهند که نتیجه آن ایجاد الکترون و حفره می باشد. الکترون های ایجاد شده با ملکول های آب تولید رادیکال هیدروکسیل هایی را می نمایند که به عنوان یک عامل اکسنده قوی، توان تخریب ترکیبات آلی و آلاینده ها را به  $H_2O$ ،  $CO_2$  و ترکیبات با سمیت پایین و جرم ملکولی را دارا می باشند.



شکل ۱) فرآیند فعالیت های فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  در مجاورت نور UV

اکسید تیتانیم یکی از متداول ترین نانو ذرات در تخریب ترکیبات آلی به شمار می رود هرچند این ترکیب به لحاظ ارزان بودن، پایداری و در دسترس بودن مورد توجه می باشد ولی به دلیل فعالیت این ترکیب در ناحیه UV، محققان این عرصه به دنبال سنتز نانو ذرات دو، سه و چهارتایی جدیدی می باشند که ضمن حفظ و ارتقاء توان تخریب، با کاهش اختلاف انرژی لایه های ظرفیت و رسانایی نانو فوتوکاتالیست حاصل (Red shift)، دامنه فعالیت نانو فوتوکاتالیست را به ناحیه مرئی انتقال دهند. در این تحقیق نانو ذرات سه تایی  $CuO/Ag_2O/TiO_2$  سنتز گردید که ترکیبی با اختلاف سطوح انرژی کمتری نسبت به نانو ذرات  $TiO_2$  می باشد و در ادامه با نشان دادن نانو ذرات سنتزی بر بستری از مس (با ابعاد ۷۰ میکرون)، علاوه بر اینکه امکان تثبیت و جمع آوری نانو ذرات تامین گردید (که به لحاظ زیست محیطی بسیار مهم می باشد)، با ایجاد یک سینک الکترونی، که فضای حرکتی به دور از حفره را برای الکترون فراهم می نماید، زمان به هم پیوستن الکترون و حفره ایجاد شده را طولانی تر نموده، و به طبع آن راندمان تخریب به میزان قابل ملاحظه ای افزایش یافت.

## ۲. مواد و روشها:

برای بررسی میزان تخریب رنگ توسط فتوکاتالیست ها ترکیب متیلن بلو (ساخت شرکت مرک آلمان با غلظت ۱۵ppm) به عنوان شاخص یک ترکیب آلی انتخاب گردید. برای بررسی روش های سنتز نانو ترکیبات از تیتانیم تترا ایزو پروپوکسید تولیدی شرکت آلدریچ، استفاده گردید. نانو ذرات اکسید تیتانیم که به منظور مقایسه عملکرد نانو ذرات از آن استفاده شد از شرکت TECONAN تهیه گردید. برای بررسی روش های سنتز نانو ترکیبات از تیتانیم تترا ایزو پروپوکسید تولیدی شرکت آلدریچ و نیترات نقره از تولیدات شرکت مرک، استفاده گردید. پودر مس ۷۰ میکرون به عنوان پایه در تثبیت نانو ذرات استفاده گردید، ساخت شرکت مرک (Merck) آلمان بود. حلال های اتانول و ایزو پروپانول ساخت شرکت مرک بود و آب DM با هدایت  $0.5 \mu S/cm$  توسط دستگاه های تصفیه آزمایشگاهی تهیه گردید.

دستگاه اندازه گیری TOC با مدل Multi N/C3000 ساخت شرکت JENA آلمان و دستگاه UV-VISIBLE ساخت شرکت HACH-LANGE بوده و دستگاه UV-Digesters ساخت شرکت Metrohm سوییس بود که با توان ۷۵۰ w در بازه طول موجی ۲۰۰ تا ۳۰۰ nm تابش می نمود. از دستگاه TEM ساخت شرکت Philips هلند جهت بررسی نانو ذرات سنتزی استفاده شد.

## ۲-۱. سنتز نانو ذرات:

با توجه به کاربرد صنعتی محصول نهایی در ابتدا در بین روش های مطالعه شده، روشی در نظر گرفته شد که در مقیاس بزرگ تر قابلیت اجرا داشته باشد به همین منظور از روش سل - ژل [۲] استفاده گردید.

