

Evaluation of $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ Photocatalyst Performance for Visible-Light-Induced Decolorization of Organic Dyes

Nastaran Parsafard

Department of Applied Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Kosar University of Bojnord, P.O. Code: 9453155168, Bojnord, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 03-11-2025

Accepted: 28-12-2025

Available online: 27-01-2026

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/jcst.2026.167706.1275

Keywords:

$\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$

Photocatalyst

Methylene blue

Response Surface Methodology

Visible light

Wastewater treatment

ABSTRACT

In this study, the $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ photocatalyst was synthesized, and its performance in the visible-light photocatalytic decolorization of four organic dyes, including methylene blue (MB), methyl red (MR), rhodamine B (RhB), and malachite green (MG), was investigated. The highest decolorization efficiency was observed for MB ($\approx 92.4\%$), while the efficiencies for MG, RhB, and MR were ≈ 65.5 , 24.8 , and 19.3% , respectively. Using response surface methodology (RSM) with a second-order model, the effects of pH, irradiation time, dye concentration, and catalyst dosage on decolorization were evaluated, and the optimal conditions were determined as $\text{pH} \approx 3$, irradiation time ≈ 35 min, dye concentration ≈ 7 ppm, and catalyst mass ≈ 0.3 g. Mechanistic analysis indicated that the generation of reactive oxygen species through electron-hole separation and Mn/Ce electron traps is the main factor in chromophore degradation. Kinetic studies showed that MB decolorization follows a pseudo-first-order model with $k \approx 0.0471 \text{ min}^{-1}$ and a half-life of ≈ 14.7 min. The results demonstrate high photocatalytic activity, stability, and reusability of this photocatalyst.

ارزیابی عملکرد کاتالیزور نوری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ در حذف رنگزاهای آلی در نور مرئی

نسترن پارسافرد

دانشیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کوثر بجنورد، بجنورد، ایران، کد پستی: ۹۴۵۳۱۵۵۱۶۸

چکیده

در این پژوهش، کاتالیزور نوری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ سنتز و عملکرد آن در رنگزدایی کاتالیزوری چهار رنگزای آلی شامل متیلن بلو (MB)، متیل رد (MR)، رودامین بی (RhB) و مالاویت گرین (MG) در نور مرئی بررسی شد. بیشترین بازده رنگزدایی مربوط به MB (حدود ۹۲/۴ درصد) بود و بازده سایر رنگزاهای MB، RhB و MR به ترتیب در حدود ۶۵/۵، ۲۴/۸ و ۱۹/۳ درصد به دست آمد. با استفاده از روش سطح پاسخ و مدل درجه دوم، اثر pH، زمان تابش، غلظت رنگزا و مقدار کاتالیست بر بازده بررسی و شرایط بهینه شامل pH برابر ۳، زمان تابش ۳۵ دقیقه در غلظت رنگزا ۷ ppm و جرم کاتالیست ۰/۳ g تعیین شد. سازوکار نشان داد که تولید گونه‌های فعال اکسیژن از طریق جدایش جفت الکترون-حفره و تله‌های الکترونی Mn و Ce، عامل اصلی تخریب گروه‌های رنگ‌ساز است. تحلیل سینتیکی کاتالیزوری نوری MB مطابق مدل شبه‌مرتبه اول با $k \approx 0.0471 \text{ min}^{-1}$ و نیمه‌عمر $\approx 4/7$ دقیقه انجام شد. نتایج نشان‌دهنده فعالیت بالا، پایداری و قابلیت بازیابی این کاتالیزور نوری است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۸/۱۲
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۰۷
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۴/۱۱/۰۷
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/jcst.2026.167706.1275

واژه‌های کلیدی:

$\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$
کاتالیزور نوری
متیلن بلو
روش سطح پاسخ
نور مرئی
تصفیه پساب

۱- مقدمه

پیشرفت صنعتی و گسترش فاضلاب‌های رنگی، یکی از مهم‌ترین چالش‌های زیست‌محیطی قرن حاضر به شمار می‌آید. رنگ‌های آلی کاربردی در نساجی، چاپ، کاغذسازی و رنگ‌ریزی با ساختارهای پایدار، مقاومت بالا در برابر تجزیه و ویژگی‌های سمی بالقوه، نگرانی جدی در حوزه سلامت انسان و محیط زیست ایجاد کرده‌اند. این ترکیبات می‌توانند علاوه بر تغییر رنگ آب و کاهش نفوذ نور، اثرات سمی، حساسیت‌زا و جهش‌زایی به همراه داشته باشند (۱، ۲). برای مثال، رنگ‌زای متیل رد (MR) به‌عنوان یک رنگ‌زای آزو، به دلیل فراریت نسبی و مقاومت بالا، مخاطره‌آمیز شناخته شده است (۳). به همین ترتیب، متیلن بلو (MB)، رودامین بی (RhB) و مالاویت گرین (MG) نیز از جمله رنگ‌هایی هستند که به سبب کاربرد گسترده و بالقوه خطرات مشابه، گزینه‌های مهمی برای تحقیقات رنگ‌زدایی کاتالیزوری نوری به شمار می‌آیند (۴). در میان راهکارهای متداول رنگ‌زدایی رنگ‌ها، فرایندهای تابشی همراه با کاتالیزورهای نوری به سبب توانایی تخریب ساختاری رنگ‌ها، تبدیل آن‌ها به ترکیبات کم‌خطرتر و سازگاری با محیط، توجه فراوانی یافته‌اند. یکی از رایج‌ترین و مستحکم‌ترین کاتالیزورهای نوری، TiO_2 است که به دلیل پایداری، غیرسمیت و هزینه نسبتاً پایین، در بسیاری از مطالعات مورد استفاده قرار گرفته است. با این حال، TiO_2 خالص به دلیل کاف نوار زیاد (۳،۲ eV) و بازترکیب سریع زوج‌های الکترون-حفره، در نور مرئی عملکرد محدود دارد (۵، ۱). برای غلبه بر این محدودیت‌ها، راهکارهای متعددی از جمله دوپ کردن قلیزات انتقالی، ساخت پیوندهای ناهمگن، استفاده از پشتیبان‌های جاذب و تقویت جذب نور مرئی، به کار رفته‌اند. برای نمونه، مطالعه‌ای نشان داده است که در حذف متیل رد با TiO_2 خالص، عملکرد بهینه توسط P25 بیشتر از نانوذرات تکی است (۶). همچنین، در بررسی عوامل مؤثر بر حذف رنگ‌ها با TiO_2 ، pH، غلظت رنگ‌زا، غلظت کاتالیست، دما و شدت نور از مهم‌ترین عوامل شناخته شده‌اند (۵).

در پژوهش‌های اخیر، حذف رنگ‌هایی چون MB، RhB و MG نیز به‌صورت گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند. برای مثال، بررسی «در عمق» سازوکار کاتالیزور نوری چهار رنگ‌زای MB، MG، RhB و قرمز کنگو نشان داده است که جذب نور، تشکیل گونه‌های اکسیژن فعال (ROS) و جدایش کارآمد زوج‌های الکترون-حفره، عوامل کلیدی هستند (۴). از سوی دیگر، مطالعه‌ای بر روی حذف MG نشان داده است که ترکیب مؤثر $\text{Fe-TiO}_2/\text{AC}$ امکان عملکرد ارتقایافته را فراهم می‌سازد (۷).

با وجود پیشرفت‌های قابل ملاحظه، هنوز چالش‌های مهمی در مسیر کاربرد عملی این فناوری از جمله بهینه‌سازی شرایط واکنش (مانند دما، pH، زمان، نوع نور)، مقایسه کاتالیزور با طیف رنگ‌های مختلف و استفاده از نور مرئی به جای UV برای کاهش هزینه و افزایش کارایی در مقیاس واقعی وجود دارد.

از این‌رو، بررسی مقایسه‌ای عملکرد یک کاتالیست بهینه‌شده در رنگ‌زدایی چند رنگ‌زای گوناگون تحت شرایط کنترل‌شده، می‌تواند گامی مهم در جهت توسعه روش‌های کاربردی باشد. در مطالعه حاضر، با بهره‌گیری از کاتالیزور بهینه $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ (بر پایه بررسی پیشین که نسبت بهینه و دمای واکنش را تعیین کرده بود (۸))، عملکرد رنگ‌زدایی چهار رنگ‌زای آلی (MR، RhB، MB و MG) در دمای ثابت 40°C ، در تابش نور مرئی و سه مقدار pH (۳، ۷ و ۱۱) مورد بررسی قرار گرفته است. هدف اصلی مطالعه حاضر، مقایسه عملکرد کاتالیست مصرفی در رنگ‌زدایی هر یک از رنگ‌ها، تعیین تأثیر pH است.

جدول ۱ خلاصه‌ای از مطالعات برجسته در حوزه رنگ‌زدایی کاتالیزورهای نوری رنگ‌های آلی نظیر متیل رد (MR)، رودامین بی (RhB)، متیلن بلو (MB) و مالاویت گرین (MG) را ارائه می‌دهد. در این مرور، نوع کاتالیزور نوری، منبع نور، شرایط عملیاتی و نتایج کلیدی هر تحقیق بررسی شده است تا جایگاه و برتری مطالعه حاضر به‌صورت شفاف مشخص گردد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اغلب پژوهش‌های پیشین بر یک یا دو رنگ‌زا متمرکز بوده و عمدتاً از منابع UV استفاده کرده‌اند یا فاقد بهینه‌سازی آماری دقیق بوده‌اند. در مقابل، کار حاضر با بهره‌گیری از کاتالیزور بهینه‌شده $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ ، ارزیابی مقایسه‌ای عملکرد در برابر چهار رنگ‌زای مهم صنعتی در نور مرئی، همچنین بهینه‌سازی هم‌زمان عوامل زمان واکنش و pH با روش RSM-CCD، گامی فراتر از مطالعات پیشین برداشته است. افزون بر آن، بررسی سازوکار رنگ‌زدایی یک رنگ‌زای منتخب در این پژوهش، درک عمیق‌تری از مسیرهای واکنش نوری و گونه‌های فعال سطحی فراهم کرده و نشان‌دهنده رویکردی تلفیقی میان تحلیل تجربی و مدل‌سازی آماری است. در این پژوهش، ارزیابی مقایسه‌ای به معنای بررسی و مقایسه عملکرد کاتالیزور نوری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ در رنگ‌زدایی رنگ‌های مختلف با ویژگی‌های ساختاری و بار سطحی متفاوت تحت شرایط یکسان آزمایشگاهی است. همچنین، منظور از رنگ‌زای منتخب، رنگ‌زایی است که در میان مواد مورد بررسی، بالاترین بازده رنگ‌زدایی و پایداری عملکرد را نشان داده و به‌عنوان رنگ‌زای شاخص برای ادامه مطالعات بهینه‌سازی انتخاب شده است.

4. Response surface methodology- central composite design

1. Band gap
2. Doping
3. Reactive oxygen species

جدول ۱: مروری تطبیقی بر پژوهش‌های گذشته در زمینه رنگ‌زدایی کاتالیزور نوری رنگزاهای آلی با نانوکاتالیزورهای نوری پایه TiO_2 و مقایسه با کار حاضر.

Table 1: Comparative review of previous studies on the photocatalytic removal of organic dyes using TiO_2 -based nanophotocatalysts and comparison with the present work.

NO.	catalyst	dye(s)	light source	Key notes	Ref.
1	$\text{Co@TiO}_2/\text{Fe}^{2+}$ -assisted UV/PMS	MR	UV	PDE $\approx$ 99.5 % at 60 min for UV/PMS/ Co@TiO_2	(9)
2	1 % Bi/ TiO_2	MB	Vis	PDE $\approx$ 80 % at 2 h	(10)
3	N- and Mn-codoped TiO_2	MR	Vis	Increasing of degradation under visible irradiation with doping of Mn/N	(11)
4	TiO_2 -Au (plasmonic)	RhB	UV-Vis	Increasing of performance for Au- TiO_2 versus TiO_2	(12)
5	N- TiO_2 /rGO	RhB	Vis	RhB PDE $\approx$ 78 % at optimal conditions (acidic pH) for N- TiO_2 /rGO	(13)
6	Fe-based photocatalysts	MG	Vis	High degradation for MG with Fe-modified photocatalyst under visible light	(14)
7	NiO/Ag/ TiO_2	MB, RhB	Vis	Complete degradation of MB and RhB: high reaction rate	(15)
8	TiO_2 -coated activated carbon (AC)	Methyl Orange (MO)	UV	Increasing of photocatalytic and adsorption activity with TiO_2 /AC	(16)
9	Fe/h- CeO_2 hollow microspheres	RhB	Vis	RhB PDE $\approx$ 54 % at 180 min: demonstrated the importance of compounds and hollow microspheres	(17)
10	Review of TiO_2 -based coatings	MO	UV-Vis	Review of developments in covers and heterogeneous bonds for degradation of MO	(18)
11	$\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ (RSM)	Violate Crystal	Vis	Using of RSM (optimization of pH, time, catalytic charge)-desirability=1 for some cases	(19)
12	RSM in photocatalysis	—	—	Introducing of RSM for process optimization	(20)
13	Mn_2O_3 - TiO_2 nanocomposite	MO	UV	Proposing mechanism and improving performance for Mn- TiO_2	(21)
14	Fe-modified Ce/ TiO_2	—	—	Improving of catalytic performance and dissociating of charge	(22)
15	$\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ (optimized catalyst)	MR, RhB, MB, MG	Vis	Comparison of four dyes degradation, investigation of photocatalytic study for optimal dye and optimization of time/pH with RSM (CCD), T=40 °C	(present work)

درصد وزنی) و نیترات سربیم (۵/۴۸ گرم) به آن افزوده شد. سپس محلول پرمنگنات پتاسیم (۰/۶۳ گرم) به آن اضافه و pH محیط در حدود ۱۰/۵ تنظیم شد. پس از سه ساعت هم‌زدن در دمای ۵۰ °C و دو ساعت پیرسازی در دمای محیط، محصول حاصل صاف، شسته و در دمای ۱۱۰ °C خشک شد. در نهایت، پودر خشک شده در دمای ۵۰۰ °C به مدت پنج ساعت تکلیس گردید تا کاتالیزور نهایی حاصل شود.

