



رنگبری رنگزای بازیگ بر روی الیاف پشم پوشش داده شده با نانو ذرات دی اکسید زیرکونیم با پرتودهی فرابنفش

آرش الماسیان^۱، مازیار پروین زاده گشتی^{۲*}

۱- دانشجوی دکترا، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲- استادیار، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۴-۱۸۱۵۵

تاریخ دریافت: ۹۰/۶/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۱/۲/۳۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۳/۲۰

چکیده

پژوهش حاضر به منظور تثبیت نانو ذرات دی اکسید زیرکونیم بر روی پشم با استفاده از اسید سیتریک به عنوان عامل اتصال دهنده عرضی و هیپوفسفیت سدیم به عنوان کاتالیزور با پرتودهی فرابنفش انجام شده است. تأثیر مقدار نانوذرات بر روی عملکرد لیف پشم توسط طیفسنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی (SEM)، اسپکترومتر الکترونی تفرق پرتو X (EDX)، آزمون زاویه تماس قطره آب (WCA) و اسپکترومتر انعکاسی (RS) بررسی شده است. برهم کنش مابین نانو ذرات دی اکسید زیرکونیم، ماده تثبیت کننده و رادیکال های آزاد پشم توسط طیف FTIR ارزیابی شده است. نتایج نشان می دهد که پشم پوشش داده شده با نانو ذره قابلیت رنگبری رنگزای متیلن آبی با پرتودهی فرابنفش را دارد.

واژه های کلیدی: پشم، اسید سیتریک، طیف انعکاسی، رنگبری، نانو دی اکسید زیرکونیم.

Discoloration of a Basic Dye on Wool Fibers Coated with Nano-ZrO₂ under UV Irradiation

A. Almasian¹, M. Parvinzadeh Gashti^{2*}

¹ Department of Environmental Researches, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

² Department of Textile, Islamic Azad University, Shahre Rey Branch, P.O.Box: 18155-144, Tehran, Iran

Received: 12-09-2011

Accepted: 20-05-2012

Available online: 10-06-2013

Abstract

The present research carried out to stabilize nano-zirconium dioxide on a wool fabric using citric acid as a crosslinking agent and sodium hypophosphite as a catalyst under UV irradiation. The influence of the amount of nano-ZrO₂ on the performance of wool fiber was investigated using Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray microanalysis (EDX), water contact angle test (WCA) and reflectance spectrophotometer (RS). The possible interactions between nano-zirconia particles, cross-linking agent and wool free radicals were elucidated by the FTIR spectroscopy. Results indicated that the stabilized nano-zirconia is capable for discoloration of methylene blue on wool under UV irradiation. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 1-13 © Institute for Color Science and Technology.

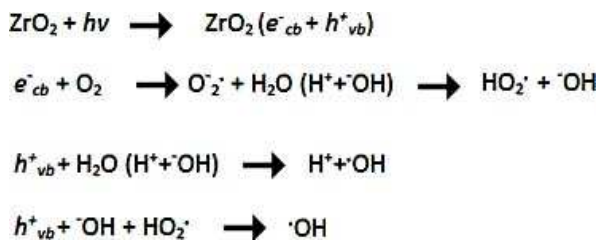
Keywords: Wool, Citric acid, Reflectance spectra, Discoloration, Nano-ZrO₂.

۱- مقدمه

بین ذرات معدنی و پشم وجود ندارد. مواد اتصال‌دهنده عاری از فرمالدئید حاوی اسیدهای کربوکسیلیک مانند ۱، ۲، ۳، ۴ اسید بوتان، تتراکربوکسیلیک، اسید سیتریک، اسیدسالسیلیک، اسید مالئیک، گلیکسایلی و گلوکارآلدهاید برای این هدف استفاده می‌شوند. این مواد می‌توانند پیوندهای مختلفی با زنجیرهای پیتید پشم توسط کاتالیزور فسفری در ساختار ماده اتصال‌دهنده تشکیل دهند [۳۸-۳۱].

تاکنون تمام پژوهش‌ها برای تثبیت نانو ذرات دی‌اکسید سیلیکا، نقره و تیتانیوم روی سطح پشم به روش سل-ژل، لایه لایه و ماده اتصال‌دهنده عرضی شبکه‌ساز بوده است. با این حال، تاکنون هیچ تحقیقی روی تثبیت نانو ذرات دی‌اکسید زیرکونیم روی پشم با استفاده از ماده شبکه‌ساز اسیدهای پلی‌کربوکسیلات انجام نشده است. با توجه به اشاره برخی از محققین به خاصیت کاتالیزوری نوری دی‌اکسید زیرکونیم و خواص منحصر بفرد این نانوذره و عدم ارائه تحقیقی در استفاده از این نانوذره جهت رنگبری بر روی پشم، لذا انجام این تحقیق ضروری به نظر می‌رسید.

برخی محققان اظهار داشتند که دی‌اکسید زیرکونیم می‌تواند به عنوان کاتالیزور نوری برای تجزیه CO₂ و ترکیبات آلی مختلف استفاده شود. پرتودهی فرابنفش بر روی دی‌اکسید زیرکونیم می‌تواند سبب تهییج الکترون لایه والانس (پایدار) و انتقال آن به لایه بالاتر شود. الکترون‌های فعال (e⁻) و جفت حفره‌ها (h⁺) بعد از این مرحله تولید می‌شوند و بار منفی در تراز هدایت افزایش می‌یابد (e⁻_{cb}). علاوه بر این، الکترون‌های فعال با مولکول‌های O₂ محلول، اکسید آنیون‌های رادیکالی تشکیل می‌دهند که سبب ایجاد رادیکال HO₂[•] می‌شود. به عبارت دیگر، حفره‌های مثبت با مولکول‌های آب واکنش داده و OH[•] رادیکالی تولید می‌کنند. شکل ۱ سازوکار احیای نوری نانو دی‌اکسید زیرکونیم با پرتودهی فرابنفش را نشان می‌دهد که توسط محققان مختلف تایید شده است [۴۰، ۳۹].



شکل ۱: پدیده کاتالیزور نوری نانو دی‌اکسید زیرکونیم با پرتودهی فرابنفش [۴۰، ۳۹].

اکسیدهای معدنی مواد سرامیکی می‌باشند که کاربردهای گوناگون از جمله استفاده در نانو کامپوزیت‌ها، مواد ساختمانی و سیمان، سرامیک و سفال، منسوجات و کاغذ، داروها، مواد جاذب سطحی، مبدل‌های یونی، جداکننده‌های رنگ، پلاستیک‌ها، مواد آرایشی و کاتالیزورها را دارند. مزایای این ترکیبات شامل در دسترس بودن، قیمت ارزان و خصوصیات ویژه آنها می‌باشند [۵-۱]. اکسید آلومینیم، دی‌اکسید سیلیسیم، اکسید روی، اکسید کروم III، اکسید کادمیم، اکسید آهن III، اکسید مس، دی‌اکسید منگنز، اکسید کلسیم و دی‌اکسید تیتانیوم برای این اهداف استفاده شده‌اند اما یکی از تجاری‌ترین اکسیدهای معدنی دی‌اکسید زیرکونیم است که با سه ساختار مشابه شناخته می‌شود و از طریق رسوب‌دهی هیدروکسید زیرکونیم بعد از حرارت‌دهی جهت اکسید شدن تهیه می‌شود. نوع منوکلیک آن در دماهای کمتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است، با این حال نوع‌های چهاروجهی و مکعبی آن به ترتیب در دماهای بالاتر از ۱۲۰۰ و ۲۲۸۵±۱۵ درجه سانتی‌گراد پایدار هستند [۹-۶].

دی‌اکسید زیرکونیم به‌طور گسترده در زمینه‌های مختلف از جمله سپرهای حرارتی، موتورهای جت و دیزل، مواد ساینده، لعاب‌های سرامیکی، حسگر اکسیژن، سلول سوختی، جاذب‌ها، سرامیک‌های الکترونی و ترمیم‌کننده‌های دندان به دلیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصر بفردش شامل سختی، مقاومت در برابر سایش، ضربه، اسیدها و قلیاهای قوی و دمای ذوب بالا استفاده می‌شود [۱۲-۱۰].

