

# Photocatalytic activity of graphite-Fe-Ti alloy for the removal of dye pollutant: Synthesis, characterization and optimization studies

Saeid Zarei, Hossein Raanaei\*

Department of Physics, Faculty of Nano and Bio Science and Technology, Persian Gulf University, Bushehr, Iran

Received: 20.02.2023 Final revised: 18.09.2023 Accepted: 09.10.2023

Doi: [10.22055/jrmb.2023.18510](https://doi.org/10.22055/jrmb.2023.18510)

## Abstract

This research investigates the photocatalytic activity of mechanically alloyed graphite-iron-titanium powder for the removal of Eriochrome Black-T dye pollution. The structural and optical properties of the alloys are evaluated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy diffraction spectroscopy (EDX), and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis). X-ray diffraction measurements show that after 35 hours of milling time, the intensity of the element's peaks decreases, along with the increase of peaks width. The average iron crystallite size is estimated to be approximately 50.8 nanometers. The morphology of the alloyed powders shows that the particles are flattened and plate-like in shape, which is suitable for absorption and photocatalytic activities. Fifteen photocatalytic experiments are designed to remove dye pollution; the optimal dye removal's parameters for pH, lamp power, and alloy dosage (g/L) are obtained using the combination of artificial neural network, and genetic algorithm (ANN-GA). With optimal conditions, the maximum removal rate is determined to about 86.4%.

**Keywords:** Mechanical alloying, Photocatalytic degradation, Artificial neural network, Dye removal, Carbon-based alloy

\* Corresponding Author: [hraanaei@pgu.ac.ir](mailto:hraanaei@pgu.ac.ir)

## فعالیت فوتوکاتالیستی آلیاژ گرافیت-آهن-تیتانیوم برای حذف آلودگی

### رنگی؛ مطالعات سنتز، مشخصه‌یابی و بهینه‌یابی

سعید زارعی، حسین رعنائی\*

گروه فیزیک، دانشکده علوم و فناوری‌های نانو و زیستی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۰۱ ویرایش نهائی: ۱۴۰۲/۰۶/۲۷ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۱۷

Doi: [10.22055/jrmb.2023.18510](https://doi.org/10.22055/jrmb.2023.18510)

#### چکیده

در این پژوهش، حذف آلودگی رنگی، اریوکروم بلک-تی<sup>۱</sup>، به وسیله آلیاژ پودری گرافیت-آهن-تیتانیوم که به روش آلیاژسازی تهیه شده است، بررسی می‌شود. خواص ساختاری و نوری آلیاژها توسط پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و طیف سنجی مرئی-فرابنفش ارزیابی شدند. اندازه‌گیری پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد، پس از ۳۵ ساعت آسیاکاری، شدت قله‌های عناصر کاهش یافته و پهنای آنها نیز کاهش می‌یابد. اندازه متوسط بلورک آهن در حدود ۵۰/۸ نانومتر گزارش می‌شود. پس از اتمام آسیاکاری، مورفولوژی پودرها به صورت ورقه‌ای شکل مشاهده می‌شود که مناسب برای فعالیت جذبی و فوتوکاتالیستی می‌باشد. پانزده آزمایش فوتوکاتالیستی، برای حذف آلودگی طراحی می‌شود و با استفاده از ترکیب الگوی شبکه عصبی مصنوعی و الگوی ژنتیک، بهینه شرایط حذف رنگ برای pH، توان نوردهی (وات) و مقدار فوتوکاتالیست (گرم بر لیتر) به دست می‌آید. با شرایط بهینه، بیشینه مقدار حذف رنگ، در حدود ۸۶/۴٪ گزارش می‌شود.

**کلیدواژگان:** آلیاژسازی مکانیکی، تخریب فوتوکاتالیستی، شبکه عصبی مصنوعی، حذف رنگ، آلیاژ پایه کربن

#### مقدمه

بروز مشکلاتی جدی برای سلامتی انسان و زندگی آبران شود [۲]. تقریباً در همه این موارد، این اثرات علاوه بر گونه‌های منفرد و جمعی، گروه‌های زیستی طبیعی را نیز تخریب می‌کند. برای حذف پساب‌های رنگی، روش‌های مختلفی، از جمله رسوب‌دهی شیمیایی [۳]، اسمز معکوس [۴]، فرآیندهای غشایی [۵]، تبادل یونی [۶]، روش‌های الکتروشیمیایی [۷] و جذب سطحی [۸] وجود دارد. حذف آلودگی‌های رنگی به وسیله نیم‌رساناهای فوتوکاتالیستی از جدیدترین و کارآمدترین این روش‌ها می‌باشد [۹-۱۲].

امروزه، با توجه به تحولات و پیشرفت تکنولوژی، آلودگی‌های زیست محیطی یکی از مهمترین مشکلات جامعه بشری است. آلودگی‌های رنگی و فلزات سنگین در زمره آلاینده‌های گسترده قرار دارند و حضور آنها در پساب‌های صنعتی یک مشکل عمده و اساسی محیط زیستی است [۱]. رنگ اریوکروم بلک-تی دارای ظرفیت بالقوه‌ای برای آلودگی منابع آب می‌باشد. تخلیه این رنگ در منابع آبی می‌تواند در طبیعت، بافت‌های زنده و زنجیره غذایی انباشته و متمرکز شده و سبب

\* نویسنده مسئول: [hraanaci@pgu.ac.ir](mailto:hraanaci@pgu.ac.ir)

