

## Synthesis of TiO<sub>2</sub> Composite Nanofibers Doped with Copper Oxide Nanoparticles through Electrospinning and Their Application in Photocatalytic Degradation of Pharmaceutical Wastewaters

Ayub Moradi, Farhad Rahmani\*, and Mehrdad Khamforoush\*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan,  
Postal Code 66177, Sanandaj, Iran

Received: 8 May 2020, accepted: 18 December 2020

### ABSTRACT

**Hypothesis:** The photocatalysis process can be an appropriate alternative for traditional methods of pharmaceutical wastewater treatment because of its complete mineralization of pollutants and an environmentally friendly method. In challenging the drawbacks of photocatalytic TiO<sub>2</sub>-based nanoparticles such as aggregation and separation, photocatalytic TiO<sub>2</sub>-CuO nanofibers were produced through electrospinning technique and their photocatalytic capability was evaluated.

**Methods:** A TiO<sub>2</sub>-CuO nanostructured composite was synthesized by loading CuO nanoparticles on the electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers through solid state dispersion method and characterized by X-ray diffractometry (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), BET (Brunauer-Emmett-Teller), differential reflectance spectroscopy (DRS) and photoluminescence (PL) analysis. By studying and exploring the photocatalysis of TiO<sub>2</sub>-CuO composite nanofibers in pharmaceutical wastewaters treatment, the synthesized sample was tested in the photodegradation of tetracycline as the most widely used antibiotics.

**Findings:** The XRD, FE-SEM and EDX results confirmed the synthesis of composite nanofibers. The XRD pattern showed the crystal structure of TiO<sub>2</sub> was mainly in the form of anatase. FE-SEM images demonstrated the relatively uniform dispersion of CuO nanoparticles in nanofibers. The results of optical spectroscopy analysis revealed a lower band gap of the synthesized nanofibers compared to TiO<sub>2</sub>-free nanofibers and nanoparticles; and relatively low electron-hole recombination which are the main characteristics of an effective photocatalyst. The BET analysis depicted a specific surface area of 8.5 m<sup>2</sup>/g and a mesoporous structure of the synthesized product. Finally, the photocatalytic activity of composite nanofibers was investigated in the photodegradation of tetracycline at various pH levels of wastewater. The TiO<sub>2</sub>-CuO composite nanofibers exhibited tetracycline degradation efficiency of 71% at neutral pH which is in accordance with the obtained data on sample characterization. These observations and findings together with the comparison of the photocatalytic performance of the synthesized sample compared with literature review verify the photocatalytic characteristics and the capability of TiO<sub>2</sub>-CuO composite nanofiber in pharmaceutical wastewaters treatment.

#### Keywords:

TiO<sub>2</sub> nanofibers,  
copper oxide nanoparticles,  
electrospinning method,  
photocatalytic treatment,  
tetracycline

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.khamforoush@uok.ac.ir,

f.rahmanichiyane@uok.ac.ir

#### Please cite this article using:

Moradi A., Rahamni F., and Khamforoush M., Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanofibers Doped with Copper Oxide Nanoparticles through Electrospinning and Their Application in Photocatalytic Degradation of Pharmaceutical Wastewater, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 465-478, 2021.

# سنتز نانوالیاف کامپوزیتی بر پایه تیتانیم دی اکسید دوپه شده با نانوذرات مس اکسید با الکتروریسی و کاربرد آن‌ها در تخریب نورکاتالیزی پساب‌های دارویی

ایوب مرادی، فرهاد رحمانی\*، مهرداد خامفروش\*

سنندج، دانشگاه کردستان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کدپستی ۶۶۱۷۷

دریافت: ۱۳۹۹/۲/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۹/۹/۲۸

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۶،

صفحه ۴۶۵-۴۶۸، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1775

## چکیده

**فرضیه:** فرایند نورکاتالیزی به دلیل کانی‌زایی (معدنی‌شدن) کامل آلاینده‌ها و سازگاری با محیط زیست می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های متداول تصفیه پساب دارویی باشد. در این پژوهش، با توجه به ضعف‌های به‌کارگیری نانوذرات نورکاتالیزگر بر پایه  $\text{TiO}_2$  همچون انبوهش و مشکل جداسازی، نانوالیاف  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  نورکاتالیزی با روش الکتروریسی سنتز و قابلیت نورکاتالیزی آن‌ها ارزیابی شد.

**روش‌ها:** کامپوزیت نانوساختار  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  با بارگذاری نانوذرات  $\text{CuO}$  به روش پراکنش حالت جامد روی نانوالیاف بر پایه  $\text{TiO}_2$  الکتروریسی شده سنتز و با آزمون‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترون پویشی نشر میدانی (FE-SEM)، طیف‌نمایی‌های پراکنده‌کننده انرژی پرتو X (EDX)، بازتاب نفوذی (DRS)، BET و فوتولومینسانس (PL) شناسایی شد. با هدف ارزیابی قابلیت نورکاتالیزی نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  در تصفیه پساب‌های دارویی، نمونه سنتزی برای نورتخریب تتراسایکلین به‌عنوان پرمصرف‌ترین آنتی‌بیوتیک به‌کار گرفته شد.

**یافته‌ها:** نتایج آزمون‌های XRD، FE-SEM و EDX سنتز نانوالیاف کامپوزیتی را تأیید کرد. الگوی XRD نشان داد، ساختار بلوری  $\text{TiO}_2$  تشکیل شده به‌طور عمده به‌شکل آاناتاز است. عکس‌های FE-SEM پراکنش یکنواخت نانوذرات  $\text{CuO}$  را در نانوالیاف نشان داد. نتایج آزمون‌های میکروسکوپی نوری نشانگر شکاف نوار کمتر نمونه سنتزی در مقایسه با نانوذرات و نانوالیاف بدون  $\text{TiO}_2$  و مقدار نسبتاً کم بازترکیب الکترون-حفره بود که هر دو از مشخصه‌های اصلی نورکاتالیزگر پربازده هستند. آزمون BET سطح ویژه  $8/5 \text{ m}^2/\text{g}$  و ساختار مزومخلخل نمونه سنتزی را نشان داد. در نهایت، فعالیت نورکاتالیزی نانوالیاف کامپوزیتی در نورتخریب تتراسایکلین در پساب با pHهای متفاوت بررسی شد. نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  بازده تخریب ۷۱٪ را در نورتخریب تتراسایکلین در pH خنثی نشان داد که مطابق با نتایج مشخصه نمونه سنتزی است. این مشاهدات و یافته‌ها همراه با عملکرد نورکاتالیزی نمونه سنتزی در مقایسه با پیشینه پژوهش، خواص و قابلیت نورکاتالیزگری نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  را در تصفیه پساب دارویی تأیید کرد.

## واژه‌های کلیدی

نانوالیاف  $\text{TiO}_2$ ،  
نانوذرات مس اکسید،  
روش الکتروریسی،  
تصفیه نورکاتالیزی،  
تتراسایکلین

\* مسئولان مکاتبات، پیام‌نگار:

m.khamforoush@uok.ac.ir

f.rahmanichiyane@uok.ac.ir

## مقدمه

آلاینده‌های پایدار آلی مواد شیمیایی سمی هستند که در زنجیره غذایی انباشته شده و بر سلامت انسان و نیز محیط زیست اثر می‌گذارند که از جمله این موارد می‌توان به آفت‌کش‌ها، حلال‌ها، مواد شیمیایی صنعتی و داروها اشاره کرد [۱،۲]. از میان آلاینده‌های پایدار آلی، آلاینده‌های دارویی با داشتن مواد سمی و خطرناک و آثار زیان‌بار فراوانی که بر سلامتی انسان‌ها و موجودات زنده می‌گذارند، نسبت به سایر آلاینده‌ها اهمیت بیشتری دارند. بیشترین مقدار ورود این آلاینده‌ها از راه فاضلاب‌هاست، زیرا بیشتر داروها پس از مصرف به‌طور کامل در بدن تجزیه نشده و به‌عنوان ترکیب غیرمتابولیسمی با مدفوع و ادرار از بدن خارج می‌شوند [۳،۴].

از میان داروها، آنتی‌بیوتیک‌ها بیشترین مقدار مصرف را دارند که در این میان، تتراسایکلین‌ها با توجه به اینکه در مقابله با بسیاری از میکروارگانیسم‌ها مؤثرند، بی‌رویه استفاده می‌شوند و رتبه اول مصرف جهانی را در میان آنتی‌بیوتیک‌های مختلف دارند [۵،۶]. تتراسایکلین در برابر سامانه تصفیه متعارف بیمارستانی مقاوم است و این سامانه قابلیت جلوگیری از ورود آن را به محیط زیست ندارد. وجود آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست حتی در غلظت‌های خیلی کم موجب توسعه عوامل بیماری‌زای مقاوم به آنتی‌بیوتیک می‌شود که به‌طور فزاینده‌ای عملکرد بوم‌سازگان (ecosystem) و سلامت انسان را تهدید می‌کنند [۷]. روش‌های متفاوتی برای حذف پساب‌های دارویی وجود دارند که به سه دسته فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و زیستی دسته‌بندی می‌شوند [۸-۱۰]. فرایندهای اکسایش پیشرفته که جزو فرایندهای شیمیایی هستند، با توجه به کارآمدی زیادی که در حذف ترکیبات مقاوم زیستی دارند، روش مناسبی برای حذف پساب‌های صنعتی دارای آلاینده‌های آلی تجزیه‌ناپذیر به‌شمار می‌آیند. این فرایند شامل تولید و به‌کارگیری رادیکال آزاد هیدروکسیل ( $\text{OH}^\cdot$ ) به‌عنوان اکسنده قوی است که با ترکیبات محلول واکنش داده و موجب شروع مجموعه‌ای از واکنش‌های اکسایشی می‌شود تا ترکیبات مدنظر به‌طور کامل تجزیه شوند [۱۱،۱۲]. در این فرایندها، آلاینده‌های آلی به‌طور کامل تجزیه یا به‌عبارت بهتر، معدنی شده (کانی‌زایی) و بدین ترتیب به  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  تبدیل می‌شوند [۱۳]. از مهم‌ترین فرایندهای اکسایش پیشرفته می‌توان به فرایند نورکاتالیزی اشاره کرد [۱۱]. فرایندهای نورکاتالیزی مزایای فراوانی مانند سازگاری با محیط زیست، قابلیت انجام در دمای محیط و بازده زیاد برای معدنی‌سازی آلاینده‌های آلی نظیر پساب‌های دارویی دارند [۱۲]. در دهه گذشته، مطالعات شایان توجهی درباره فرایندهای نورکاتالیزی برای حذف آلاینده‌های دارویی مانند تتراسایکلین انجام شده است [۱۳].

