



## Optimization of photocatalytic degradation of rhodamine B dye using graphite carbon nitride nanocomposite in visible light and analyzing its experimental validation in kinetics under optimal conditions

A. R. Zeynali<sup>1</sup>, A. Shahbazi<sup>2\*</sup>, A. R. Pourkhbabaz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Environmental and Natural Resources, University of Birjand, Birjand, Iran

<sup>2</sup> Environmental Sciences Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

### Review History:

Received: Mar. 24, 2022

Revised: Aug. 19, 2022

Accepted: Sep. 03, 2022

Available Online: Sep. 04, 2022

### Keywords:

Nanophotocatalyst

Graphitic carbon nitride

Periodic mesoporous organosilica

RSM optimization

Rhodamine B

**ABSTRACT:** In this paper, graphite carbon nitride nanocomposite was synthesized by stabilization of graphitic carbon nitride nanoparticles during the hydrothermal process onto periodic mesoporous organosilica based, and its efficiency was studied in photocatalytic degradation of rhodamine B in LED photoreactor using optimizing the parameters affecting the process in response surface methodology by Box-Benken method in three variables, time (10-50 min), photocatalyst dosage (0.3-0.7 g/l) and light wavelength (472-618 nm). The accuracy and validity of the quadratic model were confirmed with a high F-value, the significance of p-value (less than 0.0001), a small percentage of coefficient of variation, high correlation coefficients (0.98), non-significance of lack of fit and lack of autocorrelation based on D-W test results. The highest efficiency of photocatalytic degradation was observed in the wavelength variable and the wavelength-dose interactive variable. The optimal conditions in this analysis were defined as the time of 50 minutes, dose of nanocomposite 0.7 g/L, and wavelength 472 nm. The predicted mean value of photocatalytic degradation based on this model was 92.2% and its experimental value in validation kinetics under optimal conditions was 90.04%. The difference between the predicted mean value and experimental value in photocatalytic is within the prediction interval of 95% and finally, the model was approved.

### 1- Introduction

Photocatalytic degradation has been introduced as a very suitable option for wastewater treatment due to its non-toxicity, high selectivity, and long-term stability [1]. To improve the photocatalytic performance, the morphology of many photocatalysts can be designed on a high surface area based. Among these supporting materials for the base, mesoporous silica such as periodic mesoporous organosilica (PMO) is the best selection due to its features such as balanced porosity, a high percentage of organic compounds, high surface area, adjustable pore size, low densities, and versatile organic-inorganic hybrid frameworks [2, 3]. Recently, graphite carbon nitride nanoparticle (CNNP) has a wider band gap compared to bulk materials, so it has a larger negative conduction band and positive valence band, more potential in reduction and oxidation and also, and this zero-dimensional semiconductor, usually has a shorter charge-transfer length and have rich surface catalytic active sites [4, 5]. Despite the extremely valuable application and capability of PMO, there has been no study on the photocatalysis process of a catalyst on this based or the construction of heterogeneous photocatalyst or heterogeneous bonding with this support in photocatalytic degradation. This article aims to evaluate the efficiency of photocatalytic decomposition of Rhodamine B organic dye

by using graphite carbon nitride nanocomposite (CNMS) in LED visible light photoreactor with RGBW color separation and to model and optimize this process using response surface test (RSM).

### 2- Materials and methods

In this study, CNMS nanoparticles were synthesized during the hydrothermal process with PMO through the stabilization of desired functional groups on the silicate mesoporous network and CNNP through the synthesis and separation of graphite carbon nitride nanoparticles as processes such as ultrasonication to prevent agglomeration, ultracentrifugation, using filters and freeze dryers. The design and construction of the photoreactor with the ability to control the light spectrum with a certain wavelength (the color of the lamp output) were carried out through the remote control on RGBW LED lamps. The structure of the photoreactor consists of a PVC cube with LED lamps installed on the four side walls. The light source consists of four colors: red, green, blue and white. The range of wavelength spectrum of these lamps for blue, green and red colors is about 472, 545 and 618 nm, respectively.

### 3- Results and discussion

Effective parameters in the removal of RhB pollutants

\*Corresponding author's email: a\_shahbazi@sbu.ac.ir



during the photocatalysis process, including time, photocatalyst dose, and light source wavelength, were investigated using the Box-Benken Design (BBD) method. This method not only predicts reliable results as a function of other variables but also introduces the best mathematical model.

The choice of all three parameters was based on the recommended values in previous studies and also on the results of the preliminary tests (pre-test). First, in mixed light conditions (to investigate the relative effect of wavelength) with a fixed and similar dosage of 0.5 g/liter (the average of previous studies), the removal percentage was measured and compared in 30 and 90 minutes. By comparing the results, the relative importance of wavelength ranges was studied. Also, the percentage of removal in doses of 0.1 and 0.80 (upper limit and lower limit) was done in three time periods of 10, 45, and 90 minutes. By plotting the results, the effective times in these pretests were the first 10 minutes, 30 minutes, and 50 minutes, and at other times, it showed a smoother and non-significance trend.

The similarity of structural and optical properties of CNMS with BCN and PMO in the results of XRD, SAXRD, FTIR, and DRS analysis showed that the structure and framework of CNMS have been preserved and have been affected by both precursors. The crystal structure and plane characterization of BCN, CNMS and PMO can be well analyzed in the XRD and SAXRD (Small angle XRD). The presence of the (002) peak of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the CNMS indicates the special effect of CNNP on structural properties of the nanocomposite. The (110) and (200) crystal planes remain in the SAXRD pattern of CNMS with a slight change, showing a slight shift. The effect of loading CNNP into PMO during CNMS synthesis is observed by intensifying the peak at 800-810 cm<sup>-1</sup>, caused by an interaction between symmetric stretching vibrations of Si-O and triazine (-C-N) [6].

#### 4- Conclusions

According to ANOVA results, the accuracy and validity of the quadratic model were accepted with a high F-value (933), high all correlation coefficients (0.98), the significance of the p-value parameter (less than 0.0001), small% C.V. (2.96), And lack of autocorrelation on D-W test results. The wavelength variable (C) and the interaction wavelength and dosage (BC) variable have the most significant impact on photocatalytic degradation. Variable C (wavelength) will have the most and B<sup>2</sup> (quadratic variable of photocatalyst dosage) the least impact on the photocatalytic degradation process. Three-dimensional diagrams play an important role in the interpretation of surface response by depicting interactions between experimental variables and their

effects on experimental results. The increase in the response (photocatalytic efficiency) occurs with increasing the dosage due to the increase in the number of active sites on the surface of the catalyst and the increase in effectiveness with the production of more hydroxyl and superoxide radicals. However, by increasing the amount more than the optimal value, the turbidity of the suspension increases and this reduces the penetration of light. The synergistic interaction of radiation wavelength and nano photocatalyst dose, which assigns the highest F value to itself (BC), can be well analyzed in three-dimensional figures. The effect of reducing the wavelength and improving the removal may be affected by the increase in electron-hole pair production at shorter wavelengths. Comparing the photocatalytic efficiency of this study with previous articles shows the higher efficiency and effectiveness of CNMS nanocomposite in removing RhB dye in a shorter time.

#### References

- [1] D. Yang, X. Zhao, X. Zou, Z. Zhou, Z. Jiang, Removing Cr (VI) in water via visible-light photocatalytic reduction over Cr-doped SrTiO<sub>3</sub> nanoplates, *Chemosphere*, 215 (2019) 586-595.
- [2] B. Ekka, M.K. Sahu, R.K. Patel, P. Dash, Titania coated silica nanocomposite prepared via encapsulation method for the degradation of safranin-O dye from aqueous solution: optimization using statistical design, *Water Resources and Industry*, 22 (2019) 100071.
- [3] Z. Teng, W. Li, Y. Tang, A. Elzatahry, G. Lu, D. Zhao, Mesoporous organosilica hollow nanoparticles: synthesis and applications, *Advanced Materials*, 31(38) (2019) 1707612.
- [4] L. Wang, G. Zhou, Y. Tian, L. Yan, M. Deng, B. Yang, Z. Kang, H. Sun, Hydroxyl decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoparticles with narrowed bandgap for high efficient photocatalyst design, *Applied Catalysis B: Environmental*, 244 (2019) 262-271.
- [5] H. Jing, R. Ou, H. Yu, Y. Zhao, Y. Lu, M. Huo, H. Huo, X. Wang, Engineering of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoparticles/WO<sub>3</sub> hollow microspheres photocatalyst with Z-scheme heterostructure for boosting tetracycline hydrochloride degradation, *Separation and Purification Technology*, 255 (2021) 117646.
- [6] D.P. Sahoo, S. Patnaik, D. Rath, B. Nanda, K. Parida, Cu@ CuO promoted gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MCM-41: an efficient photocatalyst with tunable valence transition for visible light induced hydrogen generation, *RSC advances*, 6(113) (2016) 112602-112613.

#### HOW TO CITE THIS ARTICLE

A. R. Zeynali, A. Shahbazi, A. R. Pourkhabbaz, Optimization of photocatalytic degradation of rhodamine B dye using graphite carbon nitride nanocomposite in visible light and analyzing its experimental validation in kinetics under optimal conditions, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 54(11) (2023) 893-894.

DOI: 10.22060/ceej.2022.21241.7665





## بهینه‌سازی تجزیه فتوکاتالیستی رنگ رودامین بی با استفاده از نانوکامپوزیت کربن نیتريد گرافیتی در نور مرئی و تحلیل اعتبارسنجی تجربی آن با بررسی سینتیک در شرایط بهینه

احمدرضا زینالی<sup>۱</sup>، افسانه شهبازی<sup>۲\*</sup>، علیرضا پورخباز<sup>۱</sup>

۱- دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران  
۲- پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۰۴  
بازنگری: ۱۴۰۱/۰۵/۲۸  
پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۱۲  
ارائه آنلاین: ۱۴۰۱/۰۶/۱۳

### کلمات کلیدی:

نانوفتوکاتالیست  
کربن نیتريد گرافیتی  
ارگانوسیلیکای مزوحفره تناوبی  
بهینه‌سازی روش پاسخ سطحی  
رودامین بی

**خلاصه:** در این مقاله، نانوکامپوزیت کربن نیتريد گرافیتی از طریق تثبیت نانوذرات کربن نیتريد گرافیتی طی فرآیند هیدروترومال بر روی بستر ارگانوسیلیکای مزوحفره تناوبی سنتز گردید و کارایی آن در تجزیه فتوکاتالیستی رنگ رودامین بی در فتوراکتور نور مرئی LED با بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر فرآیند، در آنالیز پاسخ سطحی با روش باکس-بنکن در سه متغیر زمان (۱۰-۵۰ دقیقه)، دوز فتوکاتالیست (۰/۳ تا ۰/۷ گرم بر لیتر) و طول موج نور (۴۷۲-۶۱۸ نانومتر) بررسی شده است. دقت و اعتبار مدل برازش شده درجه دوم با بالا بودن F-value، معنی‌داری پارامتر p-value (کمتر از ۰/۰۰۰۱)، کوچک بودن درصد ضریب تغییر، بالا بودن ضریب‌های همبستگی (۰/۹۸)، عدم معنی‌داری پارامتر عدم برازش و عدم خود همبستگی بر اساس نتایج آزمون D-W تایید شد. بیشترین کارایی تجزیه فتوکاتالیستی در متغیر طول موج و متغیر تعاملی طول موج-دوز مشاهده گردید. شرایط بهینه در این آنالیز، زمان ۵۰ دقیقه، دوز نانوکامپوزیت ۰/۷ گرم بر لیتر و طول موج ۴۷۲ نانومتر تعریف شد. مقدار میانگین پیش‌بینی شده حذف فتوکاتالیستی بر اساس این مدل ۹۲/۲۰ و مقدار تجربی سینتیک اعتبارسنجی شرایط بهینه ۹۰/۰۴ درصد بوده است. تفاوت درصد حذف فتوکاتالیستی در مقدار پیش‌بینی شده و مقدار تجربی در محدوده پیش‌بینی شده ۹۵٪ بوده و مدل مورد تایید قرار گرفته می‌شود.

### ۱- مقدمه

اخیرا نیمه‌رسانای فاقد فلز، کربن نیتريد گرافیتی ( $g-C_3N_4$ ) به صورت اختصار (CN) به دلیل شکاف انرژی در محدوده نور مرئی (۲/۷۰ eV) ، ثبات حرارتی و پایداری شیمیایی بالا مورد توجه قرار گرفته است. با این حال، مساحت سطحی کم و شکاف انرژی زیاد، بهره‌گیری از نمونه بالک و اولیه (BCN) این ماده را محدودتر کرده است. تلاش‌های زیادی برای پرداختن به این مشکل صورت پذیرفته است که در این میان کاهش ابعاد به طور موثر برای بهبود مساحت سطحی آن بیان شده است [۵ و ۴]. بر اساس مطالعات، ساختار نانوذرات دارای شکاف انرژی وسیع‌تری در مقایسه با مواد بالک است، بنابراین دارای نوار هدایت<sup>۲</sup> منفی بزرگتر و نوار ظرفیت<sup>۳</sup> مثبت و همچنین دارای پتانسیل بیشتر در احیا و اکسیداسیون است. نانوذرات این نیمه‌رسانا به صورت صفر بعدی، معمولاً طول انتقال بار کوتاه‌تری داشته و همچنین دارای سایت‌های فعال کاتالیزوری هستند [۶ و ۷]. بدین خاطر سنتز نانوذرات CN می‌تواند بهترین راهکار برای حل مشکلات فوق در این نیمه رسانای ارزشمند باشد. روش‌های سنتز نانوذرات

رشد صنایع و به دنبال آن افزایش منابع آلاینده به ویژه پساب رنگی آلی ناشی از صنایع نساجی، داروسازی و غیره باعث ایجاد تغییرات نامطلوب انسان زاد بر منابع آبی شده است. تجزیه فتوکاتالیستی به دلیل غیرسمی بودن، قابلیت گزینش بالا و پایداری طولانی مدت به عنوان گزینه‌ای بسیار مناسب برای تصفیه این پساب‌ها معرفی شده است [۱]. به منظور بهبود عملکرد فتوکاتالیستیک، مورفولوژی بسیاری از فتوکاتالیست‌ها را می‌توان بر روی بستری با مساحت سطحی بالا طراحی نمود. در میان این مواد حمایت کننده برای بستر، سیلیس مزوحفره‌ای به نام ارگانوسیلیکای مزوحفره تناوبی<sup>۱</sup> (PMO) به دلیل دارا بودن قابلیت‌هایی همچون داشتن تخلخل مزوزون، درصد بالای ترکیب‌های آلی، مساحت سطحی بالا، اندازه منافذ قابل تنظیم، تراکم کم و حفرهای بزرگ در مرکز و دیواره‌ی هیبریدی آلی-غیرآلی آن‌ها را برای عملکرد در فرآیندهای جذب، فتوکاتالیز، انتقال دارو و نانوترانوستیک مهیا ساخته است [۳ و ۲].