<sup>1</sup> Eriochrome Black T

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

این مقاله تحت مجوز کربن‌یو کامنز تخصیص ۴.۰ بین‌المللی می‌باشد



اولین پژوهش فوتوکاتالیزوری در سال ۱۹۷۲ توسط فوجیشیما و همکارش بر روی  $TiO_2$  به عنوان فوتوالکترون برای تجزیه آب استفاده شد [۱۳]. در سال‌های اخیر، ترکیب نانو کاتالیزور  $TiO_2$  با مواد کربنی مورد توجه ویژه قرار گرفته است، این موضوع را می‌توان به دو نکته زیر طبقه‌بندی کرد: (الف) مواد کربنی را می‌توان به عنوان یک رسانا برای انتقال الکترون از نیم‌رسانا به منظور بهبود جداسازی جفت الکترون-حفره برانگیخته شده با نور استفاده کرد [۱۴] (ب) مواد کربنی می‌توانند جذب نور دی‌اکسید تیتانیوم را از ناحیه فرابنفش به ناحیه نور مرئی گسترش دهند [۱۵]. نشان داده شده است که ترکیب عنصر کربن و تیتانیوم می‌تواند بازده فوتوکاتالیستی را افزایش دهد [۱۶].

در میان چندین ماده کربنی مانند نانولوله‌های کربنی [۱۷]، گرافیت [۱۶، ۱۸]، گرافیت منبسط شده [۱۹] و گرافن [۲۰]، گرافیت به دلیل ارزان قیمت، در دسترس بودن، مقاومت در برابر دمای بالا، سازگاری، قابلیت تولید ساده و در مقیاس بالا نسبت به سایر ترکیبات کربنی، محبوبیت ویژه‌ای پیدا کرده است [۱۶، ۱۸]. همچنین، به خوبی شناخته شده است که فرایند فوتوکاتالیست یک کاتالیست با قابلیت فعال شدن در اثر تابش نور است، که با تابش نور فعال شده و در آن زوج الکترون-حفره تولید می‌شود. زوج الکترون-حفره‌هایی که موفقی شوند خود را به سطح کاتالیست برسانند می‌توانند وارد واکنش‌های کاتالیستی شوند. بر این اساس، میزان حذف آلودگی رنگی با استفاده از کاتالیست  $graphite/TiO_2$  در حدود ۸۵٪ گزارش شده است [۱۶]. ترکیب مواد کربنی با اکسید آهن با گاف انرژی نسبتاً کم (۲/۲ الکترون ولت) نیز می‌تواند کارایی فعالیت فوتوکاتالیستی را بهبود بخشد [۲۱]. در پژوهشی دیگر [۲۲]، از فریت (نیکل، منگنز کبالت و

زیرکونیوم) پشتیبانی شده به وسیله گرافن کاهش یافته به عنوان جاذب آلاینده رنگی استفاده کردند؛ پس از مدت زمان تماس دو دقیقه و غلظت اولیه رنگ ۵ میلی‌گرم در لیتر، ۹۲ درصد رنگ رودامین بی<sup>۲</sup> به طور مؤثر حذف شد، همچنین لی و همکاران [۲۳]، جذب رنگ متیلن بلو<sup>۳</sup> روی اکسید گرافن را مطالعه کردند از نتایج تجربی، گزارش شد که حداکثر ظرفیت جذب ۲۴۳/۹۰ میلی‌گرم بر گرم در دمای اتاق در شرایط آزمایشی، pH برابر ۶، زمان تماس ۵ ساعت، دمای ۲۹۷ درجه کلوین و غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود. آلیاژهای نیم‌رسانا یکی از انواع فوتوکاتالیست‌ها می‌باشد که برای حذف آلودگی رنگی استفاده می‌شود. این آلیاژها به وسیله روش آلیاژسازی مکانیکی سنتز می‌شوند [۲۴]. آلیاژسازی مکانیکی یکی از تکنیک‌های ساده و کم‌هزینه‌ای است که برای تهیه نانو مواد مناسب است [۲۵]. آلیاژسازی مکانیکی دارای قابلیت‌هایی چون تولید انبوه و پیچیدگی کم در فرایند تولید می‌باشد. در این روش پدیده‌هایی چون تغییر شکل، جداسازی و جوش مجدد باعث می‌شود تا محلول جامد مورد نظر تهیه گردد [۲۶، ۲۷]. تا آنجایی که می‌دانیم، تاکنون مطالعه‌ای در مورد ساخت و فعالیت فوتوکاتالیستی آلیاژ  $graphite-Fe-Ti$  انجام نشده است. در این پژوهش، آلیاژ فوق با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی برای حذف آلودگی اریوکروم بلاک-تی تهیه شده و مشخصه‌یابی ساختاری و نوری بر روی آن انجام می‌شود. از روش‌های آماری نیز برای به دست آوردن شرایط بهینه حذف آلودگی بهره‌گیری می‌شود.

