

بهینه‌سازی حذف متیل اورانژ از محلول آبی با استفاده از نانو فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ سنتز

شده به روش سل-ژل: کاربرد روش سطح پاسخ (RSM)

سجاد شهسواری^۱، محمد صالح شفیعیان^{۲*}

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه گلستان، علی‌آباد کتول، ایران.

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه گلستان، علی‌آباد کتول، ایران.

*نویسنده مسئول، ایمیل: ms.shafeeyan@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۲۲

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴/۰۹/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۰۱

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ با هدف ارتقای عملکرد فتوکاتالیستی در سه نسبت وزنی متفاوت (۱:۳، ۱:۱، ۱:۱) به روش سل-ژل سنتز شد. به منظور شناسایی ساختار بلوری، مورفولوژی سطح، گروه‌های عاملی، گاف انرژی و خواص نوری نمونه‌ها از آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوری (FT-IR) و طیف‌سنجی UV-Vis استفاده شد. کارایی فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده برای حذف رنگ متیل اورانژ (MO) از محلول آبی تحت تابش نور فرابنفش (UV) ارزیابی شد. در طراحی آزمایش‌ها از روش سطح پاسخ (RSM)

مبتنی بر طراحی مرکب مرکزی (CCD) استفاده شد تا تأثیر چهار متغیر شامل شدت تابش نور (۶-۱۸ وات)، غلظت اولیه رنگ (۱۰-۳۰ ppm)، مدت زمان واکنش (۰/۵-۲/۵ ساعت) و مقدار کاتالیست (۰/۱-۰/۹ گرم بر لیتر) بر بازده حذف رنگ مورد بررسی و مدل‌سازی قرار گیرد. حذف رنگ متیل اورانژ عمدتاً از طریق اکسیداسیون فتوکاتالیستی توسط نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ صورت گرفت و pH آزمایش‌ها در مقدار ثابت ۴ حفظ شد. بر پایه نتایج تحلیل واریانس، مدل رگرسیونی توسعه‌یافته با مقدار ضریب تعیین (R^2) بیشتر از ۰/۹۹ و ضریب احتمال (p -value) کمتر از ۰/۰۰۰۱، تطابق و دقت آماری مناسبی را در پیش‌بینی راندمان حذف رنگ نشان داد. شرایط بهینه برای دستیابی به حداکثر بازده حذف رنگ معادل ۹۶/۳۶ درصد، شامل غلظت اولیه رنگ ۱۳/۶۸ ppm، شدت تابش UVA برابر با ۱۷/۵۵ وات، مدت زمان واکنش ۲/۳۷ ساعت و مقدار کاتالیست ۰/۶۲ گرم بر لیتر تعیین شد. جذب نوری تقویت‌شده در ناحیه UV نسبت به هر یک از نانو ذرات منفرد TiO_2 و ZnO نشان‌دهنده کارایی بالای نانوکامپوزیت سنتز شده در تجزیه این آلاینده آلی است.

واژگان کلیدی: نانوفتوکاتالیست، سل-ژل، TiO_2 ، ZnO ، متیل اورانژ، روش سطح پاسخ (RSM)

Optimization of Methyl Orange Removal from Aqueous Solutions Using Sol-Gel Synthesized $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ Nanophotocatalyst: Application of Response Surface Methodology (RSM)

Sajad Shahsavari¹, Mohammad Saleh Shafeeyan^{2*}

1- M.Sc., Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University, Aliabad Katoul, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University, Aliabad Katoul, Iran.