### 1 Periodic Mesoporous Organosilicate

\* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: A\_shahbazi@sbu.ac.ir



حذف کوتاه‌تر و درصد حذف بیشتر است. رودامین بی (RhB) یک رنگ آلی کاتیونی قرمز با خاصیت فلئورسانس بوده که در پساب صنایع نساجی، چاپ و چرم‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این رنگ با فرمول شیمیایی  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$  بسیار سمی و سرطان‌زاست [۱۹]. با وجود کاربرد و قابلیت فوق‌العاده ارزشمند PMO، بر اساس پژوهش و جستجوی صورت گرفته، تاکنون هیچ مطالعه‌ای در بررسی فرآیند فتوکاتالیز یک کاتالیست بر روی این بستر و یا ساخت فتوکاتالیست غیرهمگن<sup>۳</sup> یا پیوند ناهمگون<sup>۴</sup> با این بستر به منظور حذف فتوکاتالیتیک رنگ‌های آلی صورت نگرفته است. در این مقاله برای نخستین بار، سنتز CNNP با شکاف انرژی مناسب و در محدوده نور مرئی، بدون استفاده از هیچ‌گونه اسید قوی انجام و بر روی بستر PMO تثبیت شد. این بستر با قابلیت جذب بالا از ترکیب سریع حامل‌های حاصل از نور جلوگیری نموده و باعث افزایش قابل توجه بازده در عملکرد فتوکاتالیستی می‌گردد. هدف این مقاله ارزیابی کارایی تجزیه فتوکاتالیستی رنگ آلی RhB با استفاده از نانوکامپوزیت کربن نیتريد گرافیتی (CNMS) در فتوراکتور نور مرئی LED با تفکیک رنگ RGBW و مدل‌سازی و بهینه‌سازی این فرآیند با استفاده از آزمون پاسخ سطحی (RSM) است. در این مطالعه، کارایی خاص فتوکاتالیست از طریق تفکیک نتایج فتوکاتالیز از جذب محاسبه و تعیین شده است. همچنین مشخصات فیزیکوشیمیایی فتوکاتالیست نهایی با استفاده از XRD و SAXRD، FTIR و DRS بررسی شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

مواد استفاده شده برای سنتز فتوکاتالیست شامل موارد زیر بوده است؛ ملامین<sup>۵</sup>، تری کلرواستیک اسید<sup>۶</sup>، ترفتالیک اسید<sup>۷</sup>، سورفکتانت p123 (وزن مولکولی ۵۸۰۰ گرم بر مول)، BTESE<sup>۸</sup>، اسید هیدروکلریک (وزن مولکولی ۳۶/۴۶ گرم بر مول) و فیلتر سرسرنگی ۰/۲۲ میکرومتر است. تمام محصولات فوق ساخت شرکت مرک بوده است. تجهیزات مورد استفاده برای سنتز و آنالیز شامل موارد ذیل می‌باشد. برای سنتز نانوذرات CNNP از سانتریفیوژ Eppendorf و Universal با دور ۱۲۰۰۰ rpm استفاده شد و برای حصول نتایج، آنالیزهای XRD و SAXRD با دستگاه

CN به صورت اختصار (CNNP) در مطالعات پیشین شامل واکنش‌های اکسیداسیون-احیای پیچیده با فرآیندهای پاکسازی است که یک یا دو اسید غلیظ (به عنوان مثال با روش حکاری<sup>۱</sup> با اسید) وارد واکنش شده و موجب تغییر نامطلوب ویژگی‌های ساختاری در مسیر سنتز می‌شوند [۸]. همین مشکل در سنتز مواد سیلیس مزوحفره که اخیراً به عنوان بستر و کاتالیست در فرآیند فتوکاتالیستی با CN مطرح شده‌اند، مشاهده می‌شود. بدین صورت که، مشکل هضم با اسید طی فرآیند قالب سخت<sup>۲</sup> به ویژه در به کارگیری از  $NH_4F$  و HF برای حذف قالب سیلیکایی باعث تاثیر در ساختار و ویژگی‌های ریخت‌شناسی آن شده و عملکرد آن را در فرآیندهای مختلف تحت الشعاع قرار می‌دهد [۹-۱۴].

در پژوهش‌های پیشین، از سیلیکای مزوحفره SBA-15 به عنوان بستر در کامپوزیت SBA-15/carbon dot جهت فتوکاتالیز فنول با کاتالیست CN استفاده شد و نتایج آن‌ها نشان داد که استفاده از این کامپوزیت باعث افزایش دو و چهار برابری در فعالیت فتوکاتالیستی نسبت به CN شده است [۱۵]. این تحلیل اهمیت به کارگیری از بستر سیلیکای مزوحفره را در بهبود نتایج فتوکاتالیستی نشان می‌دهد. در مطالعه‌ای دیگر حذف فتوکاتالیتیک رنگ‌های آلی در کامپوزیت CN/MCM-41 بررسی شده است. نتایج این مقاله نشان داد که این کامپوزیت در بازه زمانی مورد مطالعه، در ۳۰ دقیقه فقط ۳۰٪ از آلاینده‌های مورد مطالعه (اسید اوراتژ، متیلن بلو و رودامین بی) را حذف می‌کند. گرچه اضافه کردن ترکیب پروکسی مونوسولفات (PMS) باعث افزایش شدید فعالیت فتوکاتالیستی شده و درصد حذف را در همین بازه زمانی به ۹۷٪ می‌رساند ولی در صورت عدم استفاده از این ترکیب، درصد حذف فتوکاتالیستی از سی درصد فراتر نمی‌رود [۱۶]. در مواردی از پژوهش‌های پیشینی که از CNNP به عنوان فتوکاتالیست استفاده کرده‌اند، حذف ۹۰٪ آلاینده رنگی مشاهده می‌گردد ولی عامل مهم تفکیک کارایی فتوکاتالیستی آن‌ها، زمان کمتر و داشتن باند گپ در محدوده نور مرئی مطرح می‌شود. به عنوان مثال، در پژوهشی از کامپوزیت CNNP با  $TiO_2$ ، در ۶۰ دقیقه، ۹۶٪ از متیلن بلو در باند گپ ۲/۹۲ eV حذف می‌شود. داشتن باندگپ بالاتر کارایی این کامپوزیت را با وجود درصد مطلوب حذف، کاهش می‌دهد [۱۷]. در مطالعه‌ای دیگر، از کامپوزیت CNNP با  $BiFeO_3$  برای حذف متیلن بلو استفاده شد. در این پژوهش با وجود باندگپ کمتر، در ۱۵۰ دقیقه فقط ۶۰٪ آلاینده حذف شد [۱۸]. بنابراین عوامل اثرگذار در کارایی فرآیند فتوکاتالیز سنتز کامپوزیتی با داشتن باندگپ کمتر، زمان

- 1 acid etching
- 2 hard template

- 3 heterogeneous
- 4 heterojunction
- 5 Melamine (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazine)
- 6 Trichloroacetic acid ( $C_2HCl_3O_2$ )
- 7 Terephthalic acid ( $C_8H_6O_4$ )
- 8 bis(triethoxysilyl)ethane



آن در ۲۵ سی سی آب مقطر حل و برای بهبود پراکندگی CN و جلوگیری از آگلومره شده به مدت یک ساعت بر روی حمام اولتراسونیک و سپس به مدت ۲ ساعت بر روی استیرر قرار گرفت. سپس این محلول به مدت ۱۲-۶ ساعت (زمان اختصاصی مطالعه ما ۹ ساعت) در دمای ۲۰۰ درجه در اتوکلاو قرار داده شد. محلول شفاف و تمیز نهایی حاوی نانوذرات CNNP بوده که این نانوذرات خالص با پراکندگی یکنواخت، از طریق اولتراسونتریفیوژ با دور ۱۲۰۰۰ rpm و در ران‌های ۱۰ دقیقه‌ای جداسازی می‌شوند. سپس از فیلتر PES ۰/۲۲ میکرومتر برای جدایش نهایی ذرات آگلومره استفاده گردید. در نهایت پودر سفید نانوذرات با قرارگیری در فریز درای به مدت ۴۸ ساعت حاصل شد [۲۳ و ۶].

### ۳-۳-۲ سنتز CNMS

مقدار ۲۰ میلی گرم ترفتالیک اسید و ۳۰ میلی گرم تری کلرو استیک اسید به آرامی به ۴۰ میلی لیتر آب مقطر با فاصله و به آرامی اضافه شد (بشر اول). سپس در بشری دیگر، مقدار ۱۳۰ میلی گرم نانوذرات CNNP و ۳۰۰ میلی گرم PMO با ۲۰ میلی لیتر آب مقطر ترکیب شده و سپس به مدت ۱۵ الی ۲۰ دقیقه در التراسونیک قرار داده شد. محتویات بشر دوم و بشر اول را با هم مخلوط شده و بعد از اولتراسونیک ۱۵ دقیقه‌ای، برای اختلاط بیشتر به مدت ۲ ساعت بر روی استیرر قرار داده شد. سپس درون تفلون ریخته شده و با ۲۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط گردید. و در نهایت فتوکاتالیست نهایی CNMS، بعد از قرارگیری اتوکلاو در آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت حاصل شد [۲۴].

### ۴-۲-۴ ساختار فتوراکتور

طراحی و ساخت فتوراکتور با قابلیت کنترل طیف نور با طول موج مشخص (رنگ خروجی لامپ) از طریق ریموت بر روی لامپ‌های LED از نوع RGBW صورت پذیرفت. ساختار فتوراکتور متشکل از یک مکعب از جنس PVC که روی چهار دیواره کناری، لامپ‌های LED نصب شده‌اند. این ساختار بر روی استیرر قرار گرفته و به نحوی تعبیه شده است که با کمترین اتلاف انرژی (کم هزینه)، کمترین پراکندگی نور و کمترین فاصله از نمونه بدون تاثیرگذاری شاخص پارامتر منفی همچون دما (بی نیاز به خنک کننده) بیشترین بازده را داشته باشد [۲۶ و ۲۵]. منبع نور از چهار رنگ قرمز، سبز، آبی و سفید تشکیل شده است. محدوده طیف طول موج این لامپ‌ها برای رنگ آبی، سبز و قرمز به ترتیب در حدود ۴۷۲، ۵۴۵ و ۶۱۸

آنالیز Xpert pro Philips، آنالیز FTIR با Bruker، آنالیز DRS با SHIMADZU صورت پذیرفت.

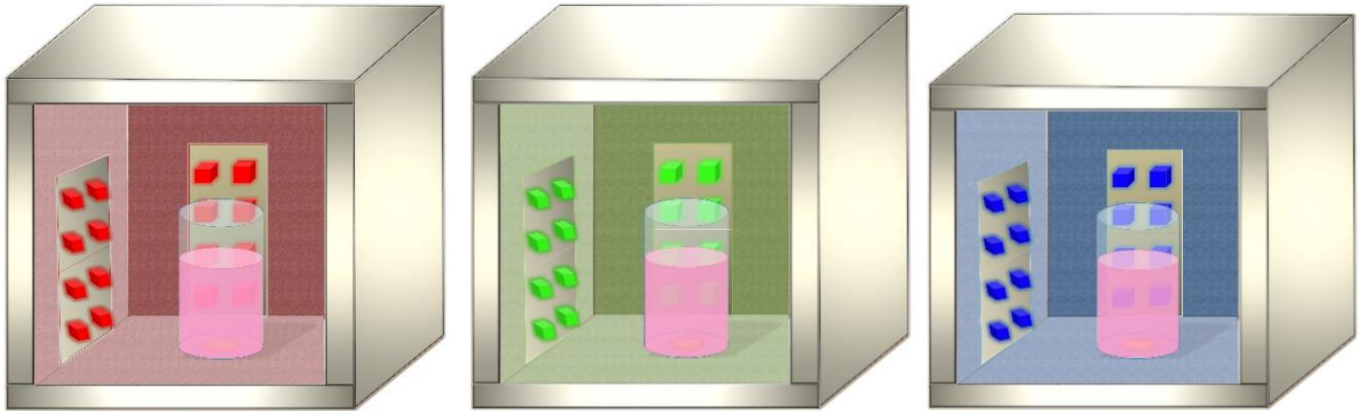
### ۲-۱-۲ سنتز PMO

PMOها به عنوان هیبریدهای آلی- معدنی<sup>۱</sup> از طریق تثبیت گروه‌های عاملی مورد نظر بر روی شبکه معدنی مزوحفره‌های سیلیکاتی به واسطه هیدرولیز یا واکنش تغلیظ پیش ماده‌های ارگانوسیلیکا مطابق فرآیند آماده‌سازی مواد سیلیکای مزوحفره ساخته می‌شوند. دیواره‌ی هیبریدی آلی - معدنی به دلیل پل شدن گروه‌های عاملی بین گروه‌های سیلیکاتی ایجاد شده است. ویژگی کلیدی سنتز PMO استفاده از ارگانوسیلان قابل هیدرولیز است که به جای استفاده از یک انتها، به گروه آلی اتصال داشته باشد. وجود گروه عاملی با غلظت بالا و توزیع یکنواخت به عنوان بخشی از دیواره بدون اشغال حفره‌ها باعث ایجاد مزایایی همچون قابلیت تنظیم خواص شیمیایی با حفظ پایداری، قابلیت عامل دار شدن ثانویه، مساحت سطحی بالا و حجم حفره‌ی مناسب شده است [۲۰].

