

حذف رنگ از پساب نساجی به وسیله نانوالیاف دی اکسید تیتانیوم، فریت

کبالت و دی اکسید تیتانیوم / فریت کبالت

سید سهیل یاسینی اردکانی؛ رامین عبقری^{۲*}؛ محمد میرجلیلی^۳

۱- دانشجوی دکتری گروه نساجی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

۲- استادیار گروه نساجی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

۳- استاد گروه نساجی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

(تاریخ دریافت ۹۹/۱۲/۱۳-تاریخ پذیرش ۰۰/۰۶/۵)

چکیده:

استفاده روزافزون از انواع رنگ‌زا و آلودگی پساب حاوی مواد رنگ‌زا از مشکلات مهم محیط زیست است. روش‌های گوناگونی برای تصفیه پساب‌های حاوی مواد رنگ‌زا بررسی شده است. در این پژوهش، نانوالیاف دی اکسید تیتانیوم^۲، فریت کبالت^۳ و دی اکسید تیتانیوم/ فریت کبالت^۴ با استفاده از روش الکترورسی تهیه و اثر تغییر ولتاژ و فاصله الکترورسی بر قطر و ریخت‌شناسی نانوالیاف بررسی شد. نمونه‌های نانوالیاف تهیه‌شده به‌عنوان جاذب برای رنگبری پساب‌های حاوی مواد رنگ مستقیم قرمز ۸۰ استفاده شد. اثر پارامترهای مختلف مانند مقدار جاذب، غلظت رنگ‌زا و pH بر درصد بازده رنگبری بررسی شد. خواص ساختاری و نوری نانوالیاف تهیه‌شده به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵، الگوی پراش پرتو ایکس^۶ و آزمون تعیین سطح ویژه^۷ مشخصه‌یابی شد و طیف‌سنج فرابنفش- مرئی^۸ (UV-Vis) به‌منظور بررسی حذف رنگ از محلول رنگی استفاده شد. تصاویر SEM به‌دست‌آمده نشان داد که در فرایند الکترورسی در ولتاژ ۱۸ کیلوولت، همه نمونه‌های نانوالیاف بدون هیچ نقصی تشکیل شدند و با افزایش فاصله الکترورسی، قطر نانوالیاف کاهش یافت. نتایج حاصل از XRD نشان می‌دهد که نانوساختارهای تهیه‌شده پس از عملیات حرارتی دارای ساختاری با فاز غالب بلوری است. نتایج BET نشان داد که سرعت تخریب رنگ k در نانوالیاف دی اکسید تیتانیوم/ فریت کبالت برابر با ۹۳/۴۵ ppm/h است که از دو نمونه دیگر به‌مراتب بهتر است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده بازده حذف رنگ نانوالیاف دی اکسید تیتانیوم/ فریت کبالت با افزایش الکترون- حفره نسبت به نانوالیاف دی اکسید تیتانیوم و فریت کبالت به‌مراتب بهتر و رنگبری بیشتری در محلول رنگی داشت.

کلید واژگان: الکترورسی، الکترون- حفره، حذف آلاینده زیست‌محیطی، رنگ مستقیم قرمز ۸۰، فتوکاتالیست

ایمیل: abghariramin@iauyazd.ac.ir

* نویسنده مسئول؛ تلفن: ۰۹۱۳۳۵۱۰۰۸۵

² TiO₂³ CoFe₂O₄⁴ TiO₂/CoFe₂O₄⁵ SEM⁶ XRD⁷ BET⁸ UV-Vis

۱. مقدمه

ترکیب نانوالیاف TiO_2 با نیمه‌رساناهای دیگر انجام گرفته است (Liu, 2012). گذشته از این، انواع اصلی ترکیبات مغناطیسی که به‌عنوان فتوکاتالیست به‌کار می‌روند، فریت‌های آهن (Ferrites) با فرمول تجربی MFe_2O_4 هستند. تأثیر فلزات مختلف (M) مانند Li, Mg, Ca, Ti, Co, Ni, Zn و Cd بر مورفولوژی، ساختار و خواص مغناطیسی فریت‌های آهن بررسی شده است (Mishra et al., 2012; Moosavi, et al., 2017; Hwangbo, et al., 2016; al., 2016). ترکیب دو نیمه‌رسانا یکی از روش‌های تکنولوژیکی برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی با استفاده از جداسازی مؤثر حفره- الکترون تولیدشده به‌صورت فتوکاتالیستی است (Sathishkumar et al., 2013; Li et al., 2012a; Fu et al., 2005; Liang et al., 2019; Ma et al., 2018; Xia et al., 2017; Li, Feng, and Li et al., 2018; Li, Xia, et al., 2018). همکاران نانوالیاف $TiO_2/CoFe_2O_4$ را با قطر متوسط ۱۱۰ نانومتر با استفاده از روش سل ژل و فرایند الکتروروسی تهیه کردند (Li et al., 2012b). درحالی که هر یک از دو نانوالیاف TiO_2 و $CoFe_2O_4$ و نانوالیاف $TiO_2/CoFe_2O_4$ فعالیت فتوکاتالیستی زیادی برای تخریب رنگ نشان دادند (Li et al., 2012b, 2012a; Sathishkumar et al., 2013). در پژوهش حاضر، هدف تهیه جاذب نانوالیاف برای حذف آلودگی‌های زیست‌محیطی رنگ از پساب نساجی است. برای تهیه نمونه‌ها، نمونه‌های نانوالیاف TiO_2 ، $CoFe_2O_4$ و $TiO_2/CoFe_2O_4$ از راه تغییر ولتاژ و فاصله الکتروروسی بر قطر و ریخت‌شناسی نانوالیاف و سپس فعالیت فتوکاتالیستی نانوالیاف TiO_2 برای رنگبری در حضور $CoFe_2O_4$ بررسی شد. پژوهش حاضر به‌شرح زیر انجام گرفت: جزئیات تجربی شامل روش سنتز، بهینه‌سازی شرایط

رنگ‌ها در منسوجات بیشترین آلودگی را دارند و بیشترین تأثیر را بر محیط زیست می‌گذارند. بیش از ۵۰ درصد از رنگ‌هایی که امروزه در صنعت نساجی استفاده می‌شوند از نوع رنگ مستقیم‌اند که بیشترشان سرطان‌زا هستند (Elahifard and Gholami 2012) و افزون‌بر این، تحت پرتوافکنی نور، تأثیرات بیولوژیکی منفی بر گیاهان آبی می‌گذارند. از این‌رو، این نوع پساب باید برای محافظت از اکوسیستم کنترل شود. رنگ‌زدایی نوری (فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی) روشی پیشرفته برای تخریب آلاینده‌های آلی است (Kimiagar 2013; Elahifard et al., 2007; Elahifard et al., 2018; Padervand et al., 2012; Elahifard et al., 2016; Lykhin, et al., 2018). پرکاربردترین نیمه‌رساناهایی است که کاربرد گسترده‌ای در بسیاری از موارد نظیر سلول‌های خورشیدی، حسگرها و به‌ویژه سیستم‌های فتوکاتالیستی دارد (Kimiagar 2013; Elahifard et al., 2007; Elahifard, et al., 2018; Padervand et al., 2012; Elahifard et al., 2016; Lykhin, et al., 2018). همکاران (۲۰۰۸) نانوالیاف‌های TiO_2 را با قطر تقریبی ۵۴ تا ۷۸ نانومتر با استفاده از محلول حاوی پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) و Ti -isopropoxide با روش الکتروروسی، سنتز و بررسی کردند (Tekmen, Suslu, and Cocen 2008). همکاران (۲۰۰۳) برای تهیه نانوالیاف TiO_2 از روش الکتروروسی استفاده کردند و میانگین قطر نانوالیاف TiO_2 تهیه‌شده در محدوده ۲۰۰-۲۰ نانومتر بود (Li and Xia 2003; Yasini Ardakani, Abghari, and Mirjalili 2019). تحقیقات بسیاری نیز درباره

است از منبع ولتاژ و پمپ سرنگ برای تنظیم دبی جریان محلول. تمام فرایند ریسندگی در دما و فشار محیط انجام گرفت. در این پژوهش به منظور تهیه کردن نانوالیاف با ریخت شناسی مناسب، پارامترهای ولتاژ و فاصله الکتروریسی بهینه شد.