۳-۲- شناسایی کاتالیزور نوری

به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری، فیزیکی و نوری کاتالیزور نوری سنتز شده ($\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$)، مجموعه‌ای از آزمون‌های شناسایی پیشرفته انجام شد. به طور خاص، آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD) به وسیله دستگاه Philips PW1730 مجهز به تابش $\text{Cu-K}\alpha$ (۱/۵۴۰۶ Å) در محدوده زاویه‌ای ۲θ از ۱۰ تا ۸۰ درجه انجام شد تا فازهای بلوری، درجه بلورینگی و میانگین اندازه بلورها از طریق رابطه شرر^۱

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و معرف‌ها

تمامی مواد شیمیایی مصرفی با سطح خلوص سنتزی بوده‌اند و بدون انجام هرگونه خالص‌سازی اضافی استفاده شدند. دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2)، ۹۹/۹ درصد سیگما آلدريج)، نیترات منگنز ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، ۹۸ درصد)، نیترات سربیم آمونیوم ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$)، ۹۹/۹ درصد) و پرمنگنات پتاسیم (KMnO_4)، ۹۹/۹ درصد) به عنوان مواد اولیه به کار رفتند. رنگزاهای متیل رد (MR)، رودامین بی (RhB)، متیلن بلو (MB) و مالاویت گرین (MG) از شرکت مرک آلمان خریداری شده و محلول‌ها با آب دیونیزه تهیه شدند.

۲-۲- تهیه کاتالیزور نوری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$

کاتالیزور نوری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ با نسبت وزنی بهینه $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2 = ۰/۱$ براساس روش هم‌رسوبی که در مطالعه پیشین (۸) بهینه‌سازی شده بود، تهیه گردید. در این روش، ۸ گرم از TiO_2 در آب دیونیزه پراکنده گردید و ۱/۴ میلی‌لیتر محلول نیترات منگنز (۵۰

1. Scherrer equation

تعیین گردد.

طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) با دستگاه Nicolet iS10 در بازه $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ به منظور شناسایی پیوندهای شیمیایی، گروه‌های عاملی و برهم‌کنش‌های سطحی میان اکسیدهای فلزی و زمینه TiO_2 انجام شد.

طیف‌سنجی بازتابی فرابنفش- مرئی (UV-Vis/DRS) به کمک دستگاه Evolution 300 مورد استفاده قرار گرفت تا رفتار جذب نوری، انرژی کاف نوار (E_g) و تغییرات ناشی از آرایش MnCeO_x دوپ‌کردن در TiO_2 بررسی گردد. انرژی کاف نوار براساس رابطه تاوک^۱ (رابطه ۱) محاسبه شد

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

که در این رابطه α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس فوتون، A ثابت تناسب، و E_g انرژی کاف نوار است.

برای مشاهده ویژگی‌های ریخت‌شناسی و توزیع ذرات، ریزساختار سطحی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, VEGA3) بررسی شد و در کنار آن، آزمون فلوروسانس پرتوی ایکس (XRF) به منظور تعیین ترکیب عنصری و تأیید حضور عناصر Ce ، Mn و Ti در شبکه کاتالیزور نوری مورد استفاده قرار گرفت.

علاوه بر این، آزمون جذب- واجذب نیتروژن (BET) با دستگاه BELSORP Mini II برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه، حجم حفرات و توزیع اندازه منافذ به کار رفت تا رابطه بین ویژگی‌های فیزیکی سطح و کارایی کاتالیزوری نوری بررسی گردد. شایان ذکر است که به منظور جلوگیری از تکرار و طولانی شدن متن، نتایج کامل آزمون‌های شناسایی کاتالیزور نوری در بخش تکمیلی آراسته شده است. از آنجا که ترکیب، روش سنتز و ویژگی‌های فیزیکی این کاتالیزورهای نوری به صورت جامع در پژوهش پیشین نویسندگان (۸) گزارش و تأیید شده است، در این مقاله تنها به استفاده از نمونه بهینه $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ با نسبت وزنی ۰/۱ و ارزیابی عملکرد کاتالیزور نوری آن در رنگ‌زدایی رنگ‌زهای مختلف پرداخته شده است. برای درک بهتر ساختار کاتالیزور نوری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ توسط خواننده، الگوی XRD و تصاویر SEM، طیف FT-IR و UV-Vis، و ایزوترم BET در فایل داده‌های تکمیلی ارائه شده است (شکل‌های S1-S5). این آنالیزها تشکیل موفق نانوکامپوزیت $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ ، ریخت مناسب، توزیع یکنواخت Mn و Ce ، و ساختار مزوحفره‌ای ماده را تأیید می‌کنند. این تصمیم با هدف تمرکز مقاله حاضر بر تحلیل کارایی، سازوکار رنگ‌زدایی و بهینه‌سازی فرایند به روش RSM اتخاذ شده است. بدین ترتیب، از تکرار داده‌های ساختاری و تبیینی که پیش‌تر به صورت

تفصیلی منتشر شده‌اند، اجتناب شده و مسیر پژوهش به صورت هدفمند بر بخش نوآورانه و کاربردی تمرکز یافته است.

۴-۲- آزمون‌های کاتالیزوری نوری

فعالیت کاتالیزورهای نوری در کاتالیست سنتز شده برای رنگ‌زدایی رنگ‌زهای متیل رد، رودامین بی، متیلن بلو و مالاشیت گرین در تابش نور مرئی بررسی شد. منبع نور شامل لامپ LED سفید با توان ۱۰۰ وات و شدت تابش حدود 50 mW/cm^2 بود که در فاصله ۱۵ سانتی‌متری از سطح محلول نصب گردید.

در هر آزمایش، ۰/۲۵ گرم از کاتالیست در ۶۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ‌زا با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر پخش شد. پیش از آغاز تابش، محلول به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی هم‌زده شد تا تعادل جذب سطحی برقرار شود. سپس تابش نور مرئی آغاز شد و نمونه‌ها در بازه زمانی ۰ تا ۳۵ دقیقه برداشت شدند. دما در تمامی آزمایش‌ها در مقدار بهینه 40°C ثابت نگه داشته شد.

pH محلول‌ها به مقادیر ۳، ۷ و ۱۱ تنظیم گردید (با استفاده از محلول‌های ۰/۱ مولار NaOH و HCl). نمونه‌های برداشت‌شده پس از گریزانه، از نظر جذب نوری در طول موج‌های بیشینه مربوط به هر رنگ‌زا (MR: 443 nm، RhB: 554 nm، MB: 667 nm و MG: 617 nm) با دستگاه UV-Vis مورد سنجش قرار گرفتند. درصد رنگ‌زدایی کاتالیزورهای نوری (PDE)^۳ بر اساس رابطه ۲ محاسبه شد.

$$PDE(\%) = (1 - \frac{C_t}{C_0}) \times 100 \quad (2)$$

در رابطه ۲ C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در زمان t هستند.

۵-۲- طراحی آزمایش و بهینه‌سازی

به منظور بررسی اثرات فردی و متقابل عوامل مؤثر بر فرایند رنگ‌زدایی کاتالیزوری نوری رنگ‌زای منتخب (MB) و تعیین شرایط بهینه عملیاتی، از روش سطح پاسخ (RSM) بر پایه طرح مرکب مرکزی چهره محور^۴ (FCCD) استفاده شد. این طرح به دلیل امکان تعریف سطوح متغیرها در محدوده‌های عملیاتی واقعی و کاهش تعداد آزمایش‌ها، برای مدل‌سازی سیستم حاضر انتخاب گردید. در این مطالعه، چهار متغیر مستقل شامل pH محلول (عامل A) در بازه ۳ تا ۱۱، زمان تابش (عامل B) در محدوده ۵ تا ۳۵ دقیقه، غلظت اولیه رنگ‌زا (عامل C) در بازه ۵ تا 15 mg/L ، و مقدار کاتالیزور نوری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ (عامل D) در محدوده ۰/۱۵ تا ۰/۳۵ گرم در نظر گرفته شدند. در تمامی آزمایش‌ها، دما 40°C و سایر شرایط عملیاتی ثابت نگه داشته شد.

3. Photocatalytic decolorization efficiency

4. Face-centered central composite design

1. Tauc plot

2. Supplementary information

هر مجموعه داده محاسبه شده و در جدول S1 در بخش داده‌های تکمیلی ارائه شده است.

۳-۱- تأثیر زمان واکنش بر فرایند رنگ‌زدایی

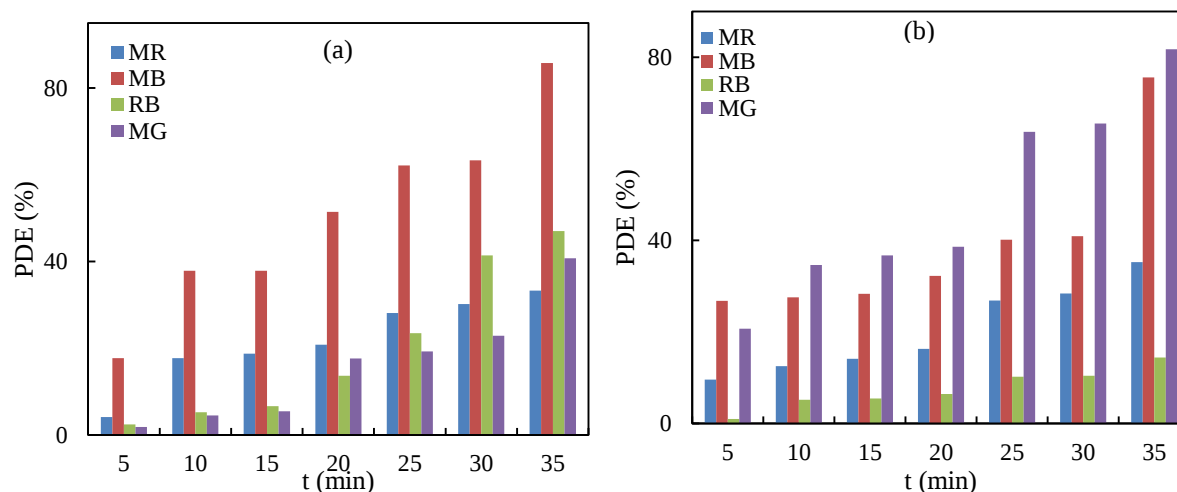
افزایش زمان تابش موجب افزایش تعداد الکترون-حفره‌های تولیدی و در نتیجه افزایش غلظت گونه‌های فعال سطحی ($\text{OH}\cdot$ و $\text{O}_2^-\cdot$) می‌شود. نتایج نشان داد (شکل ۱ (a-c) و جدول S1) که در تمام رنگزاهای، با افزایش زمان واکنش از ۵ تا ۳۵ دقیقه، بازده رنگ‌زدایی افزایش قابل ملاحظه‌ای دارد. برای مثال، در $\text{pH}=7$ بازده رنگ‌زدایی MB از ۲۶/۷ درصد در دقیقه ۵ به ۷۵/۵ درصد در دقیقه ۳۵ رسید. در همین شرایط، MR از ۹/۶ به ۳۵ درصد و MG از ۲۰ به بیش از ۸۱ درصد افزایش یافت. در $\text{pH}=3$ نیز روند مشابهی مشاهده شد، هرچند شدت افزایش در رنگزاهای آنیونی کمتر بود. پس از حدود ۳۰ دقیقه، سرعت افزایش بازده کاهش یافته که بیانگر نزدیک شدن واکنش به حالت تعادل است. در این مرحله این طور برداشت می‌شود که اکثر مکان‌های فعال سطحی کاتالیزور توسط مولکول‌های رنگزا اشغال شده‌اند و سرعت رنگ‌زدایی توسط سرعت جذب کنترل می‌شود. بررسی‌های انجام شده برای زمان‌های بیشتر از ۳۵ دقیقه نشان داد که بازده رنگ‌زدایی تقریباً ثابت باقی‌ماند و بر این اساس افزایش قابل توجهی مشاهده نمی‌شود. بنابراین، زمان ۳۵ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

1. Lack of fit

طراحی آزمایش، تحلیل آماری داده‌ها و توسعه مدل‌های ریاضی با استفاده از نرم‌افزار Design-Expert 11 انجام گرفت. پاسخ سیستم به‌صورت درصد رنگ‌زدایی تعریف شد و برای توصیف رفتار کاتالیزوری نوری، از مدل چندجمله‌ای درجه دوم استفاده گردید. ارزیابی کفایت مدل از طریق تحلیل واریانس (ANOVA)، ضرایب تعیین (R^2 و R^2 تعدیل‌شده)، آزمون فقدان برازش و بررسی توزیع باقی‌مانده‌ها انجام شد. در نهایت، شرایط بهینه عملیاتی با هدف بیشینه‌سازی کارایی کاتالیزوری نوری تعیین و اعتبار نتایج به‌صورت آماری تأیید گردید.

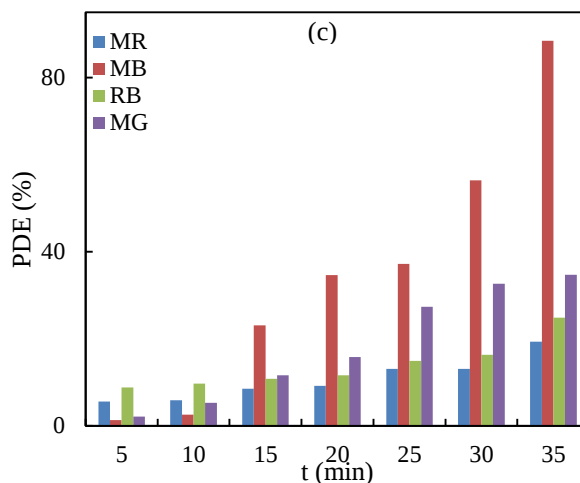
۳-۲ نتایج و بحث

در این بخش عملکرد کاتالیزوری نوری نانوکامپوزیت $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ در رنگ‌زدایی چهار رنگزای آلی شامل متیل رد (MR)، متیلن بلو (MB)، رودامین بی (RhB) و مالاویت گرین (MG) در دمای ثابت 40°C مورد بررسی قرار گرفته است. برای ارزیابی تأثیر شرایط محیطی، سه مقدار pH مختلف (۳، ۷ و ۱۱) و بازه زمانی واکنش از ۵ تا ۳۵ دقیقه در تابش نور مرئی در نظر گرفته شد. از آنجا که هدف اصلی این پژوهش بررسی کارایی بهترین کاتالیزور نوری به‌دست‌آمده از مطالعه پیشین در شرایط بهینه دمایی است، نسبت وزنی $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ در همه آزمایش‌ها برابر با ۰/۱ انتخاب گردید. لازم به ذکر است که کلیه آزمایش‌های رنگ‌زدایی برای هر شرایط عملیاتی حداقل در سه تکرار مستقل انجام شده‌اند. مقادیر گزارش شده در شکل‌ها، میانگین نتایج این سه تکرار هستند. به‌منظور ارزیابی تکرارپذیری داده‌ها، انحراف معیار و درصد خطای نسبی برای



شکل ۱: اثر زمان بر بازده رنگ‌زدایی رنگزاهای مختلف با استفاده از کاتالیزور سنتز شده در (a) $\text{pH}=3$ ، (b) $\text{pH}=7$ و (c) $\text{pH}=11$.