### مواد و روش تحقیق

مشخصات خلوص و اندازه ذره‌های پودرهای اولیه، آهن (۹۹/۵٪، کوچکتر از ۱۰ میکرومتر)، تیتانیوم (۹۸٪،

اولین پژوهش فوتوکاتالیزوری در سال ۱۹۷۲ توسط فوجیشیما و همکارش بر روی  $TiO_2$  به عنوان فوتوالکترون برای تجزیه آب استفاده شد [۱۳]. در سال‌های اخیر، ترکیب نانو کاتالیزور  $TiO_2$  با مواد کربنی مورد توجه ویژه قرار گرفته است، این موضوع را می‌توان به دو نکته زیر طبقه‌بندی کرد: (الف) مواد کربنی را می‌توان به عنوان یک رسانا برای انتقال الکترون از نیم‌رسانا به منظور بهبود جداسازی جفت الکترون-حفره برانگیخته شده با نور استفاده کرد [۱۴] (ب) مواد کربنی می‌توانند جذب نور دی‌اکسید تیتانیوم را از ناحیه فرابنفش به ناحیه نور مرئی گسترش دهند [۱۵]. نشان داده شده است که ترکیب عنصر کربن و تیتانیوم می‌تواند بازده فوتوکاتالیستی را افزایش دهد [۱۶].

در میان چندین ماده کربنی مانند نانولوله‌های کربنی [۱۷]، گرافیت [۱۶، ۱۸]، گرافیت منبسط شده [۱۹] و گرافن [۲۰]، گرافیت به دلیل ارزان قیمت، در دسترس بودن، مقاومت در برابر دمای بالا، سازگاری، قابلیت تولید ساده و در مقیاس بالا نسبت به سایر ترکیبات کربنی، محبوبیت ویژه‌ای پیدا کرده است [۱۶، ۱۸]. همچنین، به خوبی شناخته شده است که فرایند فوتوکاتالیست یک کاتالیست با قابلیت فعال شدن در اثر تابش نور است، که با تابش نور فعال شده و در آن زوج الکترون-حفره تولید می‌شود. زوج الکترون-حفره‌هایی که موفقی شوند خود را به سطح کاتالیست برسانند می‌توانند وارد واکنش‌های کاتالیستی شوند. بر این اساس، میزان حذف آلودگی رنگی با استفاده از کاتالیست  $graphite/TiO_2$  در حدود ۸۵٪ گزارش شده است [۱۶]. ترکیب مواد کربنی با اکسید آهن با گاف انرژی نسبتاً کم (۲/۲ الکترون ولت) نیز می‌تواند کارایی فعالیت فوتوکاتالیستی را بهبود بخشد [۲۱]. در پژوهشی دیگر [۲۲]، از فریت (نیکل، منگنز کبالت و

<sup>3</sup> Methylene Blue

<sup>1</sup> Photoexcited electron-hole pairs

<sup>2</sup> Rhodamine B

درصد رنگ حذف شده در محلول محفظه پس از فعالیت فوتوکاتالیستی با معادله زیر به دست می‌آید:

$$Removal\% = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \quad 1$$

که  $C_0$  و  $C_{eq}$  به ترتیب مقدار غلظت اولیه و غلظت در زمان تعادل می‌باشد.

شرایط مختلف در حذف رنگ، نقش مهم و معینی در حذف رنگ دارند. روش مرسوم برای تعیین شرایط بهینه برای حذف آلودگی رنگی شامل ثابت نگه داشتن همه متغیرها و تغییر تنها یک متغیر مستقل است. با این حال، انجام این کار برای بسیاری از متغیرها زمان‌بر و پرهزینه است. در مطالعه حاضر، از دو الگو برای پرداختن به این موضوع استفاده می‌شود: شبکه عصبی مصنوعی<sup>۴</sup> (ANN)، و ترکیبی از شبکه عصبی مصنوعی و الگوریتم‌های ژنتیک<sup>۵</sup> (ANN-GA).

## نتایج و بحث

شکل الف مورفولوژی پودرهای آسیاکاری پس از ۳۵ ساعت را نشان می‌دهد. در طول آسیاکاری، ذرات پودر به طور مداوم تحت فرآیندهای پهن شدن، جوش سرد و شکست قرار می‌گیرند، معمولاً در زمان‌های ابتدایی آسیاکاری به دلیل نرم بودن ذرات، تمایل آنها به جوش خوردن بیشتر بوده و ذرات درشت‌تر تشکیل می‌شوند. در این مرحله محدود و وسیعی از توزیع اندازه ذرات ایجاد می‌گردد. ساختار ذرات در این حالت به دلیل نیروی فشاری گلوله-پودر-گلوله و گلوله-پودر-محفظه به صورت مسطح و شامل اجزای مختلف مواد اولیه است.

کوچکتر از ۱۵۰ میکرومتر) گرافیت (۹۹٪، کوچکتر از ۴۵ میکرومتر) می‌باشند. آلیاژسازی در محیط گاز آرگون با سرعت چرخش ۳۵۰ دور بر دقیقه انجام گرفته است. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱/۱۷ و حجم مؤثر ظرف استیل سربسته ۸۰ میلی‌لیتر بود. گلوله‌های بارگذاری شده در ظرف در دو اندازه مختلف (۱۰ و ۲۰ میلی‌متری با جرم‌های ۴/۱۱ و ۳۲/۹ گرمی) بودند. پودرهای اولیه برای زمان‌های ۲۵ و ۳۵ ساعت، آسیا شدند. در این تحقیق، با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی، با نسبت ترکیب اسمی  $(graphite)_{70}Fe_{14}Ti_{16}$  تولید می‌شود. اندازه‌گیری پراش پرتو ایکس در پراش سنج فیلیپس با استفاده از پرتو  $Cu K\alpha$  (با طول موج ۱/۵۴ انگستروم) در بازه زاویه‌ای  $2\theta$ ،  $10^\circ - 20^\circ$  در دمای اتاق انجام شد. اندازه بلورک‌ها<sup>۱</sup> و کرنش شبکه با برازش پرتو ایکس، با استفاده از روش اصلاح ریتولد<sup>۲</sup> در نرم‌افزار  $\mu\text{D}$  تخمین زده شده است. مورفولوژی پودر آسیاشده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد.

