



## حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزا توسط الکتروود اصلاح شده با نانوذرات دی اکسید تیتانیم - اکسید گرافن و بهینه سازی به روش رویه - پاسخ

عبداله غلامی آکردی<sup>۱</sup>، سید هژیر بهرامی<sup>۲\*</sup>، مختار آرامی<sup>۳</sup>، المیرا پژوتن<sup>۴</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- استاد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- استادیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۸/۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۸/۱۵

### چکیده

در این تحقیق، نانوذرات اکسید گرافن سنتز شده به روش هامر بر روی سطح الکتروود گرافیتی رسوب داده شد. آزمون های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) برای شناسایی نانوذرات اکسید گرافن به کار گرفته شد. سپس نانوذرات دی اکسید تیتانیم (TiO<sub>2</sub>) بر روی سطح الکتروود گرافیتی اصلاح شده با ذرات اکسید گرافن، به روش تبخیر حلال، تثبیت شد. فعالیت کاتالیزور نوری این الکتروود اصلاح شده در زمینه رنگبری محلول متیلن آبی (MB)، بررسی شد. همچنین اثر عوامل تاثیرگذار بر فرآیند رنگبری به روش کاتالیزوری نوری، مانند pH محلول، غلظت ماده رنگزای مورد استفاده (mg/l) و مقدار نانوذرات دی اکسید تیتانیم استفاده شده (mg/l)، مطالعه شد. نتایج به دست آمده نشان داد که ترکیب کاتالیزور نوری تهیه شده با مقادیر اندک از نانوذرات کاتالیزور نوری، قادر به رنگبری محلول رنگی MB با بازده ۹۰٪ در مدت ۱۲۰ دقیقه می باشد. در ادامه آزمایشات جذب و پایداری به منظور توجیه استفاده از نانوذرات اکسید گرافن در این تحقیق، بررسی شد. برای بهینه سازی فرآیند کاتالیزوری نوری و بررسی تاثیر هم زمان عوامل مؤثر به صورت دو به دو توسط نمودارهای سه بعدی، مدل رویه-پاسخ به کار گرفته شد. نتایج حاصل از بهینه سازی عددی که اختلاف کمی را بین عدد پیش بینی شده (۸۰٫۵۶٪) و عددی که به طور تجربی (۷۶٫۴۷٪) به دست آمد، نشان داد و همچنین ضریب همبستگی بالا (۹۶٫۸۷٪) نشان داد که روش رویه-پاسخ قادر است تا این فرآیند کاتالیزوری نوری را با تعداد کمی از آزمایش ها، پیش بینی و بهینه سازی کند.

واژه های کلیدی: نانوذرات TiO<sub>2</sub>، نانوذرات اکسید گرافن تثبیت شده، پساب رنگی، رنگزای متیلن آبی، مدل رویه-پاسخ.

## Photocatalytic Dye Removal Using GO-TiO<sub>2</sub> Modified Electrode and Optimization by RSM

A. Gholami Akerdi, S. H. Bahrami\*, M. Arami, E. Pajootan

Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 23-10-2016

Accepted: 23-01-2017

Available online: 07-11-2017

### Abstract

In this research, graphene oxide (GO) was deposited on the surface of graphite electrodes by the electrodeposition (ED) method which was synthesized by the modified Hummer's method. FESEM images, FTIR analysis and XRD pattern were employed to confirm the structure of GO. TiO<sub>2</sub> nanoparticles were further immobilized on the surface of the graphene oxide fabricated graphite electrodes (TiO<sub>2</sub>-GO-GE) using solvent evaporation and then photocatalytic activity of the prepared TiO<sub>2</sub>-GO-CE was studied for the discoloration of solutions containing Methylene Blue (MB) cationic dye. The effect of parameters such as initial dye concentration, pH of solution and TiO<sub>2</sub> content on the decolorization efficiency of the photocatalytic process was investigated. The obtained results indicated that the prepared TiO<sub>2</sub>-GO-GE can decolorize MB with high efficiency (90 %) after 120 min of photocatalytic process. Stability test was carried out in order to show important role of GO. Then, response surface methodology (RSM) method was employed to optimize photocatalytic process and examine simultaneous effect of parameters. The validity of the model for optimization and prediction of the process with low number of experiments was established by experimental results (low difference between predicted value (80.56 %) and experimental value (76.47 %)) and also by high value of correlation coefficient (96.87 %). J. Color Sci. Tech. 11(2017), 187-202©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> nanoparticles, Immobilized graphene oxide, Colored wastewater, Methylene blue dye, Response-surface model.

## ۱- مقدمه

امروزه آلودگی منابع آب‌های زیرزمینی یکی از مهم‌ترین معضلات جهانی است. جریان‌های آبی می‌توانند از طریق تخلیه پساب‌های رنگی حاصل از صنایع مختلف مانند نساجی، غذایی، چاپ، کاغذ، داروسازی، آرایشی و غیره آلوده شوند. این پساب‌ها منجر به وضعیتی خطرناک برای محیط‌زیست شوند و سلامتی انسان‌ها را از راه ایجاد سرطان، تومور و حساسیت به مخاطره می‌اندازند. بنابراین حذف مواد رنگزا قبل از تخلیه این پساب‌ها به جریان‌های آبی ضروری به نظر می‌رسد [۱-۳]. سه روش معمول که برای تصفیه پساب‌ها وجود دارد عبارتند از: روش‌های زیستی، شیمیایی و فیزیکی. این روش‌ها علیرغم داشتن مزیت‌هایی مانند هزینه عملیاتی کم و دوستدار محیط زیست بودن، قادر به تخریب مواد رنگزا با ساختار پیچیده نیستند، همچنین بازده حذف آنها پایین است. بنابراین نیاز به روش‌هایی با بازده بالاتر وجود دارد [۴-۷].

در بین روش‌های اکسایش پیشرفته، روش کاتالیزوری نوری می‌تواند مواد آلاینده آلی مختلف از جمله مواد رنگزا را تخریب کند. این فناوری پیشرفته براساس ایجاد رادیکال‌های آزاد (مانند  $OH^*$  و  $O_2^-$ ) با تاباندن نور فرابنفش به کاتالیزور نوری، عمل می‌کند. رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل، اکسیدکننده‌هایی قوی با پتانسیل اکسیدکنندگی ۲٫۸۷ هستند. نیمه‌رساناها به دلیل فعال بودن در محدوده فرابنفش، پرمصرف‌ترین مواد به عنوان کاتالیزور نوری شناخته می‌شوند. نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند ارزان بودن، فراوانی، پایداری شیمیایی و داشتن باندگپ انرژی زیاد (۳٫۲۷ eV)، یک نیمه رسانای شناخته شده است که به طور گسترده در زمینه فرآیندهای تخریب کاتالیزوری نوری استفاده می‌شود [۸-۱۱].

در فرآیند کاتالیزور نوری، نیمه‌رسانا یک فتون با انرژی بیشتر از باندگپ دریافت می‌کند و یک الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت منتقل می‌شود و در ادامه یک الکترون-حفره تشکیل می‌شود که به سطح کاتالیزور نوری مهاجرت کرده و از طریق تولید رادیکال‌های آزاد در واکنش‌های اکسایش-کاهش شرکت می‌کند. اگر این واکنش‌ها به طور کامل پیش رود، در نهایت منجر به تخریب کامل مواد آلی و معدنی شدن می‌شود که در این صورت آلاینده‌ها به آب و کربن دی‌اکسید تبدیل می‌شوند [۱۲-۱۴].

در بسیاری از موارد، ذرات کاتالیزور نوری به شکل پودرهای پراکنده شده به کار برده می‌شوند. جداسازی این نانوذرات از محلول نیازمند هزینه و زمان اضافی است. علاوه بر این، چون جداسازی کامل این ذرات ممکن نیست، جداسازی ناقص این نانوذرات، موجب ایجاد آلاینده ثانویه در محلول خواهد شد. بنابراین یک راه حل موثر برای جلوگیری از این مشکل، تثبیت نانوذرات کاتالیزور نوری بر روی

بسترهای مناسب با روش‌هایی مانند عملیات حرارتی، روش سل-ژل، رسوب کردن الکتروشیمیایی، رسوب کردن بخار شیمیایی و الکترورسی می‌باشد [۱۵-۱۸].

اکسیدگرافن (GO) به عنوان یک ماده با ساختار لایه‌ای به عنوان عضوی از خانواده کربن، به دلیل ویژگی‌هایی مانند مساحت سطحی زیاد، انعطاف‌پذیری بالا و دسترسی آسان مورد توجه زیادی قرار گرفته است. وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌داری مانند هیدروکسیل (OH)، کربوکسیل (COOH)، اپوکسی (C-O-C) و کربونیل (C=O) به میزان زیاد بر روی سطح صفحات اکسیدگرافن، موجب پراکنش پایدار این ماده در آب می‌شود. به علاوه، وجود این گروه‌های عاملی موجب شده تا این ماده تبدیل به یک جاذب کارآمد شود [۱۹-۲۱]. رسوب کردن الکتروشیمیایی نانوذرات اکسیدگرافن بر روی الکتروود فولادی، قبلاً توسط سانگ جین<sup>۱</sup> و همکارانش گزارش شده است [۲۲].

تاکنون گزارش‌های زیادی در مورد تخریب و حذف آلاینده‌ها با ساختار آروماتیک مانند کلروبنزن، تولوئن [۲۳]، فنل [۱۰] و مواد رنگزایی مانند اسید قرمز [۱۱۴] [۲۴]، رودامین [۱۵]، پروسیون آبی [۲۵]، مالاویت سبز [۲۶]، اسید آبی [۲۷] و متیلن آبی. ماده رنگزای متیلن آبی (Methylene blue) یک ماده رنگزای کاتیونی است که کاربرد زیادی در بسیاری از زمینه‌ها در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی دارد [۲۸، ۸].

دانش طراحی آزمایشات ابزاری قدرتمند برای مهندسی و مدیرانی است که می‌خواهند محصولات خود را با کیفیت عالی و کمترین هزینه طراحی و یا تولید نمایند. طراحی آزمایش‌ها یکی از قوی‌ترین فنون بهبود کیفیت و افزایش بهره‌وری است. در این شیوه از طریق انجام برخی آزمایش‌ها، آگاهانه تغییراتی در فرآیند یا سیستم اعمال می‌شود تا تاثیر آنها در ویژگی‌های عملکردی یا پاسخ فرآیند یا سیستم به آنها، مورد بررسی قرار گیرد [۲۹].

