

## بررسی فعالیت فتوکاتالیستی $\text{TiO}_2$ - $\text{ZnO}$ تثبیت شده بر روی زئولیت ZSM-5 در

### حذف رنگ متیل اورانژ

قباد منصوری<sup>۱\*</sup>، محسن منصوری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه شیمی دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

<sup>۲</sup> گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۸/۰۳

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۷/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۰/۰۷

#### چکیده

نانو فتوکاتالیست ZTOZ از تثبیت  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  بر روی زئولیت ZSM-5 تهیه شد و فعالیت کاتالیستی آن جهت حذف رنگ آلی متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفت و با نانوکاتالیست‌های، زئولیت-اکسید روی و زئولیت-تیتانیا مقایسه شد. ویژگی‌های کاتالیست تولید شده با استفاده از آنالیزهای BET، پراش اشعه ایکس (XRD)، پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین شد. تصاویر و الگوهای بدست آمده نشان داد که نانوذرات تیتانیا و اکسید روی به خوبی روی سطح زئولیت ZSM-5 قرار گرفته‌اند و میانگین اندازه نانو کریستال‌های اکسید روی و تیتانیا با استفاده از فرمول شرر محاسبه شد که برابر ۱۹/۱۳ نانومتر بود. میانگین قطر حفرات فتوکاتالیست ZTOZ برابر ۱/۲۲ نانومتر بود که نانو متخلخل بودن فتوکاتالیست سنتز شده را نشان می‌دهد. تجزیه فتوکاتالیستی رنگ به صورت تابعی از pH در محدوده ی ۳ تا ۹ و غلظت اولیه رنگ برابر mg/L ۲۵ - ۵ و مقدار کاتالیست ۰/۱ تا ۰/۴ g/L در دمای محیط بررسی و به کمک یک معادله چند جمله ای درجه دوم مدلسازی شد. نتایج حاصل نشان داد که میزان رنگ حذف شده به pH و غلظت اولیه رنگ بستگی دارد. از روش پاسخ سطح به منظور بهینه سازی و یافتن مقادیر بهینه برای تخریب رنگ آلی متیل اورانژ در راکتور استوانه ای شیشه‌ای از جنس پیریکس به ارتفاع ۴۶۰ میلی متر و حجم ۱ لیتر استفاده گردید. سینتیک واکنش‌های فتوکاتالیستی با این فرض که از معادله لانگمیر-هینشلوود تبعیت می‌نماید و درجه واکنش شبه اول است، بررسی گردید.

**کلمات کلیدی:** فتوکاتالیست ZTOZ، زئولیت ZSM-5، نانوذرات اکسید روی، نانوذرات تیتانیا، روش پاسخ سطح، متیل اورانژ.

#### ۱- مقدمه

با توجه به سمیت بسیار بالای پساب های رنگی، استفاده فراوان از این ترکیبات موجب ایجاد نگرانی های بسیاری شده است. بنابراین تمرکز روی روش های کارآمد و نوین برای حذف این ترکیبات از انواع مختلف پساب، امری مهم و ضروری است. فرآیند فتوکاتالیستی به طور موفقیت آمیزی برای حذف دامنه گسترده ای از آلاینده ها مانند رنگ ها، فنل ها، سورفکتانت ها، هیدروکربن های آروماتیک و آفت کش ها به کار رفته است [۱]. این روش مبتنی بر تولید گونه های بسیار فعال مانند رادیکال های هیدروکسیل است که توانایی اکسیدکنندگی بالا برای مولکول های رنگ را دارند، در نتیجه باعث تخریب رنگ و حذف آن از آب و پساب می شوند [۲]. نیمه رساناهای اکسید روی و تیتانیا مواد بسیار خوبی برای فرایندهای فتوکاتالیستی

به شمار می آیند که این به دلیل حساسیت زیاد نسبت به نور، غیر سمی بودن، شکاف پیوندی بالا و همچنین پایداری مکانیکی و شیمیایی بسیار خوب آنها است [۳]. اگرچه تیتانیا به عنوان مهمترین فتوکاتالیست در نظر گرفته می شود، اما اکسید روی نیز به دلیل دارا بودن انرژی شکاف پیوندی  $2/3 \text{ eV}$ ، هزینه کمتر و همچنین عملکرد بهتر آن در مقایسه با تیتانیا برای تخریب چندین آلاینده آلی در هر دو محیط بازی و اسیدی بکار رفته است [۴-۶]. این مواد در اثر تابش تحریک شده و با انتقال الکترون در لایه های سطحی مولکول تولید جفت الکترون - حفره می کنند. حفره حاصل دارای خاصیت اکسیدکنندگی قوی و الکترون احیاکننده خوبی است و با تولید رادیکال هیدروکسیل، سبب تجزیه مولکول های آلی آلاینده می شود. مهمترین محدودیت برای کارایی فتوکاتالیست ها جذب و مساحت سطحی کم است. بنابراین تثبیت نیمه رساناها با پایه های مناسب بدلیل افزایش در جداسازی بارها، افزایش در طول عمر حامل های بار، افزایش انتقال بار سطحی به بسترهای جاذب و کاهش هزینه، می تواند بر این محدودیت ها غلبه کند. زئولیت با توجه به ساختار سه بعدی، بلوری بودن، مقاومت فیزیکی و شیمیایی بالا، حفره ها و کانال های یکنواخت، سطح بالا و توان جذبی بسیار عالی پایه ای مناسب برای این کار می باشد. در میان زئولیت ها، زئولیت های مصنوعی دارای مزایای بیشتری نسبت به زئولیت طبیعی هستند زیرا آنها با فاز خالص و یکنواختی سنتز می شوند و افزون بر آن می توان زئولیت های مصنوعی را با طیف وسیعی از اندازه حفره تولید کرد [۷].

در مطالعات قبلی تیتانیا و اکسید روی تثبیت شده بر سطح زئولیت بطور همزمان برای حذف رنگ مورد بررسی قرار نگرفته اند [۸-۱۴]. در این تحقیق نانو فتوکاتالیست با محتوای زئولیت (ZSM-5) و پوشش آن با نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  (ZTOZ) تهیه شد و خواص فتوکاتالیستی آن برای حذف رنگ متیل اورنژ تحت نور UV با زئولیت و نانوکاتالیست های زئولیت - تیتانیا و زئولیت - اکسید روی مقایسه و مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه ها

مواد بکار رفته در این پژوهش از شرکت مرک آلمان خریداری شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. رنگ متیل اورنژ<sup>۱</sup> ( $\text{MO}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ ) استفاده شده از مجتمع صنایع شیمیایی دکتر مجللی با وزن مولکولی 327.34 گرم بر مول و مقدار pKa برابر 3.47، خریداری شد. نانوکاتالیست های زئولیت - تیتانیا و زئولیت - اکسید روی به ترتیب براساس مقالات گزارش شده [۱۵] و [۱۶] سنتز شدند. برای ثبت الگوی پراش پرتو X، از دستگاه XRD مدل Philips PW 1800 استفاده شد. آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX) توسط دستگاه FE-SEM TESCAN MIRA3 انجام شد. سائز حفرات بوسیله دستگاه BET مدل Quantachrome, NOVA 2000 تعیین گردید. بررسی ریخت شناسی محصولات و تخمین اندازه ذرات

<sup>۱</sup>Methyl Orange

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Leo 1455 VP با ولتاژ شتاب دهنده ۱۵ Kv و دستگاه FE-SEM Tescan Mira3 انجام شد. سنجش پتانسیل زتا با استفاده از زتاسنج مدل Malvern Zetasizer Nano ZS ZEN3600 انجام گرفت.