همچنین ۴۰ میلی‌گرم اریوکروم بلاک-تی به عنوان یک آلودگی رنگی در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. محفظه شیشه‌ای طراحی شده، دارای اندازه ابعاد  $15 \times 20$  سانتی‌متر مربع و حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر است (مانند یک آکواریوم). همه آزمایش‌ها در دمای اتاق و در زمان ۲ ساعت انجام می‌شوند. برای نوردهی از ۳ لامپ فرابنفش UV که هر کدام ۲۰ وات توان نوردهی دارد، استفاده می‌شود، لامپ‌ها در فاصله ۲۰ سانتیمتری محفظه قرار دارند. طول موج بیشینه ( $\lambda_{max}$ ) اریوکروم بلاک-تی برای جذب نور، برابر با ۵۳۰ نانومتر است. pH محلول محفظه به وسیله HCl و NaOH تنظیم می‌شود. با استفاده از طیف سنجی مرئی-فرابنفش،

<sup>4</sup> Artificial Neural Network (ANN)

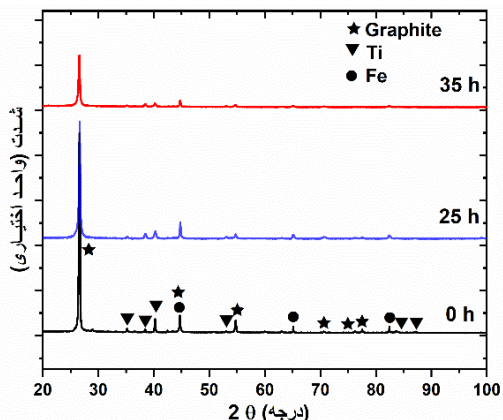
<sup>5</sup> Artificial Neural Network and Genetic Algorithm (ANN-GA)

<sup>1</sup> Crystallites size

<sup>2</sup> Rietveld refinement

<sup>3</sup> Maud

آهن-مرکز پر، شناسه مرجع: ۰۱-۰۸۷-۰۷۲۲). در طی زمان آسیاکاری، شدت قله‌ها به دلیل کرنش‌های ناهمگن کاهش می‌یابد.

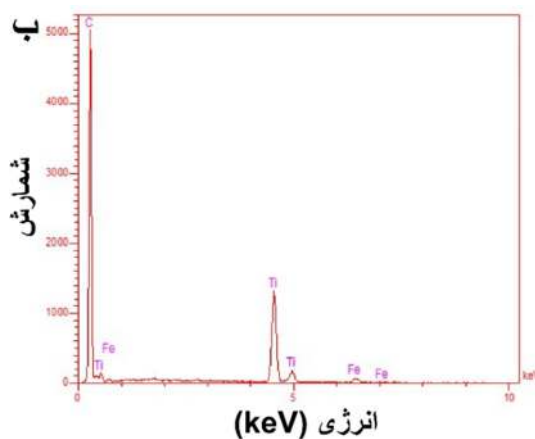
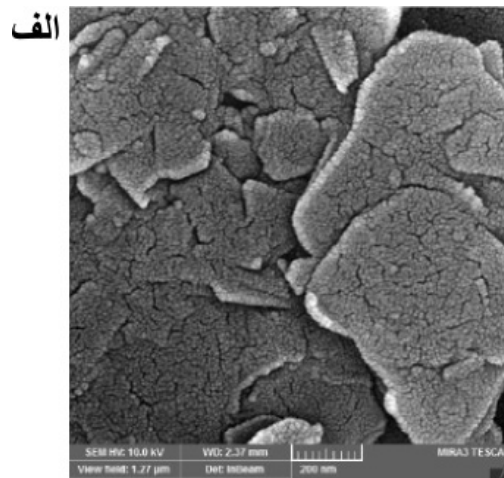


شکل ۲. تحول الگوی پراش پرتو ایکس با زمان آسیاکاری.

کاهش شدت قله‌ها به یک اندازه اتفاق نمی‌افتد. با افزایش زمان آسیاکاری، شدت قله‌های عناصر شروع به کم شدن می‌کنند. پس از ۳۵ ساعت آسیاکاری، قله‌های عناصر آهن و تیتانیوم بسیار کم‌شدت و پهن شده‌اند. این نشان می‌دهد، این عناصر به‌علت وجود کرنش داخلی تا حد زیادی به‌صورت محلول جامد در آمده‌اند. یک واکنش از نظر انرژی، زمانی انجام‌پذیر تلقی می‌شود که بر اثر انجام آن انرژی سیستم کمتر (تغییرات آنتالپی منفی) شود. با توجه به مقادیر انرژی‌های پیوند جفت اتم‌های غیرمشابه ذکر شده در جدول ۱، انجام واکنش بین تمام عناصر امکان‌پذیر می‌باشد.

جدول ۱. انرژی‌های پیوند جفت اتم‌های غیرمشابه برحسب (kJ/mol) از سیستم C و Ti، Fe [۲۸].

عناصر	Fe	Ti	C
Fe	-	-۱۷	-۵۰
Ti	-۱۷	-	-۱۰۹
C	-۵۰	-۱۰۹	-



شکل ۱. الف- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پس از ۳۵ ساعت آسیاکاری، ب- طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه با ۳۵ ساعت آسیاکاری.