در این تحقیق، یک فرآیند ساده و جدید برای تخریب کاتالیزوری نوری ماده رنگزای متیلن آبی با استفاده از نانوذرات تثبیت شده بر روی الکتروود گرافیتی اصلاح شده با نانوذرات اکسیدگرافن، گزارش شده است. در این ترکیب ساده کاتالیزوری نوری از رسوب کردن الکتروشیمیایی نانوذرات اکسیدگرافن بر روی الکتروود گرافیتی و تثبیت نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم بر روی صفحات اکسیدگرافن به روش حرارتی استفاده شده است. نانوذرات اکسیدگرافن تولید شده با آزمون‌هایی مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی پرتو زیر قرمز (FT-IR) شناسایی شد. اثر کاتالیزوری نوری این ترکیب تثبیت شده و همچنین اثر عواملی مانند pH، غلظت ماده رنگزا و مقدار نانوذرات کاتالیزور نوری مصرف شده بر روی

1- Sung Jin

### ۳-۲- آماده‌سازی و اصلاح الکتروود گرافیتی

در ابتدا، سطح الکتروود گرافیتی با ابعاد  $3 \times 50 \times 110 \text{ mm}^3$  با کاغذ سنباده صاف و یکدست شد. سپس درون محلول‌های سود ۱۰٪، اسید نیتریک و استن، هر کدام به مدت ۵ دقیقه به طور جداگانه غوطه‌ور شد تا آماده‌سازی شیمیایی سطوح انجام شود.

برای اصلاح الکتروود ابتدا ۰٫۲ گرم بر لیتر از اکسیدگرافن و ۱٫۳ گرم بر لیتر سطح فعال کاتیونی درون آب ریخته شد و با دستگاه فراصوت به مدت یک ساعت پراکنده شد. مرحله رسوب کردن با استفاده از منبع تغذیه (ESCORT power supply, 3060 TD Dual Tracking, Taiwan) و جریان مستقیم با اعمال ولتاژی معادل ۲۵ ولت به محلول بالا به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. با این کار الکتروود گرافیتی کاتد، با نانوذرات اکسیدگرافن اصلاح شد. برای خارج کردن سطح فعال‌های اضافی از سطح الکتروود اصلاح شده، آن را درون محلول بی کربنات (۰٫۰۱ مولار) قرار داده شد. در انتها، الکتروود اصلاح شده با آب مقطر شستشو داده شد و در دمای اتاق خشک شد.

### ۴-۲- رسوب دادن نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم

به منظور تثبیت نانوذرات کاتالیزور نوری، ۰٫۰۰۵ گرم از این نانوذرات را درون ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته و با دستگاه فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه، پراکنده شد تا به یک محلول یکنواخت به دست آید. سپس این محلول یکنواخت بر روی الکتروود اصلاح شده که قبلاً درون گرم‌خانه تا دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد گرم شده بود، ریخته شد. سپس الکتروود، در دمای اتاق سرد شده و با تبخیر حلال، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم بر روی صفحات گرافن تثبیت شد. می‌توان گفت که پیوند فیزیکی بین ذرات دی‌اکسیدتیتانیم و اکسیدگرافن، برقرار شده بود.

1- Cetyl three methyl ammonium bromide

رنگبری ماده رنگزای متیلن آبی بررسی شد. سپس، آزمون‌های پایداری و جذب نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم سنتز شده، انجام شد. روش رویه-پاسخ نیز به منظور بهینه‌سازی و پیش‌بینی رفتار فرآیند رنگبری با استفاده از یک معادله درجه ۲، مورد استفاده قرار گرفت.

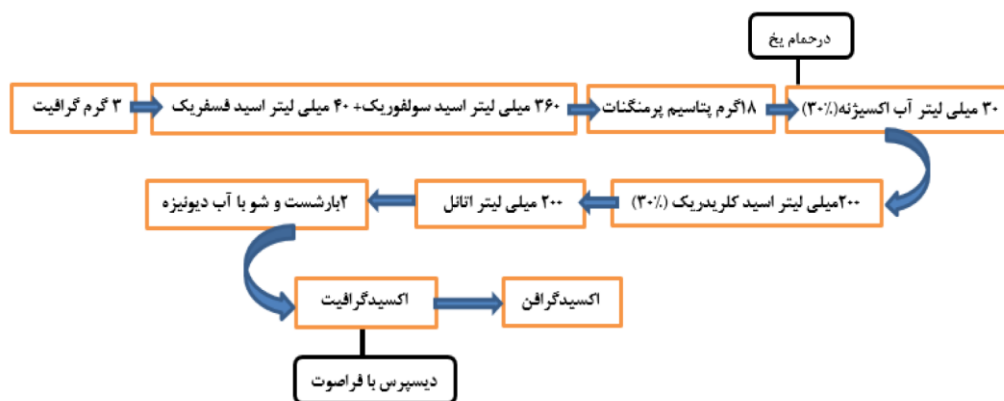
## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲- مواد

پودر گرافیت مورد استفاده از شرکت سراج تهیه شد. اسید سولفوریک ۹۸٪، اسید فسفریک ۹۶٪، اسید کلریدریک ۳۰٪، محلول بی‌کربنات و اتانل از شرکت مرک خریداری شد. پتاسیم پرمنگنات، پراکسید هیدروژن و سطح فعال کاتیونی CTAB<sup>۱</sup> از شرکت لوبا شیمی فراهم شد. ماده رنگزای متیلن آبی با وزن مولکولی ۳۱۹٫۸۵ گرم بر مول و طول موج جذب بیشینه ۶۶۵ نانومتر از شرکت سیبا خریداری شد. نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم از شرکت داگوسا خریداری شد. در تمامی مراحل آزمایش‌ها از آب دیونیزه شده و آب مقطر استفاده شد.

### ۲-۲- سنتز اکسیدگرافن

نانوذرات اکسیدگرافن با روش اصلاح شده هامر سنتز شد. همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، ابتدا ۳ گرم پودر گرافیت به مخلوطی از اسیدسولفوریک (۳۶۰ میلی‌لیتر) و اسید فسفریک (۴۰ میلی‌لیتر) اضافه شد. سپس ۱۸ گرم پتاسیم پرمنگنات به محلول اضافه شد. دمای محلول به دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد و در طول یک شب به طور مداوم هم زده شد. سپس ۳ میلی‌لیتر آب اکسیژنه به ترکیب اضافه شد و سپس این محلول از یک صافی نایلونی عبور داده شد. سرانجام ذرات جامد به دست آمده دو بار با آب دیونیزه شستشو داده شد. ذرات به دست آمده اکسید گرافن نام دارد که در صورت پراکنده شدن با دستگاه فراصوت، محلول اکسیدگرافن با رنگ قهوه ای به دست می‌آید.



شکل ۱: سنتز نانوذرات اکسیدگرافن به روش هامر.

## ۵-۲- فرآیند رنگبری کاتالیزوری نوری

فعالیت کاتالیزوری نوری نانوذرات  $TiO_2$  تثبیت شده، با اکسایش کاتالیزوری نوری متیلن آبی، با تاباندن نور فرابنفش توسط لامپ UV (9W, Philips) بررسی شد. آزمایش‌ها درون یک ظرف شیشه‌ای با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر که درون یک محفظه تاریک قرار داشت، انجام شد. ترکیب کاتالیزوری نوری (الکترو اصلاح شده) به دیواره ظرف واکنش با فاصله ۸ سانتی‌متر از یکدیگر، سفت چسبانده شد. هر الکترو شامل ۰.۰۱ گرم بر لیتر از نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم بود. هوادهی از زیر ظرف توسط کمپرسور هوا به فرآیند اعمال می‌شد (شکل ۲). در این فرآیندها از غلظت ماده رنگزای ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH های مختلف ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱، غلظت‌های مختلف کاتالیزور نوری ۰.۰۱، ۰.۰۲، ۰.۰۳، ۰.۰۴ و ۰.۰۵ گرم بر لیتر در مدت ۱۲۰ دقیقه، استفاده شد. pH محلول با استفاده از سود (۱ مولار) و اسید سولفوریک (۱ مولار) تنظیم شد. میزان حذف ماده رنگزا، با اندازه‌گیری جذب نمونه‌های گرفته شده در خلال فرآیند رنگبری، در طول موج بیشینه جذب (۶۶۵ نانومتر) با استفاده از دستگاه طیف‌سنج (UNICO 2100) ساخت کشور چین و قرار دادن در رابطه ۱ محاسبه شد.

$$\frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 = (\%) \text{ میزان حذف ماده رنگزا} \quad (1)$$

در این رابطه،  $A_0$  جذب ماده رنگزا در زمان صفر،  $A_t$  میزان جذب ماده رنگزا بعد از گذشت زمان  $t$  می‌باشد.

## ۶-۲- آزمون‌های شناسایی

ریخت‌شناسی نانوذرات اکسیدگرافن سنتز شده و الکتروادهای اصلاح شده، با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) JSM-6700F, JEOL, Japan) بررسی شد. طیف زیر قرمز تبدیل فوریه ذرات اکسیدگرافن برای شناسایی گروه‌های عاملی، با استفاده از دستگاه (Thermo Nicolet Avatar 360 FT-IR Spectrometer) در محدوده  $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ ، استفاده شد. طیف پراش پرتو ایکس ذرات اکسیدگرافن با استفاده از دستگاه (EQuinox 3000) با ولتاژ مولد ۴۰ کیلوولت و جریان مولد ۳۰ میلی‌آمپر در محدوده ۱۱۰-۱۰ درجه، بررسی شد.

## ۷-۲- طراحی آزمایش

### ۱-۷-۲- اهداف طراحی آزمایش

- تعیین متغیرهایی که بیشترین اثر را روی متغیر پاسخ دارند.
- تعیین مقادیر متغیرهایی که بیشترین اثر را روی فرآیند دارند به گونه‌ای که تغییرپذیری فرآیند (متغیر پاسخ) کاهش یابد.
- کاهش تعداد آزمایشات منجر به صرفه‌جویی در زمان و هزینه‌ها می‌شود.

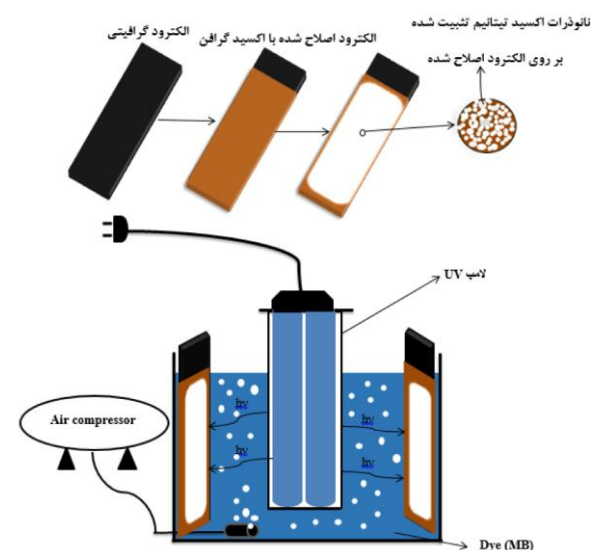
### ۲-۷-۲- روش رویه-پاسخ ( $RSM^1$ )

RSM مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضیات کاربردی برای ساخت مدل‌های تجربی است. هدف از طرح‌های رویه-پاسخ، بهینه‌سازی پاسخ (متغیر خروجی) است که متاثر از چندین متغیر مستقل (متغیرهای ورودی) می‌باشد. یک طراحی آزمایش مجموعه‌ای از آزمون‌هاست که در هر آزمون، تغییرات به منظور تعیین علل تغییرات در متغیر پاسخ، ایجاد می‌شوند [۳۰].