۲-۲- تغییر ولتاژ

مقدار پلی وینیل پیرولیدون (PVP) به عنوان حلال نرخ جریان و فاصله نوک سوزن تا جمع کننده ثابت در نظر گرفته شد و مقدار ولتاژ بهینه شد که در جدول ۲ گزارش شده است.

۲-۳- تغییر فاصله الکتروریسی (فاصله نوک سوزن تا جمع کننده)

در این بررسی مقدار پلی وینیل پیرولیدون، به عنوان حلال، نرخ جریان و ولتاژ ثابت در نظر گرفته شد و فاصله الکتروریسی (فاصله نوک سوزن تا جمع کننده) بهینه شد که در جدول ۳ گزارش شده است. الیاف الکتروریسی شده در آون در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شده و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد تف جوشی^۴ شدند.

۲-۴- مشخصه یابی

در پژوهش حاضر برای بررسی ساختار نانوالیاف، به منظور مشاهده ریخت شناسی و تعیین قطر نانوالیاف تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی رومیزی (SEM) ساخت شرکت TESCAN استفاده شد. انحراف معیار و میانگین قطر نانوالیاف تهیه شده با نرم افزار Image J (۱۰۰ لیف در هر تصویر) محاسبه شد. مشخصه یابی ساختار بلوری نمونه ها به وسیله دستگاه

الکتروریسی، روش های مشخصه یابی و ارزیابی حذف رنگ با نانوالیاف $TiO_2/CoFe_2O_4$ در مقایسه با نانوالیاف TiO_2 و $CoFe_2O_4$ است. سپس نتایج تجربی به دست آمده از تکنیک های مشخصه یابی و همچنین حذف رنگ از محلول رنگی (DR80)^۱ تحت نور (UVA) شرح داده می شود. سازوکار رنگبری نیز به صورت فتوکاتالیستی آن به صورت مفصل توضیح داده شد. در نهایت اثر پارامترهای مختلف مانند pH اولیه، غلظت رنگ و دوز نانوالیاف بر حذف رنگ بررسی شد.

۲. مواد و روش ها

۲-۱- روش سنتز نانوالیاف دی اکسید تیتانیوم، فریت کبالت و دی اکسید تیتانیوم / فریت کبالت

نانوالیاف TiO_2 از پلی وینیل پیرولیدون^۲، تترابوتیل تیتانات^۳، استیک اسید و اتانول تهیه شد. نانوالیاف $CoFe_2O_4$ با استفاده از پلی وینیل پیرولیدون، نیترات آهن III^۹ هیدراته، استات کبالت II^۴ هیدراته، اتانول و آب تهیه شد. برای نانوالیاف $TiO_2/CoFe_2O_4$ ، پیش ماده TiO_2 (شامل PVP) به تدریج به محلول $CoFe_2O_4$ اضافه شد. مواد استفاده شده در این پژوهش در جدول ۱ گزارش شده است (Li et al., 2012a). رنگ زهای مستقیم قرمز ۸۰ (DR80) از شرکت الوان ثابت تهیه شد. پس از تولید محلول های آماده شده به منظور فرایند الکتروریسی، نمونه های آماده شده به مدت ۱۲ ساعت با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه مغناطیسی مخلوط شدند. به منظور تولید نانوالیاف از دستگاه الکتروریسی استفاده شد. تجهیزات به کاررفته در سامانه الکتروریسی عبارت

^۱ Direct Red 80

^۲ PVP

^۳ TBT

^۴ معادل فارسی کلسینه شدن است.

جدول ۱- مواد استفاده شده برای تهیه نانوالیاف TiO_2 ، CoFe_2O_4 و $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

شرکت سازنده	فرمول شیمیایی	ماده مصرفی
Merck	$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$	پلی وینیل پیرولیدون (PVP)
Merck	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{OTi}$	تتراپوتیل تیتانات
Merck	CH_3COOH	استیک اسید
Merck	$\text{CO}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	استات کبالت II ۴ هیدراته
Merck	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	نیترات آهن III ۹ هیدراته
-	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	اتانول

جدول ۲- شرایط الکتروریسی نانوالیاف تحت ولتاژهای مختلف

پارامترهای ثابت	ولتاژ (kV)	نمونه
مقدار PVP: ثابت، نرخ جریان: ۰/۵ (mLit/h)، فاصله نوک سوزن تا جمع کننده ثابت: ۲۰ cm	۱۵	TiO_2 CoFe_2O_4 $\text{TiO}_2 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$
مقدار PVP: ثابت، نرخ جریان: ۰/۵ (mLit/h)، فاصله نوک سوزن تا جمع کننده ثابت: ۲۰ cm	۱۸	TiO_2 CoFe_2O_4 $\text{TiO}_2 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$

غلظت با دستگاه اسپکتروفتومتری اندازه گیری شده و مقدار درصد رنگبری از محلول رنگی تعیین شد (Li *et al.*, 2012a).

۳. نتایج

۳-۱- مشاهدات ریخت شناسی

برای بررسی تغییر ولتاژ در حین فرایند الکتروریسی، مقدار PVP، نرخ جریان و فاصله نوک سوزن تا جمع کننده ثابت در نظر گرفته شد. تأثیر ولتاژهای الکتروریسی مختلف بر شکل گیری هر سه نمونه نانوالیاف در شکل ۱ نشان داده شده است. در ولتاژ ۱۵ کیلوولت، در برخی نمونه ها نانوالیاف شکل نگرفتند. به جای فرایند ریسنده گی، فرایند

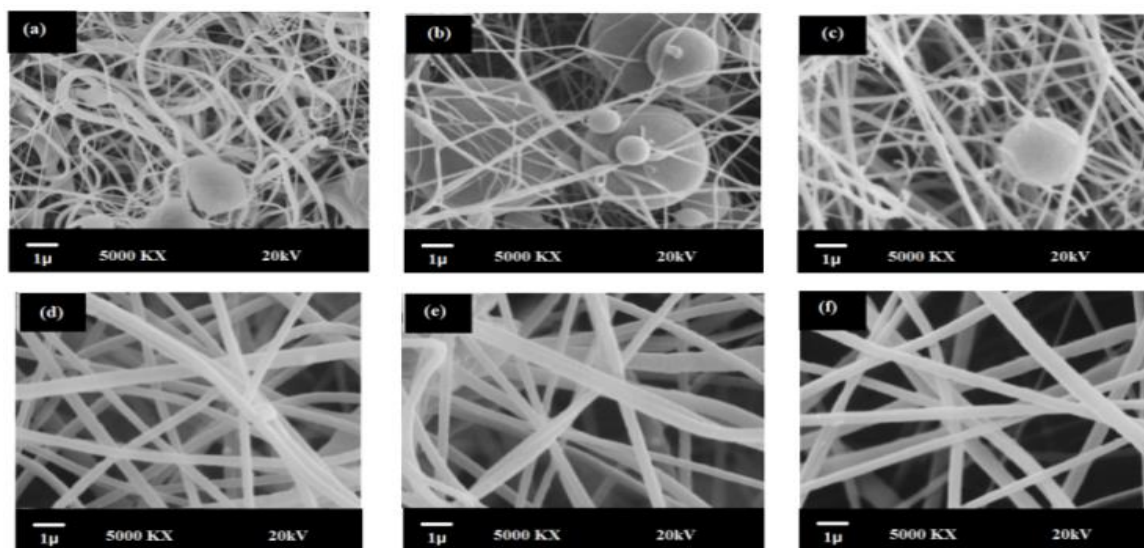
آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) ساخت شرکت Bruker آلمان، اندازه گیری مساحت سطح ویژه نانوالیاف به وسیله دستگاه آنالیز BET ساخت آمریکا و اندازه گیری حذف رنگ از پساب با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری ساخت شرکت Shimadzu ژاپن صورت گرفت.