جهت سنتز PMO از روش Bao و همکاران استفاده شد. بدین صورت که ۰/۵ گرم سورفکتانت p123 در ۷ میلی لیتر آب مقطر و در دمای ثابت ۴۰ درجه حل شده و به مدت ۸ ساعت در همین شرایط قرار گرفت. سپس، ۰/۹۹۵ میلی لیتر سیلیس BTESE به مخلوطی از ۷ میلی لیتر آب مقطر و ۱/۲ میلی لیتر اسید هیدروکلریک در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد اضافه گشت. سورفکتان p123 آماده شده در همین دمای ثابت ۴۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت به محلول BTESE اضافه شد تا محلول شیری رنگ حاصل شود. سپس محلول به مدت ۱۲۰ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در اتوکلاو قرار گرفت. در نهایت PMO حاصل شده توسط اتانول به مدت سه روز سوکسله شده و در ۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۰ ساعت خشک شد [۲۱ و ۲۲].

### ۲-۲-۲ سنتز CNNP

مقدار ۲۰ گرم ملامین مرک، در قایقک سرامیکی آلومینا با تحمل حرارتی بالا قرار داده شد. سپس در کوره‌ی تحت خلا، در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد با رمپ دمایی ۳ درجه در دقیقه در مدت زمان ۴ ساعت تحت شار گاز آرگون قرار گرفت. ماده زرد رنگ حاصله ماده بالک کربن نیتريد گرافیتی BCN بوده است. ماده بالک به خوبی پودر شده و سپس مقدار ۵۰ میلی گرم



شکل ۱. تصویر شماتیک ساختار فتوراکتور LED در نور قرمز، سبز و آبی

Fig. 1. Schematic image of the LED photoreactor structure in red, green and blue light

اثربخشی (حذف آلاینده با روش فتوکاتالیز) را نیز تعیین کند [۳۱-۲۹]. طراحی و بهینه‌سازی پارامترهای واکنش، با استفاده از آزمون RSM و از طریق نرم‌افزار Design Expert v.12 صورت پذیرفت.

در این راستا، پارامترهای موثر در حذف آلاینده RhB طی فرآیند فتوکاتالیز، شامل زمان، دوز فتوکاتالیست و طول موج منبع نوری با استفاده از روش طراحی باکس-بنکن<sup>۱</sup> (BBD) بررسی شد. این روش نه تنها نتایج قابل اعتمادی را به عنوان تابعی از متغیرهای دیگر پیش‌بینی می‌کند، بلکه بهترین مدل ریاضی را معرفی می‌نماید. از مزایای دیگر آن می‌توان به تخمین حالت پارامترهای مدل درجه دوم، نقاط طراحی و نیازمندی به آزمایشات کمتر، ایجاد طرح‌های متوالی، تشخیص عدم برازش<sup>۲</sup> مدل و استفاده از بلوک‌ها نام برد [۳۳ و ۳۲]. تاثیر این سه متغیر مورد مطالعه، بازه و درجات تغییر آن‌ها و سطوح کدگذاری شده نیز در جدول ۱ نشان داده شده است.

بر این اساس، یک مدل مرتبه دوم برای پیش‌بینی بهترین نقطه برای تعیین همبستگی بین متغیرهای مستقل و پاسخ‌ها برازش داده می‌شود. برای این سه متغیر، معادله به صورت زیر مطرح می‌شود [۳۴].

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_{12} + \beta_{22} X_{22} + \beta_{33} X_{32} \quad (1)$$

نانومتر است. شکل ۱ تصویر شماتیک فتوراکتور را در نورهای قرمز، سبز و آبی نشان می‌دهد. در این شکل، فقط لامپ‌های LED دو وجه (دیواره) ترسیم شده‌اند و دو وجه مقابل به دلیل مشخص نمودن تصویر محلول و مگنت ترسیم نشدند. سطح کلی فتوراکتور با وجود قرارگیری بر روی استیبر، کاملاً ایزوله شده و نمونه‌برداری بدون هیچ‌گونه تاثیرپذیری از محیط بیرون، از منفذ تعبیه شده سطح فوقانی صورت می‌پذیرد.

## ۲-۵- طراحی آزمایش و بهینه‌سازی

پارامترهای متعددی در فرآیند فتوکاتالیز نقش ایفا می‌کنند، بدین خاطر بهینه‌سازی این پارامترها برای دستیابی به نرخ خوب تجزیه فتوکاتالیستی مهم و ضروری است. در میان پروتوکل و روش‌های متفاوت موجود، RSM که شامل مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری و ریاضی برای ساخت مدل تجربی بوده و هدف آن، بهینه‌سازی پاسخ با طراحی دقیق آزمایش‌ها برای درک همزمان اثرات تعاملی بین متغیرها است، در سال‌های اخیر به عنوان کارآمدترین تکنیک آماری برای تحلیل و بهینه‌سازی پارامترهای فتوکاتالیستی قوت گرفته است [۲۸ و ۲۷]. این آنالیز نخست با طراحی یک سری آزمایشات برای حصول پیش‌بینی‌های کافی از یک پاسخ، سپس برازش یک مدل فرضی (تجربی) به داده‌های به دست آمده در طرح انتخابی و در نهایت تعیین شرایط بهینه بر روی متغیرهای ورودی مدل که منجر به پاسخ حداکثری یا حداقلی مطالعه می‌شود، می‌تواند تأثیر عوامل مختلف را بر اثربخشی نتیجه تعیین کند. به علاوه با بررسی اثرات پارامتری و اثرات متقابل می‌تواند ترکیبی از عوامل و مقادیر مورد نیاز برای به حداکثر رساندن

1 Box- Behnken Design  
2 lack of fit

جدول ۱. بازه و درجات آزمایشگاهی و سطوح متغیرهای مستقل

Table 1. Experimental interval and levels of independent variables

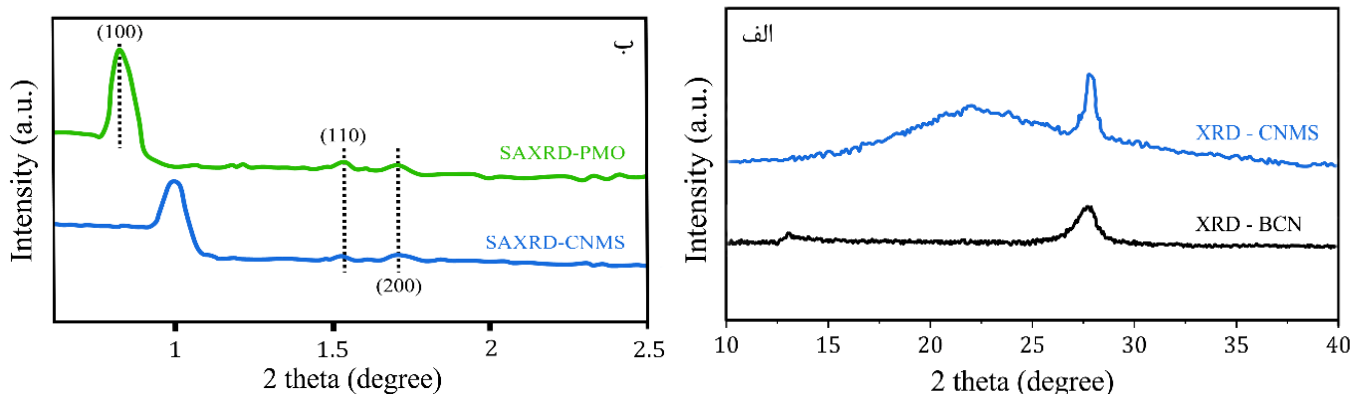
علامت	متغیرها	سطوح کدگذاری شده
$X_1$	زمان (دقیقه)	+۱ ۰ -۱
$X_2$	غلظت (دوز) فتوکاتالیست (گرم بر لیتر)	۵۰ ۳۰ ۰/۳
$X_3$	طول موج منبع نور (نانومتر)	۶۱۸ ۵۴۵ ۴۷۲

که در این معادله،  $Y$  پاسخ محاسبه شده  $|\beta_0|$  ضریب ثابت مدل  $X_1$  و  $X_2$  و  $X_3$  متغیرهای مستقل  $|\beta_1|$  و  $|\beta_2|$  و  $|\beta_3|$  ضرایب خطی  $|\beta_{12}|$  و  $|\beta_{13}|$  و  $|\beta_{23}|$  ضرایب متقابل  $|\beta_{11}|$  و  $|\beta_{22}|$  و  $|\beta_{33}|$  ضرایب درجه دوم هستند. برای بررسی میزان حذف رنگ بر اثر فرآیند فتوکاتالیست، با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV-Vis، پس از آنالیز  $\lambda_{max}$  بر اساس مقدار غلظت ابتدایی ( $C_0$ ) و نهایی ( $C_t$ )، رنگ RhB در شرایط بهینه برای سنجش دقت و اعتبار مدل تحلیل شده RSM سنجیده می‌شود. در رنگ RhB در طول موج ۵۵۴ نانومتر در طیف مرئی اندازه‌گیری شد. غلظت ترکیبات مورد مطالعه با منحنی کالیبراسیون استاندارد به دست آمده از جذب ترکیبات با غلظت‌های مختلف شناخته شده محاسبه شد. برای بررسی عملکرد فتوکاتالیستی CNMS، محلول RhB با غلظت اولیه ( $C_0$ ) برابر با ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر ساخته شد. برای بررسی زمان تعادلی، در بازه‌های زمانی ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ دقیقه، غلظت رنگ RhB مورد بررسی قرار گرفت. قبل از فتوکاتالیز، برای حصول تعادل جذب و واجذب، سیستم کاتالیتیک به مدت ۳۰ دقیقه در محیط تاریک و روی استیرر قرار گرفت. در نتیجه دو فاز جامد و مایع به خوبی در هم مخلوط شدند. در این زمان فاز مایع زمان لازم برای نفوذ به داخل نانوحفره‌های فتوکاتالیست را پیدا خواهد کرد. حین فرآیند فتوکاتالیز، مقدار ۳ میلی‌لیتر در بازه زمانی معین، جدا شد و پس از سانتریفیوژ به منظور جدایش فتوکاتالیست، مقدار RhB آنالیز و سنجیده شد. در پایان هر آزمایش فتوکاتالیستی، ذرات فتوکاتالیست با استیک اسید ۱ نرمال شسته و با خروج رنگ از روی سطح فتوکاتالیست درصد جذب رنگ اندازه‌گیری شد. این کار به منظور تفکیک درصد حذف فتوکاتالیستی از فرآیند جذب انجام شد. درصد تخریب رنگ با معادله زیر محاسبه می‌شود:

که در این رابطه،  $C_0$  و  $C_t$  غلظت ترکیب مورد مطالعه بعد از تعادل جذب-واجذب در بازه زمانی مشخص است. مبنای انتخاب هر سه پارامتر، با بررسی مقادیر پیشنهادی و بهینه در مطالعات پیشین و بر اساس نتایج آزمون‌های اولیه (پری‌تست) صورت گرفت. نخست در شرایط نور ترکیبی (به منظور بررسی تاثیر نسبی طول موج) با دوز ثابت ۰/۵ گرم بر لیتر (میانگین مطالعات پیشین) درصد حذف در زمان‌های ۳۰ و ۹۰ دقیقه سنجیده و مقایسه شد. با مقایسه نتایج، تفکیک و تعیین دامنه مورد مطالعه طول موج صورت پذیرفت. همچنین درصد حذف در دوزهای ۰/۱ و ۰/۸۰ (کران بالا و کران پایین) در سه بازه زمانی ۱۰، ۴۵ و ۹۰ دقیقه صورت پذیرفت. پارامتر زمان با اثر مثبت در افزایش احتمال (شانس) واکنش بین گونه‌های رادیکال با مولکول‌های RhB روندی مشابه را در تحلیل‌ها ارائه نمود. با ترسیم نتایج، زمان‌های اثرگذار در این پری‌تست‌ها ۱۰ دقیقه ابتدایی، ۳۰ دقیقه و ۵۰ دقیقه مشاهده گردید و در سایر زمان‌ها، روند شیب ملایم‌تری را به نمایش گذاشت. در دوز فتوکاتالیست، دوز ۰/۱ درصد، مقادیر بسیار پایینی را در حذف نشان داد و نتایج در دوز ۰/۸ نیز به دلیل اثر پراکندگی نور و افزایش احتمال آگلومره شدن ذرات فتوکاتالیست قابل استناد نبود. استفاده از روش CCD<sup>۱</sup> و یا انتخاب فاصله زمانی<sup>۲</sup> بالا در پارامتر دوز و زمان احتمال عدم معنی‌داری مدل، وجود داده‌های پرت<sup>۳</sup> و معنی‌داری عدم برازش<sup>۴</sup> را افزایش می‌داد. بدین خاطر زمان ۱۰، ۳۰ و ۵۰ و دوزهای ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ انتخاب شدند.