*Corresponding Author, Email: ms.shafeeyan@gmail.com

Received: 13/08/2025

Revised: 12/12/2025

Accepted: 22/12/2025

Abstract:

In this study, TiO₂-ZnO nanocomposites were synthesized via the sol-gel method in three different weight ratios (1:3, 1:1, and 3:1) to enhance their photocatalytic performance. The synthesized nanocomposites were thoroughly characterized using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and UV-Vis spectroscopy to evaluate their crystal structure, surface morphology, functional groups, optical band gap, and light absorption characteristics. The photocatalytic activity of the nanocomposites was investigated for the degradation of methyl orange (MO) dye in aqueous solution under ultraviolet (UV) irradiation. Experimental design and statistical modeling were performed using response surface methodology (RSM) based on central composite design (CCD). The four input variables were varied within defined ranges, including UV light intensity (6–18 W), initial dye concentration (10–30 ppm), reaction time (0.2–5.5 h), and catalyst dosage (0.1–1.9 g/L), and were used to develop the predictive regression model. The degradation of MO occurred predominantly through photocatalytic oxidation by the TiO₂-ZnO nanocomposite, and the pH of all experiments was maintained at a constant value of 4. Analysis of variance (ANOVA) confirmed the statistical significance and robustness of the developed quadratic regression model, with a high coefficient of determination ($R^2 > 0.99$) and a p -value below 0.0001, indicating excellent predictive capability and model accuracy. The optimal conditions for achieving the maximum dye removal efficiency of 96.36% were determined to be an initial dye concentration of 13.68 ppm, UVA irradiation at 17.55 W, a reaction time of 2.37 h, and a catalyst dosage of 0.62 g/L. Enhanced light absorption in the UV region compared to individual TiO₂ or ZnO nanoparticles demonstrated the superior photocatalytic performance of the synthesized TiO₂-ZnO nanocomposite in degrading the target organic pollutant.

Keywords:

Nanophotocatalyst, Sol-Gel, TiO₂, ZnO, Methyl Orange, Response Surface Methodology (RSM)

۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر، افزایش روزافزون جمعیت و توسعه صنعتی منجر به تولید حجم بالایی از فاضلاب‌های صنعتی آلوده شده که سلامت محیط زیست و انسان را به‌طور جدی تهدید می‌کند. صنایع مختلفی مانند نساجی، رنگ‌سازی، چاپ و صنایع شیمیایی، روزانه مقادیر زیادی رنگ مصنوعی وارد محیط زیست می‌کنند. این رنگ‌ها معمولاً ترکیبات آلی پیچیده‌ای هستند که زیست‌تخریب‌پذیری پایینی دارند، در برابر نور و حرارت مقاوم‌اند و می‌توانند مانع عبور نور در منابع آبی شوند، که در نهایت باعث کاهش میزان اکسیژن محلول و آسیب به زیست‌بوم‌های آبی می‌گردند (علی‌محمدی و همکاران، ۱۴۰۳). در بین رنگ‌های آزو، متیل اورانژ (MO) به‌عنوان یکی از رنگ‌های آنیونی پرکاربرد در صنایع مختلف، به‌دلیل پایداری بالا و سمیت قابل توجه آن مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است. تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف این رنگ‌ها از فاضلاب به کار رفته است که شامل فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و زیستی می‌شود. از جمله این روش‌ها می‌توان به جذب سطحی، انعقاد-لخته‌سازی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه بیولوژیکی و فتوکاتالیز اشاره کرد. با این حال، بسیاری از این روش‌ها دارای معایبی نظیر هزینه بالا، تولید لجن ثانویه، نیاز به مواد شیمیایی زیاد و زمان ماند طولانی هستند (Jafari et al., 2016).

در این میان، استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به‌ویژه فتوکاتالیز ناهمگن مبتنی بر نور فرابنفش، به‌دلیل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ($\bullet\text{OH}$) بسیار فعال که قادر به تجزیه آلاینده‌های آلی پیچیده به ترکیبات معدنی بی‌ضرر مانند H_2O و CO_2 هستند، توجه زیادی را به خود جلب کرده است (فرهادیان و همکاران ۱۳۹۶). یکی از پرکاربردترین فتوکاتالیست‌ها در این زمینه، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) است که به‌دلیل خواصی مانند پایداری شیمیایی، غیرسمی بودن، فعالیت نوری بالا و هزینه نسبتاً کم، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با این حال، TiO_2 دارای محدودیت‌هایی مانند بازترکیب سریع زوج‌های الکترون-حفره و فعالیت محدود در ناحیه فرابنفش نور خورشید (به‌دلیل گاف انرژی حدود 3.2 eV) است که باعث کاهش راندمان کلی فرآیند می‌شود. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، پژوهشگران راهکارهایی مانند دوپ‌سازی با فلزات یا نافلزات، اصلاح سطحی، ساخت نانوکامپوزیت‌ها و ترکیب با سایر نیمه‌رساناها را مورد بررسی قرار داده‌اند (Wang et al., 2013; Zheng et al., 2015).