امروزه، نانوذرات معدنی مورد استفاده در صنعت نساجی یک جایگزین مناسب برای مواد معمولی هستند و در نتیجه، می‌توانند یک فرصت جدید برای اصلاح چند منظوره الیاف را ایجاد کنند. برای این هدف، تحقیقات بسیاری برای پوشش‌دهی نانو ذرات روی پشم با استفاده از روش‌های مختلف انجام شده است از جمله پراکنده کردن اکسیدهای نانو [۱۳]، قرارگیری ذرات در سطح الیاف با روش پلیمریزاسیون [۱۵، ۱۴]، انجام عملیات مقدماتی الیاف تحت پرتودهی فرابنفش و پلاسما به منظور افزایش پوشش نانو ذرات [۱۷، ۱۶] و استفاده از فرآیند سل-ژل [۲۱-۱۸]. برخی از محققان فعالیت کاتالیزوری نوری پشم پوشش داده شده با TiO₂ را از طریق خودتمیزشوندگی رنگ‌های مختلف مطالعه کرده‌اند [۲۷-۲۳]. محققان دیگر پارچه پشمی فوق آبریز از طریق پوشش با سوسپانسیون سیلیکا بدون هیچ تأثیری روی رنگ و ساختار الیاف را تهیه کردند [۲۸]. پوشش‌دهی الیاف پشم با استفاده از کلوتید نانو نقره توسط روش مرسوم پد-خشک کردن-پخت خصوصیات ضد باکتری، ضد بید و ضد الکتریسیته ساکن ایجاد می‌کند [۳۰، ۲۹]. رویکرد اخیر دیگر، کاربرد مواد اتصال‌دهنده عرضی و شبکه‌ساز به منظور تثبیت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم روی لیف پشم است، به این دلیل که هیچ تمایلی

۲-۲- روش کار

پارچه‌های پشمی با ۰.۵٪ شوینده غیریونی شسته شدند. L:G (نسبت محلول به کالا) در حمام شستشو ۱:۴۰ به مدت ۱۵ دقیقه در ۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. تثبیت ذرات روی پشم توسط چهار مرحله انجام شد. ابتدا دیسپرس‌های کلئیدی مختلف با مقادیر ۱،۳،۶ و ۹٪ وزنی نانو دی‌اکسید زیرکونیم، CTAB^۱ و آب دیونیزه آماده شد، نسبت نانو دی‌اکسید زیرکونیم به CTAB، ۱:۲ ثابت نگه‌داشته شد. دیسپرس‌های کلئیدی به منظور کاهش ابعاد ذره در یک دستگاه فراصوت در ۵۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲ ساعت قرار داده شدند. سپس، ۸٪ وزنی CA با ۵٪ وزنی SHP به دیسپرس‌های مختلف نانو دی‌اکسید زیرکونیم در دستگاه فراصوت در ۴۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲۰ دقیقه اضافه شد و پارچه‌های پشمی در محلول‌های آماده شده با میزان برداشت ۸۵٪ پد شدند. پارچه‌های عمل شده در ۶۰ درجه سانتی‌گراد برای ۴ دقیقه خشک شدند و ایجاد اتصال عرضی ذرات و تثبیت پارچه‌ها توسط پرتودهی فرابنفش با لامپ ($\lambda_{max}=250$ نانومتر) Germicidal UV-C ۱۵ وات و ۰.۳ آمپر ساخت شرکت Keosan Enterprise در دمای محیط برای ۳۰ دقیقه انجام شد. سپس منسوجات پرتودهی شده با مقدار زیادی آب دیونیزه سه مرتبه آبکشی شدند تا نانو دی‌اکسید زیرکونیم، CA و SHP تثبیت نشده از کالا زدوده شود. در نهایت پارچه‌ها به طور کامل در ۴۰ درجه سانتی‌گراد در شرایط خلاء خشک شدند.

1- Cetyltrimethylammonium bromide

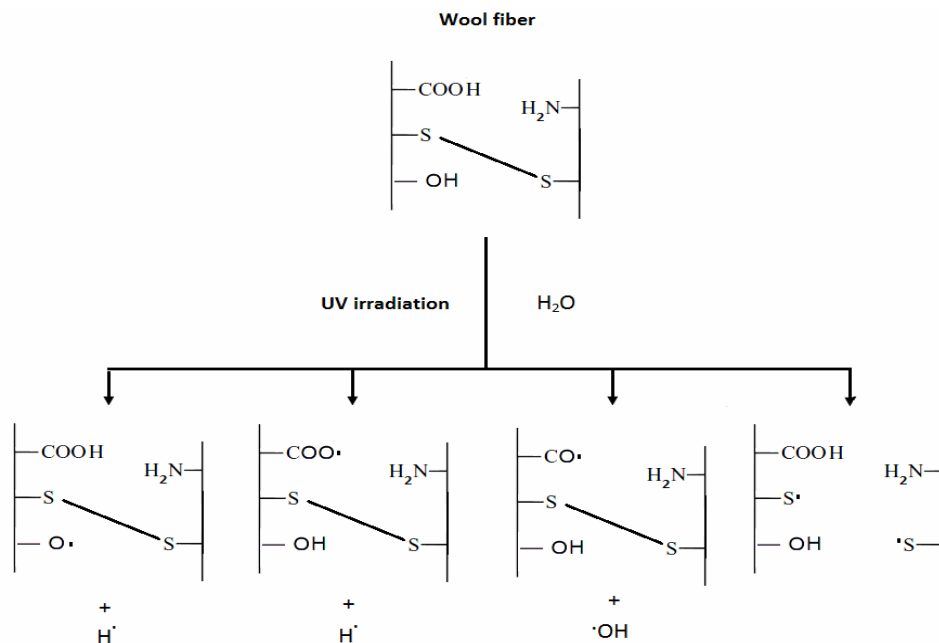
از سوی دیگر، پرتودهی فرابنفش پشم موجب از هم گسیختن گروه‌های عاملی اصلی آن از جمله کربوکسیل، هیدروکسیل و سیستین شده و همچنین ممکن است در تشکیل رادیکال‌های آلکیل آلکوکسی و آلکیل پروکسی در پشم تاثیر بگذارد. این تخریب فوتوشیمیایی سبب زردی و تغییرات خصوصیات مکانیکی لیف می‌شود [۴۱-۴۵]. شکل ۲ رادیکال‌های آزاد مختلف ایجاد شده در پشم توسط پرتو فرابنفش را نشان می‌دهد.

مطالعه حاضر برای بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مختلف لیف پشم پوشش داده شده با نانوکامپوزیت اسید کربوکسیلیک / دی‌اکسید زیرکونیم می‌باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پارچه پشمی کشفافت از شرکت یزدباف مورد استفاده قرار گرفته است. شوینده غیر یونی توسط SDL Technologies برای شستشوی پارچه پشمی استفاده شده است. پودر نانو دی‌اکسید زیرکونیم منوکلنیک توسط شرکت آلمانی PlasmaChem GmbH با ابعاد متوسط ۲۵-۵ نانومتر و سطح مخصوص 130 ± 20 متر مربع بر گرم استفاده شده است. اسید سیتریک (CA)، هیپوفسفیتم سدیم (SHP)، ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) و متیلن آبی (MB) از شرکت مرک آلمان تهیه شده است.



شکل ۲: رادیکال‌های آزاد تولید شده در پشم پس از پرتودهی فرابنفش [۴۱-۴۵].

در 1072 و 1232 ، 835 ، 2919 cm^{-1} ظاهر شده است. باندهای ضعیف دیگر در 3759 و 3682 cm^{-1} به ارتعاشات کششی O-H در الکل های اولیه و ثانویه آزاد نسبت داده می شود [۴۶].

شکل ۳b نشان می دهد که بعد از پرتو دهی فرابنفش پشم عمل شده با اسیدسیتریک، شدت باندهای 3850 ، 3673 و 1634 cm^{-1} افزایش یافته و باند جدید در 3206 cm^{-1} ظاهر شده است. این تغییرات به دلیل فعل و انفعال بین رادیکال های اسیدسیتریک به عنوان عامل تثبیت کننده از یک سو و رادیکال های آزاد پشم از سوی دیگر بوده که سبب ایجاد پیوندهای استری و اتری می شود. تغییرات دیگر در باند 2347 cm^{-1} و افزایش شدت باندها در 1235 و 2920 در پشم تثبیت شده به دلیل فرآیند تشکیل پیوند های آمیدی می باشد [۴۷ و ۴۶].

محققان دیگر نشان داده اند که رادیکال های OH تولید شده از احیای نوری نانو دی اکسید زیرکونیم قادر به تخریب اسید سیتریک می باشد. آنها اظهار داشته اند که اسیده های حاوی چند گروه کربوکسیلیک مانند اسید سیتریک می توانند بر روی سطوح خارجی دی اکسید زیرکونیم و در اکسید تیتانیوم جذب شوند (شکل ۴) [۵۰-۴۸]. این نتیجه همچنین توسط محققین دیگر از روش احیای نوری اسید سوکسینیک در حضور نانو TiO_2 تحت پرتو دهی فرابنفش حاصل شده است [۵۱]. همان طور که در شکل ۳c مشاهده شده است، بعد از قرارگیری نانو دی اکسید زیرکونیم و اسید سیتریک در سطح پشم، باندهایی در 3566 و 3376 cm^{-1} در مقایسه با پشم تثبیت شده با اسید سیتریک ظاهر شده است. ظهور این باندها می تواند به دلیل تولید H_2O به عنوان محصول واکنش مابین اسید سیتریک و رادیکال های آزاد پشم باشد. افزایش در شدت باند در 1634 cm^{-1} و انتقال باند از 1079 cm^{-1} به 1056 cm^{-1} می تواند به دلیل احیای نوری اسید سیتریک و تولید گروه های آلدئید از اسیده های کربوکسیلیک در حضور نانو دی اکسید زیرکونیم در محیط آبی باشد. با توجه به نتایج آزمون طیفسنجی FTIR، دو سازوکار می تواند در فرآیند تثبیت پشم با اسید سیتریک در حضور نانو دی اکسید زیرکونیم بیان شود: ابتدا، رادیکال های آزاد حاصل از اسید سیتریک می تواند به طور مستقیم با رادیکال های آزاد پشم پیوند داده که پیوندهای اتری و استری را ایجاد می کنند. به علاوه، اسید سیتریک پس از تابش پرتو فرابنفش گروه های آلدئیدی را ایجاد می کند که می تواند با گروه های آمین، کربوکسیلیک و هیدروکسیل پشم با استفاده از کاتالیزور حاوی فسفر پس از فرآیند آزادسازی هیدروژن واکنش دهند (شکل ۵a و ۵b) [۳۷].