۲-۵- ارزیابی حذف رنگ

به منظور حذف رنگ و بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانوالیاف تهیه شده رنگبری از محلول رنگ مستقیم قرمز ۸۰ (DR80) استفاده شد. ابتدا ۲۰۰ میلی لیتر از محلول (DR80) با مقدار مشخص از نانوالیاف تهیه شده با pH ۲/۱ مخلوط شد. سپس حذف رنگ (DR80) از محلول رنگی پس از فاصله زمانی (۵ تا ۶۰ دقیقه)، در حضور نور فرابنفش UVA انجام گرفت و

جدول ۳- شرایط الکتروریسی نانوالیاف در فواصل الکتروریسی مختلف

پارامترهای ثابت	فاصله الکتروریسی	نمونه
مقدار PVP: ثابت، نرخ جریان: ۰/۵ (mLit/h)، ولتاژ ۱۸ (kV)	۱۶ cm	TiO ₂ CoFe ₂ O ₄ TiO ₂ / CoFe ₂ O ₄
مقدار PVP: ثابت، نرخ جریان: ۰/۵ (mLit/h)، ولتاژ ۱۸ (kV)	۲۰ cm	TiO ₂ CoFe ₂ O ₄ TiO ₂ / CoFe ₂ O ₄

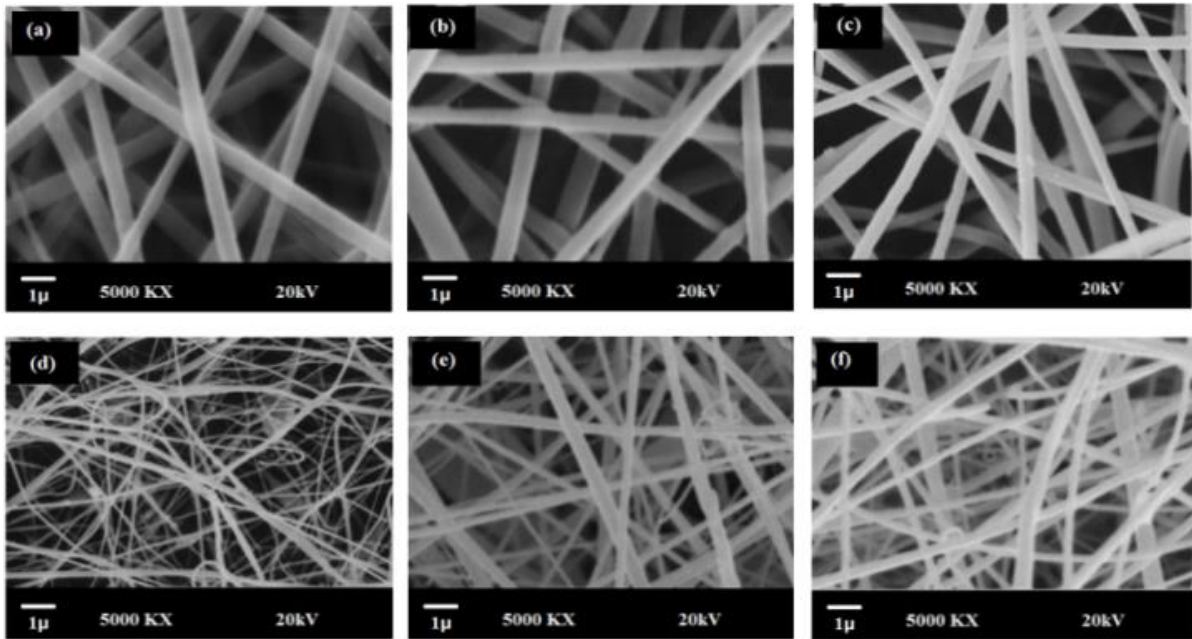


شکل ۱- تصاویر SEM نمونه های نانوالیاف در ولتاژهای الکتروریسی مختلف: ولتاژ ۱۵ kV (a) نانوالیاف TiO₂ (b) نانوالیاف TiO₂/CoFe₂O₄ (c) CoFe₂O₄ و ولتاژ ۱۸ kV (d) نانوالیاف TiO₂ (e) نانوالیاف TiO₂/CoFe₂O₄ (f) CoFe₂O₄

کاهش می یابد.

تصاویر SEM برای نمونه های الکتروریسی شده در شرایط بهینه، نشان می دهد که میانگین قطر نانوالیاف TiO₂ و CoFe₂O₄ و TiO₂/CoFe₂O₄ به ترتیب ۸۹/۸۷، ۹۰/۴۱ و ۹۵/۶۸ بود. منحنی توزیع قطر نمونه های نانوالیاف الکتروریسی شده در شرایط بهینه (ولتاژ ۱۸ کیلوولت، فاصله الکتروریسی ۲۰ سانتی متر) در شکل ۳ نشان داده شده است. میانگین قطر و انحراف معیار هر سه نمونه در جدول ۴ آورده شده است. تصاویر نانوالیاف برای نمونه های نانوالیاف TiO₂، CoFe₂O₄ و TiO₂/CoFe₂O₄ تهیه شده در شرایط بهینه الکتروریسی (ولتاژ ۱۸ کیلوولت، فاصله

افشاندن رخ داد و محلول پیش ماده به شکل قطره افشانده شد. در برخی مناطق دیگر فرایند ریسندگی انجام پذیرفت و نانوالیاف شکل گرفتند. در ولتاژ ۱۸ کیلوولت همه نمونه های نانوالیاف بدون هیچ نقصی تشکیل شدند. این شرایط ولتاژ، بهترین حالت برای ریسندگی بود. تأثیر فاصله های مختلف الکتروریسی بر شکل گیری نانوالیاف در حین فرایند الکتروریسی در شکل ۲ نشان داده شده است. در این بررسی مقدار PVP، نرخ جریان و ولتاژ ثابت در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد که با افزایش فاصله الکتروریسی بین نوک سوزن و جمع کننده، قطر نانوالیاف کاهش می یابد. با افزایش فاصله الکتروریسی، قطر نانوالیاف



شکل ۲- تصاویر SEM نمونه‌های نانوالیاف در فاصله‌های مختلف بین نوک سوزن تا جمع‌کننده: (a) نانوالیاف TiO_2 (b) نانوالیاف $CoFe_2O_4$ (c) نانوالیاف $TiO_2/CoFe_2O_4$ (d) نانوالیاف TiO_2 (e) نانوالیاف $CoFe_2O_4$ (f) نانوالیاف $TiO_2/CoFe_2O_4$

جدول ۴- میانگین قطر نانوالیاف و انحراف معیار TiO_2 ، $CoFe_2O_4$ و $TiO_2/CoFe_2O_4$

