



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

Spectrophotometric Study of Photo-electro-catalytic Degradation Reaction of 4- Nitrophenol on TiO₂-MWCNT/Ti Electrode Using Multivariate Cure Resolution-Alternating Least Squares Method

Fatemeh Chitgaran^a, Sayedeh Maryam Sajjadi^{a,*} , Farideh Nabizadeh Chianeh^a ,
Javad Feizy^b 

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Semnan University, Semnan, Iran

^bDepartment of Food Safety and Quality Control, Research Institute of Food Science and Technology (RIFST), Mashhad, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 06/Nov/2022

Revised: 14/Feb/2023

Accepted: 15/Feb/2023

Keywords:

TiO₂-MWCNT/Ti electrode, electrophoretic deposition (EPD), photo-electro-catalyst, Chemometrics, MCR-ALS.

ABSTRACT

In this study, TiO₂-MWCNT nanoparticles were deposited on Ti electrode by electrophoretic deposition (EPD) method. Scanning electron microscopy method verified that TiO₂-MWCNT were deposited on Ti homogeneously. The Modified electrode was employed as an anode for the degradation of 4-nitrophenol pollutant that monitored spectroscopically. The degradation process of this contaminant was investigated by photo-catalytic (PC), electro-chemical (EC) and photo-electro-catalytic (PEC) methods. The results revealed that PC process was highly slow and there was signal overlapping for the components involved in two other processes, a fact which prevents extracting the kinetic profile of 4-nitrophenol. To overcome this problem, it was proposed to use multivariate cure resolution-alternating least squares (MCR-ALS) method for data analysis. Finally, the pure kinetic and spectral profiles of components were obtained using MCR-ALS method and the efficiencies of the applied degradation methods are ranked as follows: PEC>EC>PC.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.28914.2117>

© 2023 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: sajjadi@semnan.ac.ir

How to cite this article: Chitgaran, F., Sajjadi, S. M., Nabizadeh Chianeh, F., & Feizy, J. (2023). Spectrophotometric Study of Photo-electro-catalytic Degradation of 4-Nitrophenol on TiO₂-MWCNT/Ti Electrode Using Multivariate Cure Resolution-Alternating Least Squares Method. *Applied Chemistry*, 18(68), 235-250. (in Persian)

مطالعه اسپکتروفوتومتری سینتیک تخریب فوتوالکتروکاتالیستی ۴-نیتروفنول بر مبنای الکتروکاتالیزور TiO_2 -MWCNT/Ti با استفاده از روش تفکیک منحنی چند متغیره -

حداقل مربعات متناوب

فاطمه چیتگران^۱، سیده مریم سجادی^{۱*}، فریده نبی زاده چپانه^۱، جواد فیضی^۲

^۱گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۲گروه ایمنی و کنترل کیفیت مواد غذایی، موسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، مشهد، ایران

تاریخ دریافت: ۰۱/۰۸/۱۵

تاریخ تصحیح: ۰۱/۱۱/۲۵

تاریخ پذیرش: ۰۱/۱۱/۲۶

چکیده

در این تحقیق، نانوکامپوزیت TiO_2 -MWCNT بر روی الکتروکاتالیست تیترانیوم با بکارگیری روش لایه نشانی الکتروفوریتیک (EPD) پوشش‌دهی شده است. با استفاده از تکنیک SEM تایید شد که نانوذرات بصورت یکنواخت بر روی تمام سطح تیترانیوم پوشش‌دهی شده‌اند. الکتروکاتالیست اصلاح شده بعنوان آند در تخریب آلاینده ۴-نیتروفنول با استفاده از فرآیند فوتوالکتروکاتالیست بکار گرفته شد. سینتیک فرآیند تخریب آنالیت توسط روش اسپکتروفوتومتری ارزیابی گردید. فرآیند تخریب ۴-نیتروفنول با روش‌های فوتوکاتالیست (PC)، الکتروشیمیایی (EC) و فوتوالکتروکاتالیست (PEC) بررسی شد. نتایج نشان داد که فرایند EC بسیار کند بود و در داده‌های جمع‌آوری شده برای دوفرایند دیگر به دلیل همپوشانی طیفی اجزاء درگیر در سینتیک امکان استخراج پروفایل سینتیک تخریب ۴-نیتروفنول وجود داشت که برای غلبه بر این مشکل، روش تفکیک منحنی چند متغیره - حداقل مربعات متناوب (MCR-ALS) برای غلبه بر این مشکل استفاده شد. در پایان پروفایل سینتیک و طیف‌های خالص اجزاء به دست آمدند و کارایی روش‌های استفاده شده در تخریب آلاینده بدین ترتیب بود $PEC > PC > EC$.

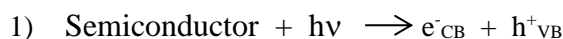
کلمات کلیدی: الکتروکاتالیست TiO_2 -MWCNT/Ti، رسوب‌دهی الکتروفوریتیک، فوتوالکتروکاتالیست، کمومتریکس، MCR-ALS.

۱- مقدمه

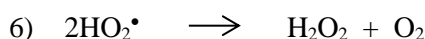
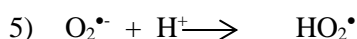
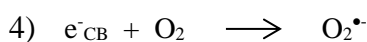
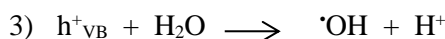
نیتروفنول‌ها به عنوان ماده اولیه یا حدواسط بسیاری از فرایندهای شیمیایی در صنایع مختلفی می‌باشند که جزء آلاینده‌های آلی در آب‌های زیرزمینی و محیط زیست شناخته شده‌اند. از میان این ترکیبات، ۴-نیتروفنول، به عنوان ۱۲۶ امین آلاینده توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا ثبت شده‌اند که حد مجاز آن در نمونه‌های محیطی ppm ۲۰ می‌باشد [۱]. این ترکیب به دلیل پایداری بالا و زیست‌تخریبی کم برای مدت طولانی در محیط می‌ماند. بنابراین ارائه روشی کارآمد برای حذف و تخریب آن در پساب بسیار حائز اهمیت می‌باشد. روش‌های متعددی برای حذف و یا تخریب آلاینده‌ها از محیط‌های آبی

وجود دارد [۲-۴]. تکنیک های الکتروشیمیایی نور کمکی^۱ از قبیل فوتوالکتروکاتالیست^۲ (PEC) و فوتوالکتروفنتون^۳ از شناخته ترین این روشها هستند که مبتنی بر تخریب آلاینده های آلی هستند. در این تکنیکها بواسطه رادیکال های OH تولید شده از نور UV در یک سیستم الکترولیتی و با نورکافت باعث تخریب حدواسطها حاصل از تخریب اولیه آلاینده در محلول آبی می شوند [۵-۸].