به طور خلاصه می‌توان گفت که با استفاده از این طرح آماری می‌توان تعداد آزمایشات را کاهش داد و همچنین اثرگذاری عوامل مستقل بر روی پاسخ و تاثیر متقابل عوامل مستقل بر یکدیگر را بررسی کرد. این روش یک تابع درجه دو و یا بیشتر، برای ارتباط بین متغیر هدف و سایر متغیرهای آزمایش ارائه می‌کند که براساس آن می‌تواند به یافتن نقطه بهینه بپردازد [۱]. ساده شده این تابع برای حالت درجه دو به شکل رابطه ۲ می‌باشد.

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

که در آن  $Y$  متغیر پاسخ،  $b_0$ ،  $b_{ii}$  و  $b_{ij}$  به ترتیب ضریب رگرسیون، مدل، خطی و درجه دوم هستند.  $x_i$  و  $x_j$  متغیرهای مستقل هستند.



شکل ۲: شمای سیستم رنگبری.

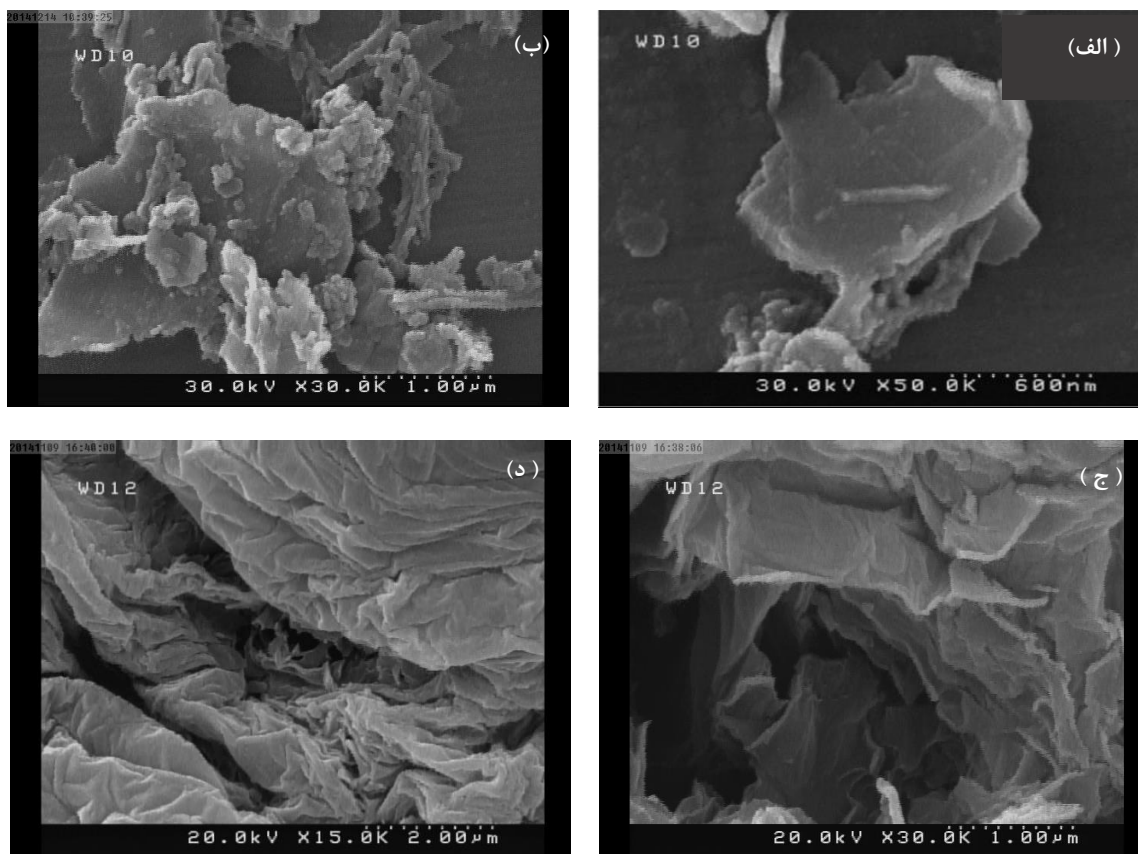
1- Response Surface Methodology

### ۳- نتایج و بحث

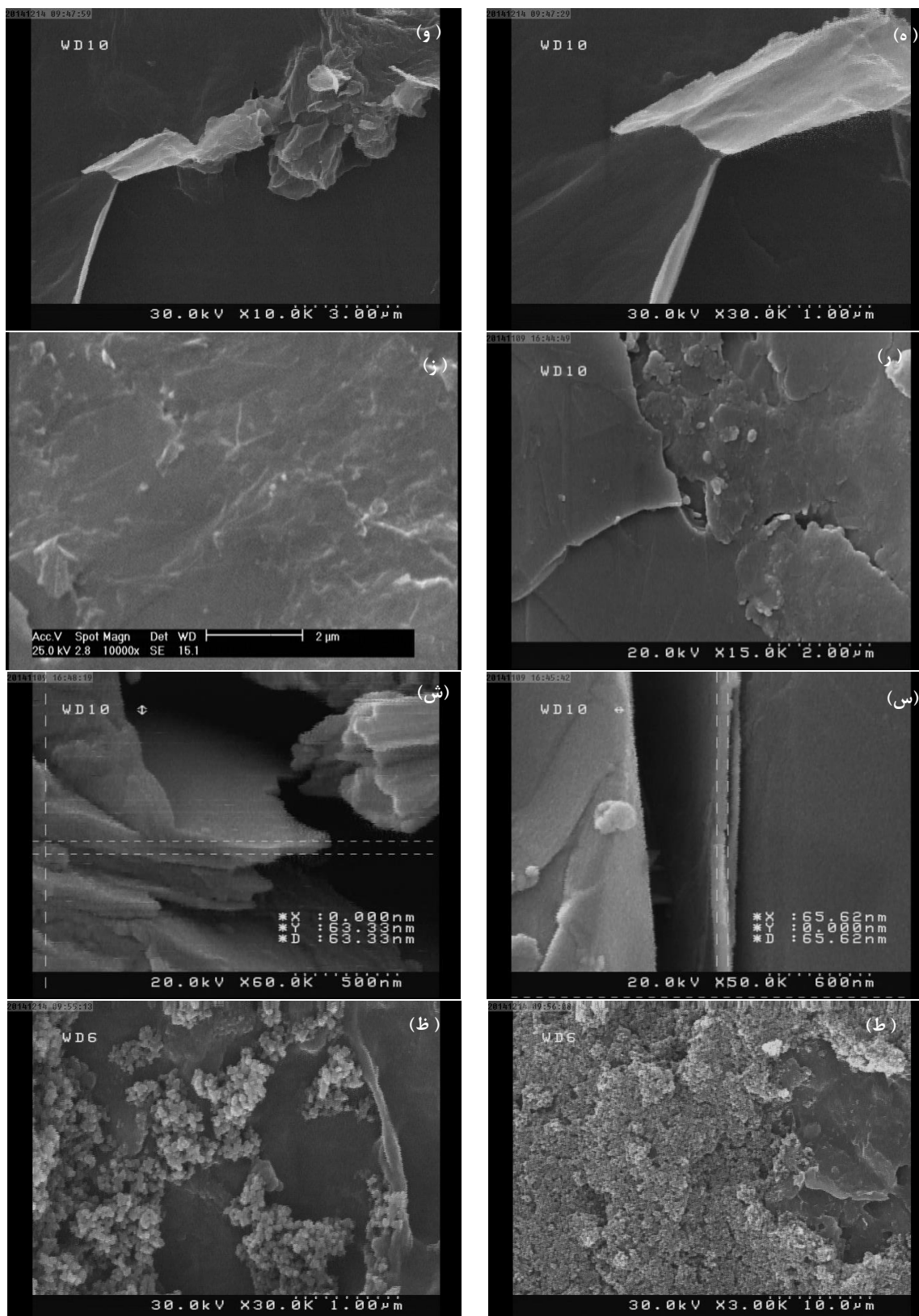
#### ۳-۱- نتایج شناسایی

تصاویر FESEM برای تحلیل مستقیم ریخت شناسی نمونه‌هایی که در شکل ۳ آورده شده است، به کار برده شد. در این شکل ریخت شناسی و ساختار پودر گرافیت، اکسیدگرافن و نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم تثبیت شده بر روی اکسیدگرافن نشان داده شده است. در شکل ۳ (ط) و (ظ) می‌توان دید که ذرات دی‌اکسیدتیتانیم، کروی شکل هستند بر روی سطح اکسیدگرافن پخش شده‌اند. تصویر FESEM در شکل ۳-الف و ۳-ب مربوط می‌شود به لایه‌های فشرده گرافیت که (با پیوندهای واندروالسی) به هم متصل شده‌اند. اما در شکل ۳-ج و ۳-د به خوبی نمایان است که در اثر اکسید شدن

لایه‌ها، صفحات از یکدیگر فاصله گرفته‌اند. شکل ۳-ه و ۳-و و تصاویر الکترونی صفحات پخش شده اکسیدگرافن را نشان می‌دهد. شکل ۳-ز و ۳-ر سطح الکتروود آماده‌سازی شده و الکتروودی که صفحات اکسیدگرافن روی آن ته‌نشین شده‌اند را نشان می‌دهد. سطح الکتروود آماده‌سازی شده بسیار صاف و هموار می‌باشد. شکل ۳ (س) و (ش) تصاویر مقطع عرضی الکتروود اصلاح شده را نشان می‌دهد که می‌توان ضخامت برخی لایه را مشاهده کرد که حدود ۶۵ نانومتر هستند. بررسی تصاویر FESEM، تشکیل صفحات اکسیدگرافن را تایید می‌کند و به خوبی مشهود است که نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم با دارا بودن ساختار کروی بر روی سطح صفحات اکسیدگرافن پراکنده شده‌اند.



شکل ۴: تصاویر FESEM: الف و ب ذرات گرافیت، ج و د ذرات اکسیدگرافیت، ه و و صفحات اکسیدگرافن، ز سطح الکتروود آماده‌سازی شده، ر سطح الکتروود اصلاح شده، س و ش تصاویر مقطع عرضی الکتروود اصلاح شده، ط و ظ ذرات دی‌اکسیدتیتانیم پخش شده بر روی الکتروود اصلاح شده.



