Applied Chemistry Today **21(80)** (2026) 9-36

Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: https://chemistry.semnan.ac.ir/

ISSN: 2981-2437



Research Article

Synthesis and Photocatalytic Performance of a Magnetic GO-PEI/$CuFe_2O_4$ Nanocomposite for Visible-Light Degradation of Rhodamine B and Phytotoxicity Assessment of the Treated Effluent

Mohammadjavad Jahanshahi*, Siamak Amiri domari

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Jiroft, Jiroft, Iran

PAPER INFO

Article history:
Received: 04/Jul/2026
Revised: 05/Sep/2026
Accepted: 09/Nov/2026

Keywords:
GO-PEI/$CuFe_2O_4$ nanocomposite,
Rhodamine B,
Photocatalytic degradation,
Recyclability,
Phytotoxicity.

ABSTRACT

Pollution of water resources caused by organic dyes, especially rhodamine B, has become one of the major environmental challenges due to its chemical stability and high toxicity. In this study, GO-PEI/$CuFe_2O_4$ nanocomposite was synthesized as a magnetic photocatalyst using the precipitation and self-assembly method and its performance in the photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light irradiation was investigated. The structure and morphology of the nanocomposite were characterized using XRD, FTIR and TEM tests. Then, the effects of operating parameters including solution pH, initial rhodamine B concentration, catalyst amount and irradiation time on the degradation efficiency were evaluated and The effects of operating parameters, including solution pH, initial RhB concentration, catalyst amount, and irradiation time, were investigated using a one-factor-at-a-time approach, and the best-performing conditions within the investigated ranges were identified. The results showed that The best performance within the investigated conditions was obtained at pH 6, an initial RhB concentration of 6 mg/L, a catalyst amount of 0.1 g/L, and an irradiation time of 90 min, resulting in a degradation efficiency of about 94%. Repeated experiments with small standard errors confirmed the high reproducibility and reliability of the process. Also, the reusability of the photocatalyst showed that after five consecutive cycles, the degradation efficiency remained around 87%, indicating its good stability and effective recyclability. The results of the phytotoxicity test also showed a reduction in the toxicity of the treated effluent and an improvement in lentil seed germination compared to the original sample. Overall, the GO-PEI/$CuFe_2O_4$ nanocomposite, with its high degradation efficiency, recyclability and reusability, and reduced effluent toxicity, is considered a suitable option for the removal of colored pollutants from aquatic environments and application in wastewater treatment processes.

DOI: https://doi.org/10.22075/chem.2026.41872.2472

© 2026 Semnan University.
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license.(https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

* **.Corresponding author:** Assistant Professor of Applied Chemistry. *E-mail address: Mj.Jahanshahi@ujiroft.ac.ir*

How to cite this article: Jahanshahi, M. & Amiri domari, S. (2026). Synthesis and Photocatalytic Performance of a Magnetic GO-PEI/$CuFe_2O_4$ Nanocomposite for Visible-Light Degradation of Rhodamine B and Phytotoxicity Assessment of the Treated Effluent. *Applied Chemistry Today*, 21(80), 9-36. (in Persian)

مقاله علمی پژوهشی

سنتز و بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت مغناطیسی $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$ برای تخریب رودامین B تحت تابش نور مرئی و ارزیابی سمیت گیاهی پساب‌تصفیه‌شده

محمدجواد جهانشاهی*، سیامک امیری دوماری

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جیرفت، جیرفت، ایران

اطلاعات مقاله

دریافت مقاله: ۱۴۰۵/۰۴/۱۳

بازنگری مقاله: ۱۴۰۵/۰۶/۱۴

پذیرش مقاله: ۱۴۰۵/۰۸/۱۸

کلمات کلیدی:

نانوکامپوزیت $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$،

رودامین B،

تخریب فوتوکاتالیستی،

قابلیت بازیافت،

سمیت گیاهی.

چکیده

آلودگی منابع آبی ناشی از رنگ‌های آلی، به‌ویژه رودامین B، به دلیل پایداری شیمیایی و سمیت بالا، به یکی از چالش‌های مهم زیست‌محیطی تبدیل شده است. در این پژوهش، نانوکامپوزیت $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$ به‌عنوان یک فوتوکاتالیست مغناطیسی با استفاده از روش رسوب‌دهی و خودآرایی سنتز شد و عملکرد آن در تخریب فوتوکاتالیستی رودامین B تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. ساختار و مورفولوژی نانوکامپوزیت با استفاده از آزمون‌های XRD، FTIR و TEM مشخصه‌یابی شد. سپس، اثر پارامترهای عملیاتی شامل pH محلول، غلظت اولیه رودامینB ، مقدار فوتوکاتالیست و زمان تابش، با استفاده از روش بررسی تک‌عاملی بررسی شد و بهترین عملکرد در محدوده‌های مورد مطالعه تعیین گردید. نتایج نشان داد که بهترین عملکرد در محدوده شرایط بررسی‌شده در pH برابر ۶، غلظت اولیه رودامین B برابر ۶ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار فوتوکاتالیست ۰/۱ گرم بر لیتر و زمان تابش ۹۰ دقیقه حاصل شد که منجر به تخریب حدود ۹۴ درصد رودامین B گردید. تکرار آزمایش‌ها همراه با مقادیر اندک خطای استاندارد، تکرارپذیری و قابلیت اطمینان بالای فرآیند را تأیید کرد. همچنین، بررسی قابلیت استفاده مجدد فوتوکاتالیست نشان داد که پس از پنج چرخه متوالی، راندمان تخریب همچنان حدود ۸۷ درصد باقی ماند که بیانگر پایداری مناسب و قابلیت بازیابی مؤثر آن است. نتایج آزمون سمیت گیاهی نیز کاهش سمیت پساب تصفیه‌شده و بهبود جوانه‌زنی بذر عدس نسبت به نمونه اولیه را نشان داد. در مجموع، نانوکامپوزیت $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$ با برخورداری از راندمان تخریب بالا، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد، و کاهش سمیت پساب، گزینه‌ای مناسب برای حذف آلاینده‌های رنگی از محیط‌های آبی و کاربرد در فرآیندهای تصفیه فاضلاب محسوب می‌شود.

DOI: https://doi.org/10.22075/chem.2026.41872.2472

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license.(https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

۱- مقدمه

افزایش تصاعدی آلودگی منابع آبی ناشی از تخلیه پساب‌های رنگی صنعت نساجی، به‌عنوان یکی از چالش‌های مهم زیست‌محیطی، تهدیدی جدی برای اکوسیستم‌های آبی و سلامت انسان به شمار می‌رود. این نوع آلودگی با طیف گسترده‌ای از پیامدهای نامطلوب همراه است که از جمله آن‌ها می‌توان به بروز اختلالات جنینی، واکنش‌های آلرژیک، انواع سرطان، افزایش کدورت منابع آب، مرگ‌ومیر گسترده آبزیان، برهم خوردن تعادل زیستی و مهاجرت گونه‌های آبزی و نیز سایر آسیب‌های

زیست‌محیطی اشاره کرد [۱]. رودامین B (RhB)، به‌عنوان یکی از رنگ‌های رایج خانواده زانتن، به دلیل حلالیت بالای آن در آب، قدرت رنگ‌دهی زیاد و ساختار آروماتیک پیچیده، در برابر فرآیندهای متداول تصفیه فاضلاب مقاومت قابل‌توجهی از خود نشان می‌دهد و ازاین‌رو به یکی از آلاینده‌های مهم محیط‌های آبی تبدیل شده است [۲]. با توجه به کاربرد گسترده رودامین B در صنایع مختلف و تخلیه پساب‌های نیمه‌تصفیه‌شده، حضور این رنگ در منابع آبی اجتناب‌ناپذیر بوده و با پیامدهای زیست‌محیطی و مخاطرات جدی برای سلامت انسان و سایر موجودات زنده همراه است. حتی در غلظت‌های بسیار پایین (حدود ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر)، رودامین B می‌تواند موجب ایجاد رنگ شدید در آب شده و کیفیت آن را برای مصارف خانگی و آشامیدنی به‌طور قابل‌توجهی کاهش دهد [۳]. ازاین‌رو، حذف یا کاهش غلظت این آلاینده از محیط‌های آبی، به‌عنوان یکی از اولویت‌های مهم در حوزه تصفیه پساب و حفاظت از محیط زیست، امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر به شمار می‌رود [۴]. روش‌های متعددی برای حذف رنگ‌های آلی از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته‌اند که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به تبادل یونی، هضم بی‌هوازی، نانوفیلتراسیون، جذب، اسمز معکوس، فوتوکاتالیز نیمه‌رسانا و ترکیب آن با فرآیندهای تصفیه هوازی، تصفیه بیولوژیکی و همچنین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) اشاره کرد [۵]. در میان این روش‌ها، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، به‌ویژه فوتوکاتالیز، به دلیل کارایی بالا، پایداری مناسب و توانایی تخریب آلاینده‌های آلی مقاوم، به‌عنوان یکی از امیدبخش‌ترین فناوری‌های تصفیه پساب شناخته می‌شوند. در این فرآیند، فوتوکاتالیست پس از تابش نور با طول موج مناسب، گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) نظیر رادیکال هیدروکسیل (•OH) و رادیکال سوپراکسید ($\bullet O_2^-$) را تولید می‌کند. این گونه‌های فعال با اکسیداسیون غیرانتخابی آلاینده‌های آلی، آن‌ها را به ترکیبات واسطه با وزن مولکولی کمتر تبدیل کرده و در نهایت موجب معدنی‌شدن کامل آن‌ها به دی‌اکسید کربن، آب و سایر ترکیبات معدنی می‌شوند. با این حال، بسیاری از فوتوکاتالیست‌های متداول به دلیل نوترکیبی سریع حامل‌های بار نوری و بهره‌برداری محدود از نور مرئی، از بازده فوتوکاتالیستی مطلوبی برخوردار نیستند؛ ازاین‌رو، توسعه فوتوکاتالیست‌های کارآمدتر با قابلیت استفاده مؤثر از نور مرئی، به یکی از موضوعات مهم پژوهشی در سال‌های اخیر تبدیل شده است [۶]. در سال‌های اخیر، اکسید گرافن (GO) به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردی نظیر سطح ویژه بالا، آب‌دوستی مناسب و ساختار دوبعدی، به‌عنوان گزینه‌ای مناسب برای ترکیب با فوتوکاتالیست‌های مختلف مورد توجه قرار گرفته است [۷]. اکسید گرافن از صفحات کربنی حاوی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، شامل گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و اپوکسی، تشکیل شده است. حضور این گروه‌های عاملی، پراکندگی مناسب GO در محیط‌های آبی را تسهیل کرده و بستر مناسبی برای برهم‌کنش با آلاینده‌ها فراهم می‌کند [۸]. این برهم‌کنش‌ها که عمدتاً از طریق جاذبه‌های الکترواستاتیکی، برهم‌کنش‌های π–π و پیوندهای هیدروژنی صورت می‌گیرند، موجب افزایش ظرفیت جذب اکسید گرافن در حذف آلاینده‌های آلی، از جمله رنگ‌ها و آنتی‌بیوتیک‌ها، می‌شوند. با وجود این مزایا، استفاده از GO با محدودیت‌هایی نیز همراه است. از جمله، اگرچه اکسید گرافن دارای شکاف باندی در حدود ۲/۲ تا ۳/۶ الکترون‌ولت بسته به درجه اکسیداسیون است، مطالعات متعددی

به‌منظور اصلاح سطح و بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی آن، به‌ویژه افزایش بهره‌برداری از نور مرئی، انجام شده است. افزون بر این، ماهیت آبدوست GO و برهم‌کنش‌های قوی بین صفحات آن، می‌تواند منجر به تجمع و بازآرایی لایه‌ها (گرافیتی‌شدن مجدد) شده و در نتیجه، سطح فعال و کارایی آن را کاهش دهد [۹]. با این حال، تشکیل کامپوزیت‌های پلیمری مبتنی بر اکسید گرافن، علاوه بر بهبود پایداری ساختاری، می‌تواند موجب ایجاد خواص عملکردی جدید و ارتقای کارایی آن در کاربردهای مختلف، به‌ویژه در حوزه تصفیه آب، شود. یکی از راهکارهای مؤثر برای افزایش ظرفیت جذب و بهبود عملکرد GO، عامل‌دار کردن آن با ترکیبات دارای گروه های عاملی آمینی است [۱۰]. در این میان، پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) به دلیل چگالی بالای گروه‌های آمینی نوع اول، دوم و سوم، یکی از پرکاربردترین پلیمرها برای عامل‌دار کردن اکسید گرافن محسوب می‌شود. وجود تعداد فراوان گروه‌های آمینی در ساختار این پلیمر، امکان تشکیل سریع هیدروژل‌های پیوند عرضی با اکسید گرافن را فراهم می‌کند. ازاین‌رو، PEI به‌عنوان یکی از متداول‌ترین عوامل پیوندعرضی در تهیه کامپوزیت‌های مبتنی بر GO و فرآیندهای تصفیه آب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۲و۱۱]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی به توسعه و اصلاح فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر اکسیدهای فلزی از طریق اصلاح سطح و طراحی نانوکامپوزیت‌ها اختصاص یافته است. در میان اکسیدهای فلزی با ساختار اسپینل، فریت مس ($CuFe_2O_4$) به دلیل جذب مؤثر نور مرئی، شکاف باند باریک، پایداری فتوشیمیایی مطلوب و هزینه تولید نسبتاً پایین، به‌عنوان یکی از فوتوکاتالیست‌های امیدبخش مورد توجه قرار گرفته است. این ویژگی‌ها، $CuFe_2O_4$ را به ماده‌ای سازگار با محیط زیست و گزینه‌ای مناسب برای کاربرد در فرآیندهای تصفیه پساب، به‌ویژه تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی، تبدیل کرده است [۱۳]. در مطالعات پیشین، Chen و همکاران (۲۰۱۶) نانوکامپوزیت مغناطیسی $CuFe_2O_4/GO$ را برای تخریب رنگ‌های آلی تحت تابش نور مرئی بررسی کرده و اثر برخی پارامترهای عملیاتی از جمله pH، مقدار کاتالیست و غلظت اولیه رنگ را گزارش کرده‌اند [۱۴]. با وجود نتایج قابل توجه این مطالعه، استفاده از پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) برای عامل‌دار کردن GO و ایجاد یک بستر GO–PEI به‌منظور ترکیب با $CuFe_2O_4$ در آن مطالعه مورد بررسی قرار نگرفته است. PEI به دلیل دارا بودن تعداد زیادی گروه‌های آمینی می‌تواند ویژگی‌های سطحی GO و برهم‌کنش آن با اجزای کامپوزیت و آلاینده را تحت تأثیر قرار دهد [۱۱]. از این رو، توسعه نانوکامپوزیت $GO–PEI/CuFe_2O_4$ می‌تواند رویکردی متفاوت برای طراحی یک فوتوکاتالیست مغناطیسی مبتنی بر GO باشد. با توجه به این ملاحظات، استفاده از نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی-پلیمری می‌تواند امکان بهره‌گیری هم‌زمان از ویژگی‌های سطحی مناسب، عملکرد فوتوکاتالیستی و قابلیت بازیابی آسان را فراهم کند. جاذب‌های پلیمری به واسطه سطح ویژه و تخلخل بالا، توانایی جذب مؤثر مولکول‌های رودامین B را دارند و جزء مغناطیسی نیز امکان بازیابی سریع جاذب را با اعمال میدان مغناطیسی خارجی فراهم می‌کند. با توجه به مطالب پیش‌گفته، فرض بر این است که ترکیب اکسید گرافن با پلی‌اتیلن‌ایمین (GO-PEI) می‌تواند به‌عنوان بستری مناسب برای لنگرسازی نانوذرات فریت مس عمل کند؛ به‌گونه‌ای که گروه‌های آمینی فراوان PEI، ضمن ایجاد پیوند مؤثر بین دو جزء، از تجمع و بازآرایی مجدد