در این روش ده میلی لیتر تیتانیم تترا ایزوپروپوکسید به عنوان ماده اولیه به ۴۰ میلی لیتر ۲- پروپانول در اتمسفر خشک اضافه می گردد. مخلوط حاصل در حال هم خوردن قطره قطره به محلولی شامل ۱۰ ml از آب و ۱۰ ml از ۲- پروپانول اضافه گردید. در مرحله بعد با اسید هیدروکلریک pH محلول تا ۳ کاهش داده شد، بعد از یک ساعت هم زدن یک مخلوط ژل مانند زرد روشن حاصل می گردد که با حرارت و همزدن در دمای ۱۰۵ درجه، به صورت کریستال های زرد کم رنگ خشک می گردد. نمونه های حاصل به لحاظ pH باید حالت خنثی داشته باشند که به همین منظور رسوبات چندین بار توسط آب DM شستشو داده شده و مخلوط حاصل با کمک سانتریفیوژ جداسازی گردید نانو ذرات حاصل دوباره در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد خشک گردید و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت شش ساعت کلسینه شده و به منظور خنک شدن بون جذب رطوبت، در داخل دسیکاتور قرار داده شد. پس از سنتز و اطمینان از کارایی نانوذره  $TiO_2$  در مقایسه با ترکیبات استاندارد خریداری شده به منظور انتقال دامنه عملکرد نانو فوتوکاتالیست سنتزی به ناحیه مرئی (Red shift)، براساس مطالعات انجام شده از ترکیب  $TiO_2$  با اکسید نقره استفاده گردید. اکسید نقره برای انتقال الکترون به حالت برانگیخته به انرژی کمتری نیاز دارد و از طرفی با ایجاد اثر پلاسما در یک نانو ذره باینری، مقدار انرژی مورد نیاز نانو ذره باینری سنتز شده را، برای فعالیت فوتوکاتالیستی به میزان قابل توجهی کاهش خواهد. به همین منظور و برای تهیه نانو ذره  $TiO_2/Ag_2O$  در ابتدا ۰/۴ گرم از  $TiO_2$  به ۵۰ میلی لیتر از آب اضافه گردید و به مدت دو ساعت با دور ۱۵۰۰ همزن هم زده شد. سپس در حالیکه مخلوط حاصل همزده می شد pH محلول با افزایش قطره قطره آمونیاک به ۱۱ رسانده شد. در نهایت ۰/۲۲۲ گرم نیترا نقره به آن اضافه و تحت تابش نور UV به مدت شش ساعت هم زده شد.

مخلوط حاصل رنگ قهوه ای کاکائویی به خود می گیرد که با حرارت ملایم و همزدن شدید پس از ۱۲ ساعت حالت ژل پیدا می کند. با ادامه همزدن و حرارت پودری به رنگ قهوه ای تیره حاصل می گردد که به مدت ۲ ساعت در آون خشک شده و این بار رنگ مشکی به خود می گیرد.

## ۲-۲. لایه نشانی نانو ذرات\*:

پس از تست دگراداسیون نانو ذرات حاصل مشخص گردید، نانو ذرات دوتایی حاصل، طی ۶ ساعت قادر به حذف رنگ متیلن بلو، از محلول ۱۵ppm آن بودند. مورد بعدی که باید بررسی می گردید تثبیت ذرات بر روی یک بستر بود. براساس مطالعات انجام شده، در تحقیقاتی که در آن نانو ذرات تهیه شده بر بستر گرافن (۱۱) به عنوان یک ترکیب رسانا قرار می گرفت بدلیل تشدید اثر پلاسما توان فوتوکاتالیستی این ذرات را در ناحیه مرئی افزایش می داد و سبب جابجایی بیشتر به ناحیه قرمز یا Red Shift می گردید.

از طرف دیگر این ترکیبات رسانا به مانند یک سینک الکترونی عمل می کنند بطوری که پس از برخورد فوتون و ایجاد حفره و الکترون، الکترون ها به داخل آن جریان یافته و بهم پیوستن آنها به طول می انجامد و همین امر زمان لازم، برای ایجاد رادیکال ها و تخریب ترکیبات آلی را، برای نانو فوتوکاتالیست فراهم می کند که نتیجه آن افزایش کارایی فوتوکاتالیست خواهد بود.

حال اگر ترکیبات رسانا چنین اثری را می توانند از خود نشان دهند پس ترکیبی مانند مس نیز قادر به انجام آن باید باشد. لذا ذرات ۷۰ میکرون از مس تهیه و براساس پروسه زیر آزمایشات پیگیری شد.