## ۲-۲- سنتز نانو فتوکاتالیست ZTOZ

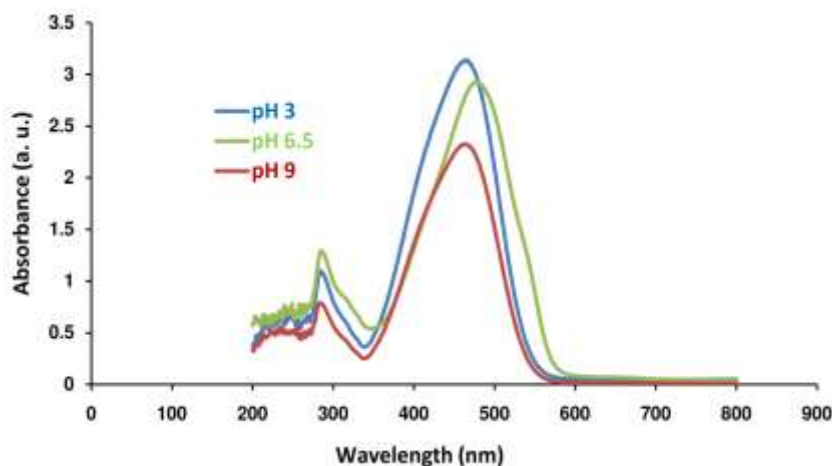
زنولیت ZSM-5 مورد استفاده در این کار به روش مقاله [۱۷] سنتز گردیده و نانو فتوکاتالیست ZTOZ نیز به روش سل ژل تهیه شد. ابتدا مخلوطی به نسبت وزنی ۱:۲ از ZSM-5 و نیترات روی (II) شش آبه در اتانول همزده شده سپس به همان نسبت به محلول حاصل ماده ژل ساز تترا بوتوکسی تیتان (TBT) اضافه گردید. سپس اسید نیتریک رقیق ۱ مولار توسط بورت به آرامی و در حال همزدن به مدت ۵۰ دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد به آن اضافه گردید و به مدت دو ساعت جهت تهیه ژل هم زده شد. در طول مدت ایجاد ژل pH محلول از ۱ به ۳ افزایش یافت. سپس مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. پودر بدست آمده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد توسط کوره الکتریکی به مدت ۶ ساعت کلسینه شده و نانو فتوکاتالیست ZTOZ ( 25% ZnO-25% TiO<sub>2</sub>/50wt% ZSM-5 ) بدست آمد.

## ۲-۳- روش تجزیه فوتوکاتالیستی متیل اورانژ

تجزیه فوتوکاتالیستی MO توسط راکتور استوانه ای از جنس پیریکس به ارتفاع ۴۶۰ میلیمتر و حجم یک لیتر انجام گرفت. راکتور دارای شیر جهت نمونه برداری در خلال فرایند بوده و محتویات درون آن توسط یک لامپ UV از نوع کم فشار جیوه ای (UVC) تحت تابش قرار گرفت. محلول داخل راکتور در یک سبک بستره بین مخزن پمپ و محفظه راکتور در گردش بود. برای برقراری جریان در داخل راکتور از یک پمپ آکواریومی ساخت شرکت SOBO با قدرت ۱۵ وات و دبی ۲ لیتر در دقیقه استفاده شد. به منظور بررسی میزان حذف رنگ، کاتالیست‌های سنتز شده را به همراه محلول متیل اورانژ داخل راکتور ریخته و به مدت ۳۰ دقیقه در حالت تاریکی پمپ را روشن کرده تا جذب سطحی روی سطح نانوکاتالیست‌ها صورت گیرد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۱۲۰ دقیقه تحت تابش نور UV قرار گرفت و در زمان‌های مختلف توسط دستگاه UV (مطابق شکل ۱ در طول موج‌های ماکزیمم ۴۸۵ نانومتر، ۴۷۳ نانومتر و ۴۷۰ نانومتر بترتیب در pH های ۳، ۵/۶ و ۹) میزان حذف رنگ (X) بررسی گردید و از رابطه زیر محاسبه شد:

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که  $C_0$  غلظت اولیه و  $C$  غلظت نهایی می باشد.



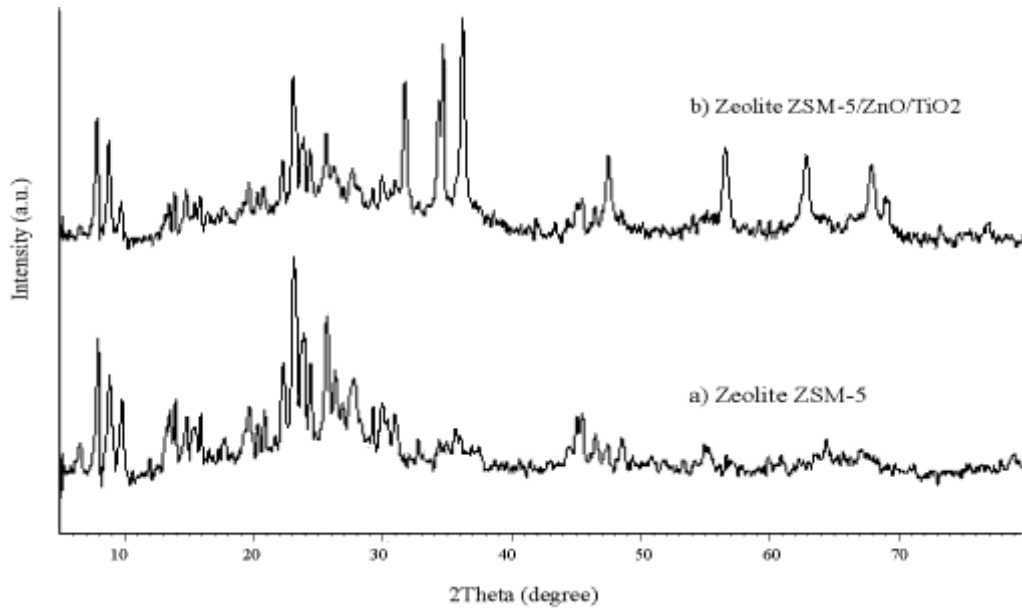
شکل ۱- طیف UV/Vis متیل اورانژ در pH های مختلف

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- خصوصیات ساختاری

جهت تعیین ساختار کریستالی نانو ذرات ZTOZ از پراش سنج پرتو X استفاده گردید که نتایج آن در (شکل ۲) نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۲a مشخص است، پیک‌های نوک تیز در محدوده خطوط پراش  $2\theta = 35^\circ - 20^\circ$  نشان دهنده ساختار میکرومتخلخل زئولیت بوده که بخوبی به شکل بلورین درآمده است. مقایسه XRD نمونه سنتز شده در این تحقیق و نمونه مشابه سنتز شده توسط ژانگ<sup>۲</sup> و همکاران [۱۸] به خوبی تطابق بین نتایج را نشان می دهد. در الگوی XRD مربوط به فتوکاتالیست ZTOZ (شکل ۲b) موقعیت پیک‌های مشخصه فاز ZnO در  $10.4^\circ$ ،  $16.2^\circ$ ،  $23.0^\circ$ ،  $31.1^\circ$ ،  $33.4^\circ$ ،  $36.2^\circ$ ،  $37.2^\circ$ ،  $39.5^\circ$ ،  $47.2^\circ$ ،  $54.9^\circ$ ،  $62.2^\circ$  و  $72.9^\circ$  [۱۰، ۴، ۸] قرار دارند که این دلیلی بر سنتز فتوکاتالیست مذکور می باشد. میانگین اندازه نانو کریستال‌های اکسید روی و تیتانیا با استفاده از فرمول شرر محاسبه شد که برابر  $19/13$  نانومتر بود.