صفحات GO جلوگیری کرده و با تشکیل ساختار ناهمگون[1] در سطح مشترک GO-PEI و $CuFe_2O_4$، موجب کاهش شکاف باند، تسهیل جداسازی و انتقال حامل‌های بار فوتوتولیدشده و درنهایت افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت در ناحیه نور مرئی خواهد شد. بر این اساس، در پژوهش حاضر نانوکامپوزیت مغناطیسی-پلیمری $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$ سنتز شد و اهداف زیر دنبال گردید: (الف) بررسی ساختار، مورفولوژی و خواص نوری نانوکامپوزیت سنتزشده با استفاده از تکنیک‌های XRD، FTIR،TEM و طیف‌سنجی UV-Vis DRS؛ (ب) ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت در تخریب رنگ رودامین B تحت تابش نور مرئی و بررسی اثر پارامترهای مؤثر (مانند pH، غلظت اولیه رنگ، دوز کاتالیست و تأثیر زمان تابش) بر بازده تخریب؛ (پ) ارزیابی پایداری ساختاری و قابلیت بازیابی مغناطیسی نانوکامپوزیت طی پنج چرخه متوالی استفاده مجدد؛ و (ت) ارزیابی سمیت گیاهی: تأثیر پساب تصفیه‌شده بر جوانه‌زنی بذر عدس.

۲- بخش تجربی

۲-۱- تجهیزات دستگاهی

اندازه‌گیری جرمی مواد شیمیایی با استفاده از ترازو آزمایشگاهی مدل AS 220/C/2 و ساخت کشور لهستان با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم انجام شد. حمام اولتراسونیک مدل CD-4820 ساخت کشور چین با فرکانس ارتعاشی ۴۲ کیلوهرتز جهت سنتز کاتالیزورها مورد استفاده قرار گرفت. طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) با استفاده از یک اسپکتروفتومتر مدل IR SPIRIT-t Shimadzu با تکنیک بازتاب داخلی کل (ATR) در محدوده طول موج ۴۰۰۰-۵۰۰ بر سانتی متر ثبت شد. اندازه‌گیری پراش اشعه ایکس با استفاده از پراش سنج مدل PANalytical X'Pert PRO (ساخت هلند) و با استفاده از تابش Kα مس به عنوان منبع اشعه ایکس در محدوده ۲θ برابر با ۰ تا۸۰ درجه انجام شد. آنالیز طیف‌سنجی UV-Vis با استفاده از یک اسپکتروفتومتر (China Serie i3-Hanon) انجام شد. علاوه بر این، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM208S ساخت شرکت PHILIPS با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۰۰ کیلوولت، منبع پرتو الکترونی از نوع فیلامان تنگستن و مجهز به سیستم تصویربرداری دیجیتال استفاده شد.

۲-۲- سنتز اکسید گرافن (GO)

اکسید گرافن (GO) با استفاده از پودر گرافیت و به روش اصلی هامر[2] سنتز شد. ابتدا، ۱ گرم پودر گرافیت با ۰/۵ گرم نیترات سدیم ($NaNO_3$) مخلوط گردید. سپس ۲۳ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ (H_2SO_4) در حالی که مخلوط به‌طور مداوم هم زده می‌شد، به آن افزوده شد. پس از ۱ ساعت، ۳ گرم پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) به‌تدریج به محلول اضافه شد، به‌گونه‌ای که دمای مخلوط با حمام یخ همواره کمتر از ۲۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد تا از گرم شدن بیش از حد و خطر انفجار جلوگیری

[1] Heterojunction
[2] Original Hummers Method

شود. سپس، مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد تحت هم‌زدن قرار گرفت. در ادامه، محلول حاصل با افزودن ۵۰۰ میلی‌لیتر آب رقیق شد و به‌شدت هم زده شد. برای اطمینان از تکمیل واکنش پرمنگنات پتاسیم، ۵ میلی‌لیتر محلول ۳۰ درصد پراکسید هیدروژن (H_2O_2) به سوسپانسیون افزوده شد. در نهایت، مخلوط حاصل به‌ترتیب با اسید هیدروکلریک (HCl) و آب شست‌وشو داده شد و سپس ورقه‌های اکسید گرافن (GO) از طریق فیلتراسیون جمع‌آوری و پس از خشک شدن، به دست آمدند [۱۵].

۲-۳- سنتز اکسید گرافن- پلی اتیلن ایمین (GO-PEI)

برای اتصال گروه‌های آمینی موجود در پلی‌اتیلن‌ایمین ((PEI (25 kDa) به گروه‌های کربوکسیل موجود بر سطح اکسید گرافن (GO)، از واکنش اتصال عرضی (Cross-linking) با استفاده از EDC/NHS بهره گرفته شد. بدین منظور، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول سنتزشده اکسید گرافن با غلظت ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در آب دیونیزه در یک بالن استوانه‌ای با مخلوطی از۲۴۰ میلی‌گرم EDC.HCl و ۴۰۰ میلی‌گرم NHS با نسبت ۰/۶: ۱ مخلوط گردید. سپس، حدود ۲۶۰ میکرولیتر تری‌متیل‌آمین به همراه ۹۲۵ میلی‌گرم پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI با جرم مولکولی تقریبا 25 KDa و غلظت ۵۰ درصد وزنی/حجمی در آب) به مخلوط اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق تحت هم‌زدن شدید قرار گرفت تا واکنش اتصال عرضی به‌طور کامل انجام شود. در پایان، محصول به‌دست‌آمده به مدت سه روز در برابر غشای دیالیز با حد جداسازی ۳۵۰۰ دالتون و در آب مقطر دیالیز شد تا مواد واکنش‌نداده و ناخالصی‌ها حذف شوند. پس از اتمام دیالیز، محلول حاصل در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و تحت خلأ خشک شد تا محصول نهایی GO-PEI به دست آید [۱۶].

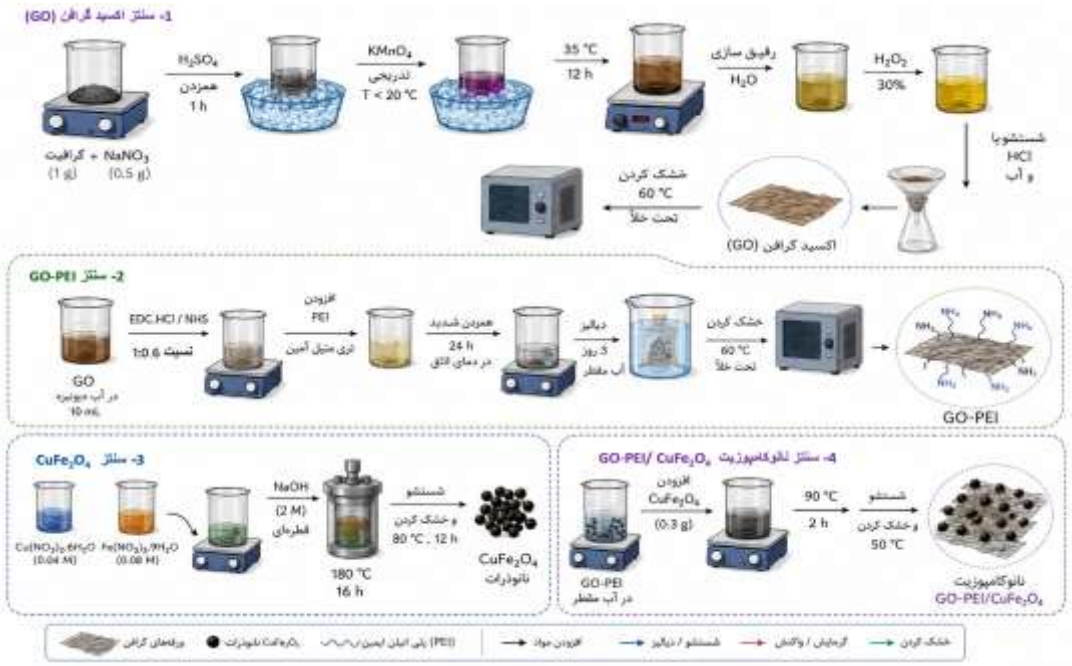
۲-۴- سنتز $CuFe_2O_4$

برای سنتز نانوذرات فریت مس ($CuFe_2O_4$)، ابتدا محلول‌های ۰/۰۴ مولار نیترات مس(II) شش‌آبه و ۰/۰۸ مولار آهن (III) نیترات نه‌آبه به‌صورت جداگانه در ۲۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه تهیه شدند. سپس محلول نیترات آهن به‌آرامی و در حین هم‌زدن به محلول نیترات مس افزوده شد. پس از آن، محلول ۲ مولار سدیم هیدروکسید که در ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه تهیه شده بود، به‌صورت قطره‌ای به مخلوط واکنش اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد و سپس در راکتور هیدروترمال در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت قرار گرفت. محصول نهایی پس از شست‌وشوی کامل، در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک و در نهایت آسیاب شد تا پودر نانوذرات $CuFe_2O_4$ حاصل گردد [۱۷].

۲-۵- سنتز نانوکامپوزیت $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$

به منظور سنتز نانوکامپوزیت $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$، ۰/۳ گرم GO-PEI در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر در حمام التراسونیک حل شد. سپس ۰/۳ گرم از نانوذرات $CuFe_2O_4$ به محلول فوق اضافه گردید و این مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۰ درجه

سانتی‌گراد روی هیتر استیرر هم خورد. پس از اتمام فرایند رسوب تشکیل شده جمع آوری و با آب مقطر شست‌وشو داده شد و در نهایت در آون با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید.



شکل۱: طرح شمایی روند ساخت نانوکامپوزیت GO-PEI/CuFe2O4

۲-۶- آزمایش‌های تخریب فوتوکاتالیستی

به‌منظور ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت GO-PEI/CuFe2O4، تخریب رنگ رودامین B در محلول آبی تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا طیف جذب UV-Vis محلول رودامین B در محدوده ۴۵۰ تا ۶۵۰ نانومتر ثبت شد و طول موج بیشینه جذب (λmax) برابر با ۵۵۴ نانومتر تعیین گردید. تغییرات غلظت رنگ در طول فرایند از طریق اندازه‌گیری جذب نمونه‌ها در این طول موج مورد بررسی قرار گرفت. راندمان تخریب فوتوکاتالیستی بر اساس رابطه (۱) محاسبه گردید:

$$\text{راندمان تخریب } (\%) = (C_0\text{-}C_T)/C_0 \times 100 \qquad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن، C_0 (mg/L) غلظت اولیه آلاینده و C_T (mg/L) غلظت آلاینده پس از انجام فرایند فوتوکاتالیستی است. به‌منظور نمایش گرافیکی نتایج در این پژوهش، نسبت غلظت نرمال‌شده (C_T/C_0) بر حسب زمان تابش رسم شد، در حالی که راندمان تخریب با استفاده از رابطه فوق محاسبه گردید.