در فرایندهای نورکاتالیزی از ترکیبات اکسیدی مانند  $\text{WO}_3$ ، یا ترکیبی آن‌ها استفاده می‌شود [۱۴،۱۵]. از میان نیمه‌رساناهای مختلف، تیتانیم دی‌اکسید ( $\text{TiO}_2$ ) به‌دلیل فعالیت نورکاتالیزی مناسب، پایداری شیمیایی زیاد، مقاومت در برابر خوردگی نوری، عمر طولانی جفت‌های الکترون-حفره، سازگاری با محیط زیست، دسترس‌پذیری و ارزانی گزینه مناسبی برای تخریب نورکاتالیزی تصفیه پساب به‌نظر می‌رسد. با وجود این، استفاده از  $\text{TiO}_2$  به‌عنوان نورکاتالیزگر در فرایندهای تصفیه، با چالش‌هایی چون بازترکیب سریع جفت‌های الکترون-حفره، مساحت سطح کم نورکاتالیزگر و جداسازی دشوار ذرات ریز  $\text{TiO}_2$  روبه‌روست که کاربرد آن را برای تصفیه پساب در مقیاس بزرگ، محدود می‌کند [۱۶،۱۷]. از راهکارهای مؤثر برای غلبه بر مشکلات نام‌برده، به‌کارگیری نانوالیاف تیتانیم دی‌اکسید و نیز بارگذاری اکسیدهای فلزی چون مس و آهن اکسید روی آن است. در سال‌های اخیر، مس اکسید به‌عنوان تقویت‌کننده نیمه‌رساناها به‌دلایلی چون هزینه تولید کم، پایداری شیمیایی، سازگاری با محیط زیست، دسترس‌پذیری و نیز خواص ساختاری و نوری مناسب بسیار جلب توجه کرده است. این نیمه‌رسانا به‌دلیل شکاف انرژی کم ( $1.7 \text{ eV}$ )، قابلیت جذب کامل نور مرئی را دارد. اما به‌دلیل بازترکیب سریع الکترون-حفره کارایی نورکاتالیزی آن کم است. با وجود این، مس اکسید در ترکیب با نیمه‌رساناهایی با شکاف انرژی بیشتر امکان فعالیت در نور مرئی را میسر می‌کند و موجب افزایش فعالیت نورکاتالیزی می‌شود [۱۸]. به‌طور کلی، استفاده از نانوالیاف کامپوزیتی نیمه‌رسانای  $\text{TiO}_2$  در واکنش‌های نورکاتالیزی، مزیت‌های متعددی دارد که از آن جمله می‌توان به کاهش بازترکیب الکترون-حفره به‌عنوان عامل محدودکننده در فرایندهای نورکاتالیزی، امکان فعالیت در نور مرئی، بهبود جدایش حامل‌های بار، قابلیت بازمصرف بهتر، افزایش مساحت سطح و نیز افزایش موقعیت‌های فعال برای واکنش‌های نورکاتالیزی اشاره کرد.

از مهم‌ترین روش‌های تولید نانوالیاف می‌توان به روش الکتروریسی اشاره کرد. الکتروریسی روشی ساده و صنعتی، سازگار با محیط زیست، کم‌هزینه و کاربردی برای تولید نانوالیاف‌های تک‌بعدی در سامانه‌های مختلف مواد با شکل ظاهری کنترل‌پذیر است [۱۹]. با به‌کارگیری روش الکتروریسی برای تولید نانوالیاف کامپوزیتی و کلسینه‌کردن (تکلیس) ماده تولیدی می‌توان نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  را برای کاربردهای متنوع استفاده کرد. از برتری‌های این روش در ساخت نورکاتالیزگرهای کامپوزیتی می‌توان به تماس مناسب میان نانومواد به‌کارگرفته شده، جلوگیری از خوردگی، افزایش طول عمر بارهای ایجادشده

## تجربی

### مواد

از پلی (وینیل‌پیرولیدون) (PVP) با وزن مولکولی ۴۶۰۰۰۰ محصول Sumchon کره برای تولید نانوالیاف استفاده شد. برای آماده‌سازی محلول پیش‌ساز نانوالیاف  $\text{TiO}_2$ ، از حلال‌های اتانول و استیک اسید ۹۹/۹٪ محصول Merck و تیتانیم ایزوپروپوکسید ۹۹٪ محصول Sumchon کره استفاده شد. مس (II) استات تک‌آبه ۹۹/۹٪ محصول Merck به‌عنوان پیش‌ماده مس اکسید به‌کار گرفته شد. همچنین، از قرص‌های تتراسایکلین محصول داروسازی حکیم و آب دوبار تقطیر شده برای آماده‌سازی محلول آلاینده استفاده شد.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

#### تهیه نانوالیاف نور کاتالیزی

برای تهیه نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2$ -CuO، از روش پراکنش حالت جامد برای نشانیدن نانوذرات مس اکسید روی نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  استفاده شد. بدین منظور، ابتدا نانوذرات مس اکسید (CuO) با روش گرمایشیمیایی و نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  با روش الکتروریسی به‌طور جداگانه و با شرایط پس‌عمل‌آوری معین تهیه شدند. سپس، مقدارهای مدنظر آن‌ها درون حجم مشخصی از آب دوبار تقطیر شده ریخته شد و به‌مدت ۱ h در دمای محیط با هم مخلوط شدند. تعلیق حاصل در دمای  $80^\circ\text{C}$  روی همزن مغناطیسی همزده شد تا اینکه تقریباً تمام آب موجود تبخیر شود. نمونه به‌دست‌آمده از این روش، در دمای  $110^\circ\text{C}$  به‌مدت ۱۲ h خشک و سپس در دمای  $500^\circ\text{C}$  به‌مدت ۱ h تکلیس (calcination) شد.

#### سنتز نانوذرات مس اکسید با روش گرمایشیمیایی

برای سنتز گرمایشیمیایی نانوذرات مس اکسید، محلول مس (II) استات تک‌آبه با غلظت و حجم مشخص در آب در دمای  $80^\circ\text{C}$  تا زمان تشکیل رسوب سبزرنگ و تبخیر کامل آب روی همزن مغناطیسی همزده شد. رسوب حاصل پس از خشک‌شدن درون گرم‌خانه، به‌مدت ۲ h در کوره با دمای  $350^\circ\text{C}$  تکلیس شد.

#### تولید نانوالیاف $\text{TiO}_2$ با روش الکتروریسی

برای تولید نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  با روش الکتروریسی، ابتدا محلول پیش‌ساز  $\text{TiO}_2$  آماده شد. بدین منظور، مقدارهای مشخص از اتانول و استیک اسید (با نسبت ۲:۱) با هم مخلوط شدند. پس از همگن‌شدن کامل محلول، پودر پلیمری PVP به‌آرامی و کم‌کم به محلول افزوده شد. هدف از اضافه‌کردن PVP ایجاد تخلخل و استفاده از آن به‌عنوان

با نور و ساختار تک‌بعدی برای انتقال بار مناسب‌تر اشاره کرد [۲۰]. با وجود این، در زمینه تصفیه آب کارهای پژوهشی کمی انجام شده است که در ادامه پژوهش‌های مرتبط بررسی می‌شوند.

Jinhui و همکاران [۲۱] نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgFe}_2\text{O}_4$  را با روش الکتروریسی تهیه و برای تخریب نورکاتالیزی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین به‌کار گرفتند. در نهایت، با انجام آزمایش‌های تخریب نورکاتالیزی در زیر نور مرئی با شرایط آزمایشی غلظت  $10 \text{ mg/L}$  تتراسایکلین و مقدار  $0.1 \text{ g}$  کاتالیزگر توانستند مقدار  $48\%$  از آلاینده را به‌مدت ۲ h تابش‌دهی، زیر نور مرئی حذف کنند. پژوهشگران عملکرد عالی در زیر نور مرئی را به ساختار نانوالیاف  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgFe}_2\text{O}_4$  نسبت دادند که به‌طور شایان توجه از بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌های تولیدشده با نور جلوگیری می‌کرد. Li و همکاران [۲۲] نیز با روش الکتروریسی نانوالیاف  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ta}_3\text{N}_5$  را تهیه کردند. فعالیت نورکاتالیزی نانوالیاف تهیه‌شده با تجزیه رنگ رودامین B (rhodamine B) و تخریب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین زیر نور مرئی بررسی شد که در زمان  $60 \text{ min}$  تابش نور مرئی به‌ترتیب بازده عالی  $99/5\%$  و  $69/2\%$  حاصل شد. Shijie و همکاران [۲۳] نیز نانوصفحه‌های  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  را روی نانوالیاف  $\text{NiTiO}_3$  الکتروریسی شده بارگذاری کردند. فعالیت نورکاتالیزی نانوالیاف کامپوزیتی تهیه‌شده با آزمایش حذف تتراسایکلین هیدروکلرید و رنگ‌های متنوع با غلظت  $15 \text{ mg/L}$  بررسی شد. نورکاتالیزگر سنتزی بازده حذف عالی  $89/5\%$  (مدت  $90 \text{ min}$  زیر نور مرئی لامپ  $400 \text{ W}$  زنون) و پایداری خوب را برای تخریب تتراسایکلین هیدروکلرید نشان داد.