نمونه‌ها (نانوالیاف)	میانگین قطر نانوالیاف (nm)	انحراف معیار (Std. Dev.)
TiO_2	۸۹/۸۷	۱۹/۲۴
$CoFe_2O_4$	۹۰/۴۱	۲۰/۰۳
$TiO_2/CoFe_2O_4$	۹۵/۶۸	۱۷/۷۹

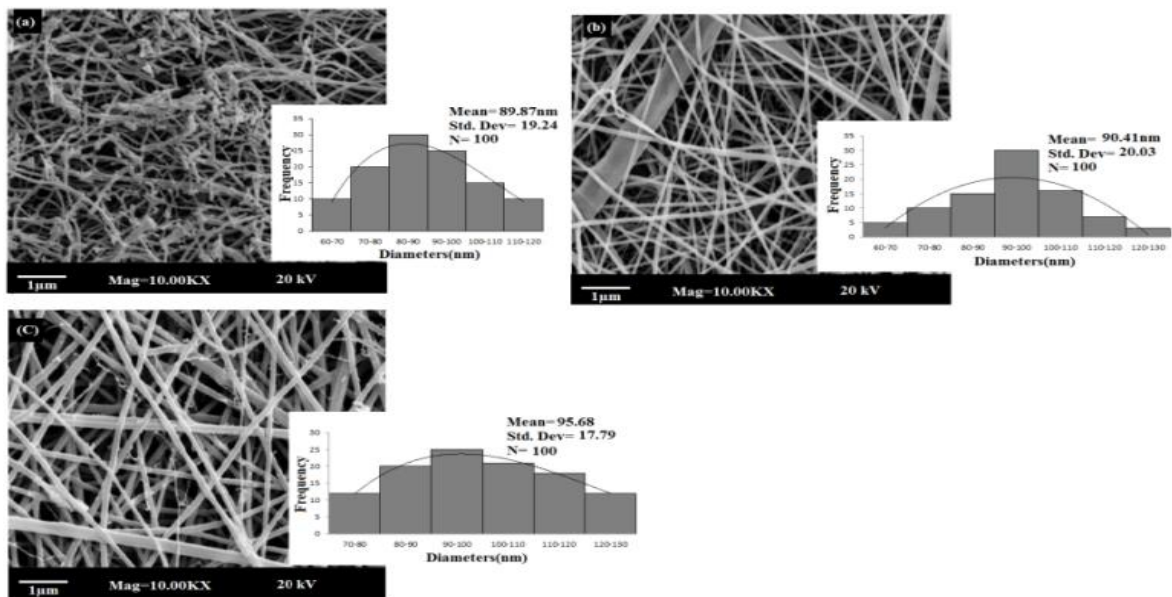
نانوالیاف $CoFe_2O_4$ مشاهده شد که به وسیله پیک‌های قرار گرفته شده در 2θ برابر با $30/12$ و $35/42$ و $57/63$ مشخص می‌شود (Rohilla, 2020). در نانوالیاف $TiO_2/CoFe_2O_4$ فازهای بلوری مربوط به ترکیب TiO_2 و $CoFe_2O_4$ مشاهده شد.

۳-۳- سازوکار رنگبری به صورت فتوکاتالیستی
تخریب به صورت فتوکاتالیستی DR80 و رنگ‌زدایی آن براساس معادلات لانگمویر- هینشلوود (Langmuir-Hinshelwood) تجزیه و تحلیل شد (Elahifard and Meidanshahi 2017) که در آن C_0 (ppm) و Ct (ppm) نشان‌دهنده غلظت اولیه و نهایی رنگ در فرایند تخریب فتوکاتالیستی قبل و بعد

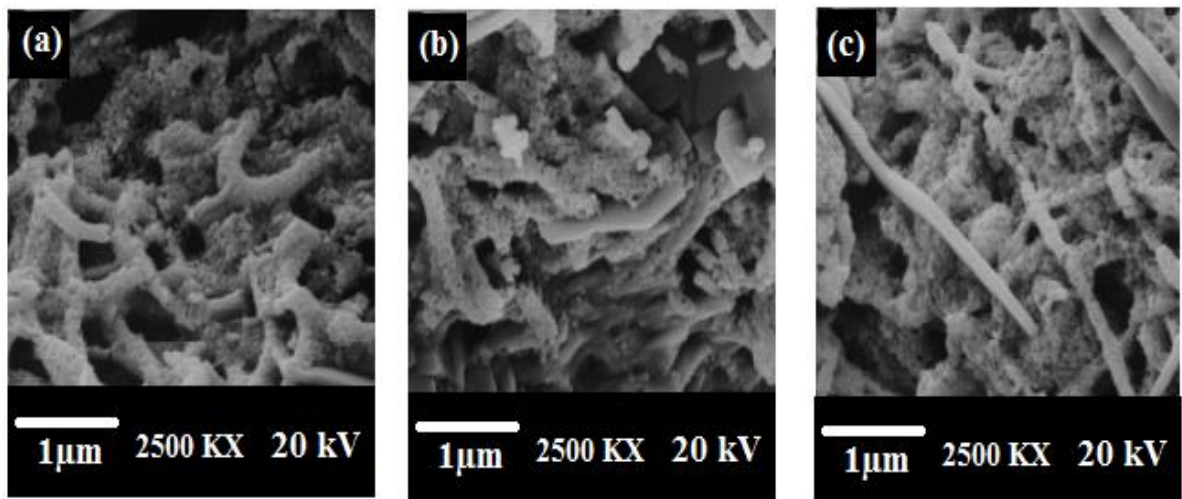
الکتروریسی ۲۰ سانتی‌متر) بعد از تفجوشی در شکل ۴ نشان داده شده است.

۲-۳- الگوی پراش پرتو ایکس (X-Ray diffraction-XRD)

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) هر سه نمونه نانوالیاف تهیه شده که با نرخ دمایی 550 درجه سانتی‌گراد کلسینه شده‌اند در شکل ۵ نشان داده شده است. در نانوالیاف تفجوشی شده TiO_2 پیک‌های فاز بلوری اناتاز (Anatase) و روتایل (Rutile) به صورت همزمان مشاهده شد که به وسیله پیک‌های قرار گرفته در 2θ برابر با $25/3$ و $36/98$ و $52/31$ و $55/31$ مشخص می‌شود (Rohilla, 2020). همچنین پیک‌های فاز بلوری اسپینل در



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای نمونه‌های نانوالیاف (a) نانوالیاف TiO_2 ; (b) نانوالیاف $CoFe_2O_4$; (c) $TiO_2/CoFe_2O_4$



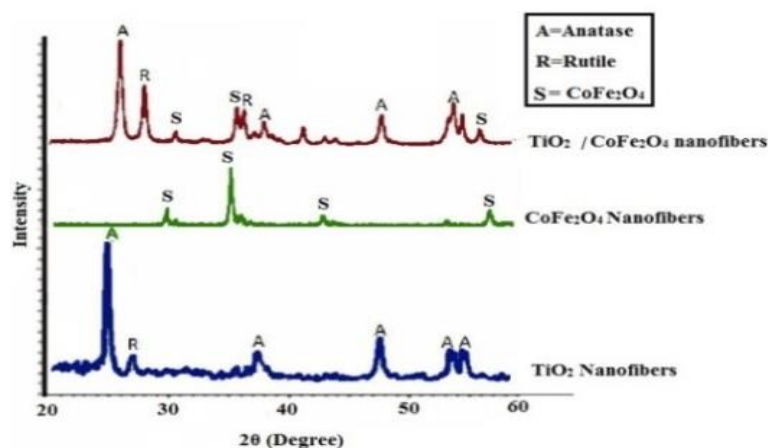
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای نمونه‌های نانوالیاف تفجوشی شده (a) TiO_2 , (b) $CoFe_2O_4$ و (c) $TiO_2/CoFe_2O_4$