Figure 1: Effect of reaction time on the removal efficiency of different dyes using the synthesized catalyst at (a) $\text{pH}=3$, (b) $\text{pH}=7$, and (c) $\text{pH}=11$.



شکل ۱: ادامه.

Figure 1: Continue.

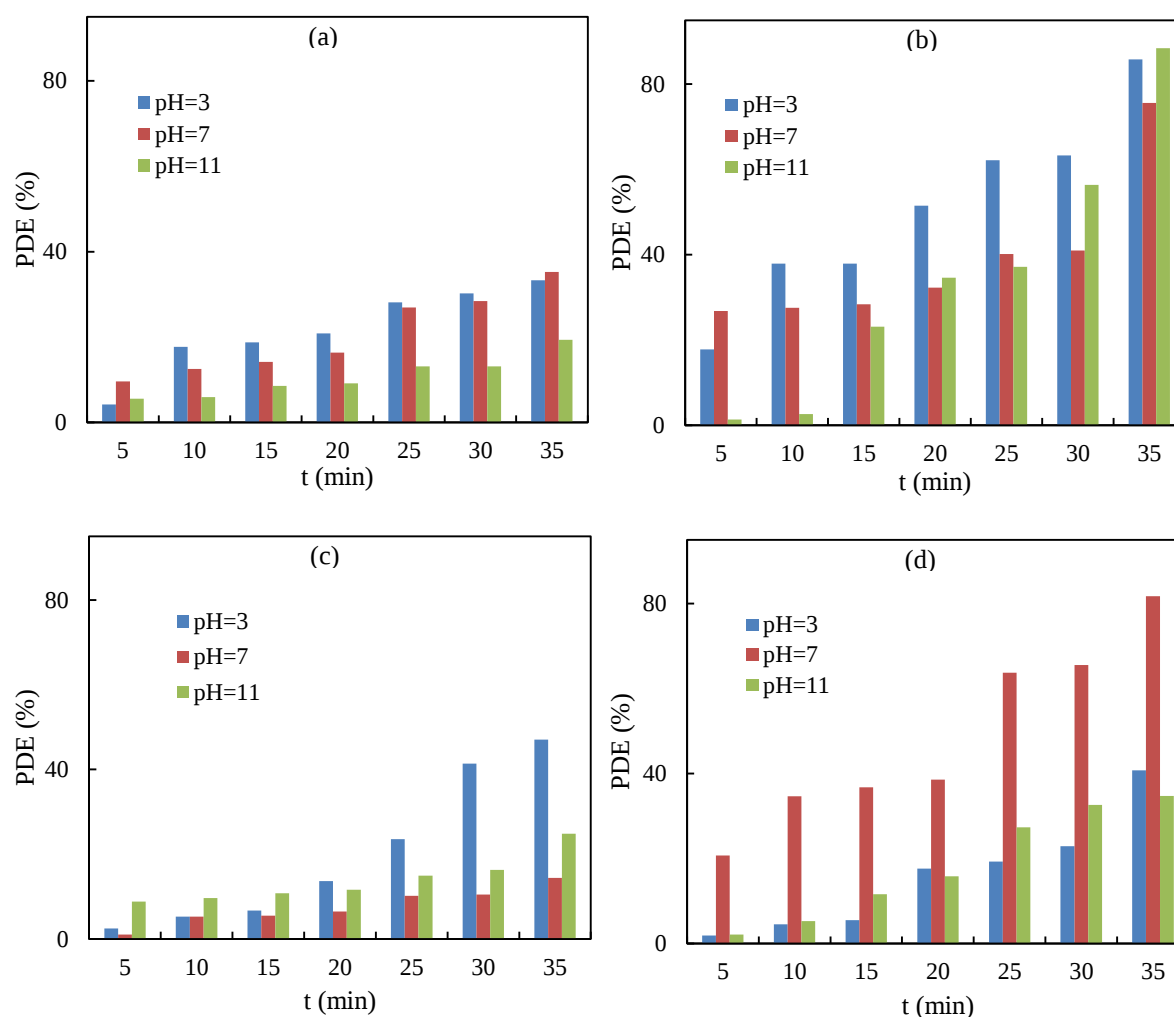
درصد و برای MG حدود ۴۰/۷ درصد بوده، در حالی که بازده رنگ‌زدایی MR و RhB به ترتیب تنها ۳۳/۳ و ۴۷ درصد گزارش شد. همان‌طور که بیان شد، این رفتار به اختلاف بار سطحی TiO_2 در محیط اسیدی باز می‌گردد؛ در pH کمتر از نقطه صفر بار (۶/۸) pH_{pzc} ، سطح TiO_2 دارای بار مثبت است و بنابراین رنگ‌های آنیونی به خوبی جذب سطح می‌شوند (جاذبه الکترواستاتیکی)، در حالی که رنگ‌های کاتیونی ممکن است دافعه الکترواستاتیکی تجربه کنند. در $\text{pH}=7$ بازده رنگ‌زدایی تقریباً برای همه رنگ‌ها بهبود یافته است. در این شرایط، رنگ‌زای MG با ۸۱/۷ و MB با ۷۵/۶ درصد بیشترین درصد رنگ‌زدایی را نشان می‌دهند، در حالی که MR و RhB به ترتیب ۳۵/۲ و ۱۴/۴ درصد رنگ‌زدایی شدند.

در محیط بازی ($\text{pH}=11$)، تفاوت در رفتار رنگ‌ها چشمگیرتر است. در شرایط قلیایی ($\text{pH}=11$)، سطح کاتالیزور $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ بار منفی پیدا می‌کند، زیرا pH بالاتر از نقطه صفر بار سطحی (۶/۵) pH_{pzc} است. در همین زمان، رنگ‌های آنیونی مانند MR و RhB نیز به شکل آنیونی غالب (SO_3^{2-} یا گروه‌های آمینی پروتون‌زدایی شده) تبدیل می‌شوند. این وضعیت باعث ایجاد نیروی دافعه الکترواستاتیک بین سطح کاتالیزور و مولکول‌های رنگ‌زا می‌شود، که جذب سطحی را کاهش داده و در نتیجه بازده کاتالیزور نوری کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، کاهش عملکرد در pH قلیایی ناشی از ترکیب اثر یونی‌شدن گروه‌های عاملی رنگ‌زا و تغییر بار سطحی کاتالیزور است. رنگ‌زای MB در pH اسیدی (۳) بالاترین بازده خود را دارد و در شرایط قلیایی ($\text{pH}=11$) بازده نسبتاً بالایی نشان می‌دهد که نشان‌دهنده افزایش مؤثر جذب رنگ‌های کاتیونی در حضور سطح منفی‌شده TiO_2 است. لازم به ذکر است که رفتار MB به عنوان یک رنگ‌زای کاتیونی با سایر رنگ‌های مورد مطالعه متفاوت است و

۲-۳- تأثیر pH بر بازده رنگ‌زدایی رنگ‌ها

pH یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر فرایند کاتالیزور نوری است، زیرا بار سطحی کاتالیزور نوری، حالت یونی‌شدن گونه‌های رنگ‌زا و در نتیجه برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین آن‌ها را تعیین می‌کند. همان‌گونه که در شکل ۲ (a-d) داده‌ها مشاهده می‌شود، در pH اسیدی ($\text{pH}=3$) بازده رنگ‌زدایی برای رنگ‌های کاتیونی نظیر MB و MG نسبتاً بالا و برای رنگ‌های آنیونی مانند MR و RhB پایین‌تر است. این رفتار به دلیل بار مثبت سطح کاتالیزور نوری در pH پایین است ($\text{pH} > \text{نقطه بار صفر } \text{TiO}_2 \approx 6.8$)، که باعث رنگ‌زدایی بیشتر رنگ‌های کاتیونی مانند MB و MG و کاهش جذب رنگ‌های آنیونی می‌شود. لازم به ذکر است آزمایش‌های پیش‌تست نشان داد که افزایش زمان بیش از ۳۵ دقیقه تأثیر قابل‌توجهی بر بازده رنگ‌زدایی رنگ‌ها ندارد، بنابراین محدوده زمانی مطالعه تا ۳۵ دقیقه انتخاب شد.

به نظر می‌رسد که در pH خنثی، هم جذب و هم فرایند تولید گونه‌های رادیکالی در تعادل مناسبی قرار دارند و اثرات رقابتی گونه‌های H^+ و OH^- کمتر است. نقطه صفر بار سطحی (pH_{pzc}) کاتالیست $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ با استفاده از روش pH drift تعیین گردید. در این روش، محلول 0.01 M KCl به عنوان الکترولیت استفاده شد و pH اولیه محلول‌ها در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم گردید. پس از افزودن مقدار مشخصی از کاتالیزور و گذشت زمان کافی برای تعادل، pH نهایی محلول اندازه‌گیری شد. pH_{pzc} برابر با مقدار pH است که تغییرات pH اولیه و نهایی در آن تقریباً صفر باشد ($\Delta\text{pH} \approx 0$). این مقدار برای کاتالیزور مورد مطالعه حدود ۶/۵ برآورد شد و اساس تفسیر رفتار جذب رنگ‌های آنیونی و کاتیونی در شرایط مختلف pH قرار گرفت. در ۳۵ دقیقه واکنش، درصد رنگ‌زدایی MB حدود ۸۵/۸



شکل ۲: اثر pH بر بازده رنگ‌زدایی رنگزادهای مختلف (a) متیل رد، (b) متیلن بلو، (c) رودامین بی، و (d) ملاشیت گرین با استفاده از کاتالیست سنتز شده.

Figure 2: Effect of pH on the photo decolorization efficiency of different dyes — (a) Methyl Red, (b) Methylene Blue, (c) Rhodamine B, and (d) Malachite Green — using the synthesized catalyst.

بازده نشان دادند. این نشان می‌دهد که اثر pH بر کارایی کاتالیزوری نوری به نوع رنگزا و بار مولکولی آن بستگی دارد.

۳-۳- مقایسه عملکرد کاتالیزوری نوری در شرایط مختلف pH

شکل‌های ۱ و ۲ که از داده‌های حاصل از عملکرد کاتالیزوری نوری استخراج شده‌اند، تغییرات بازده رنگ‌زدایی چهار رنگزای آلی مختلف را در مدت زمان ۳۵ دقیقه واکنش و در سه مقدار pH (۳، ۷ و ۱۱) نشان می‌دهند. این نمودارها بیانگر تأثیر هم‌زمان نوع رنگزا و شرایط محیطی بر کارایی کاتالیزوری نوری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ هستند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، MB در تمامی مقادیر pH بالاترین بازده رنگ‌زدایی را نشان می‌دهد که می‌تواند به ماهیت کاتیونی این رنگزا، جذب الکترواستاتیکی قوی‌تر آن بر سطح کاتالیزور و حساسیت بالاتر پیوندهای رنگ‌ساز آن نسبت به گونه‌های فعال اکسیژن نسبت

در برخی شرایط قلیایی، به دلیل افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، بازده رنگ‌زدایی MB و RhB نسبت به محیط خنثی افزایش نسبی نشان می‌دهد. همچنین رنگزای RhB نیز در این pH افزایش بازدهی نسبت به محیط خنثی داشته و به حدود ۲۴/۸ درصد رسیده است. در مقابل، MR و MG کاهش بازدهی نشان دادند، که می‌تواند ناشی از تغییر حالت مولکولی آن‌ها و کاهش پایداری رادیکال‌های فعال در محیط قلیایی باشد. این تفاوت در رفتار سایر رنگزاهای مانند MB و RhB، ناشی از نوع بار و ساختار مولکولی آن‌ها است که باعث افزایش یا کاهش جذب سطحی و پایداری رادیکال‌ها در شرایط قلیایی می‌شود. به‌طور کلی، نتایج نشان می‌دهند که بیشترین بازده کاتالیزوری نوری MB در pH اسیدی (۳) مشاهده شد، در حالی که سایر رنگزاهای رفتار متفاوتی نشان می‌دهند؛ برای مثال MG در pH خنثی بیشترین بازده را دارد و MR و RB در محیط قلیایی کاهش

pH خنثی ($\text{pH}=7$)، روند مشابهی دیده شد؛ بازده رنگزدایی MB و MG در غلظت ۱۰ ppm بالاترین مقدار را داشت، در حالی که افزایش به ۱۵ ppm موجب کاهش بازده شد. رنگزهای آنیونی مانند RhB و MR نیز در تأثیر غلظت قرار گرفتند و افزایش غلظت از ۱۰ به ۱۵ ppm، کاهش بازدهی را به دنبال داشت. این موضوع نشان می‌دهد که در غلظت بالاتر، تراکم رنگزا بر جذب نور و تولید گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) تأثیر منفی می‌گذارد. در pH قلیایی ($\text{pH}=11$)، رنگزای MB همچنان بیشترین بازده را نشان داد، اما افزایش غلظت از ۵ به ۱۵ ppm باعث کاهش بازده در تمام زمان‌ها شد. برای سایر رنگزها مانند MG و MR، اثر کاهش بازده با افزایش غلظت واضح‌تر بود. این رفتار نشان می‌دهد که شرایط سطحی کاتالیزور و بار مولکولی رنگزا با غلظت ماده رنگزا در تعامل هستند و غلظت بالاتر موجب کاهش جذب سطحی و کاهش بازده کاتالیزور نوری می‌شود. به طور کلی، داده‌ها نشان می‌دهند که غلظت بهینه رنگزا در این سیستم حدود ۱۰ ppm است، که هم تعادل بین جذب نور و سطح فعال کاتالیزور را حفظ می‌کند و هم از اثرات رقابتی مولکول‌های رنگزا جلوگیری می‌کند. این یافته‌ها اهمیت انتخاب غلظت مناسب برای دستیابی به حداکثر بازده کاتالیزور نوری را تأکید می‌کنند و با سایر مطالعات مشابه در حوزه رنگزدایی نوری همخوانی دارد (۸).