\*Immobilization

۰/۰۳gr از ذرات میکرونی تهیه شده را در ۵۰ ml از آب ریخته و ضمن هم خوردن، محیط مخلوط را با ۰/۱ گرم از سود، قلیایی می کنیم پس از اینکه مخلوط قلیایی به مدت دو ساعت هم خورد ۰/۰۳ گرم از نانو ذرات باینری  $TiO_2/Ag_2O$  تهیه شده به مخلوط اضافه می گردد و این مخلوط با سرعت ۱۵۰۰ rpm به مدت ۲۴ ساعت هم می خورد. سپس به کمک سانتریفیوژ، ذرات جامد از حلال بازی جدا شده و چندین بار با آب شستشو داده می شود. زمانیکه محلول نهایی کاملاً خنثی گردید رسوبات از بخش آبی جدا شده و در آون تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت خشک می گردد. محصول خشک شده سیاه رنگ می باشد و تحت دمای ۴۳۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۲ ساعت، نانو ذرات نشانده شده بر بستر مس کلسینه شده و مخلوط خاکستری رنگی را ایجاد می نماید.

### ۳. آنالیز و دسته بندی نمونه نهایی

نمونه های بدست آمده با تکنیک های مختلف از جمله ICP, TEM, XRD مورد آنالیز قرار گرفت که نتایج به شرح زیر می باشد.

#### ۳-۱. آنالیز ICP

آنالیز بعدی که در مورد نمونه انجام گرفت مربوط به آنالیز عنصری بکمک دستگاه ICP بود که نتایج زیر از آن حاصل گردید. هرگاه نتایج آنالیز جدول فوق را به فرم های اکسیدی آنها تبدیل کنیم به نسبت های درستی که انتظار آنها را داشتیم خواهیم رسید.

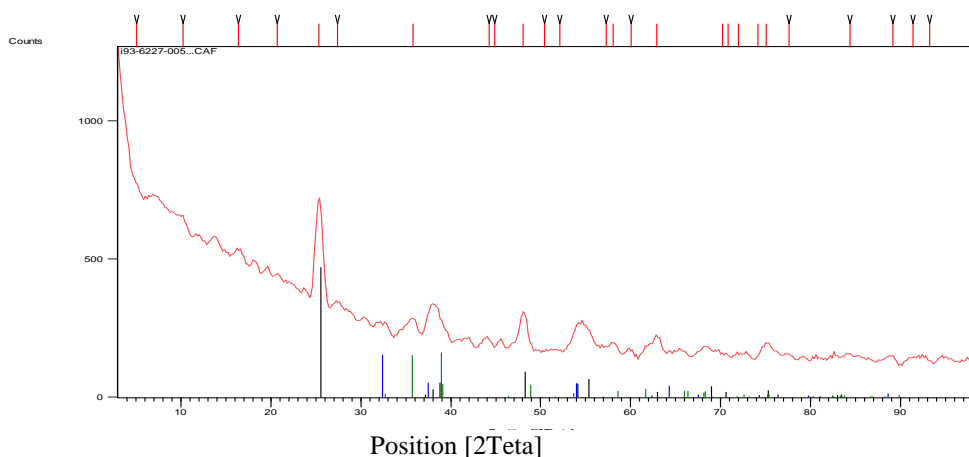
جدول (۱) نتایج آنالیز ICP با غلظت عنصری و ترکیب اکسیدی هر یک از ترکیبات

ردیف	نام عنصر	نام ترکیب	غلظت در نانو ذره نشانده شده بر مس (%)
۱	Ti	$TiO_2$	۴۴/۸
۲	Ag	$Ag_2O$	۱۰/۶
۳	Cu	$CuO$	۵۳/۹

نتایج آنالیز ICP مشخص می نماید که نسبت ۱ به چهار در مورد اکسید نقره و تیتان برقرار می باشد و در مورد نمونه نهایی با انتخاب شرایط ملایم اکسیداسیونی بخشی از لایه بیرونی از ذرات مس اکسید شده و بخش درونی آن حاوی ذرات مس می باشد.

#### ۳-۲. آنالیز XRD

برای انجام این آنالیز از دستگاه XRD با مدل STOE که با گام های  $2\theta = 0.2^\circ$  استفاده گردیده است و اسکن در دامنه ۳ تا ۹۹ درجه انجام گرفت که نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل (۲): آنالیز XRD نمونه  $TiO_2/Ag_2O$  تثبیت شده بر روی ذرات مس

آنالیز XRD روش آنالیز مهمی است که می تواند نوع ذره و حدود اندازه آنها را مشخص کند. که در شکل زیر محل پیک ها نوع ذرات مشخص میگردد. بر اساس پیک های ظاهر شده در ۲۵/۳۳۲ برای  $TiO_2$  و ۳۵/۸۰۳ برای  $CuO$  و ۳۲/۱۸۳ برای  $Ag_2O$  نوع ذرات مشخص می گردید.