بازده فرایند PEC در تخریب آلاینده های آلی مستقیما با خواص فوتوکاتالیستی ذاتی نیمه رسانای پوشش داده شده بر روی بستر یا به عبارتی فوتو آند، مرتبط می باشد. اصلی ترین ویژگی یک ماده نیمه رسانا در فرآیند فوتوکاتالیست، شکاف باند بین نوار ظرفیت و رسانش است. هنگامیکه نیمه رسانا با انرژی بیشتر از شکاف باند خود در معرض تابش قرار بگیرد، الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته شده و منجر به تولید حفره با بار مثبت در نوار رسانش می شود.



h_{VB}^+ تولید شده، یک گونه اکسند قوی است. آلاینده های آلی، می توانند به وسیله واکنش مستقیم با h_{VB}^+ (واکنش ۲) و یا واکنش با رادیکال OH حاصل شده از برهم کنش بین حفره و مولکول آب جذب شده (واکنش ۳)، اکسید شده و سپس بطور کامل معدنی شوند. همچنین گونه های اکسیژن فعال ضعیف مانند $O_2^{\bullet-}$ ، HO_2^{\bullet} و H_2O_2 می توانند از طریق واکنش های ۴ تا ۶ تولید شوند [۷ و ۸].



الکترون برانگیخته شده (e_{CB}^-)، یک گونه ناپایدار است و تمایل دارد به حالت پایه برگشته و با رادیکال هیدروکسیل جذب شده و حفره تولید شده در مرحله قبل واکنش دهد. ترکیب مجدد e_{CB}^- با h_{VB}^+ از معایب اصلی فرآیند فوتوکاتالیست محسوب می شود [۵، ۷ و ۹]. این مشکل در PEC با استفاده از سیستم الکترولیتی به همراه آند پوشش داده شده با ماده فعال نوری که تحت تابش نور UV قرار دارد، حل شده است. در فرآیند PEC، الکترون های تولید شده از فوتون به دلیل اختلاف پتانسیل بین فوتوآند و کاتد، در یک مدار الکتریکی خارجی جریان می یابند. این امر، تولید حفره و رادیکال هیدروکسیل را افزایش داده و فرآیند اکسایش آلاینده ها را تسریع می بخشد [۱۰ و ۱۱].

¹ Photo-assisted Electrochemical

² Photo-electrocatalyst

³ Photo-electro-fenton

⁴ Recombination

ماده فعال نوری (فوتوکاتالیست) غالباً اکسیدهای فلزی هستند که دارای مقدار مناسب پتانسیل شکاف باند^۵ بین نوار ظرفیت پر شده و نوار رسانش خالی می باشند. از بین مواد فعال نوری، تیتانیوم دی اکسید به علت مزیت‌هایی همچون قدرت اکسیداسیون بالا، پایداری مناسب، سمیت کم و هزینه پایین، یکی از جذاب‌ترین فوتوکاتالیست‌های مورد استفاده در فرآیند PEC به شمار می‌رود. [۱۲-۱۴]. با وجود این، برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیست TiO_2 ، باید برخی از محدودیت‌های ذاتی آن مانند هدایت الکتریکی ضعیف و سرعت بالای واکنش ترکیب مجدد الکترون و حفره‌های تولید شده از فوتون حل شود [۱۵]. برای ارتقای فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 ، تحقیقات زیادی بر روی ترکیب مواد تیتانیوم دی اکسید و نانولوله‌های کربنی چند جداره^۶ MWCNT انجام شده است که این نانولوله‌های کربنی با مساحت سطح بزرگ، سایت‌ها و مکان‌های فرود بیشتری را برای نانو ذرات فراهم می‌کند و منجر به انتقال الکترون‌های تولید شده از فوتون به مدار خارجی می‌شود تهیه کامپوزیت $TiO_2/MWCNT$ ، واکنش ترکیب مجدد الکترون و حفره‌های تولید شده را به حداقل می‌رساند و منجر به تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر شده و فرآیند تخریب آلاینده را فزونی می‌بخشد. [۶ و ۷]. برای پوشش دهی نانوکامپوزیت $TiO_2/MWCNT$ از روش لایه نشانی الکتروفوریتیک^۷ (EPD) استفاده شد. روش EPD یکی از فرآیندهای کلوئیدی در تولید پوشش‌ها است که دارای مزیت‌هایی مانند زمان پوشش‌دهی کوتاه، تجهیزات ساده، محدودیت کم نسبت به شکل زیرلایه، عدم نیاز به بایندر^۸ (که سبب می‌شود مقدار مواد آلی موجود در پوشش خام، بسیار کم و یا حتی صفر باشد) است [۱۵-۱۸].

در بررسی فرایندهای فوتوکاتالیستی با توجه به ماهیت سینتیکی این فرایندها، نیاز به دنبال کردن سیستم مورد مطالعه در فاصله زمانی خاصی می‌باشد که بتوان تشخیص داد در هر زمان چه درصدی از آنالیت تخریب شده است و یا درصد پیشرفت تولید و مصرف محصولات حدواسط فرایند تخریب را اندازه‌گیری کرد.