سطح انرژی TiO_2 می‌تواند از طریق ترکیب آن با سایر فتوکاتالیست‌ها افزایش یابد. افزون بر این، دوپ کردن TiO_2 با نیمه‌هادی‌های مناسب، موجب کاهش گاف انرژی آن شده و در نتیجه، محدوده جذب نوری آن از ناحیه فرابنفش به سمت نور مرئی انتقال می‌یابد (Wu et al., 2006). بنابراین، فعالیت نوری این ماده با کاهش نرخ بازترکیب جفت الکترون-حفره و بهبود

کارایی انتقال بار سطحی، ارتقاء می‌یابد. به‌عنوان نمونه، (Helmy et al., 2018) خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2 دوپ شده با کربن، گوگرد و ترکیب کربن-گوگرد را در حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ و قرمز ۷۶ بررسی کردند. نتایج نشان داد که این فتوکاتالیست‌ها عملکرد به مراتب بهتری نسبت به TiO_2 خالص دارند. به‌گونه‌ای که پس از یک ساعت تابش نور مرئی، هر دو رنگزا به‌طور کامل از پساب حذف شدند. پژوهشگران دیگری نیز با افزودن موادی مانند نانوذرات آهن (Ramírez-Franco and Zea-Ramírez, 2016)، فلئور و پلاتین (Murcia et al., 2019)، کربن (Mortazavian et al., 2019)، سیلیکا-اکسید آهن (Enayati Ahangar et al., 2016) به TiO_2 ، به فتوکاتالیست‌هایی با عملکرد بهبود یافته دست یافتند. اثر دوپینگ بر فعالیت فتوکاتالیستی به نوع عنصر دوپ‌شونده و همچنین روش سنتز بستگی دارد. از جمله روش‌های متداول برای دوپینگ می‌توان به سل-ژل، میکروامولسیون، رسوب همزمان و فرآیند هیدروترمال اشاره کرد. روش سل-ژل به دلیل مزایایی نظیر تولید نانو ذرات خالص و بلورین در دمای نسبتاً پایین، تحت فشار اتمسفری و با امکان کنترل دقیق استوکیومتری، یکی از تکنیک‌های پرکاربرد در سنتز فتوکاتالیست‌های پایه TiO_2 محسوب می‌شود و توسط پژوهشگران بسیاری مورد استفاده قرار گرفته است. با وجود کارایی بالای فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی، این روش نیز با محدودیت‌هایی همراه است. به‌طور مثال، نیاز به تابش نور UV، حساسیت نسبت به پارامترهای عملیاتی مانند شدت نور و مقدار کاتالیست، و دشواری جداسازی و بازیابی نانوذرات از پساب می‌تواند کاربرد آن را در مقیاس صنعتی محدود کند. همچنین، هزینه بالای سنتز نانوکامپوزیت‌ها و امکان باز ترکیب جفت‌های الکترون-حفره از دیگر محدودیت‌های این روش محسوب می‌شوند.