افزایش در شدت باندها در 746 و 668 cm^{-1} نیز پوشش دهی سطح پشم با ذرات نانو دی اکسید زیرکونیم را تایید می کند. با توجه به pH اسیدی حمام عملیات، کاتیون های Zr^{4+} تشکیل می شوند که آنیون های آزاد کربوکسیلات در اسید سیتریک متصل به پشم تمایل زیادی نسبت به این کاتیون های زیرکونیم دارند. این فرآیند منجر به

تغییرات گروه های شیمیایی پارچه ها توسط طیفسنجی FTIR [Bomem-MB100 Series (Hartmann and Broun)] مورد بررسی قرار گرفت.

تغییرات سطح الیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) XL30, Philips بررسی شدند. سطح نمونه ها ابتدا با یک لایه نازک طلا (۱۰ نانومتر) توسط روش Vapor Deposition با استفاده پوشش دهنده (SCDOOS, BAL-TEC) پوشش داده شدند. همچنین حضور دی اکسید زیرکونیم روی سطح لیف توسط تفرق پرتو X (EDX) متصل به میکروسکوپ تعیین شد.

اندازه گیری زاویه تماس قطره آب بر روی پارچه ها در دمای اتاق با استفاده از دستگاه Kruss G10 در دمای 23 ± 2 درجه سانتی گراد و رطوبت نسبی ۶۵٪ انجام شد.

جهت بررسی خواص رنگبری، ۵ میلی لیتر از محلول ۵٪ متیلن آبی، بر روی نمونه پشمی قرار داده شد و پارچه ها تحت لامپ فرابنفش در دمای محیط در زمان های ۴۰ و ۸۰ ساعت پرتو دهی شدند. فاصله بین پارچه و لامپ ۴۰ سانتی متر بود. خصوصیات رنگبری پارچه با استفاده از یک اسپکتروفوتومتر Gretagmacbeth COLOREYE متصل به یک رایانه بررسی شد. مختصات رنگی (L^* , a^* , b^* , C^* , h°) و اختلاف رنگ (ΔE) نمونه ها تحت زاویه ۱۰ درجه و منبع نوری D_{65} محاسبه شده (رابطه ۱) و منحنی های انعکاس ($R_{\lambda}(\lambda)$) نیز به مقادیر $(K/S)_i$ تبدیل شدند (رابطه ۲).

$$\Delta E = [(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

$$(K/S)_\lambda = (1 - R_{\lambda, \infty})^2 / 2R_{\lambda, \infty} \quad (2)$$

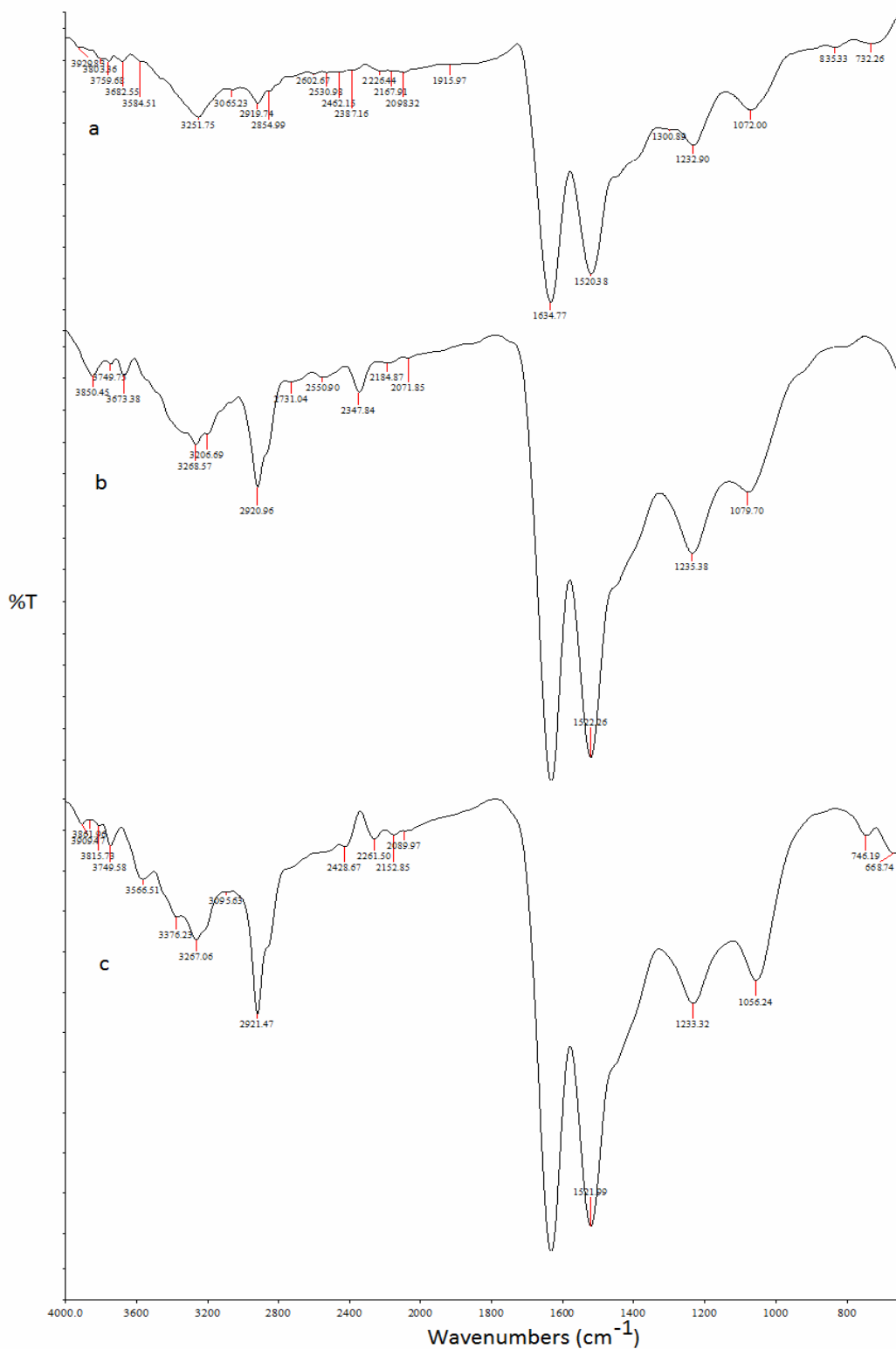
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختار الیاف توسط طیفسنجی زیر قرمز

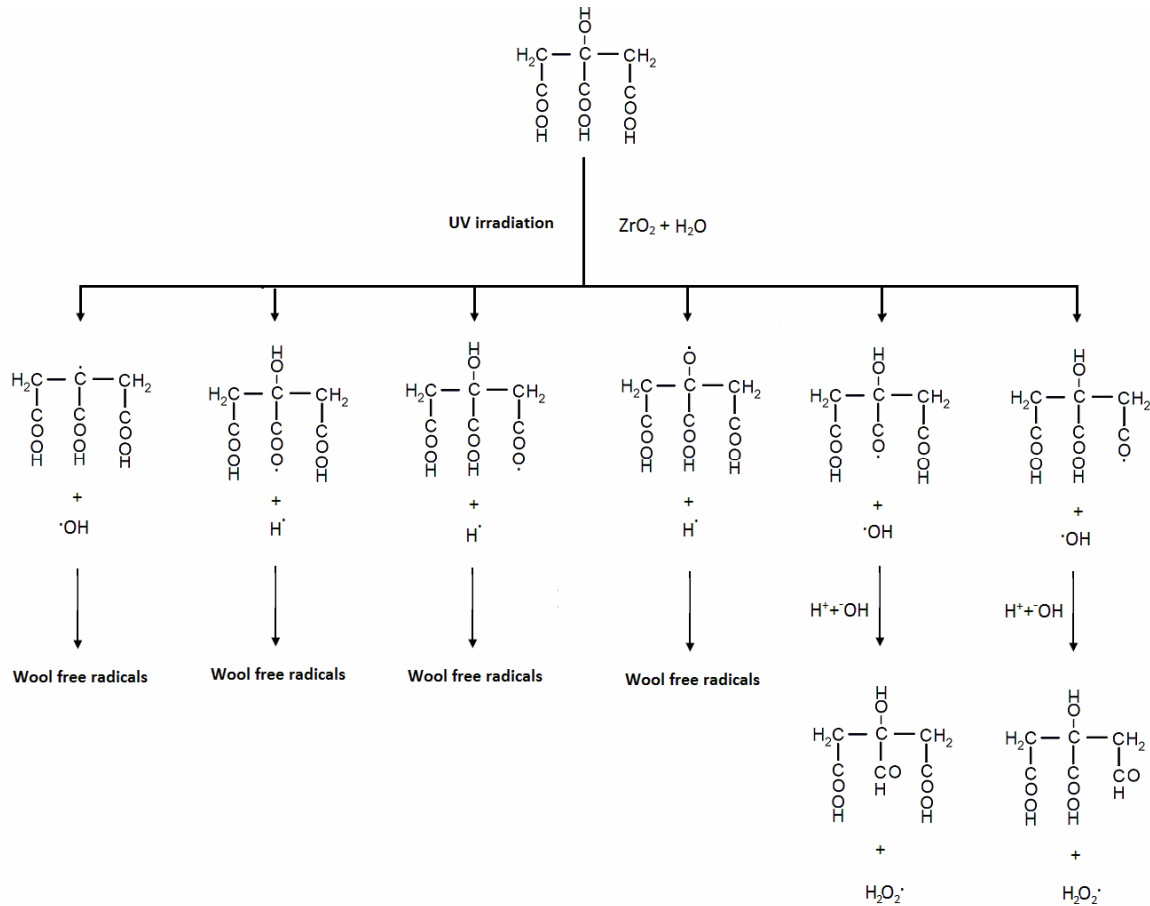
طیف زیر قرمز پشم عمل نشده، پشم تثبیت شده با اسید سیتریک و نمونه پوشش داده شده با کامپوزیت نانو دی اکسید زیرکونیم/ اسیدسیتریک در شکل ۳ نشان داده شده است. ارتعاشات کششی و خمشی N-H در پشم معمولاً در نواحی 3500 - 3100 و 1640 - 1550 cm^{-1} ظاهر می شود، که به نوع آمید (اولیه و ثانویه)، محیط شیمیایی (جامد و مایع) و پیوندهای هیدروژن داخل یا بین مولکولی وابسته است. باند کششی C=O در ناحیه مابین 1630 و 1670 cm^{-1} ظاهر شده است که معمولاً از هم پوشانی باند N-H نتیجه می شود. شکل ۳a باند کششی N-H آمید ثانویه پشم در 3251 cm^{-1} را نشان می دهد. باند در 1634 cm^{-1} ارتعاش کششی N-H را نشان می دهد که با باند C=O هم پوشانی نموده است. ارتعاشات کششی ضعیف باندهای C-H، CH_2 ، C-O-C و S-O-S (منوکسید سیستین) در پشم به ترتیب