- 1 Central composite design
- 2 time interval
- 3 outlier data
- 4 lack of fit

$$D\% = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (2)$$



شکل ۲. الگوی XRD و SAXRD در نمونه‌های PMO، BCN و CNMS

Fig. 2. XRD and SAXRD pattern in BCN, PMO and CNMS samples

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- شناسایی نانوفتوکاتالیست

#### ۳-۱-۱- نتایج XRD و SAXRD

شکل ۲-الف، نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس با زاویه کم (SAXRD) در نمونه‌های PMO و CNMS نشان می‌دهد. یک پیک شارپ در محدوده تقریبی ۰/۸ درجه و دو پیک ضعیف‌تر در زاویه‌های بالاتر دیده می‌شود. این پیک شارپ نشان دهنده آرایش کریستالی در سطح (۱۰۰) و پیک‌های ضعیف‌تر مشاهده شده در زاویه‌های بالاتر نشان دهنده ساختار مزوفاز دو بعدی هگزاگونال با تقارن  $p6mm$  در سطوح کریستالی (۱۱۰) و (۲۰۰) است [۲۲]. در نمونه CNMS، سطوح کریستالی (۱۱۰) و (۲۰۰) با تغییر ناچیز حفظ شده و شیفیت کمی را به نمایش می‌گذارد، ولی در مقابل، سطح (۱۰۰) به سمت زوایای بیشتر تمایل پیدا می‌کند.

شکل ۲-ب، نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) را در نمونه‌های BCN و CNMS نشان می‌دهد. در BCN، دو پیک پراش در زاویه‌های ۱۳/۱۲ و ۲۷/۸۶ مشاهده می‌شود که با پیک‌های مطالعات پیشین این ماده مطابقت دارد. پیک نخست به ساختار کریستالی (۱۰۰) سطح CN مرتبط بوده و مطابق با آرایش دوره‌ای ساختار هپتازین<sup>۱</sup> که واحد ساختاری اصلی در لایه CN است. پیک دوم به فضای بین لایه‌ای واحد آروماتیک که به علت فضای انباشتگی<sup>۲</sup> در سیستم مزدوج آروماتیک<sup>۳</sup> شکل می‌گیرد، مرتبط است و سطح کریستالی (۰۰۲) را نشان می‌دهد [۲۳، ۳۵ و ۸].

#### ۳-۱-۲- تایج FTIR

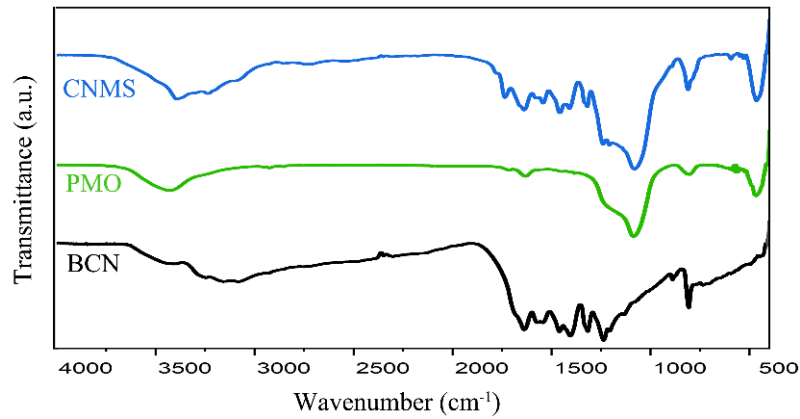
این آنالیز برای بررسی ساختار شیمیایی و شیمی سطح BCN، PMO و CNMS و همچنین بررسی تداخل بین BCN و PMO به کار می‌رود. همان گونه که در شکل ۳ نمایش داده شده است، در طیف BCN با ویژگی‌های متمایز پیک‌های ضعیف‌تر در محدوده ۸۱۱ تا ۸۹۰  $\text{cm}^{-1}$  و به ارتعاشات ساختار واحدهای تریازین<sup>۴</sup> و خمیدگی صفحه این واحدها برای ایجاد CN، مرتبط است. در حالی که باندهای قوی‌تر در محدوده ۱۲۴۰ تا ۱۶۴۰  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به حالت کششی هتروسیکل آروماتیک  $C-N$  و مرتبط با  $C=N$  و  $C-NH-C$  است [۳۶].

پیک‌هایی که در محدوده ۳۱۰۰ تا ۳۵۰۰  $\text{cm}^{-1}$  نیز مرتبط با حالت‌های ارتعاشی کششی  $N-H$  و  $-OH$  هستند [۳۷]. در طیف PMO، پیک‌های گسترده با قوی‌ترین سیگنال در محدوده ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰  $\text{cm}^{-1}$  با ارتعاش کششی  $Si-O-Si$  مرتبط است که ناشی از هیدرولیز ماده BTESE و ارگانوآلکوکسی<sup>۵</sup> سیلان‌ها است [۳۸]. از دیگر پیک‌های شاخص PMO، که در محدوده ۳۴۰۰  $\text{cm}^{-1}$  قابل مشاهده بوده که به ارتعاشات کششی و تغییر شکل دهنده‌ی آب‌های باقی‌مانده مرتبط است. ضمن اینکه ارتعاشات کششی متقارن  $Si-O$  در پیک حدودی ۸۱۰  $\text{cm}^{-1}$  تشکیل شبکه سیلوکسان‌ها را در چارچوب PMO نشان می‌دهد [۳۹]. پیک دیگری که در محدوده ۵۰۰  $\text{cm}^{-1}$  وجود دارد به دلیل ارتعاشات کششی  $Si-O-Si$  است [۴۰]. در طیف فتوکاتالیست CNMS،

4 triazine  
5 organoalkoxysilane

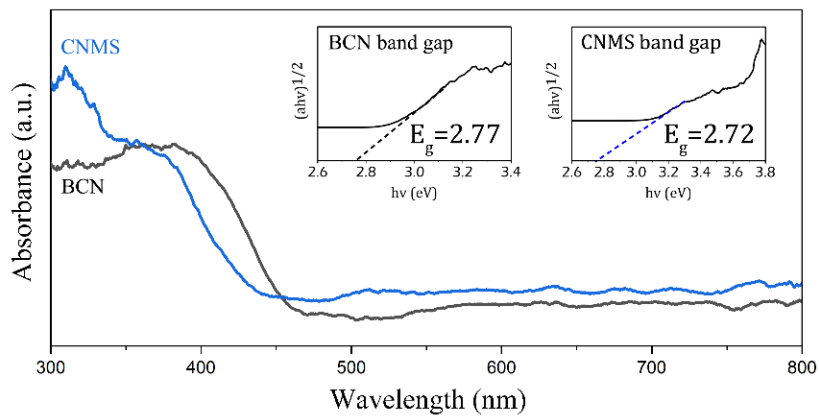
1 heptazine  
2 stacking distance  
3 conjugated system





شکل ۳. الگوی طیف مادون قرمز تبدیل فوریه در BCN، PMO و CNMS

Fig. 3. FTIR pattern in BCN, PMO and CNMS



شکل ۴. طیف بازتاب پخشی و شکاف انرژی نمونه‌های مورد مطالعه

Fig. 4. DRS and band gap of the studied samples

و BCN مشابه و نزدیک به هم بوده و به همین دلیل تایید کننده باندگپ نزدیک به هم این دو نمونه است. این نتیجه نشان داد که جذب در ناحیه نور مرئی در طول موج ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر مشاهده و فعالیت فتوکاتالیتیک در نور مرئی شناسایی شد. باندگپ از طریق تابع  $Kubelka - Munk$  محاسبه می‌شود.

در رابطه ۳،  $h\nu$  انرژی فوتون،  $E_g$  شکاف انرژی،  $K$  ضریب ثابت،  $\alpha$  تابع  $Kubelka - Munk$  و نوع انتقال تعیین کننده مقدار  $n$  می‌باشد. در انتقال مستقیم  $n$  برابر با ۱ و در انتقال غیرمستقیم برابر با ۴ است [۴۲]. بر این اساس مقدار شکاف انرژی در CNMS و BCN به ترتیب ۲/۷۲ و ۲/۷۷ محاسبه می‌گردد.

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (3)$$

ارتعاشات کششی  $Si - O - Si$  در محدوده ۵۰۰ و ۱۰۰۰  $cm^{-1}$  مشابه PMO قابل مشاهده است. بارگذاری CNMS در PMO که منجر به تشکیل فتوکاتالیست CNMS شده است به خوبی با تشدید (افزایش شدت) پیک در ۸۰۰ تا ۸۱۰  $cm^{-1}$  قابل مشاهده است که از عامل (برهم‌کنش) ارتعاشات کششی متقارن  $Si - O$  و ارتعاشات ساختار واحدهای تریازین  $(-C - N)$  ایجاد می‌شود [۴۱].

### ۳-۱-۳- ویژگی‌های نوری

ویژگی‌های نوری نمونه‌های مورد مطالعه از طریق آنالیز طیف‌سنجی بازتاب پخشی (DRS) صورت پذیرفت. شکل ۴، این طیف را در نمونه‌های BCN و CNMS نشان می‌دهد. لبه جذب BCN حدود ۴۵۰ نانومتر است که مطابق گزارشات مقالات پیشین است. لبه جذب نمونه CNMS

جدول ۲. مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده در طراحی آزمایش به روش BBD در تجزیه فتوکاتالیستی رنگ

Table 2. experimental and predicted values in the design of the experiment by BBD method in the photocatalytic degradation of dye

آزمایش	مقادیر حقیقی			تجزیه فتوکاتالیستی RhB (%)	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	مقدار تجربی	مقدار پیش‌بینی شده
۱	۱۰	۰/۳	۵۴۵	۴/۳۵	۳/۵۲
۲	۳۰	۰/۷	۶۱۸	۲۱/۵۳۸	۲۱/۳۶
۳	۱۰	۰/۷	۵۴۵	۲۹/۵۲۱	۲۸/۹۳
۴	۳۰	۰/۵	۵۴۵	۳۱/۶۵۸	۳۲/۲۶
۵	۵۰	۰/۷	۵۴۵	۵۴/۷۶۲	۵۵/۵۹
۶	۳۰	۰/۵	۵۴۵	۳۲/۰۴۸	۳۲/۲۶
۷	۵۰	۰/۳	۵۴۵	۱۱/۲۰۲	۱۱/۸۰
۸	۵۰	۰/۵	۶۱۸	۱۳/۳۲۱	۱۲/۶۷
۹	۳۰	۰/۳	۶۱۸	۸/۹۲۴	۸/۹۸
۱۰	۳۰	۰/۵	۵۴۵	۳۲/۹۸۱	۳۲/۲۶
۱۱	۱۰	۰/۵	۶۱۸	۶/۲۵۱	۷/۰۳
۱۲	۵۰	۰/۵	۴۷۲	۶۰/۹۵۷	۶۰/۱۸
۱۳	۳۰	۰/۵	۵۴۵	۳۱/۹۸	۳۲/۲۶
۱۴	۳۰	۰/۳	۴۷۲	۲۲/۲۴۸	۲۲/۴۳
۱۵	۳۰	۰/۵	۵۴۵	۳۲/۶۵۱	۳۲/۲۶
۱۶	۱۰	۰/۵	۴۷۲	۳۰/۲۲۵	۳۰/۸۸
۱۷	۳۰	۰/۷	۴۷۲	۷۹/۳۲	۷۹/۲۶

تحلیل آنالیز پاسخ سطحی، بهترین مدل برای انتخاب، چند جمله‌ای با بالاترین مرتبه و معنی‌دار بوده به شرطی که دارای ویژگی مدل هم‌اثر<sup>۱</sup> نباشد. مدل هم‌اثر در آنالیز و اجرای مدل کوپیک به دلیل داشتن بیشترین چندجمله‌ای و نداشتن نقاط کافی منحصر به فرد برای تخمین مستقل شرایط مدل اتفاق می‌افتد و منجر به ضرایب ناپایدار و نادرست می‌شود و نباید مورد تحلیل و انتخاب قرار بگیرد [۴۴].

تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) ارتباط بین متغیرهای مستقل و پاسخ را با پارامترهایی همچون پاسخ برای عامل تحت عنوان مقدار F (F-value)، سهم هر عامل در پاسخ تحت عنوان مقدار p (p-value) و عدم برازش، مجموع مربعات<sup>۲</sup>، میانگین مربعات<sup>۳</sup>، درجه آزادی (df)، انحراف معیار (SD)، دقت کافی<sup>۴</sup> و درصد ضریب تغییر (C.V. %) مشخص می‌کند.

این تفاوت هر چند مختصر می‌تواند در تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده تاثیرگذار باشد بدین صورت که هر چه انرژی فاصله باند یا باندگپ فتوکاتالیست کمتر باشد، نور بیشتری می‌تواند جذب کند [۴۳]. بر این اساس، نانوکامپوزیت نور بیشتری از نمونه بالک جذب می‌کند در نتیجه تولید الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده نوری را تسهیل می‌کند و راندمان تخریب نوری را افزایش می‌دهد. وجود باندگپ انرژی مطلوب، فعال‌سازی با انرژی کمتر و جذب بیشتر در محدوده نور مرئی کارایی تجزیه فتوکاتالیستی CNMS را توجیه و ارزشمند می‌نماید.