روش اسپکتروفوتومتری، یک روش مقرون به صرفه است که بدون نیاز به مصرف حلال‌های آلی می‌تواند برای دنبال کردن فرایندهای سینتیکی مورد استفاده قرار گیرد. اما از معایب این روش این است که در فرایندهای تخریب نیتروفنول‌ها به دلیل همپوشانی شدید طیفی اجزاء درگیر در سینتیک امکان پذیر تعیین میزان تخریب آلاینده وجود ندارد [۱۹ و ۲۰]. برای رفع این مشکل می‌توان از روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا استفاده کرد که یکی از معایب این روش گرانیقیمت بودن ستون‌های کروماتوگرافی است، همچنین باعث هدر رفتن حلال‌های آلی به مقدار زیادی می‌شود. لذا یافتن راه‌حلی که بتوان فرایند میزان تخریب نیتروفنول اولیه در حضور محصولات جانبی با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری انجام داد ضروری می‌باشد [۱۹ و ۲۰]. این امر در صورتی امکان پذیر است که به جای ثبت داده در یک طول موج، در چندین طول موج برای هر نمونه در

⁵ Bond gap

⁶ Multi-walled Carbon nanotube (MWCNT)

⁷ Electrophoretic deposition (EPD)

⁸ Binder

زمان های مختلف بتوان یک جدول داده به دست آورد. از طرفی آنالیز حجم زیاد داده فقط با استفاده از روش های توانمند کمومتریکیس قابل انجام است. لذا ایجاد داده با اطلاعات زیاد و یافتن روش کمومتریکیس مناسب نظیر روش تفکیک چند متغیره- حداقل مربعات متناوب^۹ (MCR-ALS) برای مانیتور کردن فرایند تخریب که ارزان قیمت و دوستدار محیط زیست باشد ضروری است [۲۱].

بر اساس دانش ما تا کنون مطالعه بر روی تخریب فوتوالکتروشیمیایی ۴- نیتروفنول بر روی آند تیتانیوم پوشش داده شده با نانوکامپوزیت TiO₂/MWCNT انجام نشده است. هدف این تحقیق، ساخت الکتروود و به کارگیری آن در تخریب آلاینده ۴- نیتروفنول می باشد. به منظور نشان دادن توانایی فرآیند فوتوالکتروکاتالیست در تخریب ۴- نیتروفنول، روش های فوتوکاتالیست، الکتروشیمیایی و فوتوالکتروکاتالیست برای تخریب آنالیت به کار برده شدند و کارایی آنها با هم مقایسه و بررسی شد. کل فرایندهای سینتیکی به روش اسپکتروفوتومتری ارزیابی شدند و برای آنالیز داده های طیف- زمان جمع آوری شده و بدست آوردن پروفایل سینتیکی تخریب آنالیت از روش توانمند MCR-ALS استفاده شد. همچنین طیف خالص اجزاء درگیر در فرایند سینتیکی تخریب نیز به دست آمد.

۲- تئوری

۲-۱ روش تفکیک مقادیر منفرد^{۱۰}

فرض شود ماتریس دوبعدی $D (I \times J)$ به طوری که J کوچک تر یا مساوی I است، وجود داشته باشد. تفکیک مقادیر منفرد (SVD) ماتریس D ، بدین صورت تعریف می شود:

$$D = USV^T \quad (۴-۱)$$

طبق معادله فوق، SVD، ماتریس D را به حاصل ضرب سه ماتریس $U (I \times J)$ ، $S (J \times J)$ و $V (J \times J)$ تفکیک می کند. قطر ماتریس S ، مقادیر منفرد ماتریس D می باشد که به ترتیب بزرگ به کوچک بر روی این قطر قرار گرفته اند که تعداد مقادیر منفرد معنی دار معادل تعداد اجزاء شیمیایی دارای سیگنال در داده پی برد [۲۲].

۲-۲ روش تفکیک منحنی چند متغیره - حداقل مربعات متناوب

این روش اولین بار در سال ۱۹۹۳ توسط تالر^{۱۱} و همکارش ارائه گردید [۲۱]. روش های چند متغیره در واقع برای آنالیز داده های با همپوشانی زیاد و همچنین زمانی که اطلاعاتی درباره کل فرایند در دسترس نمی باشد به کار برده می شوند.

⁹ Multivariate cure resolution-Alternative least squares

¹⁰ Singular Value Decomposition

¹¹ Tauler

بر اساس روش MCR-ALS، ماتریس داده D از حاصلضرب دو ماتریس که شامل پروفایل‌های غلظتی C و پروفایل‌های طیفی E است، حاصل شده است و هدف از این روش بدست آوردن این دو ماتریس از ماتریس داده D می‌باشد. در این مطالعه ماتریس های D ، C و E به ترتیب داده‌های زمان-طیف مربوط به فرایند فوتوتخریب ۴-نیتروفنول، پروفایل سینتیکی اجزای درگیر در واکنش و ضریب جذب مولی گونه‌های خالص است. قابل ذکر است که تفکیک ریاضی یک ماتریس داده با ابهام روبرو است که این ابهام‌ها باعث می‌شوند تعداد زیادی جفت ماتریس C و E از تفکیک ماتریس داده D به وجود آید که با فرایند شیمیایی مورد مطالعه تطابق ندارند، لذا باید از این تعداد زیاد زوج‌های C و E بتوان ماتریس‌های واقعی را جدا کرد که از یک سری محدودیت‌ها نظیر منفی نبودن^{۱۲}، بسته بودن^{۱۳}، تک‌قله‌ای بودن^{۱۴} و گزینش پذیری^{۱۵} تبعیت می‌کند. معمول ترین الگوریتم اجرای تکنیک MCR-ALS استفاده از روش حداقل مربعات متناوب است که مراحل آن در زیر توضیح داده می‌شود:

۱- تشخیص تعداد گونه‌های موجود در ماتریس داده توسط تکنیک SVD و بازسازی داده‌ها بر اساس تعداد اجزاء

$$\hat{D} = \hat{U} \hat{S} \hat{V}^T \quad \text{معنی دار}$$

۲- محاسبه تخمین اولیه غلظت (و یا طیف) بر اساس روش‌هایی نظیر آنالیز فاکتوری تکاملی^{۱۶} (EFA) [۲۳]. تحلیل ساده برای استفاده آنالیز مخلوط (SIMPLISMA)^{۱۷} [۲۴].