<sup>2</sup> Zhang

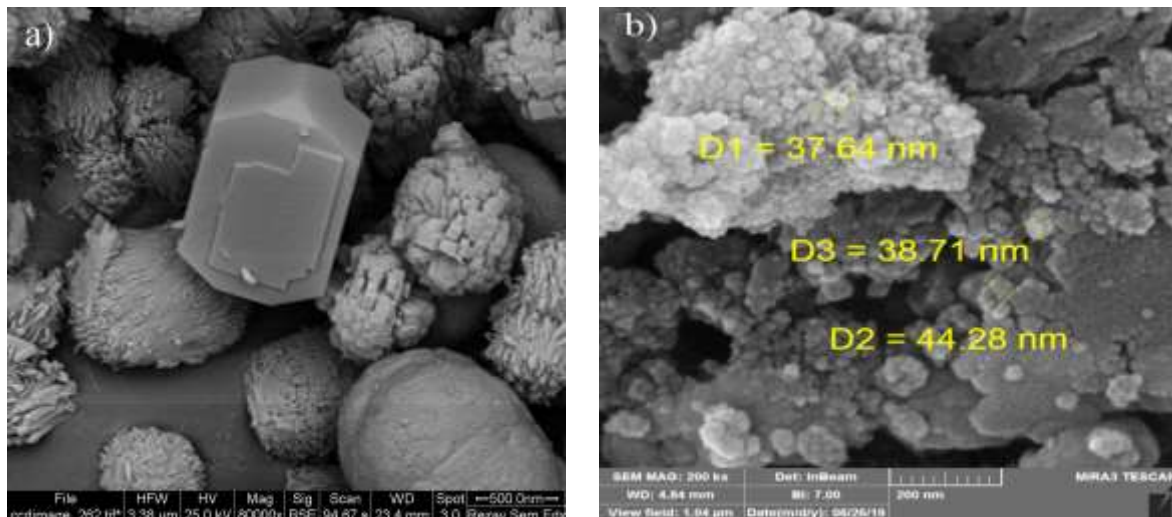


شکل ۲- الگو XRD ذرات (a) زئولیت ZSM-5 و (b) فتوکاتالیست ZTOZ

اندازه سطح ویژه و میانگین قطر حفرات زئولیت سنتز شده با آزمایش BET بترتیب برابر  $369.38 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $1.04$  نانومتر بود که این نشان‌دهنده متخلخل بودن زئولیت است. بعد از تثبیت نانو ذرات اکسید روی و تیتانیا بر روی زئولیت و کلسینه کردن آن مساحت ویژه آن به  $322.34 \text{ m}^2/\text{g}$  کاهش یافت زیرا که بخشی از سطح زئولیت توسط آنها پوشیده می‌شود. میانگین قطر حفرات فتوکاتالیست ZTOZ برابر  $1.22$  نانومتر بود که نانو متخلخل بودن فتوکاتالیست سنتز شده را نشان می‌دهد.

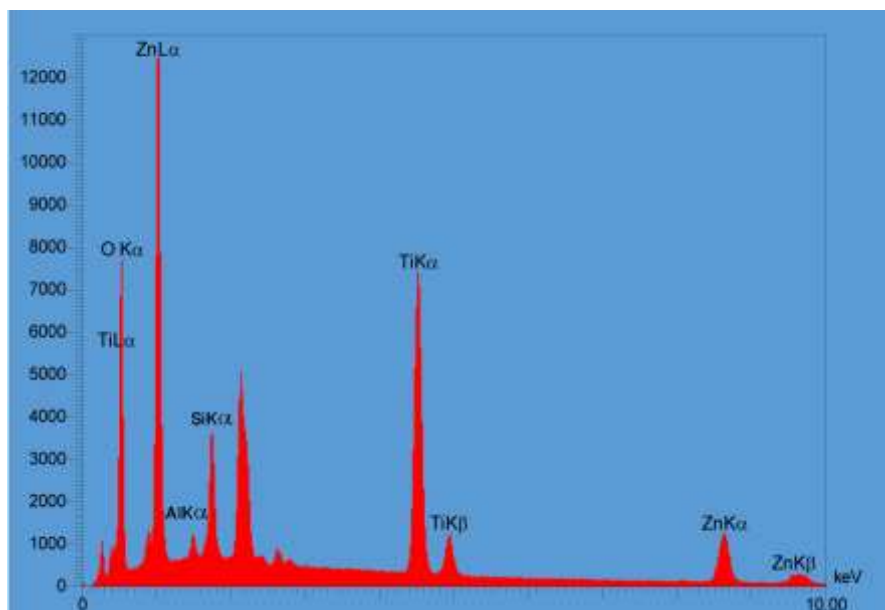
ریخت شناسی زئولیت و فتوکاتالیست ZTOZ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM, FE-SEM) بررسی شد (شکل ۳). همانطور که در شکل ۳a پیدا است از نظر ریخت‌شناسی، نمونه زئولیت از تعداد زیادی واحدهای مکعبی<sup>۳</sup> به هم چسپیده تشکیل شده است و دارای اندازه‌های در حدود یک میکرومتر هستند. در این تصویر به خوبی می‌توان سطوح ناهموار بستر و حفرات را مشاهده کرد که این سطوح ناهموار خود سبب افزایش سطح ویژه و افزایش ظرفیت جذب خواهند شد. با توجه شکل ۳b فتوکاتالیست ZTOZ، واضح است که نانو ذرات اکسید روی و تیتانیا بر روی سطوح و خلل و فرج بستر زئولیت قرار گرفته اند و دارای ابعادی در حدود کمتر از  $40$  نانومتر می‌باشند.

<sup>3</sup> Cubic units



شکل ۳- (a) تصویر SEM زئولیت ZSM-5 و (b) تصویر FE-SEM فتوکاتالیست ZTOZ

آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX) فتوکاتالیست ZTOZ (شکل ۴) بخوبی وجود عناصر  $\text{Ti}(24.34\% \text{W})$ ،  $\text{Zn}(25.10\% \text{W})$  و  $\text{O}(55.51\% \text{W})$  را در ساختار تایید کرد.