فعالیت فوتوکاتالیستی کاتالیست GO-PEI/CuFe2O4 در فرایند تخریب رودامین B با بررسی تغییرات غلظت محلول رودامین B تحت تابش نور مرئی ارزیابی شد. برای برقراری تعادل جذب–واجذب، مقدار ۵ میلی‌گرم از فوتوکاتالیست به‌طور جداگانه در ۵۰ میلی‌لیتر محلول رودامین B با غلظت ۶ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر با ۶ پراکنده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی هم زده شد. سپس نمونه‌ها تحت تابش نور مرئی حاصل از یک لامپ تنگستن- هالوژن قرار گرفتند. در طول فرایند، تابش در فواصل

زمانی ۱۵ دقیقه‌ای متوقف شده و ۲ میلی‌لیتر از سوسپانسیون برداشت شد. سپس کاتالیست تهیه‌شده به وسیله سانتریفیوژ از محلول جدا گردید. در نهایت، مقدار باقیمانده رودامین B در محلول با استفاده از دستگاه طیف‌سنج UV-Vis اندازه‌گیری شد. در این روش، کاهش غلظت اندازه‌گیری‌شده با UV–Vis به‌عنوان شاخص حذف رودامین B اولیه در نظر گرفته شد. همچنین آزمایش‌های فوتوکاتالیستی با استفاده از یک لامپ تنگستن–هالوژن Philips با توان ۱۵۰ W انجام شد که در فاصله ۸۰ cm از سطح محلول قرار گرفت. واکنش‌ها در یک راکتور شیشه‌ای با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر و تحت هم‌زدن مغناطیسی مداوم انجام شدند تا اختلاط یکنواخت و انتقال جرم مناسب در طول فرآیند تضمین شود. در این آزمایش‌ها از فیلتر قطع‌کننده تابش فرابنفش[3] استفاده نشد. با توجه به فاصله نسبتاً زیاد منبع تابش از راکتور و ویژگی‌های طیفی لامپ تنگستن–هالوژن، تابش دریافتی توسط محلول عمدتاً در محدوده مرئی قرار داشت و سهم تابش فرابنفش در شرایط آزمایش حداقل در نظر گرفته شد. به‌منظور جلوگیری از اثرات حرارتی ناشی از تابش لامپ، دمای محلول در طول آزمایش‌ها با استفاده از فن خنک‌کننده در محدوده ۲۵ °C ثابت نگه داشته شد. لازم به ذکر است که شدت تابش طیفی، شار فوتونی و مساحت دقیق ناحیه تابش‌یافته به دلیل در دسترس نبودن تجهیزات رادیومتریک اپتیکی کالیبره‌شده اندازه‌گیری نشدند.

۲-۷- روش انجام آزمایش سمیت گیاهی

برای ارزیابی اولیه اثرات زیستی محلول پس از فرآیند فوتوکاتالیستی، آزمون جوانه‌زنی بذر عدس[4] مطابق با پروتکل AFNOR X31-201 انجام شد. در این آزمون، حدود 25 بذر عدس بر روی پد پنبه‌ای مرطوب‌شده با محلول آزمایشی مربوطه قرار داده شدند. به‌منظور جلوگیری از حضور فوتوکاتالیست در محلول مورد استفاده برای آزمون جوانه‌زنی، پس از اتمام فرآیند فوتوکاتالیستی، فوتوکاتالیست مغناطیسی با استفاده از آهن‌ربا از محلول جدا و محلول تصفیه‌شده حاصل برای انجام آزمون جوانه‌زنی مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌ها به مدت ۷ روز در دمای ۲۰±۲ °C و تحت چرخه نوری شامل ۱۶ ساعت روشنایی و ۸ ساعت تاریکی با شدت روشنایی تقریباً ۷۱۰۰ Lm انکوبه شدند. pH محلول‌های شاهد، RhB تصفیه‌نشده و RhB تصفیه‌شده در محدوده ۶/۵ تا ۷ قرار داشت. رفتار جوانه‌زنی و ویژگی‌های ظاهری گیاهچه‌ها در طول دوره آزمون مورد مشاهده و مقایسه قرار گرفت. این آزمون به‌عنوان یک ارزیابی غربالگری اولیه از تغییرات زیستی پس از فرآیند فوتوکاتالیستی در نظر گرفته شد. از آنجا که شاخص‌های کمی رشد گیاه، شامل شاخص جوانه‌زنی، طول ریشه، طول ساقه و زیست‌توده، همچنین تصادفی‌سازی نمونه‌ها و تحلیل آماری در این مطالعه انجام نشد، نتایج این آزمون صرفاً برای مقایسه کیفی رفتار جوانه‌زنی و ویژگی‌های ظاهری گیاهچه‌ها تحت شرایط آزمایش‌شده تفسیر شدند.

[3] UV cut-off filter
[4] Lens culinaris

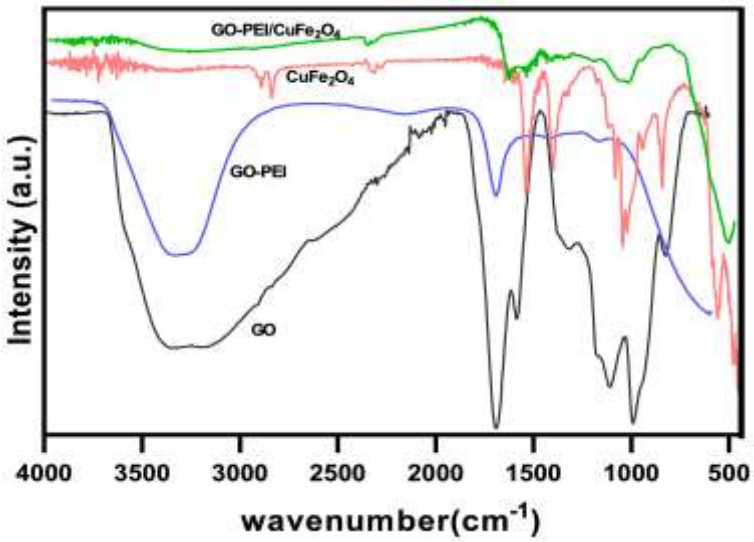
۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- شناسایی و مشخصه‌یابی هتروساختار سنتزشده

۳-۱-۱- تحلیل آنالیز اسپکتروسکپی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

طیف‌های FTIR مربوط به نمونه‌های GO–PEI، $CuFe_2O_4$ و GO-PEI/$CuFe_2O_4$ در شکل (۲) ارائه شده است. در این شکل، محور عمودی شدت جذب مادون قرمز و محور افقی عدد موج در محدوده $500\,cm^{-1}$ تا 4000 را نشان می‌دهد. این طیف‌ها شواهد ساختاری مناسبی از ورود موفق هر یک از اجزای سازنده به نانوکامپوزیت ارائه می‌کنند. در طیف GO-PEI/$CuFe_2O_4$، یک باند جذب پهن در حدود $3300\,cm^{-1}$ مشاهده می‌شود که به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل (O–H) باقی‌مانده بر سطح اکسید گرافن و همچنین ارتعاشات کششی گروه‌های آمینی اولیه و ثانویه (N–H) موجود در پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) نسبت داده می‌شود؛ لازم به ذکر است که شدت این باند در طیف نانوکامپوزیت نهایی نسبت به نمونه GO-PEI به‌طور محسوسی کاهش یافته است، که این کاهش را می‌توان به مصرف‌شدن بخشی از گروه‌های آمینی و هیدروکسیل آزاد در برهم‌کنش (کئوردیناسیون یا پیوند هیدروژنی) با سطح نانوذرات $CuFe_2O_4$ و نیز رقیق‌شدن نسبی جزء آلی در ساختار کامپوزیت نسبت داد. باند ظاهرشده در حدود $2850\,cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C–H در زنجیره‌های آلیفاتیک پلی‌اتیلن‌ایمین است. در ناحیه $1600\ cm^{-1}$ تا ۱۷۰۰، هم‌پوشانی چندین باند شامل ارتعاشات اسکلت کربنی C=C در ساختار گرافنی، ارتعاشات خمشی گروه‌های آمینی و باند آمید (I) ناشی از ارتعاش کششی C=O مشاهده می‌شود. مقایسه طیف GO اولیه با GO–PEI نشان‌دهنده تغییرات طیفی پس از عامل‌دار کردن GO با PEI است. همچنین، باند موجود در محدوده $1540\ cm^{-1}$ تا ۱۵۶۰ را می‌توان به ارتعاشات مرتبط با N–H و C–N نسبت داد. این تغییرات، در کنار حضور باندهای مربوط به C–N و گروه‌های آمینی، با برهم‌کنش و اتصال PEI به سطح GO سازگار است؛ این تغییرات طیفی، در کنار ظهور باندهای مرتبط با گروه‌های آمینی و ارتعاشات C–N، شواهد مناسبی از عامل‌دار شدن GO و برهم‌کنش مؤثر آن با PEI فراهم می‌کنند. باندهای مشاهده‌شده در محدوده $1050\,cm^{-1}$ تا ۱۱۵۰ نیز مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C–O و C–N هستند [۱۸]. علاوه بر این، ارتعاشات کششی پیوندهای فلز–اکسیژن (M–O) مربوط به ساختار اسپینلی $CuFe_2O_4$ در طیف مشاهده می‌شود؛ باند شاخص در حدود $580\,cm^{-1}$ به ارتعاش کششی پیوند فلز–اکسیژن در جایگاه چهاروجهی[5] شبکه اسپینل نسبت داده می‌شود، در حالی‌که باند دوم و ضعیف‌تر در حدود $503\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی جایگاه هشت‌وجهی[6] است؛ مشاهده هم‌زمان این دو باند، شاهد مکمل بر تشکیل ساختار اسپینلی معکوس در $CuFe_2O_4$ محسوب می‌شود. حضور این باندها تشکیل موفق فاز فریتی مغناطیسی را بدون ایجاد تغییر قابل‌توجه در چارچوب آلی GO–PEI تأیید می‌کند [۱۹].

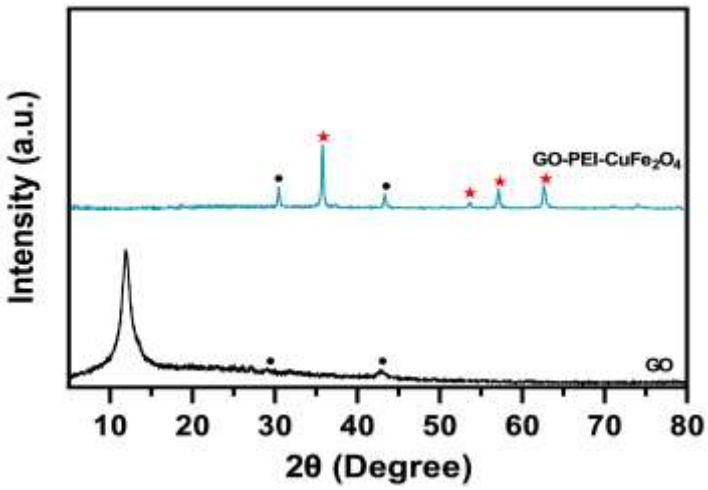
[5] Tetrahedral
[6] Octahedral



شکل ۲: طیف FTIR از نمونه‌های GO، GO–PEI، $CuFe_2O_4$ و $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$ سنتز شده

۳-۱-۲- تحلیل الگوهای آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD)

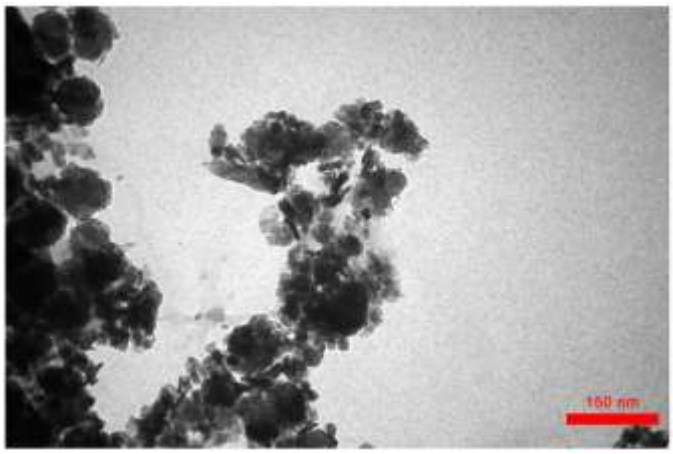
الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به نمونه‌های GO و $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$ در شکل (۳) ارائه شده است. این الگوها شواهدی از شناسایی فازها و ساختار بلوری ارائه می‌دهند و تشکیل مرحله‌به‌مرحله نانوکامپوزیت را تأیید می‌کنند. در الگوی پراش اکسید گرافن، پیک شاخصی در زاویه 2θ برابر با ۱۱/۲۵ درجه مشاهده می‌شود که ناشی از افزایش فاصله بین لایه‌های گرافن اکسیدشده نسبت به گرافن خالص است [۲۰] و به‌طور مستقیم به فرآیند اکسیداسیون گرافن و حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نظیر اپوکسی، هیدروکسیل و کربوکسیل بر سطح آن نسبت داده می‌شود. علاوه بر پیک اصلی GO، دو پیک ضعیف و پهن نیز در حدود 2θ برابر با ۳۰ و ۴۳ درجه (مشخص‌شده با نماد "●" در شکل ۳) در الگوی نمونه GO خالص قابل‌مشاهده است؛ که ناشی از ناخالصی باقی‌مانده از مراحل اکسیداسیون/شست‌وشوی روش هامر است. در الگوی پراش نانوکامپوزیت نهایی $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$، پیک‌های شاخص در زوایای 2θ برابر با $35/7^\circ$، 53°، 57° و $62/9^\circ$ (مشخص‌شده با نماد "★") مشاهده می‌شوند که با ساختار اسپینلی معکوس $CuFe_2O_4$ مطابقت دارند. این بازتاب‌ها به‌ترتیب به صفحات بلوری (۳۱۱)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) نسبت داده شدند و با الگوی استاندارد $CuFe_2O_4$ یعنی (JCPDS No. 34-0425) مطابقت دارند [۲۲-۲۱]. مشاهده این بازتاب‌های مشخصه در الگوی نانوکامپوزیت، حضور فاز $CuFe_2O_4$ در ساختار $GO\text{–}PEI/CuFe_2O_4$ را تأیید می‌کند.