بررسی پژوهش‌های گذشته نشان می‌دهد، تاکنون قابلیت و خواص نورکاتالیزی کامپوزیت نانو ساختار  $\text{TiO}_2$ -CuO سنتزی به‌صورت نانوالیاف تیتانی بارگذاری‌شده با نانوذرات مس اکسید به‌ویژه در فرایند تصفیه پساب دارویی تتراسایکلین ارزیابی نشده است. از این‌رو، در پژوهش حاضر، با توجه به مشکلات سنتز مواد به‌شکل نانوذره از جمله انبوهش و مشکل جداسازی آن‌ها، نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2$ -CuO با بارگذاری  $5\%$  وزنی نانوذرات مس اکسید به روش پراکنش حالت جامد روی نانوالیاف تیتانی تولیدی با روش الکتروریسی تهیه شد. خواص فیزیکی-شیمیایی نانوالیاف تولیدی با آزمون‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترون پویشی نشر میدانی (FE-SEM)، طیف‌نمایی‌های پراکنده‌کننده انرژی پرتو X (EDX)، BET (Brunauer-Emmett-Teller)، بازتاب نفوذی (DRS) و فوتولومینسانس (PL) تعیین شد. در نهایت، قابلیت نورکاتالیزی نانوالیاف کامپوزیتی در تصفیه نورکاتالیزی پساب دارویی دارای آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین ارزیابی شد.

بود. لامپ جیوه‌ای W ۳۰۰ با فشار متوسط ساخت شرکت ایرانی نور، به‌عنوان منبع نور UV با محدوده طول موج ۲۰۰-۳۸۰ nm و نیز همزن مغناطیسی برای همزدن مخلوط واکنش به‌کار گرفته شد. برای جلوگیری از اتلاف نور، نورراکتور داخل جعبه چوبی مجهز به فن تهویه هوا قرار گرفت که سطح داخلی آن با فویل آلومینیمی پوشانده شده بود. لامپ استفاده‌شده در مرکز وجه بالایی جعبه نصب و اطراف لامپ سیلندر استوانه‌ای برای متمرکز کردن نور لامپ روی راکتور نصب شد. برای انجام آزمایش‌ها، مقدار ۱۰۰ mL از محلول آلایند تتراسایکلین با غلظت ۷۰ ppm درون نورراکتور ریخته شد و مقدار ۰/۱ g نورکاتالیزگر به محلول آلایند افزوده شد و برای تنظیم pH آن از محلول‌های یک مولار HCl و NaOH استفاده شد. پیش از شروع فرایند، محلول به‌مدت ۲ h در تاریکی قرار گرفت تا تعادل جذب-وا جذب انجام شود. پس از اتمام زمان تاریکی، تخریب نورکاتالیزی به‌مدت ۱ h زیر نور UV انجام شد. در پایان فرایند، مقداری از آلایند برای اندازه‌گیری غلظت نهایی تتراسایکلین برداشته شد. اما، پیش از اندازه‌گیری غلظت آن، نانوذرات معلق از محلول نمونه با روش مرکزگریزی و سپس با عبور محلول از کاغذ صافی جدا شدند.

برای اندازه‌گیری غلظت آلایند در نمونه‌های مدنظر از طیف‌نورسنج T80+ ساخت شرکت PG استفاده شد. بدین منظور، طول موج دستگاه روی ۳۵۷ nm تنظیم و مقدار جذب نمونه‌ها در این طول موج خوانده شد. این طول موج به‌عنوان طول موج بیشینه از مقالات مختلفی استخراج شده است که در زمینه حذف تتراسایکلین کار کرده‌اند [۲۱، ۲۶]. غلظت نمونه‌های مدنظر با استفاده از شدت‌های جذب خوانده‌شده و بر اساس منحنی کالیبره‌کردن دستگاه به‌دست آمد که به‌صورت شدت جذب برحسب غلظت است. برای محاسبه بازده نورکاتالیزگرها در تجزیه تتراسایکلین از معادله (۱) استفاده شد:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله،  $C_0$  و  $C$  به‌ترتیب غلظت اولیه و نهایی آلایند پس از تخریب نورکاتالیزی است. برای اطمینان از درستی نتایج راکتوری و تکرارپذیری آن‌ها، تمام آزمایش‌ها حداقل با دو مرتبه تکرار انجام شدند.

## نتایج و بحث

### طیف‌نمایی پراش پرتو X (XRD)

شکل ۱ الگوی پراش پرتو X نانوالیاف نورکاتالیزی  $TiO_2-CuO$

قالب تیتانیم ایزوپروپوکسید است. محلول آماده‌شده به‌مدت ۸ h روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا کاملاً همگن شود. پس از الکترورسی، نانوالیاف تشکیل‌شده روی جمع‌کننده جمع‌آوری و به‌مدت ۳ h در دمای معمولی قرار گرفتند تا حلال‌ها به‌طور کامل تبخیر شده و آبکافت تیتانیم ایزوپروپوکسید نیز کامل شود. در مرحله آخر، نانوالیاف الکترورسی‌شده  $TiO_2/PVP$  با قیچی به تکه‌های کوچک تبدیل و به‌مدت ۵ h در دمای  $500^\circ C$  درون کوره قرار داده شدند.

### تعیین خواص نانوالیاف نورکاتالیزی

برای بررسی و تعیین مشخصات نانوکاتالیزگر سنتزی از آزمون‌های XRD، FE-SEM، EDX، BET، DRS و PL استفاده شد. برای بررسی بلورهای تشکیل‌شده و نیز فاز بلوری نمونه‌ها با آزمون XRD، پراش‌سنج پرتو X'PertPro X ساخت شرکت Panalytical هلند با پرتو تک‌فام  $CuK\alpha$  در محدوده  $2\theta$  بین  $10^\circ$  تا  $80^\circ$  و سرعت پویش  $0/02^\circ/s$  به‌کار گرفته شد. از میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی MIRA3 FEG-SEM ساخت Tescan جمهوری چک برای بررسی شکل ظاهری نمونه استفاده شد. همچنین، از دستگاه VEGA II Detector ساخت Tescan جمهوری چک برای انجام آزمون EDX استفاده شد تا ترکیب سطحی نانوکاتالیزگر سنتزی مشخص شود. سطح ویژه، قطر خلل و فرج و حجم حفره‌های نمونه سنتزی با آزمون BET تعیین شد. سطح ویژه نمونه با دستگاه BELSORP-mini II ساخت شرکت MicrotracBEL ژاپن اندازه‌گیری شد.

برای انجام آزمون، نمونه‌ها به‌مدت ۴ h در دمای  $200^\circ C$  خالصاً گاززدایی شدند. طیف‌نمایی بازتاب نفوذی (DRS) به‌منظور مشخص کردن خواص نوری نورکاتالیزگرها با طیف‌نورسنج مدل Shimadzu (UV-1800) ساخت ژاپن در محدوده طول موج ۲۰۰-۸۰۰ nm انجام شد. شکاف انرژی (Eg) نیز بر اساس مقدار بازتاب‌های منتشرشده و با استفاده از تابع Kubelka-Munk و نمودار تاوک (Tauc plot) محاسبه شد [۲۴، ۲۵]. در نهایت، برای بررسی مقدار بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌های تولیدشده با نور، آزمون فوتولومینسانس (PL) انجام شد. در این آزمون، طیف نورکاتالیزگرها با طیف‌نورسنج فلورئوسانس مدل LS 45 مجهز به لامپ زنون در طول موج برانگیختگی ۳۱۰ nm برداشت شد.

### ارزیابی عملکرد نانوالیاف نورکاتالیزی

برای انجام آزمایش‌های تخریب نورکاتالیزی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از راکتور شیشه‌ای با حجم ۵۰۰ mL استفاده شد که داخل حمام آب یخ برای جلوگیری از تبخیر محلول و افزایش دما قرار گرفته

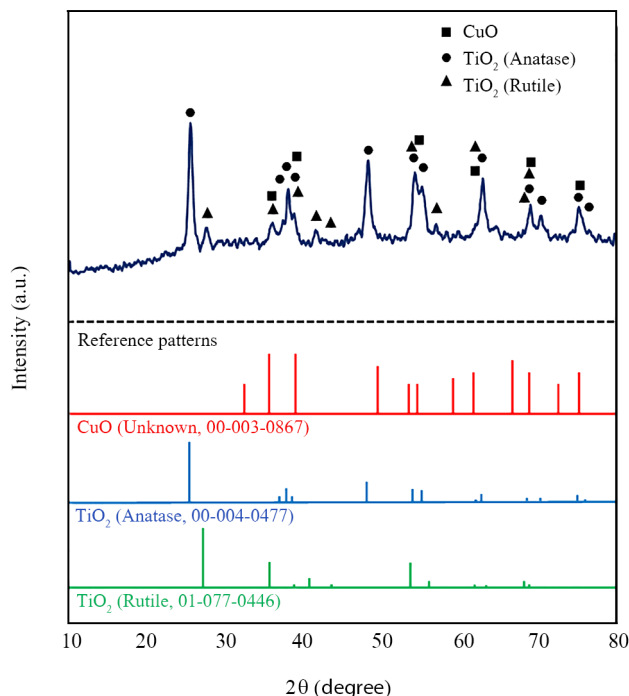


مطابقت و هم‌خوانی دارند. با وجود این، به دلیل هم‌پوشانی پیک‌های شاخص فازهای بلوری مس اکسید و  $\text{TiO}_2$  و شدت کم این پیک‌ها نمی‌توان با اطمینان پیک‌های شناسایی شده را به فاز بلوری مس اکسید نسبت داد. اما به دلیل مقدار بارگذاری کم و نیز احتمالاً پراکنش زیاد نانوذرات مس اکسید در نتیجه به‌کارگیری نانوالیاف الکتروریسی شده احتمال تشخیص‌ندادن این پیک‌ها پیش‌بینی‌پذیر بود. بنابراین، شناسایی فاز بلوری مس اکسید بر اساس آزمون XRD ممکن نیست که این محدودیت در ادامه با بررسی آزمون‌های FE-SEM و EDX برطرف می‌شود.