۳- محاسبه ماتریس طیف و اعمال محدودیت‌ها بر آن

$$S^* = \hat{D} C^{*+}$$

۴- محاسبه ماتریس طیف و اعمال محدودیت‌ها بر آن

$$C^* = \hat{D} S^{*+}$$

۵- بازسازی ماتریس داده \hat{D} با ضرب کردن ماتریس طیف و غلظت به دست آمده از مرحله ۳ و ۴ $\hat{D} = CS$

۶- بازگشت به مرحله ۳ و تکرار مراحل بعدی تا زمانی که در طی فرایند تکرار، سیستم به همگرایی برسد. در هر تکرار

مربع مجموع اختلاف بین \hat{D} قبلی و \hat{D} جدید به عنوان میزانی از عدم برآزش سیستم بدین صورت محاسبه می‌گردد:

$$RSS = \sum (\hat{D}_{old} - \hat{D}_{new})^2 < 10^{-8}$$

¹² Non-negativity

¹³ Closure

¹⁴ Uni-modality

¹⁵ Selectivity

¹⁶ Evolving Factor Analysis

¹⁷ Simple-to-use interactive mixture analysis

در تکراری که RSS به حداقل می رسد و یا از مقدار مشخصی که قبلا به عنوان عدم برازش مطلوب سیستم تعریف شده است کوچکتر شود، گفته می شود که سیستم به همگرایی رسیده است. در این شرایط تکرار متوقف می شود و پروفایل غلظتی و طیفی گونه‌ها به دست می آید.

۳-بخش تجربی

۳-۱-مواد شیمیایی

در این تحقیق، پودر $P25-TiO_2$ (۷۸٪/۱۸ فاز آناتاز و ۲۱٪/۲ فاز روتایل) با میانگین اندازه ذرات ۱۵-۱۰ نانومتر و مساحت سطح ویژه $150-100 m^2/g$ و دانسیته واقعی $3/84 g/mL$ از شرکت نوترینو ایران خریداری شد. کربن نانوتیوب چند دیواره عامل دار شده با گروه کربوکسیل (COOH-MWNTs) حاوی ۲/۵٪ گروه COOH، قطر داخلی ۳-۵ نانومتر و قطر خارجی ۸-۱۵ نانومتر، خلوص ۹۵٪، طول ۵۰-۱۰ نانومتر، هدایت الکتریکی $< 100 S/cm$ و مساحت سطح ویژه $233 m^2/g$ از شرکت نوترینو ایران خریداری شد. اگزالیک اسید، کلرید نیکل، سدیم کلرید، آلایند ۴-نیتروفنول از شرکت مرک خریداری شدند. همه محلول‌ها با استفاده از آب دیونیزه تهیه شدند.

۳-۲-تجهیزات، دستگاه‌ها و نرم افزارها

ورقه‌های تیتانیوم ($2 \times 2 cm^2$) و استیل ضد زنگ ($2 \times 2 cm^2$) مورد استفاده قرار گرفت. برای اعمال ولتاژ از منبع تغذیه مدل Micro pw-3033R و اندازه گیری جریان از مولتی متر Victor VC97 با دقت $\pm 0.1/5$ در هر دو سیستم الکتروولز و لایه نشانی استفاده شد.

حمام التراسونیک، دستگاه pH متر از شرکت متروهم، لامپ UV، ترازوی دیجیتال، همزن مغناطیسی، دستگاه اسپکتروفوتومتر دو پرتوی مدل UV-1650PC SHIMADZU، دستگاه کنترل دما ساخت شرکت کیمیا رهاورد، سل دو جداره و همزن مغناطیسی ساخت شرکت آلفا برای انجام آزمایش‌ها بکار گرفته شد.

تمامی محاسبات در محیط نرم افزار Matlab 2013 و Excel 2013 انجام شد.

۳-۳-پوشش دهی الکتروود با کامپوزیت $TiO_2/MWCNT$

۳-۳-۱-آماده سازی الکتروود

ورق تیتانیوم به ابعاد $2 \times 2 cm^2$ بریده و بوسیله سمباده پولیش داده شد. سپس در محلول اگزالیک اسید به منظور زدودن آلودگی‌های سطح، به مدت یک ساعت و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد جوشانیده شد و پس از آن، درون بشر حاوی آب دیونیزه قرار داده شد و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک، تحت امواج مافوق صوت قرار گرفت و سپس در دمای محیط خشک شد.

۳-۳-۲ تهیه سوسپانسیون $TiO_2/MWCNT$

به منظور آماده سازی کامپوزیت $TiO_2/MWCNT$ ، ۰/۱۳۲ گرم تیتانیوم دی اکسید و ۰/۰۱۲ گرم کربن نانوتیوب چند دیواره به همراه مقدار ۱٪ از نمک نیکل کلرید به منظور افزایش پایداری سوسپانسیون و چسبندگی بیشتر ذرات بر سطح زیر لایه و تامین بار مورد نیاز در فرآیند (EPD) به ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت.

۳-۳-۳ فرآیند پوشش دهی الکتروفور تیک

الکترودهای تیتانیوم (کاتد) و استیل (آند) بصورت عمود و به فاصله ۱ cm نسبت به یکدیگر درون سل حاوی سوسپانسیون $TiO_2/MWCNT$ قرار داده شدند. فرآیند پوشش دهی بر روی الکترو کاتد، به مدت ۲۰ دقیقه و در دمای محیط، تحت ولتاژ ۳-۴ ولت انجام شد. پتانسیل اعمالی از یک منبع تغذیه جریان مستقیم تامین شد و چگالی جریان بوسیله مولتی متر دیجیتالی ثبت گردید. پس از پایان فرآیند لایه نشانی، الکترو کاتد پوشش داده شده در دمای اتاق خشک شد و سپس به مدت ۱ ساعت، در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد، درون کوره قرار گرفت.

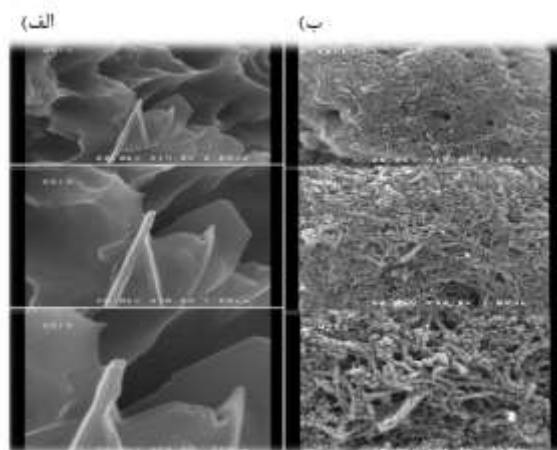
۲-۴ حذف آلایند ۴-نیترو فنول بوسیله فرآیند فوتوالکترو کاتالیست