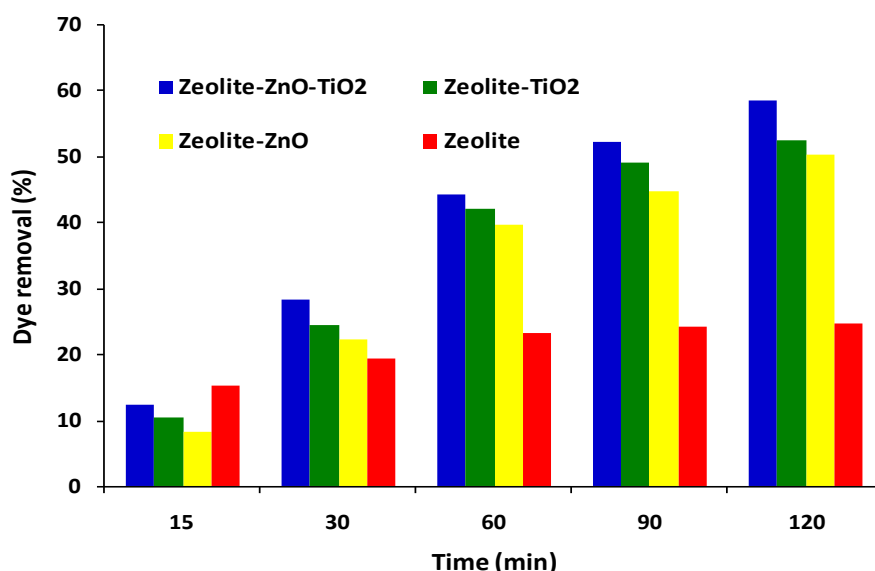


شکل ۴- آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX) فتوکاتالیست ZTOZ

### ۳-۲- فعالیت فتوکاتالیستی کاتالیست‌های مختلف

در این تحقیق حذف فتوکاتالیستی رنگ آلی MO توسط زئولیت و نانوکاتالیست‌های زئولیت-اکسید روی، زئولیت-تیتانیا و ZTOZ مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. بررسی تجزیه فتوکاتالیستی در شرایط pH اولیه محلول (۵/۶)، توان لامپ ۱۵ وات، غلظت ۱/۱۰ گرم بر لیتر از کاتالیست و مقدار رنگ MO ۱۰ میلی گرم بر لیتر انجام شد.

نتایج تجزیه فتوکاتالیستی MO در شکل ۵ آورده شده است. همانطور که مشخص است در ۱۵ دقیقه اولیه آزمایشات میزان تخریب رنگ توسط زئولیت خالص (حدود ۱۵ درصد) بیشتر از فتوکاتالیست‌های زئولیت-اکسید روی (حدود ۸ درصد)، زئولیت-تیتانیا (حدود ۱۰ درصد) و ZTOZ (حدود ۱۲ درصد) است که بدلیل بالاتر بودن مساحت سطح ویژه زئولیت و در نتیجه جذب سطحی روی آن می‌باشد. با توجه به نمودار سرعت حذف رنگ توسط زئولیت که در حال به تعادل رسیدن می‌باشد می‌توان این استنباط را داشت که حذف MO توسط زئولیت در واقع حاصل فرایندهای جذب سطحی و اثر فتوکاتالیستی بوده است. همچنین در مدت زمان‌های کمتر نرخ حذف رنگ بیشتر شده است. بازده تخریب رنگ تحت تابش UV در ۱۲۰ دقیقه بترتیب در حدود ۲۴ درصد، ۵۰ درصد، ۵۳ درصد و ۵۹ درصد برای زئولیت و کاتالیست‌های زئولیت - اکسید روی، زئولیت - تیتانیا و ZTOZ تغییر کرده است با مقایسه این نتایج بیشترین میزان حذف برای کاتالیست ZTOZ بدست آمده است. اضافه شدن یون‌های Ti و Zn بار سطحی وسیعی را فراهم کرده که به عنوان نیروی الکتریکی عمل می‌کند و موجب افزایش بازده جداسازی جفت الکترون - حفره<sup>۴</sup> می‌شود. یون‌های Ti و Zn همچنین به عنوان تله‌های الکترونی، نرخ نوترکیبی سطح<sup>۵</sup> را کاهش داده که موجب نگهداری فعالیت رادیکال‌های هیدروکسیل برای دوره زمانی طولانی مدت می‌شوند [۱۹]. بنابراین، آلاینده‌های جذب شده روی سطح فتوکاتالیست سریعتر توسط رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده تحت تاثیر قرار گرفته و افزایش نرخ تجزیه آلاینده را فراهم می‌آورند [۲۰]. در نتیجه افزایش اکسیدهای روی و تیتانیا به زئولیت قابلیت فرایندهای جذب سطحی و حذف فتوکاتالیستی رنگ را افزایش می‌دهند.



شکل ۵- تجزیه فتوکاتالیستی MO توسط زئولیت، کاتالیست‌های زئولیت - اکسید روی، زئولیت- تیتانیا و ZTOZ

<sup>4</sup> Electron-hole pairs

<sup>5</sup> Surface recombination

### ۳-۳- بررسی فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از پاسخ سطح و تجزیه و تحلیل آماری

فرآیند فتوکاتالیستی ZTOZ با استفاده از روش پاسخ سطح<sup>۶</sup> نیز بررسی شد. پارامترهایی که در حذف رنگ MO مورد بررسی قرار گرفت عبارتند از: میزان کاتالیست بارگذاری شده، غلظت اولیه رنگ و pH محلول که هر کدام از این فاکتورها در ۳ سطح در نظر گرفته شد. روش Box-Behnken (BBD) به عنوان یکی از روش‌های طراحی آزمایشات برای بهینه کردن میزان حذف رنگ استفاده شد. این روش طراحی به روش پاسخ سطحی متعلق است که بصورت گسترده در بهینه سازی های مختلف فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی بکار گرفته شده است. منصوری<sup>۷</sup> و همکارانش نشان دادند که روش BBD برای مدل درجه دوم در جایی که تعداد فاکتورها بزرگ تر از ۲ است در مقایسه با طراحی‌های سطح دیگر مؤثرتر می باشد [۱۲]. مهمترین ویژگی DBB اجتناب از پیشنهاد دادن مراحل است که در آنها همه فاکتورها به طور هم زمان در کمترین یا بیشترین سطح شان قرار دارند. روش DBB، توسط رگرسیون خطی از نتایج تجربی برای تعیین ضرایب معادلات چند جمله ای درجه دوم استفاده می‌کند [۱۲]. محدوده آزمایشات و سطوح متغیرهای مستقل برای حذف فتوکاتالیستی رنگ در جدول ۱ آورده شده‌اند.

جدول ۱- محدوده‌ها و سطوح متغیرهای مستقل مربوط به طرح آزمایشات

فاکتورها	پایین (-1)	وسط (0)	بالا (+1)
A : کاتالیست بارگذاری شده (g/L)	0.1	0.25	0.4
B : غلظت اولیه رنگ (mg/L)	5	15	25
C : pH محلول	3	7 (6.5)	9

جهت بررسی اثر متقابل سه پارامتر مستقل بر تابع پاسخ، ۱۵ آزمایش طراحی شد. ترکیب‌های آماری متغیرهای مستقل با مقادیر اندازه‌گیری شده بعد از ۲ ساعت تابش نور UV در جدول ۲ آورده شده‌اند. با استفاده از نتایج بدست آمده، رابطه تجربی بین پاسخ و متغیرهای مستقل حاصل می‌شود و با استفاده از معادله چند جمله‌ای درجه دوم با اثرات متقابل بین متغیرهای مستقل ارائه می‌گردد.