شکل ۳: الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده

۳-۱-۳- تحلیل نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

تصویر TEM ارائه‌شده در شکل (۴) از نانوکامپوزیت $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$ نشان می‌دهد که نانوذرات $CuFe_2O_4$ به‌صورت تجمع‌یافته و با مورفولوژی تقریباً شبه‌کروی در سطح بستر گرافن اکسید اصلاح‌شده با پلی‌اتیلن‌ایمین توزیع شده‌اند؛ صفحات نازک و شفاف‌تر GO-PEI در پس‌زمینه تصویر با کنتراست کمتر نسبت به خوشه‌های تیره نانوذرات فریت قابل‌تشخیص است. تشکیل خوشه‌های نانوذره‌ای متراکم در تصویر را می‌توان به برهم‌کنش‌های مغناطیسی ذاتی نانوذرات فریت مس و همچنین انرژی سطحی بالای آن‌ها نسبت داد، پدیده‌ای که پیش‌تر برای سایر نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر فریت‌های اسپینلی نیز گزارش شده است. صفحات GO به‌عنوان یک بستر مناسب، موجب استقرار و پراکندگی نانوذرات شده و حضور PEI نیز با ایجاد برهم‌کنش‌های بین‌سطحی، به تثبیت ذرات بر روی صفحات GO کمک می‌کند. از سوی دیگر، حضور صفحات GO-PEI به‌عنوان یک بستر دوبعدی می‌تواند به استقرار نانوذرات و برهم‌کنش آن‌ها با سطح بستر کمک کند. همچنین، وجود گروه‌های عاملی پلی‌اتیلن‌ایمین می‌تواند از طریق برهم‌کنش‌های بین‌سطحی با اجزای کامپوزیت، در تثبیت نانوذرات بر روی صفحات GO مؤثر باشد. این ویژگی‌های ساختاری، ضمن تأیید تشکیل نانوکامپوزیت و برهم‌کنش مناسب میان اجزای آن، می‌توانند زمینه مناسبی برای عملکرد فوتوکاتالیستی مطلوب فراهم کنند.



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوکامپوزیت $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$

۳-۱-۴- بررسی خواص نوری و تعیین شکاف انرژی با استفاده از UV–Vis DRS

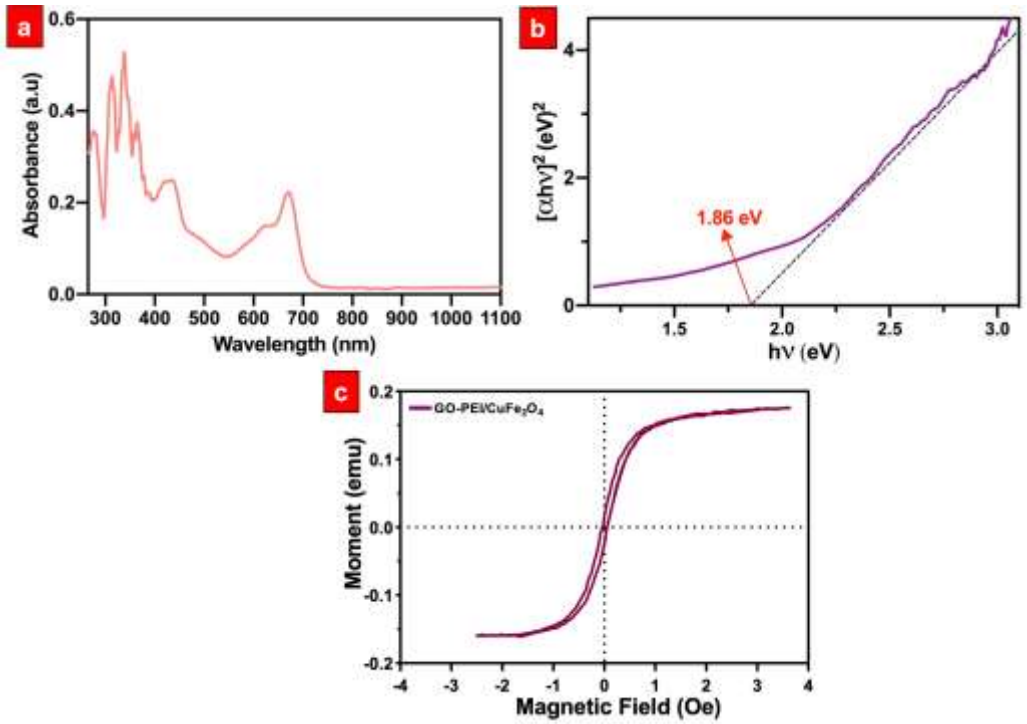
به‌منظور بررسی ویژگی‌های نوری و پاسخ نانوکامپوزیت $GO–PEI/CuFe_2O_4$ در محدوده نور مرئی، طیف بازتاب پخشی فرابنفش–مرئی (UV–Vis DRS) نمونه در محدوده طول موجی ۲۵۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر ثبت شد (شکل ۵a). همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، نانوکامپوزیت در بخش فرابنفش و همچنین محدوده قابل‌توجهی از ناحیه مرئی دارای جذب نوری است. وجود جذب در ناحیه مرئی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا فرآیند فوتوکاتالیستی مورد بررسی در این پژوهش تحت تابش نور مرئی انجام شده است. بنابراین، پاسخ نوری مشاهده‌شده نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت قابلیت برهم‌کنش با فوتون‌های موجود در محدوده تابش مرئی را دارد. طیف UV–Vis DRS نشان می‌دهد که جذب نوری نمونه در ناحیه مرئی تا حدود ۷۰۰ نانومتر ادامه داشته و پس از آن شدت جذب به‌طور محسوسی کاهش می‌یابد. همچنین، وجود جذب در این محدوده نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت می‌تواند با بخش قابل‌توجهی از تابش مرئی برهم‌کنش داشته باشد. در ساختار $GO–PEI/CuFe_2O_4$، حضور $CuFe_2O_4$ به‌عنوان جزء نیمه‌رسانا و وجود بستر GO–PEI می‌تواند محیط الکترونی متفاوتی نسبت به اجزای منفرد ایجاد کند. با این حال، از آنجا که در مطالعه حاضر اندازه‌گیری UV–Vis DRS مستقل برای همه اجزای سازنده انجام نشده است، تفسیر تغییرات طیفی صرفاً بر اساس مقایسه مستقیم با اجزای منفرد ارائه نمی‌شود و مشاهده پاسخ نوری کامپوزیت به‌عنوان شواهدی از قابلیت جذب نور مرئی در نظر گرفته می‌شود. برای تعیین شکاف انرژی نوری نانوکامپوزیت، از روش Tauc plot استفاده شد. در این روش، ضریب جذب نوری و انرژی فوتون با استفاده از رابطه Tauc plot به یکدیگر مرتبط شده و نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ رسم می‌شود. در این رابطه، α ضریب جذب، h ثابت پلانک و ν فرکانس تابش است. با توجه به رفتار جذب نمونه و نحوه رسم نمودار Tauc، بخش خطی منحنی برای تعیین انرژی گاف مورد استفاده قرار گرفت. برون‌یابی قسمت خطی این منحنی تا محل تقاطع با محور انرژی، مقدار شکاف انرژی نوری نانوکامپوزیت $GO–PEI/CuFe_2O_4$ را حدود eV ۱/۸۶ نشان داد (شکل ۵b). مقدار به‌دست‌آمده برای شکاف انرژی، از نظر فوتوکاتالیستی حائز اهمیت است، زیرا با توجه به مقدار

گاف انرژی به‌دست‌آمده، تابش در محدوده مرئی از نظر انرژی می‌تواند موجب تحریک نوری ماده شود. این موضوع با عملکرد مشاهده‌شده نانوکامپوزیت در تخریب رودامین B تحت تابش نور مرئی سازگاری دارد و نتایج DRS و Tauc plot نشان می‌دهند که نانوکامپوزیت $GO–PEI/CuFe_2O_4$ دارای پاسخ نوری مناسب در محدوده مرئی بوده و این ویژگی نوری با عملکرد فوتوکاتالیستی مشاهده‌شده نانوکامپوزیت تحت تابش نور مرئی سازگار است.

۳-۱-۵- بررسی خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت با استفاده از VSM

یکی از ویژگی‌های مورد انتظار برای نانوکامپوزیت $GO–PEI/CuFe_2O_4$، برخورداری از پاسخ مغناطیسی به دلیل حضور جزء $CuFe_2O_4$است که از نظر کاربردی می‌تواند در بازیابی فوتوکاتالیست مورد توجه قرار گیرد. از این رو، به‌منظور بررسی رفتار مغناطیسی نانوکامپوزیت سنتزشده، اندازه‌گیری مغناطیس‌سنجی نمونه با استفاده از دستگاه VSM انجام شد و منحنی مغناطیس–میدان برای $GO–PEI/CuFe_2O_4$ در شکل ۵c ارائه شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، با افزایش میدان مغناطیسی، مقدار مغناطش تغییر کرده و در بخش‌هایی از میدان‌های بالاتر، روند تغییرات منحنی نسبت به نواحی کم‌میدان ملایم‌تر می‌شود. همچنین، تغییر جهت میدان مغناطیسی موجب تغییر جهت مغناطش نمونه شده و منحنی رفت و برگشت مغناطیسی مشخصی ایجاد می‌کند. مشاهده پاسخ مغناطیسی در نانوکامپوزیت با حضور جزء مغناطیسی $CuFe_2O_4$ در ساختار ماده نهایی سازگار است. وجود پاسخ مغناطیسی در نانوکامپوزیت از نظر کاربرد فرآیند فوتوکاتالیستی اهمیت ویژه‌ای دارد. در فرآیندهای فوتوکاتالیستی ناهمگن، جداسازی ذرات کاتالیست از محلول پس از پایان واکنش یکی از مراحل مهم عملیاتی است. در صورتی که کاتالیست به‌صورت پودر معلق در محیط آبی استفاده شود، جداسازی آن با روش‌هایی مانند فیلتراسیون یا سانتریفیوژ می‌تواند زمان‌بر باشد و در مقیاس‌های بالاتر نیز هزینه عملیاتی ایجاد کند. در نانوکامپوزیت حاضر، وجود $CuFe_2O_4$ یک پاسخ مغناطیسی ایجاد می‌کند که می‌تواند برای جداسازی ماده از محلول با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین، ترکیب ویژگی فوتوکاتالیستی با قابلیت جداسازی مغناطیسی، یکی از مزیت‌های ساختاری $GO–PEI/CuFe_2O_4$ در کاربردهای تصفیه آب محسوب می‌شود. نتایج VSM همچنین با آزمون قابلیت استفاده مجدد فوتوکاتالیست که در ادامه ارائه شده است ارتباط دارد. در آزمایش‌های بازیافت، نانوکامپوزیت پس از هر چرخه از محیط واکنش جدا و برای چرخه بعدی مورد استفاده قرار گرفت و پس از پنج چرخه متوالی، حدود ۸۷ درصد از راندمان اولیه تخریب حفظ شد .بنابراین، پاسخ مغناطیسی مشاهده‌شده در طیف VSM از نظر کاربردی می‌تواند یکی از عوامل مؤثر در امکان بازیابی آسان ماده پس از فرآیند باشد. البته حفظ راندمان فوتوکاتالیستی در چرخه‌های متوالی تنها به قابلیت جداسازی مغناطیسی وابسته نیست و پایداری ساختاری ماده و میزان حفظ فاز فعال نیز در آن نقش دارند. از این رو، نتایج VSM در کنار نتایج آزمون بازیافت، شواهد مکملی برای قابلیت بازیابی و استفاده مجدد نانوکامپوزیت فراهم می‌کنند. منحنی VSM همچنین نشان می‌دهد که با وجود حضور GO و PEI در ساختار نانوکامپوزیت، نمونه نهایی همچنان پاسخ مغناطیسی قابل اندازه‌گیری

نشان داد. این موضوع از دیدگاه طراحی ماده اهمیت دارد، زیرا در ساختار GO–PEI/$CuFe_2O_4$، GO–PEI نقش بستر و جزء اصلاح‌شده را ایفا می‌کند، در حالی که $CuFe_2O_4$ جزء مسئول ایجاد خاصیت مغناطیسی است. بنابراین، حضور فاز فریت مس در ساختار نهایی باعث می‌شود نانوکامپوزیت علاوه بر برخورداری از ویژگی‌های سطحی و ساختاری ناشی از GO–PEI، قابلیت پاسخ‌گویی به میدان مغناطیسی خارجی را نیز حفظ کند. بر این اساس، نتایج VSM نشان می‌دهند که نانوکامپوزیت سنتزشده از نظر خواص مغناطیسی برای کاربرد به‌عنوان یک فوتوکاتالیست قابل بازیابی مناسب است و این ویژگی، در کنار عملکرد فوتوکاتالیستی و قابلیت استفاده مجدد، کاربرد بالقوه آن را در فرآیندهای تصفیه آلاینده‌های آبی افزایش می‌دهد.