مرور مطالعات پیشین نشان می‌دهد که در اغلب موارد، جفت شدن دو نیمه‌رسانا منجر به تولید نانو کامپوزیت‌هایی با راندمان بالاتر در فرآیندهای فتوکاتالیستی می‌شود. اثر هم‌افزایی میان این نیمه رساناها خواص الکترونی کامپوزیت را بهبود داده و با تسهیل انتقال حامل‌های بار نوری، موجب افزایش جداسازی جفت الکترون-حفره و در نتیجه طول عمر حامل‌ها می‌شود (Wu et al., 2006). یکی از مهم‌ترین نیمه‌رساناهایی که به‌طور گسترده جهت بهبود عملکرد TiO_2 مورد توجه قرار گرفته، نانوذرات اکسید روی (ZnO) است. ZnO دارای گاف انرژی مشابه TiO_2 ، پایداری شیمیایی بالا، خواص نوری مناسب، زیست‌سازگاری و هزینه تولید پایین است. این ماده همچنین توانایی جذب در ناحیه نور فرابنفش و تشکیل مؤثر رادیکال‌های فعال را داراست. مطالعات متعددی نشان داده‌اند که ترکیب TiO_2 و ZnO می‌تواند منجر به ایجاد نانوکامپوزیت‌هایی با رفتار سینرژیکی شود که با کاهش نرخ باز ترکیب جفت‌های الکترون-حفره، موجب بهبود قابل توجه عملکرد فتوکاتالیستی می‌گردند (Wang et al., 2013). در مقایسه با TiO_2 ، ZnO دارای تحرک الکترون بالاتری است که منجر به ایجاد تغییرات مثبت در ظرفیت و پتانسیل باند هدایت

آن می‌شود. به دلیل نزدیکی گاف انرژی این دو نیمه رسانا، ساختار ترکیبی آن‌ها می‌تواند به طور موثر عملکرد فتوکاتالیستی را بهبود بخشد. در این ترکیب نوار رسانش ZnO بالاتر از TiO_2 و نوار والانس آن پایین‌تر از TiO_2 قرار می‌گیرد. این آرایش باند موجب ممانعت از بازترکیب الکترون-حفره و تسهیل جداسازی آن‌ها شده و در نتیجه فعالیت فتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد. برای نمونه، Pozan and Kambur, (2014) نانوکامپوزیت ZnO-TiO₂ را تهیه کرده و از آن در تجزیه ۴-کلروفلن استفاده نمودند. نتایج آن‌ها نشان داد که فتوکاتالیست حاوی ۲۰ درصد وزنی ZnO دارای فعالیت بالاتری نسبت به TiO_2 ، ZnO و نمونه خالص P-۲۵ بود. همچنین، Zheng et al., (2015) نانوساختار فوتونی ZnO/TiO₂-PC را از طریق پیرولیز تهیه کرده و عملکرد آن در تجزیه رنگ متیل اورانژ را بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که ساختار ناهمگن سنتز شده فعالیت فتوکاتالیستی مؤثرتری نسبت به ZnO، TiO_2 -PC و P-۲۵ ارائه می‌دهد. در مطالعه‌ای دیگر، Xiao et al., (2014) نانوذرات ZnO اصلاح‌شده با TiO_2 آمورف را برای افزایش عملکرد فتوکاتالیستی فیلم‌های ZnO تهیه کردند. آن‌ها گزارش دادند که فیلم‌های اصلاح‌شده کارایی فتوکاتالیستی بهتری در تخریب متیل اورانژ تحت تابش فرابنفش نسبت به ZnO خالص از خود نشان می‌دهند. Wang et al., (2014) نیز با استفاده از روش هیدروترمال بدون الگو، میکروسفرهای توخالی مزوپور ZnO/TiO₂ را سنتز کردند. ارزیابی عملکرد این ساختارها نشان داد که ترکیب TiO_2 و ZnO در قالب میکروسفر توخالی باعث بهبود قابل ملاحظه‌ای در عملکرد تخریب فتوکاتالیستی در مقایسه با TiO_2 خالص یا نانوصفحات ZnO می‌شود.

از این رو، در پژوهش حاضر تولید نانوذرات فتوکاتالیستی از طریق دوپینگ ZnO-TiO₂ با روش سل-ژل و بررسی عملکرد آن در حذف رنگ متیل اورانژ تحت تابش نور UV انجام شد. همچنین اثر تغییر در پارامترهای عملیاتی مانند شدت تابش نور، غلظت اولیه رنگ، مدت زمان واکنش و میزان کاتالیست مورد استفاده بر خواص فیزیکوشیمیایی و افزایش فعالیت فتوکاتالیست دوپ شده ارزیابی شد. بهینه‌سازی این پارامترها با استفاده از روش طراحی سطح پاسخ (RSM) انجام و شرایط بهینه برای حصول بیشینه بازده حذف رنگ بررسی شد.