بیگز و همکارانش نشان دادند که دی‌اکسید زیرکونیم به دلیل سطح تماس زیاد تمایل زیادی به جذب گروه‌های سترات در اسید سیتریک دارد [۵۴].

فعل و انفعال یونی شده که در شکل ۵a نشان داده شده است. همچنین این فرآیند توسط محققین دیگر جهت تثبیت دی‌اکسید تیتانیم بر روی الیاف پشم و پنبه تایید شده است [۵۲، ۵۳]. به علاوه



شکل ۳: طیف زیر قرمز پشم خام، تثبیت شده با اسیدسیتریک و پوشش داده شده با کامپوزیت نانودی‌اکسید زیرکونیم/اسیدسیتریک.



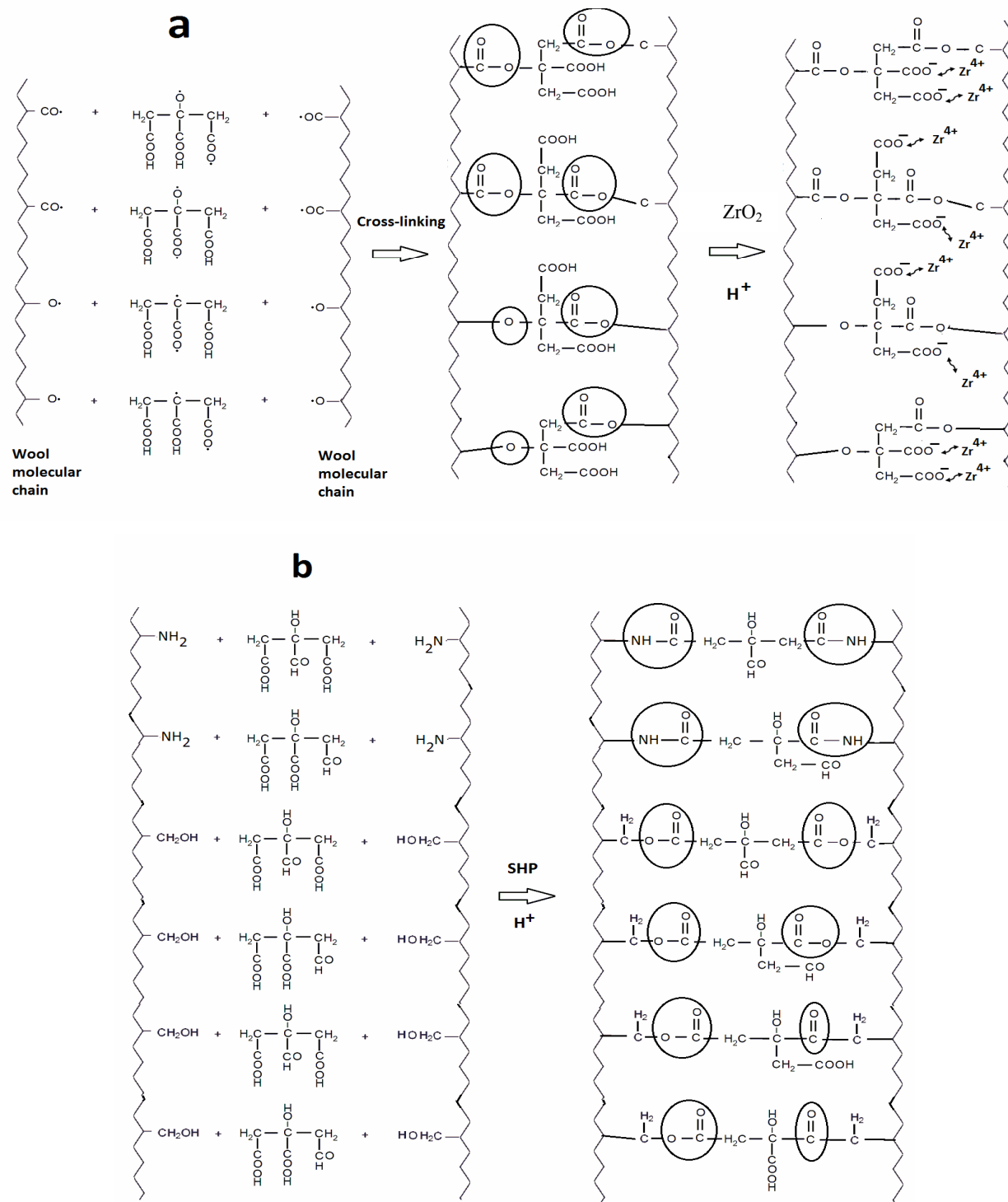
شکل ۴: محصولات احیای نوری اسیدسیتریک در حضور نانو دی‌اکسید زیرکونیم.

۲-۳- خصوصیات میکروسکوپی

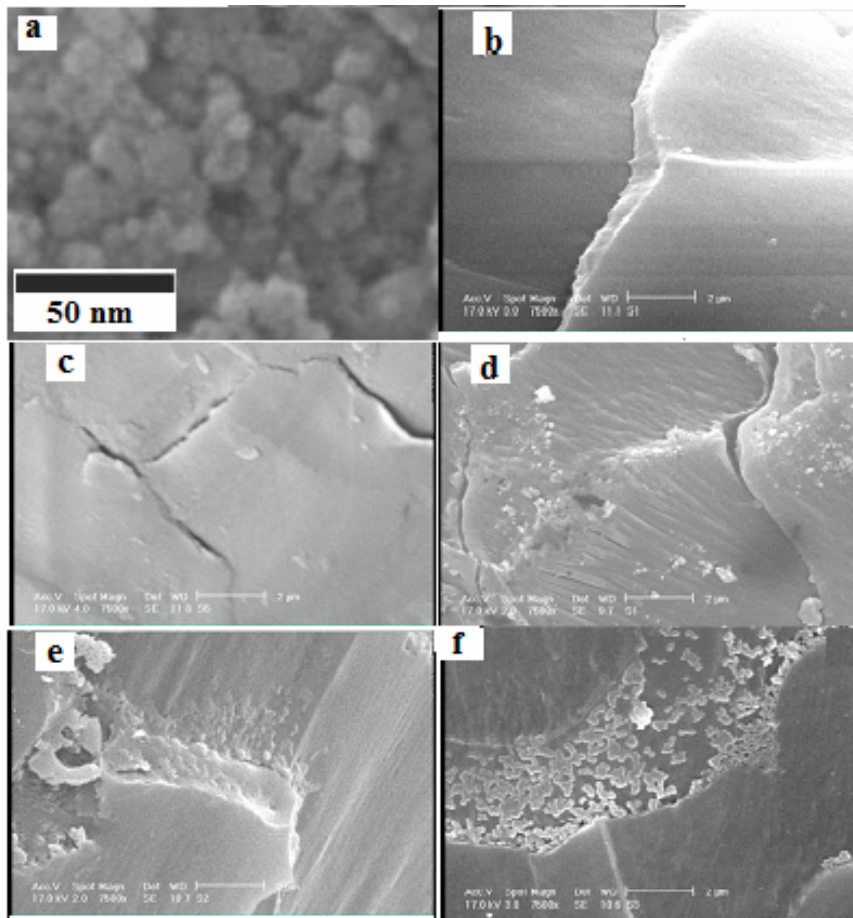
تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانو دی‌اکسید زیرکونیم، لیف پشم عمل نشده و نمونه‌های تثبیت شده با اسید سیتریک حاوی غلظت‌های مختلف نانو دی‌اکسید زیرکونیم در شکل ۶ نشان داده شده است.