عکس‌های FE-SEM نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  با بزرگ‌نمایی‌های مختلف در شکل ۲ و دیاگرام توزیع قطر نانوالیاف سنتزی و نانوذرات  $\text{CuO}$  بارگذاری‌شده روی آن در شکل ۳ آمده است. عکس‌های مربوط به شکل ظاهری سطح نمونه سنتزی نشان می‌دهد، ساختار کلی کامپوزیت سنتزی به‌صورت نانوالیاف است. وجود ذرات ریز در مقیاس نانو روی نانوالیاف‌ها کاملاً نمایان بوده و نشانگر بارگذاری موفقیت‌آمیز نانوذرات  $\text{CuO}$  روی نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  است که به‌طور مناسبی روی نانوالیاف پراکنده شدند. توزیع نسبتاً همگن نانوذرات  $\text{CuO}$  روی نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  در نمونه سنتزی مؤید نتایج حاصل از آزمون XRD است. افزون بر این، انبوهش ذرات و تشکیل کلوخه‌ها روی سطح نانوالیاف دیده نمی‌شود و شکل‌شناسی نسبتاً یکنواختی از نانوذرات سطحی دیده می‌شود. این می‌تواند به دلیل همگنی محلول پیش‌ساز و قابلیت پراکنش زیاد نانوالیاف الکتروریسی شده باشد. پراکنش همگن نانوذرات مس اکسید روی نانوالیاف تیتانی موجب برهم‌کنش قوی میان نانوذرات سطحی و نانوالیاف شده و از بازترکیب الکترون-حفره می‌کاهد که باعث کاهش کارایی نورکاتالیزی می‌شود. بنابراین، می‌توان فعالیت نورکاتالیزی زیاد را از نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  تقویت‌شده با مس اکسید انتظار داشت.

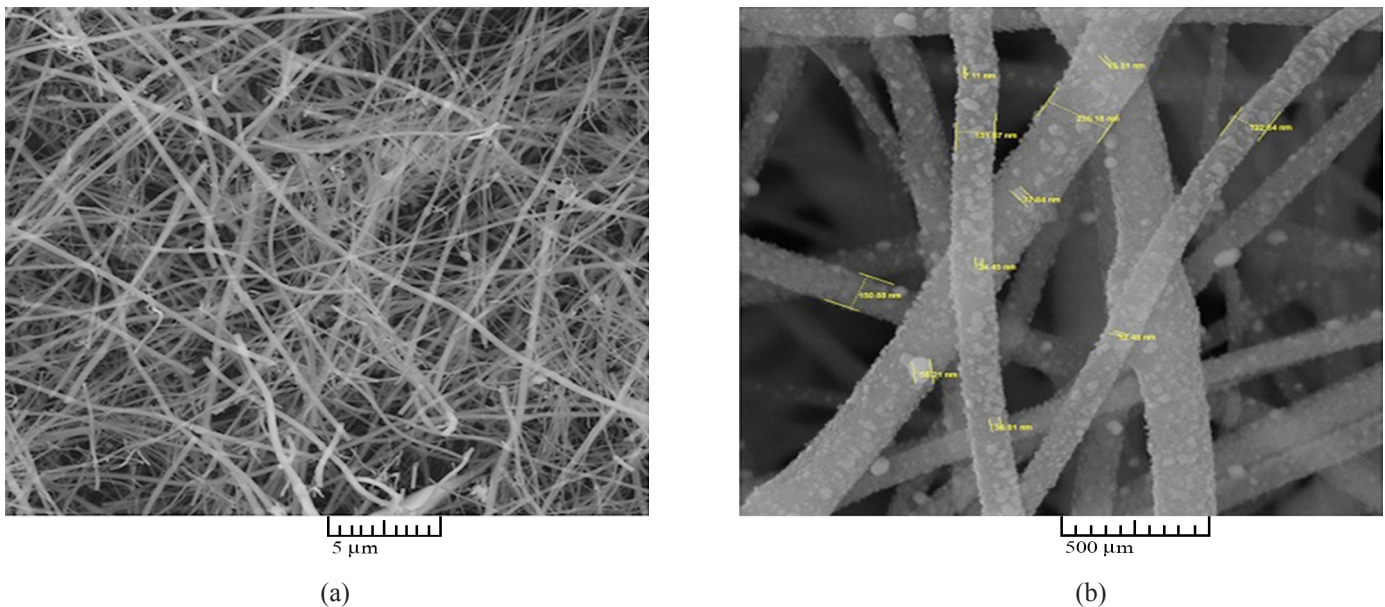
با توجه به نمودار توزیع قطر نانوالیاف در شکل ۳، نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  به‌طور عمده قطره‌هایی در محدوده کمتر از ۱۰۰ nm دارند و میانگین قطر آن‌ها برابر با ۱۴۱ nm است. این نتیجه نشانگر سنتز عالی و موفقیت‌آمیز نمونه مدنظر به‌صورت نانوالیاف است. با توجه به نمودار پراکنش اندازه نانوذرات، میانگین اندازه نانوذرات بارگذاری‌شده برابر با ۳۳ nm بود. همچنین، اندازه تمام ذرات سطحی بارگذاری‌شده کمتر از ۹۰ nm و به‌طور عمده در بازه ۶۰-۱۰۰ nm بوده که حاکی از سنتز ذرات  $\text{CuO}$  در مقیاس نانو با پراکنش اندازه ذرات نسبتاً یکنواخت است. کاهش اندازه نانوذرات تعداد زیادی موقعیت‌های واکنش‌پذیرتر با پراکنش بهتر و برهم‌کنش قوی‌تر را با نانوالیاف ایجاد می‌کند که عامل اصلی در دست‌یابی به

را نشان می‌دهد. نگاه اجمالی به الگوی XRD نمونه سنتزی نشان می‌دهد، فازهای بلوری آناتاز و روتیل مربوط به  $\text{TiO}_2$  در ساختار بلوری نانوکامپوزیت سنتزی وجود دارند. پیک‌های شاخص ظاهرشده در زاویه‌های  $2\theta$  برابر  $25/6^\circ$ ،  $38/12^\circ$ ،  $48/4^\circ$ ،  $54/37^\circ$ ،  $63/06^\circ$ ،  $69/13^\circ$  و  $75/47^\circ$  به‌ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۰۴)، (۱۱۶) و (۲۱۵) فاز آناتاز  $\text{TiO}_2$  بوده و با الگوی استاندارد آناتاز (JCPDS No. 00-004-0477) هم‌خوانی دارند. حالت تیزی و کشیده پیک‌های ظاهرشده حاکی از بلورینگی زیاد فاز بلوری آناتاز است. پیک‌های شناسایی‌شده در زاویه‌های  $2\theta$  برابر  $27/6^\circ$  و  $36/01^\circ$  که به نسبت شدت کمتری دارند، مؤید وجود فاز روتیل  $\text{TiO}_2$  (JCPDS No. 01-077-0446) هستند. با توجه به این مشاهدات می‌توان گفت، بلورینگی نسبی فاز بلوری آناتاز که کارایی نورکاتالیزی به‌مراتب بهتری دارد، در مقایسه با فاز روتیل بیشتر است که نشانگر تشکیل مقدار بیشتر این فاز است. با دقت بیشتر روی نمودار مشخص شد، پیک‌های موجود در زاویه‌های  $2\theta$  برابر  $32/7^\circ$ ،  $35/8^\circ$ ،  $39^\circ$ ،  $49/2^\circ$ ،  $62/1^\circ$  و  $75/6^\circ$  می‌توانند مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۰۱)، (۱۱۱)، (۱۱۱)، (۲۰۲)، (۱۱۳) و (۱۱۳) مس اکسید باشند که با الگوی استاندارد  $\text{CuO}$  (JCPDS No. 00-003-0867)



شکل ۱- الگوی XRD نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  سنتز شده با روش پراکنش حالت جامد.

Fig. 1. XRD pattern of  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  composite nanofibers synthesized by solid state dispersion method.



شکل ۲- عکس‌های FE-SEM نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  سنتز شده با روش پراکنش حالت جامد با بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (a)  $1/2 \text{ kx}$  و (b)  $126 \text{ kx}$ .

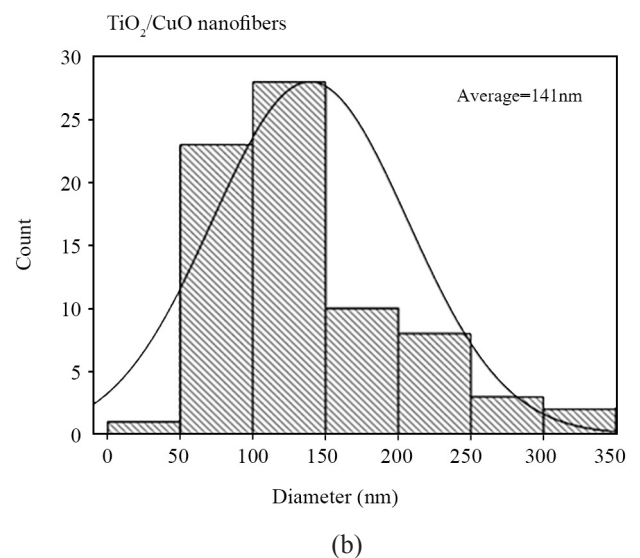
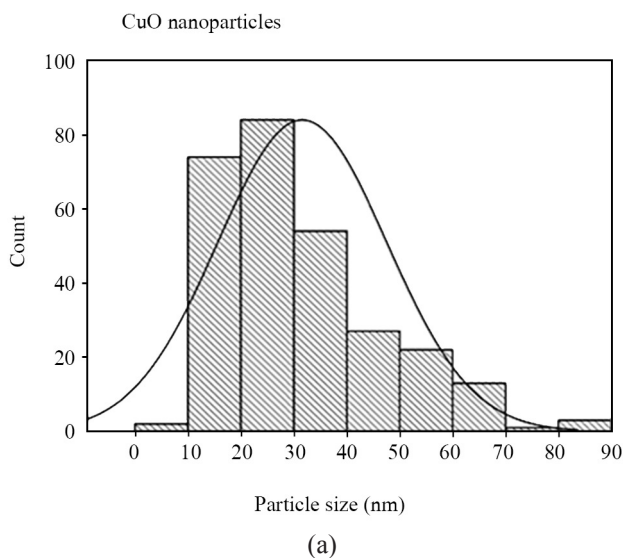
Fig. 2. FE-SEM images of  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  composite nanofibers synthesized by solid state dispersion method with different Magnifications: (a) 1.2 kx and (b) 126 kx.