ابتدا محلول مادر از آلایند ۴-نیترو فنول بوسیله آب دیونیزه تهیه شد. برای هر آزمایش، محلول آبی ۴-نیترو فنول با غلظت ۱۵ ppm ساخته شد. با توجه به اینکه pKa نیترو فنول ۷/۱۹ است [۲۰] با استفاده از بافر بریتون-رایبسون pH محلول ۳/۱۸ تنظیم شد که در این pH فقط فرم اسیدی ۴-نیترو فنول وجود دارد و فرآیند تخریب این جزء مورد بررسی قرار می گیرد و در نتیجه پیچیدگی داده های بدست آمد با تنظیم pH کمتر می شود. پس از تنظیم pH، ۵۰ میلی لیتر آلایند تهیه شده به همراه نمک به عنوان ماده الکترو لیت، درون سل شیشه ای دوجداره ریخته شد. دمای محلول در طی انجام آزمایش ها بوسیله دستگاه کنترل دما، در ۲۵ درجه سانتی گراد ثابت نگه داشته شد و توسط همزن مغناطیسی یکنواخت شد. الکترو کاتد پوشش داده شده در مرحله قبل بعنوان آند و از الکترو کاتد استیل به عنوان کاتد استفاده شد. فاصله بین دو الکترو کاتد ۱ cm در نظر گرفته شد. ولتاژ اعمالی بوسیله منبع تغذیه جریان مستقیم تامین شد و جریان الکتریکی بوسیله دستگاه مولتی متر دیجیتالی ثبت گردید. فرآیند فوتوالکترو کاتالیست با تابش دهی محلول بوسیله نور و در جریان الکتریکی مشخص آغاز شد. نمونه گیری از محلول در زمان های صفر و ۹۰ دقیقه از شروع آزمایش انجام شد و طیف آن بوسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر دو پرتوی ثبت گردید.

۲-۴-۱ شناسایی الکترو کاتد $Ti/TiO_2-MWCNT$ با استفاده از روش SEM

تصاویر SEM سطوح تیتانیوم $Ti/TiO_2-MWCNT$ و در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ۱-الف سطح تیتانیوم بدون پوشش و شکل ۱-ب نانوذرات $TiO_2-MWCNT$ پوشش داده شده بر روی تیتانیوم بوسیله روش رسوب دهی الکتروفور تیک را

نشان می دهد. در این تصاویر مورفولوژی کلی نانوذرات TiO_2 -MWCNT به وضوح مشاهده می شود. همان طور که در تصاویر ۱-الف مشخص است، نانوذرات بصورت یکنواخت بر روی تمام سطح تیتانیوم پوشش دهی شده اند. افزودن نانولوله های کربنی چند دیواره به نانوذرات تیتانیوم دی اکسید می تواند از کلوخه شدن TiO_2 در محلول سوسپانسیون جلوگیری کند و مساحت سطح کامپوزیت را افزایش داده و ترک خوردگی های پوشش را کاهش دهد.

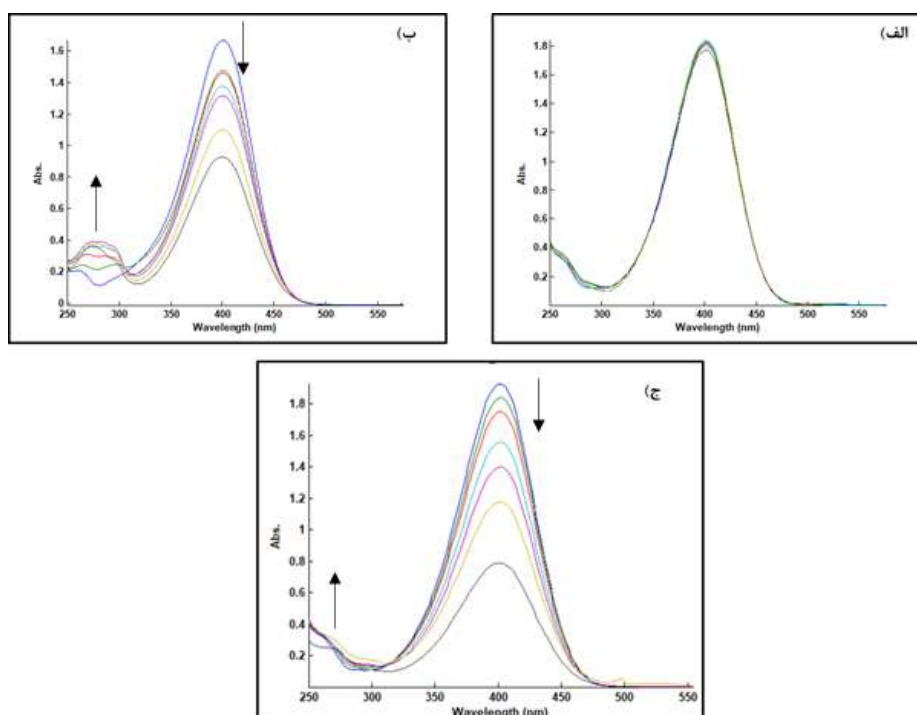


شکل ۱- تصویر SEM الکتروود الف) Ti و ب) Ti/TiO_2 -MWCNT

۳-۴- حذف آلاینده ۴-نیترو فنول با استفاده از روش های PC، EC و PEC

آلاینده ۴-نیترو فنول با غلظت ۱۵ ppm تهیه شد و ۲۰۰ میلی لیتر از آن به همراه نمک $NaCl$ ۱ g/L درون سل ریخته شد و الکتروود تیتانیوم لایه نشانی شده با Ti/TiO_2 -MWCNT بعنوان فوتوکاتالیست بکار گرفته شد. در فرآیند الکتروشیمیایی و فوتوالکتروشیمیایی، ولتاژ ۳ ولت بوسیله منبع تغذیه جریان مستقیم اعمال شد و جریان های ۰/۰۰۷-۰/۰۱۱ آمپر بوسیله مولتی متر دیجیتال ثبت گردید. در این دو فرآیند از الکتروود پوشش داده شده بعنوان آند و الکتروود استیل بعنوان کاتد استفاده شده است. محلول آلاینده در روش های PC و PEC بوسیله لامپ UV تابش دهی شد. نمونه گیری محلول در سه فرآیند، در زمان های ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه انجام شد و طیف نمونه ها با دستگاه اسپکتروفوتومتر دوپرتوی در محدوده طول موج ۲۰۰-۶۰۰ نانومتر ثبت گردید. شکل ۲ داده های طیف-زمان مربوط به فرایندهای PC، EC و PEC نشان می دهد. همانطور که در این شکل ۲-الف مشاهده می شود سینتیک فرآیند تخریب آلاینده با روش PC بسیار کند است و به دلیل تغییرات کم و کافی نبودن اطلاعات از این داده ها، از آنالیز فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی ۴-نیترو فنول در این سیستم صرف نظر می شود. در حالی که در شکل ۲-ب، با افزایش زمان، فرآیند تخریب توسط روش EC افزایش یافته است. با توجه به تغییرات شکل طیف جذبی ۴-نیترو فنول با گذشت زمان، استنباط می شود که بیش از یک جزء معنی دار در سیستم وجود دارد. برای تعیین دقیق تر