۳-۵- تأثیر مقدار کاتالیزور بر بازده فعالیت کاتالیزور نوری

اثر مقدار کاتالیزور بر بازده کاتالیزور نوری رنگزدایی چهار رنگزا (RhB، MB، MR، MG) در سه pH مختلف (۷، ۱۱ و ۳) و زمان‌های ۵ تا ۳۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند (جدول S4) که بازده رنگزدایی با تغییر وزن کاتالیزور نسبت به مقدار بهینه ۰/۲۵ گرم به طور قابل توجهی تغییر می‌کند. در وزن کمتر از ۰/۲۵ گرم (۰/۱۵ گرم)، بازده تمامی رنگزها کاهش می‌یابد، که این موضوع به دلیل کاهش سطح فعال کاتالیزور و تعداد مراکز فعال برای تولید گونه‌های اکسیژن فعال (ROS) و جذب مولکول‌های رنگزا است. وزن بهینه ۰/۲۵ گرم، بالاترین بازده رنگزدایی را در تمامی شرایط آزمایش نشان داد، زیرا تعادل مناسبی بین سطح فعال کافی و پراکندگی ذرات فراهم می‌آورد که منجر به بیشترین تولید جفت‌های الکترون-حفره و جذب مؤثر رنگزا می‌شود. در وزن بالاتر از ۰/۲۵ گرم (۰/۳۵ گرم)، بازده رنگزدایی در بسیاری از زمان‌ها اندکی کاهش یافت. این کاهش جزئی به تجمع ذرات کاتالیزور و ایجاد سایه‌افتادگی نور نسبت داده می‌شود که مانع نفوذ نور به سطح کاتالیزور و کاهش تولید جفت‌های الکترون-حفره می‌گردد. این روند در تمامی pH ها مشاهده شد، اگرچه شدت کاهش بازده بسته به نوع رنگزا متفاوت بود؛ رنگزهای کاتیونی با پیوندهای $\pi-\pi$ قوی مانند MB و MG همواره بالاترین بازده را داشتند، در حالی که MR و RhB حساسیت بیشتری نسبت به تغییر

داده شود. بر همین اساس، MB به عنوان رنگزای شاخص برای تحلیل‌های سینتیکی و بررسی سازوکار کاتالیزور نوری در بخش‌های بعدی انتخاب شد. در مقابل، MR در تمامی شرایط کمترین میزان رنگزدایی را از خود نشان می‌دهد که این موضوع احتمالاً ناشی از ساختار آنیونی، کاهش جذب سطحی بر روی کاتالیزور در برخی pH ها و پایداری بیشتر پیوندهای آزو در برابر حمله رادیکال‌های اکسیدکننده است. به طور میانگین، بازده رنگزدایی رنگزها در شرایط بهینه ($\text{pH}=11$ و زمان تابش ۳۵ دقیقه) به ترتیب زیر به دست آمد:

$$\text{MB (88.4\%)} > \text{MG (65.5\%)} > \text{RhB (24.8\%)} > \text{MR (19.3\%)}$$

این اختلاف عملکرد به تفاوت در ساختار مولکولی رنگزها، نوع بار الکتریکی آن‌ها (کاتیونی، آنیونی یا دوقطبی)، میزان تمایل به جذب سطحی و حساسیت پیوندهای $\pi-\pi$ و گروه‌های عاملی رنگی در برابر گونه‌های اکسیدکننده فعال نظیر $\cdot\text{OH}$ و $\cdot\text{O}_2^-$ بستگی دارد. نتایج نشان می‌دهند که رنگزهایی با ماهیت کاتیونی و ساختار آروماتیک گسترده‌تر (مانند MB و MG) برهم‌کنش قوی‌تری با سطح $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ داشته و در نتیجه بازده رنگزدایی بالاتری از خود نشان می‌دهند. به منظور اطمینان از نقش کلیدی کاتالیزور نوری و تابش نور در فرایند رنگزدایی، آزمایش‌های کنترلی در شرایط بدون حضور $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ و همچنین در تاریکی انجام شد. نتایج این آزمایش‌ها نشان داد که تغییرات جذب رنگزها در این شرایط بسیار ناچیز بوده و فرایند رنگزدایی مؤثری رخ نمی‌دهد. این موضوع به طور واضح اهمیت حضور هم‌زمان کاتالیزور نوری و منبع نوری را در فرایند رنگزدایی نوری تأیید می‌کند (جدول S2).

۳-۴- تأثیر غلظت رنگزا بر عملکرد کاتالیزور

برای بررسی تأثیر غلظت ماده رنگزا بر کارایی رنگزدایی توسط کاتالیزور نوری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ ، آزمایش‌هایی در سه غلظت متفاوت (۵، ۱۰ و ۱۵ ppm) و سه pH مختلف (۷، ۱۱ و ۳) انجام شد. نتایج (جدول S3) نشان می‌دهند که غلظت رنگزا تأثیر قابل توجهی بر بازده کاتالیزور نوری دارد. در pH اسیدی ($\text{pH}=3$)، افزایش غلظت رنگزا از ۵ به ۱۰ ppm باعث کاهش نسبی بازده رنگزدایی برای رنگزهای MB و MR در زمان‌های اولیه (۵ تا ۱۵ دقیقه) شد، در حالی که برای غلظت بالاتر ۱۵ ppm، بازده کاهش بیشتری مشاهده شد. به عنوان مثال، بازده رنگزدایی MB پس از ۳۵ دقیقه در غلظت ۵ ppm به ۹۲،۰۳ درصد رسید، در غلظت ۱۰ ppm به ۸۵/۸۰ درصد و در غلظت ۱۵ ppm حدود ۷۵/۲۲ درصد بود. این کاهش با افزایش غلظت، احتمالاً ناشی از اثر شفافیت نور و رقابت مولکول‌های رنگزا برای سطح فعال کاتالیزور است. مشابه این روند برای MR و RhB نیز مشاهده شد، هرچند میزان کاهش بسته به نوع رنگزا متفاوت بود. در

استفاده شد و چهار متغیر مستقل اصلی (A) pH در محدوده ۳-۱۱، زمان تابش (B) (t, min) در محدوده ۳۵-۵ دقیقه، غلظت رنگزا (C, ppm) در محدوده ۱۵-۵ و مقدار کاتالیست (m, g) در محدوده ۰/۱۵-۰/۳۵ مورد بررسی قرار گرفتند. آزمایش‌های تک‌عاملی اولیه برای غربالگری عوامل مؤثر و انتخاب رنگزای شاخص انجام شد و سپس برای کاهش تعداد آزمایش‌های چندعاملی و بررسی اثرات متقابل این چهار عامل بر بازده رنگ‌زدایی MB، طراحی CCD به کار گرفته شد. طراحی CCD شامل نقاط مرکزی برای ارزیابی تکرارپذیری و نقاط ستاره‌ای برای در نظر گرفتن رفتار غیرخطی سیستم بود. درصد رنگ‌زدایی (PDE) به عنوان پاسخ مورد مطالعه تعریف شد و مقادیر تجربی حاصل برای هر شرایط آزمایشی در جدول ۲ ارائه شده است. این طراحی امکان مدل‌سازی دقیق پاسخ و پیش‌بینی شرایط بهینه برای بیشینه‌سازی کارایی کاتالیزور نوری MB را فراهم می‌آورد.

وزن کاتالیزور نشان دادند. به طور کلی، داده‌ها نشان می‌دهند که وزن کاتالیزور ۰/۲۵ گرم برای شرایط آزمایشگاهی مورد استفاده (۱۰ ppm) رنگزا، دمای ۴۰ °C، زمان واکنش ۳۵-۵ دقیقه) بهینه است و افزایش یا کاهش آن عملکرد کاتالیزوری نوری را کاهش می‌دهد. این نتایج اهمیت انتخاب مقدار مناسب کاتالیزور برای دستیابی به بالاترین بازده رنگ‌زدایی را تأیید می‌کنند.

۳-۶- تحلیل آماری مدل و بهینه‌سازی به روش سطح پاسخ (RSM)

برای بررسی و بهینه‌سازی شرایط مؤثر بر فرایند رنگ‌زدایی کاتالیزور نوری MB با استفاده از کاتالیزور سنتز شده، از روش آماری سطح پاسخ (RSM) بهره گرفته شد. روش سطح پاسخ یکی از کارآمدترین رویکردهای آماری چندمتغیره است که امکان بررسی اثرات هم‌زمان چندین عامل مؤثر، مدل‌سازی پاسخ سیستم و تعیین شرایط بهینه را فراهم می‌سازد. در این مطالعه، از طرح آزمایشی مرکب مرکزی (CCD)

جدول ۲: ماتریس طراحی آزمایش و پاسخ‌های مشاهده شده (PDE) بر اساس طراحی مرکب مرکزی (CCD).

Table 2: Experimental design matrix and observed responses (PDE) based on central composite design (CCD).

Independent variables			Units	Coded low	Mean	Coded high
A: pH			-	-1 ↔ 3.00	7.00	+1 ↔ 11.00
B: Process time (≡ t)			min	-1 ↔ 0.00	17.50	+1 ↔ 35.00
C: MB concentration (≡ C)			ppm	-1 ↔ 5.00	7.50	+1 ↔ 15.00
D: Catalyst weight (≡ m)			g	-1 ↔ 0.15	0.25	+1 ↔ 0.35
RUN	A	B	C	D	MB PDE (%)	
					actual	predicted
1	11.00	35.00	5.00	0.15	74.8	76.54
2	11.00	5.00	15.00	0.15	1.95	2.17
3	3.00	5.00	5.00	0.15	18.40	23.31
4	11.00	35.00	15.00	0.15	71.20	71.30
5	11.00	5.00	5.00	0.35	1.20	1.75
6	11.00	5.00	15.00	0.35	1.05	4.63
7	7.00	20.00	10.00	0.25	32.28	33.74
8	7.00	20.00	10.00	0.25	32.28	33.74
9	3.00	35.00	15.00	0.15	75.10	74.11
10	7.00	20.00	10.00	0.25	32.28	33.74
11	7.00	20.00	5.00	0.25	36.34	33.96
12	3.00	5.00	5.00	0.35	17.90	18.97
13	7.00	20.00	10.00	0.25	32.28	33.74
14	3.00	35.00	15.00	0.35	73.80	77.52

جدول ۲: ادامه.

Table 2: Continue.

Independent variables			Units	Coded low	Mean	Coded high
15	7.00	20.00	10.00	0.35	31.88	31.38
16	11.00	35.00	15.00	0.35	87.40	82.06
17	7.00	20.00	10.00	0.25	32.28	33.74
18	11.00	20.00	10.00	0.25	34.62	36.58
19	11.00	35.00	5.00	0.35	88.10	87.85
20	11.00	5.00	5.00	0.15	1.30	1.26
21	7.00	20.00	10.00	0.15	30.58	28.17
22	3.00	35.00	5.00	0.35	92.40	91.74
23	3.00	35.00	5.00	0.15	90.20	87.78
24	7.00	20.00	15.00	0.25	29.11	28.57
25	3.00	5.00	15.00	0.35	15.60	13.43
26	7.00	20.00	10.00	0.25	32.28	33.74
27	3.00	5.00	15.00	0.15	16.90	18.32
28	7.00	5.00	10.00	0.25	15.77	8.75
29	3.00	20.00	10.00	0.25	51.48	46.6
30	7.00	35.00	10.00	0.25	75.59	79.7

وابسته به اثرات متقابل متغیرها بوده و تغییر هم‌زمان شرایط عملیاتی می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر بازده رنگ‌زدایی داشته باشد. علاوه بر این، عبارات درجه دوم A^2 و B^2 نیز معنی‌دار گزارش شدند که تأییدکننده وجود انحنای در پاسخ سیستم نسبت به pH و زمان تابش است. در میان تمامی عوامل، زمان تابش (B) با بیشترین مقدار $F=1523/01$ مهم‌ترین متغیر مؤثر بر فرایند رنگ‌زدایی شناخته شد که نقش کلیدی آن در افزایش تولید گونه‌های فعال و تسریع واکنش کاتالیزوری نوری را نشان می‌دهد. اثر pH نیز قابل توجه بوده و تغییرات آن تأثیر مستقیمی بر بار سطحی کاتالیزور و برهم‌کنش آن با مولکول‌های رنگ‌زا دارد. شاخص‌های برازش مدل حاکی از تطابق بسیار خوب داده‌های تجربی با مدل پیشنهادی هستند. ضریب رگرسیون $(R^2=0/99)$ و ضریب تعیین تصحیح‌شده $(Adj\ R^2=0/98)$ نشان می‌دهند که بیش از ۹۸ درصد از تغییرات بازده رنگ‌زدایی توسط مدل توضیح داده می‌شود. همچنین ضریب پیش‌بینی $(Pred\ R^2=0/95)$ نزدیکی قابل قبولی با مقدار $Adj\ R^2$ دارد که بیانگر توان پیش‌بینی مناسب مدل است. مقدار پایین انحراف معیار $(Std. Dev. = 3/86)$ و ضریب تغییرات کم $(C.V.\% = 9/43)$ نیز نشان‌دهنده دقت و تکرارپذیری مطلوب داده‌های آزمایشی هستند.

پس از انجام آزمایش‌ها، داده‌ها توسط نرم‌افزار Design-Expert تحلیل و با چند مدل ریاضی (خطی، دوعاملی، درجه دوم و مکعبی) مقایسه شدند. نتایج مقایسه مدل‌ها نشان داد که مدل درجه دوم به دلیل مقادیر بالای F و مقادیر بسیار کوچک p، بهترین برازش را دارد. در جدول ۳، نتایج تحلیل واریانس (ANOVA) برای مدل درجه دوم ارائه شده است.

نتایج تحلیل واریانس نشان داد که مدل درجه دوم از نظر آماری بسیار معنی‌دار است $(F=119/35, p<0/0001)$ ، به‌طوری‌که احتمال مشاهده چنین مقدار F بزرگی صرفاً در اثر خطای تصادفی کمتر از ۰٫۰۱ درصد می‌باشد. بررسی مؤلفه‌های مدل نشان داد که متغیرهای اصلی (A) pH و زمان تابش (B) اثر بسیار معنی‌داری بر بازده رنگ‌زدایی دارند $(p<0/0001)$. همچنین غلظت اولیه رنگ‌زا (C) نیز با مقدار p برابر ۰٫۰۰۹۶ در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار ارزیابی شد، در حالی‌که اثر مقدار کاتالیزور (D) در سطح معنی‌داری پایین‌تری قرار دارد. از میان برهم‌کنش‌ها، اثرات متقابل AB، AC، BC و BD با مقادیر p کمتر از ۰٫۰۵ معنی‌دار هستند که نشان‌دهنده وجود برهم‌کنش قابل توجه بین عوامل عملیاتی می‌باشد. این نتایج بیانگر آن است که رفتار سیستم کاتالیزوری نوری مورد بررسی غیرخطی و

جدول ۳: نتایج ANOVA برای مدل درجه دوم.