الیاف خام پشم عاری از ماده تثبیت‌کننده و نانو ذرات دی‌اکسید زیرکونیم بوده و فلس‌ها به راحتی قابل رویت می‌باشند. پس از عملیات پشم با اسید سیتریک قطر فلس‌ها کاهش یافته که نشان‌دهنده پوشش‌دهی و تثبیت سطح پشم می‌باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از الیاف پشم تثبیت‌شده با اسید سیتریک و نانو دی‌اکسید زیرکونیم، تجمع مواد معدنی نانو دی‌اکسید زیرکونیم روی سطح پشم را نشان می‌دهد. بدیهی است که افزایش غلظت دی‌اکسید زیرکونیم در سطح پشم تجمع ذرات روی سطح لیف را افزایش داده است. این افزایش تجمع ذرات نیز در پوشش‌دهی پنبه و پشم با دی‌اکسید تیتانیوم توسط تثبیت‌کننده مشاهده شده است [۵۳، ۵۵]. در شکل ۷، حضور عناصر شیمیایی روی سطح لیف عمل نشده،

پشم تثبیت‌شده با اسید سیتریک و همچنین نمونه‌های پوشش داده شده با نانو دی‌اکسید زیرکونیم توسط تحلیل‌گر تفرق پرتو X بررسی شده است. در این نتایج، پیک‌های طلا به وضوح دیده می‌شوند. آنالیز تفرق پرتو X از الیاف پشم تثبیت‌شده، پوشش‌دهی موثر سطح پشم و تثبیت نانو دی‌اکسید زیرکونیم بر روی آن را نشان می‌دهد. عوامل متعددی بر تجمع نانو ذرات در سطح منسوجات موثر است از جمله ابعاد ذرات، ویژگی‌های گروه انتهایی آنها، ترکیب نسبی و ساختار مولکولی آنها. در آزمون زیر قرمز نمونه‌های پوشش داده شده ذکر شد که عملیات تثبیت پشم با دی‌اکسید زیرکونیم توسط رادیکال‌های آزاد اسیدسیتریک انجام می‌شود. به نظر می‌رسد که این برهم‌کنش‌ها سبب قرارگیری نانو ذرات دی‌اکسید زیرکونیم روی سطح پشم شده‌اند و با افزایش غلظت نانوذرات، میزان بیشتری از آنها بر روی سطح پشم قرار گرفته‌اند. محققین دیگر این پدیده را در نانو ذرات به کار رفته در پوشش‌های چند لایه آلی تایید کرده‌اند [۵۶].



شکل ۵: واکنش‌های امکان‌پذیر در اثر تثبیت پشم با اسید سیتریک و نانو دی‌اکسید زیرکونیم با پرتو دهی فرابنفش.



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی (a) نانودی اکسید زیرکونیم، (b) پشم خام، پشم تثبیت شده با اسیدسیتریک با پرتو دهی فرابنفش، (c) پشم تثبیت شده با اسید سیتریک و ۳٪ نانو دی اکسید زیرکونیم با پرتو دهی فرابنفش، (d) پشم تثبیت شده با اسید سیتریک و ۶٪ نانو دی اکسید زیرکونیم با پرتو دهی فرابنفش، (e) پشم تثبیت شده با اسید سیتریک و ۹٪ نانو دی اکسید زیرکونیم با پرتو دهی فرابنفش (بزرگنمایی تصاویر الیاف ۲ μm می باشد).

کاتیون های Zr^{4+} می شوند. همچنین مشاهده می شود که اسید کربوکسیلیک مانند اسید سیتریک قطبی بوده و توانایی جذب مولکول های آب را از طریق ایجاد پیوندهای هیدرونی را دارد. افزایش جذب مولکول های آب توسط منتظر و همکارانش در پشم تثبیت شده با دی اکسید تیتانیوم و اسید کربوکسیلیک به اثبات رسید [۵۲]. در نتیجه زاویه تماس قطرات آب بر روی منسوج پوشش داده شده با اسید سیتریک و نانو دی اکسید زیرکونیم در مقایسه با منسوج عمل نشده کاهش یافت.

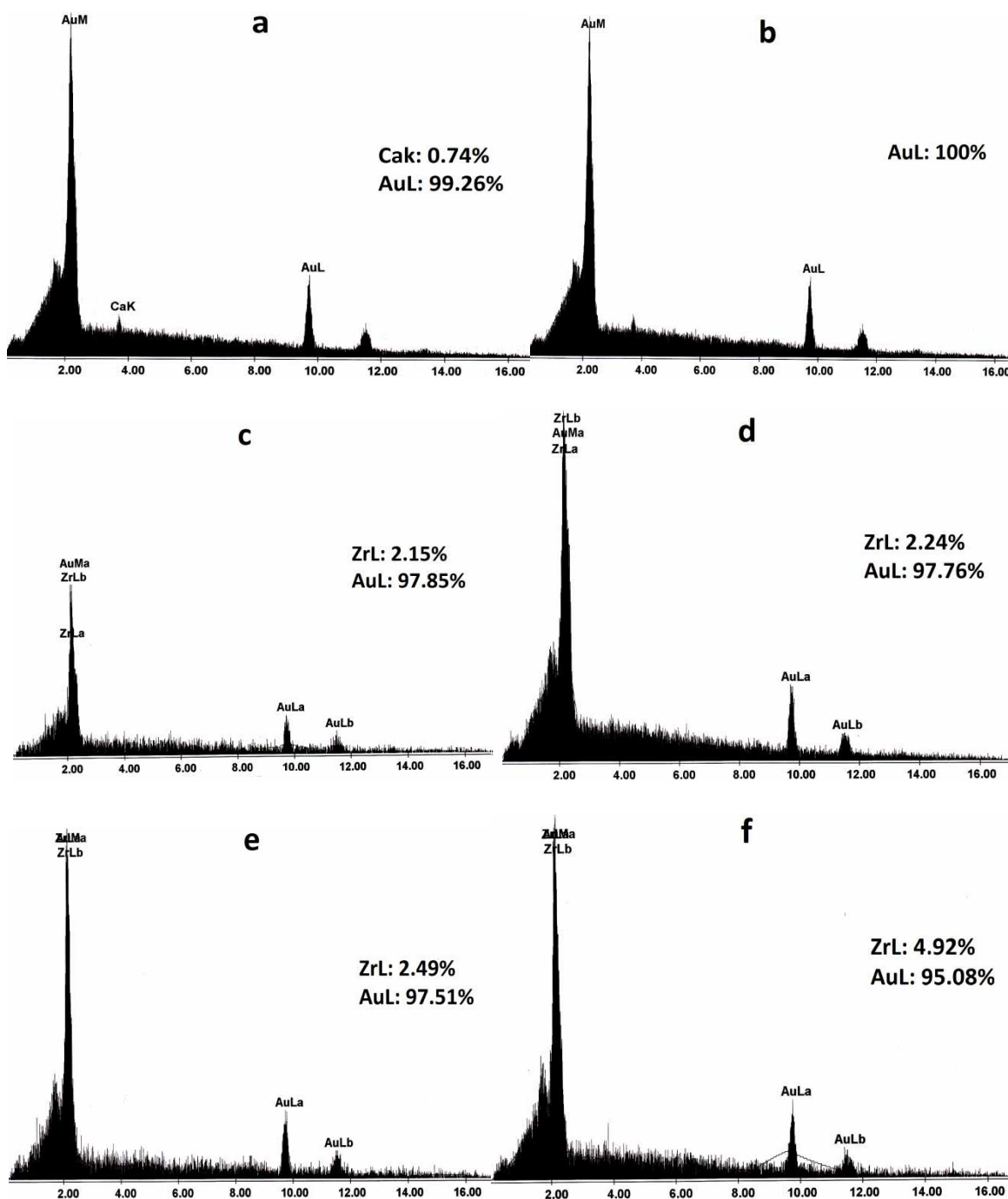
۳-۴- خصوصیت رنگبری در نمونه های پشمی

جدول ۱ و شکل های ۹ و ۱۰ مختصات رنگی، منحنی های (K/S) و تصاویر پارچه پشمی پوشش داده شده با نانو کامپوزیت اسید سیتریک/۹٪ دی اکسید زیرکونیم را نشان می دهد که توسط متیلن آبی لکه گذاری شد. این نمونه ها بعد از ۴۰ و ۸۰ ساعت تحت پرتو فرابنفش قرار گرفتند.