نانوساختار سنتزی از آزمون EDX استفاده شد که نتایج آن در شکل ۴ آمده است. با توجه به طیف عنصری به دست آمده، وجود تمام عناصر به کاررفته در سنتز (Cu و Ti) در ساختار نانوالیاف کامپوزیتی تأیید شده است. مشاهده عنصر مس در ساختار نانوکامپوزیت سنتزی

کارایی بهتر مواد نورکاتالیزگر ناهمگن هستند.

#### طیف‌نمایی پراکنده کننده انرژی پرتو X (EDX)

برای آگاهی از ماهیت و کمیت عناصر موجود در کامپوزیت



شکل ۳- توزیع اندازه ذرات سطحی و قطر نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  سنتز شده با روش پراکنش حالت جامد.

Fig. 3. Surface particle size and diameter distribution of  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  composite nanofibers synthesized by solid state dispersion method.

## اندازه‌گیری سطح ویژه (BET)

سطح ویژه از مهم‌ترین عامل اثرگذار بر فعالیت در فرایندهای ناهمگن است. برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه، از فرایند جذب-واجذب گاز نیتروژن بر سطح خارجی و داخلی نمونه و نظریه BET (Brunauer-Emmett-Teller) استفاده شد. نتایج تعیین مساحت سطح ویژه نمونه سنتزی در **جدول ۱** آمده است. با توجه به نتایج BET، نانوالیاف نورکاتالیزی  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  مساحت سطح ویژه  $8.5 \text{ m}^2/\text{g}$  را نشان داد که با در نظر گرفتن گرفتگی منفذها و حفره‌های نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  در نتیجه نشان دادن نانوذرات مس اکسید روی آن‌ها و تطابق و هم‌خوانی نسبی آن با مقادیر گزارش شده برای نانوالیاف  $\text{TiO}_2$ ، می‌توان گفت که نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  از سطح ویژه نسبتاً مناسبی برخوردارند [۳۴-۳۰]. مساحت سطح ویژه مناسب حاکی از موقعیت‌های فعال زیاد و برداشت نور بیشتر و در نهایت، فعالیت و کارایی زیاد است. متوسط قطر حفره‌های نانوالیاف نورکاتالیزی سنتز شده در محدوده مزو است که بهترین نوع حفره‌ها برای فرایندهای نورکاتالیزی ناهمگن است، زیرا مشکل مقاومت‌های پدیده‌های انتقال را ندارند.

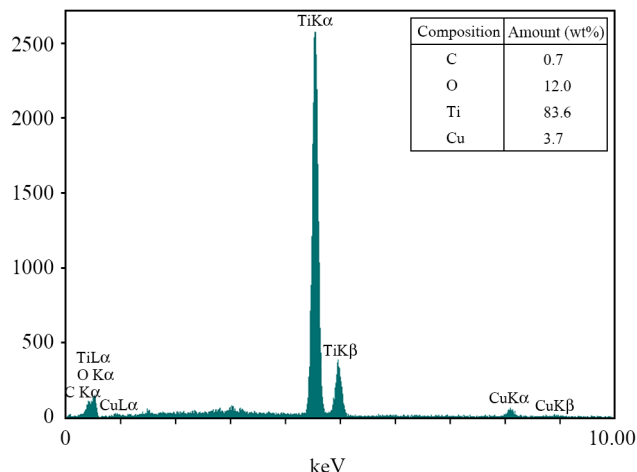
## طیف‌نمایی بازتاب نفوذی (DRS)

خواص و فعالیت نوری نانوالیاف نورکاتالیزی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  با طیف‌نمایی بازتاب نفوذی (DRS) بررسی شد. **شکل ۵** طیف DRS نانوالیاف نورکاتالیزی سنتز شده را در ناحیه  $350 \text{ nm}$  تا  $500 \text{ nm}$  نشان می‌دهد. طیف جذب نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  نشان می‌دهد، ماده سنتزی در هر دو محدوده نور مرئی و UV کارایی دارد که این کارایی در ناحیه فرابنفش به نسبت خیلی بیشتر است. بنابراین می‌توان ادعا کرد، نانوالیاف سنتزی  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  خاصیت نورکاتالیزی دارد. برای محاسبه شکاف انرژی نانوالیاف نورکاتالیزی بر اساس مقدار بازتاب‌های منتشر شده از معادله (۲) استفاده شد:

جدول ۱- سطح ویژه و مشخصات ساختاری نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  سنتز شده با روش پراکنش حالت جامد.

Table 1. Specific surface area and structural characteristics of  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  composite nanofibers synthesized by solid state dispersion method.

Photocatalyst	Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Average pore diameter (nm)
$\text{TiO}_2\text{-CuO}$	8.5	2.05	2.1



شکل ۴- الگوی EDX نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  سنتز شده با روش پراکنش حالت جامد.

Fig. 4. EDX pattern of  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  composite nanofibers synthesized by solid state dispersion method.

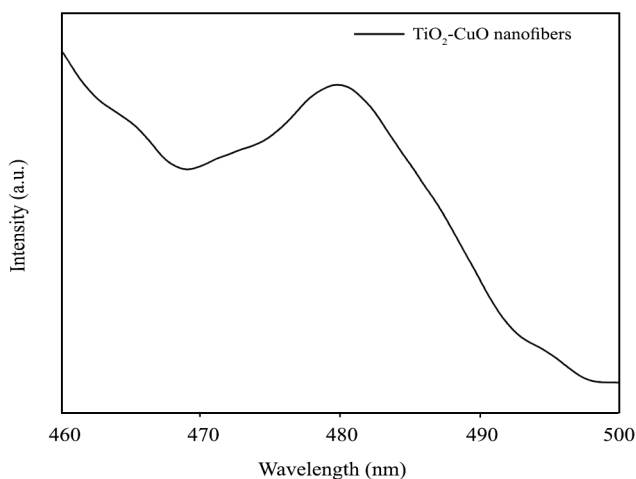
نشاگر وجود نانوذرات مس اکسید است. وجود فاز بلوری مس اکسید با آزمون XRD به دلیل هم‌پوشانی پیک‌های شاخص آن با پیک‌های شاخص فاز بلوری  $\text{TiO}_2$  و نیز شدت کم این پیک‌ها به دلیل مقدار کم بارگذاری شده و نیز پراکنش آن‌ها در ساختار، با اطمینان قابل شناسایی نبود. افزون بر این، هیچ آلودگی نانوکامپوزیتی به سایر عناصر ناشی از پیش‌ماده‌های استفاده شده در طیف عنصری به جز کربن دیده نمی‌شود. در شکل ۴ و داده‌های عنصری مواد وجود مقدار کمی کربن دیده می‌شود. وجود کربن در نورکاتالیزگر سنتزی را می‌توان به وجود پلیمر PVP در ترکیب نسبت داد که طی فرایند تکلیس به طور کامل از بین نرفته است. گفتنی است، پلیمر PVP طی تکلیس در دمای  $500^\circ\text{C}$  به طور کامل از بین نمی‌رود و برای حذف کامل PVP، نورکاتالیزگر سنتزی باید در دمای بیش از  $700^\circ\text{C}$  تکلیس شود [۲۹-۲۷]. اما در این پژوهش، به دلیل وجود  $\text{CuO}$  در ترکیب و احتمال تف‌جوشی و نیز کاهش فاز آاناتا یا احتمال تشکیل سایر فازهای  $\text{TiO}_2$  در دماهای زیاد امکان تکلیس در دمای بیش از  $500^\circ\text{C}$  وجود نداشت. با در نظر گرفتن این مشاهدات در کنار تطابق پذیرفتنی مقدارهای واقعی (۳٪ وزنی) و اسمی (۴٪ وزنی) مس بارگذاری شده، نتایج آزمون XRD و نیز عکس‌های FE-SEM می‌توان به درستی روش سنتز پی‌برد. نزدیکی ترکیب درصد وزنی مس به دست آمده در نمونه سنتزی به مقدار اسمی مس در نظر گرفته شده در سنتز بیانگر قابلیت نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  الکتروریسی شده در توزیع هر چه بهتر ذرات مس است.



می شود که به بازترکیب الکترون-حفره نسبت داده شده است. زیرا، پیکهای بازترکیب الکترون-حفره معمولاً در ناحیه جذب طیف UV-Vis و پس از آن پایدار می شوند. با توجه به نمودار، بازترکیب الکترون-حفره نانوالیاف نورکاتالیزی سنتز شده به نسبت کم است. این موضوع را می توان به ارتباط مناسب میان شبکه های بلوری نانوذرات  $\text{CuO}$  و نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  با یکدیگر نسبت داد که موجب افزایش طول عمر بارهای تولیدی از راه انتقال الکترون-حفره میان شبکه های بلوری و کاهش سرعت بازترکیب آن ها در نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  سنتزی ترکیب شده با نانوذرات  $\text{CuO}$  شده است. در ساختارهای دوگانه  $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$  پتانسیل انرژی متفاوت میان نوار رسانش  $\text{TiO}_2$  و  $\text{CuO}$  وجود دارد که به واسطه آن مهاجرت الکترون های تولید شده به وسیله نور از نوار رسانش  $\text{TiO}_2$  به  $\text{CuO}$  افزایش می یابد. از این رو، بازترکیب الکترون ها و حفره های تولید شده به وسیله نور به حداقل می رسد.