Table 3: ANOVA results for the quadratic model.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model (significant)	24849.57	14	1774.97	119.35	< 0.0001
A-pH	451.60	1	451.60	30.37	< 0.0001
B-t	22650.43	1	22650.43	1523.01	< 0.0001
C-C	130.84	1	130.84	8.80	0.0096
D-m	46.40	1	46.40	3.12	0.0977
AB	177.56	1	177.56	11.94	0.0035
AC	70.98	1	70.98	4.77	0.0452
AD	54.02	1	54.02	3.63	0.0760
BC	75.26	1	75.26	5.06	0.0399
BD	68.89	1	68.89	4.63	0.0481
CD	0.3025	1	0.3025	0.0203	0.8885
A ²	159.82	1	159.82	10.75	0.0051
B ²	284.77	1	284.77	19.15	0.0005
C ²	15.82	1	15.82	1.06	0.3187
D ²	40.76	1	40.76	2.74	0.1186
Residual	223.08	15	14.87	Fit Statistics	
Lack of Fit	223.08	10	22.31	R ² =0.99	Adeq Prec=34.10
Pure Error	0.00	5	0.00	Adj R ² =0.98	Std. Dev.=3.86
Cor Total	25072.66	29	-	Pred R ² =0.95	C.V.%=9.43

در رابطه ۳، متغیرهای pH، زمان واکنش (t)، غلظت اولیه رنگزا (C) و مقدار کاتالیست (m) بر حسب واحدهای واقعی خود وارد مدل شده‌اند. ضریب مثبت مربوط به زمان واکنش نشان‌دهنده تأثیر مستقیم و افزایشی افزایش زمان تابش بر بازده رنگ‌زدایی (PDE) است که به افزایش فرصت تولید گونه‌های فعال و تکمیل فرایندهای اکسایش نسبت داده می‌شود. در مقابل، ضریب منفی pH بیانگر آن است که افزایش قلیائیت محیط واکنش موجب کاهش فعالیت کاتالیزوری نوری می‌شود که می‌تواند ناشی از تغییر بار سطحی کاتالیزور و کاهش برهم‌کنش الکتروستاتیکی بین سطح کاتالیزور و مولکول‌های رنگزا باشد. ضریب مثبت غلظت اولیه رنگزا (C) نشان می‌دهد که در محدوده بررسی‌شده، افزایش غلظت منجر به افزایش بازده ظاهری رنگ‌زدایی می‌شود، در حالی که مقدار بالای ضریب خطی مربوط به مقدار کاتالیزور (m) بیانگر نقش مهم این متغیر در فراهم‌سازی مکان‌های فعال بیشتر برای واکنش‌های کاتالیزوری نوری است. با این حال، وجود ضریب منفی بزرگ برای جمله درجه دوم

علاوه بر این، مقدار بالای (۳۴/۱۰) Adeq Precision که به‌مراتب بیشتر از حد مطلوب ۴ است، کفایت سیگنال مدل و قابلیت استفاده از آن برای پیمایش فضای طراحی و تعیین شرایط بهینه را تأیید می‌کند. در مجموع، این نتایج نشان می‌دهند که مدل درجه دوم انتخاب‌شده برای تحلیل داده‌های این پژوهش کاملاً مناسب بوده و می‌تواند به‌طور قابل اعتمادی برای پیش‌بینی بازده فرایند و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی مورد استفاده قرار گیرد. اختلافات جزئی احتمالی میان مقادیر پیش‌بینی‌شده و نتایج تجربی را می‌توان به خطاهای اجتناب‌ناپذیر آزمایشگاهی، ناهمگنی سطح کاتالیزور و پیچیدگی ذاتی فرایندهای کاتالیزوری نوری نسبت داد.

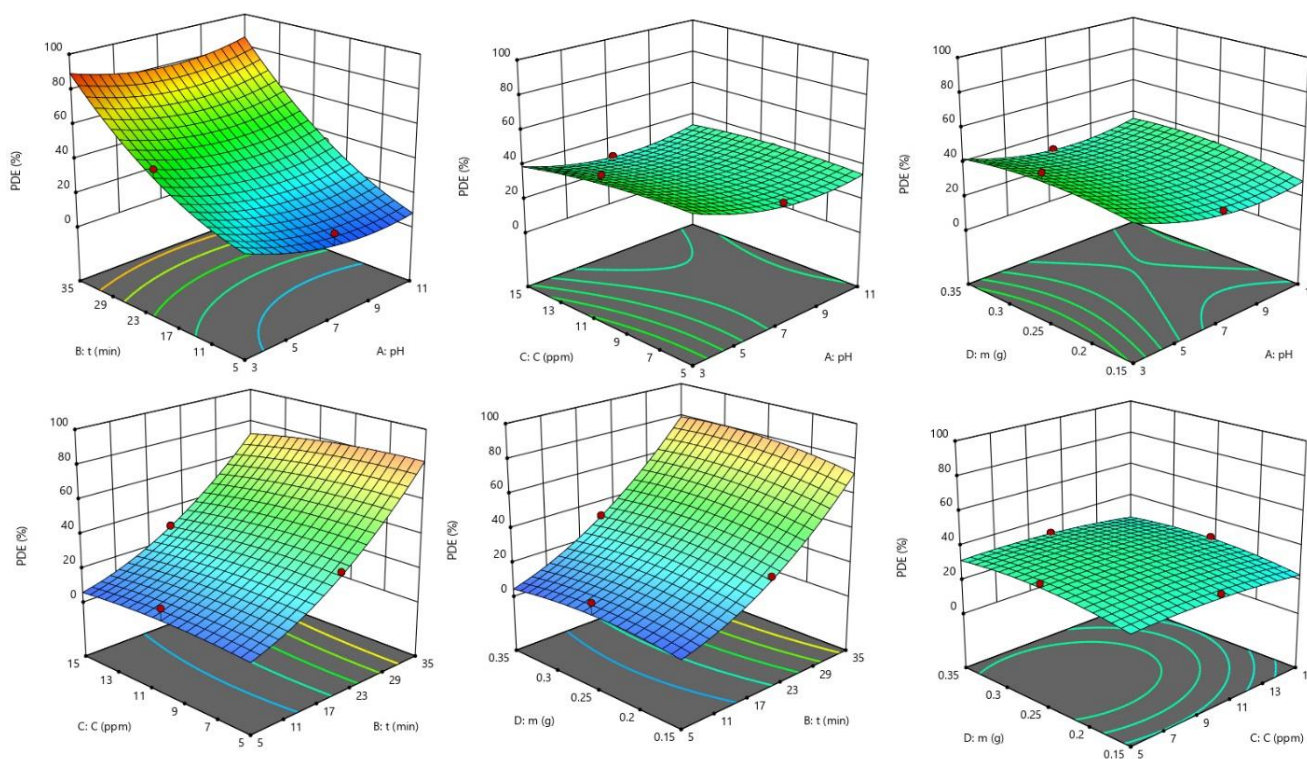
معادله نهایی مدل برازش شده در قالب ضرایب واقعی^۱ به صورت رابطه ۳ بیان می‌شود:

$$\text{PDE} = 28.23 - 11.44(\text{pH}) + 0.06(t) + 1.35C + 157.29m + 0.06(\text{pH} \times t) + 0.10(\text{pH} \times C) + 4.59(\text{pH} \times m) - 0.03(t \times C) + 1.38(t \times m) - 0.28(C \times m) + 0.49(\text{pH}^2) + 0.05(t^2) - 0.10C^2 - 396.61m^2 \quad (3)$$

به منظور تبیین بهتر اثرات فردی و متقابل متغیرها بر بازده رنگزدایی، نمودارهای سه بعدی سطح پاسخ و منحنی‌های هم‌پاسخ ترسیم شدند که به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ ارائه شده‌اند و روند تغییرات پاسخ سیستم در فضای طراحی را به وضوح نشان می‌دهند. بررسی نمودارهای سطح پاسخ نشان می‌دهد که با افزایش زمان تابش، بازده رنگزدایی به طور محسوسی افزایش یافته و این روند تا حدود ۳۵-۳۰ دقیقه ادامه دارد. پس از این بازه زمانی، تغییرات بازده چندان قابل توجه نیست که می‌تواند به اشباع مکان‌های فعال سطح کاتالیزور یا برقراری تعادل میان تولید و بازترکیب حامل‌های بار نسبت داده شود.

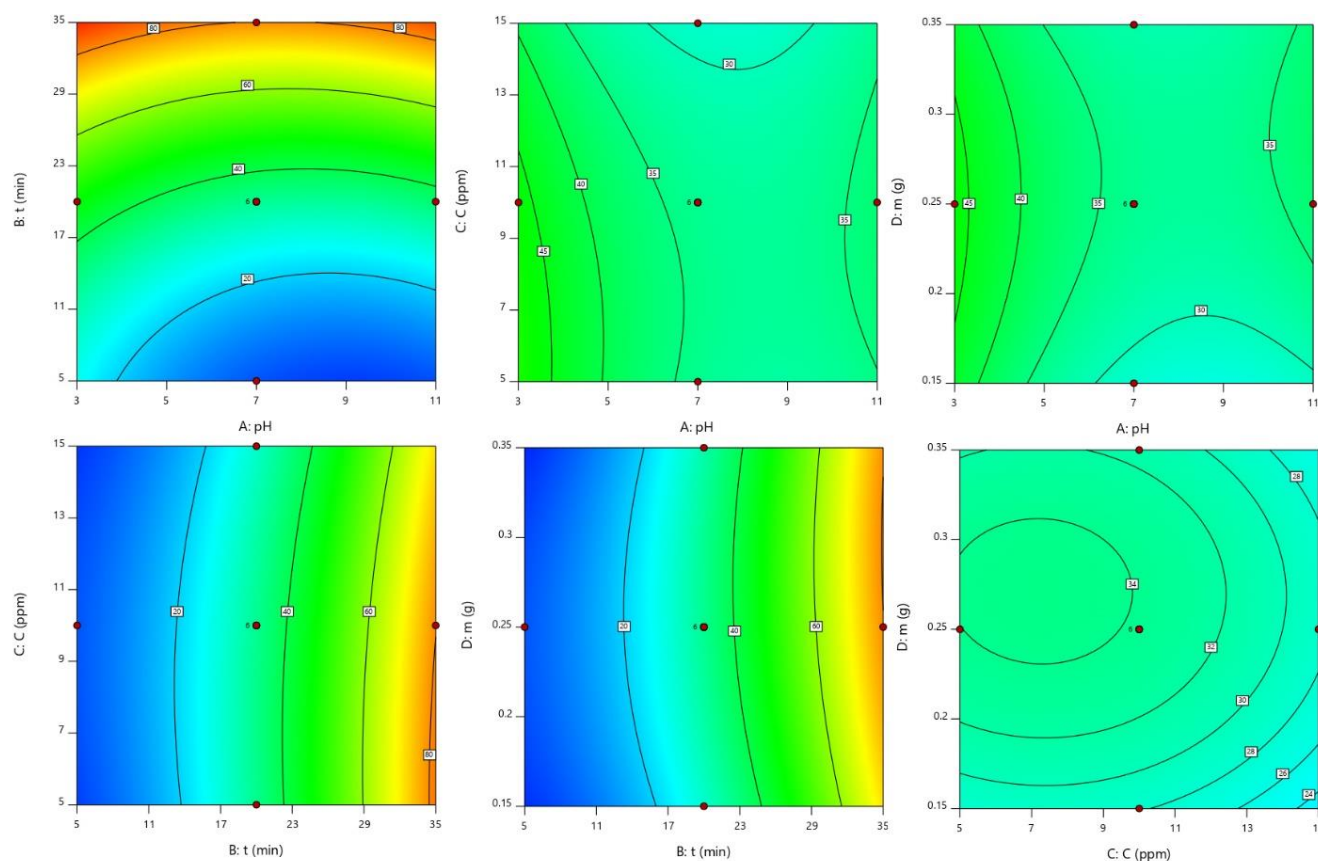
1. Actual factors

m^2 نشان می‌دهد که افزایش بیش از حد مقدار کاتالیزور منجر به افت بازده می‌شود که می‌تواند به دلیل افزایش کدورت محلول، پراکندگی نور و پدیده‌های سایه‌اندازی رخ دهد. وجود جملات برهم‌کنشی در مدل، از جمله $\text{pH} \times \text{m}$, $\text{pH} \times \text{C}$, $\text{pH} \times \text{t}$ و $\text{t} \times \text{m}$ ، نشان‌دهنده تأثیر متقابل عوامل عملیاتی بر بازده رنگزدایی است و تأیید می‌کند که اثر هر عامل به طور مستقل قابل بررسی نیست، بلکه به سطح سایر عوامل وابسته است. به ویژه ضرایب مثبت مربوط به برهم‌کنش‌های $\text{pH} \times \text{m}$ و $\text{t} \times \text{m}$ بیانگر آن است که اثر مقدار کاتالیست در pH ‌های پایین‌تر و زمان‌های تابش طولانی‌تر تشدید می‌شود. علاوه بر این، وجود ضرایب درجه دوم مثبت برای pH^2 و t^2 نشان‌دهنده رفتار غیرخطی سیستم و تمایل فرایند به دستیابی به یک نقطه بهینه در بازه میانی این عوامل است، در حالی که ضریب منفی C^2 بیانگر محدودیت اثر افزایش غلظت رنگزا در مقادیر بالاتر می‌باشد. در مجموع، این نتایج نشان می‌دهند که سیستم کاتالیزوری نوری مورد بررسی دارای رفتار غیرخطی و وابسته به برهم‌کنش عوامل است.



شکل ۳: نمودار سطح سه بعدی نشان‌دهنده تأثیر برهم‌کنش‌های دوتایی عوامل مؤثر بر PDE.

Figure 3: Three-dimensional surface plots illustrating the effects of binary interactions of the operating factors on PDE.



شکل ۴: نمودار خطوط هم‌پاسخ نشان‌دهنده اثر برهم‌کنش‌های دوتایی عوامل مختلف بر PDE.

Figure 4: Contour plot showing the effects of binary interactions of the various factors on PDE.