شکل ۵: (a) طیف UV–Vis DRS نانوکامپوزیت GO–PEI/$CuFe_2O_4$، (b) نمودار Tauc نانوذرات GO–PEI/$CuFe_2O_4$ برای تعیین انرژی گاف نواری، (c) منحنی VSM نانوکامپوزیت GO–PEI/$CuFe_2O_4$

۳-۲- مطالعه تخریب فوتوکاتالیستی رودامین B

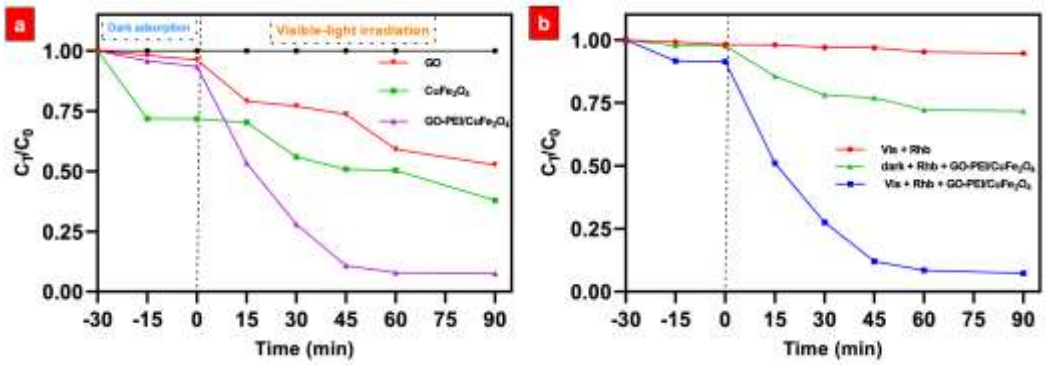
۳-۲-۱- ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی GO، $CuFe_2O_4$ و نانوکامپوزیت GO–PEI/$CuFe_2O_4$

برای بررسی نقش نسبی اجزای تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت، عملکرد فوتوکاتالیستی GO، $CuFe_2O_4$ خالص و GO–PEI/$CuFe_2O_4$ تحت شرایط یکسان با یکدیگر مقایسه شد (شکل ۶a). پس از ۹۰ دقیقه تابش نور مرئی، راندمان حذف رودامین B برای GO، $CuFe_2O_4$ و GO–PEI/$CuFe_2O_4$ به‌ترتیب حدود ۴۷، ۶۲ و ۹۲ درصد به دست آمد. این نتایج نشان می‌دهد که ترکیب GO، $CuFe_2O_4$ و PEI در ساختار نانوکامپوزیت GO–PEI/$CuFe_2O_4$ با بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نسبت به اجزای منفرد همراه بوده است. کاهش غلظت رودامین B در مرحله جذب تاریکی نیز نشان‌دهنده مشارکت فرآیند جذب سطحی

در رفتار کلی سامانه است. با توجه به اینکه در مطالعه حاضر نمونه $CuFe_2O_4$/GO بدون PEI به‌صورت مستقل بررسی نشده است، سهم کمی و مستقل PEI در افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی قابل تعیین نیست؛ ازاین‌رو، نقش PEI در این پژوهش به‌عنوان یک عامل‌دارکننده و جزء مؤثر در طراحی ساختار نانوکامپوزیت تفسیر می‌شود.

۳-۲-۲- بررسی سهم جذب سطحی و فوتولیز مستقیم در تخریب فوتوکاتالیستی رودامین B

به‌منظور بررسی سهم تابش مستقیم، جذب سطحی و فرآیند فوتوکاتالیستی در کاهش غلظت رودامین B، سه شرایط آزمایشی شامل تابش محلول RhB در غیاب فوتوکاتالیست، تماس RhB با GO–$PEI/CuFe_2O_4$ در شرایط تاریکی و فرآیند فوتوکاتالیستی در حضور نانوکامپوزیت و تحت نور مرئی بررسی شد (شکل ۶b). در آزمایش شاهد بدون فوتوکاتالیست (منحنی قرمز)، مقدار C_T/C_0 در پایان ۹۰ دقیقه به حدود ۰/۹۴ رسید که معادل ۶ درصد کاهش غلظت RhB است و نشان‌دهنده سهم محدود فوتولیز مستقیم در شرایط آزمایش حاضر می‌باشد. در شرایط تاریکی (منحنی سبز)، C_T/C_0 در پایان آزمایش به حدود ۰/۷۱ رسید که بیانگر حدود ۲۹ درصد کاهش غلظت و نشان‌دهنده سهم قابل توجه جذب سطحی RhB توسط نانوکامپوزیت است. با این حال، در حضور هم‌زمان GO–$PEI/CuFe_2O_4$ و نور مرئی (منحنی آبی)، مقدار C_T/C_0 تا حدود ۰/۰۷ کاهش یافت که متناظر با حدود ۹۳ درصد کاهش غلظت RhB است. این اختلاف قابل‌توجه نشان می‌دهد که کاهش غلظت RhB در شرایط اصلی را نمی‌توان صرفاً به فوتولیز مستقیم یا جذب سطحی نسبت داد و با نقش فرآیند فوتوکاتالیستی در حضور GO–$PEI/CuFe_2O_4$ سازگار است. بنابراین، نتایج کنترل حاضر امکان تفکیک مناسب‌تر سهم جذب و تابش مستقیم از عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت را فراهم می‌کند.



شکل ۶: (a) مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی GO، $CuFe_2O_4$ و GO–$PEI/CuFe_2O_4$ در حذف رودامین B، (b) تغییرات نسبت غلظت رودامین B (C_T/C_0) بر حسب زمان تحت شرایط مختلف: (قرمز) تابش نور مرئی به محلول RhB در غیاب فوتوکاتالیست، (سبز) جذب RhB توسط GO–$PEI/CuFe_2O_4$ در شرایط تاریکی، و (آبی) تخریب فوتوکاتالیستی RhB در حضور GO–$PEI/CuFe_2O_4$ تحت تابش نور مرئی

۳-۲-۳- تأثیر pH محلول بر تخریب فوتوکاتالیستی رودامین B

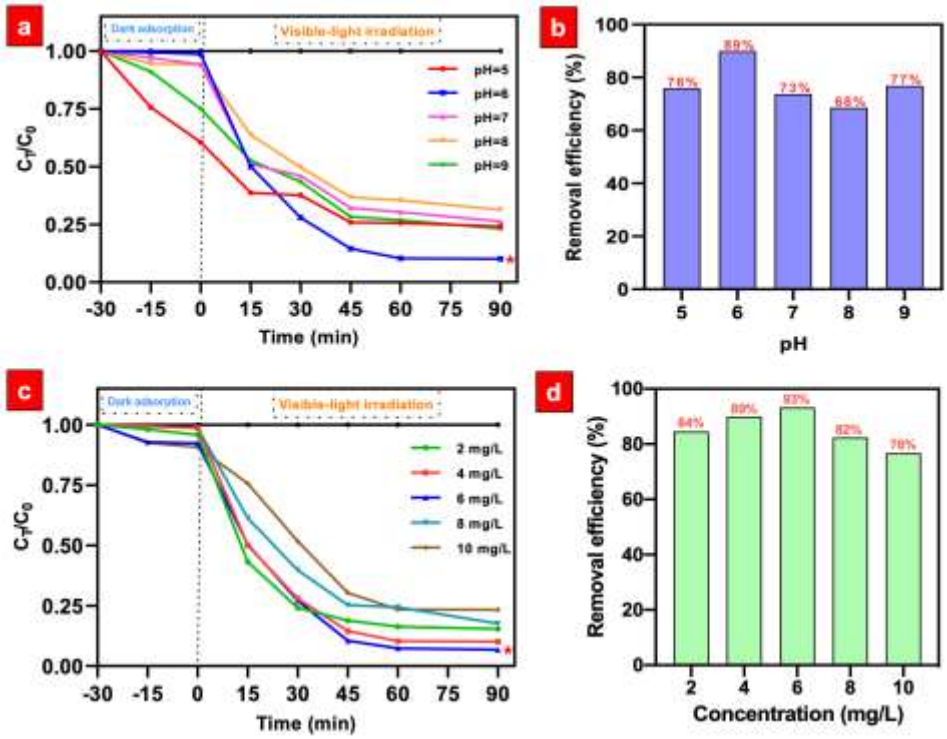
pH محلول یکی از مهم‌ترین پارامترهای عملیاتی در فرآیندهای فوتوکاتالیستی محسوب می‌شود، زیرا می‌تواند بر حالت یونی مولکول آلاینده، ویژگی‌های سطحی فوتوکاتالیست و برهم‌کنش میان آلاینده و سطح ماده اثر بگذارد. در این مطالعه، اثر pH در

محدوده ۵ تا ۹ بر تخریب فوتوکاتالیستی رودامین B مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷a,b). این محدوده با هدف ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت در شرایط آبی نزدیک به خنثی انتخاب شد و نتایج حاصل، روند وابستگی عملکرد فوتوکاتالیستی به pH را در محدوده مورد بررسی نشان می‌دهند. نتایج نشان داد که pH=6 بهترین نتیجه را در محدوده مورد بررسی فراهم می‌کند و منجر به تخریب ۹۰ درصدی رودامین B می‌شود. بنابراین، pH=6 به‌عنوان بهترین عملکرد مشاهده‌شده در محدوده مورد بررسی برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. عملکرد برتر در pH=6 را می‌توان به ایجاد شرایط مناسب برای برهم‌کنش میان مولکول‌های رودامین B و سطح نانوکامپوزیت و فراهم شدن شرایط مطلوب برای فرآیندهای اکسیداسیون نوری نسبت داد. در این شرایط، برهم‌کنش سطح–آلاینده می‌تواند جذب RhB را تسهیل کرده و در کنار تولید گونه‌های فعال اکسیدکننده، به افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی منجر شود. این شرایط موجب تسهیل انتقال بار و کاهش بازترکیب الکترون–حفره شده و در نتیجه سرعت تخریب فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. در محیط اسیدی‌تر (pH=5)، اگرچه فرآیند تخریب همچنان با راندمان بالایی انجام شد، اما عملکرد آن اندکی پایین‌تر از pH=6 بود. این رفتار احتمالاً ناشی از افزایش غلظت یون‌های H^+ و این رفتار می‌تواند با تغییر در وضعیت پروتونه‌شدن گروه‌های عاملی سطح و تغییر شرایط واکنش در محیط اسیدی مرتبط باشد؛ عواملی که ممکن است بر برهم‌کنش سطح–آلاینده و فرآیندهای انتقال بار و اکسیداسیون اثرگذار باشند. با این وجود، راندمان بالای مشاهده‌شده در این pH نشان می‌دهد که محیط اسیدی ملایم همچنان برای تخریب رودامین B مناسب است. با افزایش pH به مقادیر خنثی و قلیایی (pH های ۷ الی ۹) راندمان تخریب به‌تدریج کاهش یافت. این کاهش می‌تواند با تغییر در ویژگی‌های سطحی نانوکامپوزیت و برهم‌کنش میان سطح فوتوکاتالیست و مولکول‌های رنگ در محیط با pH بالاتر مرتبط باشد. علاوه بر این، حضور مقادیر بیشتر یون‌های OH^- در محیط‌های قلیایی می‌تواند از طریق واکنش‌های جانبی با گونه‌های فعال اکسیژن، بخشی از ظرفیت اکسیدکنندگی سیستم را کاهش دهد. در میان شرایط قلیایی بررسی‌شده، pH=8 کمترین کارایی را نشان داد که بیانگر نامطلوب بودن این شرایط برای جذب و اکسیداسیون مؤثر مولکول‌های رودامین B است. در pH=9 اگرچه عملکرد سیستم نسبت به pH=8 اندکی بهبود یافت، اما همچنان پایین‌تر از بهترین عملکرد مشاهده‌شده در محدوده بررسی‌شده بود. به‌طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که pH محلول نقش تعیین‌کننده‌ای در کارایی سیستم فوتوکاتالیستی دارد و به‌طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که pH محلول نقش مهمی در کارایی سیستم فوتوکاتالیستی دارد و در محدوده بررسی‌شده، شرایط نزدیک به خنثی و اندکی اسیدی در pH=6 با بالاترین راندمان تخریب همراه بود. بر این اساس، pH=6 به‌عنوان pH منتخب برای آزمایش‌های بعدی در این مطالعه در نظر گرفته شد.

۳-۲-۴- بررسی تاثیر غلظت اولیه رودامین B بر تخریب فوتوکاتالیستی

تأثیر غلظت اولیه رودامین B بر راندمان تخریب فوتوکاتالیستی در محدوده ۲ تا ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷c,d). در مرحله جذب در تاریکی، کاهش اندکی در مقدار C_T/C_0 برای تمامی غلظت‌ها مشاهده شد که نشان‌دهنده

سهم محدود جذب سطحی در حذف رنگ و ضرورت فعال‌سازی نوری کاتالیست است. پس از تابش نور مرئی، راندمان تخریب به غلظت اولیه آلاینده وابستگی محسوسی نشان داد. در میان غلظت‌های بررسی‌شده، ۶ میلی‌گرم بر لیتر بهترین عملکرد را ارائه داد و مقدار C_T/C_0 پس از ۹۰ دقیقه به حدود ۰/۰۶ کاهش یافت که معادل راندمان تخریب تقریباً ۹۴ درصد است. در غلظت‌های پایین‌تر (۲ و ۴ میلی‌گرم بر لیتر)، به دلیل تعداد کمتر مولکول‌های رنگ، از ظرفیت گونه‌های فعال اکسیژن به‌طور کامل استفاده نشد و راندمان اندکی کاهش یافت. در مقابل، افزایش غلظت اولیه به ۸ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر موجب افت کارایی فرآیند شد که به رقابت مولکول‌های رنگ برای جایگاه‌های فعال، کاهش نفوذ نور در سوسپانسیون (اثر فیلتر داخلی) و افزایش احتمال بازترکیب زوج‌های الکترون–حفره نسبت داده می‌شود. در مجموع، غلظت ۶ میلی‌گرم بر لیتر به‌عنوان غلظت بهینه، بهترین تعادل را میان دسترسی به جایگاه‌های فعال، جذب نور و تولید گونه‌های فعال اکسیژن فراهم کرد.



شکل ۷: (a,b) تاثیر pH محلول، (c,d) وابستگی غلظت‌های اولیه رودامین B بر راندمان تخریب فوتوکاتالیستی.