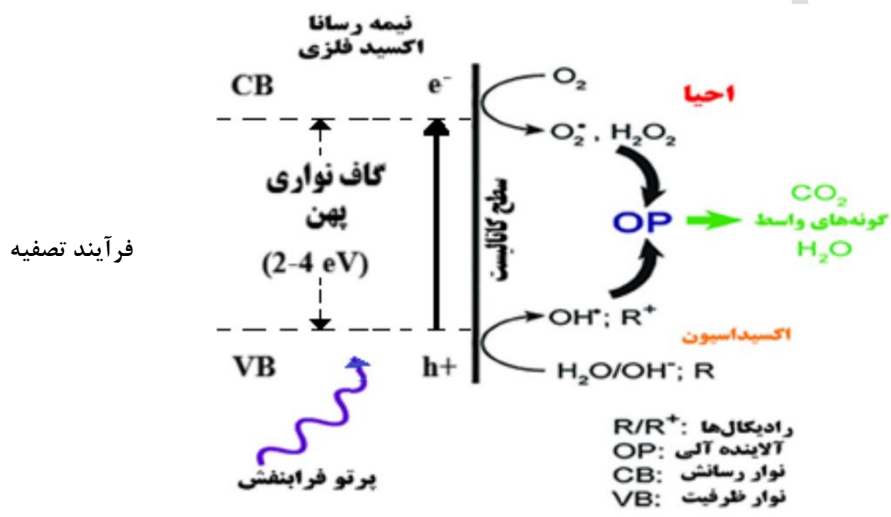
۲- مکانیسم فرآیند فتوکاتالیز

استفاده از فتوکاتالیست‌ها روشی کارآمد در تصفیه فاضلاب محسوب می‌شود. در این روش از نانوساختارهای نیمه‌رسانا استفاده می‌شود که تحت تابش نور فعال شده و قادر به حذف طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های موجود در آب هستند. فرآیند فتوکاتالیز به‌طور کلی به‌صورت تغییر یا تسریع در نرخ انجام یک واکنش شیمیایی، یا حتی آغاز آن، در اثر تابش نور فرابنفش، مرئی یا

فروسرخ در حضور ماده‌ای به نام «فتوکاتالیست» تعریف می‌شود؛ ماده‌ای که نور را جذب کرده و در واکنش‌های شیمیایی بعدی شرکت می‌کند. در مکانیسم رایج فتوکاتالیز، از یک نیمه‌رسانا به‌عنوان کاتالیست استفاده می‌شود که در معرض تابش نوری با انرژی برابر یا بیشتر از گاف انرژی آن قرار می‌گیرد. در این حالت، جفت الکترون-حفره (اکسایتون) در ساختار فتوکاتالیست تولید می‌شود. این جفت‌ها قادرند گونه‌های فعال اکسنده یا کاهنده مانند رادیکال سوپراکسید ($O_2^{\cdot-}$) و یون هیدروکسیل (OH^{\cdot}) را در فاز آبی تولید کنند. گونه‌های حاصل از طریق واکنش‌های زنجیره‌ای ثانویه، آلاینده‌های آلی و معدنی را تجزیه کرده و از محیط حذف می‌نمایند (Zhang et al., 2021). در برخی موارد، حذف آلاینده‌ها ممکن است مستقیماً از طریق انتقال الکترون یا حفره از سطح کاتالیست به مولکول آلاینده صورت گیرد. فرآیند فتوکاتالیز شامل مراحل پیوسته از جمله نفوذ واکنش‌دهنده‌ها به سطح کاتالیست، جذب سطحی آن‌ها، انجام واکنش در سطح، واجذب محصولات و انتقال آن‌ها به فاز بیرونی است. واکنش‌های اصلی شیمیایی که در طول این فرآیند اتفاق می‌افتند عبارتند از (Bokhari et al., 2020):