با ادامه آسیاکاری، ذرات سخت شده و مورفولوژی پودرها به شکل ورقه‌ای، مسطح و کشیده در می‌آید [۲۴] که سبب افزایش سطح فعال شده و واکنش‌های جذب و فوتوکاتالیستی را تسریع می‌دهد.

عناصر موجود در نمونه نهایی، ۳۵ ساعت، توسط طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۱ب). تمامی عناصر اولیه در شکل دیده می‌شود.

الگوی پراش پرتو ایکس پودرها در زمان‌های آسیاکاری صفر، ۲۵ و ۳۵ ساعت در شکل ۲ نشان داده شده است. (گرافیت-شش‌گوشی، شناسه مرجع: ۰۰-۰۲۶-۰۸۰؛ تیتانیوم-شش‌گوشی، شناسه مرجع: ۰۰-۰۴۴-۱۲۹۴؛

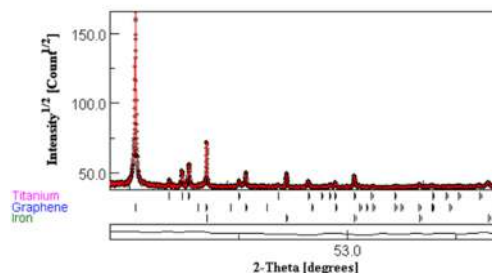
طراحی آزمایش آورده شده است بر اساس اندازه‌گیری‌های طیف سنجی مرئی-فرابنفش می‌باشد. حال به شرح روند محاسبات بهینه‌یابی مقادیر فوق با استفاده ساختار شبکه عصبی که به وسیله جعبه ابزار نرم افزار متلب<sup>۲</sup> انجام می‌شود، می‌پردازیم: شبکه از نوع feed-forward backprop انتخاب می‌شود، تعداد ورودی و خروجی به ترتیب برابر با ورودی‌های سه متغیر (در بالا ذکر شدند) و مقادیر آزمایشی برای هر پانزده آزمایش می‌باشد (جدول ۳ را ببینید).

جدول ۲. متغیرهای بررسی شده در سه سطح مختلف، توان نوردهی برحسب وات (W) و مقدار فوتوکاتالیست برحسب (g/L) است.

مقادیر مستقل		
۱	۰	-۱
۹	۶	۳
۶۰	۴۰	۲۰
۰٫۸	۰٫۶	۰٫۴

در جعبه ابزار، تابع training برابر با TRAINCGP، تابع adaption learning برابر با LEARNGD و تابع performance برابر با MSE قرار داده می‌شود. همچنین تعداد لایه‌ها برابر با ۲، properties برابر با layer 1، تعداد neurons برابر با ۸ و تابع انتقال برابر با LOGSIG انتخاب می‌شوند. برای بررسی دقت شبکه عصبی مصنوعی، مقادیر  $R^2(\text{Training})$  و  $R^2(\text{All})$  استخراج شده که به ترتیب برابر با ۰٫۹۹۹۹۹ و ۰٫۹۹۴۵۵ می‌باشند. نزدیک بودن این مقادیر به عدد ۱ نشان دهنده مناسب بودن الگوی به کار رفته می‌باشد (شکل ۴).

الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از روش ریترولد و نرم افزار مود برازش شده است. به طور نمونه، شکل ۳ برازش الگوی پراش نمونه آسیا شده در ۳۵ ساعت را نشان می‌دهد. در این برازش،  $R_{wp}$ ، فاکتور باقیمانده وزن شده و  $R_{exp}$ ، فاکتور باقیمانده مورد انتظار، به ترتیب برابر با ۳/۶۵ و ۲/۹ می‌باشند. نسبت آنها،  $R_{wp}/R_{exp}$  برابر با ۱/۸۱ است که در محدوده مناسبی قرار دارد.<sup>۱</sup> اندازه بلورک آهن حاصل از این برازش ۵۰٫۸ نانومتر گزارش شده است.



شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ۳۵ ساعت آسیاکاری شده و برازش آن توسط نرم افزار مود.

در این تحقیق، از الگوسازی شبکه عصبی مصنوعی برای پیش‌بینی مقادیر آزمایشگاهی به وسیله نرم‌افزار متلب استفاده شد. این الگو بر اساس توابع و ساختار مغزی و شبکه عصبی بنا شده است. از مزایای اصلی این روش می‌توان به نظم، پیش‌بینی، ایجاد ارتباط بین داده‌ها، بهینه‌سازی و قدرت تمایز بین داده‌ها اشاره کرد [۲۹،۳۰]

به این منظور، پانزده آزمایش هر کدام به مدت زمان ۲ ساعت با سه متغیر، pH، توان لامپ (وات) و مقدار فوتوکاتالیست (گرم بر لیتر) انجام و به وسیله نرم‌افزار مینی تب<sup>۲</sup> در سه سطح -۱، ۰ و +۱ طراحی شدند. (جدول ۲ را ببینید). قابل ذکر است که نتایجی که در

<sup>2</sup> Minitab

<sup>3</sup> Matlab Toolbox

<sup>۱</sup> -در یک برازش خوب، نسبت فاکتور باقی مانده وزن شده به فاکتور باقیمانده مورد انتظار باید کوچکتر از ۲ باشد.