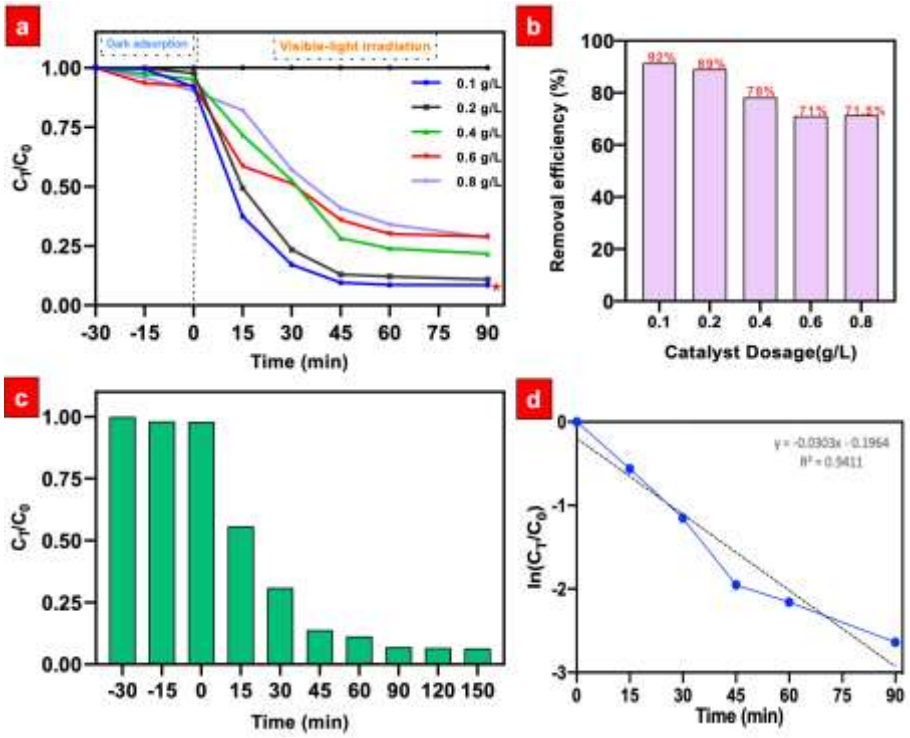
۳-۲-۵- اثر دوز کاتالیست بر فرآیند تخریب رودامین B

تأثیر مقدار کاتالیست بر تخریب فوتوکاتالیستی رودامین B در دوزهای ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ گرم بر لیتر، با غلظت اولیه ۶ میلی‌گرم بر لیتر و در pH=6 مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸a,b). همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، در مرحله جذب در تاریکی، افزایش مقدار کاتالیست تنها تأثیر محدودی بر جذب اولیه رودامین B داشت و تمامی نمونه‌ها پیش از آغاز تابش، مقادیر C_T/C_0 نزدیک به یک را نشان دادند؛ این امر بیانگر سهم نسبتاً اندک جذب سطحی در حذف اولیه رنگ است. پس از آغاز تابش نور مرئی، اختلاف عملکرد نمونه‌ها به‌تدریج آشکار شد. در میان دوزهای بررسی‌شده، مقدار g/L ۰/۱ بالاترین فعالیت

فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد؛ به‌طوری‌که مقدار C_T/C_0 به‌سرعت کاهش یافت و پس از ۹۰ دقیقه به حدود ۰/۰۸ رسید که معادل راندمان تخریب تقریباً ۹۲ درصد است. عملکرد برتر این دوز را می‌توان به ایجاد تعادل مطلوب میان جذب مؤثر نور، تولید ROS و جلوگیری از پدیده‌های نامطلوبی نظیر تجمع ذرات نسبت داد. دوز g/L ۰/۲ نیز عملکرد مطلوبی از خود نشان داد، با این حال، راندمان نهایی آن اندکی کمتر از دوز g/L ۰/۱ بود. در مقابل، با افزایش مقدار کاتالیست به ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ گرم بر لیتر، راندمان نهایی تخریب به‌طور محسوسی کاهش یافت که این رفتار را می‌توان به پراکندگی و تضعیف بیش از حد نور، تجمع نانوذرات و انسداد نسبی جایگاه‌های فعال نسبت داد. در مجموع، نتایج نشان می‌دهد که دوز g/L ۰/۱ بهترین عملکرد را در محدوده دوزهای بررسی‌شده نشان داد و بهترین تعادل را میان جذب مؤثر نور، دسترسی به جایگاه‌های فعال و تولید گونه‌های فعال اکسیژن برقرار کرده و بیشترین راندمان تخریب رودامین B را با حداقل مصرف کاتالیست فراهم می‌آورد.

۳-۲-۶- تأثیر زمان تابش بر تخریب فوتوکاتالیستی رودامین B

تأثیر زمان تابش بر تخریب رودامین B تحت شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸c). نتایج نشان داد که با افزایش زمان تابش، راندمان تخریب به‌طور پیوسته افزایش یافت و پس از ۹۰ دقیقه به حدود ۹۴ درصد رسید. پس از این زمان، سرعت تخریب تقریباً ثابت شد که بیانگر رسیدن فرآیند به حالت اشباع است. این رفتار به کاهش تدریجی گونه‌های فعال اکسیژن و همچنین کاهش تعداد مولکول‌های در دسترس رودامین B در محلول نسبت داده می‌شود. بر این اساس، ۹۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه تابش برای تخریب مؤثر فوتوکاتالیستی رودامین B تعیین شد.



شکل ۸: (a,b) اثرات دوز کاتالیزور بر تخریب رودامین B، (c) تأثیر زمان تابش بر تخریب RhB ، (d) رفتار سینتیکی تخریب رودامین B با استفاده از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول.

۳-۲-۷- تحلیل سینتیکی تخریب فوتوکاتالیستی رودامین B

به‌منظور ارزیابی سرعت واکنش و بررسی رفتار سینتیکی تخریب فوتوکاتالیستی رودامین B، داده‌های تجربی با استفاده از مدل سینتیکی شبه‌مرتبه اول تحلیل شدند. این مدل، تحت شرایط غلظت پایین آلاینده، به‌عنوان فرم ساده‌شده‌ای از مدل لانگمویر–هینشلوود برای توصیف سینتیک فرآیندهای فوتوکاتالیستی به‌کار می‌رود:

$$\ln(C_T/C_0) = -k_{app} \cdot t$$

که در آن، C_0 و C_T به‌ترتیب غلظت رودامین B در ابتدای تابش و در زمان تابش t (بر حسب دقیقه) هستند و K_{app} ثابت سرعت ظاهری واکنش (بر حسب min^{-1}) است. همان‌طور که در (شکل ۸d) نشان داده شده است، نمودار $\ln(C_T/C_0)$ برحسب زمان تابش، همبستگی خطی نسبتاً مناسبی را نشان داد و معادله برازش‌شده به‌صورت زیر به‌دست آمد:

$$\ln(C_T/C_0) = -0.0303t - 0.1964$$

با توجه به شیب خط، مقدار ثابت سرعت ظاهری تخریب رودامین B برابر با min^{-1} ۰/۰۳۰۳ محاسبه شد. همچنین، نیمه‌عمر فرآیند تخریب از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$t_{1/2} = \ln 2/kapp$$

بر این اساس، نیمه‌عمر تخریب رودامین B حدود min ۲۲/۹ به‌دست آمد. مقدار $R^2 = 0.9411$ نیز نشان‌دهنده همبستگی خطی نسبتاً مناسب داده‌های تجربی با مدل شبه‌مرتبه اول است و بیان می‌کند که تخریب رودامین B در شرایط آزمایش حاضر را می‌توان به‌طور مناسبی با این مدل توصیف کرد. انحراف جزئی برخی نقاط تجربی از خط برازش، به‌ویژه در زمان‌های طولانی‌تر تابش، می‌تواند به تغییرات تدریجی در شرایط سطحی فوتوکاتالیست و تشکیل و تجمع گونه‌های حدواسط حاصل از فرآیند تخریب نسبت داده شود.

۳-۲-۸- تخریب فوتوکاتالیستی رودامین B تحت شرایط بهینه

به‌منظور ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیست، تحت بهترین شرایط در محدوده بررسی‌شده، آزمایش تخریب فوتوکاتالیستی رودامین Bدر شرایط بهینه شامل pH=6، غلظت اولیه RhB برابر با ۶ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار کاتالیست ۰/۱ گرم بر لیتر و زمان تابش ۹۰ دقیقه در سه تکرار مستقل انجام شد (شکل ۹a). همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، راندمان تخریب در هر سه تکرار بسیار مشابه بوده و مقادیر خطای به‌دست‌آمده (Error bar) ناچیز است. این نتایج بیانگر تکرارپذیری مناسب آزمایش‌ها، پایداری عملکرد فوتوکاتالیست و قابلیت اطمینان بالای شرایط بهینه انتخاب‌شده است. بر این اساس، فوتوکاتالیست تهیه‌شده تحت این شرایط، راندمان بالایی در تخریب رودامین B از خود نشان داد و از نظر عملکرد و بازتولیدپذیری، ظرفیت مناسبی برای کاربرد در فرآیندهای تصفیه آلاینده‌های رنگی دارد.

۳-۲-۹- بررسی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از فوتوکاتالیست

کاربردپذیری عملی یک فوتوکاتالیست به میزان قابل توجهی به قابلیت استفاده مجدد آن در چرخه‌های متوالی بهره‌برداری وابسته است. به‌منظور ارزیابی این ویژگی، نانوکامپوزیت سنتز شده تحت شرایط بهینه در پنج چرخه متوالی تخریب فوتوکاتالیستی رودامین B مورد بررسی قرار گرفت (شکل 9b). پس از هر چرخه، نانوکامپوزیت مغناطیسی به‌وسیله یک میدان مغناطیسی خارجی بازیابی شد؛ روشی ساده و کارآمد که اتلاف کاتالیست را به حداقل می‌رساند. سپس نمونه با استفاده از اتانول و آب مقطر در حمام فراصوت شست‌وشو داده شد و پیش از استفاده مجدد، به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، فوتوکاتالیست در چرخه نخست راندمان تخریب ۹۳ درصد را نشان داد. با تکرار فرآیند، کاهش تدریجی و یکنواختی در راندمان مشاهده شد، به‌طوری‌که بازده تخریب در چرخه‌های دوم تا پنجم به‌ترتیب به ۹۲، ۹۱، ۸۹ و ۸۷ درصد رسید. این کاهش تدریجی را می‌توان به انسداد نسبی جایگاه‌های فعال سطحی توسط محصولات میانی و فرآورده‌های حاصل از تخریب رودامین B و همچنین افت جزئی فعالیت سایت‌های فعال در طی چرخه‌های متوالی نسبت داد. با این وجود، حفظ ۸۷ درصد راندمان تخریب پس از پنج چرخه متوالی، نشان‌دهنده پایداری ساختاری مناسب، قابلیت بازیابی مطلوب و استفاده مجدد مؤثر فوتوکاتالیست است که آن را به گزینه‌ای امیدبخش برای کاربردهای عملی در حذف آلاینده‌های رنگی از محیط‌های آبی تبدیل می‌کند.

۳-۲-۱۰- بررسی نقش گونه‌های فعال در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی رودامین B

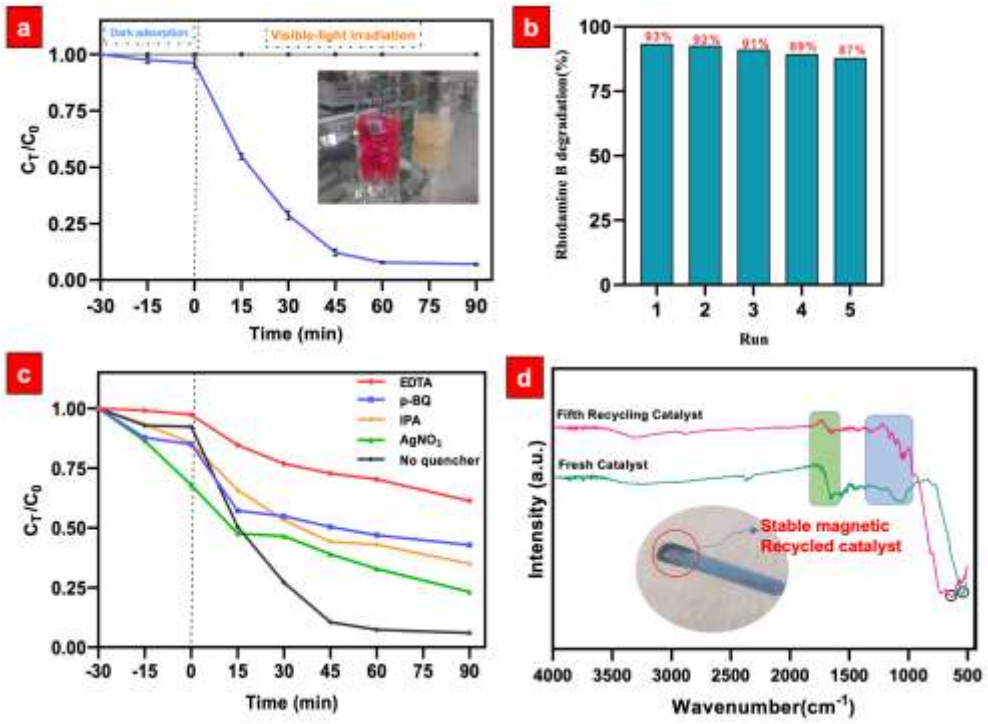
به‌منظور بررسی نقش نسبی گونه‌های فعال و حامل‌های بار در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی رودامین B، آزمون مهارکننده گونه‌های فعال[7] انجام شد. در این آزمایش، EDTA، پارابنزوکینون (p-BQ) و ایزوپروپیل الکل (IPA) به‌ترتیب برای بررسی نقش حفره‌های نوری (h^+)، گونه‌های سوپراکسید ($\bullet O_2^-$) و رادیکال‌های هیدروکسیل ($\bullet OH$) مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین، $AgNO_3$ به‌عنوان گیرنده الکترون برای بررسی مشارکت الکترون‌های فوتوتولیدشده در فرآیند مورد استفاده قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل 9c مشاهده می‌شود، افزودن هر یک از مهارکننده‌ها نسبت به شرایط بدون مهارکننده موجب کاهش عملکرد فوتوکاتالیستی و باقی‌ماندن مقدار بیشتری از رودامین B در محلول شد. میزان این اثر در حضور مهارکننده‌ها متفاوت بود؛ به‌طوری‌که بیشترین اثر مهاری مربوط به EDTA، پس از آن p-BQ و IPA بود، در حالی که $AgNO_3$ اثر مهاری محدودتری نشان داد. اثر قابل توجه EDTA نشان می‌دهد که حفره‌های نوری (h^+) احتمالاً سهم مهمی در فرآیند اکسیداسیون رودامین B دارند. از سوی دیگر، کاهش فعالیت در حضور p-BQ و IPA به‌ترتیب مشارکت گونه‌های مرتبط با $\bullet O_2^-$ و $\bullet OH$ را در فرآیند تخریب پیشنهاد می‌کند. همچنین، کاهش فعالیت در حضور $AgNO_3$ نشان می‌دهد که الکترون‌های فوتوتولیدشده نیز در فرآیند کلی فوتوکاتالیستی مشارکت دارند. با این حال، از آنجا که هیچ‌یک از مهارکننده‌ها موجب توقف کامل فرآیند