از نتایج گزارش شده در جدول ۵ می‌توان دریافت که ناپایداری اولیه نانوالیاف $TiO_2/CoFe_2O_4$ بسیار بیشتر از نمونه‌های دیگر است، اگرچه ضریب جذب و مساحت سطح مخصوص BET در نانوالیاف به نسبت یکسان است. این مسئله نشان می‌دهد که نانوالیاف نیمه‌رسانای $TiO_2/CoFe_2O_4$ فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری از TiO_2 و $CoFe_2O_4$ دارد. مقدار انرژی بین دو نوار ظرفیت و هدایت با رسم گراف‌ها برای شکل ۶ به دست آمد که در آن α و $h\nu$ ضریب جذب و انرژی

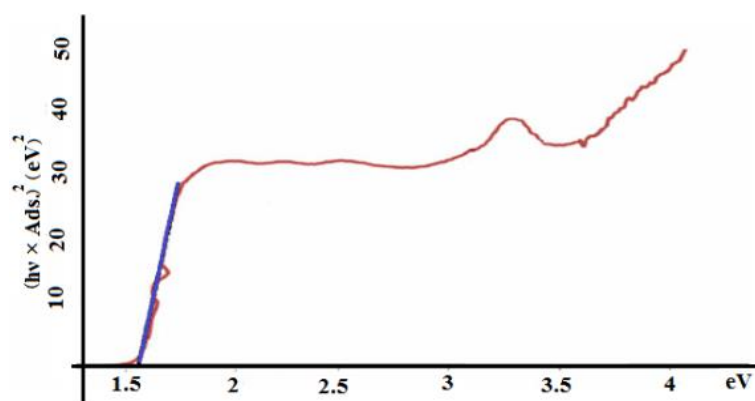
از تابش است. جدول ۵ مقادیر محاسبه شده برای K_{obs} (ضریب سرعت واکنش) به دست آمده از نقاط چیدمان $\ln C_t / C_0$ در برابر زمان تابش را نشان می‌دهد. در مرحله بعد، ضریب جذب (K_{ads}) و ثابت k مرتبه اول براساس رابطه ۲ محاسبه شد.

$$r = \frac{-dc}{dt} = K_{obs}C \rightarrow \ln \frac{C_t}{C_0} = -K_{obs}t \quad (1)$$

$$r = \frac{-dc}{dt} = K_{obs}C \rightarrow \ln \frac{C_t}{C_0} = -K_{obs}t \quad (2)$$



شکل ۵- الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) برای نمونه‌های نانوالیاف (a) TiO_2 ، (b) CoFe_2O_4 و (c) $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$



شکل ۶- طیف DRS UV-Vis با توجه به $(\text{hv} \times \text{Ads.})^2$ در مقابل hv برای نانوالیاف $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

افزایش الکترون-حفره به منظور افزایش بازده رنگبری در محلول حاوی رنگ DR80 از نانوالیاف $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ استفاده شد که تعداد الکترون-حفره بیشتری از TiO_2 و CoFe_2O_4 دارد و به این ترتیب الکترون-حفره‌ای که ایجاد شده است با شرکت در واکنش‌های اکسیداسیون-احیا موجب پیشروی واکنش و تسریع در سرعت واکنش و رنگبری در محلول رنگی می‌شود (Elahifard *et al.*, 2011; Elahifard & Meidanshahi, 2017; Esfandfard *et al.*, 2018; Ricker *et al.*, 2018).

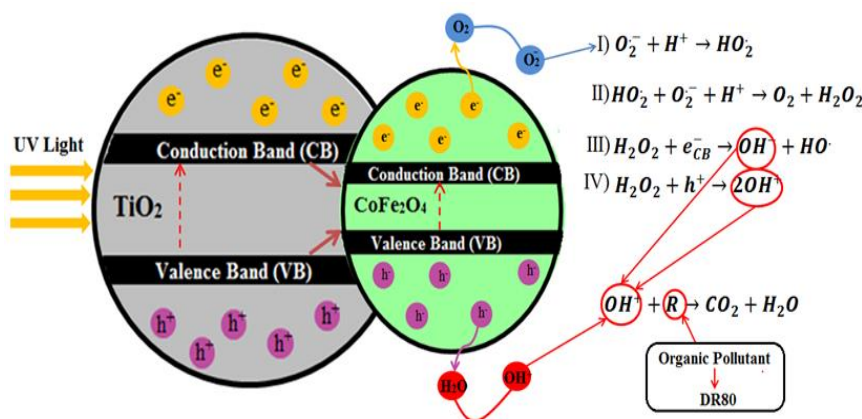
۳-۴- رنگبری به صورت فتوکاتالیستی

فوتون هستند (Habibi-Salari, *et al.*, 2018; Yangjeh and Golzad-Nonakaran 2018; Pirhashemi and Habibi-Yangjeh 2018). گاف انرژی حدود $1/6\text{eV}$ برای نانوالیاف $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ به دست آمد (Sathishkumar *et al.*, 2013). سازوکار رنگبری به صورت شماتیک در شکل ۷ نشان داده شده است. به این ترتیب که الکترون موجود در نوار ظرفیت با دریافت انرژی کافی پس از برانگیختگی به نوار هدایت می‌رود و در نتیجه یک حفره در نوار ظرفیت و یک الکترون در نوار هدایت ایجاد می‌شود.

برای جلوگیری از برگشت الکترون به حالت پایه و

جدول ۵- مقادیر غلظت اولیه (C₀) DR80، ضریب سرعت اولیه تجزیه (K_{obs})، ضریب جذب (K_{ads}) و (k) Pseudo First-order Constant برای هر سه نمونه نانوالیاف تهیه شده

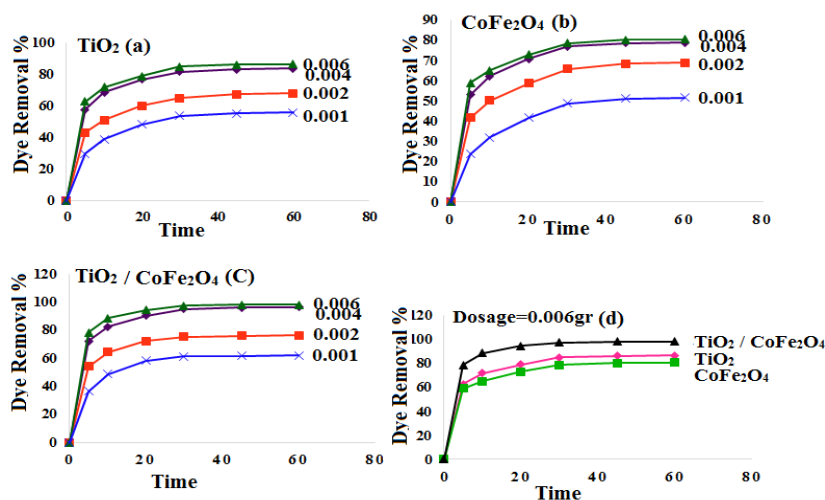
Nano Fibers	C ₀ of DR80 (ppm)	K _{obs} (h ⁻¹)	K _{ads} (ppm ⁻¹)	BET surface area (m ² g ⁻¹)	K (ppmh ⁻¹)
CoFe ₂ O ₄	۴۰	۱/۴۷	۰/۴۱	۱۹/۶	۶۳/۲۹
	۶۰	۱/۰۱			
	۸۰	۰/۷۸			
	۱۰۰	۰/۶۱			
TiO ₂	۴۰	۱/۶۸	۰/۵۳	۲۳/۵	۶۸/۹۶
	۶۰	۱/۲۴			
	۸۰	۰/۹۲			
	۱۰۰	۰/۶۸			
TiO ₂ /CoFe ₂ O ₄	۴۰	۲/۲۵	۰/۴۹	۲۱/۷	۹۳/۴۵
	۶۰	۱/۴۹			
	۸۰	۱/۱۲			
	۱۰۰	۰/۹۲			