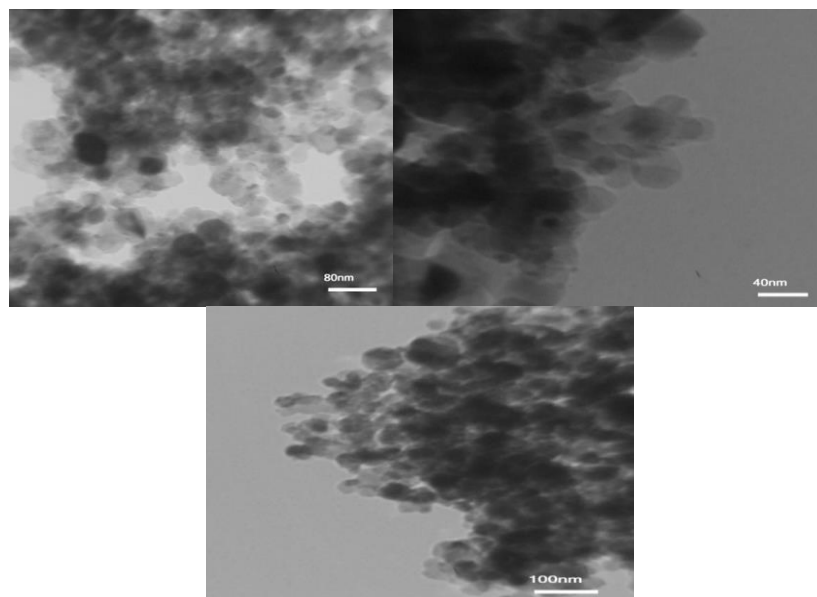
جدول ۲) نتایج آنالیز XRD مربوط به نمونه نهایی

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Chemical Formula	Peak pos. [ $^{\circ}2\theta$ ]	Crystallite size[ nm]
*	01-083-2243	23	Anatase, syn	$TiO_2$	25.332	30.6
*	01-076-1489	3	Silver Oxide	$Ag_2O$	32.183	27.6
*	01-080-1917	4	Copper Oxide	$CuO$	35.803	8.8

با توجه به پهنای پیکها در نیمه ارتفاع، اندازه ذرات طبق رابطه شرر محاسبه گردید که در جدول ۲ به آن اشاره شده است ذرات اکسید مس اشاره شده در جدول ۲، احتمالاً ذرات اکسید مسی است که ضمن مراحل پوشش گذاری و در محیط قلیایی شدید مابین بستر مس و نانو ذرات نشانده شده بر روی آن، ایجاد شده است

### ۳-۳. آنالیز TEM

در آنالیز نهایی از ابزار توانمندی که تشکیل هتروکاتالیستی با ابعاد نانو را تایید می کرد استفاده شد (به مشخصات دستگاه TEM در بخش ۱۲ اشاره شده است)، در شکل ۳ تصویر HRTEM از ذرات نانویی  $TiO_2$  با پوششی از نانو ذرات  $Ag_2O$  مشاهده می گردد.



شکل ۳) در شکل ذرات تیتانیوم دی اکسید با پوشش اکسید نقره مشخص می باشد

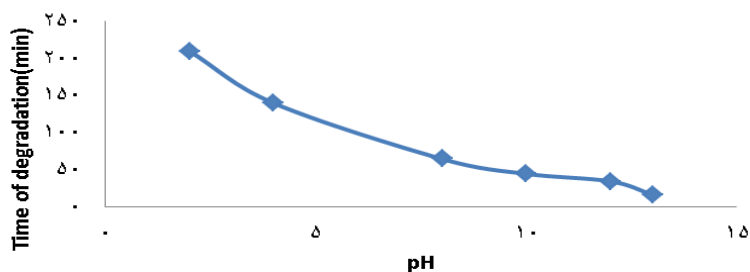
که اندازه ذرات مشخص شده برای آن در حدود ۲۰ تا ۳۰ نانومتر می باشد. وجود ذرات تیره نانو اکسید نقره بر روی نانو ذرات تیتانیم دی اکسید در شکل مشخص می باشد