[7] Scavenger Test

تخریب نشدند، نتایج نشان می‌دهد که حذف رودامین B احتمالاً حاصل مشارکت همزمان چند مسیر واکنشی است و نمی‌توان تخریب را به یک گونه فعال منفرد نسبت داد. با توجه به نتایج DRS و گاف نواری ۱/۸۶ eV، تابش نور مرئی می‌تواند موجب ایجاد حامل‌های بار در $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$ شود. حامل‌های فوتوتولیدشده می‌توانند در واکنش‌های سطحی با گونه‌های موجود در محیط مشارکت کرده و در تشکیل گونه‌های اکسیدکننده فعال نقش داشته باشند. نتایج آزمون مهارکننده نیز این برداشت را تأیید می‌کند؛ به‌گونه‌ای که تغییر محسوس در روند تخریب در حضور EDTA، p-BQ، IPA و $AgNO_3$ نشان‌دهنده مشارکت حفره‌های نوری، گونه‌های مرتبط با سوپراکسید، رادیکال‌های هیدروکسیل و الکترون‌های فوتوتولیدشده در فرآیند تخریب است. بنابراین، فرآیند فوتوکاتالیستی $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$ را می‌توان حاصل مشارکت همزمان چندین مسیر اکسیداسیونی دانست که در نهایت به تخریب رودامین B منجر می‌شوند.

۳-۲-۱۱- بررسی پایداری و حفظ ساختار فتوکاتالیزور پس از استفاده مجدد

به‌منظور بررسی تغییرات احتمالی ساختار شیمیایی نانوکامپوزیت پس از چرخه‌ی استفاده‌های مجدد، طیف FTIR نمونه تازه و نمونه بازیابی‌شده پس از پنجمین چرخه فوتوکاتالیستی ثبت و مقایسه شد (شکل ۹d). طیف‌ها پس از نرمال‌سازی برای مقایسه بهتر الگوی ارتعاشی ارائه شدند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، الگوی کلی جذب در هر دو نمونه مشابه بوده و باندهای مشخصه مربوط به ساختار $GO–PEI/CuFe_2O_4$ پس از فرآیند بازیافت همچنان حفظ شده‌اند. در هر دو طیف، جذب در محدوده cm^{-1} ۳۲۰۰-۳۵۰۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (–OH) و مولکول‌های آب جذب‌شده مشاهده می‌شود. همچنین، باندهای مربوط به ارتعاشات گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار موجود در ساختار گرافن اکساید، از جمله ناحیه حدود cm^{-1} ۱۷۰۰ مربوط به ارتعاش کششی C=O و ناحیه حدود cm^{-1} ۱۰۵۰-۱۲۵۰ مرتبط با پیوندهای C–O، پس از چرخه پنجم همچنان قابل مشاهده هستند. علاوه بر این، ناحیه پایین‌تر از cm^{-1} ۶۰۰ که به ارتعاشات پیوندهای فلز–اکسیژن در ساختار فریت مس نسبت داده می‌شود، در نمونه بازیابی‌شده حفظ شده است. مقایسه دو طیف نشان می‌دهد که موقعیت باندهای اصلی پس از پنج چرخه استفاده تغییر قابل توجهی نداشته است، که بیانگر حفظ چارچوب شیمیایی اصلی نانوکامپوزیت در طول فرآیند فوتوکاتالیستی و مراحل بازیابی است. اگرچه تغییراتی در شدت نسبی برخی نوارهای جذبی مشاهده می‌شود، این تغییرات می‌تواند ناشی از برهم‌کنش سطحی مولکول‌های رودامین B یا گونه‌های حدواسط حاصل از فرآیند تخریب با سایت‌های فعال سطح باشد. در مجموع، حفظ باندهای مشخصه GO، گروه‌های عاملی مرتبط با PEI و ارتعاشات فلز–اکسیژن $CuFe_2O_4$ پس از پنجمین چرخه، در کنار حفظ عملکرد فوتوکاتالیستی، نشان‌دهنده پایداری مناسب ساختار شیمیایی نانوکامپوزیت $GO–PEI/CuFe_2O_4$ در فرآیند استفاده مجدد است.



شکل ۹: (a) راندمان تخریب فوتوکاتالیستی رودامین B توسط نانوکامپوزیت GO-PEI/$CuFe_2O_4$ تحت شرایط بهینه عملیاتی، (b) عملکرد بازیافت‌پذیری کاتالیزور در تخریب RhB طی پنج چرخه متوالی، (c) بررسی نقش گونه‌های فعال در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی، (d) مقایسه طیف‌های FTIR فتوکاتالیزور قبل از استفاده و پس از ۵ چرخه استفاده مجدد

۳-۲-۱۲- مقایسه نتایج با مطالعات پیشین

به‌منظور بررسی جایگاه عملکردی نانوکامپوزیت GO–PEI/$CuFe_2O_4$، عملکرد آن با تعدادی از فوتوکاتالیست‌های گزارش‌شده در مطالعات پیشین برای تخریب رودامین B مقایسه شد. مقایسه عملکرد فوتوکاتالیست GO-PEI/$CuFe_2O_4$ سنتزشده در این پژوهش با سایر فوتوکاتالیست‌های گزارش‌شده برای تخریب فوتوکاتالیستی رودامین B (جدول ۱) نشان می‌دهد که این سامانه، علی‌رغم استفاده از مقدار بسیار پایین کاتالیست، توانایی قابل قبولی در حذف این آلاینده از محیط آبی دارد. در این پژوهش، با استفاده از تنها ۰/۱ g/L از فوتوکاتالیست GO-PEI/$CuFe_2O_4$ و تحت شرایط نزدیک به خنثی (pH=6)، حذف ۹۳ درصدی رودامین B پس از ۹۰ دقیقه تابش حاصل شد. اگرچه برخی از فوتوکاتالیست‌های گزارش‌شده در مطالعات پیشین درصدهای تخریب بالاتری ارائه کرده‌اند، این نتایج عمدتاً در شرایط عملیاتی متفاوت، شامل استفاده از مقادیر بالاتر کاتالیست، pH اسیدی یا قلیایی و/یا زمان‌های واکنش طولانی‌تر به دست آمده‌اند. به‌عنوان مثال، فوتوکاتالیست BiOI/BiOCl با راندمان تخریب ۹۹/۲ درصد، از دوز کاتالیستی ۰/۵ g/L در pH برابر با ۳ استفاده کرده است، در حالی که GO-PEI/$CuFe_2O_4$ در این پژوهش با یک‌پنجم این مقدار کاتالیست و در شرایط ملایم‌تر توانسته است عملکرد مطلوبی ارائه دهد. همچنین، فوتوکاتالیست Mn_3O_4/ZnO/AC با وجود دستیابی به راندمان ۹۵/۸۵ درصد، به مقدار ۲ g/L کاتالیست و زمان تابش ۴۲۰ دقیقه نیاز داشته است که نشان‌دهنده مصرف بالاتر ماده و زمان فرآیند طولانی‌تر نسبت به سامانه پیشنهادی این پژوهش است. عملکرد مشاهده‌شده برای GO-PEI/$CuFe_2O_4$ ممکن است به اثر هم‌زمان اجزای تشکیل‌دهنده این کامپوزیت، از جمله حضور اکسید

گرافن، اصلاح سطح با پلی‌اتیلن‌ایمین و ویژگی‌های نیمه‌رسانایی $CuFe_2O_4$ مرتبط باشد. این ترکیب می‌تواند بر ویژگی‌های سطحی و رفتار انتقال بار در فرآیند فوتوکاتالیستی تأثیرگذار باشد، اگرچه بررسی دقیق سازوکارهای دخیل نیازمند مطالعات تکمیلی است. در مجموع، نتایج مقایسه‌ای نشان می‌دهد که فوتوکاتالیست $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$ با دستیابی به راندمان تخریب ۹۳ درصدی رودامین B، در حالی که از مقدار نسبتاً پایین کاتالیست g/L ۰/۱ و شرایط نزدیک به خنثی استفاده شده است، عملکرد قابل قبولی در مقایسه با برخی سامانه‌های گزارش‌شده ارائه می‌دهد و می‌تواند به‌عنوان یک گزینه قابل بررسی برای فرآیندهای فوتوکاتالیستی حذف آلاینده‌های رنگی مورد توجه قرار گیرد.

جدول ۱- مقایسه عملکرد فوتوکاتالیست $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$ سنتزشده در تخریب نوری رودامین B با مطالعات پیشین

مرجع	درصد تخریب (%)	غلظت آلاینده (mg/L)	دوز کاتالیزور (g/L)	pH	زمان تابش (min)	آلاینده	فتوکاتالیست
[۲۳]	96	5	0.15	7	180	Rhb	P-ZnO
[۲۴]	99.2	5	0.5	3	60	Rhb	BiOI/BiOCl
[۲۵]	94.55	15	1.2	9	120	Rhb	TiO_2/rGO
[۲۶]	95	10	0.75	10	180	Rhb	α-Bi_2O_3 nanosheets
[۲۷]	60	5	0.3125	10	180	Rhb	CuO NPs
[۲۸]	95.85	10	2	7	420	Rhb	Mn_3O_4/ZnO/AC
[۲۹]	97.63	1	0.6	4	60	Rhb	MCM 41
[۳۰]	80	10	0.4	4.5	90	Rhb	$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$
[۳۱]	62	10	0.3	12	60	Rh-6G	Au/Fe_3O_4
[۳۲]	98.17	15	0.15	11	120	BR46	UV/ZrO_2-C
[۳۳]	100	30	3.3	7	60	MO	Fe_3O_4/Al_2O_3/TiO_2
این مطالعه	93	6	0.1	6	90	Rhb	$GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$

۳-۲-۱۳- ارزیابی سمیت گیاهی: تأثیر پساب تصفیه‌شده بر جوانه‌زنی بذر عدس

به‌منظور ارزیابی کارایی فرآیند فوتوکاتالیستی در کاهش سمیت باقی‌مانده آلاینده و بررسی پیامدهای زیست‌محیطی آن، آزمون سمیت گیاهی با استفاده از بذر عدس به‌عنوان یک ارگانیسم مدل انجام شد. بذرهای یکنواخت از نظر اندازه و شکل، در پتری‌دیش‌های حاوی ۱۵ میلی‌لیتر از محلول‌های آزمایشی قرار داده شده و به مدت ۷ روز تحت شرایط کنترل‌شده انکوبه شدند. آزمایش در سه گروه شامل: آب دیونیزه (شکل ۱۰، a,d)، محلول حاوی رودامین B تصفیه‌نشده (شکل ۱۰، b,e) و محلول رودامین B تصفیه‌شده به‌وسیله فرآیند فوتوکاتالیستی با استفاده از نانوکامپوزیت $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$ تحت تابش نور مرئی (شکل ۱۰، c,f) انجام شد که نتایج آن در شکل ۸ ارائه شده است. در روز هفتم، بذرهای آبیاری‌شده با آب دیونیزه (شکل ۱۰d) جوانه‌زنی مطلوبی نشان دادند و دارای ساقه‌های سبز و ریشه‌های سالم و توسعه‌یافته بودند که به‌عنوان وضعیت فیزیولوژیکی طبیعی در نظر گرفته شد. بذرهای تیمار شده با محلول رودامین B تصفیه‌نشده هیچ‌گونه جوانه‌زنی نشان ندادند و تغییر رنگ قابل‌توجه، نکروز و تخریب بافت در آن‌ها مشاهده شد (شکل ۱۰e). همچنین، تیره شدن بافت بذرها بیانگر آسیب‌های سلولی ناشی از تنش

اکسیداتیو بوده و صرفاً ناشی از تغییرات اسمزی یا pH محلول نیست. در مقابل، بذرهای آبیاری‌شده با پساب تصفیه‌شده به روش فوتوکاتالیستی (شکل ۱۰f) عملکردی نسبتا مشابه گروه شاهد از خود نشان دادند و دارای ساقه و ریشه‌های سالم و رشد یافته بودند. به‌طور کمی، راندمان جوانه‌زنی در این گروه تنها حدود ۱۰ درصد کمتر از گروه شاهد بود که در ارزیابی‌های سمیت گیاهی اختلافی ناچیز محسوب می‌شود. این بازیابی تقریباً کامل توان جوانه‌زنی نشان می‌دهد که فوتوکاتالیست GO-PEI/$CuFe_2O_4$ علاوه بر تخریب مولکول اصلی رودامین B، حدواسط‌های حاصل از تجزیه که می‌توانند دارای سمیت گیاهی باشند را نیز به‌طور مؤثر معدنی‌سازی کرده است. ازاین‌رو، پساب تصفیه‌شده از نظر زیست‌محیطی ایمن‌تر بوده و قابلیت استفاده مجدد در کاربردهای کشاورزی را دارد. این نتایج بیانگر آن است که فرآیند فتوکاتالیزوری توانسته است، سمیت ناشی از رودامین B را تا حد زیادی کاهش دهد و کیفیت زیستی آب را برای استفاده‌های عملی بهبود بخشد.