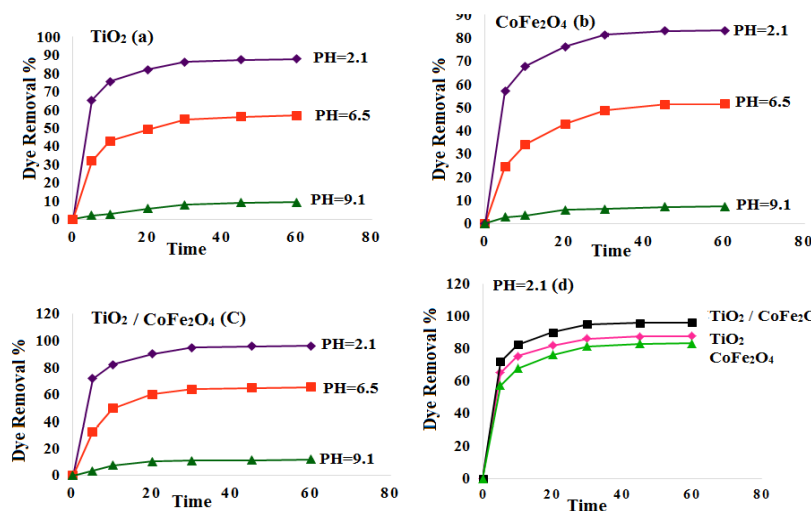
شکل ۷- تصویر سازوکار تخریب رنگ مستقیم ۸۰ برای نانوالیاف TiO₂ / CoFe₂O₄

حفره در مقابل مقدار ثابت مولکول رنگ‌زا افزایش یافت. همچنین مشخص شد که بیش از ۷۵ درصد از مولکول‌های رنگ‌زاها در ۱۵ دقیقه ابتدایی حذف می‌شود. جذب سریع رنگ‌زاها به دلیل تعداد زیاد حفره خالی در دسترس در مرحله اولیه است. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که به دلیل ساختار بدون تخلخل سطح نانوالیاف، تنها جذب خارجی اتفاق می‌افتد (Almasian et al., 2016). بعد از پر

اثر مقدار جاذب: شکل ۸ (a-b، a-c و c) درصد حذف رنگ از محلول رنگی با افزایش مقدار گرم جاذب (نانوالیاف TiO₂، CoFe₂O₄) را نشان می‌دهد تخریب فتوکاتالیستی در محلول رنگی با افزایش مقدار جاذب نانوالیاف به‌طور محدود به یک اندازه افزایش یافت. نتایج نشان می‌دهد که جذب رنگ‌زا با افزایش مقدار جاذب به دلیل افزایش ناحیه سطح جاذب و الکترون-



شکل ۸- اثر دوز نانوالیاف در حذف رنگ به وسیله نانوالیاف TiO₂ (a), CoFe₂O₄ (b) و TiO₂/CoFe₂O₄ (c)



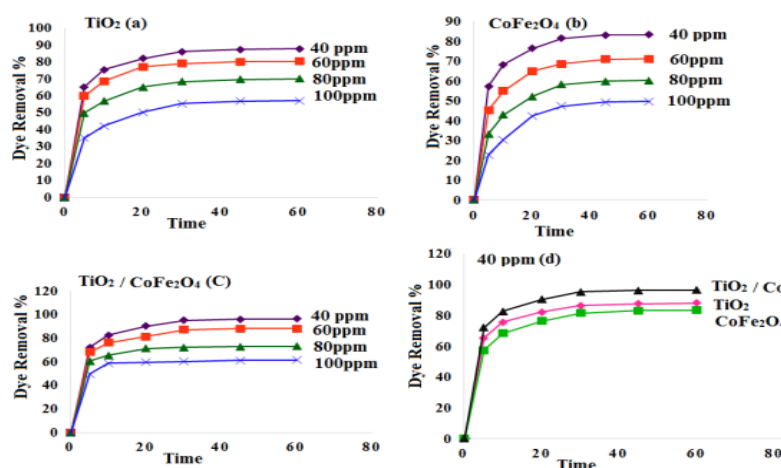
شکل ۹- اثر pH در حذف رنگ به وسیله نانوالیاف TiO₂ (a), CoFe₂O₄ (b) و TiO₂/CoFe₂O₄ (c)

مثبت کاهش می‌یابد و در نتیجه درصد حذف رنگ کمتر می‌شود. (Chizari Fard, *et al.*, 2017) با افزایش pH و ثابت نگه داشتن مقدار جاذب، بازده درصد حذف رنگ از محلول رنگی DR80 کاهش یافت. حذف رنگ در pH بهینه (pH = ۲/۱) در شکل ۹ آورده شده است.

اثر غلظت اولیه رنگ: توانایی تخریب فتوکاتالیستی DR80 با استفاده از غلظت‌های مختلف اولیه نانوالیاف تهیه شده در شکل ۱۰ نشان داده شد. درصد حذف رنگ‌زا با افزایش غلظت اولیه رنگ‌زا به دلیل

شدن این حفره‌ها، تعداد حفره خالی در دسترس کاهش می‌یابد و در نهایت جاذب به حالت اشباع می‌رسد. با توجه به نتایج به دست آمده، ۰/۰۰۶ گرم مقدار جاذب و حدود ۶۰ دقیقه زمان تابش، شرایط بهینه در نظر گرفته شد. نانوالیاف TiO₂/CoFe₂O₄ فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری در واکنش‌های رنگبری نشان داد (شکل ۸).

اثر pH: اثر pH بر حذف DR80 در حضور جاذب‌های فتوکاتالیستی تهیه شده در شکل ۹ نشان داده شده است. با افزایش pH، تعداد حفره‌ها با بار



شکل ۱۰- اثر غلظت رنگ اولیه در حذف رنگ به وسیله نانوالیاف TiO_2 (a)، CoFe_2O_4 (b) و $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (c)

(*al.*, 2019). علت میانگین قطر بیشتر نانوالیاف در فواصل کوتاه الکتروریسی این است که زمان کافی برای تبخیر حلال وجود ندارد (Chamankar *et al.*, 2019b; Chamankar *et al.*, 2020b). تصاویر SEM نشان داد که میانگین قطر هر سه نمونه نانوالیاف تهیه شده TiO_2 ، CoFe_2O_4 و $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ در شرایط بهینه الکتروریسی (ولتاژ ۱۸ کیلوولت، فاصله الکتروریسی ۲۰ سانتی متر) کمتر از ۱۰۰ نانومتر به دست آمد. (Li *et al.*, 2012a). برای مشخصه یابی نانوالیاف تهیه شده، XRD و BET و DRS انجام گرفت. نتایج XRD نشان می دهد که هر سه نمونه تهیه شده پس از عملیات حرارتی دارای ساختاری با فاز غالب بلوری است. (Rohilla, 2020). نتایج BET نشان می دهد که سرعت تخریب رنگ (k) در نانوالیاف $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ برابر با $93/45 \text{ ppm/h}$ است که از دو نمونه دیگر بهتر است. نتیجه DRS نشان داد که گاف انرژی نانوالیاف $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ در حدود $1/6$ الکترون ولت است. نمونه CoFe_2O_4 دارای گاف انرژی در حدود $1/5$ الکترون ولت است که کوچک تر از TiO_2 (eV) (۳/۲) است.