### ۳-۲- برازش مدل و تحلیل آماری

برای بررسی اثر ترکیبی سه متغیر زمان، دوز فتوکاتالیست و طول موج تابشی در تجزیه فتوکاتالیستی رنگ RhB، سه متغیر بر اساس رابطه ۱ و روش BBD در نرم‌افزار مورد تحلیل قرار گرفتند. جدول ۲ مجموعه آزمایش‌های انجام شده و نتایج تجربی تجزیه رنگ را نشان می‌دهد. در

- 1 aliased model
- 2 Sum of Squares
- 3 Mean Square
- 4 Adequate precision

جدول ۳. برازش مدل‌های توالی در تجزیه فتوکاتالیستی رنگ RhB

Table 3. Sequential model fitting for photocatalytic degradation of RhB

توالی مجموع مربعات						
مدل	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-value	p-value	ملاحظات
Linear vs Mean	۵۵۵۱/۵۵	۳	۱۸۵۰/۵۲	۲۶/۵۳	<۰/۰۰۰۱	
2FI vs Linear	۷۱۸/۶۴	۳	۲۳۹/۵۵	۱۲/۷۴	۰/۰۰۰۹	
Quadratic vs 2FI	۱۸۲/۶۷	۳	۶۰/۸۹	۷۹/۲۵	<۰/۰۰۰۱	پیشنهادی
Cubic vs Quadratic	۴/۲۲	۳	۱/۴۱	۴/۸۶	۰/۰۸۰۵	مدل هم‌اثر
بررسی خلاصه آماری						
مدل	انحراف معیار	ضریب همبستگی	ضریب همبستگی تعدیل شده	ضریب همبستگی پیش‌بینی شده	PRESS	ملاحظات
Linear	۸/۳۵	۰/۸۵۹۶	۰/۸۲۷۲	۰/۷۱۱۴	۱۸۶۳/۷۰	
2FI	۴/۳۴	۰/۹۷۰۹	۰/۹۵۳۴	۰/۸۷۲۴	۸۲۳/۸۷	
Quadratic	۰/۸۷۶۵	۰/۹۹۹۲	۰/۹۹۸۱	۰/۹۸۹۳	۶۹/۳۳	پیشنهادی
Cubic	۰/۵۳۸۱	۰/۹۹۹۸	۰/۹۹۹۳	*	*	مدل هم‌اثر
آزمون عدم برازش						
مدل	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-value	p-value	ملاحظات
Linear	۹۰۵/۵۳	۹	۱۰۰/۶۱	۳۴۷/۴۲	<۰/۰۰۰۱	
2FI	۱۸۶/۸۹	۶	۳۱/۱۵	۱۰۷/۵۵	۰/۰۰۰۲	
Quadratic	۴/۲۲	۳	۱/۴۱	۴/۸۶	۰/۰۸۰۵	پیشنهادی
Cubic	۰	۰	۰/۲۸۹۶			مدل هم‌اثر

برازش و همچنین مقایسه ضرایب همبستگی در خلاصه آماری مورد بررسی قرار گرفت. در توالی مجموع مربعات، مدل درجه دوم (quadratic) به دلیل داشتن مقادیر بیشتر F-value در مقایسه با سایر مدل‌ها و همچنین معنی‌داری p-value به عنوان مدل پیشنهادی<sup>۵</sup> معرفی می‌شود.

در خلاصه آماری، بیشترین بودن مقدار ضرایب همبستگی (در هر سه ضریب) و کمتر بودن مقدار PRESS همچنان در مدل درجه دوم مشاهده می‌شود. ضمن اینکه در تحلیل عدم برازش (Lack of fit)، مدل درجه دوم با داشتن کمترین F-value، عدم معنی‌داری در p-value و مقادیر کمتر میانگین مربع خطا<sup>۶</sup> (MSE)، کفایت مدل انتخابی را تایید می‌کند.

به طور کلی بالا بودن پارامتر F-value و پایین بودن p-value در آنالیز RSM، اعتبار بالای مدل‌ها را نشان می‌دهد. ضمن اینکه معنی‌داری مدل درجه دوم از طریق تعیین F-value مشخص می‌شود. پارامترهای F-

مقدار F-value بر اساس مقایسه میانگین مربع منبع با میانگین مربع باقی‌مانده<sup>۱</sup> و p-value به عنوان احتمال تشخیص F-value مشاهده شده اگر فرض صفر (هیچ اثر عاملی وجود ندارد) درست باشد تعریف می‌شود [۲۹]. درستی و صحت مدل از طریق ضریب همبستگی ( $R^2$ )، ضریب همبستگی تعدیل شده<sup>۲</sup> ( $adj R^2$ )، ضریب همبستگی پیش‌بینی شده<sup>۳</sup> ( $pred R^2$ ) عدم برازش و پیش‌بینی مجموع مربعات خطاها<sup>۴</sup> (PRESS) تعیین می‌شود [۲۷].

جدول ۳ کفایت مدل‌های آزمایش شده را نشان می‌دهد. بر اساس این جدول، مدل‌های درجه اول خطی (Linear)، مدل درجه اول با اثر متقابل دو متغیر (2FI)، مدل درجه دوم (quadratic) و مدل مربعی (Cu-bic) بر اساس تحلیل پارامتر F-value در توالی مجموع مربعات و عدم

- 1 Residual
- 2 adjusted
- 3 predicted
- 4 prediction error sum of squares

5 suggested  
6 mean square error

جدول ۴. نتایج آنالیز ANOVA

Table 4. Results of ANOVA

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-value	p-value	ملاحظات
مدل	۶۴۵۲/۸۶	۹	۷۱۶/۹۸	۹۳۳/۱۸	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
A- زمان	۶۱۰/۶۶	۱	۶۱۰/۶۶	۷۹۴/۸	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
B- غلظت	۲۳۹۴/۹۱	۱	۲۳۹۴/۹۱	۳۱۱۷/۰۷	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
C- طول موج	۲۵۴۵/۹۸	۱	۲۵۴۵/۹۸	۳۳۱۳/۷	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
AB	۸۴/۵۴	۱	۸۴/۵۴	۱۱۰/۰۳	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
AC	۱۳۹/۹۷	۱	۱۳۹/۹۷	۱۸۲/۱۸	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
BC	۴۹۴/۱۳	۱	۴۹۴/۱۳	۶۴۳/۱۳	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
A <sup>2</sup>	۱۶۷/۷۵	۱	۱۶۷/۷۵	۲۱۸/۳۳	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
B <sup>2</sup>	۴/۱۵	۱	۴/۱۵	۵/۴	۰/۰۵۳	عدم معنی داری
C <sup>2</sup>	۱۲/۷	۱	۱۲/۷	۱۶/۵۳	۰/۰۰۴۸	معنی دار
باقی مانده	۵/۳۸	۷	۰/۷۶۸۳			
عدم برازش	۴/۲۲	۳	۱/۴۱	۴/۸۶	۰/۰۸۰۵	عدم معنی داری
خطای خالص	۱/۱۶	۴	۰/۲۸۹۶			
مجموع	۶۴۵۸/۲۴	۱۶				

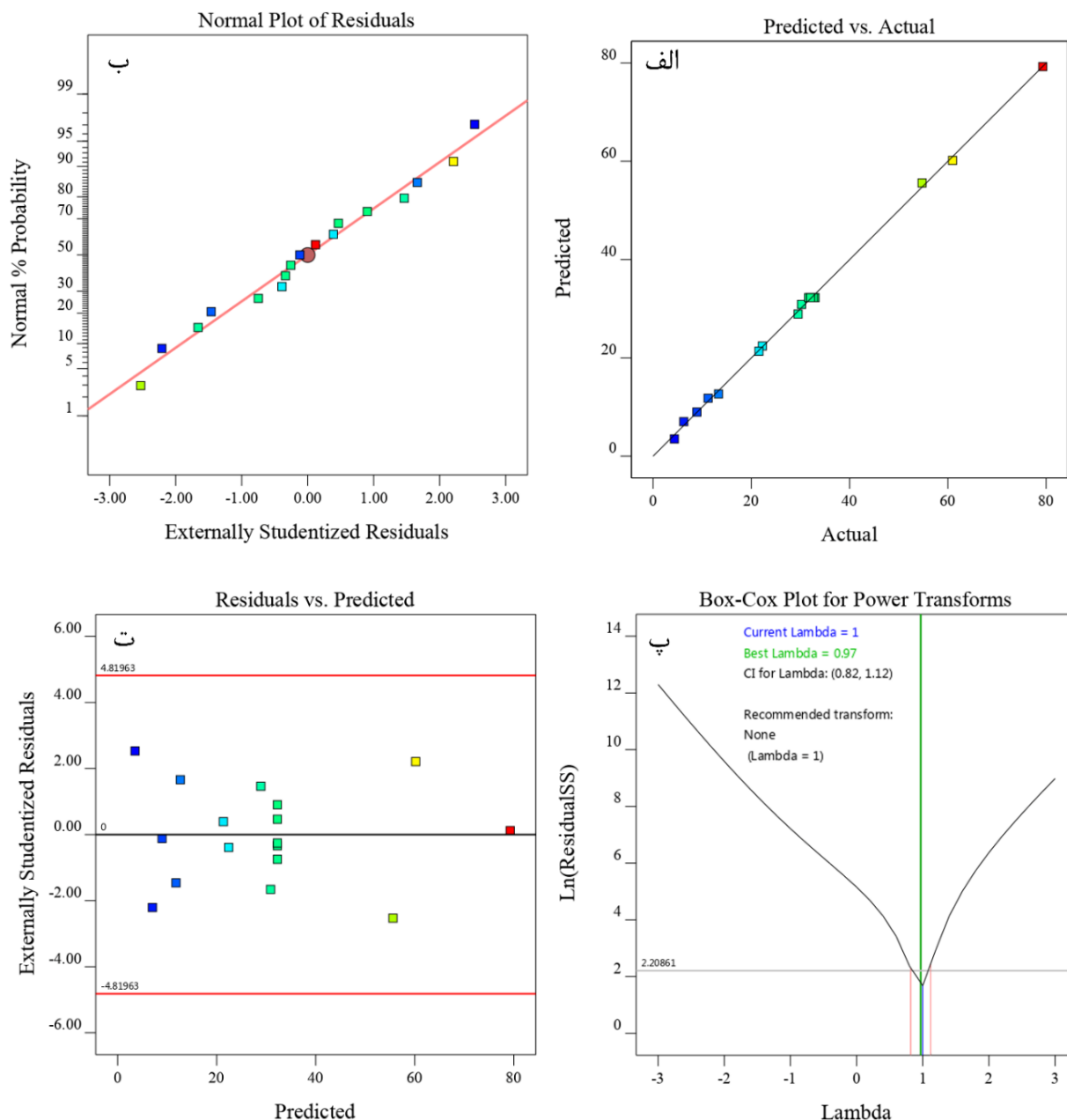
خوب بین نتایج تجربی و پیش‌بینی شده حاصل شده و توافق منطقی<sup>۱</sup> را تایید می‌کند. همچنین یکپارچگی و یکنواختی این مقادیر و نزدیک بودن به عدد یک نشان دهنده این موضوع است که مقادیر تجربی به خوبی با مقادیر پیش‌بینی شده تناسب دارد. این خصوصیت منجر به تفسیر بهتر از تغییرات ایجاد شده در پاسخ می‌گردد. مقدار «دقت کافی» نسبت سیگنال به نویز را نشان می‌دهد. این مقدار در مدل برابر با ۱۱۲/۶۷ بوده که به مراتب بسیار بیشتر از عدد ۴ است که دقت بالای مدل پیشنهادی را تایید می‌کند.

همچنین اعتبار مدل پیشنهادی طی این تحلیل از طریق توزیع نرمال باقی‌مانده‌ها، ثابت بودن واریانس و مستقل بودن باقی‌مانده‌ها از یکدیگر سنجیده می‌شود. نمودارهای احتمال نرمال، باقی‌مانده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده و گراف Box-Cox سازگاری مدل را بررسی می‌کنند. در شکل ۵-الف که مقادیر تجربی را در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده نشان می‌دهد، نسبت مقادیر خطی است. ضمن اینکه این نمودار توزیع مناسب خطاها را نشان می‌دهد. توزیع یکنواخت و خطی باقی‌مانده در نمودار احتمال نرمال، دقت مدل را در پیش‌بینی رابطه بین داده‌های تجربی و متغیرهای مستقل با واریانس هموزن مشخص می‌کند. همچنین نرمال بودن متغیرهای

value و p-value بر اساس جدول ۴ که ANOVA را نشان می‌دهد، در مدل برازش شده‌ی این مطالعه به ترتیب ۹۳۳ و <۰/۰۰۰۱ است. بالا بودن F-value، کوچک و معنی‌داری پارامتر p-value به خوبی اعتبار بالای این مدل را تایید می‌کند. کوچک بودن درصد C.V. در حدود ۲/۹۶ نیز معنی‌داری و دقت خوب آزمایش را نشان می‌دهد. نتایج lack of fit در مدل به دلیل بیشتر بودن p-value از ۰/۰۵، معنی‌دار نبودن عدم برازش را نشان می‌دهد و این موضوع خود تایید کننده کفایت مدل است. همچنین بر اساس نتایج ANOVA، عوامل اصلی درجه اول همچون A، B و C خیلی معنی‌دار و تاثیرگذار هستند. عوامل اصلی درجه دوم، A<sup>2</sup> و C<sup>2</sup> نیز معنی‌دار هستند. در عوامل تعاملی همچون AB، AC و BC هر سه معنی‌دار بوده ولی BC با داشتن بیشترین F-value بیشترین تاثیرگذاری در پاسخ را در مقایسه با سایر به خود اختصاص می‌دهد.