شكل ۳: ادامه.

ایفا می‌کند به دلیل اینکه هم بار سطحی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم به عنوان کاتالیزور نوری و هم صفحات اکسیدگرافن تثبیت شده، وابستگی زیادی به pH دارند. در ضمن باید یادآور شد که برای انجام عملیات کاتالیزوری نوری و تخریبی موثر و کارآمد، نیاز به جذب سطحی ترکیبات بر روی سطح کاتالیزور نوری و یا در نزدیکی آن است. نقطه ایزوالکتریک، نقطه‌ای است که در آن تعداد بارهای مثبت و منفی باهم برابرند. بنابراین در نقاط بالاتر از آن ماده مورد نظر دارای بار منفی و در pHهای پایین‌تر از آن دارای بار مثبت است. در برخی مطالعات این نقطه برای نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تقریباً ۶٫۸ گزارش شده است. بنابراین در محلول‌های آبی، در  $pH > 6.8$  ذرات  $TiO_2$  دارای بار منفی می‌باشند و قادر هستند تا ترکیبات دارای بار مثبت همانند مواد رنگزای کاتیونی را بر روی سطح خود جذب کنند و در  $pH < 6.8$  نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم دارای بار مثبت هستند و قادر می‌باشند که ترکیبات دارای بار منفی همانند مواد رنگزای اسیدی را جذب سطحی نمایند [۱۳، ۴].



از طرف دیگر صفحات اکسیدگرافن شامل گروه‌های عاملی فراوانی همانند  $-OH$ ،  $-COOH$ ، و غیره هستند که همگی دارای اتم اکسیژن می‌باشند که در نتیجه در محلول‌های آبی در pHهای مختلف، دارای بار منفی هستند و هرچه pH محیط، افزایش یابد میزان بار سطحی نیز افزایش می‌یابد و سطح اکسیدگرافن تبدیل به مکان‌های مناسبی برای برقراری پیوندهای الکترواستاتیک با ترکیبات دارای بار مثبت که از جمله آنها مواد رنگزای کاتیونی است، می‌شوند.

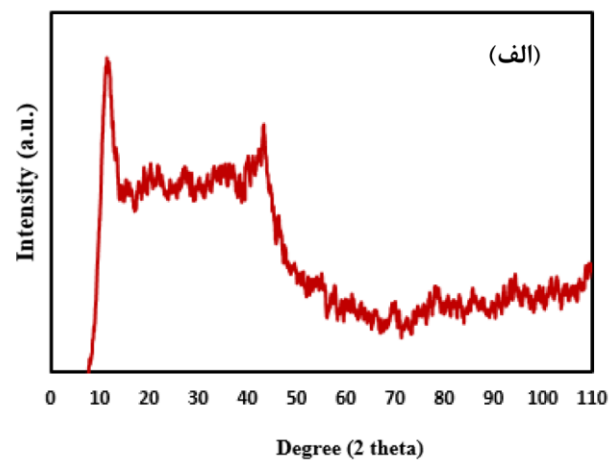
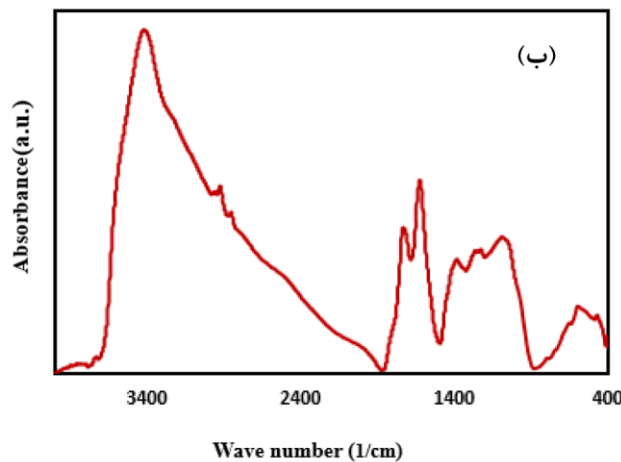
شکل ۴- الف الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) را برای ساختارهای اکسیدگرافن نشان می‌دهد. پیک شدید در اطراف زاویه  $2\theta = 11/8^\circ$  سنتز اکسیدگرافن که متناظر به طرح (۰۰۲) می‌باشد را تایید می‌کند [۳۱]. پیک مشاهده‌شده در  $2\theta = 43/3^\circ$  می‌تواند مربوط به ناهمواری صفحات اکسیدگرافن باشد که ناشی از بی‌نظمی در آرایش یافتگی لایه‌های آن است [۳۲].

شکل ۴- ب نمایانگر طیف زیر قرمز نانوذرات اکسیدگرافن سنتز شده است. طیف زیر قرمز GO یک پیک تیز را در حدود  $1700 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاشات کششی (کربونیل)  $C=O$  است. پیک پهن در  $3420 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی  $O-H$  است که در هر دو ماده دیده می‌شود. این پیک در اکسیدگرافن به دلیل اکسیدشدن گرافیت و ایجاد گروه عاملی هیدروکسیل می‌باشد. پیک‌های جذبی در  $1378 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1223 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی  $C-O-C$  (اپوکسی) و  $C-OH$  می‌باشد. در طیف زیر قرمز اکسیدگرافن پیک پهنی که در محدوده  $3600-2400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی کربوکسیلیک اسید (COOH) است که به دنبال اکسیدشدن گرافیت در بین لایه‌ها، پدیدار شده است. وجود چنین گروه‌های عاملی این احتمال را می‌دهد که اکسیدگرافن می‌تواند مهم‌ترین محصول تولید شده در این سنتز باشد [۳۳].

### ۲-۳- بررسی پارامترهای تاثیرگذار

#### ۲-۳-۱- pH

در این تحقیق، یکی از عوامل مهم و تاثیرگذار بر روی حذف ماده رنگزا، pH است که با دقت زیادی بررسی شده است. در فرآیند کاتالیزوری نوری برای تخریب ماده رنگزا، به منظور اینکه جذب سطحی اتفاق بیفتد نیاز به بارهای ناهمنام داریم. در این پروژه pH نقش دوچندانی را



شکل ۴: پراش پرتو ایکس و طیف زیر قرمز نانوذرات اکسیدگرافن: الف) XRD و ب) FT-IR.

نوری (به شرطی که دارای بارهای ناهمنام باشند) شاهد افزایش تجمع ماده رنگزا خواهیم بود. این پدیده باعث ایجاد یک مانع بین فوتون‌های نور فرابنفش و سطح فوتوکاتالیست (کاهش میزان دسترسی پرتوهای نور فرابنفش به نانوذرات اکسید تیتانیوم) می‌شود که بنا به دلایل گفته شده، ضعیف‌تر شدن فعالیت کاتالیزوری نوری را در پی دارد [۳۴، ۳۵].

### ۳-۲-۳- مقدار نانوذرات $TiO_2$

تاثیر مقدار کاتالیزور نوری بر روی میزان تخریب ساختار مواد رنگزا، در غلظت‌های مختلف کاتالیزور ۰٫۰۱، ۰٫۰۲، ۰٫۰۳، ۰٫۰۴ و ۰٫۰۶ گرم برلیتر، غلظت ماده رنگزای ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر برای ماده رنگزا در  $pH=11$  در طی ۲ ساعت تابش نور فرابنفش انجام شد. شکل ۵-ج نشان می‌دهد هنگامی که غلظت کاتالیزور نوری افزایش می‌یابد، درصد رنگبری نیز افزایش می‌یابد، به طوری که برای ماده رنگزای متیلن آبی با افزایش غلظت نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم از ۰٫۰۱ تا ۰٫۰۴ گرم بر لیتر، میزان رنگبری از ۶۰٪ به ۸۵٪ افزایش می‌یابد.

یکی از دلایل منطقی برای توجیه افزایش درصد رنگبری با افزایش مقدار کاتالیزور این است که هنگامی که مقدار نانوذرات کاتالیزور نوری افزایش می‌یابد، مکان‌های فعال برای تولید الکترون-حفره افزایش می‌یابد که در نتیجه رادیکال فعال بیشتری تولید می‌شود و در ادامه، افزایش این گونه‌های اکسیدکننده باعث افزایش تخریب کاتالیزوری نوری می‌شود. همچنین می‌توان گفت که با افزایش مقدار کاتالیزور نوری، مساحت سطحی برای فرآیند کاتالیزوری نوری افزایش می‌یابد.

در این تحقیق، مقدار بهینه‌ای در محدوده غلظت‌های به کار گرفته شده، مشاهده نشده است. در بررسی این پدیده می‌توان گفت که سطح الکترودها از ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم اشباع نشده و جمععی رخ نداده که منجر به کاهش مساحت سطحی موثر و در نتیجه کاهش فرآیند کاتالیزوری نوری شود. درحالی که نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم چه هنگامی که به صورت دیسپرس و چه به صورت تثبیت شده، مورد استفاده قرار می‌گیرند، (معمولا به دلیل استفاده از مقدار زیاد ذرات کاتالیزور نوری) با رساندن مقدار کاتالیزور به یک مقدار بحرانی، باعث کاهش فعالیت کاتالیزوری نوری می‌شوند. در حالت پراکنده شدن، این کاهش می‌تواند به این دلیل باشد که، ذرات کاتالیزور نوری با غلظت زیاد، پخش شده و به همراه مولکول‌های ماده رنگزا به دلیل پراکنده کردن نور UV، مانع رسیدن نور فرابنفش به همه ذرات کاتالیزور می‌شوند. این نتایج توسط تحقیقاتی که قبلا توسط زیانگهوا<sup>۱</sup> و همکارانش و همچنین چن ژو<sup>۲</sup> و همکارانش انجام شد، تایید می‌شود [۳۶، ۳۷]. در حالی که کاتالیزور نوری به شکل تثبیت

بنابراین در محیط‌های قلیایی، صفحات اکسیدگرافن و نانوذرات  $TiO_2$  دارای بار منفی هستند و به خوبی می‌توانند ماده رنگزای متیلن آبی (ماده رنگزای کاتیونی) را به طور سطحی، جذب نمایند و عملیات تخریب ماده رنگزا در حضور نور فرابنفش انجام شود. همان‌طور که در شکل ۵-الف مشاهده می‌شود، با افزایش  $pH$  از ۳ تا ۱۱ بازده حذف ماده رنگزای متیلن آبی از ۱۷٫۷۹٪ به ۵۷٫۴۳٪ افزایش می‌یابد. در  $pH$ های اسیدی، کمترین میزان رنگبری مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل دافعه الکترواستاتیک بین ماده رنگزا و کاتالیزور نوری و صفحات اکسیدگرافن تثبیت شده باشد. در مقابل، در  $pH$ های قلیایی بالا، شاهد بیشترین میزان حذف ماده رنگزا هستیم که علت آن جاذبه زیاد بین ماده رنگزا و بستر کاتالیزوری نوری مورد نظر است که منجر به تخریب بیشتر ماده رنگزا می‌شود.