#### ۴. تست کارایی کاتالیست

نانو فوتوکاتالیست های نهایی در شرایطی مشابه با آنچه نمونه های قبلی تست می گردید به محلول ۱۵ppm از متیلن بلو اضافه گردید و تحت تابش نور مرئی قرار گرفت نتیجه این تست حذف رنگ در ۵۵ دقیقه بود که بهترین زمان برای حذف رنگ بود. هم زمان با تست نانو فوتوکاتالیست مربوطه، دو نمونه به عنوان شاهد یکی بدون کاتالیست (که مشابه نمونه های محتوی نانو فوتوکاتالیست در مجاورت نور قرار می گرفت) و دیگری با کاتالیست (که در محیط تاریک قرار می گرفت) تهیه گردید و در پایان تغییرات محسوس در کاهش جذب نور (یا دگراداسیون متیلن بلو) توسط این دو نمونه شاهد، مشاهده نگردید. علاوه بر این، نانو ذرات نمونه ای که در آن رنگ توسط نانو فوتوکاتالیست حذف گردیده بود، به کمک سانتریفیوژ از محلول جدا و توسط حلال استن و اتانول شستشو داده شد، تا در صورت دخالت پدیده جذب سطحی در حذف رنگ، با واجذب آن رنگ به محلول شستشو، مشخص گردد. با توجه به اینکه هیچ رنگی در محلول شستشو مشاهده نگردید فرضیه امکان وجود پدیده جذب نیز رد گردید.

#### ۴-۱. بررسی اثر pH بر فعالیت نانو فوتوکاتالیست

مورد بعدی که در مورد نانو ذرات سنتزی مورد بررسی قرار گرفت اثر pH بود مطابق شکل ۴، با تغییر آن از ۲ تا ۱۳ زمان دگراداسیون به شدت کاهش می یافت و دگراداسیون طی ۱۷ دقیقه کامل می گردید.



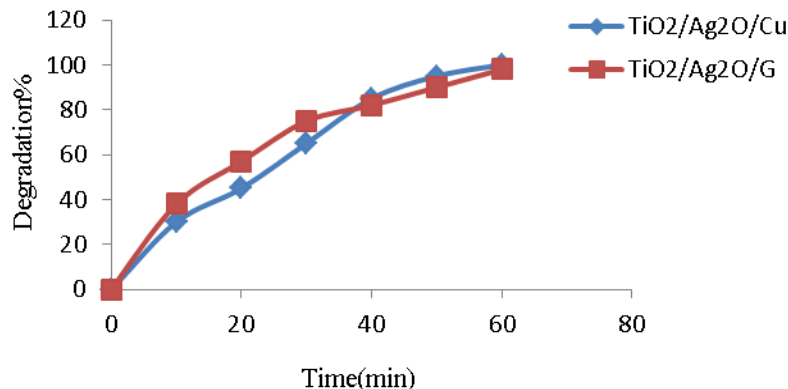
شکل ۴) بررسی اثر pH بر سرعت تخریب

با توجه به نتایج حاصله می توان به این نکته اشاره کرد که با افزایش pH میزان آنیونهای هیدروکسید در محیط افزایش خواهد یافت و با در دسترس بودن این آنیون ها انجام واکنش های زنجیری بین آنیون و رادیکال هیدروکسید ها، سبب پایداری آنها در محیط واکنش و افزایش راندمان واکنش دگراداسیون و تخریب ترکیبات آلی، خواهد بود.

#### ۵- بحث و نتیجه گیری:

##### ۵-۱ مقایسه نتایج حاصله با نتایج تحقیقات مشابه

عملکرد دو نمونه از این کاتالیست که یکی بر روی گرافن و دیگری بر روی مس نشانده شده بود (نمونه نهایی تهیه شده در این تحقیق) با هم مقایسه شد (شکل ۵).



شکل ۵) مقایسه عملکرد دو نوع از کاتالیست  $TiO_2/Ag_2O$  که بر روی گرافن و مس قرار گرفته است.