مقایسه پاسخ‌های تجربی در برابر پاسخ‌های پیش‌بینی شده از طریق نتایج ضریب همبستگی تجربی R<sup>2</sup> (۰/۹۹۹۲) و پیش‌بینی شده (۰/۹۸۹۳) در آنالیز اعتبار مدل را تایید می‌کند. همچنین بالا بودن مقدار ضریب همبستگی تعدیل شده (۰/۹۹۸۱) دقت مدل پیشنهادی را نشان می‌دهد که از تطابق

1 Reasonable agreement



شکل ۵. نمودارهای آماری در حذف فتوکاتالیستی رنگ RhB. الف) مقادیر تجربی را در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده؛ ب) نمودار نرمال باقی‌مانده‌ها؛ پ) نمودار Box-Cox؛ ت) نمودار باقی‌مانده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده

Fig. 5. Statistical plots on the photocatalytic removal of RhB dye, a) Experimental values against predicted values b) Normal diagram of residuals c) Box-Cox chart d) Residual against predicted values

دهنده‌ی افزایش یا کاهش در واریانس باشد و همچنین قرارگیری منطقی نزدیک به خط مستقیم، مجدداً کفایت مدل را برای توصیف رابطه بین متغیرهای مستقل و پاسخ با فرض وجود واریانس ثابت تایید می‌کند. در نمودار Box-Cox نیز با توجه به نزدیکی  $\lambda$  (lambda) به عدد ۱، این مدل در شکل بهینه خود بوده و نیازی به تغییر مدل نیست.

مستقل از طریق آزمون اندرسون-دارلینگ و تحلیل پارامتر p-value که مقدار بیشتر از ۰/۰۵ را نشان داد، مورد تایید قرار گرفت. در نمودار باقی‌مانده‌ها در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده که به بررسی واریانس خطاهای نابرابر و غیرخطی و همچنین نقاط پرت می‌پردازد، نتایج به صورت تصادفی توزیع شده و طیف ثابتی از باقی‌مانده‌ها در طول آن مشاهده می‌شود. این نمودار به دلیل مشاهده عدم وجود روندی در توزیع باقی‌مانده‌ها که نشان



فتوکاتالیست) کمترین تاثیر را در فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی خواهند داشت. نمودارهای سه بعدی با تصویرسازی تعاملات بین متغیرهای تجربی و اثرات آن‌ها بر نتایج آزمایشی در تفسیر پاسخ سطحی نقش مهمی ایفا می‌کنند. سطوح پاسخ را می‌توان به صورت خطوط دو بعدی یا نمودارهای سه بعدی برای ایجاد تغییرات در پاسخ با توجه به دو متغیر، با ثابت نگه داشتن متغیر دیگر تصویرسازی کرد.

### ۳-۳- تحلیل تعاملات از نمودارهای سه بعدی

#### ۳-۳-۱- اثر دوز نانوفتوکاتالیست

طبق شکل ۶ با افزایش مقدار دوز، کارایی تجزیه فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. این موضوع هم در نتایج آنالیز ANOVA با مقدار F value بالا و p value معنی‌دار و هم در شکل سه بعدی و تراز (کانتوری) با افزایش زمان قابل مشاهده است. افزایش پاسخ و راندمان تجزیه با افزایش دوز به علت افزایش تعداد سایت‌های فعال روی سطح کاتالیست و افزایش اثرگذاری با تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید اتفاق می‌افتد. گرچه با افزایش بیش از اندازه و بیش از مقدار بهینه، کدورت سوسپانسیون افزایش می‌یابد و این باعث کاهش نفوذ نور می‌شود. علاوه بر این، با افزایش دوز از مقدار بهینه، آگلومره شده نیز اتفاق می‌افتد که باعث کاهش کارایی تجزیه می‌گردد. بدین خاطر با توجه به نتایج مقادیر تجربی و تحلیل تصویرسازی‌های دو و سه بعدی، بهینه دوز ۰/۷ معین می‌شود.

#### ۳-۳-۲- اثر زمان

نتایج نشان داد که بیشترین تغییرات در حذف رنگ در ۵۰ دقیقه صورت پذیرفت و بعد از این زمان، تغییرات بسیار ناچیز با روند آهسته تا دقیقه ۹۰ مشاهده گردید و سپس ثابت ماند که به عنوان «زمان کامل تعادلی» در فرآیند فتوکاتالیست این مطالعه در نظر گرفته شد. تاثیرگذاری شاخص و معنی‌دار دقیقه‌ی ۵۰ در حذف فتوکاتالیستی در شرایط متنوع دوز و در طول موج‌های متفاوت نیز کاملاً مشهود و مشابه بوده است. بدین خاطر تاثیرگذارترین زمان در حذف فتوکاتالیستی، دقیقه ۵۰ انتخاب شد و در تحلیل نتایج BBD نیز اثرگذاری این زمان به خوبی مشهود است.

زمان تابش به عنوان یکی از موثرترین عوامل در فرآیندهای تخریب فوتوکاتالیستی شناخته می‌شود. بر اساس شکل ۶ و ۷، هم در تعامل AB (زمان-دوز) و هم در AC (زمان-طول موج) با افزایش زمان، بازده تجزیه افزایش می‌یابد. همچنین با مقایسه این خصوصیت با تحلیل نتایج سینتیک

برآزش یک مدل پیش‌بینی شده با داده‌های تجربی را نیز می‌توان بر اساس تابع آماری مانند آزمون دوربین واتسون (D-W) بررسی نمود. تحلیل این آزمون برای تحلیل سطح دقت مدل درجه دوم (quadratic) و ارزیابی درجه انسجام بین اجراها (ران‌ها) و خود همبستگی در باقی‌مانده‌ها اهمیت پیدا می‌کند. این آزمون استقلال خطاها را با در نظر گرفتن اختلاف ناشی از مقادیر تجربی اندازه‌گیری شده با مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل از طریق مقادیر باقی‌مانده تحلیل می‌کند. از این رو، (D-W) آزمونی برای خود همبستگی در باقی‌مانده‌های حاصل از تحلیل رگرسیون آماری است. مقادیر این آزمون بین عدد صفر تا چهار متغیر است. مقادیر صفر تا کمتر از ۲، خود همبستگی مثبت و بین ۲ تا ۴ خود همبستگی منفی خواهند داشت. عدد ۲ نشان دهنده این است که هیچ خود همبستگی در نمونه وجود ندارد [۴۷-۴۵]. مقدار آماره آزمون (D-W) در این مطالعه برابر با ۲/۰۴۲ است که نشان دهنده‌ی این است که خود همبستگی بین اجراها (ران‌ها) وجود ندارد. بالا بودن ضریب همبستگی ( $R^2$ ) در کنار این آماره آزمون، اهمیت مدل برآزش شده درجه دوم این مطالعه را اثبات می‌کند.

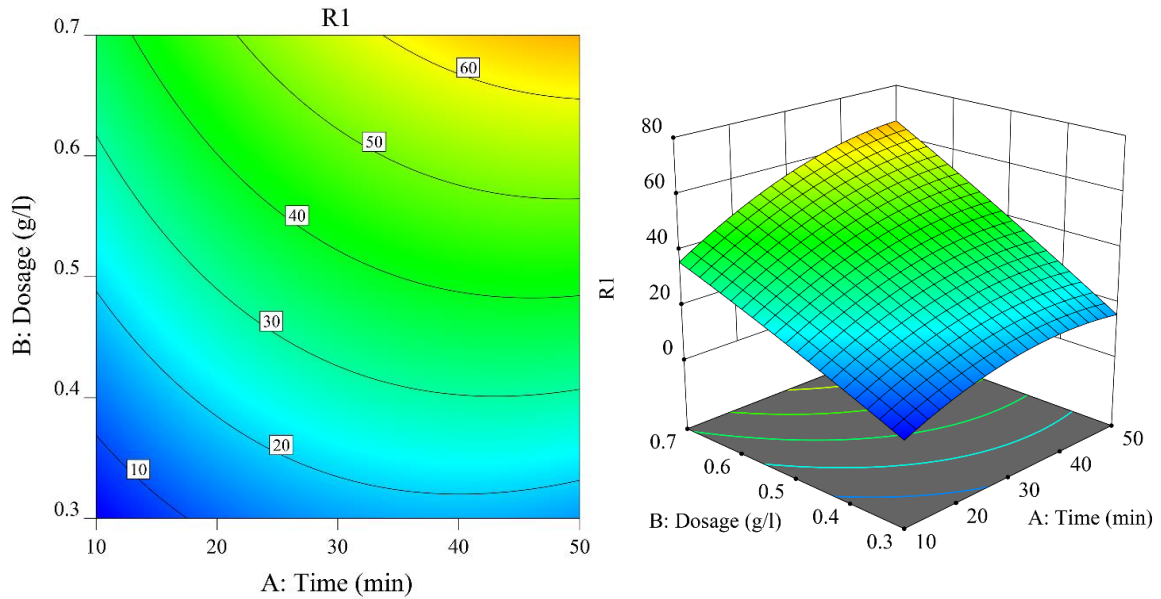
مطابق نتایج رگرسیون، رابطه تجربی مدل درجه دوم بین پاسخ Y (تجزیه فتوکاتالیستی رنگ برحسب درصد) و متغیر در سطح اطمینان ۹۵٪ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$Y = 32.26 + 8.74A + 17.30B - 17.84C + 4.60AB - 5.92AC - 11.11BC - 6.31A^2 - 0.99B^2 + 1.74C^2 \quad (4)$$

که A، B و C به ترتیب مقادیر کدگذاری شده برای متغیر زمان، دوز فتوکاتالیست هستند. ضرایب نشان دهنده اثر پارامترهای مختلف واکنش بر افزایش تجزیه فتوکاتالیستی است. علامت مثبت ضرایب نشان دهنده تناسب مستقیم این متغیرها با پاسخ است، در حالی که علامت منفی نشان دهنده نسبت معکوس است. بدین جهت، زمان و دوز فتوکاتالیست تاثیر مثبت ولی پارامتر طول موج تاثیر منفی در تجزیه فتوکاتالیستی RhB دارد. ترتیب هر عامل با F-value و ضریب آن در معادله فوق به صورت زیر است:

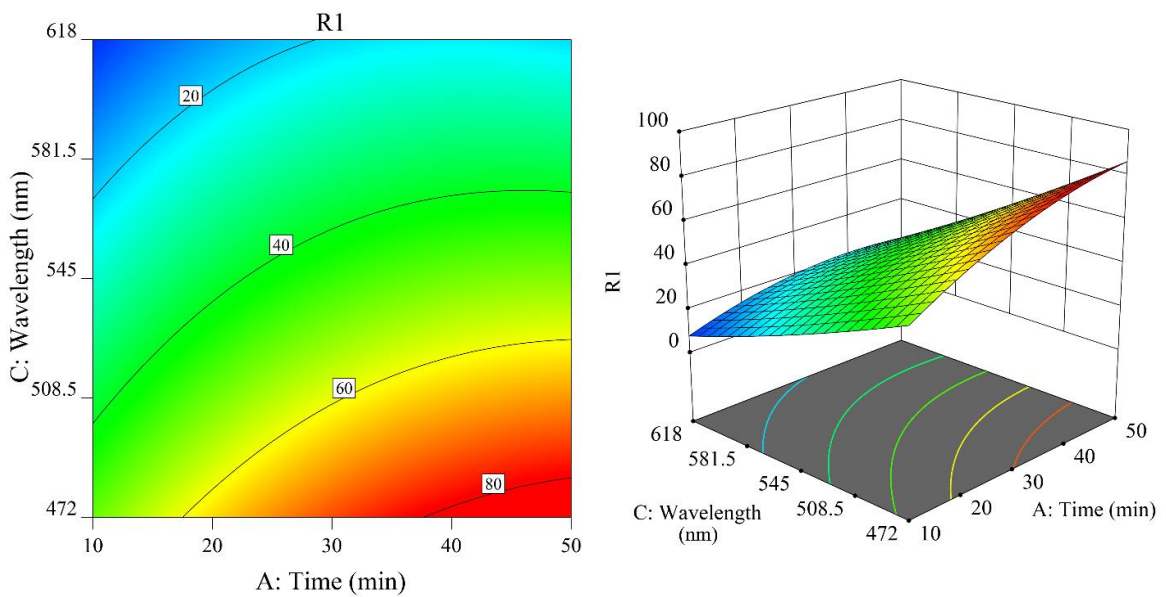
$$C \rangle B \rangle BC \rangle A \rangle A^2 \rangle AC \rangle AB \rangle C^2 \rangle B^2 \quad (5)$$

بنابراین متغیر C (طول موج) بیشترین و  $B^2$  (متغیر درجه دوم دوز



شکل ۶. نمودار دو بعدی و سه بعدی زمان در مقابل دوز نانوکامپوزیت

Fig. 6. Two and three-dimensional plots of time versus dose of nanocomposite

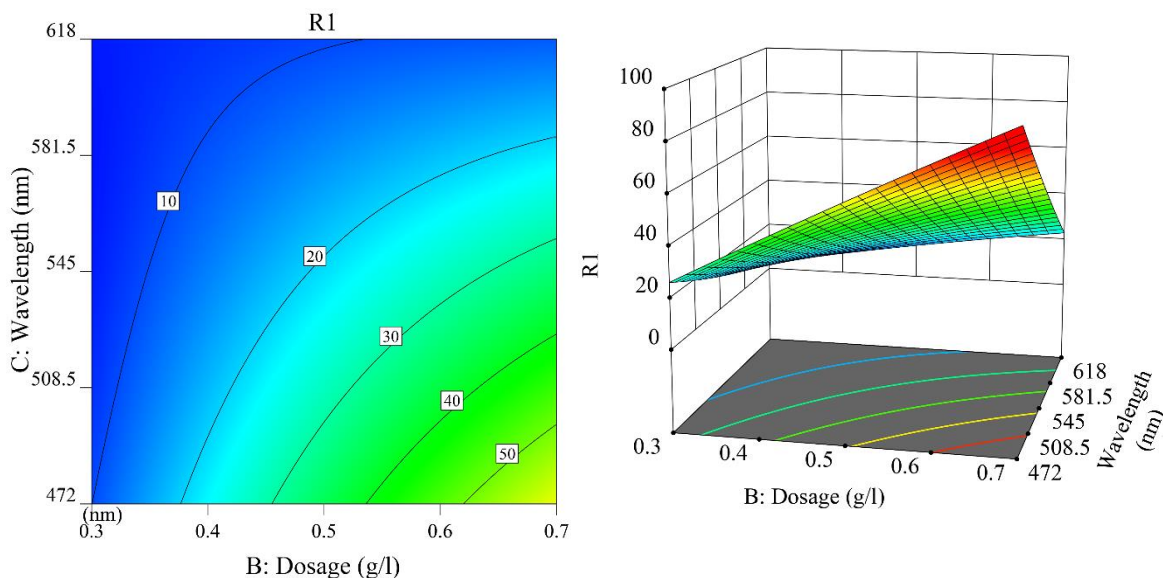


شکل ۷. نمودار دو بعدی و سه بعدی زمان در مقابل طول موج فتوراکتور

Fig. 7. Two and three-dimensional plots of time versus radiation wavelength

ملاچیم می‌شود. در مرحله اولیه، رادیکال‌های هیدروکسیل فراوان بوده و در دسترس هستند، بنابراین سرعت تخریب افزایش می‌یابد. با گذشت زمان و تحلیل رادیکال‌های هیدروکسیل، واکنش با سرعت کمتری پیش می‌رود.