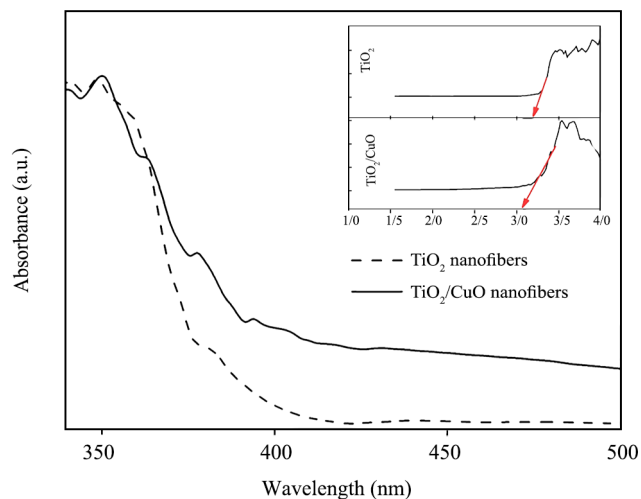
#### عملکرد نور کاتالیزی نانوالیاف کامپوزیتی سنتزی در تخریب تراسایکلین

برای ارزیابی و بررسی قابلیت نورکاتالیزی، نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$  در تخریب نورکاتالیزی تراسایکلین به کار گرفته شدند. پیش از انجام آزمایش های راکتوری، به مدت ۲ h تعادل جذب-واجذب در تاریکی انجام شد که نمودار آن در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به شکل، پس از گذشت زمان ۴۵ min تعادل جذب-واجذب برقرار می شود و در این بازه زمانی تقریباً ۳۰٪ آلاینده با روش جذب سطحی حذف می شوند. با توجه به اینکه



شکل ۶- آزمون PL نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$  سنتز شده با روش پراکنش حالت جامد.

Fig. 6. PL analysis of  $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$  composite nanofibers synthesized by solid state dispersion method.



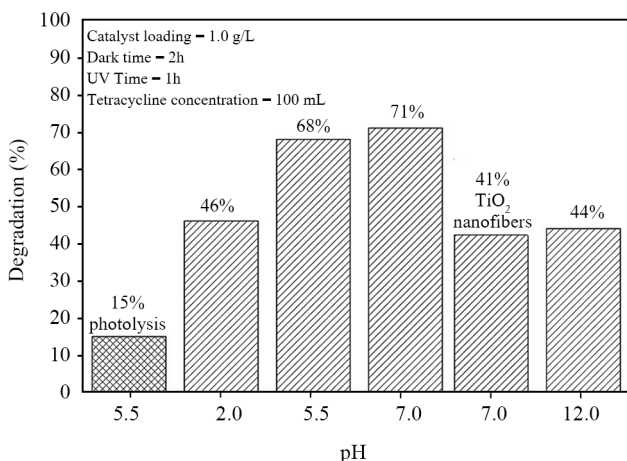
شکل ۵- الگوی DRS نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$  و  $\text{TiO}_2$ .  
Fig. 5. DRS pattern of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$  composite nanofibers.

$$[F(R).hv]^{1/2} = A(hv - E_g) \quad (2)$$

در این معادله،  $h$  ثابت پلانک،  $\nu$  بسامد ارتعاش،  $F(R) = (1-R)^2/2R$  درصد بازتاب،  $E_g$  شکاف انرژی و  $A$  ثابت تناسب است. شکاف انرژی از رسم نمودار  $[F(R).hv]^{1/2}$  برحسب  $h\nu$  (eV) به دست می آید. با رسم خط مماس بر نقطه عطف نمودار و امتداد آن تا محور افقی، مقدار شکاف انرژی در نقطه تقاطع خط با محور افقی، به دست می آید. شکاف انرژی محاسبه شده برای نانوالیاف نورکاتالیزی  $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$  برابر ۳/۰۵ eV بود که در مقایسه با شکاف انرژی به دست آمده برای نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  (۳/۲ eV) و گزارش شده برای نانوذرات  $\text{TiO}_2$  (۳/۲ eV) کاهش یافته است [۳۵]. با توجه به مقدار شکاف انرژی به دست آمده می توان گفت، بارگذاری نانوذرات  $\text{CuO}$  روی نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  موجب کاهش شکاف انرژی می شود. کاهش شکاف انرژی موجب بهبود جدایش الکترون ها و حفره ها و در نهایت افزایش کارایی نورکاتالیزی می شود.

#### طیف نمایی فوتولومینسانس

طیف نمایی فوتولومینسانس (PL) در حالت کلی اطلاعاتی درباره مقدار بازده جداسازی بار را در نیمه رساناها به دست می دهد. به طور کلی، هر چقدر مساحت سطح زیر طیف فوتولومینسانس کمتر باشد، بازترکیب الکترون-حفره در آن نیمه رساناها کمتر اتفاق می افتد [۳۶]. نتایج آزمون PL نانوالیاف نورکاتالیزی  $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$  در طول موج برانگیختگی ۳۱۰ nm در شکل ۶ نشان داده شده است. در این شکل در ناحیه طول موج ۴۵۰ nm تا ۵۰۰ nm یک پیک شاخص دیده



شکل ۸- ارزیابی فعالیت نانوالیاف کامپوزیتی  $TiO_2-CuO$  در تخریب تتراسایکلین.

Fig. 8. Evaluation of  $TiO_2-CuO$  composite nanofibers activity in the tetracycline degradation.

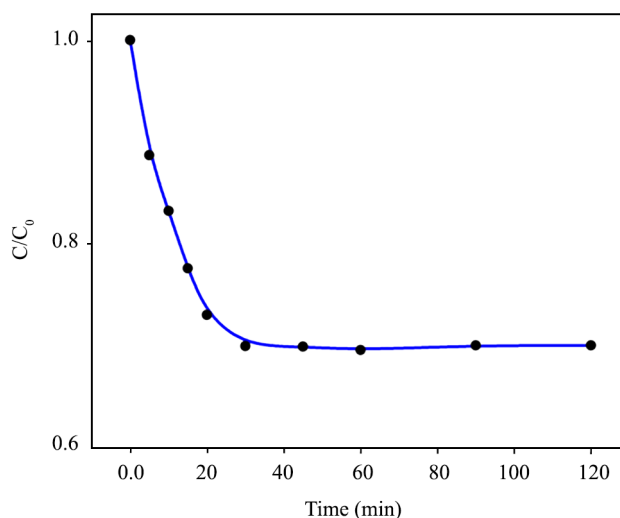
بخشد. در محیط‌های خیلی اسیدی سرعت جذب روی سطح کاتالیزگر زیاد بوده و مانعی برای تخریب تتراسایکلین است. زیرا، جذب زیاد می‌تواند موقعیت‌های فعال نورکاتالیزگر را مسدود کند. بدین دلیل محلولی که در محدوده خنثی باشد، برای واکنش بهتر است و تعادل جذب و واجذب هم‌زمان انجام می‌شود. در pH کم اسیدی (pH برابر ۲) نورکاتالیزگر حالت به هم چسبیده می‌گیرد که موجب کاهش شدید فعالیت آن به دلیل مسدود شدن موقعیت‌های فعال می‌شود. در pH بازی ۱۲ نیز جذب خیلی کم است. این موضوع مانعی برای انجام واکنش نورکاتالیزی است و از جذب مولکول‌های آلاینده روی نورکاتالیزگر جلوگیری می‌کند. در pH خنثی برابر ۷، چون آلاینده به‌خوبی روی سطح منفی نورکاتالیزگر به‌طور مؤثری جذب نشده تخریب تتراسایکلین افزایش یافته است. این را می‌توان به تشکیل بیشتر رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل به دلیل وجود مقادیر زیاد یون‌های هیدروکسیل نسبت داد که با حفره‌های ایجاد شده به‌وسیله نور واکنش می‌دهند و تولید می‌شوند. در نتیجه، در pH‌های رو به خنثی نانوالیاف کامپوزیتی  $TiO_2-CuO$  فعالیت نورکاتالیزی بهتری نشان می‌دهد.

#### قابلیت به‌کارگیری نانوالیاف کامپوزیتی $TiO_2-CuO$ در فرایندهای نورکاتالیزی

برای ارزیابی بهتر قابلیت نورکاتالیزی نانوالیاف کامپوزیتی  $TiO_2-CuO$  سنتزی در پژوهش حاضر و اطمینان از کارایی آن، در جدول ۲، فعالیت و عملکرد آن با سایر نورکاتالیزگرهای بر پایه  $TiO_2$  مطالعه شده در

فرایند استفاده‌شده در این پژوهش نورکاتالیزی بوده و در آن نور فرابنفش به‌کار گرفته شده است، مقدار تخریب مستقیم با نور UV نیز اندازه‌گیری شد. نتایج آزمایش نورکافت در شکل ۸ آمده است. با توجه به نتایج آزمایش‌های راکتوری در شکل ۸ می‌توان گفت، افزودن نانوذرات مس اکسید باعث بهبود عملکرد نورکاتالیزی نانوالیاف  $TiO_2$  می‌شود و نانوالیاف‌های کامپوزیتی  $TiO_2-CuO$  کارایی زیادی را در تجزیه نورکاتالیزی تتراسایکلین نشان می‌دهند. کارایی مناسب نانوالیاف کامپوزیتی را می‌توان به تشکیل فاز بلوری آناز با بلورینگی زیاد، شکاف نوار مناسب، بازترکیب کم الکترون-حفره با توجه به آزمون PL و برداشت مناسب نور UV با توجه به آزمون DRS نسبت داد. از طرفی می‌توان گفت، سنتز نورکاتالیزگرها به‌صورت نانوالیاف با ساختار مزومتخلخل و مساحت سطح مناسب می‌تواند دسترسی به موقعیت‌های واکنشی را افزایش دهد و موجب بهبود کارایی نورکاتالیزگر شود [۳۷]. همچنین، ساختار تک‌بعدی نانوالیاف نورکاتالیزی موجب محدود شدن تجمع نورکاتالیزگر و قابلیت باز مصرف بیشتر می‌شود [۳۲].