### ۳-۲-۳- غلظت اولیه ماده رنگزا

یکی دیگر از مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار بر روی میزان رنگبری، غلظت اولیه ماده رنگزا می‌باشد که نتایج حاصل از آن در شکل ۵-ب نشان داده شده است. این اثر بر روی فعالیت کاتالیزوری نوری P-25 Degussa در شرایط بهینه  $pH=11$  برای ماده رنگزای متیلن آبی MB، غلظت کاتالیزور ۰٫۰۲ گرم برلیتر، در دمای اتاق، غلظت ماده رنگزای (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) و در حضور ۲ ساعت تابش نور فرابنفش، بررسی شده است.

شکل ۵-ب نشان می‌دهد که با افزایش غلظت ماده رنگزای متیلن آبی از ۱۰ تا ۵۰  $mg/l$ ، میزان رنگبری از ۹۳٫۴۳٪ به ۳۲٪ کاهش می‌یابد. در توجیه و تفسیر کاهش میزان حذف ماده رنگزا با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا می‌توان دو دلیل را بیان کرد:

نخست آنکه با افزایش مقدار ماده رنگزا در محلول، محلول کدرتر می‌شود که در نتیجه پراکندگی فوتون‌های نور فرابنفش افزایش می‌یابد و توانایی و قابلیت نفوذ نور فرابنفش برای عبور از میان مولکول‌های ماده رنگزا برای رسیدن به سطح کاتالیزور نوری کاهش می‌یابد. چون همان‌طور که می‌دانیم برای انجام عملیات تخریب کاتالیزوری نوری علاوه بر جذب ماده رنگزا بر روی سطح و نزدیکی کاتالیزور نوری، نور فرابنفش نیز به میزان کافی باید به سطح کاتالیزور نوری برخورد کند تا گونه‌های اکسیدکننده تولید شوند. بالعکس هنگامی که غلظت ماده رنگزا کم است، نور فرابنفش به راحتی می‌تواند به سطح کاتالیزور نوری دسترسی پیدا کند و هرچه میزان فوتون‌های برخورد کرده به کاتالیزور نوری بیشتر باشد، میزان تولید رادیکال فعال هیدروکسیل ( $OH^*$ ) و دیگر ذرات فعال اکسیدکننده بیشتر می‌شود که در نتیجه این رادیکال‌های فعال و اکسیدکننده‌های تولید شده به سمت ترکیبات آلی مانند مواد رنگزا حمله کرده و باعث تخریب ساختار آروماتیک آنها می‌شود. دوم آنکه، هنگامی که مقدار ماده رنگزا افزایش می‌یابد، به دلیل افزایش پیوندهای الکترواستاتیک بین ماده رنگزا و سطح کاتالیزور

1- Xianhua Liu

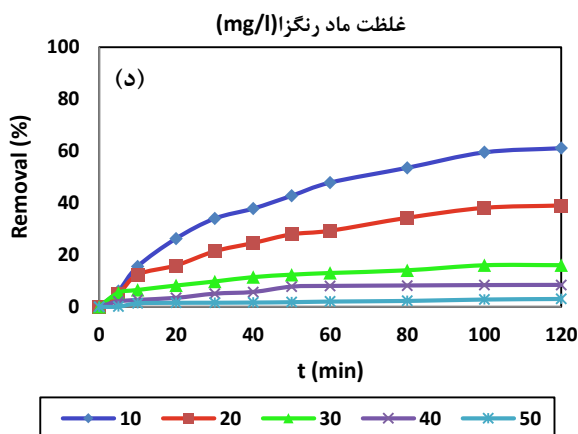
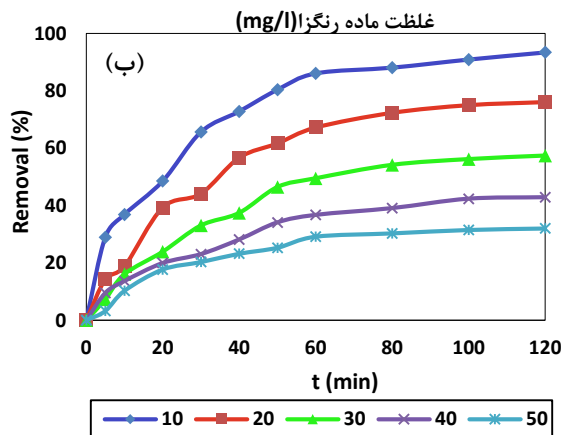
2- Chen Xu



می‌شوند. برای بررسی این اثر، آزمایش رنگبری یک بار در حضور ترکیب کاتالیزوری نوری و نور فرابنفش و یک بار هم در غیاب این ترکیب و فقط در حضور لامپ UV انجام شد.

نتایج نشان داده شده در شکل ۵ - د بیان می‌کند که هنگامی که فرآیند رنگبری متیلن آبی در شرایط  $pH=11$ ، در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و  $50 \text{ mg/l}$  و تنها در حضور لامپ UV، انجام می‌شود، میزان فوتولیز مستقیم ماده رنگزا با افزایش غلظت ماده رنگزا از ۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم برلیتر، از ۶۱٪ به ۳٪ کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه مواد رنگزا میزان برخورد فتون‌های نور فرابنفش با مولکول‌های ماده رنگزا کاهش می‌یابد که منجر به کاهش درصد رنگبری می‌شود. این پدیده نشان می‌دهد که فوتولیز، سهم زیادی را در تخریب ساختار ماده رنگزا به ویژه در غلظت‌های بالای ماده رنگزا ندارد و نمی‌تواند به طور موثر، رنگبری را انجام دهد. چنین نتایجی نیز قبلاً توسط مونتگادو<sup>۱</sup> و همکارانش [۴۲] گزارش شده است که اثر فوتولیز نمی‌تواند به تنهایی منجر به تخریب کامل مواد رنگزا شود.

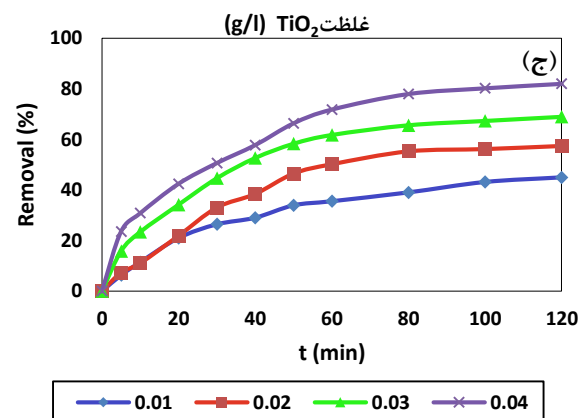
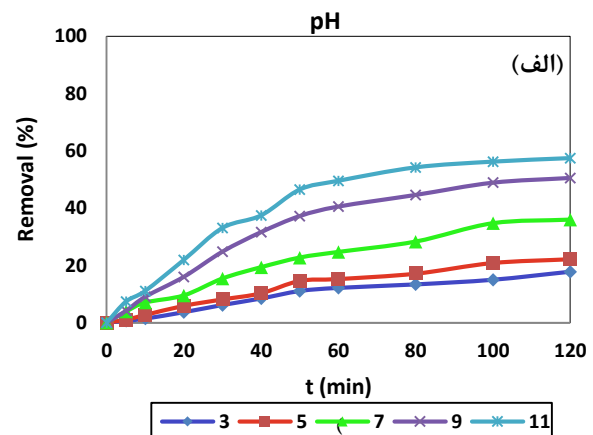
1- Monteagudo



شده مورد استفاده قرار می‌گیرد، افزایش غلظت کاتالیزور نوری تا یک مقدار مشخصی باعث افزایش درصد فعالیت کاتالیزوری نوری و رنگبری می‌شود. اما پس از آن مقدار مشخص، افزایش مقدار کاتالیست باعث افزایش تجمع ذرات شده و مساحت سطحی کاتالیزور نوری را کاهش می‌دهد [۳۸]. در نتیجه این پدیده، میزان گونه‌های اکسیدکننده تولیدشده کاهش می‌یابد و موجب کاهش فعالیت کاتالیزوری نوری می‌شود. نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم سمی هستند و ورود آنها به محیط زیست، حتی به مقدار اندک، می‌تواند آنرا به مخاطره بیندازد. از طرفی مشاهده شده که با مصرف مقدار کمی از ذرات کاتالیزور نوری، درصدهای رنگبری مطلوبی به دست می‌آید. بنا بر دلایل گفته شده، در این پروژه سعی شده است تا مقادیر کمی از کاتالیزور نوری مورد استفاده قرار بگیرد و با توجه به استفاده کم از ذرات  $TiO_2$ ، مقدار بحرانی برای  $TiO_2$  مشاهده نمی‌شود [۴۱-۳۹].

### ۴-۲-۳- فوتولیز

در فرآیند رنگبری مواد رنگزا، علاوه بر تاثیر اثر کاتالیزوری نوری نیمه‌رساناها، خود پرتوهای نور فرابنفش نیز خود به دلیل داشتن انرژی بالا موجب شکستن پیوندها و در نتیجه تخریب ماده رنگزا



شکل ۵: اثر عوامل مختلف بر روی میزان حذف ماده رنگزا در فرآیند کاتالیزوری نوری.

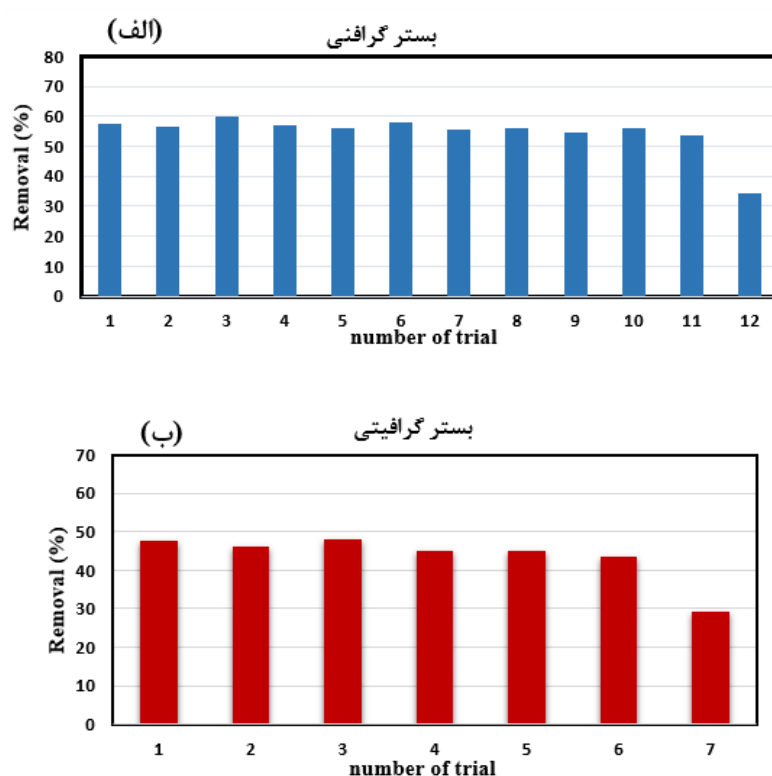
## ۳-۳- آزمون پایداری

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که پوشش ذرات اکسیدگرافن بر روی الکتروود گرافیتی توانسته پایداری نانوذرات کاتالیزور نوری را افزایش دهد. می‌توان این‌گونه توضیح داد که پیوند فیزیکی بهتری بین نانوذرات اکسیدگرافن و ذرات دی‌اکسیدتیتانیم برقرار شده است. البته باید گفت پایداری نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم بستگی به پایداری نانوذرات اکسیدگرافن بر روی الکتروود گرافیتی دارد.