نتایج نشان دهنده از اختلاف ناچیز مابین مدت زمان حذف رنگ با نانو ذرات حاصل از دو تکنیک سنتزی بود. در صورتی که نانو ذرات سنتزی در این تحقیق به لحاظ هزینه ساخت ارزان تر می باشند [12]

### - نتیجه گیری

در نهایت براساس نتایج بدست آمد می توان به نکات زیر اشاره نمود که:

می توان از ترکیب چند نانو ذره با فعالیت فوتوکاتالیستی متوسط، نانو ذره ترکیبی را بدست آورد که بدلیل اثر هم افزایی (synergism) که بر روی فعالیت کاتالیستی هم می گذارند، هترو کاتالیستی با کارآرایی بالا بدست آورد. آنچه در آزمایشات انجام شده در این تحقیق مشخص شد که ذرات اکسید نقره فعالیت اکسید تیتانیم را به عنوان فوتوکاتالیست در واکنش های فوتواکسیداسیونی که منجر به حذف مواد آلی می گردد را توسعه می دهد. در نانو ذرات باینتری و ترناری که یکی از اجزای آنها نقره می باشد استفاده از یک پایه رسانا مانند گرافن یا مس می تواند اثر پلاسمون را تشدید کرده و به تبع آن کارایی نانو ذره در ناحیه مرئی را افزایش دهد که با استفاده از آن می توان کیفیت محصول آب حاوی اکسیژن ۱۸ را تا حد استاندارد دارویی بالاتر برد این محصول که عمده مصرف آن در علوم پزشکی می باشد در بازار های جهانی دارای حداقل قیمت ۷۰ دلار به ازاء هر گرم می باشد که نشان می دهد توسعه کیفی این محصول از چه جایگاهی ویژه ای در چرخه تولید کشور، برخوردار خواهد بود.

### ۵-مراجع

- 1- Jih-Hsing Chang , Amanda V. Ellis , Yung-Hsu Hsieh , Cheng-Hung Tung , Shan-Yi Shen "Electrocatalytic characterization and dye degradation of Nano-TiO<sub>2</sub> electrode films fabricated by CVD" Science of the Total Environment 407 (2009) 5914-5920
- 2- M. H. Ehrampoush, GH .R. Moussavi, M. T. Ghaneian, S. Rahimi, M. Ahmadian " REMOVAL OF METHYLENE BLUE DYE FROM TEXTILE SIMULATED SAMPLE USING TUBULAR REACTOR AND TiO<sub>2</sub>/UV-C PHOTOCATALYTIC PROCESS" Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng., 2011, Vol. 8, No. 1, pp. 35-40



- 3- Patrick Wilhelm, Dietmar Stephan “Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nano-spheres” Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 185 (2007) 19–25
- 4- T. Satapanajaru , C. Chompuchan, P. Suntrornchot , P. Pengthamkeerati “Enhancing decolorization of Reactive Black 5 and Reactive Red 198 during nano zerovalent iron treatment” Desalination xxx (2010) xxx–xxx
- 5- M.Malekshahi Byranvand, A. Nemati Kharat, L. Fatholahi, Z.Malekshahi Beiranvand “ A Review on Synthesis of Nano-TiO<sub>2</sub> via Different Methods” JNS 3 (2013) 1-9
- 6- Satinder K. Brar , Mausam Verma, R.D. Tyagi, R.Y. Surampalli “Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts” Waste Management 30 (2010) 504–520
- 7- Jun Wang , Fu-Yu Wen, Zhao-Hong Zhang, Xiang-Dong Zhang, Zhi-Jun Pan, Peng Zhang, Ping-Li Kang, Jian Tong, Lei Wang, Liang Xu “Investigation on degradation of dyestuff wastewater using visible light in the presence of a novel nano TiO<sub>2</sub> catalyst doped with upconversion luminescence agent” Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 180 (2006) 189–195
- 8- Mrs.M. Kavitha<sup>1</sup>, Dr.C.Gopinathan<sup>2</sup> and P.Pandi<sup>3</sup>, “Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanopowders in Hydrothermal and Sol-Gel Method” International Journal of Advancements in Research & Technology, Volume 2, Issue 4, April-2013, P.102-108.
- 9- X. Shen, J. Zhang, B. Tian “Microemulsion-mediated solvothermal synthesis and photocatalytic properties of crystalline titania with controllable phases of anatase and rutile” J. Hazard.Mater.192,651(2011).
- 10- R. Gu’rkan, M. Akcay, “Kinetic spectrophotometric determination of trace amounts of selenium based on the catalytic reduction of maxilon blue-SG by sulfide” Microchemical Journal 75 (2003) 39–49
- 11 - Md.selim, Arif Sher Shah, “single- step solvothermal synthesis of mesoporous Ag/TiO<sub>2</sub>/RGO ternary composites with enhanced photocatalytic activity” nanoscale, 2013, xx-xx
- 12 - Kerkez, Özge; Boz, İsmail, “Photodegradation of Methylene Blue with Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> under Visible Light: Operational Parameters”, Chemical Engineering Communications, 2015, 202:534–541