<sup>6</sup> Response surface methodology

<sup>7</sup> Mansouri



جدول ۲- طراحی BBD به همراه نمایش مقادیر حقیقی و پیش‌بینی شده پاسخ

آزمایش	A : کاتالیست بارگذاری شده (g/L)	B : غلظت اولیه رنگ (mg/L)	pH : C محلول	بازده حذف رنگ (%)
1	0.4	5	7	57.56
2	0.1	25	7	6.7
3	0.4	15	9	23.25
4	0.1	15	9	16.49
5	0.25	15	7	34.43
6	0.1	15	3	84.69
7	0.25	15	7	25.5
8	0.25	5	3	80.76
9	0.4	15	3	62.64
10	0.25	25	9	15.95
11	0.4	25	7	5.37
12	0.25	25	3	73.65
13	0.25	15	7	17.5
14	0.1	5	7	31.35
15	0.25	5	9	35.2

معادله ۲ بیانگر مدل تجربی مرتبه دوم بدست آمده جهت حذف رنگ با سه متغیر وابسته می‌باشد.

$$\text{Dye removal (\%)} = + 25.81 + 2.58 A - 13.71 B - 20.36 C - 6.88 AB + 11.28 AC - 6.49 BC - 2.62 A^2 + 2.05 B^2 + 29.50 C^2 \quad (2)$$

نتایج آنالیز آماری<sup>۸</sup> مربوط به کارایی تبدیل فتوکاتالیستی پیش‌بینی شده با استفاده از معادله‌ی ۲ در جدول ۳ برای میزان حذف رنگ آمده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که سازگاری خوبی بین مقدارهای آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده برای کارایی تبدیل فتوکاتالیستی وجود دارد. ضریب کمی همبستگی ( $R^2$ ) رابطه بین داده‌های آزمایشگاهی و پاسخ‌های پیش‌بینی شده را تعیین می‌کند. هرچه مقدار  $R^2$  به یک نزدیک تر باشد، قدرت مدل برازش یافته در توصیف تغییرات پاسخ به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل بیشتر می‌باشد [۲۲]. برای یک مدل با برازش خوب، مقدار  $R^2$  حداقل باید ۰/۸ باشد. مقدار بدست آمده کمیت ضریب همبستگی  $R^2$  برابر ۰/۹۴۹۳ بود که قابل قبول بوده و بیانگر این است که ۹۴/۹۳ درصد تغییرات داده‌ها را می‌توان با مدل ارائه شده توضیح داد. جدول ۳ معنادار بودن و مناسب بودن مدل را تست می‌کند. مقدار F بدست آمده ۱۰/۴۱ بوده که از مقدار F موجود در جداول آماری بیشتر است و این مناسب بودن مدل انتخابی را نشان می‌دهد.

جدول ۳- آنالیز آماری برای کارایی حذف MO

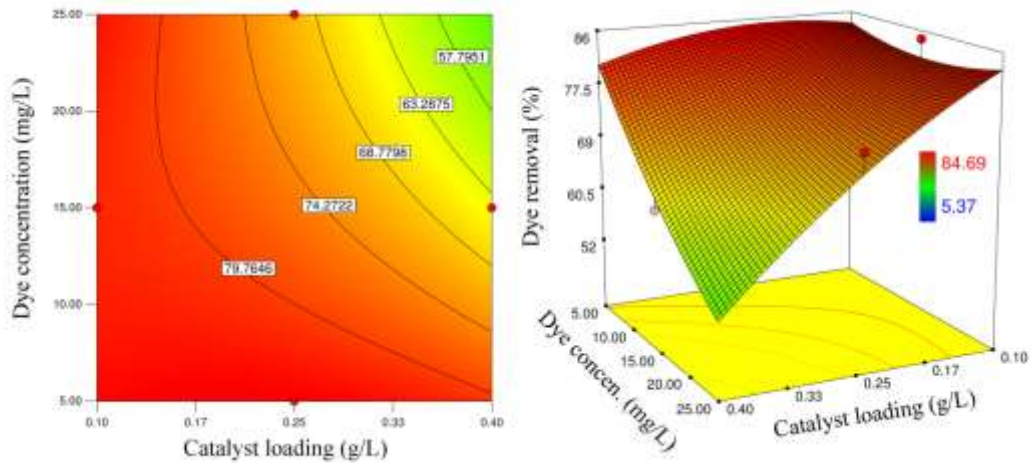
Source of variations	Model	Residuals	Lack of fit
Sum of squares	9599.38	512.52	369.06
Degree of freedom	9	5	3
Mean square	1066.60	102.50	123.02
F-value	10.41		1.72
P-value	0.0095		0.3889
R-Squared	0.9493		
Adj R-Squared	0.9108		

<sup>8</sup> Analysis of Variance

از طرفی دیگر، میزان ارزش P برای ترم عدم برازش<sup>۹</sup> برابر ۰/۳۸۸۹ می باشد که مقدار ترم عدم برازش را به نسبت میزان خطای خالص، قابل توجه نمی دانسته و مدلی قابل قبول می باشد [۲۳]. همچنین ارزش P بدست آمده در جدول آنالیز واریانس برای مدل ارائه شده داری  $P = ۰/۰۰۹۵$  بوده و این نتیجه ی خوبی می باشد. بنابر نتایج تحقیقات انجام شده، سطح معنی داری کمتر از ۰/۰۵ را آن قدر کوچک فرض می کنند که بتوان وجود تفاوت معنی دار بین روشها را نتیجه گرفت. یعنی در ۱۰۰ آزمایش مورد نظر، کمتر از پنج آزمایش وجود دارد که اختلاف بین روشها بر حسب تصادف بدست آمده و در ۹۵ آزمایش دیگر تفاوت ظاهر شده واقعی است، بنابراین اختلاف بین روشها قابل قبول است [۲۴]. بطور خلاصه تحلیل آنالیز آماری برای مدل درجه دوم ( $F=۱۰/۴۱$ ,  $P=۰/۰۰۹۵$ ) نشان می دهد که مدل قابل قبول بوده و کمتر از ۰/۰۵٪ احتمال وقوع بدلیل شانس می باشد [۲۳،۲۵].