این خروجی‌ها را می‌توان به یک معادله ریاضی تبدیل کرد که تابع متغیرهای شبکه عصبی مصنوعی می‌باشد:

$$y = -\text{purelin}(LW \times \text{tansig}(IW[X(1), X(2)X(3)] + b1 + b2) \quad ۲$$

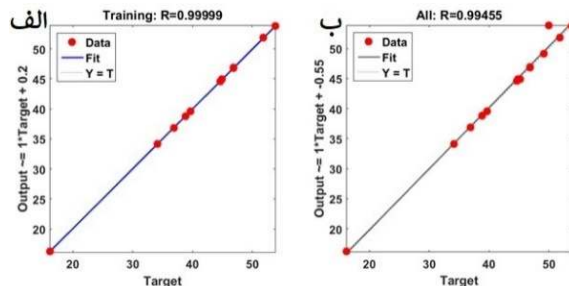
که  $X(1)$ ،  $X(2)$  و  $X(3)$  مقادیر ورودی‌ها (به ترتیب pH، توان لامپ و مقدار ماده فوتوکاتالیست)،  $IW$  و  $b1$  به ترتیب وزن و بایاس لایه پنهان،  $LW$  و  $b2$  به ترتیب وزن و بایاس لایه‌های خروجی<sup>۲</sup> می‌باشند. در واقع، استفاده از این معادله برای به دست آوردن شرایط بهینه حذف رنگ توسط فوتوکاتالیست به وسیله الگوریتم مذکور است.

جدول ۴. مقادیر متغیرهای وزن و پایه به دست آمده از شبکه عصبی مصنوعی برای به دست آوردن تابع ریاضی.

IW			LW	b1	b2
-۵,۱	۳,۸	-۰,۳	۳,۴	۵,۶	-۱۵۵۹۷
۳,۲	۴,۵	۱,۶	۲,۶	-۴,۶	
-۲,۶	-۲,۶	۳,۵	-۰,۸	۳,۳	
۱,۹	-۴,۴	۲,۲	-۰,۲	-۰,۸	
-۲,۳	۰,۱	۴,۰	۰,۹	-۰,۳	
-۲,۷	۳,۹	۲,۳	-۰,۴	-۳,۱	
۱	۴,۴	-۱,۲	-۰,۹	۴,۷	
-۲,۲	۴,۶	۰,۴	-۱,۴	-۶,۲	

الگوریتم ژنتیک یکی از بهترین روش‌ها برای به دست آوردن شرایط بهینه برای الگوی شبکه عصبی مصنوعی می‌باشد. حال معادله ریاضی که در بالا به آن اشاره شده بود و برای شبکه عصبی مصنوعی به دست آمد، را به وسیله الگوریتم ژنتیک بهینه می‌کنیم که در واقع همان ترکیب و الگوریتم ژنتیک شبکه عصبی مصنوعی (ANN-GA) است [۳۱].

الگوریتم ژنتیک نیز توسط جعبه ابزار نرم‌افزار متلب اجرا شده است. دقت و صحت الگوریتم ژنتیک



شکل ۴. نمودارهای  $R^2$  (Training) و  $R^2$  (All) به دست آمده از جعبه ابزار متلب.

جدول ۳. طراحی آزمایش و نتایج آزمایشگاهی و مقادیر پیش‌بینی شده به وسیله شبکه عصبی (جدول ۲) را ببینید.

پیش‌بینی درصد حذف با ANN	درصد حذف آزمایشگاهی	مقدار فوتوکاتالیست یا X(3)	نوردهی یا X(2)	X(1)pH
۴۶,۸	۴۶,۸	۰	۱	-۱
۵۳,۹	۵۰	۰	۱	۱
۳۹,۶	۳۹,۶	-۱	۰	-۱
۳۶,۹	۳۶,۹	-۱	۰	۱
۴۴,۹	۴۴,۶	۱	-۱	۰
۳۸,۸	۳۸,۸	۰	-۱	-۱
۵۳,۷	۵۳,۹	۱	۱	۰
۵۱,۸	۵۱,۸	-۱	۱	۰
۳۴,۱	۳۴,۲	-۱	-۱	۰
۱۶,۲	۱۶,۱	۰	-۱	۱
۴۹,۱	۴۹,۱	۱	۰	۱
۴۶,۹	۴۶,۹	۱	۰	-۱
۴۴,۹	۴۴,۸	۰	۰	۰
۴۴,۹	۴۴,۱	۰	۰	۰
۴۴,۹	۴۴,۹	۰	۰	۰

از طرف دیگر مقادیر آزمایشگاهی به دست آمده نیز بسیار نزدیک به مقادیر پیش‌بینی شده می‌باشد. (جدول ۳ را ببینید). نتایج خروجی نرم‌افزار متلب برای شبکه عصبی مصنوعی در جدول ۴ نمایش داده شده است.

<sup>2</sup> Weight and bias of output layers

<sup>1</sup> Weight and bias of hidden layer

بررسی شد. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که آلیاژ گرافیت-آهن-تیتانیوم به صورت ورقه‌ای شکل پس از ۳۵ ساعت آسیاکاری تشکیل شد. مقادیر (Training)  $R^2$  و  $R^2$  (All) استخراج شده از الگوی شبکه عصبی مصنوعی به ترتیب برابر با ۰/۹۹۹۹۹ و ۰/۹۹۴۵۵ می‌باشند. این نشان می‌دهد، الگوی مذکور برای تعیین شرایط بهینه حذف رنگ مناسب است. الگوی ترکیبی شبکه عصبی مصنوعی و الگوریتم ژنتیک، مقادیر بهینه برای سه متغیر: pH، توان نوردهی (وات) و مقدار فوتوکاتالیست (گرم بر لیتر) را به ترتیب ۳/۳، ۲۳ و ۰/۸ تعیین کرد. با این شرایط بهینه، بیشینه مقدار حذف رنگ، ۸۶/۴٪ پس از ۵ ساعت نوردهی، به دست آمد.