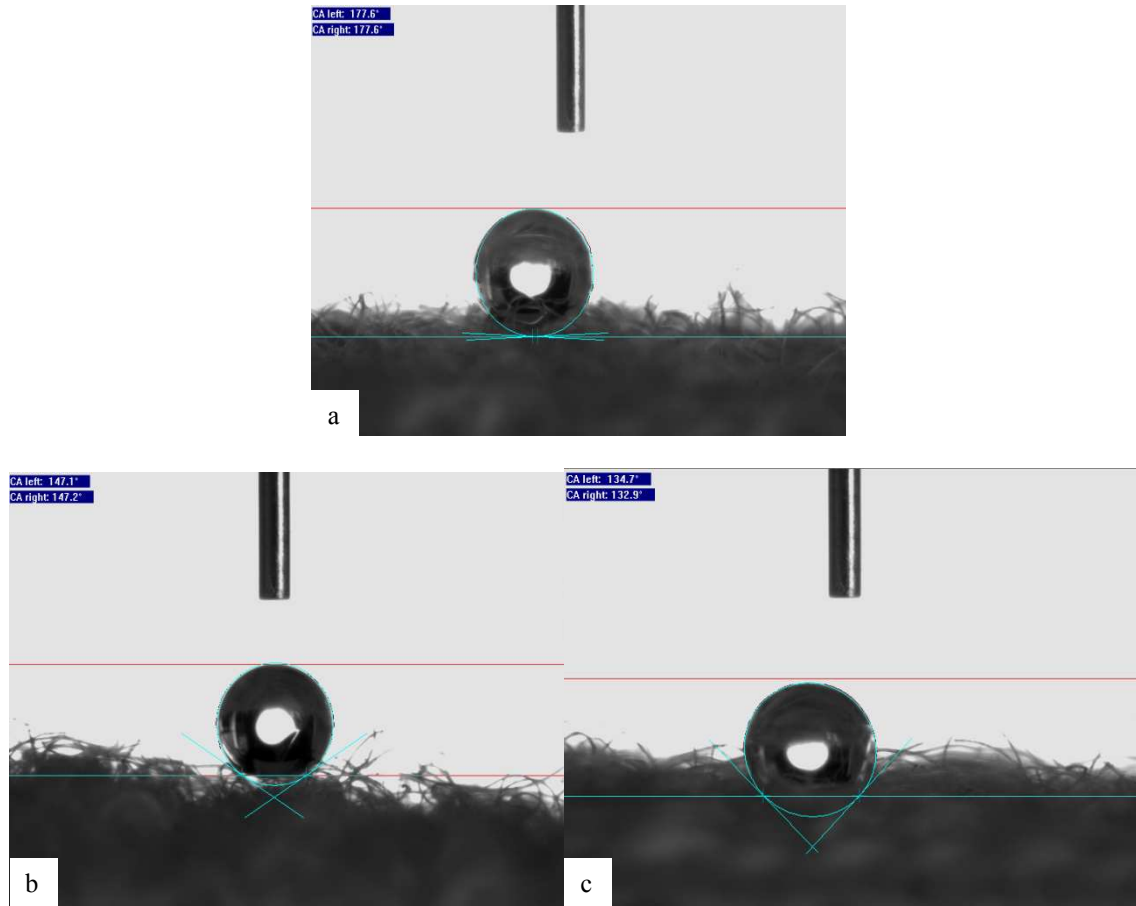
۳-۳- اندازه گیری زاویه تماس آب

آب در این مطالعه به عنوان مایع جهت اندازه گیری زاویه تماس بر روی منسوج به کار رفت. شکل ۸ زاویه های قطرات آب قرار گرفته بر روی پارچه های پشمی عمل نشده و تثبیت شده با اسید سیتریک در مقایسه با نمونه عمل شده با ۹٪ نانو دی اکسید زیرکونیم و اسید سیتریک را نشان می دهد. جذب و دفع آب از پشم با تعداد و نوع گروه های عاملی در زنجیرهای پروتئینی در ارتباط است [۵۷].

از طرف دیگر، میزان آبدوستی نانوذرات به سطح مخصوص آنها، میانگین اندازه ذرات و نحوه قرارگیری ذرات در تجمع ها بستگی دارد [۱۲]. در این مطالعه، خصوصیات آبدوستی پشم تثبیت شده با اسید سیتریک و نمونه های حاوی اسید سیتریک و نانو دی اکسید زیرکونیم بعد از پرتو دهی فرابنفش بررسی شده است. همان طور که قبلاً ذکر شد، گروه های کربوکسیلیک آزاد در اسید سیتریک می توانند آنیون های کربوکسیلات را در آب ایجاد کنند که به دلیل فعل و انفعالات یونی در سطح مشترک دی اکسید زیرکونیم و آب سبب جذب



شکل ۷: تصاویر تفرق پرتو X (a: پشم خام، b: پشم تثبیت شده با اسیدسیتریک با پرتو دهی فرابنفش، c: پشم تثبیت شده با اسید سیتریک و ۱٪ نانو دی اکسید زیرکونیم با پرتو دهی فرابنفش، d: پشم تثبیت شده با اسید سیتریک و ۳٪ نانو دی اکسید زیرکونیم با پرتو دهی فرابنفش، e: پشم تثبیت شده با اسید سیتریک و ۶٪ نانو دی اکسید زیرکونیم با پرتو دهی فرابنفش، f: پشم تثبیت شده با اسید سیتریک و ۹٪ نانو دی اکسید زیرکونیم با پرتو دهی فرابنفش.



شکل ۸: تصاویر قطرات آب روی پارچه پشمی (a) پشم خام، (b) پشم تثبیت شده با اسیدسیتریک با پرتودهی فرابنفش، (c) پشم تثبیت شده با اسید سیتریک و ۹٪ نانو دی اکسید زیرکونیم با پرتودهی فرابنفش.

جدول ۱: مختصات رنگی نمونه های پشمی لکه گذاری شده پس از تثبیت نانوکامپوزیت اسید سیتریک / ۹٪ دی اکسید زیرکونیم قبل و بعد از پرتودهی فرابنفش در زمان های ۴۰ و ۸۰ ساعت.

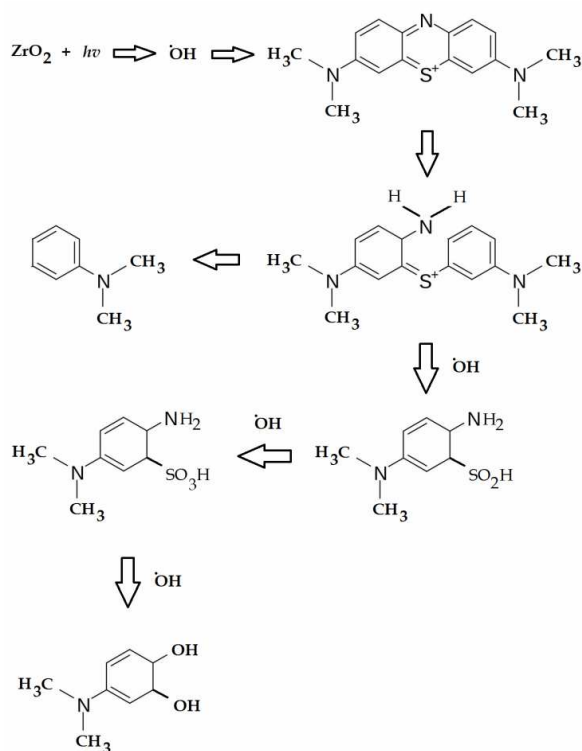
ΔE	h°	C^*	b^*	a^*	L^*	نمونه لکه گذاری شده با متیلن آبی
-	۲۴۹,۷۹	۲۹,۰۹	-۲۷,۳۰	-۱۰,۰۵	۳۷,۱۴	قبل از پرتودهی فرابنفش
۲۹,۹۳	۱۹۰,۲۵	۶,۸۹	-۱,۲۳	-۶,۷۸	۵۱,۴۷	بعد از ۴۰ ساعت پرتودهی فرابنفش
۳۷,۹۲	۱۳۴,۶۸	۶,۸۰	۴,۸۳	-۴,۷۸	۵۶,۵۶	بعد از ۸۰ ساعت پرتودهی فرابنفش

مقادیر رنگی در فضای رنگی CIELAB مورد بررسی قرار گرفته است که دارای سه محور با مؤلفه های a^* ، b^* ، L^* می باشند. مؤلفه L^* بیان کننده روشنایی نمونه ها است و می تواند مستقل از ته رنگ اندازه گیری شود. هرگونه کاهش در روشنایی نمونه ها می تواند به عنوان انعکاس کمتر پارچه ها باشد. مؤلفه a^* شامل محور افقی قرمز-سبز است و مؤلفه b^* محور عمودی زرد-آبی را نشان می دهد. C^* بیانگر خلوص نمونه ها است. هرگونه افزایش در C^* نمونه ها می تواند به عنوان

خلوص بیشتر الیاف باشد. ته رنگ با استفاده از مؤلفه h° تعریف می شود. تفاوتها در مختصات رنگی نمونه ها قبل و بعد از پرتودهی فرابنفش توسط ΔE بیان می شود [۵۷]. همان طور که در جدول ۱ می توان مشاهده کرد، در نمونه های پشمی پوشش داده شده با نانوکامپوزیت اسیدسیتریک ۹٪ دی اکسید زیرکونیم، مقادیر L^* افزایش یافت و C^* کمتری را بعد از پرتودهی فرابنفش نشان داد. هر دو نمونه لکه گذاری شده با رنگزای متیلن آبی

مقادیر رنگی در فضای رنگی CIELAB مورد بررسی قرار گرفته است که دارای سه محور با مؤلفه های a^* ، b^* ، L^* می باشند. مؤلفه L^* بیان کننده روشنایی نمونه ها است و می تواند مستقل از ته رنگ اندازه گیری شود. هرگونه کاهش در روشنایی نمونه ها می تواند به عنوان انعکاس کمتر پارچه ها باشد. مؤلفه a^* شامل محور افقی قرمز-سبز است و مؤلفه b^* محور عمودی زرد-آبی را نشان می دهد. C^* بیانگر خلوص نمونه ها است. هرگونه افزایش در C^* نمونه ها می تواند به عنوان

شکل ۱۱ سازوکار کاتالیزور نوری متیلن آبی را توسط دی‌اکسید زیرکونیم تحت پرتودهی فرابنفش نشان می‌دهد. در مرحله اولیه، گروه‌های عاملی C-S⁺=C در رنگزا به گروه‌های سولفوکسید تجزیه می‌شوند که در مرحله دوم توسط یک رادیکال OH، گروه‌های سولفون تولید نموده و موجب گسستگی دو حلقه بنزنی می‌شود. یک رادیکال دیگر OH، گروه سولفون را به اسید سولفوریک تبدیل می‌کند که نهایتاً یون های SO₄²⁻ را از ترکیب نهایی آزاد می‌کند. این نتیجه توسط محققان دیگر در تجزیه رنگزاهای متیلن قرمز و متیلن آبی توسط دی‌اکسید تیتانیوم حاصل شد [۵۹، ۶۰]. به علاوه او و همکارانش سازوکاری مشابه را در رنگبری Rhodamine B توسط نانوذرات دی‌اکسید زیرکونیم متصل به دی‌اکسید تیتانیوم مشاهده کردند [۶۱].