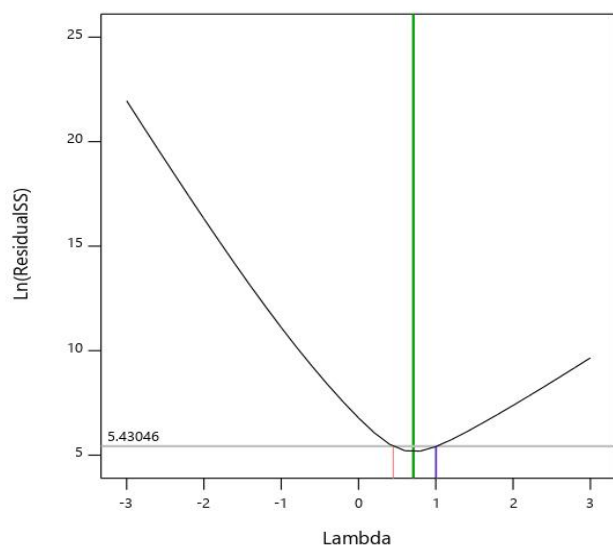
نمودار احتمال نرمال باقی‌مانده‌ها^۱ به‌منظور ارزیابی نرمال بودن خطاها و بررسی صحت مفروضه‌های آماری مدل مورد استفاده قرار گرفت. در این نمودار، باقیمانده‌های استاندارد شده در برابر توزیع نرمال نظری ترسیم می‌شوند. همان‌گونه که در تحلیل نمودار احتمال نرمال باقی‌مانده‌ها (شکل ۵) مشاهده می‌شود، نقاط داده‌ها به‌خوبی در امتداد خط مستقیم قرار گرفته‌اند که بیانگر تبعیت خطاهای مدل از توزیع نرمال است. علاوه بر این، عدم مشاهده الگوی منظم یا روند خاص در پراکندگی باقیمانده‌ها نشان‌دهنده تصادفی بودن خطاها و یکنواختی واریانس آن‌هاست. این نتایج حاکی از برازش مناسب مدل به داده‌های تجربی بوده و نشان می‌دهد که هیچ نقطه پرت یا انحراف غیرعادی در داده‌ها وجود ندارد. در مجموع، این تحلیل تأیید می‌کند که مدل درجه دوم^۲ انتخاب شده از کفایت آماری برخوردار است و مفروضه‌های تحلیل واریانس (ANOVA) به‌درستی برقرار هستند.

همچنین نتایج مدل‌سازی سطح پاسخ بیانگر آن است که بیشینه بازده رنگ‌زدایی متیلن بلو در محدوده pH خنثی تا قلیایی ملایم و در زمان‌های تابش حدود ۳۰–۳۵ دقیقه حاصل می‌شود. در مقابل، در شرایط بسیار اسیدی یا قلیایی، بازده فرایند کاهش می‌یابد که این امر به کاهش پایداری گونه‌های فعال واکنشی یا افزایش سرعت بازترکیب الکترون-حفره نسبت داده می‌شود. این رفتار را می‌توان با در نظر گرفتن بار سطحی کاتالیزور و وضعیت یونی شدن مولکول‌های رنگزا تبیین کرد؛ به‌طوری‌که در pH نزدیک به نقطه صفر بار کاتالیز (pH_{pzc}=۶/۸)، سطح کاتالیزور نوری تقریباً بدون بار خالص بوده و جذب رنگزا عمدتاً از طریق برهم‌کنش‌های غیراستاتیکی نظیر پیوندهای هیدروژنی، نیروهای واندروالس و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ انجام می‌گیرد. علاوه بر این، در این شرایط تعادل مناسبی برای تشکیل و پایداری گونه‌های رادیکالی فعال فراهم می‌شود که منجر به بهبود کارایی کاتالیزوری نوری و نه جاذبه الکترواستاتیکی مستقیم می‌گردد.

1. Normal plot of residuals
2. Quadratic

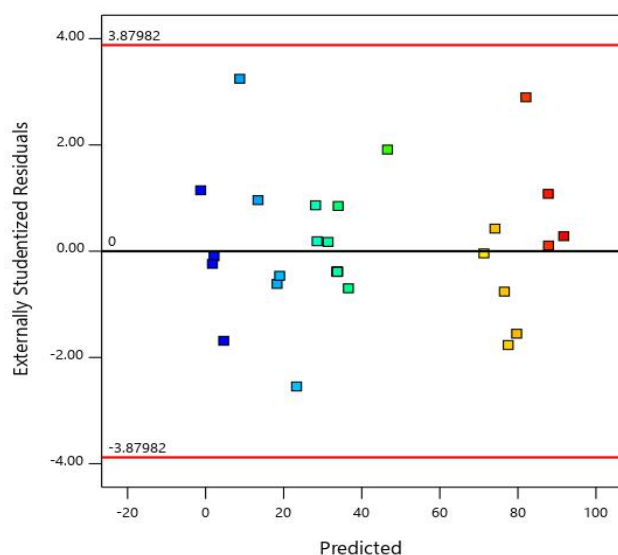
نمودار باقی‌مانده‌ها (شکل ۷) یکی از ابزارهای کلیدی در تحلیل آماری مدل‌های RSM و دیگر مدل‌های رگرسیونی است که به بررسی ثبات واریانس و درستی مدل پیش‌بینی کمک می‌کند. در این نمودار، محور افقی مقادیر پیش‌بینی شده و محور عمودی باقی‌مانده‌ها را نمایش می‌دهد. باقی‌مانده‌ها به عنوان اختلاف بین مقادیر واقعی پاسخ و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل تعریف می‌شوند (رابطه ۴).

$$\text{Residual} = \text{Actual Value} - \text{Predicted Value} \quad (4)$$



شکل ۶: نمودار Box-Cox برای تبدیل توانی.

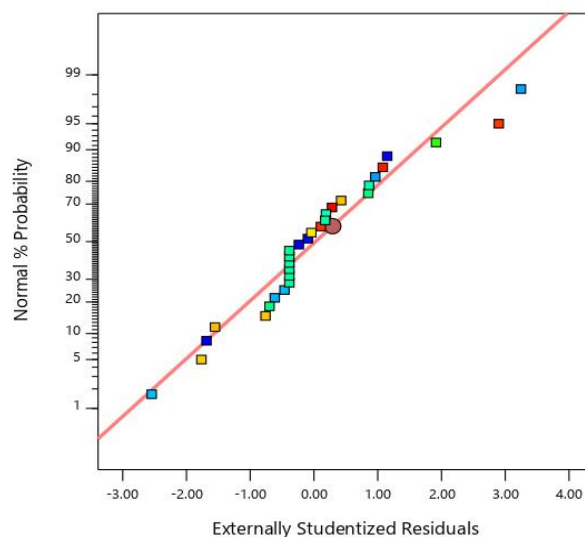
Figure 6: Box-Cox plot for power transforms.



شکل ۷: نمودار باقی‌مانده‌ها نسبت به مقادیر پیش‌بینی شده برای بازده رنگ‌زدایی.

Figure 7: Residuals vs. Predicted plot for PDE.

2. Homoscedasticity
3. Predicted values
4. Residuals



شکل ۵: نمودار احتمال باقی‌مانده‌ها.

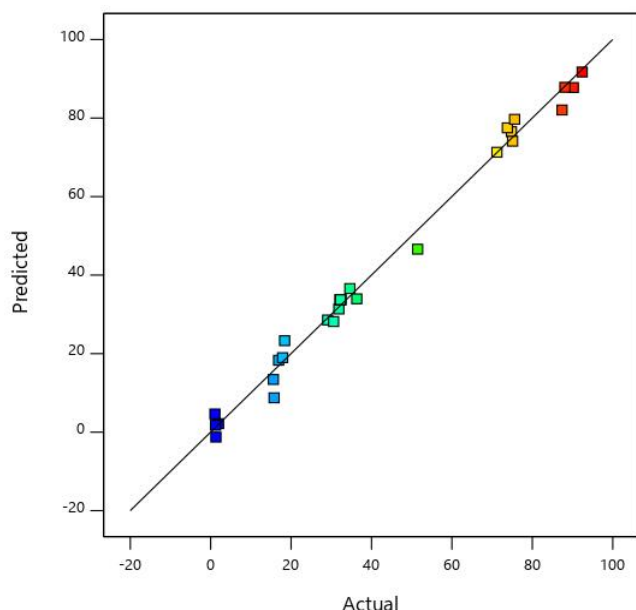
Figure 5: Normal probability plot.

نمودار Box-Cox یکی از ابزارهای آماری مهم برای بررسی لزوم به‌کارگیری تبدیل توان^۱ بر روی داده‌هاست و با ارائه محدوده اطمینان برای عامل لامبدا (λ)، به ارزیابی همگنی واریانس و نرمال بودن باقی‌مانده‌های مدل کمک می‌کند. در مدل حاضر که برای پیش‌بینی بازده رنگ‌زدایی (PDE) توسعه داده شده است، مقدار λ فعلی برابر با ۱ در نظر گرفته شده که بیانگر استفاده از داده‌ها در مقیاس واقعی و بدون اعمال هیچ‌گونه تبدیلی است. نتایج تحلیل Box-Cox نشان می‌دهد که مقدار بهینه λ برابر با ۰/۷۱ بوده و بازه اطمینان آن در محدوده ۰/۴۵ تا ۱/۰۱ قرار دارد (شکل ۶). قرار گرفتن مقدار $\lambda = 1$ در داخل این بازه اطمینان نشان می‌دهد که اعمال تبدیل توان بر روی داده‌ها ضروری نیست و داده‌ها در حالت اولیه نیز به خوبی با مفروضات مدل RSM انطباق دارند.

با این حال، مقدار بهینه λ نزدیک به ۰/۷ بیانگر آن است که اعمال یک تبدیل ملایم (بین ریشه دوم و بدون تبدیل) می‌تواند به بهبود جزئی همگنی واریانس و دقت پیش‌بینی مدل منجر شود. با توجه به هم‌پوشانی بازه اطمینان با $\lambda = 1$ و ناچیز بودن اختلاف عملکرد مدل در حالت تبدیل‌یافته و بدون تبدیل، استفاده از داده‌ها در مقیاس اصلی ترجیح داده شد. این انتخاب علاوه بر حفظ سادگی مدل، امکان مقایسه مستقیم نتایج با مطالعات پیشین را نیز فراهم می‌سازد. در مجموع، نتایج نمودار Box-Cox تأیید می‌کند که مدل درجه دوم RSM توسعه‌یافته از اعتبار آماری کافی برخوردار بوده و برای پیش‌بینی PDE قابل اعتماد است، بدون آنکه نیاز قطعی به اعمال تبدیل توان بر داده‌ها وجود داشته باشد.

1. Power transform

مجموعه‌ای از ترکیب‌های بهینه محتمل را ارائه داد که هر یک دارای مقدار PDE و میزان مطلوبیت متفاوت بودند. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده از تابع مطلوبیت، شرایط بهینه نهایی در $\text{pH}=3/03$ ، زمان واکنش برابر با $34/9997$ دقیقه، غلظت اولیه رنگزا $6/98$ ppm و جرم کاتالیست $0/299$ g تعیین شد. در این شرایط، بیشینه بازده رنگ‌زدایی برابر با $92/401$ درصد پیش‌بینی گردید و مقدار مطلوبیت به عدد یک ($D = 1$) رسید که نشان‌دهنده انطباق کامل اهداف بهینه‌سازی با شرایط پیشنهادی مدل است. دستیابی به مقدار مطلوبیت واحد بیانگر آن است که مدل توسعه‌یافته قادر است حداکثر عملکرد سیستم را تحت ترکیب بهینه عوامل عملیاتی پیش‌بینی کند. نتایج همچنین نشان می‌دهند که افزایش زمان واکنش تا حدود 35 دقیقه تأثیر به‌سزایی در افزایش PDE دارد و بیشتر شرایط بهینه پیشنهادی در محدوده زمانی نزدیک به این مقدار قرار می‌گیرند. از سوی دیگر، pH اسیدی در محدوده حدود 3 بیشترین بازده رنگ‌زدایی را فراهم می‌کند که این موضوع با نتایج آزمایش‌های تک‌عاملی و داده‌های تجربی اولیه نیز هم‌خوانی کامل دارد. این رفتار بیانگر آن است که فعالیت سطحی کاتالیزور در محیط اسیدی برای تخریب کاتالیزوری نوری رنگزا بهینه بوده و تشکیل و پایداری گونه‌های فعال اکسیدکننده در این شرایط تسهیل می‌شود.



شکل ۸: نمودار مقادیر پیش‌بینی‌شده در مقابل مقادیر واقعی بازده رنگ‌زدایی.

Figure 8: Predicted vs. Actual plot of dye removal efficiency (PDE).

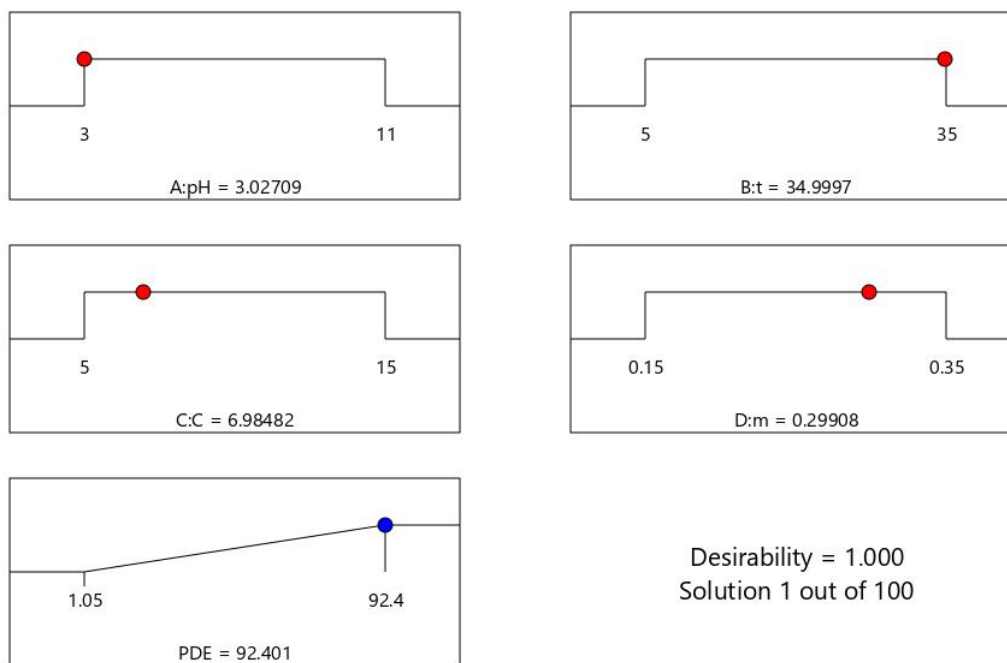
1. Systematic error
2. Desirability function

تحلیل نمودار برای داده‌های PDE نشان می‌دهد که باقی‌مانده‌ها به صورت تصادفی و بدون الگوی واضح در اطراف خط صفر توزیع شده‌اند. این الگوی پراکنده و تصادفی نشانه خوبی است که مدل درجه دوم RSM برای این مجموعه داده‌ها مناسب است و هیچ خطای نظام‌مند یا انحراف ساختاری در مدل وجود ندارد. به عبارت دیگر، مدل توانسته است رابطه بین متغیرهای ورودی (pH و زمان تحت جریان) و پاسخ (PDE) را به درستی پیش‌بینی کند. همچنین، پراکندگی باقی‌مانده‌ها در طول محدوده مقادیر پیش‌بینی شده تقریباً یکنواخت است، که همگنی واریانس را نشان می‌دهد. این ویژگی اهمیت زیادی دارد، زیرا اگر واریانس باقی‌مانده‌ها به صورت غیریکنواخت تغییر می‌کرد، مدل نیاز به اصلاح یا اعمال تبدیل داده‌ها داشت تا پیش‌بینی‌ها دقیق باشند.