بهترین عملکرد نانوالیاف کامپوزیتی سنتزی در این پژوهش در pH خنثی یا ۷ بوده است. به‌طور کلی، بررسی رفتار واکنش‌های نورکاتالیزی با تغییر pH کار دشواری است و این به دلیل رفتار چندگانه pH با تغییرات غلظت نورکاتالیزگر و آلاینده است. در pH اسیدی جذب بهتری بر سطح کاتالیزگر انجام می‌شود که عامل افزایش فعالیت نورکاتالیزی است و می‌تواند بهره‌وری را بهبود



شکل ۷- تعادل جذب-واجذب نانوالیاف کامپوزیتی  $TiO_2-CuO$  در تاریکی.

Fig. 7. Adsorption-desorption equilibrium of  $TiO_2-CuO$  composite nanofibers in the darkness.

مربوط به جداسازی آسان پس از به‌کارگیری است. با توجه به اینکه در اغلب کارهای انجام‌شده فرایند به‌صورت تعلیق انجام شده و از نانوذرات نورکاتالیزگر استفاده می‌شود، جداسازی نانوذرات مشکل است و هزینه عملیات را زیاد می‌کند. در حالی که نورکاتالیزگرهای سنتزی حاضر در این مطالعه در کمترین زمان ممکن با کمترین هدررفت دوباره بازیابی می‌شوند و می‌توان چند دوره متوالی بدون کاهش محسوس عملکرد، از آن‌ها استفاده کرد. در شکل ۹ نانوالیاف کامپوزیتی سنتزی پس از تکلیس نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، نورکاتالیزگرها به‌صورت تکه‌های بزرگ و لایه‌لایه هستند که پس از به‌کارگیری نیز حالت اولیه را حفظ می‌کنند. جداسازی آسان نورکاتالیزگرها پس از استفاده می‌تواند به‌عنوان برتری نسبت به سایر کارهای انجام‌شده شناخته شود، چون کاربرد صنعتی این فرایند را ممکن می‌سازد و یکی از چالش‌های اصلی به‌کارگیری مواد نورکاتالیزگر را برطرف می‌کند.

کارهای گذشته برای حذف ترانسایکلین مقایسه شده است. با توجه به شرایط عملیاتی آمده در این جدول، نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$  نسبت به سایر نورکاتالیزگرها فعالیت نورکاتالیزی بهتری را در غلظت‌های زیاد نشان می‌دهد. فرایند تخریب نورکاتالیزی این پژوهش در مدت زمان کمتری انجام شده است. این موضوع با توجه به استفاده از نور UV در فرایند مربوط، موجب کاهش هزینه انرژی مصرفی در مقیاس صنعتی می‌شود. pH در کار حاضر در محدوده آب شهری است که نیاز به تنظیم pH و استفاده از منابع بازی و اسیدی را کاهش می‌دهد. یکی از مشکلات اصلی استفاده از محلول تعلیق کدر شدن محلول و کاهش برداشت نور است. در این پژوهش، با توجه به ساختار پیوسته نانوالیاف کامپوزیتی، پساب دارویی دارای این نانوالیاف تقریباً نیمه‌شفاف بود و کاهش چشمگیری در مقدار برداشت نور و کاهش فعالیت به‌دلیل جلوگیری از برداشت نور ایجاد نمی‌کرد. برتری اصلی نانوالیاف کامپوزیتی سنتزی در این پژوهش

جدول ۲- مقایسه کارایی نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$  سنتزی در این پژوهش با سایر نورکاتالیزگرهای بر پایه  $\text{TiO}_2$  استفاده‌شده در سایر پژوهش‌های در معرض نور UV.

Table 2. Comparison of the performance of synthetic  $\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$  composite nanofibers in this study with other  $\text{TiO}_2$ -based photocatalysts used in other studies under UV light.

Photocatalyst	Removal efficiency (%)	Process conditions				Ref.
		Irradiation time (min)	pH	Photocatalyst dosage (g/L)	Tetracycline concentration (ppm)	
Au/nanopillars- $\text{TiO}_2$	68	120	10	Thin film	5	38
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	63.85	114	11.8	0.1	≈5	39
$\text{TiO}_2$	47	120	5	0.2	5	40
$\text{TiO}_2$	59	60	7	0.5	40	41
$\text{Ag}/\text{TiO}_2$	74	120	6	Thin film	20	42
$\text{TiO}_2$ film	56	120	6	Thin film	5	43
$\text{TiO}_2$ film-poly(ethylene glycol)	65	120	6	Thin film	5	-
$\text{TiO}_2$ nanotube	30	180	-	Thin film	20	44
LPD*- $\text{TiO}_2$ nanotube	42	180	-	Thin film	20	-
MIP**- $\text{TiO}_2$ nanotube	50	180	-	Thin film	20	-
P25 + Hydrodynamic cavitation	75	150	10	0.1	30	45
MIL-101(Fe)/ $\text{TiO}_2$	91	180	7	1.0	20	46
MWCNT/ $\text{TiO}_2$	83	300	10	0.2	10	40
$\text{TiO}_2$ - $\text{CuO}$ nanofibers	71	60	7	1.0	100	Present study

\*LPD = Liquid phase deposition

\*\*MIP = Molecularly imprinted polymers

نتایج آزمون‌های DRS و PL نشان داد، نانوالیاف سنتزی با توجه به محدوده جذب نور مرئی و UV و نیز شکاف انرژی مناسب ( $\approx 3.1$  eV) خاصیت نورکاتالیزی دارد و مقدار بازترکیب الکترون-حفره آن نیز نسبتاً کم است. این دو ویژگی تضمین‌کننده قابلیت نورکاتالیزی زیاد هستند. نانوالیاف سنتزی دارای مساحت سطح ویژه مناسب با مندهای مزو بود. فعالیت نانوالیاف نورکاتالیزی سنتز شده در زیر نور فرابنفش برای تخریب محلول‌هایی از آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با pHهای مختلف بررسی شد که بازده حذف ۷۱٪ را در محدوده pH خنثی نشان داد. این مشاهدات در کنار مقایسه کارایی نورکاتالیزی نمونه سنتزی با پژوهش‌های انجام‌شده در این راستا و نیز جداسازی راحت از پساب، قابلیت زیاد نورکاتالیزی و کاربرد صنعتی نانوالیاف کامپوزیتی  $\text{TiO}_2$  -مس اکسید را در تصفیه پساب دارویی تأیید کرد. در نهایت می‌توان گفت، نانوالیاف نورکاتالیزی روش نوینی برای حذف آلاینده‌های آلی هستند که با بررسی‌های اقتصادی می‌توانند یکی از گزینه‌های عالی سامانه‌های تصفیه نوین در حذف آلاینده‌های آلی مانند آلاینده‌های دارویی باشند.

#### قدردانی

از حمایت مالی دانشگاه کردستان و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای طرح قدردانی می‌شود.

#### مراجع

- Osotsi M.I., Macharia D.K., Zhu B., Wang Z., Shen X., Liu Z., Zhang L., and Chen Z., Synthesis of  $\text{ZnWO}_{4-x}$  Nanorods with Oxygen Vacancy for Efficient Photocatalytic Degradation of Tetracycline, *Prog. Nat. Sci.*, **28**, 408-415, 2018.
- Rozrokh K., Khamforoush M., and Moradi A., Optimization and Enhancement of PAN Ultrafiltration Membrane for Separation of Lignin from Wastewater of Paper Mill Using Response Surface Methodology, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 254-239, 2019.
- Scheytt T.J., Mersmann P., and Heberer T., Mobility of Pharmaceuticals Carbamazepine, Diclofenac, Ibuprofen, and Propyphenazone in Miscible-displacement Experiments, *J. Contam. Hydrol.*, **83**, 53-69, 2006.
- Ternes T.A., Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers, *Water Res.*, **32**, 3245-3260, 1998.
- Elmolla E.S. and Chaudhuri M., Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Treatment of Antibiotic Aqueous Solution, *Desalination*, **256**, 43-47, 2010.
- Klavarioti M., Mantzavinos D., and Kassinos D., Removal of Residual Pharmaceuticals from Aqueous Systems by Advanced Oxidation Processes, *Environ. Int.*, **35**, 402-417, 2009.
- Kümmerer K., Antibiotics in the Aquatic Environment: A Review-Part I, *Chemosphere*, **75**, 417-434, 2009.
- Ravelli D., Dondi D., Fagnoni M., and Albin A., Photocatalysis. A Multi-faceted Concept for Green Chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1999-2011, 2009.
- Addamo M., Augugliaro V., Di Paola A., García-López E., Loddo V., Marci G., Molinari R., Palmisano L., and Schiavello M., Preparation, Characterization, and Photoactivity of Polycrystalline Nanostructured  $\text{TiO}_2$  Catalysts, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3303-3310, 2004.
- Rahimi A., Bayati B., and Khamforoush M., Synthesis and



شکل ۹- نانوالیاف‌های کامپوزیتی  $\text{TiO}_2$ -CuO پس از تکلیس.

Fig. 9.  $\text{TiO}_2$ -CuO composite nanofibers after calcination.

#### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2$ -CuO به صورت نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  بر پایه نانوذرات مس اکسید با روش پراکنش حالت جامد سنتز شد. سپس، قابلیت و خواص نورکاتالیزی نانوکامپوزیت در تخریب پساب دارویی تتراسایکلین ارزیابی شد. نتایج آزمون‌های EDX، XRD، FE-SEM و سنتز موفقیت‌آمیز نانوالیاف را نشان داد.