تعداد اجزاء معنی دار از روش تفکیک اجزای منفرد استفاده شده است. نتایج این آنالیز، برای ۵ جزء اصلی اول از مقادیر منفرد در جدول ۱ نشان داده شده است و همانطور که مشاهده می شود دو جزء معنی دار در این سیستم وجود دارد. مطابق شکل ۱ ج)، با افزایش زمان، سینتیک تخریب افزایش یافته است. همچنین از مقایسه فرآیند PEC در این شکل با دو فرآیند فوتوکاتالیست و الکتروشیمیایی دیگر می توان نتیجه گرفت که حذف آلاینده ۴-نیتروفنول در فرآیند فوتوکاتالیست بهبود یافته است. با توجه به تغییرات داده نظیر سیستم EC به نظر می رسد که اجزاء جدید از تخریب ماده اولیه ایجاد می شود. برای تعیین دقیق تر تعداد اجزاء معنادار از روش تفکیک اجزای منفرد استفاده شده است که در جدول ۱ گزارش شده است و نتایج نشان می دهد که دو جزء معنی دار در فرآیند PEC وجود دارد.

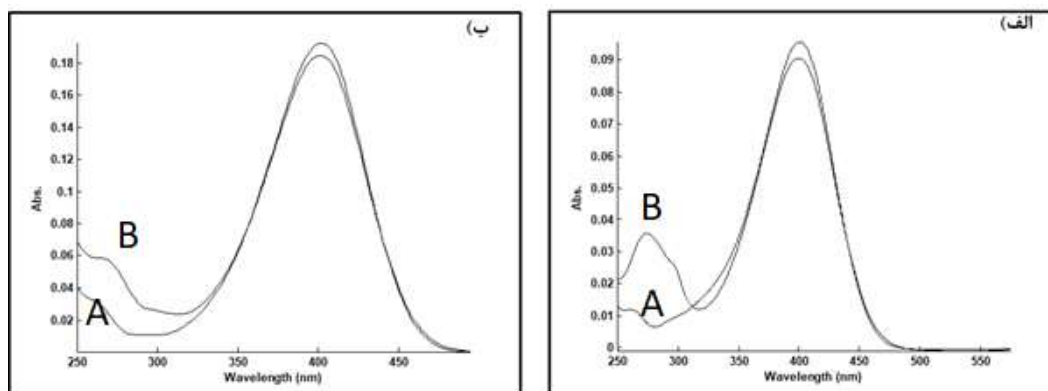


شکل ۲- فرآیند حذف آلاینده ۴-نیتروفنول با PC (الف)، EC (ب)، PEC (ج)

جدول ۱- مقادیر منفرد مربوط به داده زمان-طیف فرآیند تخریب الکتروشیمیایی ۴-نیتروفنول

فرآیند	EC	PEC
شماره جزء	مقدار SV	
1	38.11	21.34
2	2.77	0.86
3	0.35	0.1
4	0.22	0.07

داده‌های اسپکتروفوتومتری مربوط به دو فرآیند تخریب ۴-نیتروفنول توسط روش‌های EC و PEC بر اساس روش ALS-MCR تفکیک شد. از روش SIMPLISMA برای به دست آوردن تخمین اولیه طیفی استفاده شد که شکل ۳ تخمین اولیه طیفی را نشان می‌دهد.