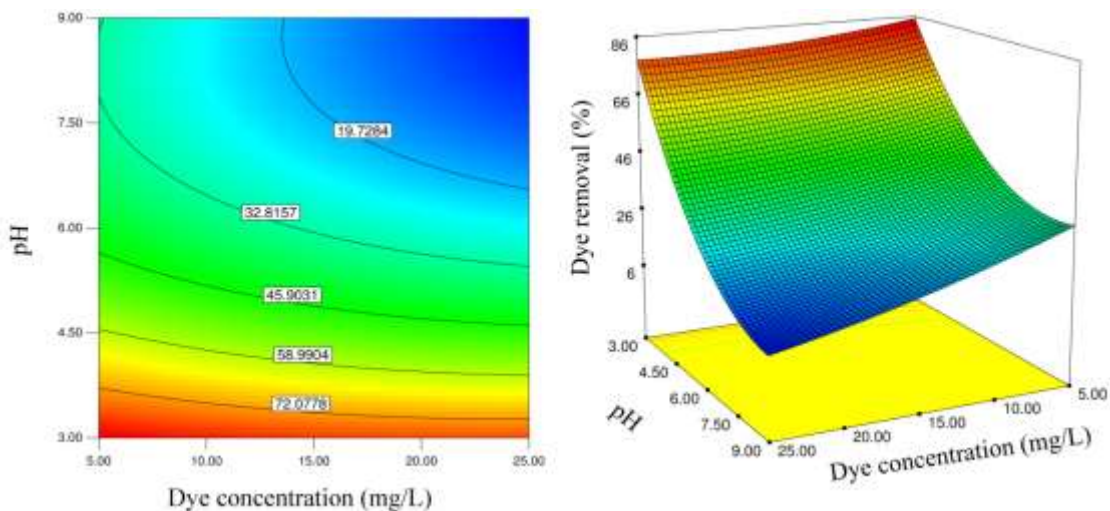
به منظور پیدا کردن ناحیه ماکزیمم و بررسی کارایی حذف رنگ MO از نمودارهای کانتور دو بعدی و سه بعدی استفاده شده است. برای بررسی اثر مقدار کاتالیست بارگذاری شده روی کارایی حذف فتوکاتالیستی، غلظت محلول MO بر حسب مقدار فتوکاتالیست در  $pH = ۳$  مورد بررسی قرار گرفته است. همانطور که در شکل ۶ مشخص است درصد حذف رنگ با کاهش غلظت محلول آن افزایش یافته است. همچنین بازده حذف رنگ با افزایش مقدار نانوکاتالیست ZTOZ بارگذاری شده از غلظت ۰/۱ تا ۰/۱۷ گرم بر لیتر افزایش یافته و بتدریج تا غلظت ۰/۴ گرم بر لیتر کاهش می یابد. بنابراین می توان مشاهده کرد در غلظت ۰/۱۷ گرم بر لیتر از کاتالیست در محدوده ۲۵ تا ۵ میلی گرم بر لیتر از رنگ، بیشترین درصد حذف فتوکاتالیستی بدست آمده و از ۶۵ درصد به ۸۵ درصد رسیده است. با افزایش غلظت فتوکاتالیست سایت های فعال زیادی به وجود می آیند که سرعت و کارایی حذف را افزایش می دهند. از طرف دیگر افزایش غلظت فتوکاتالیست باعث افزایش کدورت و تداخل در عبور نور به درون محلول شده و سبب می شود حذف به آرامی کاهش یابد [۲۶،۲۷]. هوانگ<sup>۱۰</sup> و همکاران در مطالعه خود حذف رنگ متیل اورانژ را با استفاده از فوتوکاتالیست پلاتین اصلاح شده با TiO<sub>2</sub> روی زئولیت طبیعی در غلظت های ۰/۵g/L تا ۶g/L کاتالیزور مورد بررسی قرار دادند که نتایج نشان داد که با افزایش غلظت کاتالیزور در یک محدوده از ۰/۵ گرم تا ۳ گرم بر لیتر، میزان رنگ زدایی از محلول نارنجی رنگ متیل به طور قابل توجهی افزوده شد و پس از آن با افزایش غلظت کاتالیزور به دلیل بیشتر شدن پراکندگی نور کاهش پیدا کرد [۲۸].

<sup>۹</sup> Lack of fit<sup>۱۰</sup> Huang



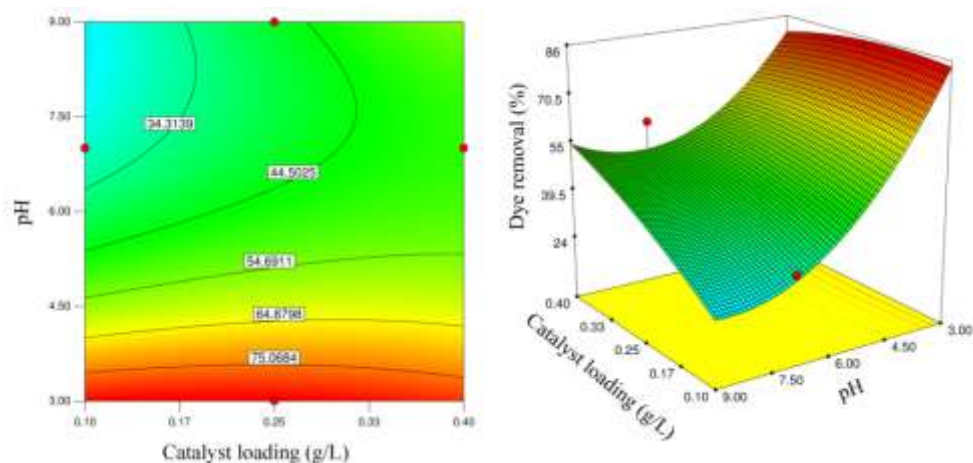
شکل ۶- نمودار کانتور بررسی اثر کاتالیست بارگذاری شده و غلظت محلول رنگ بر حذف فتوکاتالیستی MO در  $\text{pH} = 3$

شکل ۷ اثر غلظت محلول رنگ MO و مقدار  $\text{pH}$  محلول روی کارایی حذف فتوکاتالیستی در توان مصرفی لامپ UV (۱۵ W) و مقدار کاتالیست بارگذاری شده ( $0.17 \text{ g/L}$ ) را نشان می دهد. همانطور که مشخص است در  $\text{pH} = 3$ ، غلظت محلول رنگ برابر ۵ میلی گرم بر لیتر بیشترین درصد حذف رنگ بدست آمده است. و با افزایش غلظت رنگ MO، درصد حذف نهایی آن کاهش می یابد، که این پدیده نشانگر اثر منفی افزایش غلظت بر انجام واکنش می باشد. زیرا با بالا رفتن غلظت محلول رنگ تعداد جایگاه های فعال سطح کاتالیست کاهش می یابند چون که توسط مولکول های رنگ اشغال شده و در نتیجه سرعت تولید مواد اکسید کننده مانند رادیکال های آزاد هیدروکسیل، در اثر دریافت پرتو UV کاهش می یابد [۱]. این نتایج با مطالعات قبلی در این زمینه تطابق دارند [۳۰، ۲۹].