- Application of Cu-X Zeolite for Removal of Antibiotic from Aqueous Solution: Process Optimization Using Response Surface Methodology, *Arab. J. Sci. Eng.*, **44**, 5381-5397, 2019.
11. Kupusovic T., Midzic S., Silajdzic I., and Bjelavac J., Cleaner Production Measures in Small-Scale Slaughterhouse Industry-Case Study in Bosnia and Herzegovina, *J. Cleaner Prod.*, **15**, 378-383, 2007.
  12. Mohajeri S., Aziz H.A., Isa M.H., Zahed M.A., and Adlan M.N., Statistical Optimization of Process Parameters for Landfill Leachate Treatment Using Electro-Fenton Technique, *J. Hazard. Mater.*, **176**, 749-758, 2010.
  13. Wang H., Zhang L., Chen Z., Hu J., Li S., Wang Z., Liu J., and Wang X., Semiconductor Heterojunction Photocatalysts: Design, Construction, and Photocatalytic Performances, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5234-5244, 2014.
  14. Rauf M. and Ashraf S.S., Fundamental Principles and Application of Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Dyes in Solution, *Chem. Eng. J.*, **151**, 10-18, 2009.
  15. Bahnemann D., Photocatalytic Water Treatment: Solar Energy Applications, *Sol. Energy*, **77**, 445-459, 2004.
  16. Ni M., Leung M.K., Leung D.Y., and Sumathy K., A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO<sub>2</sub> for Hydrogen Production, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **11**, 401-425, 2007.
  17. Ahmad H., Kamarudin S., Minggu L., and Kassim M., Hydrogen from Photo-Catalytic Water Splitting Process: A Review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **43**, 599-610, 2015.
  18. Khanmohammadi M., Shahrouzi J.R., and Rahmani F., Insights into Mesoporous MCM-41-Supported Titania Decorated with CuO Nanoparticles for Enhanced Photodegradation of Tetracycline Antibiotic, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 1-18, 2020.
  19. Salimian S., Montazer M., Rashidi A.S., and Soleimani N., Thermal Regulating Nanofibers Composite from Polyethylene Glycol, Poly(vinyl alcohol) and Titanium Dioxide Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **5**, 385-396, 2019.
  20. Zhu L., Hong M., and Ho G.W., Fabrication of Wheat Grain Textured TiO<sub>2</sub>/CuO Composite Nanofibers for Enhanced Solar H<sub>2</sub> Generation and Degradation Performance, *Nano Energy*, **11**, 28-37, 2015.
  21. Jinhui J., Kuili L., Weiqiang F., Meng L., Yu L., Baodong M., Hongye B., Hongqiang S., Songliu Y., and Weidong S., Electrospinning Synthesis and Photocatalytic Property of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Heterostructure for Photocatalytic Degradation of Tetracycline, *Mater. Lett.*, **176**, 1-4, 2016.
  22. Li S., Hu S., Xu K., Jiang W., Liu Y., Leng Z., and Liu J., Construction of Fiber-Shaped Silver Oxide/Tantalum Nitride PN Heterojunctions as Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalysts, *J. Colloid Interface Sci.*, **504**, 561-569, 2017.
  23. Li S., Hu S., Jiang W., Liu Y., Zhou Y., Liu Y., and Mo L., Hierarchical Architectures of Bismuth Molybdate Nanosheets onto Nickel Titanate Nanofibers: Facile Synthesis and Efficient Photocatalytic Removal of Tetracycline Hydrochloride, *J. Colloid Interface Sci.*, **521**, 42-49, 2018.
  24. Tauc J. and Mentha A., States in the Gap, *J. Non-Cryst. Solids*, **8**, 569-585, 1972.
  25. Abdollahi Y., Abdullah A., Zainal Z., and Yusof N., Synthesis and Characterization of Manganese Doped ZnO Nanoparticles, *Int. J. Sci.: Basic Appl. Sci.*, **11**, 62-69, 2011.
  26. Ruan X., Hu H., Che H., Che G., Li C., Liu C., and Dong H., Facile Fabrication of Ag<sub>2</sub>O/Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> Heterostructure with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity for the Degradation of Various Antibiotics, *J. Alloys Compd.*, **773**, 1089-1098, 2019.
  27. Macaraig L., Chuangchote S., and Sagawa T., Electrospun SrTiO<sub>3</sub> Nanofibers for Photocatalytic Hydrogen Generation, *J. Mater. Res.*, **29**, 123-130, 2014.
  28. Alibe I.M., Matori K.A., Yaakob Y., Rashid U., Alibe A.M., Zaid M.H.M., Nasir S., and Nasir M.M., Effects of Polyvinylpyrrolidone on Structural and Optical properties of Willemite Semiconductor Nanoparticles by Polymer Thermal Treatment Method, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **136**, 2249-2268, 2019.
  29. Kamari H.M., Al-Hada N.M., Saion E., Shaari A.H., Talib Z.A., Flaifel M.H., and Ahmed A.A.A., Calcined Solution-based PVP Influence on ZnO Semiconductor Nanoparticle Properties, *Crystals*, **7**, 2, 2017.
  30. Liu S., Liu B., Nakata K., Ochiai T., Murakami T., and Fujishima A., Electrospinning Preparation and Photocatalytic Activity of Porous TiO<sub>2</sub> Nanofibers, *J. Nanomater.*, **2012**, 2012.
  31. Zhang L., Li Y., Zhang Q., and Wang H., Hierarchical Nanostructure of WO<sub>3</sub> Nanorods on TiO<sub>2</sub> Nanofibers and the Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity for Degradation of Organic Pollutants, *Cryst. Eng. Comm.*, **15**, 5986-5993, 2013.
  32. Lee S.S., Bai H., Liu Z., and Sun D.D., Novel-structured Electrospun TiO<sub>2</sub>/CuO Composite Nanofibers for High Efficient



- Photocatalytic Cogeneration of Clean Water and Energy from Dye Wastewater, *Water Res.*, **47**, 4059-4073, 2013.
33. Qin N., Liu Y., Wu W., Shen L., Chen X., Li Z., and Wu L., One-dimensional CdS/TiO<sub>2</sub> Nanofiber Composites as Efficient Visible-light-Driven Photocatalysts for Selective Organic Transformation: Synthesis, Characterization, and Performance, *Langmuir*, **31**, 1203-1209, 2015.
  34. Pavasupree S., Suzuki Y., Yoshikawa S., and Kawahata R., Synthesis of Titanate, TiO<sub>2</sub> (B), and Anatase TiO<sub>2</sub> Nanofibers from Natural Rutile Sand, *J. Solid State Chem.*, **178**, 3110-3116, 2005.
  35. Linsebigler A.L., Lu G., and Yates Jr J.T., Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.*, **95**, 735-758, 1995.
  36. Marin O., Grinblat G., Gennaro A.M., Tirado M., Koropecki R.R., and Comedi D., On the Origin of White Photoluminescence from ZnO Nanocones/Porous Silicon Heterostructures at Room Temperature, *Superlattices Microstruct.*, **79**, 29-37, 2015.
  37. Hou H., Shang M., Gao F., Wang L., Liu Q., Zheng J., Yang Z., and Yang W., Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution in Ternary Hybrid TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu Thoroughly Mesoporous Nanofibers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 20128-20137, 2016.
  38. Tiwari A., Shukla A., Tiwari D., and Lee S.-M., Au-Nanoparticle/Nanopillars TiO<sub>2</sub> Meso-porous Thin Films in the Degradation of Tetracycline Using UV-A Light, *J. Ind. Eng. Chem.*, **69**, 141-152, 2019.
  39. Khodadoost S., Hadi A., Karimi-Sabet J., Mehdipourghazi M., and Golzary A., Optimization of Hydrothermal Synthesis of Bismuth Titanate Nanoparticles and Application for Photocatalytic Degradation of Tetracycline, *J. Environ. Chem. Eng.*, **5**, 5369-5380, 2017.
  40. Ahmadi M., Motlagh H.R., Jaafarzadeh N., Mostoufi A., Saeedi R., Barzegar G., and Jorfi S., Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Real Pharmaceutical Wastewater Using MWCNT/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite, *J. Environ. Manage.*, **186**, 55-63, 2017.
  41. Reyes C., Fernandez J., Freer J., Mondaca M., Zaror C., Malato S., and Mansilla H., Degradation and Inactivation of Tetracycline by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol., A*, **184**, 141-146, 2006.
  42. Tiwari A., Shukla A., Tiwari D., and Lee S.M., Nanocomposite Thin Films Ag<sup>0</sup>(NP)/TiO<sub>2</sub> in the Efficient Removal of Micro-pollutants from Aqueous Solutions: A Case Study of Tetracycline and Sulfamethoxazole Removal, *J. Environ. Manage.*, **220**, 96-108, 2018.
  43. Lalhriatpuia C., Tiwari D., Tiwari A., and Lee S.M., Immobilized Nanopillars-TiO<sub>2</sub> in the Efficient Removal of Micro-pollutants from Aqueous Solutions: Physico-Chemical Studies, *Chem. Eng. J.*, **281**, 782-792, 2015.
  44. Wang H., Wu X., Zhao H., and Quan X., Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride by Molecular Imprinted Film Modified TiO<sub>2</sub> Nanotubes, *Chin. Sci. Bull.*, **57**, 601-605, 2012.
  45. Wang X., Jia J., and Wang Y., Combination of Photocatalysis with Hydrodynamic Cavitation for Degradation of Tetracycline, *Chem. Eng. J.*, **315**, 274-282, 2017.
  46. He L., Dong Y., Zheng Y., Jia Q., Shan S., and Zhang Y., A Novel Magnetic MIL-101(Fe)/TiO<sub>2</sub> Composite for Photo Degradation of Tetracycline under Solar Light, *J. Hazard. Mater.*, **361**, 85-94, 2019.