الکترون- حفره کمتر جاذب در مقابل افزایش مولکول های رنگزا کاهش می یابد. همچنین نیروهای دافعه بین مولکول های رنگزا روی سطح نانوالیاف و مولکول های رنگزا در محلول مانع جذب مولکول های رنگزای باقی مانده می شود (Chizari Fard *et al.*, 2017). درصد حذف رنگ با افزایش غلظت اولیه رنگ کاهش یافت.

۴- بحث و نتیجه گیری

در این پژوهش به منظور تهیه نانوالیاف TiO_2 ، CoFe_2O_4 و $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ابتدا محلول پیش ماده آنها سنتز شده و سپس با استفاده از روش الکتروریسی به شکل نانوالیاف تهیه شد. اثر تغییر ولتاژ و فاصله الکتروریسی بر قطر و ریخت شناسی نانوالیاف بررسی شد. با توجه به تصاویر SEM در ولتاژ ۱۵ کیلوولت پاشش محلول مشاهده شد که احتمالاً به دلیل کم بودن ولتاژ است؛ زیرا در ولتاژ کم میدان الکتریکی قدرت کافی برای کشیدن الیاف را ندارد و نیز به علت کم بودن فاصله هوایی فرصت کافی برای تبخیر حلال وجود ندارد. در نتیجه در برخی مناطق پاشش محلول اتفاق افتاد و نانوالیاف شکل نگرفتند (Chamankar *et al.*, 2020b; Chamankar, *et al.*)

جدول ۶- مقایسه نتایج پژوهش حاضر با نتایج پژوهش در پیشینه تحقیق

نویسندگان	کامپوزیت	میانگین قطر الیاف (نانومتر)	شکل	روش تهیه	فعالیت فتوکاتالیستی (دقیقه)	شرایط بهینه الکتروریسی
Cong-Ju Li a(2011)	TiO ₂ /CoFe ₂ O ₄	۱۳۰	نانوالیاف	الکتروریسی	۳۰۰	-
Kai Wang (2013)	TiO ₂ /CoFe ₂ O ₄	-	-	سل ژل	۱۲۰	-
Vrushali B(2017)	TiO ₂	-	نانوذره	سل ژل	-	-
	CoFe ₂ O ₄	-		سل ژل	-	-
	TiO ₂ /CoFe ₂ O ₄	۲۳ تا ۵۰		ex-situ	۳۰۰	-
Preeti (2020)	TiO ₂ /CoFe ₂ O ₄	-	-	رسوب دهی	-	-
پژوهش حاضر	TiO ₂	۸۹/۸۷	نانوالیاف	الکتروریسی	۶۰	تغییر ولتاژ و فاصله الکتروریسی
	CoFe ₂ O ₄	۹۰/۴۱	نانوالیاف	الکتروریسی	۶۰	تغییر ولتاژ و فاصله الکتروریسی
	TiO ₂ /CoFe ₂ O ₄	۹۵/۶۸	نانوالیاف	الکتروریسی	۶۰	تغییر ولتاژ و فاصله الکتروریسی

TiO₂/CoFe₂O₄ در محلول رنگی نسبت به TiO₂ و CoFe₂O₄، بازده حذف رنگ بیشتر است. استفاده همزمان از دو ترکیب TiO₂ و CoFe₂O₄ و ایجاد TiO₂/CoFe₂O₄ سبب ایجاد حفره و الکترون بیشتری می‌شود که می‌تواند واکنش شیمیایی بیشتری با رنگ در محلول رنگی داشته باشد و به‌عنوان فتوکاتالیست مناسب برای حذف رنگ در پساب استفاده شود.

نتایج به‌دست‌آمده از پیشینه تحقیق و نتایج پژوهش حاضر در جدول ۶ گزارش شده است. Li و همکاران (۲۰۱۱) با استفاده از روش الکتروریسی نانوالیاف TiO₂/CoFe₂O₄ تهیه کردند. میانگین قطر نانوالیاف تهیه‌شده ۱۳۰ نانومتر بود و زمان فعالیت فتوکاتالیستی ۳۰۰ دقیقه گزارش شد. kai Wang و همکاران (۲۰۱۳) به روش سل-ژل TiO₂/CoFe₂O₄ تهیه کردند و زمان فعالیت فتوکاتالیستی ۱۲۰ دقیقه گزارش شد. Vrushali B و همکاران (۲۰۱۷) با استفاده از روش سل-ژل نانوذره TiO₂ و CoFe₂O₄ به‌دست آوردند و نانوذره TiO₂/CoFe₂O₄ با قطر ۲۳ تا ۵۰ نانومتر تهیه کردند که

فاکتورهای مقدار جاذب و غلظت پساب رنگی و مقدار pH جزو عامل‌های اصلی در فرایند رنگبری به‌وسیله فتوکاتالیست هستند. با افزایش نانوالیاف در محلول رنگی، حذف رنگ از محلول رنگی به‌دلیل گسترش سطح جاذب و الکترون-حفره افزایش می‌یابد و زیاد شدن غلظت محلول رنگی و مقدار ثابت جاذب به‌دلیل حفره کمتر سبب کاهش بازده درصد حذف رنگ از محلول رنگی می‌شود. (Habibi-Yangjeh *et al.*, 2018; Pirhashemi & Habibi-Yangjeh, 2018; Salari *et al.*, 2018) با افزایش pH و ثابت ماندن مقدار جاذب، حذف رنگ از محلول رنگی DR80 کاهش یافت. در نانوالیاف فتوکاتالیستی تهیه‌شده در محلول رنگی که بر سطح آنها گروه هیدروکسیل وجود دارد، بارهای سطحی از OH⁻ به O⁻ با افزایش pH متفاوت است. (D. Li & Xia, 2003; Yasini Ardakani *et al.*, 2019) نتایج نشان داد که در شرایط بهینه و یکسان با افزایش TiO₂/CoFe₂O₄ در محلول رنگی DR80 نسبت به TiO₂ و CoFe₂O₄، بازده حذف رنگ بیشتر می‌شود و با افزایش pH و شرایط یکسان

فتوکاتالیستی و رنگبری نانوالیاف تهیه شده در زمان ۶۰ دقیقه انجام گرفت که از تحقیقات دیگر کمتر است. قطر نانوالیاف تهیه شده نیز کمتر از ۱۰۰ نانومتر به دست آمد.

زمان فعالیت فتوکاتالیستی آن ۳۰۰ دقیقه گزارش شد. در پژوهش حاضر به منظور تهیه نانوالیاف TiO_2 ، CoFe_2O_4 و $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ شرایط بهینه الکترورسی بررسی شد. همچنین فعالیت

References

Almasian, A., Chizari Fard, G., Parvinzadeh Gashti, M., Mirjalili, M., Mokhtari Shourijeh, Z. 2016. Surface modification of electrospun PAN nanofibers by amine compounds for adsorption of anionic dyes. *Desalination and Water Treatment* 57(22), 10333-10348.

Ardakani, Y., Ramin Abghari, S., Mirjalili, M., 2019. $\text{TiO}_2@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ Nanofiber for the Photocatalytic Degradation of Direct Red 80. *Physical Chemistry Research* 7, 309-25.

Chamankar, N., Khajavi, Ramin., Yousefi, A.A., Rashidi, A., Golestanifard, A., 2019. Comparing the piezo, pyro and dielectric properties of PZT particles synthesized by sol-gel and electrospinning methods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30, 8721-35.