شکل ۷- نمودار کانتور بررسی اثر  $\text{pH}$  و غلظت محلول رنگ بر حذف فتوکاتالیستی MO در مقدار کاتالیست بارگذاری شده  $0.17 \text{ g/L}$

شکل ۸ نمودار کانتور دو بعدی و سه بعدی مربوط به کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ MO به عنوان تابعی از pH محلول و مقدار کاتالیست بارگذاری شده را در مقادیر ثابت غلظت محلول رنگ (۵ mg/L) نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است با کاهش pH محلول حذف فتوکاتالیستی افزایش یافته و بیشترین مقدار حذف رنگ در pH=۳ می‌باشد. بنابراین یکی از فاکتورهای مهم موثر بر عملکرد فتوکاتالیست در محیط‌های آبی pH می‌باشد. pH محیط اثرات پیچیده‌ای بر سرعت واکنش اکسایش فتوکاتالیستی داشته و بستگی به جذب آلاینده بر سطح کاتالیست و سرعت تجزیه‌ی آن نزدیک پتانسیل نقطه صفر<sup>۱۱</sup> (PZC) کاتالیست دارد. بنابراین pH بهینه محیط برای هر نوع آلاینده بسته به طبیعت آن متفاوت است [۳۱،۳۰]. این شاخص به طور قابل توجهی بار سطحی ذره، پتانسیل اکسیداسیون و احیا و موقعیت باندهای انرژی را تغییر می‌دهد. مرگناندهم<sup>۱۲</sup> و همکاران نشان دادند که تأثیر pH مربوط به ویژگی پتانسیل سطح فتوکاتالیست است و می‌تواند بر اساس پتانسیل نقطه صفر توضیح داده شود [۳۲]. pH پتانسیل نقطه صفر برای ذرات ZnO، TiO<sub>2</sub> و زئولیت بترتیب برابر ۸/۶، ۶/۵ و ۴/۷ است [۳۴،۳۳]. پتانسیل زتای ذرات ZTOZ در pH های مختلف در شکل ۹ آورده شده است. همانطور که مشخص است، ذرات ZTOZ در pH های بالاتر از ۶/۶ (PZC) دارای پتانسیل زتای منفی می‌باشد. در pH های پایین تر از PZC یا به عبارت دیگر در pH های اسیدی، سطح کاتالیست دارای بار مثبت می‌شود که در اثر آن ترکیبات آنیونی مانند MO جذب فتوکاتالیست شده و ترکیبات کاتیونی دفع می‌شوند. در مطالعه ای که نوین<sup>۱۳</sup> و همکاران روی رنگ متیل اورانژ انجام دادند بالاترین درصد رنگ زدایی در pH برابر با ۷ مشاهده گردید که به جاذبه الکترواستاتیک بین سطح کاتالیست (اکسید روی-گرافن) و آنیون متیل اورانژ نسبت داده شد [۳۵].

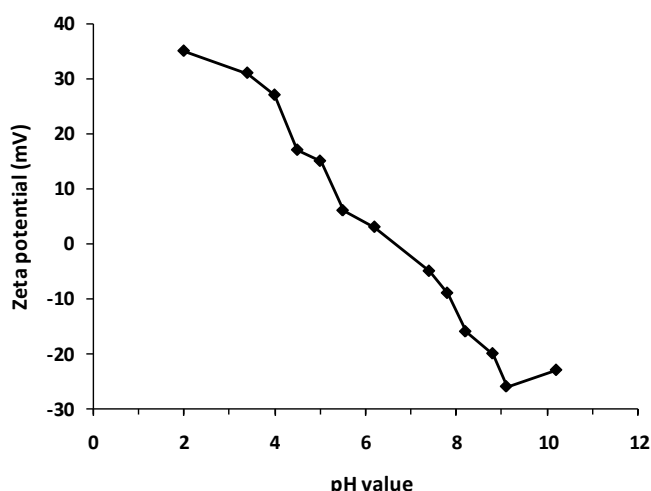


شکل ۸- نمودار کانتور بررسی اثر کاتالیست بارگذاری شده و pH بر حذف فتوکاتالیستی MO در غلظت اولیه محلول رنگ = ۵ mg/L

<sup>11</sup> Point of zero charge

<sup>12</sup> Muruganandham

<sup>13</sup> Nguyen



شکل ۹- پتانسیل زتای سوسپانسیون ذرات ZTOZ بر حسب pH

#### ۴-۳- بررسی سینتیک واکنش حذف فتوکاتالیستی

سینتیک واکنش‌هایی که در سیستم‌های کاتالیستی ناهمگن رخ می‌دهد با مدل‌های سینتیکی که در آنها واکنش با مرحله جذب ماده بر روی فاز جامد آغاز می‌شود، توصیف می‌گردند. در این مدل جذب بر روی کاتالیست را یک واکنش ابتدایی<sup>۱۴</sup> فرض می‌نمایند [۲۰۲۲، ۲۷]. یکی از این مدل‌ها، مدل لانگمیر-هینشلوود است که در آن ماده بر روی کاتالیست جذب شده و سپس واکنش شیمیایی در سطح کاتالیست اتفاق می‌افتد. مدل لانگمیر-هینشلوود به صورت رابطه ۳ می‌باشد:

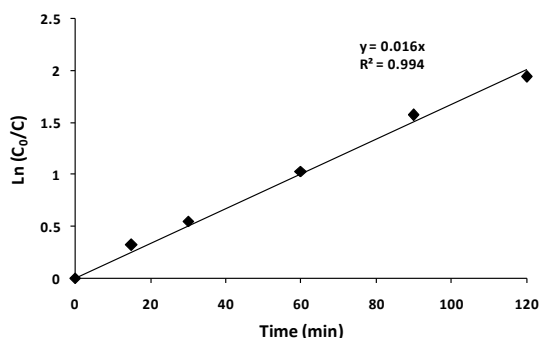
$$-\frac{dC}{dt} = \frac{K_r K_e C}{1 + K_e C} \quad (3)$$

که در آن  $K_r$ ، ثابت سرعت لانگمیر-هینشلوود و  $K_e$ ، ثابت سرعت جذب لانگمیر می‌باشد. با فرض واکنش درجه اول برای حالتی که غلظت آلاینده کم می‌باشد، رابطه فوق نمایانگر سینتیک واکنش درجه اول خواهد بود. انتگرال‌گیری از رابطه (۳) در این حالت با شرط حدی  $C=C_0$  در  $t=0$  رابطه ۴ را می‌دهد:

$$\ln\left(\frac{C_R}{C_{R0}}\right) = -k_{app} t \quad (4)$$

که در آن  $k_{app}$  ثابت سرعت ظاهری واکنش درجه اول است. سینتیک شبه درجه اول فوق در بسیاری از پژوهش‌های فتوکاتالیستی گزارش شده است [۱، ۲، ۲۷]. شکل ۱۰ و جدول ۴، نتایج حاصل از بررسی سینتیک واکنش حذف فتوکاتالیستی رنگ در یکی از نقاط بهینه را نشان می‌دهند.  $k_{app}$  به دست آمده از این بررسی نشان دهنده بالا بودن ثابت سرعت واکنش در حالت بهینه‌ی تعیین شده می‌باشد، که این عامل نیز خود تاییدی بر کارایی استفاده از روش‌های بهینه‌سازی واکنش می‌باشد.