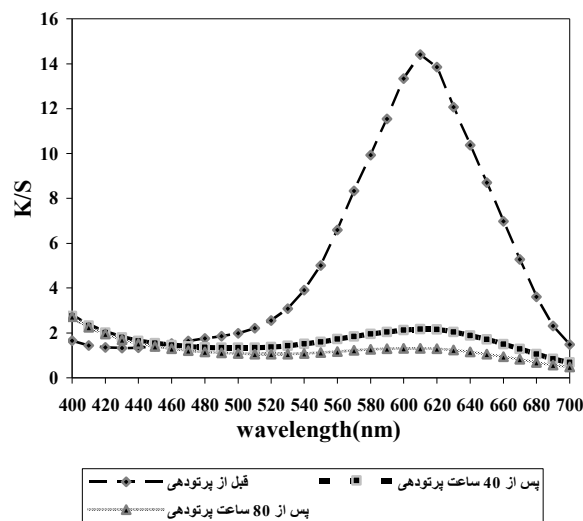


شکل ۱۱: فرآیند امکان‌پذیر جهت تخریب کاتالیزور نوری متیلن آبی توسط دی‌اکسید زیرکونیم تحت پرتودهی فرابنفش.

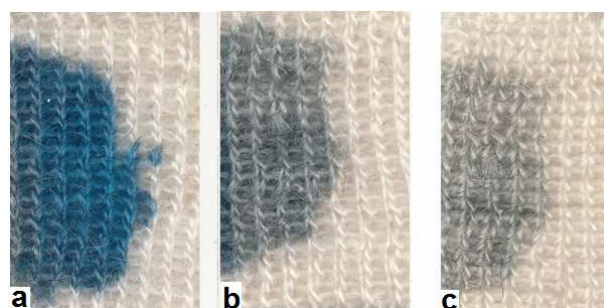
۴- نتیجه‌گیری

نانو دی‌اکسید زیرکونیم و اسیدسیتریک به منظور ایجاد پوشش رنگبر بر روی پشم به کار رفتند. نانوکامپوزیت دی‌اکسید زیرکونیم - اسید سیتریک توسط واکنش بین اسید سیتریک و رادیکال‌های آزاد پشم تثبیت شد و این واکنش در نتیجه نیروهای یونی مابین کاتیون‌های Zr⁴⁺ و آنیون‌های کربوکسیلات در اسید سیتریک می‌باشد. طیف زیر قرمز نمونه‌ها نشان داد که گروه‌های کربوکسیل در اسید سیتریک

کاهش زیادی را در میزان قرمزی بعد از پرتودهی پرتو فرابنفش نشان دادند. به علاوه میزان فام آبی لکه پس از پرتودهی نمونه به مدت ۴۰ ساعت کاهش یافت و به سمت فام زرد تمایل یافت. نتایج به دست آمده از شکل ۹ نشان داد که مقادیر K/S برای نمونه‌های پرتودهی شده با پرتو فرابنفش در مقایسه با نمونه پرتودهی نشده کمتر بوده که می‌تواند به دلیل تجزیه لکه رنگزا و فعالیت کاتالیزور نوری ذرات نانو دی‌اکسید زیرکونیم باشد. الکترون‌های آزاد و حفره‌های حاصله توسط تهییج الکترونی زیرکونیم، رادیکال‌های OH را تولید می‌کنند که قادر به تجزیه لکه‌های رنگزا می‌باشد [۵۸-۶۰].



شکل ۹: منحنی‌های (K/S) نمونه‌های لکه‌گذاری شده با متیلن آبی پس از تثبیت با نانوکامپوزیت اسید سیتریک / ۹٪ دی‌اکسید زیرکونیم قبل و بعد از ۴۰ و ۸۰ ساعت پرتودهی فرابنفش.



شکل ۱۰: نمونه‌های لکه‌گذاری شده با متیلن آبی، (a) نمونه تثبیت‌شده با نانوکامپوزیت اسید سیتریک / ۹٪ دی‌اکسید زیرکونیم پیش از پرتودهی فرابنفش، (b) نمونه تثبیت‌شده با نانوکامپوزیت اسید سیتریک / ۹٪ دی‌اکسید زیرکونیم بعد از ۴۰ ساعت پرتودهی فرابنفش، (c) نمونه تثبیت‌شده با نانوکامپوزیت اسید سیتریک / ۹٪ دی‌اکسید زیرکونیم بعد از ۸۰ ساعت پرتودهی فرابنفش.

مقایسه با منسوج عمل نشده کاهش یافت به علاوه این پوشش توانایی تخریب رنگزای بازیگ متیلن آبی پس از تابش پرتو فرابنفش به دلیل تولید OH رادیکالی در زنجیرهای پروتئینی را داراست.

می‌توانند پیوندهای استری و اتری با آمین یا هیدروکسیل گروه‌های انتهایی پشم ایجاد کنند. زاویه تماس قطره آب در منسوج پشمی پوشش داده شده با نانو ذرات دی‌اکسید زیرکونیم و اسید سیتریک در

۵- مراجع

- M. M. Jalili, S. Moradian, Deterministic performance parameters for an automotive polyurethane clearcoat loaded with hydrophilic or hydrophobic nano-silica. *Prog. Org. Coat.* 66(2009), 359-366.
- M. Mashlan, H. Bartonkova, D. Jancik, J. Tucek, P. Martinec, Iron oxide modified minerals. *J. Phys. Chem.* 191(2009), 151-157.
- L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, Z. Piwowarska, M. Michalik, B. Dudek, R. Dziembaj, Natural micas intercalated with Al_2O_3 and modified with transition metals as catalysts of the selective oxidation of ammonia to nitrogen. *Top. Catal.* 52(2009), 1017-1022.
- G. Xianji, H. Wenhua, Y. Qijie, C. Yi, Pillared layered transition metal oxides. *Chinese Sci. Bull.* 48(2003), 101-110.
- M. Parvinzadeh, S. Moradian, A. Rashidi, M. E. Yazdanshenas, Surface characterization of polyethylene terephthalate/silica nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* 256(2010), 2792-2802.
- V. Singh, V. Sapehiyia, V. Srivastava, S. Kaur, ZrO_2 -pillared clay: An efficient catalyst for solventless synthesis of biologically active multifunctional dihydropyrimidinones. *Catal. Commun.* 7(2006), 571-578.
- A. Srivastava, M. K. Dongare, Low-temperature preparation of tetragonal zirconia. *Mater. Lett.* 5(1981), 111-115.
- S. Y. Chen, L. Y. Jang, S. Cheng, Synthesis of thermally stable zirconia-based mesoporous materials via a facile post-treatment. *J. Phys. Chem. B.* 110(2006), 11761-11771.
- H. Sahu, G. RAO, Characterization of combustion synthesized zirconia powder by UV-vis, IR and other techniques. *Bull. Mater. Sci.* 23(2000), 349-354.
- Y. S. Hsu, Y. L. Wang, A. N. Ko, Effect of sulfation of zirconia on catalytic performance in the dehydration of aliphatic alcohols. *J. Chin. Chem. Soc.* 56(2009), 314-322.
- L. Q. Zhu, Q. Fang, G. He, M. Liu, L. D. Zhang, Microstructure and optical properties of ultra-thin zirconia films prepared by nitrogen-assisted reactive magnetron sputtering. *Nanotechnology* 16(2005), 2865-2869.
- M. Xanthos, Functional fillers for plastics, Wiley, Weinheim, Germany, 2005, 115-156.
- H. Y. Ki, J. H. Kim, S. C. Kwon, S. H. Jeong, A study on multifunctional wool textiles treated with nano-sized silver. *J. Mater. Sci.* 42(2007), 8020-8024.
- M. Niu, X. Liu, J. Dai, H. Jia, L. Wei, B. Xu, The structure of wool fibers grafted with chitosan coated Ag-loading nano- SiO_2 antibacterial composites. *Fiber. Polym.* 11(2010), 1201-1203.
- S. Wang, W. Hou, L. Wei, H. Jia, X. Liu, B. Xu, Antibacterial activity of nano- SiO_2 antibacterial agent grafted on wool surface. *Surf. Coat. Tech.* 202(2007), 460-465.
- W. S. Tung, W. A. Daoud, Self-cleaning fibers via nanotechnology: A virtual reality. *J. Mater. Chem.* 21(2011), 7858-7869.
- W. A. Daoud, S. K. Leung, W. S. Tung, J. H. Xin, K. Cheuk, K. Qi, Self-Cleaning keratins. *Chem. Mater.* 20(2008), 1242-1244.
- W. S. Tung, W. A. Daoud, Effect of wettability and silicone surface modification on the self-cleaning functionalization of wool. *J. Appl. Polym. Sci.* 112(2009), 235-243.
- W. S. Tung, W. A. Daoud, Innovative self-cleaning and bactericide textiles. *Surface Eng.* 26(2010), 525-531.
- W. S. Tung, W. A. Daoud, Photocatalytic self-cleaning keratins: A feasibility study. *Acta Biomater.* 5(2009), 50-56.
- W. S. Tung, W. A. Daoud, Photocatalytic formulations for protein fibers: Experimental analysis of the effect of preparation on compatibility and photocatalytic activities. *Colloid Interface Sci.* 326(2008), 283-288.
- T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laub, J. Kiwi, Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO_2/TiO_2 coating. *Mol. Catal. A. Chemical.* 244(2006), 160-167.
- A. Bozzi, T. Yuranova, J. Kiwi, Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO_2 -rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature. *Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 172(2005), 27-34.
- Z. Wang, E. Han, W. Ke, Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano- SiO_2 on thermal degradation and fire resistance of APP-DPER-MEL coating. *Surf. Coat. Tech.* 200(2006), 5706-5716.
- H. F. Moafi, A. F. Shojaee, M. A. Zanjanchi, Photocatalytic self-cleaning of wool fibers coated with synthesized nano-sized titanium dioxide. *Acs Sym. Ser.* 80(2011), 591-602.
- H. F. Moafi, A. F. Shojaee, M. A. Zanjanchi, Photocatalytic self-cleaning of wool fibers coated with synthesized nano-sized titanium dioxide. *Appl. Surf. Sci.* 256(2010), 4310-4316.
- D. Chen, L. Tan, H. Liu, F. Tang, J. Hu, Y. Li, Fabrication of fast-absorbing and quick-drying wool fabrics with good washing durability. *Chem. Sus. Chem.* 3(2010), 1031-1035.
- D. Chen, L. Tan, H. Liu, J. Hu, Y. Li, F. Tang, Fabricating superhydrophilic wool fabrics. *Langmuir.* 26(2010), 4675-4679.
- B. Tang, J. Wang, S. Xu, T. Afrin, W. Xu, L. Sun, X. Wang, Application of anisotropic silver nanoparticles: Multifunctionalization of wool fabric. *Colloid Interf. Sci.* 356(2011), 513-518.
- X. Bingshe, N. Mei, W. Liqiao, H. Wensheng, L. Xuguang, The structural analysis of biomacromolecule wool fiber with Ag-loading SiO_2 nano-antibacterial agent by UV radiation. *Photochem Photobiol A: Chemistry.* 188(2007), 98-105.
- M. Montazer, E. Pakdel, Reducing photoyellowing of wool using nano TiO_2 . *Photochem. Photobiol.* 86(2010), 255-260.