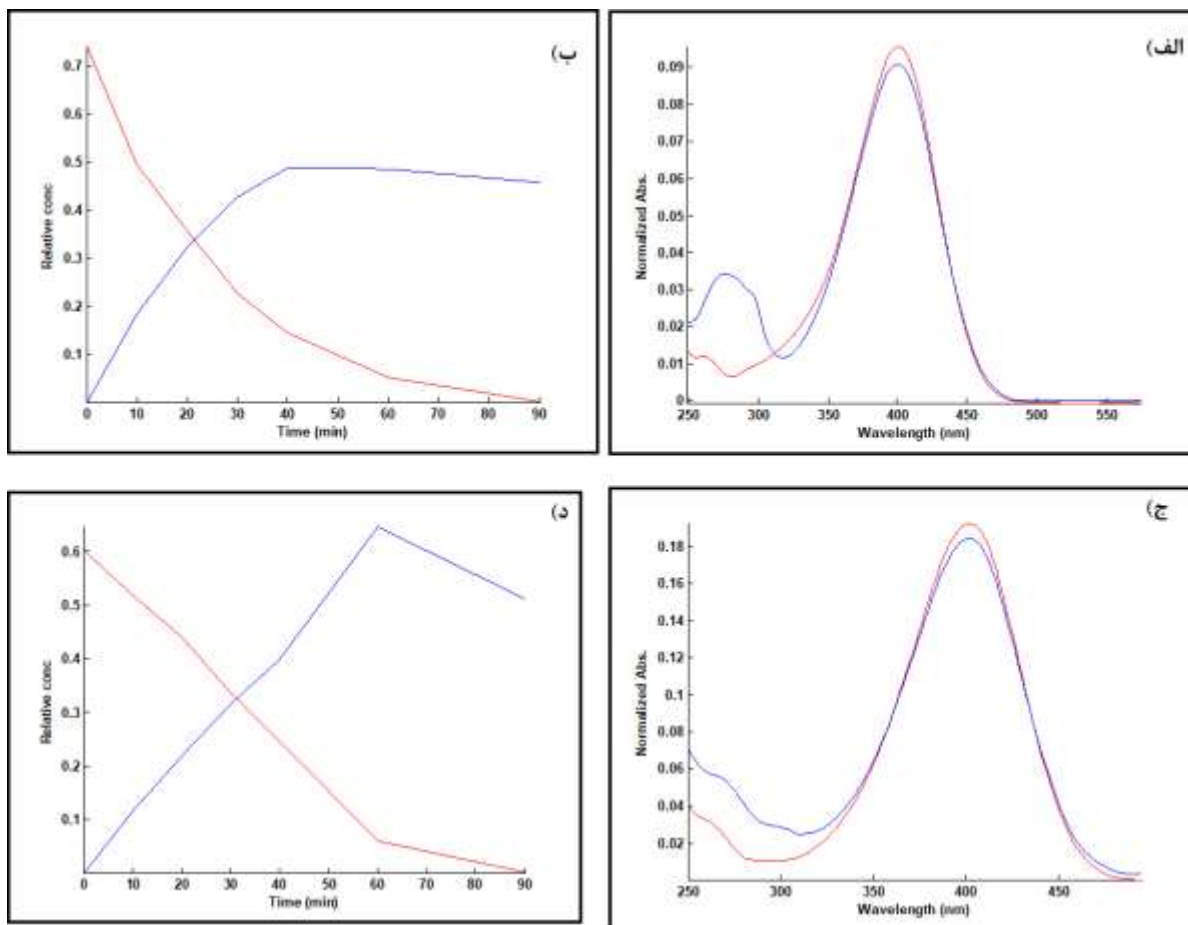


شکل ۳- تخمین اولیه طیفی حاصل از آنالیز داده طیف-زمان ۴-نیتروفنول با روش SIMPLISMA برای فرایند EC (الف) و PEC (ب)

در طی فرایند تناوبی روش MCR-ALS محدودیت‌های منطقی بر پروفایل‌های غلظتی و طیفی اجزاء اعمال شد. محدودیت‌های بکار برده شده در این آنالیز شامل موارد زیر می‌باشد:

- غیرمنفی بودن برای پروفایل‌های غلظتی و طیفی
- تک قله‌ای بودن برای پروفایل سینتیک اجزاء
- گزینش‌پذیری برای طیف اولیه ۴-نیتروفنول
- گزینش‌پذیری در پروفایل غلظتی برای وجود فقط ۴-نیتروفنول در لحظه صفر

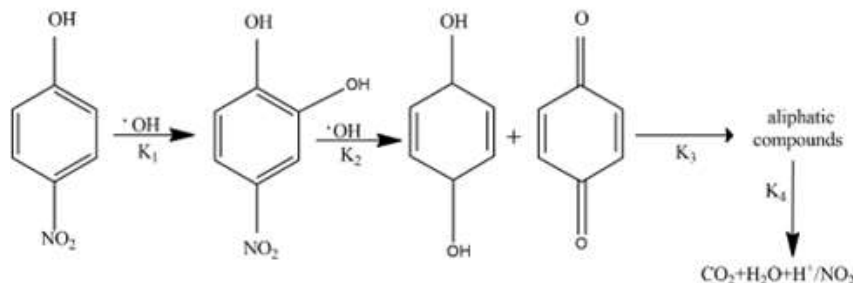
شکل ۴ پروفایل‌های طیفی و غلظتی اجزاء درگیر در فرایند سینتیک بدست آمده از MCR-ALS را نمایش می‌دهد



شکل ۴- پروفایل های تفکیک شده فرایند سینتیکی تخریب ۴- نیترو فنول با استفاده از روش MCR-ALS: پروفایل های طیفی اجزاء در فرایند EC (الف) و PEC (ج)؛ پروفایل های غلظتی اجزاء در فرایند EC (ب) و PEC (د)

پروفایل های غلظتی به دست آمده از روش های PEC (شکل ۴-د) می توان پی برد که در فرایند تخریب، ماده اولیه (A) به یک حدواسط (B) تبدیل شده است که B نیز تخریب شده و به ماده (C) تبدیل می گردد. جزء C ممکن است از لحاظ اسپکتروفوتومتری فعال نباشد یا در محدوده زمانی مورد مطالعه دارای تغییرات سیگنال معنی داری نیست و به همین دلیل دو جزء معنی دار این سیستم مشاهده شده است. که این با آنچه که در مقالات قبلی [۱۹ و ۲۰] برای تخریب فوتوکاتالیستی ۴- نیترو فنول گزارش شده است همخوانی دارد. طبق مکانیسم گزارش شده در شکل ۵ و بر اساس مطالعات قبلی، ۴- نیترو فنول طی واکنش اول به حدواسط ۴- کتکول تبدیل می شود که نیز طی مرحله دوم به دو حدواسط هیدروبنزو کوئینین و بنزو کوئینین تبدیل می گردد که این ترکیبات نیز می توانند در واکنش مرحله بعدی به زنجیره های آلیفاتیکی تبدیل شوند. در این تحقیق تخریب فرایند به مدت ۹۰ دقیقه دنبال شده است به طوری که مرحله اول فوتوتخریب قابل آشکارسازی بوده است و همانطور که در شکل های ۴ الف و ج مشاهده می شود طیف خالص گونه ۴-کتکول در ناحیه طول موجی ۲۵۰ تا ۳۰۰ نانومتر از طیف ماده اولیه متمایز می گردد. از طرفی ضریب جذب مولی ترکیبات هیدروبنزو کوئینین و بنزو کوئینین چون بسیار کمتر از ماده

حدواسط است [۱۹ و ۲۰] و در این سیستم فرایند مرحله دوم آنقدر کند است که به طور کلی تغییرات طیفی برای گونه های حاصل از تخریب ۴- کتکول مشاهده نمی شود.



شکل ۵- مکانیسم پیشنهادی تخریب ۴- نیترو فنول در روشهای PEC و EC

همچنین از مقایسه پروفایل های غلظتی مربوط به دو فرایند می توان دریافت که ماده اولیه توسط روش PEC در زمان های کمتری کامل از بین می رود و همچنین ترکیب حدواسط با سرعت کمتری تخریب می شود چون پروفایل غلظتی آن به یک ماکزیمم رسیده و در بازه زمانی مورد مطالعه کاهشی نداشته است. از طرفی مقایسه پروفایل طیفی حدواسط برای دو روش EC و PEC متفاوت است که ممکن است محصول حاصل از تخریب ماده اولیه برای این روش ها با هم متفاوت می باشد.