طبق شکل مشخص می‌شود که بیشترین کارایی حذف و افزایش شدید تجزیه در زمان بین ۱۰ تا ۳۰ دقیقه که شیب شدیدی دارند، اتفاق می‌افتد. از ۳۰ دقیقه تا ۵۰ از شدت شیب کاسته شده و از ۵۰ تا ۹۰ دقیقه شیب کاملاً



شکل ۸. نمودار دو بعدی و سه بعدی دوز نانوکامپوزیت در مقابل طول موج فتوراکتور

Fig.8. Two and three-dimensional plots of dose versus wavelength of nanocomposite

$$\ln \frac{C_0}{C} = K_{app} t \quad (۶)$$

در این مدل ( $C_0$ ) مقدار غلظت ابتدایی و ( $C$ ) غلظت  $RhB$ ،  $K_{app}$  ثابت سرعت آشکار واکنش و  $t$  زمان است. مقدار  $K_{app}$  از طریق برازش منحنی<sup>۳</sup> پلات  $\ln(C_0/C)$  همراه با رگرسیون خطی محاسبه می‌شود [۴۲]. برای نشان دادن قابلیت اجرایی مدل و بررسی صحت پیش‌بینی مدل، آزمایش سینتیک در شرایط بهینه صورت پذیرفت. در واقع این آزمایش جهت ارزیابی صحت مدل پیش‌بینی، امکان‌پذیری تجربی مدل و بررسی دقت نهایی پاسخ اجرا شد [۲۷]. تنظیم شرایط بهینه از نظر طول موج در محدوده نور آبی، ۴۷۲ نانومتر با دوز نانوکامپوزیت ۰/۷ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. از معادله مدل، مقدار حذف در زمان ۵۰ دقیقه پیش‌بینی و این مقدار با مقدار تجربی سینتیک مقایسه شد. مقدار حذف پیش‌بینی شده در مدل ۹۲/۲ درصد و مقدار تجربی سینتیک برابر با ۹۰/۰۴ درصد محاسبه گردید که این مقدار در محدوده پیش‌بینی شده<sup>۴</sup> ۹۵٪ بوده و انحراف آن کمتر از ۰/۵٪ از مقدار پیش‌بینی شده بوده و بدین خاطر مدل مورد تایید است. ثابت نرخ واکنش و

### ۳-۳-۳ اثر طول موج تابشی

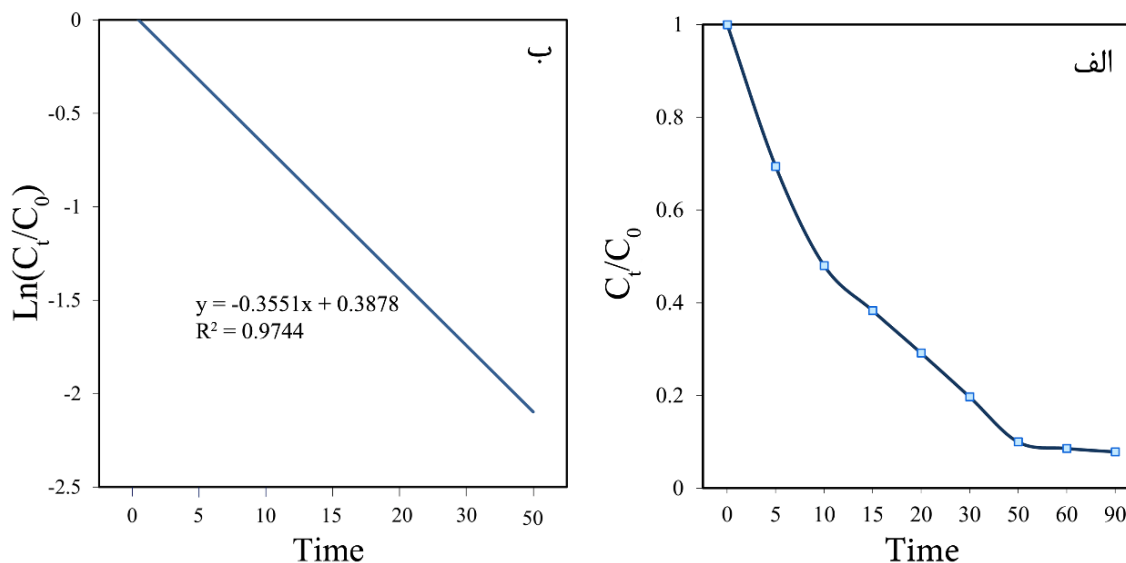
تعامل هم‌افزای طول موج تابشی و دوز نانوفتوکاتالیست که بیشترین مقدار  $F$  value را به خود (BC) اختصاص می‌دهد در شکل ۸ قابل مشاهده است. مطابق شکل، با افزایش زمان و کاهش طول موج مقدار تجزیه فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. حضور سطوح فعال در دوز بهینه، توزیع خوب نانوذرات در سیستم فتوکاتالیتیک بدون تاثیرگذاری منفی در نفوذ نور در کنار انرژی بیشتر طول موج کوچک‌تر منجر به افزایش کارایی حذف خواهد شد. تاثیر کاهش طول موج و بهبود حذف ممکن است متاثر از افزایش تولید جفت الکترون-حفره در طول موج‌های کمتر باشد [۴۸ و ۴۹].

### ۳-۴ اعتبارسنجی تجربی مدل

سینتیک ابزاری بسیار مهمی است که به واسطه آن می‌توان رابطه بین حذف فتوکاتالیتیک و رفتار جذب آلاینده را در سطح کاتالیست نشان داد. در این راستا، غلظت آلاینده در برابر زمان نمایش داده شده است. نرخ حذف آلاینده  $RhB$  از طریق فتوکاتالیست از نظر کمی از طریق پلات سینتیک قابل تعیین است. از مدل لانگمویر هینشلوود<sup>۱</sup> برای بیان مدل سینتیک شبه درجه اول<sup>۲</sup> استفاده شد.

3 fitting curve  
4 prediction interval

1 Langmuir-Hinshelwood  
2 pseudo first order



شکل ۹. نمودار حذف فتوکاتالیستی و سینتیک آن در شرایط بهینه

Fig. 9. Diagram of photocatalytic removal and its kinetics under optimal conditions

حذف کامل رنگ در تحقیقات پیشین، به طور میانگین نیازمند حداقل ۱۳۰ تا ۱۸۰ دقیقه زمان و  $K$  سینتیک در بهینه‌ترین حالت، حدود  $۰/۰۳$  در ساعت است. در صورتی که در این مطالعه حذف کامل در ۹۰ دقیقه با ضریب همبستگی و سینتیک بالا اتفاق می‌افتد. بهینه‌سازی با استفاده از BBD نشان داد که بهترین حالت حذف فتوکاتالیستی در ۵۰ دقیقه، با دوز  $۰/۷$  گرم بر لیتر و در طول موج  $۴۷۲$  نانومتر حاصل می‌شود. اهمیت به کارگیری از این مدل به دلیل پیش‌بینی دقیق پاسخ و به حداکثر رساندن راندمان حذف با به حداقل رساندن مقدار فتوکاتالیست در فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی به خوبی مشهود است. در واقع یکی از اهداف بهینه‌سازی، به حداقل رساندن مصرف فتوکاتالیست، به حداقل رساندن خطا در آزمایش‌های مکرر و طولانی‌تر سینتیک، کاهش هزینه با پیش‌بینی نتیجه است. در مطالعه سینتیک امکان بررسی میزان کمی تاثیر پارامترها در پاسخ، وزن و اهمیت نسبی آن‌ها در نتیجه و کیفیت اثر پارامترهای تعاملی در آنالیز قابل تحلیل نیست. بدین خاطر امکان جایگزینی این آنالیز پیش‌بینی با مدل‌سازی کمی پارامترهای کیفی در عصر به کارگیری از هوش مصنوعی در پیش‌بینی رفتار یا عملکرد با مطالعه‌ای که فقط از راه‌های تجربی پر ریسک، پر هزینه، پر خطا و زمان‌بر برای تحلیل استفاده می‌کنند، ارزشمند نخواهد بود.

علاوه بر این، از دیگر مزایای این مطالعه، بهره‌گیری از LED به عنوان منبع نور و سنتز نانوکامپوزیت با باندگپ در محدوده‌ی نور مرئی

ضریب همبستگی به ترتیب برابر با  $۰/۳۵۵$  و  $\text{min}^{-1}$   $۰/۹۷۴$  است. شکل ۹ به خوبی نشان می‌دهد که نانوفتوکاتالیست با دوز  $۰/۷$  گرم بر لیتر در کمتر از ۶۰ دقیقه بیش از ۹۰ درصد آلاینده را حذف کرده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

سنتز نانوفتوکاتالیست CNMS از طریق روش هیدروترمال با سنتز نانوذرات CN بر روی بستر سیلیکای مزوحفره PMO صورت پذیرفت. نتایج XRD و FTIR به خوبی حفظ خصوصیات ویژگی‌های ساختاری CNMS را از پیش ماده‌های BCN و PMO نشان می‌دهد. خصوصیات که تلفیقی از این دو ماده است. مقایسه کارایی فتوکاتالیستی این مطالعه با مقالات پیشین، به خوبی کارایی و راندمان بالاتر این نانوکامپوزیت را در حذف رنگ RhB در مدت زمان کوتاه‌تر نشان می‌دهد. جذب این آلاینده رنگی کاتیونی با بار مثبت بر روی نانوکامپوزیت با بار سطحی منفی به دلیل حضور گروه‌های سیلانول در PMO به واسطه جاذبه‌ی الکتروستاتیک و برهم‌کنش‌های هیدروژنی این گروه‌ها به طور قابل توجهی بالا ارزیابی و پیش‌بینی می‌شد [۵۰]. این ویژگی منجر به جذب الکترواستاتیک بین رنگ کاتیونی مثبت و بار سطحی منفی روی نانوکامپوزیت شده و منجر به جذب قوی بر روی بستر و سطح نانوکامپوزیت شده و منجر به ارتقای حذف فتوکاتالیستی می‌شود.