Chamankar, N., Khajavi, Ramin., Yousefi, A.A., Rashidi, Golestanifard, A., 2020a. An experimental model for predicting the piezo and dielectric constant of PVDF-PZT nanocomposite fibers with 0-3 and 1-3 connectivity. *Ceramics International* 46, 23567-81.

Chen, H.S., Su, C., Chen, J.L., Yang, T.Y., Hsu, N.M., Li, W.R. 2011. Preparation and characterization of pure rutile TiO_2 nanoparticles for photocatalytic study and thin films for dye-sensitized solar cells. *Journal of Nanomaterials* 2011.

Chizari Fard, G., Mirjalili, M., Almasian, A., Najafi, F., 2017. PAMAM grafted $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanofiber: Preparation and dye removal ability from binary system. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 80, 156-167.

Dan L., Xia, Y., 2003. Fabrication of titania nanofibers by electrospinning. *Nano Letters* 3, 555-60.

Elahifard, M. R., Rahimnejad, S., Pourbaba, R., Haghghi, S., Gholami, M.R. 2011. Photocatalytic mechanism of action of apatite-coated $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{TiO}_2$ on phenol and *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* bacteria under various conditions. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*

36(1), 38-52.

Elahifard, M., Padervand, M., Yasini, S., Fazeli, E., 2016. The effect of double impurity cluster of Ni and Co in TiO_2 bulk; a DFT study. *Journal of Electroceramics* 37(1), 79-84.

Elahifard, M.R., Ahmadvand, S., Mirzanejad, A., 2018. Effects of Ni-doping on the photo-catalytic activity of TiO_2 anatase and rutile: Simulation and experiment. *Materials Science in Semiconductor Processing* 84, 10-16.

Elahifard, M.R., Gholami, M.R., 2012. Acid blue 92 photocatalytic degradation in the presence of scavengers by two types photocatalyst. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 31(3), 371-378.

Elahifard, M.R., Meidanshahi, R.V. 2017. Photo-deposition of Ag metal particles on Ni-doped TiO_2 for photocatalytic application. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* 42(3), 244-250.

Elahifard, M.R., Rahimnejad, S., Haghghi, S., Gholami, M.R. 2007. Apatite-coated $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{TiO}_2$ visible-light photocatalyst for destruction of bacteria. *Journal of the American Chemical Society* 129(31), 9552-9553.

Esfandfard, S. M., Elahifard, M.R., Behjatmanesh-Ardakani, R., Kargar, H., 2018. DFT study on oxygen-vacancy stability in rutile/anatase TiO_2 : effect of cationic substitutions. *Physical Chemistry Research* 6(3), 547-563.

Fu, W., Yang, H., Li, M., Li, M., Yang, N., Zou, G., 2005. Anatase TiO_2 nanolayer coating on cobalt ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst. *Materials Letters* 59(27), 3530-3534.

Habibi-Yangjeh, A., Golzad-Nonakaran, B., 2018. Fabrication of Magnetically Recoverable Nanocomposites by Combination of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ with AgI and Ag_2CO_3 : Substantially Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light. *Physical Chemistry Research* 6(2), 415-431.

Hwangbo, Y., Yoo, J. H., Lee, Y.I. 2017. Electrospun CoFe_2O_4 nanofibers as high capacity

- anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 17(10), 7632-7635.
- Kimiagar, S., 2013. Hydrophilicity and antibacterial properties of Ag/TiO₂ nanoparticle. *Physical Chemistry Research* 1(2), 126-133.
- Li, C.J., Wang, J.N., Wang, B., Gong, J.R., Lin, Z., 2012. Direct formation of reusable TiO₂/CoFe₂O₄ heterogeneous photocatalytic fibers via two-spinneret electrospinning. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12(3), 2496-2502.
- Li, Q., Xia, Y., Yang, C., Lv, K., Lei, M., Li, M., 2018. Building a direct Z-scheme heterojunction photocatalyst by ZnIn₂S₄ nanosheets and TiO₂ hollowspheres for highly-efficient artificial photosynthesis. *Chemical Engineering Journal*, 349, 287-296.
- Li, Y., Feng, X., Lu, Z., Yin, H., Liu, F., Xiang, Q., 2018. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of C-dots modified g-C₃N₄/TiO₂ nanosheets composites. *Journal of Colloid and Interface Science* 513, 866-876.
- Liang, M., Borjigin, T., Zhang, Y., Liu, B., Liu, H., Guo, H., 2019. Controlled assemble of hollow heterostructured g-C₃N₄@ CeO₂ with rich oxygen vacancies for enhanced photocatalytic CO₂ reduction. *Applied Catalysis B: Environmental* 243, 566-575.
- Liu, S.Q., 2012. Magnetic semiconductor nano-photocatalysts for the degradation of organic pollutants. *Environmental Chemistry Letters* 10(3), 209-216.
- Lykhin, A.O., Ahmadvand, S., Varganov, S.A., 2018. Electronic transitions responsible for C₆₀+ diffuse interstellar bands. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10(1), 115-120.
- Ma, X., Xiang, Q., Liao, Y., Wen, T., Zhang, H., 2018. Visible-light-driven CdSe quantum dots/graphene/TiO₂ nanosheets composite with excellent photocatalytic activity for E. coli disinfection and organic pollutant degradation. *Applied Surface Science* 457, 846-855.
- Mishra, D., Senapati, K. K., Borgohain, C., Perumal, A., 2012. CoFe₂O₄- Fe₃O₄ Magnetic nanocomposites as photocatalyst for the degradation of methyl orange dye. *Journal of Nanotechnology* 2012.
- Moosavi, S. M., Molla-Abbasi, P., Haji-Aghajani, Z., 2016. Photo-catalyst CoFe₂O₄-TiO₂: application in photo-degradation of organic dyes and magnetic nanocomposite preparation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27(5), 4879-4886.
- Padervand, M., Salari, H., Ahmadvand, S., Gholami, M.R., 2012. Removal of an organic pollutant from waste water by photocatalytic behavior of AgX/TiO₂ loaded on mordenite nanocrystals. *Research on Chemical Intermediates* 38(8), 1975-1985.
- Pirhashemi, M., Habibi-Yangjeh, A., 2018. Facile fabrication of novel ZnO/CoMoO₄ nanocomposites: Highly efficient visible-light-responsive photocatalysts in degradations of different contaminants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 363, 31-43.
- Ricker, J.D., Mohammadrezaei, V., Crippen, T.J., Zell, A.M., Geary, L.M., 2018. Nitrous Oxide Promoted Pauson-Khand Cycloadditions. *Organometallics* 37(24), 4556-4559.
- Rohilla, S., 2020. Rietveld refinement and structural characterization of TiO₂/CoFe₂O₄ nanocomposites. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 872(1): 012171). IOP Publishing.
- Salari, H., Daliri, A., Gholami, M.R., 2018. Graphitic carbon nitride/reduced graphene oxide/silver oxide nanostructures with enhanced photocatalytic activity in visible light. *Physical Chemistry Research* 6(4), 729-740.
- Sathishkumar, P., Mangalaraja, R. V., Anandan, S., Ashokkumar, M., 2013. CoFe₂O₄/TiO₂ nanocatalysts for the photocatalytic degradation of Reactive Red 120 in aqueous solutions in the presence and absence of electron acceptors. *Chemical Engineering Journal* 220, 302-310.
- Tekmen, C., Suslu, A., Cocen, U., 2008. Titania nanofibers prepared by electrospinning. *Materials Letters* 62(29), 4470-4472.
- Xia, Y., Li, Q., Lv, K., Li, M., 2017. Heterojunction construction between TiO₂ hollowsphere and ZnIn₂S₄ flower for photocatalysis application. *Applied Surface Science* 398, 81-88.