## طراحی آزمایش

در این قسمت طراحی آزمایش به روش رویه- پاسخ، به منظور مطالعه اثر عوامل مختلف فرآیند کاتالیزوری نوری و تاثیر متقابل و مطالعات آماری آنها و کاهش قابل ملاحظه تعداد آزمایش‌ها، با هدف بررسی فرآیند حذف ماده رنگزای متیلن آبی، بکار گرفته شده است. در این بخش چهار پارامتر غلظت نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به عنوان کاتالیزور نوری، pH، غلظت اولیه ماده رنگزا و زمان انجام واکنش با توجه به نتایج حاصل از آزمایش‌های متداول رنگبری، به عنوان عوامل مستقل انتخاب شده و محدوده آنها تعیین گردید.

در این قسمت برای تایید استفاده از نانوذرات اکسیدگرافن رسوب داده شده بر روی الکتروود گرافیتی، از آزمون مقایسه‌ای پایداری نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم بر روی دو بستر متفاوت استفاده شده است. در این آزمایش، از دو بستر الکتروود گرافیتی و الکتروود گرافیتی که با اکسیدگرافن پوشش داده شده بود، استفاده شد. بر روی هر یک از این دو بستر به میزان برابری ( $0.02 \text{ g/l}$ ) از نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم با روش حرارتی تثبیت شد. سپس از این دو بستر در فرآیند کاتالیزوری نوری با غلظت ماده رنگزای  $30 \text{ mg/l}$  در مدت زمان ۲ ساعت تحت تابش نور فرابنفش، استفاده شد که نتایج حاصل از آن در شکل‌های ۶- الف و ۶- ب نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پایداری نانوذرات کاتالیزور نوری بر روی بستر گرافنی بیشتر از بستر گرافیتی بوده است، به طوری که فرآیند رنگبری در حضور بستر گرافنی، در ۱۱ مرتبه آزمایش با شرایط مشابه، میزان رنگبری تقریباً یکسانی داشته، در حالی که در حضور بستر گرافیتی، در ۶ مرتبه آزمایش، میزان رنگبری تقریباً یکسانی داشته است.



شکل ۶: آزمون پایداری نانوذرات اکسیدگرافن.

تمامی پاسخ‌های به دست آمده، با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۰/۹۵، با اهمیت (تاثیر گذار) می‌باشد.

### ۳-۴-۲- بررسی اعتبار مدل

صحت و اعتبار مدل پیش‌بینی شده توسط نرم افزار دیزاین اکسپرت، با بررسی مقادیر آنالیز واریانس و ضریب هم‌بستگی ( $R^2$ )، مورد مطالعه قرار می‌گیرد. ضریب هم‌بستگی بالا (۰/۹۶،۸۷)، تاییدکننده تطابق مدل بر فرآیند حذف ماده رنگزا می‌باشد [۴۳].

نتایج آنالیز واریانس برای حذف ماده رنگزا در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار احتمال  $p$  کمتر از ۰/۰۵ (با فرض سطح اطمینان ۰/۹۵) برای معادله رگرسیون، نشان‌دهنده تطبیق مناسب مدل چند جمله‌ای درجه دوم بر نتایج حاصل از آزمایش، می‌باشد [۴۴]. لازم به ذکر است تمامی متغیرهای مستقل برای تمامی پاسخ‌های به دست آمده، با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۰/۹۵ با اهمیت می‌باشد.

1- Design Expert

2- Central Composite Design

طراحی آزمایش توسط نرم‌افزار دیزاین اکسپرت<sup>۱</sup> انجام شد و در مجموع ۳۰ آزمایش در ۱۶ نقطه، ۸ نقطه محوری و ۶ تکرار در نقطه مرکزی مکعب براساس طرح مکعب مرکزی (CCD)<sup>۲</sup> طراحی شد. مقدار  $\alpha$  جهت دوران‌پذیری طرح برابر ۲ و درصد حذف ماده رنگزای MB، به عنوان متغیر پاسخ در نظر گرفته شد. در ضمن سطوح در نظر گرفته شده برای عوامل مؤثر در آزمایش، به صورت کدگذاری شده هستند. یک مدل چند جمله‌ای درجه دوم برای نشان دادن رابطه میان درصد حذف ماده رنگزا و عوامل مؤثر مورد بررسی، تعیین گردید. پس از اعتبارسنجی مدل، بهینه‌سازی فرآیند توسط Response Optimize نرم‌افزار دیزاین اکسپرت، صورت گرفت. جدول ۱ بیانگر عوامل مؤثر، محدوده و سطوح آنها می‌باشد.

### ۳-۴-۱- توسعه مدل رگرسیونی

آزمایش‌ها طبق ترکیب‌های مختلف طراحی شده توسط نرم‌افزار طراحی آزمایش (دیزاین اکسپرت) انجام شد و نتایج حاصل از آن برای ۳۰ آزمایش به صورت درصد حذف ماده رنگزا در جدول ۲ ارائه شده است. در ادامه جدول ۳ برای نمایش ضرایب تابع پاسخ حاصل شد و مقادیر  $P$ ، جهت تعیین متغیرهای تاثیرگذار بر متغیر پاسخ، آورده شده است. لازم به ذکر است که تمامی متغیرهای مستقل برای

جدول ۱: عوامل مؤثر، محدوده و سطوح آنها.

محدوده و سطوح					متغیرها
+۲	+۱	۰	-۱	-۲	
۱۱	۹	۷	۵	۳	pH (A)
۱۰۰	۸۰	۶۰	۴۰	۲۰	غلظت اولیه ماده رنگزا (B, mg/l)
۰/۰۳	۰/۰۲۵	۰/۰۲	۰/۰۱۵	۰/۰۱	TiO <sub>2</sub> مقدار (C, g/l)
۸۰	۷۰	۶۰	۵۰	۴۰	زمان (D, min)

جدول ۲: عوامل مؤثر، سطوح تعیین شده و نتایج حاصل از طراحی آزمایش.

حذف ماده رنگزا (%)	pH (A)	[C <sub>0</sub> ] (B, mg/l)	TiO <sub>2</sub> (C, g/l)	Time (D, min)	ردیف
MB					
۳۲/۵۷	۰	۰	۰	۰	۱
۳۲/۳۳	-۱	-۱	۱	-۱	۲
۳۳/۶۲	۰	۰	۰	۰	۳
۳۹/۷۸	۰	۰	۰	۲	۴
۳۲/۴۵	۰	۰	۰	۰	۵
۷۸/۵۲	۱	-۱	۱	۱	۶
۶۷/۳۴	۱	-۱	۱	-۱	۷
۴۰/۶۱	-۱	-۱	-۱	۱	۸
۳۴/۱۸	۰	۰	۰	۰	۹
۳۱/۸۹	۰	۰	۰	۰	۱۰

جدول ۲: ادامه.

حذف ماده رنگزا (%)	pH (A)	[C <sub>0</sub> ] (B, mg/l)	TiO <sub>2</sub> (C, g/l)	Time (D, min)	ردیف
MB					
۷۲,۰۱	۱	-۱	-۱	۱	۱۱
۱۸,۷۷	-۱	۱	۱	۱	۱۲
۳۷,۲۹	۰	۰	۰	۰	۱۳
۲۷,۵۹	۱	۱	۱	-۱	۱۴
۳۰,۷۸	-۱	-۱	-۱	-۱	۱۵
۲۹,۳۸	۱	۱	-۱	-۱	۱۶
۱۷,۴۵	-۱	۱	-۱	-۱	۱۷
۲۵,۸۹	-۲	۰	۰	۰	۱۸
۲۷,۱۱	۰	۰	۰	-۲	۱۹
۱۵,۸۶	-۱	۱	۱	-۱	۲۰
۱۹,۸۷	-۱	۱	-۱	۱	۲۱
۳۶,۱۳	۱	۱	۱	۱	۲۲
۵۴,۲۷	۲	۰	۰	۰	۲۳
۲۹,۵۹	۱	۱	-۱	۱	۲۴
۲۷,۳۲	۰	۲	۰	۰	۲۵
۵۵,۷۴	۱	-۱	-۱	-۱	۲۶
۴۵,۳۷	۰	۰	۲	۰	۲۷
۷۴,۰۲	۰	-۲	۰	۰	۲۸
۳۱,۶۴	۰	۰	-۲	۰	۲۹
۴۱,۶۲	-۱	-۱	۱	۱	۳۰

جدول ۳: ضرایب رگرسیون محاسبه شده برای تابع هدف (حذف ماده رنگزا).

پاسخ	ضریب	MB حذف (%)
عبارت	P	
ثابت	۳۳,۶۷	
A	۹,۸۲	
B	-۱۳,۲۳	
C	۲,۰۹	
D	۳,۵۹	
A <sup>2</sup>	۱,۲۱	
B <sup>2</sup>	۳,۸۶	
C <sup>2</sup>	۰,۸۲	
D <sup>2</sup>	-۰,۴۴	
A.B	-۴,۸۴	
A.C	۱,۴۳	
A.D	۰,۷۴	
B.C	-۱,۱۶	
B.D	-۲,۰۴	
C.D	۰,۲۱	

جدول ۴: آنالیز واریانس برای درصد حذف ماده رنگزای MB.