### سپاس‌گزاری

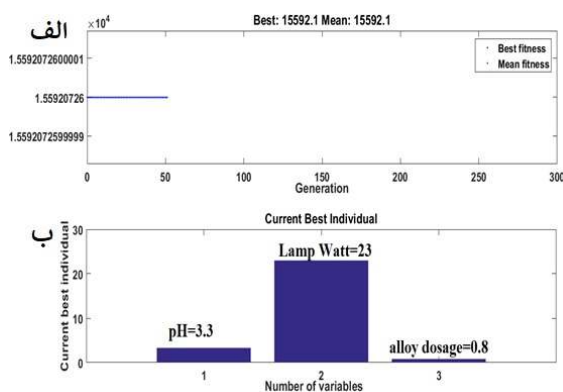
نویسندگان از حمایت‌های مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور با کد طرح ۹۹۰۱۲۹۴۰ و معاونت پژوهشی دانشگاه خلیج فارس قدردانی می‌کنند.

### مرجع‌ها

- [1] J.K. Sahoo, M. Konar, J. Rath, D. Kumar, H. Sahoo, Magnetic hydroxyapatite nanocomposite: Impact on eriochrome black-T removal and antibacterial activity, *Journal of Molecular Liquids*, 294 (2019) 111596. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.11.1596>
- [2] S. Singh, P. Kumari, S. Tripathi, G. Singh, A. Kaura, The mechanism of tuning the morphology of bio-conjugated ZnO nanoparticles with citrate coated gold nanoparticles for degradation of EBT: DFT and experimental study, *Journal of Molecular Liquids*, 295 (2019) 111706. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.11.1706>

به وسیله پارامترهای  $best\text{-}fitness$  و  $mean\text{-}fitness$  بررسی می‌شود و هر چه این دو مقدار به یکدیگر نزدیکتر باشند الگوی به کار رفته از دقت و صحت بیشتری برخوردار می‌باشد. مقادیر فوق در این الگو برابر با ۱/۱۵۵۹۲ به دست آمده است. این بدان معناست که الگوریتم ژنتیک برای به دست آوردن شرایط بهینه الگوی ژنتیک شبکه عصبی مصنوعی بسیار مناسب است (شکل ۵الف).

با توجه به موارد فوق، چنانچه در شکل ۵ب نشان داده می‌شود، مقادیر بهینه برای pH، توان لامپ و مقدار آلیاژ به ترتیب ۳/۳، ۲۳ و ۰/۸ به دست آمد. در واقع بیشترین مقدار حذف رنگ، در این شرایط، توسط آلیاژ انجام می‌شود. براساس این شرایط، مقدار حذف رنگ، پس از گذشت ۲ ساعت، ۵۳/۴۲٪ به دست آمد. به منظور، بررسی اثر زمان بر درصد حذف رنگ، با انجام آزمایش تحت همان شرایط بهینه فوق مقدار حذف رنگ، پس از گذشت زمان نوردهی طولانی‌تری (۵ ساعت)، ۸۶/۴٪ به دست آمد.



شکل ۵. نمودارهای الف: بهترین برازش و ب: بهینه مقادیر به دست آمده برای pH، توان نوردهی (وات) و مقدار فوتوکاتالیست (گرم بر لیتر).

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق، سنتز، مشخصه‌یابی آلیاژ گرافیت-آهن-تیتانیوم به همراه بهینه‌یابی متغیرهای مرتبط با حذف مؤثر رنگ اریوکروم بلک-تی توسط این آلیاژ



- [9] S.N. Ahmed, W. Haider, Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review, *Nanotechnology*, 29 (2018) 342001. [10.1088/1361-6528/aac6ea](https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea)
- [10] N. Yahya, F. Aziz, N. Jamaludin, M. Mutalib, A. Ismail, W. Salleh, J. Jaafar, N. Yusof, N. Ludin, A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment, *Journal of environmental chemical engineering*, 6 (2018) 7411-7425. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.051>
- [11] A. Ghalambor Dezfuli, M. Hafizi Makan, Z. Seidali Lir, Production of SnO<sub>2</sub>/ZnO composite hollow nanofibers by electrospinning and Investigation of their structural and photocatalytic properties, *Journal of Research on Many-body Systems*, 10 (2020) 53-66. [In Persian] [10.22055/jrmbms.2020.15938](https://doi.org/10.22055/jrmbms.2020.15938)
- [12] S. Zarei, H. Raanaei, R.V. Meidanshahi, Photocatalytic activity of Zn-Cu-S alloy for the removal of dye pollutant: Synthesis, characterization, optimization and DFT insights, *Materials Research Bulletin*, (2023) 112175. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112175>
- [13] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *nature*, 238 (1972) 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [14] Y. Zhang, Z. Zhao, J. Chen, L. Cheng, J. Chang, W. Sheng, C. Hu, S. Cao, C-doped hollow TiO<sub>2</sub> spheres: in situ synthesis, controlled shell thickness, and superior visible-light photocatalytic
- [3] X. Lai, C. Wang, L. Wang, C. Xiao, A novel PPTA/PPy composite organic solvent nanofiltration (OSN) membrane prepared by chemical vapor deposition for organic dye wastewater treatment, *Journal of Water Process Engineering*, 45 (2022) 102533. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102533>
- [4] P. Moradihamedani, Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: A review, *Polymer Bulletin*, 79 (2022) 2603-2631. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03603-2>
- [5] I. Koyuncu, Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: effects of feed concentration and cross flow velocity, *Desalination*, 143 (2002) 243-253. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00263-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00263-1)
- [6] M.M. Hassan, C.M. Carr, A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents, *Chemosphere*, 209 (2018) 201-219. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.043>
- [7] P. Nidheesh, M. Zhou, M.A. Oturan, An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes, *Chemosphere*, 197 (2018) 210-227. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195>
- [8] M.J. Uddin, R.E. Ampiauw, W. Lee, Adsorptive removal of dyes from wastewater using a metal-organic framework: A review, *Chemosphere*, 284 (2021) 131314. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131314>