- Kang, H. Sun, Hydroxyl decorated g-C3N4 nanoparticles with narrowed bandgap for high efficient photocatalyst design, *Applied Catalysis B: Environmental*, 244 (2019) 262-271.
- [7] H. Jing, R. Ou, H. Yu, Y. Zhao, Y. Lu, M. Huo, H. Huo, X. Wang, Engineering of g-C3N4 nanoparticles/WO3 hollow microspheres photocatalyst with Z-scheme heterostructure for boosting tetracycline hydrochloride degradation, *Separation and Purification Technology*, 255 (2021) 117646.
- [8] Q. Shen, C. Wu, Z. You, F. Huang, J. Sheng, F. Zhang, D. Cheng, H. Yang, gC 3 N 4 nanoparticle@ porous gC 3 N 4 composite photocatalytic materials with significantly enhanced photo-generated carrier separation efficiency, *Journal of Materials Research*, 35(16) (2020) 2148-2157.
- [9] J. Liu, J. Yan, H. Ji, Y. Xu, L. Huang, Y. Li, Y. Song, Q. Zhang, H. Xu, H. Li, Controlled synthesis of ordered mesoporous g-C3N4 with a confined space effect on its photocatalytic activity, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 46 (2016) 59-68.
- [10] B. Antil, R. Ranjan, C.S. Gopinath, S. Deka, Directed holey and ordered gC 3 N 4.5 nanosheets by a hard template nanocasting approach for sustainable visible-light hydrogen evolution with prominent quantum efficiency, *Journal of Materials Chemistry A*, 8(26) (2020) 13328-13339.
- [11] S. Obregón, A. Vázquez, M. Ruíz-Gómez, V. Rodríguez-González, SBA-15 assisted preparation of mesoporous g-C3N4 for photocatalytic H2 production and Au3+ fluorescence sensing, *Applied Surface Science*, 488 (2019) 205-212.
- [12] J. Zhang, T. Cai, H. Li, H. Zhao, Synthesis g-C3N4 of high specific surface area by precursor pretreatment strategy with SBA-15 as a template and their photocatalytic activity toward degradation of rhodamine B, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 194(3) (2019) 229-235.
- [13] M.W. Kadi, R.M. Mohamed, Increasing visible light water splitting efficiency through synthesis route and charge separation in mesoporous g-C3N4 decorated LED. LEDها اندازه کوچکی، طول عمر بالا داشته و نیازی به خنک شدن ندارند و منبع نوری ارزان، کاربرپسند و بدون جیوه هستند. انعطاف‌پذیری LEDها در پیکربندی، آزادی عمل را در طراحی انواع مختلفی از راکتورها و میکرو راکتورهای فوتوکاتالیستی فراهم می‌کند. از طرفی در این مطالعه استفاده از RGB LED، ابتکار عمل را در انتخاب فرکانس و شدت منبع نوری (به صورت منفرد و به صورت نور ترکیبی) و بررسی تاثیر این ویژگی مهم در پاسخ مهیا کرده است. شایان ذکر است که این پاسخ فوتوکاتالیستی از نانوکامپوزیتی حاصل شده است که هیچ عنصر فلزی در آن دوپ نشده و نور مورد مطالعه، نور مرئی LED است. بدیهی است استفاده از عنصر فلزی دوپ شده در نانوفتوکاتالیست، بهره‌گیری از اکسیدانت و بررسی تاثیر منبع نوری ترکیبی، UV و UV+LED قطعا بر روی درصد حذف و راندمان فوتوکاتالیستی نتایج قابل ملاحظه‌تری خواهد گذاشت.
- ### منابع
- [1] D. Yang, X. Zhao, X. Zou, Z. Zhou, Z. Jiang, Removing Cr (VI) in water via visible-light photocatalytic reduction over Cr-doped SrTiO3 nanoplates, *Chemosphere*, 215 (2019) 586-595.
- [2] B. Ekka, M.K. Sahu, R.K. Patel, P. Dash, Titania coated silica nanocomposite prepared via encapsulation method for the degradation of safranin-O dye from aqueous solution: optimization using statistical design, *Water Resources and Industry*, 22 (2019) 100071.
- [3] Z. Teng, W. Li, Y. Tang, A. Elzatahry, G. Lu, D. Zhao, Mesoporous organosilica hollow nanoparticles: synthesis and applications, *Advanced Materials*, 31(38) (2019) 1707612.
- [4] Z. Shu, Y. Tan, J. Zhou, T. Li, J. Chen, D. Chen, W. Wang, Z. Zhao, X. Hu, A general steam-assisted method for one-step synthesis of polymeric carbon nitride nanosheets with/without doping for efficient photocatalytic hydrogen evolution, *Nanoscale*, 12(3) (2020) 1939-1947.
- [5] K.S. Lakhi, D.-H. Park, K. Al-Bahily, W. Cha, B. Viswanathan, J.-H. Choy, A. Vinu, Mesoporous carbon nitrides: synthesis, functionalization, and applications, *Chemical Society Reviews*, 46(1) (2017) 72-101.
- [6] L. Wang, G. Zhou, Y. Tian, L. Yan, M. Deng, B. Yang, Z.



- [23] X. Wang, S. Feng, W. Zhao, D. Zhao, S. Chen, Ag/polyaniline heterostructured nanosheets loaded with gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoparticles for highly efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light, *New Journal of Chemistry*, 41(17) (2017) 9354-9360.
- [24] M. Danish, M. Muneer, Novel ZnS/QDs-SnO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite with enhanced photocatalytic performance for the degradation of different organic pollutants in aqueous suspension under visible light, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 149 (2021) 109785.
- [25] W.K. Jo, G.T. Park, R.J. Tayade, Synergetic effect of adsorption on degradation of malachite green dye under blue LED irradiation using spiral-shaped photocatalytic reactor, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90(12) (2015) 2280-2289.
- [26] C.-C. Yang, R.-A. Doong, K.-F. Chen, G.-S. Chen, Y.-P. Tsai, The photocatalytic degradation of methylene blue by green semiconductor films that is induced by irradiation by a light-emitting diode and visible light, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 68(1) (2018) 29-38.
- [27] A.G. Rana, M. Minceva, Analysis of photocatalytic degradation of phenol with exfoliated graphitic carbon nitride and light-emitting diodes using response surface methodology, *Catalysts*, 11(8) (2021) 898.
- [28] D. Pinheiro, K. Sunaja Devi, A. Jose, K. Karthik, Box-Behnken design and experimental study of ciprofloxacin degradation over Ag<sub>2</sub>O/CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(8) (2021) 2303-2324.
- [29] H. Sheikhpour, A. Saljooqi, T. Shamspur, A. Mostafavi, Co-Al Layered double hydroxides decorated with CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for efficient photocatalytic pesticide degradation, *Environmental Technology & Innovation*, 23 (2021) 101649.
- [30] D. Pinheiro, K.S. Devi, A. Jose, K. Karthik, S. Sugunan, M.K. Mohan, Experimental design for optimization of 4-nitrophenol reduction by green synthesized CeO<sub>2</sub>/g- with WO<sub>3</sub> nanoparticles, *Ceramics International*, 45(3) (2019) 3886-3893.
- [14] W. Wang, J. Fang, H. Chen, Nano-confined g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in mesoporous SiO<sub>2</sub> with improved quantum size effect and tunable structure for photocatalytic tetracycline antibiotic degradation, *Journal of Alloys and Compounds*, 819 (2020) 153064.
- [15] Y. Peng, F. Liu, L. Wang, Y. Liu, J. Lei, J. Zhang, Mesoporous silica-based carbon dot-carbon nitride composite for efficient photocatalysis, *RSC advances*, 7(83) (2017) 52626-52631.
- [16] H. Dong, M. Wei, J. Li, J. Fang, L. Gao, X. Li, A. Xu, Catalytic performance of supported gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on MCM-41 in organic dye degradation with peroxydisulfate, *RSC advances*, 6(75) (2016) 70747-70755.
- [17] L. Jiang, F. Zeng, R. Zhong, Y. Xie, J. Wang, H. Ye, Y. Ling, R. Guo, J. Zhao, S. Li, TiO<sub>2</sub> Nanowires with Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanoparticles for Enhanced H<sub>2</sub> Production and Photodegradation of Pollutants, *Nanomaterials*, 11(1) (2021) 254.
- [18] L. Di, H. Yang, T. Xian, X. Chen, Enhanced photocatalytic degradation activity of BiFeO<sub>3</sub> microspheres by decoration with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoparticles, *Materials Research*, 21(5) (2018).
- [19] M. Sadeghi, S. Farhadi, A. Zabardasti, Fabrication of a novel magnetic CdS nanorod/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NaX zeolite nanocomposite with enhanced photocatalytic performance in the degradation of organic dyes, *New Journal of Chemistry*, 44(20) (2020) 8386-8401.
- [20] C.-S. Ha, S.S. Park, Periodic Mesoporous Organosilicas, (2019).
- [21] X.Y. Bao, X. Zhao, X. Li, P.A. Chia, J. Li, A novel route toward the synthesis of high-quality large-pore periodic mesoporous organosilicas, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(15) (2004) 4684-4689.
- [22] F. Mehrjo, A. Pourkhabbaz, A. Shahbazi, PMO synthesized and functionalized by p-phenylenediamine as new nanofiller in PES-nanofiltration membrane matrix for efficient treatment of organic dye, heavy metal, and salts from wastewater, *Chemosphere*, 263 (2021) 128088.

- Synthesis of periodic mesoporous organosilicas functionalized with different amine-organoalkoxysilanes via direct co-condensation, *Materials Chemistry and Physics*, 149 (2015) 701-712.
- [39] X. Huang, W. Li, M. Wang, X. Tan, Q. Wang, C. Wang, M. Zhang, J. Yuan, A facile template route to periodic mesoporous organosilicas nanospheres with tubular structure by using compressed CO<sub>2</sub>, *Scientific reports*, 7(1) (2017) 1-11.
- [40] F. Rajabi, A.Z. Ebrahimi, A. Rabiee, A. Pineda, R. Luque, Synthesis and characterization of novel pyridine periodic mesoporous organosilicas and its catalytic activity in the Knoevenagel condensation reaction, *Materials*, 13(5) (2020) 1097.
- [41] D.P. Sahoo, S. Patnaik, D. Rath, B. Nanda, K. Parida, Cu@ CuO promoted gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MCM-41: an efficient photocatalyst with tunable valence transition for visible light induced hydrogen generation, *RSC advances*, 6(113) (2016) 112602-112613.
- [42] S. Patnaik, D.P. Sahoo, K. Parida, Bimetallic co-effect of Au-Pd alloyed nanoparticles on mesoporous silica modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for single and simultaneous photocatalytic oxidation of phenol and reduction of hexavalent chromium, *Journal of colloid and interface science*, 560 (2020) 519-535.
- [43] K. Wen, L. Wei, Z. Ren, B. Wang, J. Lu, Enhanced photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes by Ag-modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite: Insights on different mechanisms under visible light, *Journal of Materials Research*, 36(7) (2021) 1549-1560.
- [44] J. Liu, J. Wang, C. Leung, F. Gao, A multi-parameter optimization model for the evaluation of shale gas recovery enhancement, *Energies*, 11(3) (2018) 654.
- [45] V. Bello, O. Olafadegan, Comparative investigation of RSM and ANN for multi-response modeling and optimization studies of derived chitosan from *Archachatina marginata* shell, *Alexandria Engineering Journal*, 60(4) (2021) 3869-3899.
- [46] A. Mohseni-Bandpei, A. Eslami, H. Kazemian, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag catalyst using response surface methodology, *Journal of Rare Earths*, 38(11) (2020) 1171-1177.
- [31] U. Jaleel, K. Devi, R. Madhushree, D. Pinheiro, Statistical and experimental studies of MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>: a ternary Z-scheme hybrid composite, *Journal of Materials Science*, 56(11) (2021) 6922-6944.
- [32] P. John, K. Johari, N. Gnanasundaram, A. Appusamy, M. Thanabalan, Enhanced photocatalytic performance of visible light driven TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for degradation of diclofenac in aqueous solution, *Environmental Technology & Innovation*, 22 (2021) 101412.
- [33] S.C. Ferreira, R. Bruns, H. Ferreira, G. Matos, J. David, G. Brandão, E.P. da Silva, L. Portugal, P. Dos Reis, A. Souza, Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods, *Analytica chimica acta*, 597(2) (2007) 179-186.
- [34] H. Wang, C. Zhang, X. Zhang, S. Wang, Z. Xia, G. Zeng, J. Ding, N. Ren, Construction of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@β-CD/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite catalyst for degradation of PCBs in wastewater through photodegradation and heterogeneous Fenton oxidation, *Chemical Engineering Journal*, 429 (2022) 132445.
- [35] C. Li, Z. Sun, Y. Xue, G. Yao, S. Zheng, A facile synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalysts by sol-gel method and its enhanced photodegradation towards methylene blue under visible light, *Advanced Powder Technology*, 27(2) (2016) 330-337.
- [36] H. Wang, Y. Liang, L. Liu, J. Hu, W. Cui, Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays wrapped with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoparticles for efficient charge separation and increased photoelectrocatalytic degradation of phenol, *Journal of hazardous materials*, 344 (2018) 369-380.
- [37] Y. Su, P. Chen, F. Wang, Q. Zhang, T. Chen, Y. Wang, K. Yao, W. Lv, G. Liu, Decoration of TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z-scheme by carbon dots as a novel photocatalyst with improved visible-light photocatalytic performance for the degradation of enrofloxacin, *Rsc Advances*, 7(54) (2017) 34096-34103.
- [38] N. Suriyanon, P. Punyapalukul, C. Ngamcharussrivichai,

- and purification technology, 73(2) (2010) 71-91.
- [49] M. Galedari, M.M. Ghazi, S.R. Mirmasoomi, Photocatalytic process for the tetracycline removal under visible light: presenting a degradation model and optimization using response surface methodology (RSM), Chemical Engineering Research and Design, 145 (2019) 323-333.
- [50] B. Boukoussa, A. Mokhtar, A. El Guerdaoui, M. Hachemaoui, H. Ouachtak, S. Abdelkrim, A.A. Addi, S. Babou, B. Boudina, A. Bengueddach, Adsorption behavior of cationic dye on mesoporous silica SBA-15 carried by calcium alginate beads: Experimental and molecular dynamics study, Journal of Molecular Liquids, 333 (2021) 115976.
- M. Zarrabi, T.J. Al-Musawi, A high density 3-aminopropyltriethoxysilane grafted pumice-derived silica aerogel as an efficient adsorbent for ibuprofen: Characterization and optimization of the adsorption data using response surface methodology, Environmental Technology & Innovation, 18 (2020) 100642.
- [47] B. Rahimi, A. Ebrahimi, Photocatalytic process for total arsenic removal using an innovative BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/LED system from aqueous solution: optimization by response surface methodology (RSM), Journal of the Taiwan institute of chemical engineers, 101 (2019) 64-79.
- [48] S. Mozia, Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review, Separation

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

A. R. Zeynali, A. Shahbazi, A. R. Pourkhabbaz, Optimization of photocatalytic degradation of rhodamine B dye using graphite carbon nitride nanocomposite in visible light and analyzing its experimental validation in kinetics under optimal conditions, Amirkabir J. Civil Eng., 54(11) (2023) 4397-4416.

DOI: 10.22060/ceej.2022.21241.7665