۶- نتیجه گیری

در این تحقیق پوششی یکنواخت از نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ بر روی الکتروود Ti با بکارگیری روش رسوبدهی الکتروفورتیک تهیه شد. الکتروود تیتانیوم اصلاح شده با کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ بعنوان آند در فرآیند تخریب فوتوالکتروکاتالیستی مخلوط آلاینده ۴-نیترو فنول بکار برده شد. فرایند تخریب آلاینده توسط روشهای الکتروشیمیایی و فوتوکاتالیست نیز دنبال شد و به روش اسپکتروفوتومتری در بازه زمانی ۰ تا ۹۰ دقیقه فرایند تخریب بررسی شد. تغییرات سیگنال در سیستم فوتوکاتالیستی به قدری کم بود که نیاز به آنالیز داده وجود نداشت و می توان تقریباً بیان کرد آنالیت تخریب نشد. و در دو سیستم EC و PEC به دلیل همپوشانی بالای طیفی اجزاء درگیر در سینتیک امکان استخراج داده با روش های معمول تک متغییره وجود نداشت که در این تحقیق استفاده از روش چندمتغییره MCR-ALS برای آنالیز پیشنهاد شد. در پایان، داده های طیف-زمان هر دو سیستم بر اساس روش پیشنهادی تفکیک شد و نه تنها پروفایل های سینتیکی اجزاء استخراج شد بلکه پروفایل های طیفی خالص آنها نیز به دست آمد. علاوه بر این، بررسی کارایی فتوآند تهیه شده در حذف مخلوط آلاینده ۴-نیترو فنول با روش فوتوالکتروکاتالیستی در پساب های واقعی پیشنهاد می شود.

۶- تقدیر و تشکر

نویسندگان از حمایت های دانشگاه سمنان برای انجام پروژه تشکر و قدردانی می نماید.

۷- مراجع

- [1] Wang, N., Lv, G., He, L., & Sun, X. (2021). New insight into photodegradation mechanisms, kinetics and health effects of p-nitrophenol by ozonation in polluted water. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123805.
- [2] Madadi, S., Biriaei, R., Sohrabi, M., & Royae, S. J. (2016). Photodegradation of 4-nitrophenol using an impinging streams photoreactor coupled with a membrane. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 99, 1-9.
- [3] Nezamzadeh-Ejhieh, A., & Khorsandi, S. (2014). Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 20(3), 937-946.
- [4] Muersha, W., & Soyly, G. S. P. (2018). Effects of metal oxide semiconductors on the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol. *Journal of Molecular Structure*, 1174, 96-102.
- [5] Martínez-Huitle, C. A., & Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3-4), 105-145.
- [6] Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical reviews*, 109(12), 6570-6631.
- [7] Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 8336-8367.
- [8] Oturan, M. A., & Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577-2641.
- [9] Garcia-Segura, S., & Brillas, E. (2017). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 31, 1-35.
- [10] Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 603-643.
- [11] Dapeng, L. I., & Jiuhui, Q. U. (2009). The progress of catalytic technologies in water purification: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 21(6), 713-719.
- [12] Di Paola, A., Bellardita, M., & Palmisano, L. (2013). Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. *Catalysts*, 3(1), 36-73.
- [13] Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., & Batzill, M. (2014). Why is anatase a better photocatalyst than rutile?-Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific reports*, 4(1), 4043.

- [14] Kaplan, R., Erjavec, B., Dražić, G., Grdadolnik, J., & Pintar, A. (2016). Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 465-474.
- [15] Mahmoudian, F., Chianeh, F. N., & Sajjadi, S. M. (2021). Simultaneous electrochemical decolorization of Acid Red 33, Reactive Orange 7, Acid Yellow 3 and Malachite Green dyes by electrophoretically prepared Ti/nanoZnO-MWCNTs anode: experimental design. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 884, 115066.
- [16] Jiang, L. C., & Zhang, W. D. (2010). Charge transfer properties and photoelectrocatalytic activity of TiO₂/MWCNT hybrid. *Electrochimica Acta*, 56(1), 406-411.
- [17] Binner, J. G. P. 1990. *Advanced Ceramic Processing and Technology*, Vol. 1.
- [18] Sato, N., Kawachi, M., Noto, K., Yoshimoto, N., & Yoshizawa, M. (2001). Effect of particle size reduction on crack formation in electrophoretically deposited YBCO films. *Physica C: Superconductivity*, 357, 1019-1022.
- [19] SM Sajjadi, Z Asadollah-pour, SH Sajjadi, SN Nabavi, (2021) Investigating photocatalytic degradation of o-nitrophenol and p-nitrophenol over efficient CoO-Fe₂O₃@ SiO₂@ TiO₂ nanocomposite: rank annihilation factor analysis approach, *Chemical Papers*, 76(10), 427-438.
- [20] Sajjadi, S. M., Asadollah-pour, Z., Sajjadi, S. H., Nabavi, S. N., Abed, Z., Farzin, F., ... & Abdous, B. (2021). A thorough investigation of photo-catalytic degradation of ortho and para-nitro phenols in binary mixtures: new insights into evaluating degradation progress using chemometrics approaches. *New Journal of Chemistry*, 45(29), 12974-12985.
- [21] Tauler, R., Kowalski, B., & Fleming, S. (1993). Multivariate curve resolution applied to spectral data from multiple runs of an industrial process. *Analytical chemistry*, 65(15), 2040-2047.
- [22] Deerwester, S., Dumais, S. T., Furnas, G. W., Landauer, T. K., & Harshman, R. (1990). Indexing by latent semantic analysis. *Journal of the American society for information science*, 41(6), 391-407.
- [23] M. Maeder and A.D. Zuberbuehler, Review The feasibility of latent variables applied to GC-MS data, *Analytica chimica acta*, 181 (1986) 278.
- [24] Nardecchia, A., & Duponchel, L. (2020). Randomised SIMPLISMA: Using a dictionary of initial estimates for spectral unmixing in the framework of chemical imaging. *Talanta*, 217, 121024.