منبع	درجه آزادی	P	F	میانگین مربعات	مجموع مربعات
رگرسیون	۱۴	<۰,۰۰۰۱	۳۸,۶۳	۵۶۳,۷۶	۷۸۹۲,۶۵
خطی	۴	<۰,۰۰۰۱	۱۶۶,۷۲	۱۷۳۲,۶۷	۶۹۳۰,۷۶
مربع	۴	۰,۱۴	۸,۱۱	۱۱۸,۳۷	۴۷۳,۵۱
اثر تداخل	۶	۰,۲۸۸	۵,۷۶	۸۴,۱۱	۵۰۴,۷۱
خطای باقی مانده	۱۵	-	-	۱۴,۵۹	۲۱۸,۹۱
عدم برازش	۱۰	۰,۰۴۱۵	۵,۱۹	۱۹,۹۷	۱۹۹,۶۸
خطای خالص	۵	-	-	۳,۸۵	۱۹,۲۳
کل	۲۹	-	-	۲۷۹,۶۸	۸۱۱۱,۵۷

### ۳-۵- بهینه‌سازی فرآیند

برای دستیابی به بیشترین بازده حذف ماده رنگزا، Response optimizer نرم‌افزار دیزاین اکسپرت، مورد استفاده قرار گرفته و بهینه‌سازی انجام شده است. به همین منظور، در جدول مربوط به ارزش گذاری پارامترها، برای متغیرهای مستقل ارزش ۳ و برای متغیر پاسخ ارزش ۵ در نظر گرفته می‌شود. در ضمن برای بهینه‌سازی درصد حذف مواد رنگزا، مقدار آن را در نرم‌افزار، بیشینه قرار داده شد تا راه حل‌های ارائه شده از سوی نرم‌افزار، شامل بیشترین درصد حذف ماده رنگزا شود.

در این بهینه‌سازی، هدف مطلوب در حذف ماده رنگزا، دستیابی به مقدار ۸,۵۶ درصد رنگبری، تعیین گردید. مقدمات مربوط به بهینه‌سازی متغیرهای فرآیند و متغیر پاسخ، در جدول ۵ ارائه شده است. به منظور سنجش اعتبار مقادیر بهینه به دست آمده توسط نرم‌افزار Design Expert، در مقادیر تعیین شده برای متغیرهای فرآیند، آزمایش انجام شد. همان‌طور که در جدول ۶ مشاهده می‌شود، مقدار به دست آمده حذف ماده رنگزا، تطابق خوبی با نتیجه پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار به روش رویه-پاسخ از خود نشان می‌دهد. این آزمایش، از ۲۵ آزمون پیشنهادی که توسط نرم‌افزار، برای رسیدن به بیشترین مقدار رنگبری ارائه شده بود، انتخاب شد. شرایط آزمایش عبارتند از: غلظت اولیه ماده رنگزا ۲۰ mg/l، غلظت کاتالیزور نوری ۰,۰۲ g/l، pH=۶,۱۴ و در زمان تقریباً ۷۹ دقیقه.

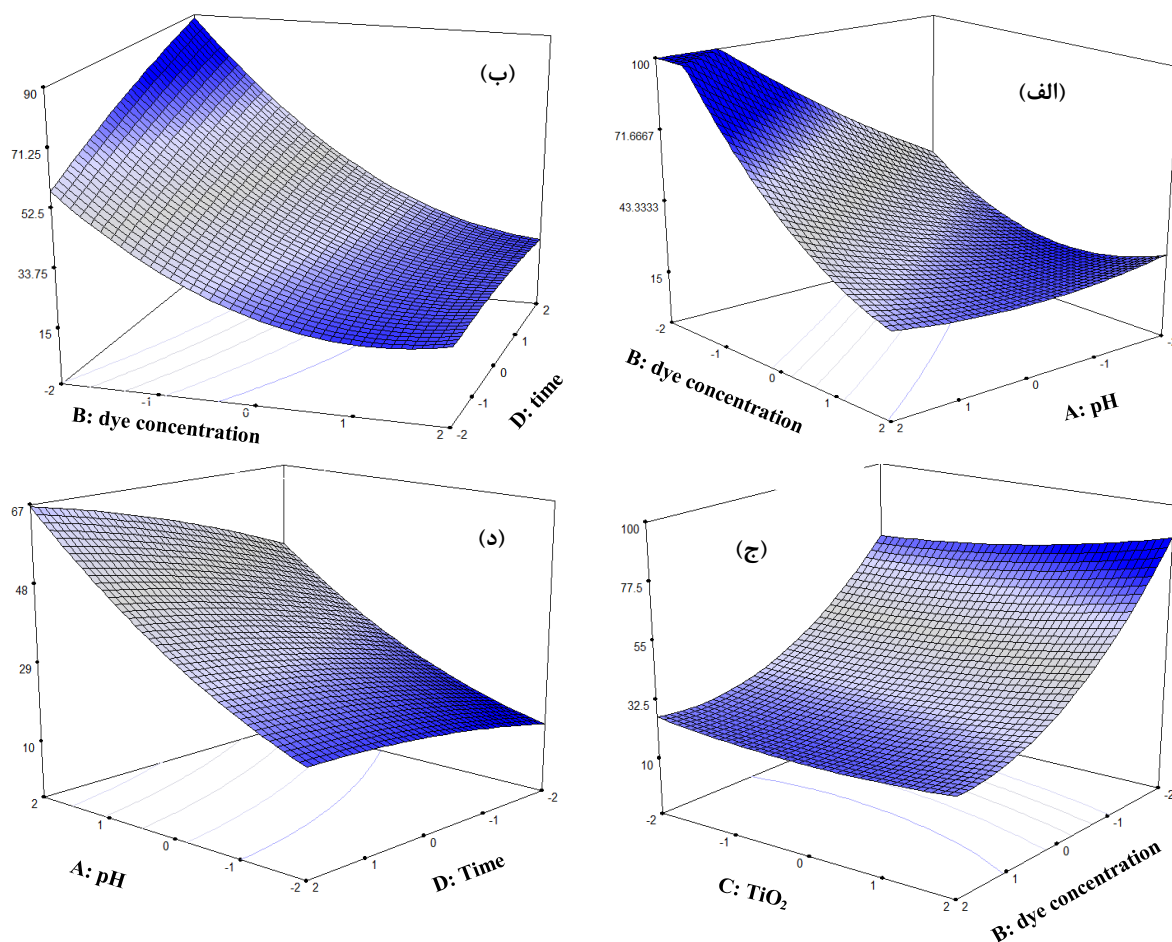
معادلات درجه دوم که بیانگر روابط میان پاسخ و متغیرها می‌باشد، در رابطه ۵ آورده شده است (بر اساس رابطه ۲).

$$Y_{MB} = 33.67 + 9.81A - 13.23B + 2.09C + 3.59D + 1.21A^2 + 3.86B^2 + 0.82C^2 - 0.44D^2 - 4.84AB + 1.43AC + 0.74AD - 1.16BC - 2.04BD + 0.21CD \quad (5)$$

### ۳-۴-۳- نمودارهای سه بعدی رویه-پاسخ

به عنوان نمونه، تعدادی از نمودارهای سه بعدی رویه-پاسخ، در شکل ۷ آورده شده است که نمایش‌دهنده مقدار متغیر پاسخ (حذف ماده رنگزا) در برابر دو متغیر مستقل می‌باشد. متغیرهای مستقل بررسی شده در این تحقیق، عبارتند از: pH، غلظت اولیه ماده رنگزا، مقدار کاتالیزور نوری و زمان. در هر شکل، تاثیر هم‌زمان دو عامل از این عوامل، بر روی حذف ماده رنگزا مشاهده می‌شود. همچنین سطوح متغیرهای مستقل، براساس کدهایی که در قسمت‌های قبلی، مقدار واقعی آنها مشخص شد، در شکل آورده شدند.

همان‌گونه که در شکل ۷ - الف نشان داده شده است، با افزایش pH و کاهش غلظت ماده رنگزا، درصد حذف ماده رنگزای MB افزایش یافته است. در قسمت (ب) مشاهده می‌گردد که با گذشت زمان و کاهش غلظت ماده رنگزا، میزان رنگبری افزایش می‌یابد. در قسمت (ج) با کاهش غلظت اولیه ماده رنگزا و افزایش مقدار نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم، میزان حذف ماده رنگزای متیلن آبی افزایش می‌یابد.



شکل ۷: نمودار سه بعدی تاثیر دو به دو عوامل مؤثر بر متغیر پاسخ (حذف ماده رنگزا).

جدول ۵: جدول مقدمات بهینه سازی.

متغیر	هدف	حد پایین	حد بالا	lower weight	upper weight	درجه اهمیت
pH	in range	۳	۱۱	۱	۱	۳
غلظت اولیه ماده رنگزا	in range	۲۰	۱۰۰	۱	۱	۳
مقدار $TiO_2$	in range	۰,۰۱	۰,۰۳	۱	۱	۳
زمان	in range	۴۰	۸۰	۱	۱	۳
حذف ماده رنگزا (%)	maximize	۱۵,۸۶	۷۸,۵۲	۱	۱	۵

جدول ۶: جدول تعیین اعتبار پیش بینی مدل.

pH	$TiO_2$ (g/l)	غلظت ماده رنگزا	زمان (min)	درصد حذف ماده رنگزا پیش بینی شده	درصد حذف ماده رنگزا مشاهده شده
۶,۱۴	۰,۰۲	۲۰	۷۸,۹	۸۰,۵۶	۷۶,۴۷

#### ۴- نتیجه گیری

شده بر روی الکتروگرافیتی (به روش ته نشینی الکتریکی) و یک کاتالیزور نوری که بر روی این بستر کاتالیزوری نوری، تثبیت شده

در این تحقیق، برای رنگبری کاتالیزوری نوری ماده رنگزای MB از یک بستر کاتالیزوری نوری که شامل صفحات اکسیدگرافن ته نشین

نانوذرات اکسیدگرافن، تاثیر زیادی در پایداری این مجموعه دارد، به طوری که فرآیند رنگبری در حضور بستر گرافنی، در ۱۱ مرتبه آزمایش با شرایط مشابه، میزان رنگبری تقریباً یکسانی داشته، در حالی که در حضور بستر گرافیتی، در ۶ مرتبه آزمایش، میزان رنگبری تقریباً یکسانی داشته است.

روش آماری رویه - پاسخ نیز برای طراحی آزمایش به روش مکعب مرکزی (CCD) و بهینه‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. pH محلول، غلظت اولیه ماده رنگزا، میزان نانوذرات TiO<sub>2</sub> و زمان فرآیند به عنوان چهار متغیر اصلی در پنج سطح به صورت کدگذاری شده انتخاب شدند. نتایج تجربی حاصل از آزمایش‌ها انطباق مناسبی با داده‌های پیش‌بینی شده (پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار) نشان داد.