32. R. Dastjerdi, M. Montazer, S. Shahsavan, A novel technique for producing durable multifunctional textiles using nanocomposite coating. *Colloids Surf B: Biointerf.* 81(2010), 32-41.
33. S. Seifollahzadeh, M. Montazer, Self-cleaning of Methylene Blue and Acid Blue 113 on Wool/Polyester Fabric Treated with Nano Titanium Oxide under UV Irradiation without Yellowing. *J. Color Sci. Technol.* 4(2010), 115-123.
34. M. Montazer, A. Behzadnia, E. Pakdel, M. K. Rahimi, M. B. Moghadam, Photo induced silver on nano titanium dioxide as an enhanced antimicrobial agent for wool. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 103(2011), 207-214.
35. M. Montazer, A. Behzadnia, E. Pakdel, Novel feature of nano-titanium dioxide on textiles: Antifelting and antibacterial wool. *J. Appl. Polym. Sci.* 121(2011), 3407-3413.
36. M. Montazer, E. Pakdel, Photo induced silver on nano titanium dioxide as an enhanced antimicrobial agent for wool. *J. Text. Ins.* 102(2011), 343-352.
37. M. Montazer, E. Pakdel, M. B. Moghadam, Nano titanium dioxide on wool keratin as UV absorber stabilized by butane tetra carboxylic acid (BTCA): A statistical prospect. *Fiber. Polym.* 11(2010), 967-975.
38. M. Montazer, S. Seifollahzadeh, Enhanced self-cleaning, antibacterial and uv protection properties of nano tio₂ treated textile through enzymatic pretreatment. *photochem. Photobiol.* 87(2011), 877-883.
39. Y. Kohno, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, Identification and reactivity of a surface intermediate in the photoreduction of CO₂ with H₂ over ZrO₂. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94(1998), 1875-1880.
40. C. Wu, X. Zhao, Y. Ren, Y. Yue, W. Hua, Y. Cao, Y. Tang, Z. Gao, Gas-phase photo-oxidations of organic compounds over different forms of zirconia. *Mol. Catal. A: Chemical.* 229(2005), 233-239.
41. K. R. Millington, Photoyellowing of wool. Part 1: Factors affecting photoyellowing and experimental techniques. *Color. Technol.* 122(2006), 169-186.
42. K. R. Millington, Photoyellowing of wool. Part 2: Photoyellowing mechanisms and methods of prevention. *Color. Technol.* 122(2006), 301-316.
43. K. Schiifer, D. Goddinger, H. Hocker, Photodegradation of tryptophan in wool. *J. S. D. C.* 113(1997), 350-355.
44. [44] K. R. Millington, Comparison of the effects of gamma and ultraviolet radiation on wool keratin. *J. S. D. C.* 116(2000), 266-272.
45. J. M. Dyer, S. D. Bringans, W. G. Bryson, Characterisation of photo-oxidation products within photoyellowed wool proteins: tryptophan and tyrosine derived chromophores, *Photochem. Photobiol. Sci.* 5(2006), 698-706.
46. C. Pouchert, Aldrich Chemical, Aldrich Chemical Co, (1985).
47. G. H. Schmid, Organic chemistry, Organic chemistry, McGraw Hill, St. Louis, 5(1996) 888.
48. V. R. Shembekar, Y. Chen, B. K. Carpenter, G. P. Hess, A protecting group for carboxylic acids that can be photolyzed by visible light. *Biochemistry-US.* 44(2005), 7107-7114.
49. N. Quici, M. E. Morgada, R. T. Gettar, M. Bolte, M. I. Litter, Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe(III) and H₂O₂. *Appl. Catal. B- Environmental.* 71(2007), 117-124.
50. M. Alvarez, T. López, J. A. Odriozola, M. A. Centeno, M. I. Domínguez, M. Montes, P. Quintana, D. H. Aguilar, R.D. González, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) photodegradation using a Mn+/ZrO₂ photocatalyst: XPS, UV-vis, XRD characterization. *Appl. Catal. B- Environmental.* 73(2007), 34-41.
51. C. C. Chen, C. C. Wang, Crosslinking of cotton cellulose with succinic acid in the presence of titanium dioxide nanocatalyst under UV irradiation. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 40(2006), 31-38.
52. M. Montazer, E. Pakdel, M. B. Moghadam, The role of nano colloid of TiO₂ and butane tetra carboxylic acid on the alkali solubility and hydrophilicity of proteinous fibers. *Colloid Surf. A: Phys. Eng. Asp.* 375(2011), 1-11.
53. C. C. Chen, C. C. Wang, Physical properties of the crosslinked cellulose catalyzed with nanotitanium dioxide under UV irradiation and electronic field. *Appl. Catal. A-General.* 293(2005), 171-179.
54. S. Biggs, P. J. Scales, Y. K. Leong, T. W. Healy, Effects of citrate adsorption on the interactions between zirconia surfaces. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91(1995), 2921-2928.
55. E. Pakdel, M. Montazer, Improving the Stability of Wool Fabric Against Ultraviolet Using Nano Titanium Dioxide and Butane Tetra Carboxylic Acid (BTCA). *J. Color Sci. Technol.* 3(2010), 233-241.
56. J. Vega-Baudrit, M. Sibaja-Ballester, P. Vaz'quez, R. Torregrosa-Macia', J. M. Martín'-Martín'ez, Properties of thermoplastic polyurethane adhesives containing nanosilicas with different specific surface area and silanol content. *Int. J. Adhes. Adhes.* 27(2007), 469-479.
57. A. T. Balazsy, D. Eastop, Chemical principles of textile conservation, New York: John Wiley (1998).
58. H. F. Moafi, A. F. Shojaie, M. A. Zanjanchi, The comparison of photocatalytic activity of synthesized TiO₂ and ZrO₂ nanosize onto wool fibers. *Appl. Surf. Sci.* 256(2010), 4310-4316.
59. M. A. Mahmoud, A. Poncheri, Y. Badr, M.G. Abd El Wahed, Photocatalytic degradation of methyl red dye. *South Afr. J. Sci.* 105(2009), 299-303.
60. P. F. Fu, Z. Zhao, P. Peng, X. G. Dai, Photodegradation of methylene blue in a batch fixed bed photoreactor using activated carbon fibers supported TiO₂ photocatalyst, *Chinese J. Process. Eng.* 8(2008), 65-71.
61. C. C. Ou, C. S. Yang, S. H. Lin, Selective photo-degradation of Rhodamine B over zirconia incorporated titania nanoparticles: A quantitative approach. *Catal. Sci. Technol.* 1(2011), 295-307.