شکل ۱۰: ارزیابی سمیت گیاهی بذرهای عدس طی ۷ روز: (a-c) روز اول به ترتیب در آب دیونیزه، محلول RhB تصفیه نشده و محلول RhB تصفیه شده با فوتوکاتالیست، (d) روز هفتم، گروه شاهد (آب دیونیزه) با جوانه‌زنی مطلوب، ساقه‌ها و ریشه‌های سالم، (e) روز هفتم، محلول رودامین B تصفیه نشده با مهار کامل جوانه‌زنی، تیره‌شدن شدید بذرها و بروز نکروز، (f) روز هفتم، محلول رودامین B تصفیه‌شده با استفاده از فوتوکاتالیست سنتزشده تحت تابش نور مرئی که جوانه‌زنی آن مشابه گروه شاهد بوده و بیانگر کاهش مؤثر سمیت محلول پس از فرآیند فوتوکاتالیستی است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت GO-PEI/$CuFe_2O_4$ با موفقیت سنتز و به‌عنوان یک فوتوکاتالیست کارآمد برای تخریب رودامین B تحت تابش نور مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که عملکرد فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت به پارامترهای عملیاتی وابسته بوده و با بهینه‌سازی شرایط آزمایش، راندمان تخریب به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد. شرایط بهینه فرآیند شامل pH برابر با ۶، غلظت اولیه رودامین B برابر با ۶ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار کاتالیست ۰/۱ گرم بر لیتر و زمان تابش ۹۰ دقیقه

تعیین شد که در این شرایط، راندمان تخریب حدود ۹۴ درصد به دست آمد. نتایج حاصل از تکرار آزمایش‌ها نیز با مقادیر اندک خطای استاندارد، تکرارپذیری و قابلیت اطمینان بالای فرآیند را تأیید کرد. بررسی قابلیت استفاده مجدد فوتوکاتالیست نشان داد که نانوکامپوزیت $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$ پس از پنج چرخه متوالی همچنان حدود ۸۷ درصد از راندمان اولیه خود را حفظ می‌کند که بیانگر پایداری مناسب و امکان بازیابی و استفاده مجدد از آن در فرآیندهای تصفیه است. علاوه بر این، آزمون سمیت گیاهی نشان داد که پساب تصفیه‌شده نسبت به محلول اولیه، اثرات نامطلوب کمتری بر جوانه‌زنی بذر عدس دارد که بیانگر کاهش سمیت پس از فرآیند فوتوکاتالیستی است. در مجموع، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت $GO\text{-}PEI/CuFe_2O_4$ با برخورداری از راندمان تخریب بالا، پایداری مناسب، قابلیت استفاده مجدد و کاهش سمیت پساب، گزینه‌ای امیدبخش برای حذف آلاینده‌های رنگی از محیط‌های آبی به شمار می‌رود. با این حال، بررسی عملکرد این فوتوکاتالیست در مقیاس نیمه‌صنعتی، در حضور آلاینده‌های هم‌زمان و در نمونه‌های واقعی فاضلاب می‌تواند مسیر مناسبی برای توسعه و ارزیابی کاربرد عملی آن در مطالعات آینده باشد.

۵- فهرست منابع و ماخذ

[1] Mwizerwa, I. T., Tang, J., Huang, T., Zelong, L., Sun, Z., & Zhao, X. (2026). Enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B via iron/nickel co-doped graphitic carbon nitride: Synthesis, degradation mechanism, and DFT insights. Polyhedron, 290, 118040. https://doi.org/10.1016/j.poly.2026.118040

[2] Nam, D. H., Thi, L. A., Phong, K. X., Lam, N. D., Hoa, N. M., Tung, D. H., Minh, P. H., Nastulyavichus, A. A., Kudryashov, S. I., & Van Duong, P. (2026). Efficient photocatalytic degradation of Rhodamine B using Pd/TiO_2 nanocomposites synthesized by a rapid micro-plasma method. Ceramics International, 52(8), 9734–9743. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2026.01.148

[3] Mzimela, N., Tichapondwa, S., & Chirwa, E. (2022). Visible-light-activated photocatalytic degradation of rhodamine B using WO_3 nanoparticles. RSC Advances, 12(53), 34652–34659. https://doi.org/10.1039/D2RA06124D

[4] Ranjbari, A., Adhikary, K. K., Kashif, M., Anbari, A. P., Siddhartha, T. R., Kim, D., Yoon, S., Yoon, J., & Heynderickx, P. M. (2025). Comparative photocatalytic degradation of cationic rhodamine B and anionic bromocresol green using reduced ZnO: A detailed kinetic modeling approach. Chemosphere, 371, 144052. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.144052

[5] Wu, S., Hu, H., Lin, Y., Zhang, J., & Hu, Y. H. (2020). Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO_2. Chemical Engineering Journal, 382, 122842. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122842

[6] Kaur, M., Kumar, A., Siddeeg, S. M., Selvaraj, M., & Gautam, S. (2026). Dual-functional $Ag_3PO_4/CoFe_2O_4$/RGO nanocomposite for visible-light-driven photocatalytic degradation of

Rhodamine B and tramadol and antibacterial applications. Surfaces and Interfaces, 90, 109194. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2026.109194

[7] Yaqoob, A. A., Mohd Noor, N. H. B., Serrà, A., & Mohamad Ibrahim, M. N. (2020). Advances and Challenges in Developing Efficient Graphene Oxide-Based ZnO Photocatalysts for Dye Photo-Oxidation. Nanomaterials, 10(5), 932. https://doi.org/10.3390/nano10050932

[8] Dong, Z., Zhang, F., Wang, D., Liu, X., & Jin, J. (2015). Polydopamine-mediated surface-functionalization of graphene oxide for heavy metal ions removal. Journal of Solid State Chemistry, Chemistry of Two-Dimensional Materials, 224, 88–93. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.06.030

[9] Subasi, B. S., Hayri-Senel, T., Kahraman, E., Sezer, S., Nasun-Saygili, G., & Erdol-Aydin, N. (2025). Photocatalytic degradation of tetracycline from aqueous solution with graphene oxide and hydroxyapatite composites. Scientific Reports, 15(1), 25894. https://doi.org/10.1038/s41598-025-11502-z

[10] Bahadi, S. A., Drmosh, Q. A., & Onaizi, S. A. (2024). Synergism between polyethyleneimine, graphene oxide, and MgFeAl-layered triple hydroxide in removing acid red 1 dye and bisphenol A from contaminated water samples. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 688, 133579. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133579

[11] Bessa, A., Henriques, B., Gonçalves, G., Irurueta, G., Pereira, E., & Marques, P. A. A. P. (2020). Graphene oxide/polyethyleneimine aerogel for high-performance mercury sorption from natural waters. Chemical Engineering Journal, 398, 125587. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125587

[12] Wu, A., Jia, J., & Luan, S. (2011). Amphiphilic PMMA/PEI core–shell nanoparticles as polymeric adsorbents to remove heavy metal pollutants. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 384(1), 180–185. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.060

[13] Pavasupree, S., Shanmugam, P., Rajendran, R., Gnanasekaran, L., Boonyuen, S., Rojviroon, T., & Rojviroon, O. (2026). Rational design of Ag-$CuFe_2O_4$/rGO heterojunction nanocomposite for efficient organic azo-dye degradation and mechanistic pathways toward Environmental Remediation. Diamond and Related Materials, 163, 113386. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2026.113386

[14] Chen, P., Xing, X., Xie, H., Sheng, Q., & Qu, H. (2016). High catalytic activity of magnetic $CuFe_2O_4$/graphene oxide composite for the degradation of organic dyes under visible light irradiation. Chemical Physics Letters, 660, 176–181. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.08.020

[15] Shahriary, L., & Athawale, A. A. (2014). Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. 02(01).

[16] Kim, H., & Kim, W. J. (2014). Photothermally Controlled Gene Delivery by Reduced Graphene Oxide–Polyethylenimine Nanocomposite. Small, 10(1), 117–126. https://doi.org/10.1002/smll.201202636

[17] Keerthana, SP., Yuvakkumar, R., Ravi, G., Pavithra, S., Thambidurai, M., Dang, C., & Velauthapillai, D. (2021). Pure and Ce-doped spinel $CuFe_2O_4$ photocatalysts for efficient rhodamine B degradation. Environmental Research, 200, 111528. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111528

[18] Jiang, F., Zhao, W., Wu, Y., Wu, Y., Liu, G., Dong, J., & Zhou, K. (2019). A polyethyleneimine-grafted graphene oxide hybrid nanomaterial: Synthesis and anti-corrosion applications. Applied Surface Science, 479, 963–973. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.193

[19] Jeseentharani, V., George, M., Jeyaraj, B., Dayalan, A., & Nagaraja, K. S. (2013). Synthesis of metal ferrite (MFe_2O_4 , M = Co, Cu, Mg, Ni, Zn) nanoparticles as humidity sensor materials. Journal of Experimental Nanoscience, 8(3), 358–370. https://doi.org/10.1080/17458080.2012.690893

[20] Chen, T.-R., Lin, Y.-S., Wang, Y.-X., Lee, W.-J., Chen, K. H.-C., & Chen, J.-D. (2020). Graphene oxide–iridium nanocatalyst for the transformation of benzylic alcohols into carbonyl compounds. RSC Advances, 10(8), 4436–4445. https://doi.org/10.1039/C9RA10294A

[21] Abuzeyad, O. H., El-Khawaga, A. M., Tantawy, H., Gobara, M., & Elsayed, M. A. (2024). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye by Promising Zinc Copper Ferrite Nanoparticles for Wastewater Treatment. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 34(6), 2705–2715. https://doi.org/10.1007/s10904-024-03006-6

[22] Amulya, M. A. S., Nagaswarupa, H. P., Kumar, M. R. A., Ravikumar, C. R., Kusuma, K. B., & Prashantha, S. C. (2021). Evaluation of bifunctional applications of $CuFe_2O_4$ nanoparticles synthesized by a sonochemical method. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 148, 109756. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109756

[23] Saffari, R., Shariatinia, Z., & Jourshabani, M. (2020). Synthesis and photocatalytic degradation activities of phosphorus containing ZnO microparticles under visible light irradiation for water treatment applications. Environmental Pollution, 259, 113902. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113902

[24] Chakraborty, M., Bera, K. K., Chatterjee, S., Ghosh, A., & Bhattacharya, S. K. (2021). Synthesis of mesoporous BiOI flower and facile in-situ preparation of BiOI/BiOCl mixture for enhanced photocatalytic degradation of toxic dye, Rhodamine-B. Journal of Photochemistry and Photobiology, 8, 100077. https://doi.org/10.1016/j.jpap.2021.100077

[25] Alwan, S. H., Salem, K. H., & Alshamsi, H. A. (2022). Visible light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B dye onto TiO_2/rGO nanocomposites. Materials Today Communications, 33, 104558. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104558

[26] Gupta, G., Kaur, M., Kansal, S. K., Umar, A., & Ibrahim, A. A. (2022). α-Bi_2O_3 nanosheets: An efficient material for sunlight-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B. Ceramics International, 48(20), 29580–29588. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.210

[27] Saha, H., Dastider, A., Ferdous Anik, M. J., Mim, S. R., Talapatra, S., Das, U., Jamal, M., & Billah, M. M. (2024). Photocatalytic performance of CuO NPs: An experimental approach for process parameter optimization for Rh B dye. Results in Materials, 24, 100614. https://doi.org/10.1016/j.rinma.2024.100614

[28] Nguyen, H. T., Doan, V.-D., Huong Nguyen, T. L., Nguyen, A.-T., Tran, Q.-H., Tran, V. A., & Le, V. T. (2025). Mechanistic pathway and optimization of rhodamine B degradation using Mn_3O_4 /ZnO nanocomposite on microalgae-based carbon. RSC Advances, 15(8), 6241–6259. https://doi.org/10.1039/D5RA00625B

[29] Zarei, G., Sheshmani, S., & Fazaleh, M. (2019). Chemical modification on MCM-41 using {3-(2-aminoethylamino) propyl} trimethoxysilane: Removal Rhodamine B and Yellow 13 from pharmacy and textile wastes. *Applied Chemistry Today*, *14*(52), 291-306. (in Persian)

[30] Arabi, A., Fazli, M., & Ehsani, M. H. (2022). Photocatalytic activity of the La0. 7Ca0. 3MnO3 nanorods. *Progress in Physics of Applied Materials*, *2*(2), 123-131.

[31] Khorshidi, A. & Hajnajafi, M. (2018). Degradation of Rhodamine 6G in aqueous solution by using Au/Fe3O4 core\shell nanoparticles. (in Persian)

[32] Setarehshenas, N., Hosseini, S. H., NASR, E. M., Mansouri, M., & Ahmadi, G. (2018). Photocatalytic Degradation of Basic Red 46 Azo Dye using Activated Carbon-doped ZrO2/UV Process. (in Persian)

[33] Mohammadnezhad, S., Ayati, A., Ahmadpour, A., & Karami, M. H. (2020). Photo-catalysis degradation of methyl orange as pollutant dye using dioxide magnetic $Fe_3O_4/Al_2O_3/TiO_2$ nanostructure. (in Persian)