شکل ۸ نمودار مقادیر پیش‌بینی‌شده توسط مدل RSM را در مقابل مقادیر واقعی به‌دست‌آمده از آزمایش‌ها نشان می‌دهد. این نمودار یکی از ابزارهای کلیدی برای ارزیابی دقت، صحت و قابلیت پیش‌بینی مدل آماری است و میزان انطباق نتایج مدل با داده‌های تجربی را به‌صورت دیداری نمایش می‌دهد. در این نمودار، مقادیر واقعی PDE در محور افقی و مقادیر پیش‌بینی‌شده در محور عمودی ترسیم شده‌اند. در صورت کارایی مناسب مدل، انتظار می‌رود نقاط داده در مجاورت خط 45° درجه قرار گیرند که بیانگر توافق مطلوب بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی‌شده است. همان‌گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، اغلب نقاط داده در نزدیکی خط 45° درجه متمرکز شده‌اند که این امر نشان‌دهنده توان بالای مدل درجه دوم RSM در پیش‌بینی بازده رنگ‌زدایی (PDE) با تغییرات شرایط عملیاتی است. پراکندگی محدود نقاط اطراف این خط بیانگر کوچک بودن باقیمانده‌ها و نبود نوسانات غیرقابل پیش‌بینی یا رفتارهای غیرعادی در سیستم می‌باشد.

علاوه بر این، تطابق مناسب بین مقادیر ضریب تعیین پیش‌بینی‌شده ($\text{Predicted } R^2 = 0/95$) و ضریب تعیین اصلاح‌شده ($\text{Adjusted } R^2 = 0/98$) حاکی از آن است که مدل نه تنها برازش مناسبی با داده‌های تجربی دارد، بلکه از توان پیش‌بینی قابل قبولی برای شرایط آزمایشی جدید نیز برخوردار است. این ویژگی، اعتبار مدل را برای تحلیل و بهینه‌سازی فرایند رنگ‌زدایی کاتالیزوری نوری افزایش می‌دهد.

در ادامه، به‌منظور تعیین شرایط بهینه برای بهینه‌سازی بازده رنگ‌زدایی رنگزای مورد نظر (PDE) با استفاده از کاتالیزور سنتز شده، از روش سطح پاسخ (RSM) همراه با تابع مطلوبیت استفاده شد. در این تحلیل، چهار متغیر عملیاتی شامل pH محلول، زمان واکنش (t)، غلظت اولیه رنگزا (C) و جرم کاتالیست (m) به‌طور هم‌زمان به‌عنوان عوامل مؤثر در نظر گرفته شدند. نتایج حاصل از تحلیل RSM



شکل ۹: نتایج حاصل از راه حل‌های بهینه‌سازی.

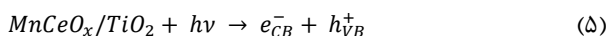
Figure 9: Results obtained from optimization solutions.

نوری و توانایی حفظ عملکرد مؤثر آن حتی پس از چند بار استفاده است. همچنین مشاهده شد که در هر چرخه، بازده رنگ‌زدایی با افزایش زمان واکنش افزایش می‌یابد، که بیانگر تولید مداوم گونه‌های فعال اکسیژن و تخریب مولکول‌های MB است. در این مطالعه، هر چرخه به معنای یک بار استفاده از کاتالیزور نوری برای یک واکنش کامل رنگ‌زدایی است. پس از پایان هر چرخه، کاتالیزور شسته شده و برای چرخه بعدی آماده شد. بررسی بازده در چند چرخه متوالی، پایداری و قابلیت بازیابی کاتالیزور نوری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ را تأیید می‌کند و نشان می‌دهد که این کاتالیزور نوری گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای طولانی‌مدت در فرایندهای تصفیه پساب‌های رنگی است.

۳-۸- سازوکار پیشنهادی برای رنگ‌زدایی نوری MB با استفاده

از کاتالیزور نوری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$

با تابش نور مرئی یا فرابنفش به سطح کاتالیزور نوری (۲۳)، الکترون‌های موجود در نوار ظرفیت (VB) اکسید تیتانیوم (TiO_2) به نوار رسانش (CB) منتقل می‌شوند و در نتیجه، جفت‌های الکترون-حفره (e^-/h^+) ایجاد می‌گردند (شکل ۱۰) (۲۳-۲۵):



1. Valence band
2. Conduction band

در مقابل، در شرایطی که pH به نواحی نزدیک به خنثی یا قلیایی (تقریباً ۶ تا ۱۱) میل می‌کند، حتی با افزایش زمان واکنش، مقدار PDE کاهش نسبی نشان داده و میزان مطلوبیت نیز کمتر از مقدار بهینه باقی می‌ماند. این موضوع اهمیت کنترل دقیق pH را به‌عنوان یکی از عوامل کلیدی در فرایند کاتالیزوری نوری به‌وضوح برجسته می‌سازد. به‌طور کلی، منحنی‌های مطلوبیت و نتایج تحلیل RSM تأیید می‌کنند که برهم‌کنش هم‌زمان pH، زمان واکنش، غلظت رنگزا و جرم کاتالیست نقش اساسی در بهینه‌سازی فرایند رنگ‌زدایی ایفا می‌کند و استفاده از مدل پیش‌بینی RSM امکان تعیین شرایط عملیاتی بهینه با دقت و اطمینان بالا را فراهم می‌آورد. این شرایط بهینه می‌تواند به‌عنوان مبنایی معتبر برای بهینه‌سازی‌های آتی و مقایسه عملکرد کاتالیزور در حذف سایر رنگزاهای مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۷- آزمون پایداری کاتالیست

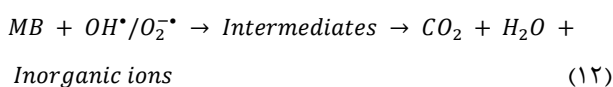
برای بررسی پایداری کاتالیزور نوری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ ، آزمایش‌های رنگ‌زدایی MB (رنگزای شاخص) در شرایط بهینه شامل $\text{pH} = 3$ ، غلظت برابر با ۱۰ ppm و وزن کاتالیست ۰/۲۵ گرم در پنج چرخه متوالی انجام شد. نتایج نشان داد که بازده رنگ‌زدایی MB با افزایش تعداد چرخه‌ها کمی کاهش می‌یابد؛ به طوری که در زمان ۳۵ دقیقه بازده از ۸۵/۸ درصد در چرخه اول به ۷۵/۸۴ درصد در چرخه پنجم کاهش یافت. این کاهش جزئی نشان‌دهنده پایداری خوب کاتالیزور

این فرایند باعث می‌شود سطح کاتالیزور غنی از رادیکال‌های سوپراکسید شود که نقش مهمی در اکسایش رنگزا دارند. علاوه بر نقش انتقال الکترون، گونه‌های $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ با ایجاد حالت‌های تله الکترونی در ساختار TiO_2 عمل می‌کنند که جدایش حامل‌های بار را تسهیل کرده و بازترکیب الکترون-حفره را کاهش می‌دهد. این فرایند باعث افزایش طول عمر حامل‌های بار و در نتیجه تولید بیشتر گونه‌های اکسیژن فعال (ROS) مثل OH^- و O_2^- می‌گردد، که نقش مهمی در تخریب ساختار رنگ‌ساز و کاهش رنگزایی مولکول‌های رنگزا دارند. چنین بهبودهایی در بررسی‌های قبلی درباره دوپ کردن Ce در TiO_2 مشاهده شده و با کاهش بازترکیب و افزایش انتقال بار نسبت داده شده است (۲۹).

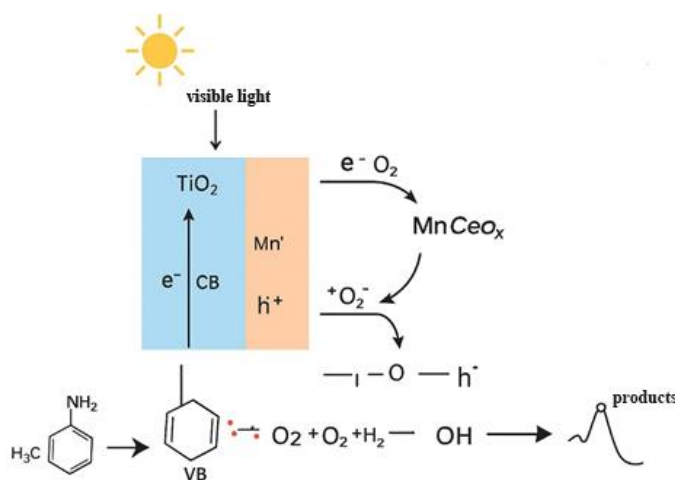
مرحله سوم واکنش‌های اکسایش ناشی از حفره‌ها است. در سوی دیگر، حفره‌های نوری (h^+) در نوار ظرفیت TiO_2 دارای خاصیت اکسیدکنندگی بالایی هستند و می‌توانند با مولکول‌های آب یا یون‌های هیدروکسیل واکنش دهند تا رادیکال‌های هیدروکسیل ($\text{OH}^\bullet$) بسیار واکنش‌پذیر تولید شود (رابطه ۱۰ و ۱۱).



این رادیکال‌های $\text{OH}^\bullet$ از قوی‌ترین اکسیدکننده‌های شناخته‌شده هستند و می‌توانند به سرعت پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ ، $\text{C}-\text{N}$ و حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار MB را تخریب کنند (۳۰، ۳۱). واکنش رادیکال‌ها با مولکول رنگزا در مرحله بعدی صورت می‌گیرد. رادیکال‌های سوپراکسید (O_2^-) و هیدروکسیل ($\text{OH}^\bullet$) به مولکول MB حمله کرده و می‌تواند آن را به ترکیبات حدواسط ناپایدار و در نهایت به محصولات معدنی ساده‌تر مانند CO_2 ، H_2O و یون‌های غیرآلی تبدیل می‌کنند (رابطه ۱۲).



به‌طور کلی، حضور گونه‌های Ce و Mn با ایجاد تله‌های الکترونی، افزایش هدایت الکترونی، و بهبود جدایش بارهای نوری، موجب افزایش چشم‌گیر فعالیت کاتالیزوری نوری در رنگ‌زدایی MB می‌شود. لازم به ذکر است که سازوکار ارائه‌شده در این پژوهش به‌عنوان یک مسیر پیشنهادی برای تخریب ساختار مولکولی رنگزاهای مطرح می‌شود و اثبات معدنی‌شدن کامل به CO_2 و H_2O مستلزم انجام آزمون‌های تکمیلی نظیر COD یا TOC است که خارج از محدوده این مطالعه بوده است.



شکل ۱۰: سازوکار پیشنهادی برای رنگ‌زدایی نوری MB با تأثیر کاتالیست $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$.

Figure 10: Proposed mechanism for the photocatalytic decolorization of MB under $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst.

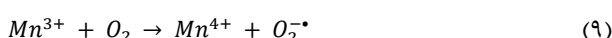
در این حالت، الکترون‌ها در نوار رسانش و حفره‌ها در نوار ظرفیت باقی می‌مانند. اگر این بارهای نوری به سرعت بازترکیب شوند، کارایی سیستم کاهش می‌یابد. لذا حضور اتم‌های Mn و Ce در ساختار MnCeO_x نقش کلیدی در مهار بازترکیب و افزایش طول عمر بارهای نوری دارد. در مرحله دوم انتقال و به‌دام‌اندازی الکترون‌ها اتفاق می‌افتد. عنصر Ce دارای دو حالت اکسایش پایدار $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ است. این خاصیت امکان به‌دام‌اندازی و آزادسازی الکترون را فراهم می‌کند. الکترون‌های تحریک‌شده از نوار رسانش TiO_2 به مراکز Ce^{4+} منتقل می‌شوند (رابطه ۶).



سپس Ce^{3+} می‌تواند در حضور اکسیژن محلول دوباره به Ce^{4+} اکسید شود و رادیکال سوپراکسید (O_2^-) تولید کند (رابطه ۷).



به این ترتیب، گونه‌های $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ نقش چرخه‌ای در تسهیل انتقال الکترون و تولید رادیکال‌های فعال دارند. عنصر Mn نیز با تغییر بین حالت‌های اکسایش $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ به انتقال الکترون کمک کرده (رابطه ۸ و ۹) و بازترکیب بارها را کاهش می‌دهد (۲۶-۲۸).



منحنی $\ln(C_0/C)$ در برابر زمان شکل خطی دارد و روند حذف براساس مدل شبه‌مرتبه اول قابل توصیف است (که در بسیاری از ترکیبات TiO_2 و نانوساختارهای مرتبط مشاهده شده‌اند) (۳۲).