بود، استفاده شد. نانوذرات TiO<sub>2</sub> که به عنوان کاتالیزور نوری استفاده شد، با روش حرارتی و در دمای معین، بر روی بستر تثبیت شد. عوامل تاثیرگذار در فرآیند کاتالیزوری نوری در سیستم تک‌جزئی، شامل میزان کاتالیزور نوری، غلظت اولیه ماده رنگزا، فوتولیز و pH مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که مجموعه کاتالیزوری نوری ایجاد شده، می‌تواند ماده رنگزای متیلن آبی را با بازده بالا به میزان ۹۳،۴۳٪ حذف کند. به نظر می‌رسد که pH تاثیر بیشتری بر روی حذف ماده رنگزای کاتیونی به دلیل جاذبه الکترواستاتیک بین ماده رنگزا و اکسیدگرافن، داشته است. نتایج حاصل از آزمون فوتولیز نشان داد که منبع نور فرابنفش نتوانسته به طور قابل توجهی، این ماده رنگزای کاتیونی را تخریب کند. نتایج حاصل از پایداری نشان داد که ترسیب شیمیایی

## ۵- مراجع

- J. Dasgupta, M. Singh, J. Sikder, V. Padarshi, S. Chakraborty, S. Curcio, Response surface-optimized removal of Reactive Red 120 dye from its aqueous solutions using polyethyleneimine enhanced ultrafiltration. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 21(2015), 278-271.
- P. Sharma, M.R. Das, Removal of a cationic dye from aqueous solution using graphene oxide nanosheets: investigation of adsorption parameters. *J. Chem. Eng. Data.* 58 (2012), 151-158.
- T.A. Nguyen, R.-S. Juang, Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. *Chem. Eng. J.* 219 (2013), 109-117.
- T. Sauer, G.C. Neto, H. Jose, R. Moreira, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor. *J. Photochem. Photobiol. A.* 149 (2002), 147-154.
- D. Mohapatra, S. Brar, R. Tyagi, P. Picard, R. Surampalli, Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Sci. Total Environ.* 470 (2014), 58-75.
- A. Srinivasan, T. Viraraghavan, Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *J. Environ. Manage.* 91 (2010), 1915-1929.
- L. Yao, L. Zhang, R. Wang, S. Chou, Z. Dong, A new integrated approach for dye removal from wastewater by polyoxometalates functionalized membranes. *J. Hazard. Mater.* 301 (2016), 462-470.
- N. Mohabansi, V. Patil, N. Yenkie, A comparative study on photo degradation of methylene blue dye effluent by advanced oxidation process by using TiO<sub>2</sub>/ZnO photo catalyst. *Rasayan J. Chem.* 4 (2011), 814-819.
- M. Nawaz, D. Kim, W. Miran, A. Kadam, J. Heo, S. Shin, J. Jang, S.-R. Lim, D.S. Lee, Effect of toluene, an immiscible pollutant, on the photocatalytic degradation of azo dye. *J. Ind. Eng. Chem.* 30 (2015), 10-13.
- K. Bubacz, J. Choina, D. Dolat, A.W. Morawski, Methylene blue and phenol photocatalytic degradation on nanoparticles of anatase TiO<sub>2</sub>. *Pol. J. Environ. Stud.* 19 (2010), 685.
- Z.A. Che Ramli, N. Asim, W.N. Isahak, Z. Emdadi, N. Ahmad-Ludin, M.A. Yarmo, K. Sopian, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under UV Light Irradiation on Prepared Carbonaceous. *Sci. World J.* 2014.
- R.J. Tayade, T.S. Natarajan, H.C. Bajaj, Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ultraviolet light emitting diodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48(2009), 10262-10267.
- A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Appl. Catal. B.* 31 (2001), 145-157.
- M. Rauf, M. Meetani, S. Hisaindee, An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals. *Desalin.* 276 (2011) 13-27.
- S. Gelover, P. Mondragón, A. Jiménez, Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. *J. Photochem. Photobiol. A.* 165 (2004), 241-246.
- P. Lei, F. Wang, X. Gao, Y. Ding, S. Zhang, J. Zhao, S. Liu, M. Yang, Immobilization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants. *J. Hazard. Mater.* 227 (2012), 185-194.
- D. Byun, Y. Jin, B. Kim, J.K. Lee, D. Park, Photocatalytic TiO<sub>2</sub> deposition by chemical vapor deposition. *J. Hazard. Mater.* 73 (2000), 199-206.
- A. Yousef, N.A. Barakat, S.S. Al-Deyab, R. Nirmala, B. Pant, H.Y. Kim, Encapsulation of CdO/ZnO NPs in PU electrospun nanofibers as novel strategy for effective immobilization of the photocatalysts. *Colloids Surf. A.* 401 (2012), 8-16.
- S. Vadivel, M. Vanitha, A. Muthukrishnaraj, N. Balasubramanian, Graphene oxide-BiOBr composite material as highly efficient photocatalyst for degradation of methylene blue and rhodamine-B dyes. *J. Water Process Eng.* 1 (2014) 17-26.
- C.J. Madarang, H.Y. Kim, G. Gao, N. Wang, J. Zhu, H. Feng, M. Gorring, M.L. Kasner, S. Hou, Adsorption behavior

- of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal. *ACS Appl. Mater. Int.* 4(2012), 1186-1193.
21. Y. Haldorai, B.-K. Kim, Y.-L. Jo, J.-J. Shim, Ag@ graphene oxide nanocomposite as an efficient visible-light plasmonic photocatalyst for the degradation of organic pollutants: A facile green synthetic approach. *Mater. Chem. Phys.* 143 (2014) 1452-1461.
  22. S.J. An, Y. Zhu, S.H. Lee, M.D. Stoller, T. Emilsson, S. Park, A. Velamakanni, J. An, R.S. Ruoff, Thin film fabrication and simultaneous anodic reduction of deposited graphene oxide platelets by electrophoretic deposition. *J. Phys. Chem. Lett.* 1(2010), 1259-1263.
  23. C. Bougheloum, A. Messalhi, Photocatalytic degradation of benzene derivatives on TiO<sub>2</sub> catalyst. *Physics Procedia.* 2 (2009), 1055-1058.
  24. M. Nikazar, K. Gholivand, K. Mahanpoor, Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with TiO<sub>2</sub> supported on clinoptilolite as a catalyst. *Desalin.* 219 (2008) 293-300.
  25. P. Bansal, D. Sud, Photodegradation of commercial dye, Procion Blue HERD from real textile wastewater using nanocatalysts. *Desalin.* 267 (2011), 244-249.
  26. V.K. Gupta, G. Sharma, D. Pathania, N. Kothiyal, Nanocomposite pectin Zr (IV) selenotungstophosphate for adsorption/photocatalytic remediation of methylene blue and malachite green dyes from aqueous system. *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 957-964.
  27. C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). *J. Photochem. Photobiol. A.* 141 (2001), 47-56.
  28. V. Eskizeybek, F. Sari, H. Gülce, A. Gülce, A. Avci, Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations. *Appl. Catalysis B.* 119 (2012) 197-206.
  ۲۹. ن. نصیری زاده، م. دهقانی، س. جعفری، تخریب ماده رنگزای بازیگ قرمز ۱۳ با فرآیند ترکیبی سونوالکتروشیمی در حضور نانوذرات TiO<sub>2</sub>. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۵)، ۱۰، ۱۳۷-۱۴۴.
  30. N. Ghaemi, S.S. Madaeni, P. Daraei, H. Rajabi, T. Shojaeimehr, F. Rahimpour, B. Shirvani, PES mixed matrix nanofiltration membrane embedded with polymer wrapped MWCNT: Fabrication and performance optimization in dye removal by RSM. *J. Hazard. Mater.* 298 (2015), 111-121.
  31. H. Sun, S. Liu, G. Zhou, H.M. Ang, M.O. Tadé, S. Wang, Reduced graphene oxide for catalytic oxidation of aqueous organic pollutants. *ACS Appl. Mater. Int.* 4 (2012), 5466-5471.
  32. R. Nagarjuna, S. Challagulla, N. Alla, R. Ganesan, S. Roy, Synthesis and characterization of reduced-graphene oxide/TiO<sub>2</sub>/Zeolite-4A: A bifunctional nanocomposite for abatement of methylene blue. *Mater. Des.* 86 (2015) 621-626.
  ۳۳. ز. مینایی زنگی، ح. گنجی دوست، ب. آیتی، حذف فوتوکاتالیزی رنگزا با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تلقیح شده و مطالعه سینتیکی آن. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۳)، ۸، ۲۱۱-۲۰۳.
  34. Y. Cong, M. Long, Z. Cui, X. Li, Z. Dong, G. Yuan, J. Zhang, Anchoring a uniform TiO<sub>2</sub> layer on graphene oxide sheets as an efficient visible light photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013), 400-407.
  35. I. Stambolova, M. Shipochka, V. Blaskov, A. Loukanov, S. Vassilev, Sprayed nanostructured TiO<sub>2</sub> films for efficient photocatalytic degradation of textile azo dye. *J. Photochem. Photobiol. B.* 117 (2012), 19-26.
  36. C. Xu, G.P. Rangaiah, X.S. Zhao, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Titanium Dioxide: Experimental and Modeling Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014), 14641-14649.
  37. P. Lei, F. Wang, X. Gao, Y. Ding, S. Zhang, J. Zhao, S. Liu, M. Yang, Immobilization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants. *J. Hazard. Mater.* 227-228 (2012), 185-194.
  38. C. Xu, G. Rangaiah, X. Zhao, Photocatalytic degradation of methylene blue by titanium dioxide: experimental and modeling study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(2014), 14641-14649.
  39. W. Fan, M. Cui, H. Liu, C. Wang, Z. Shi, C. Tan, X. Yang, Nano-TiO<sub>2</sub> enhances the toxicity of copper in natural water to *Daphnia magna*. *Environ. Pollut.* 159 (2011), 729-734.
  40. M. Czajka, K. Sawicki, K. Sikorska, S. Popek, M. Kruszewski, L. Kapka-Skrzypczak, Toxicity of titanium dioxide nanoparticles in central nervous system. *Toxicol. in Vitro.* 29 (2015), 1042-1052.
  41. W.-K. Jo, R.J. Tayade, Facile photocatalytic reactor development using nano-TiO<sub>2</sub> immobilized mosquito net and energy efficient UVLED for industrial dyes effluent treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016), 319-327.
  42. J. Monteagudo, A. Durán, I. San Martín, M. Aguirre, Catalytic degradation of Orange II in a ferrioxalate-assisted photo-Fenton process using a combined UV-A/C-solar pilot-plant system. *Appl. Catal. B.* 95(2010), 120-129.
  43. A. Zuurro, M. Fidaleo, R. Lavecchia, Response surface methodology (RSM) analysis of photodegradation of sulfonated diazo dye Reactive Green 19 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J. Environ. Manage.* 127(2013), 28-35.
  44. A. Hivechi, S.H. Bahrami, M. Arami, A. Karimi, Ultrasonic mediated production of carboxymethyl cellulose: Optimization of conditions using response surface methodology. *Carbohydr. Polym.* 134 (2015) 278-284.