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.07.010>

[20] M. Ouzzine, A.J. Romero-Anaya, M.A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, Spherical activated carbon as an enhanced support for TiO<sub>2</sub>/AC photocatalysts, *Carbon*, 67 (2014) 104-118.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.069>

[21] T. Peik-See, A. Pandikumar, L.H. Ngee, H.N. Ming, C.C. Hua, Magnetically separable reduced graphene oxide/iron oxide nanocomposite materials for environmental remediation, *Catalysis Science & Technology*, 4 (2014) 4396-4405. <https://doi.10.1039/C4CY00806E>

[22] S. Bai, X. Shen, X. Zhong, Y. Liu, G. Zhu, X. Xu, K. Chen, One-pot solvothermal preparation of magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrids for organic dye removal, *Carbon*, 50 (2012) 2337-2346. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.01.057>

[23] Y. Li, Q. Du, T. Liu, X. Peng, J. Wang, J. Sun, Y. Wang, S. Wu, Z. Wang, Y. Xia, Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes, *Chemical Engineering Research and Design*, 91 (2013) 361-368. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.007>

[24] V. Mohammad-Hosseini, H. Raanaei, Study of structural and magnetic properties of nanostructured Fe-Co-Ni-Cu alloy processed by mechanical alloying, *Journal of Research on Many-body Systems*, 11

activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165 (2015) 715-722. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.063>

[15] S. Lee, Y. Lee, D.H. Kim, J.H. Moon, Carbon-deposited TiO<sub>2</sub> 3D inverse opal photocatalysts: visible-light photocatalytic activity and enhanced activity in a viscous solution, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013) 12526-12532.

<https://doi.org/10.1021/am403820e>

[16] J. Jia, D. Li, J. Wan, X. Yu, Characterization and mechanism analysis of graphite/C-doped TiO<sub>2</sub> composite for enhanced photocatalytic performance, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33 (2016) 162-169.

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.030>

[17] A. Kongkanand, P.V. Kamat, Electron storage in single wall carbon nanotubes. Fermi level equilibration in semiconductor-SWCNT suspensions, *ACS nano*, 1 (2007) 13-21. <https://doi.org/10.1021/nn700036f>

[18] G. Palmisano, V. Loddo, H.H. El Nazer, S. Yurdakal, V. Augugliaro, R. Ciriminna, M. Pagliaro, Graphite-supported TiO<sub>2</sub> for 4-nitrophenol degradation in a photoelectrocatalytic reactor, *Chemical Engineering Journal*, 155 (2009) 339-346. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.002>

[19] Y. Yu, N. Zhao, C. Shi, C. He, E. Liu, J. Li, Electrochemical hydrogen storage of expanded graphite decorated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *International journal of hydrogen energy*, 37 (2012) 5762-5768.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.07.004>

[30] A. Ghaedi, M. Ghaedi, A. Pouranfard, A. Ansari, Z. Avazzadeh, A. Vafaei, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, Adsorption of Triamterene on multi-walled and single-walled carbon nanotubes: Artificial neural network modeling and genetic algorithm optimization, *Journal of Molecular Liquids*, 216 (2016) 654-665. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.068>

[31] W. Bi, G.C. Dandy, H.R. Maier, Improved genetic algorithm optimization of water distribution system design by incorporating domain knowledge, *Environmental Modelling & Software*, 69 (2015) 370-381. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100036>

(2021) 59-73. [In Persian] [10.22055/jrmb.2021.17030](https://doi.org/10.22055/jrmb.2021.17030)

[25] C. Koch, Top-Down Synthesis Of Nanostructured Materials: Mechanical And Thermal Processing Methods, *Reviews on Advanced Materials Science*, 5 (2003) 91-99. [http://www.proxy.ipme.ru/e-journals/RAMS/no\\_2503/koch/koch.pdf](http://www.proxy.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_2503/koch/koch.pdf)

[26] C. Capdevila, U. Miller, H. Jelenak, H. Bhadeshia, Strain heterogeneity and the production of coarse grains in mechanically alloyed iron-based PM2000 alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 316 (2001) 161-165. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01234-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01234-5)

[27] H. Raanaei, M. Rahimi, V. Mohammad-Hosseini, Nanostructured iron rich (Fe-Co) 70 Mn10 Ti10 B10 mechanically alloyed powder: Synthesis and characterizations studies, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 508 (2020) 166870. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166870>

[28] A. Takeuchi, A. Inoue, Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element, *Materials Transactions*, 46 (2005) 2817-2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.1372>

[29] D. Podstawczyk, A. Witek-Krowiak, A. Dawiec, A. Bhatnagar, Biosorption of copper (II) ions by flax meal: empirical modeling and process optimization by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) simulation, *Ecological Engineering*, 83 (2015) 364-379.