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانو کاتالیزور نوری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ با موفقیت سنتز شد و کارایی آن در فرایند رنگ‌زدایی نوری چهار رنگ‌زای آلی شامل متیلن بلو (MB)، متیل رد (MR)، رودامین بی (RhB) و ملاشیت گرین (MG) در تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که این کاتالیزور نوری توانایی بالایی در تجزیه رنگ‌های آلی دارد و بیشترین بازده رنگ‌زدایی مربوط به MB بود. با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) و تحلیل مدل درجه دوم، اثر متغیرهای اصلی pH، زمان تابش، غلظت رنگزا و مقدار کاتالیزور بر بازده رنگ‌زدایی به‌صورت کمی و سازمان‌یافته بررسی و بهینه‌سازی شد. تحلیل آماری نشان داد که زمان تابش و pH مهم‌ترین عوامل مؤثر بر بازده رنگ‌زدایی هستند و اثرات متقابل میان عوامل نیز نقش قابل توجهی در فرایند دارند. شرایط بهینه برای بیشینه بازده رنگ‌زدایی MB شامل pH برابر ۳، زمان تابش ۳۵ دقیقه، غلظت رنگ‌زای ۷ ppm و وزن کاتالیست ۰/۳ g تعیین شد که در این شرایط $\text{PDE} = 92/4\%$ و مقدار مطلوبیت به ۱ رسید. آزمون‌های پایداری نشان داد که $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ توانست عملکرد خود را در پنج چرخه متوالی تقریباً حفظ کند و کاهش جزئی بازده پس از پنج چرخه، نشان‌دهنده پایداری مناسب و قابلیت بازیابی کاتالیزور نوری است. سازوکار پیشنهادی فرایند نشان داد که در تابش نور مرئی، الکترون‌ها از نوار ظرفیت TiO_2 به نوار رسانش منتقل می‌شوند و حضور گونه‌های Mn و Ce با ایجاد تله‌های الکترونی و افزایش جدایش جفت الکترون-حفره، تولید گونه‌های فعال اکسیژن ($\text{OH}^\bullet$ و $\text{O}_2^{\bullet-}$) را تقویت می‌کند که عامل اصلی اکسایش و تخریب ساختار رنگ‌ساز MB و سایر رنگ‌ها هستند. تحلیل سینتیکی نشان داد که تخریب MB در شرایط بهینه مطابق مدل شبه‌مرتبه اول با ثابت سرعت $k \approx 0/0471 \text{ min}^{-1}$ و نیمه‌عمر واکنش $\approx 14/7$ دقیقه انجام می‌شود، که نشان‌دهنده سرعت مناسب فرایند کاتالیزوری نوری است. در مجموع، نانو کاتالیزور نوری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ ویژگی‌های مطلوبی از جمله فعالیت نوری بالا در محدوده نور مرئی، پایداری و قابلیت استفاده مجدد و توانایی تولید گونه‌های فعال ROS با کارایی بالا را داراست و به‌عنوان یک گزینه کارآمد و اقتصادی برای تصفیه پساب‌های رنگی در مقیاس آزمایشگاهی مطرح می‌شود. با این حال، برای ارزیابی نهایی کاربرد صنعتی، انجام مطالعات تکمیلی شامل آزمون با پساب‌های واقعی، بررسی سمیت محصولات حدواسط و ارزیابی در مقیاس پایلوت ضروری است.

۹-۳- تحلیل سینتیکی شبه‌مرتبه اول

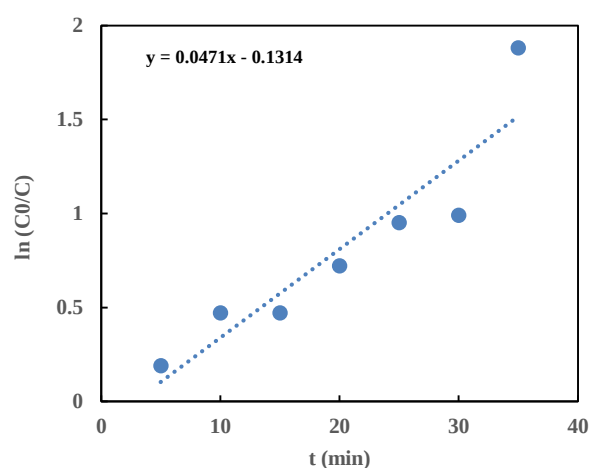
برای تحلیل سینتیکی کاتالیزوری نوری کاهش غلظت MB در شرایط بهینه ($\text{pH} = 3$)، غلظت اولیه ۱۰ ppm، مقدار کاتالیزور نوری ۰/۲۵ گرم) از مدل شبه‌مرتبه اول استفاده شد. با رسم نمودار $\ln(C_0/C)$ برحسب زمان واکنش، شیب خط منحنی برابر با $0/0471 \text{ min}^{-1}$ به‌دست آمد (شکل ۱۱) که مطابق رابطه ۱۳، نمایانگر ثابت سرعت واکنش (k) است:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (13)$$

بنابراین، مقدار ثابت سرعت واکنش کاتالیزوری نوری MB با کاتالیزور نوری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ برابر با $0/0471 \text{ min}^{-1}$ تعیین شد. با استفاده از رابطه نیمه‌عمر واکنش (رابطه ۱۴) تقریباً ۱۴/۷ دقیقه محاسبه گردید، که نشان‌دهنده سرعت مناسب فرایند کاهش غلظت MB در حضور سیستم سنتز شده است.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{kt} \quad (14)$$

مشابه تحلیل انجام‌شده، مطالعات دیگر نیز نشان داده‌اند که روند کاتالیزوری نوری تخریب MB با نور و حضور کاتالیزورهای نیمه‌رسانا می‌تواند با مدل شبه‌مرتبه اول توصیف شود. به‌طور مشخص، مطالعه‌ای بر روی کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-bentonite}$ مقدار ثابت سرعت $0/0324 \text{ min}^{-1}$ گزارش کرده که در محدوده‌ای نزدیک به مقدار به‌دست‌آمده در این تحقیق است و نشان‌دهنده شباهت سینتیکی سیستم‌های مختلف مبتنی بر TiO_2 است (۳۲). همچنین پژوهش‌های دیگر در زمینه کاتالیزور نوری MB گزارش داده‌اند که



شکل ۱۱: نمودار $\ln(C_0/C)$ بر حسب زمان برای رنگ‌زدایی کاتالیزوری نوری متیلن بلو و برازش مدل شبه‌مرتبه اول.

Figure 11: Plot of $\ln(C_0/C)$ versus time for photocatalytic decolorization of methylene blue fitted to the pseudo-first-order kinetic model.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه کوثر تشکر به عمل می‌آید.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

۵- مراجع

- Parsafard N, Abedi R, Moodi H. Ternary tin-doped titanium dioxide/calcium oxide ($\text{Sn-TiO}_2/\text{CaO}$) composite as a photocatalyst for efficient removal of toxic dyes. *RSC Adv.* 2024;14(28),19984-19995. <https://doi.org/10.1039/D4RA03641G>.
- Parsafard N, Shoorgashti Z. The effect of transition metal oxides in the La/TiO_2 structure for the photocatalytic degradation of malachite green under UV and visible light irradiation. *Appl Water Sci.* 2024;14(10):220. <https://doi.org/10.1007/s13201-024-02285-1>.
- Nhu VTT, QuangMinh D, Duy NN, QuocHien N. Photocatalytic degradation of azo dye (methyl red) in water under visible light using Ag-Ni/TiO_2 synthesized by γ -irradiation method. *Int J Environ Agric Biotechnol.* 2017; 2(1):238701. <http://dx.doi.org/10.22161/ijeab/2.1.66>.
- Haleem A, Ullah M, Rehman SU, Shah AF, Farooq M, Saeed T, Li H. In-depth photocatalytic degradation mechanism of the extensively used dyes malachite green, methylene blue, congo red, and rhodamine B via covalent organic framework-based photocatalysts. *Water.* 2024;16: 1588. <https://doi.org/10.3390/w16111588>.
- Reza KM, Kurny ASW, Gulshan F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 : a review. *Appl Water Sci.* 2017;7(4),1569-1578. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>.
- Mascolo G, Comparelli R, Curri ML, Lovecchio G, Lopez A, Agostiano A. Photocatalytic degradation of methyl red by TiO_2 : Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst. *J Hazard Mater.* 2007;142(1-2):130-137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.068>.
- Loo WW, Pang YL, Lim S, Wong KH, Lai CW, Abdullah, AZ. Enhancement of photocatalytic degradation of malachite green using iron doped titanium dioxide loaded on oil palm empty fruit bunch-derived activated carbon. *Chemosphere.* 2021;272:129588. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129588>.
- Parsafard N, Shabani F. Photocatalytic decolorization of methyl orange using $\text{MnCeO}_x\text{-TiO}_2$ composite catalyst: experimental evaluation and statistical analysis. *BMC Chemistry.* 2025;19:296. <https://doi.org/10.1186/s13065-025-01655-3>.
- Ullah I, Tariq M, Muhammad M, Khan J, Rahim A, Abdullah AZ. UV photocatalytic remediation of methyl red in aqueous medium by sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) and hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) radicals in the presence of Fe^{2+} and Co@TiO_2 NPs photocatalysts. *Colloids Surf A.* 2023;679:132614. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132614>.
- Mishra S, Chakinala N, Chakinala AG, Surolia PK. Photocatalytic degradation of methylene blue using monometallic and bimetallic Bi-Fe doped TiO_2 . *Catal Commun.* 2022; 171:106518. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106518>.
- Thota S, Tirukkovalluri SR, Bojja S. Visible light induced photocatalytic degradation of methyl red with codoped titania. *J Catal.* 2014(1),962419. <https://doi.org/10.1155/2014/962419>.
- Lee SY, Kang D, Jeong S, Do HT, Kim JH. Photocatalytic degradation of rhodamine B dye by TiO_2 and gold nanoparticles supported on a floating porous PDMS sponge under ultraviolet and visible light irradiation. *ACS Omega.* 2020;5:4233-4241. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04127>.
- Utami M, Wang S, Fajarwati FI, Salsabilla SN, Dewi TA, Fitri M. Enhanced photodegradation of rhodamine B using visible-light sensitive $\text{N-TiO}_2/\text{rGO}$ composite. *Crystals.* 2023;13(4), 588. <https://doi.org/10.3390/cryst13040588>.
- Mostafa EM, Amdeha E. Enhanced photocatalytic degradation of malachite green dye by highly stable visible-light-responsive Fe-based tri-composite photocatalysts. *Environ Sci Pollut Res.* 2022;29(46), 69861-69874. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20745-6>.
- Salehi G, Bagherzadeh M, Abazari R, Hajilo M, Taherinia D. Visible light-driven photocatalytic degradation of methylene blue dye using a highly efficient $\text{Mg-Al LDH @g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ nanocomposite. *ACS Omega.* 2024; 9(4):4581-4593. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07326>.
- Li Y, Li X, Li J, Yin J. Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO_2 -coated activated carbon and kinetic study. *Water Res.* 2006;40(6): 1119-1126. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.12.042>.
- Zhang F, Zhao L, Chen H, He Y, Tian P, Zeng X. Synthesis of mesoporous Fe/h-CeO_2 hollow micro-spheres with enhanced visible light photocatalytic activity. *Mater Res Express.* 2019;6(9): 095516. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3015>.
- Stojadinović S. Photocatalytic degradation of methyl orange in wastewater using TiO_2 -based coatings prepared by plasma electrolytic oxidation of titanium: A review. *React.* 2025;6(2): 25. <https://doi.org/10.3390/reactions6020025>.
- Gadore V, Singh AK, Mishra SR, Ahmaruzzaman M. RSM approach for process optimization of the photodegradation of congo red by a novel $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{chitosan}$ photocatalyst. *Sci Rep.* 2024;14(1): 1118. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-51618-2>.
- Vaez M, Zarringhalam Moghaddam A, Alijani S. Optimization and modeling of photocatalytic degradation of azo dye using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design with immobilized titania nanoparticles. *Ind Eng Chem Res.* 2012;51(11): 4199-4207. <https://doi.org/10.1021/ie202809w>.
- Talebi R. New method for preparation of $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanocomposites and study of their photocatalytic properties. *J Mater Sci: Mater Electron.* 2017;28(11):8316-8321. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6546-x>.
- Shu Y, Sun H, Quan X, Chen S. Enhancement of catalytic activity over the iron-modified Ce/TiO_2 catalyst for selective

- catalytic reduction of NO_x with ammonia. *J Phys Chem C*. 2012;116(48): 25319–25327. <https://doi.org/10.1021/jp307038q>.
23. Parsafard N. Comprehensive investigation of photocatalytic performance of $\text{La}/\text{TiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ composite in the degradation of five different dyes under optimized pH and time conditions. *J Stud Color World*, 2025;15(2):211-225. <https://doi.org/10.30509/JSCW.2025.167442.1218> [In Persian].
 24. Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep*. 2008;63(12): 515-582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>.
 25. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev*. 1995;95(1):69-96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
 26. Sangeetha M, Kalpana S, Senthilkumar N, Senthil TS. Investigation on visible-light induced photocatalytic activity for pure, Ce: doped TiO_2 and B: Ce co-doped TiO_2 catalysts. *Optik*. 2024;301:171687. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2024.171687>.
 27. Liu S, Yang H, Huang X, Tian P. Synergistic effect of Mn and Ce co-doping on TiO_2 photocatalysts for efficient degradation of organic pollutants. *J Hazard Mater*. 2020; 392:122280. <https://doi.org/10.1002/tcr.202500022>.
 28. Zhang L, Wang W, Chen Z, Zhou L. Role of multivalent metal ions in suppressing charge recombination in TiO_2 -based photocatalysts. *Catal Today*. 2021;361:45-53. <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100177>.
 29. Polido B, Liccardo L, Cattaneo B, Rodríguez-Castellón E, Vomiero A, Moretti E. $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Modified TiO_2 Nanoflowers: Boosting Solar Photocatalytic Efficiency. *Catalysts*, 2025;15(11): 1069. <https://doi.org/10.3390/catal15111069>.
 30. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res*. 2010;44(10):2997-3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
 31. Herrmann JM. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal Today*, 1999;53(1):115-129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).
 32. Chen W, Xiao H, Xu H, Ding T, Gu Y. Photodegradation of Methylene Blue by $\text{TiO}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4\text{--Bentonite}$ magnetic nanocomposite. *Int J Photoenergy*. 2015;591428. <https://doi.org/10.1155/2015/591428>.
 33. Azeez F, Al-Hetlani E, Arafa M, Abdelmonem Y, Nazeer AA, Amin MO, Madkour M. The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles. *Sci Rep*. 2018;8:7104. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25673-5>.

How to cite this article:

Parsafard N. Evaluation of $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ Photocatalyst Performance for Visible-Light-Induced Decolorization of Organic Dyes. *J Color Sci Tech*. 2025;19(3):297-317. <https://doi.org/10.30509/jcst.2026.167706.1275> [In Persian]