<sup>14</sup>Elementry



شکل ۱۰- تغییرات Ln (C<sub>0</sub>/C<sub>R</sub>) بر حسب زمان برای حذف رنگ در شرایط بهینه

جدول ۴- ثابت سرعت واکنش تجزیه فتوکاتالیستی رنگ در شرایط بهینه

k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	pH	غلظت اولیه رنگ (mg/L)	کاتالیست بارگذاری شده (g/L)
۰/۰۱۶	۰/۹۹	۳	۰/۱۷	۵

#### ۴- نتیجه گیری

در این مطالعه کارایی نانوذرات ZnO و TiO<sub>2</sub> نشاندهنده شده بر زئولیت ZSM-5 به عنوان فتوکاتالیست ZTOZ برای تخریب رنگ MO تحت نور UV بررسی شد. اثر غلظت اولیه محلول رنگ در تجزیه فتوکاتالیستی نشان داد که با کاهش غلظت اولیه MO از ۲۵ به ۵ میلی گرم بر لیتر میزان حذف رنگ افزایش می یابد. این موضوع به علت جذب بیشتر نور UV در غلظت های خیلی زیاد می باشد و در نتیجه محلول مانند یک فیلتر داخلی موثر عمل کرده که تحت این شرایط بخش کوچک تری از فوتون ها به نیمه رسانا رسیده و سپس راندمان تولید رادیکال های هیدروکسیل و سرعت تخریب کاهش می یابد. همچنین مشخص شد که با افزایش میزان بارگذاری کاتالیست تا مقدار بهینه، کارایی حذف افزایش می یابد. مقادیر مازاد کاتالیست، علاوه بر کاهش کارایی فرآیند تجزیه، به دلیل افزایش کدورت و ممانعت از عبور تابش UV و همچنین کاهش چگالی سایت های فعال تولید زوج الکترون-حفره، سبب افزایش هزینه های عملیاتی می شود. همچنین نتایج نشان داد که pH نقش مهمی در میزان حذف آلاینده MO دارد، بطوریکه تخریب فتوکاتالیستی این آلاینده آنیونی در pH اسیدی راندمان بمراتب بالاتری نسبت به pH خنثی و بازی داشته است. همچنین مشخصات فیزیکی نانو ذرات سنتز شده با استفاده از BET، SEM و XRD تعیین گردید. به طور کلی نتایج این مطالعه نشان داد که نانو فتوکاتالیست ZTOZ کارایی بالایی در تخریب رنگزای آنیونی MO داشته و می توان از آن به عنوان یک گزینه کارآمد برای تصفیه پساب های رنگی و تخریب آلاینده های زیست محیطی استفاده نمود.

#### ۵- مراجع

- [1] A. Nodehi, H. Atashi and M. Mansouri, *J. Disper. Sci. Technol.* **40** (2019) 766.
- [2] M. Mansouri, M. Tanzifi, H. Lotfi and M. Nademi, *SCSCC6*. **18** (2017) 153.
- [3] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahneman, *Chem. rev.* **95** (1995) 69.

- [4] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy and V. Murugesan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **77** (2003) 65.
- [5] J. C. Lee, S. Park, H. J. Park, J. H. Lee, H. S. Kim and Y. J. Chung, *J. Electroceram.* **22** (2009) 110.
- [6] J. G. Yu and X. X. Yu, *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 4902.
- [7] S. Jayakumar, P. V. Ananthapadmanabhan, K. Perumal, T. K. Thiyagarajan, S. C. Mishra, L. T. Su and A. I. Y. Tok, *J. Guo, Mater. Sci. Eng. B* **176** (2011) 894.
- [8] O. K. Mahadwad, P. A. Parikh, R. V. Jasra and C. Patil, *Bull. Mater. Sci.* **34** (2011) 551.
- [9] M. Khatamian, S. Hashemian and S. Sabaee, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **13** (2010) 156.
- [10] A. Gnanaprakasam, V.M. Sivakumar, P.L. Sivayogavalli and M. Thirumarimurugan, *Ecotoxicol Environ Saf.* **30** (2015) 121.
- [11] S. Bhattacharjee, S. H. Sarkar, U. Raybarman and J. Panja, *IJIRSET.* **2** (2016) 284.
- [12] W. Panpa, P. Sujaridworakun and S. Jinawath, *Appl. Catal. B.* **80** (2008) 271.
- [13] A. N. Rao, B. Sivasankar and V. Sadasivam, *J. Hazard. Mater.* **166** (2009) 1357.
- [14] A. Jonidi-Jafari, M. Shirzad-Siboni, J. K. Yang, M. Naimi-Joubani and M. Farrokhi, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* **50** (2015) 100.
- [15] C. T. Chang, J. J. Wang, T. Ouyang, Q. Zhang and Y. H. Jing, *Mater. Sci. Eng. B.* **196** (2015) 53.
- [16] C. Bouvy, W. Marine, R. Sporcken and B. L. Su, *Chem. Phys. Lett.* **428** (2006) 312.
- [17] R. Karimi, B. Bayati, N. C. Aghdam, M. Ejtemaee and A. A. Babaluo, *Powder Technol.* **229** (2012) 229.
- [18] X. Zhang, J. Wang, H. Liu, C. Liu and K. Yeung, *Sep. Purif. Techno.* **32** (2003) 151.
- [19] M. G. Alalm, S. Ookawara, D. Fukushi, A. Sato and A. Tawfi, *J. Hazard. Mater.* **302** (2016) 225.
- [20] D. Fukushi, A. Sato, T. Kusaka, Y. Kataoka and K. Kobayashi, *ECS. Trans.* **61** (2014) 43.
- [21] M. Mansouri, H. Atashi, M. M. Khalilipour, N. Setareshenas and F. Shahraki, *J. Korean Chem. Soc.* **57** (2013) 769.
- [22] F. Shahrezaei, Y. Mansouri, A. A. L. Zinatizadeh and A. Akhbari, *Powder Technol.* **221** (2012) 203.
- [23] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*. Wiley, New York, 1991.
- [24] B. K. Korbahti and M. A. Rauf, *Chem. Eng. J.* **136** (2008) 25.
- [25] A. R. Khataee, M. Zarei and L. Moradkhannejhad, *Desalination.* **258** (2010) 112.
- [26] M. A. Behnajady, N. Modirshahla and R. Hamzavi, *J. Hazard. Mater.* **133** (2006) 226.
- [27] N. Setarehshenas, S. H. Hosseini, M. N. Esfahany, M. Mansouri and G. Ahmadi, *Journal Of Applied Chemistry*, **13** (2018) 53. (in Persian)
- [28] C. R. Huang and H. Y. Shu, *J. Hazard. Mater.* **41** (1995) 47
- [29] S. Chakrabarti and B.K. Dutta, *J. Hazard. Mater.* **112** (2004) 269.
- [30] M. Firouzi, A. Nouri and A. Nozadgolikand, *Journal Of Applied Chemistry*, **12** (2017) 23. (in Persian)

- [31] J. C. Chou and L. P. Liao, *Thin. Solid. Films.* **476** (2005) 157.
- [32] M. Muruganandham, N. Shobana and M. Swaminathan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **246** (2006) 154.
- [33] A. Maleki, M. Safari, B. Shahmoradi, Y. Zandsalimi, H. Daraei and F. Gharibi, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22** (2015) 16875.
- [34] Z. Ezzeddine, I. Batonneau-Gener, Y. Pouilloux, H. Hamad and Z. Saad, *Colloids Interfaces.* **2** (2018) 22.
- [35] V. N. Nguyen, D. T. Tran, M. T. Nguyen, T. T. T. Le, M. N. Ha, M. V. Nguyen and T. D. Pham, *Res Chem Intermed* **44** (2018) 3081.