در نهایت، این گونه‌های فعال با مولکول‌های آلاینده وارد واکنش شده و آن‌ها را به محصولات نهایی نظیر دی‌اکسید کربن، اسیدهای معدنی و ترکیبات هیدروکسیله‌شده تبدیل می‌کنند (Dai et al., 2025). شکل ۱، شماتیکی از فرآیند تصفیه فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. فعالیت فتوکاتالیستی به شدت وابسته به توانایی فتوکاتالیست در تولید مؤثر جفت‌های الکترون-حفره با دریافت انرژی نوری است. از آنجا که اکسایتون‌های تولید شده ناپایدار بوده و طول عمر کوتاهی دارند، پایدارسازی آن‌ها برای انجام واکنش‌های ثانویه ضروری است. استفاده از نانو ساختارهای نیمه‌رسانا به دلیل سطح ویژه‌ی بالاتر نسبت به مواد بالک، منجر به افزایش نواحی فعال و کاهش نرخ بازترکیب جفت الکترون-حفره می‌شود و در نتیجه، عملکرد فتوکاتالیستی بهبود می‌یابد (Zhang et al., 2021).



تیتانیوم ایزو پروپوکسید، استات روی دی هیدرات، اتانول، اسید استیک، اسید کلریدریک، متانول و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک (Merck) تهیه شد و بدون انجام خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

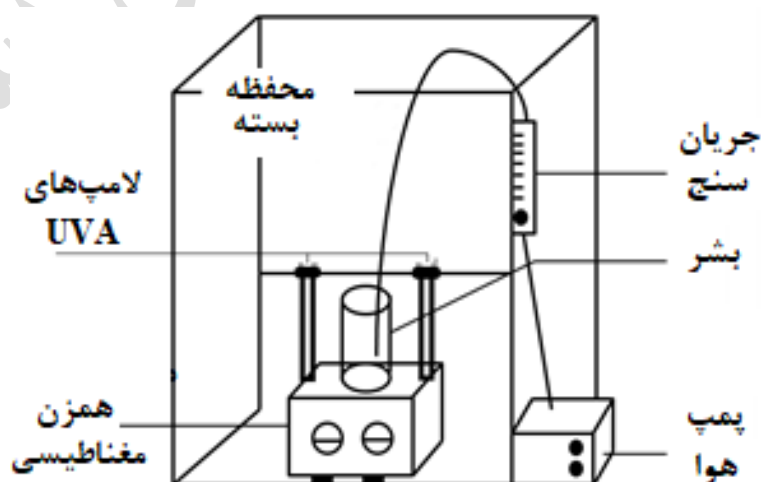
۲-۳- سنتز فتوکاتالیست TiO₂-ZnO

نانوکامپوزیت‌های فتوکاتالیستی TiO₂-ZnO با سه نسبت وزنی متفاوت (۱:۳، ۳:۱ و ۱:۱) از TiO₂ به ZnO به روش سل-ژل سنتز شدند. برای سنتز نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، ابتدا مقدار مشخصی از تیتانیوم ایزو پروپوکسید در بشر (۱) با اتانول مخلوط و تحت همزدن مغناطیسی در دمای ۶۰°C به مدت یک ساعت همگن شد تا محلولی زرد و شفاف حاصل شود. به طور مشابه، برای تهیه نانو ذرات اکسید روی، مقدار مناسبی از استات روی دی هیدرات در بشر (۲) با اتانول ترکیب و در شرایط مشابه (۶۰°C و به مدت یک ساعت) هم‌زده شده تا محلولی یکنواخت به دست آید. برای تنظیم pH به مقدار ۴، محلول حاوی اسید

کلریدریک یا اسید استیک به صورت قطره قطره به محلول‌های اتانولی اضافه شد. سپس محتویات بشر (۱) به آرامی به بشر (۲) منتقل شد و محلول شیری رنگ حاصل به مدت یک ساعت تحت همزدن در دمای 60°C قرار گرفت تا سل تشکیل شود. پس از آن، مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط برای فرآیند پیرسازی نگهداری شد تا به ژل تبدیل شود. ژل حاصل در دمای 110°C به مدت ۲ ساعت در آون خشک گردید. پودر خشک شده پس از آسیاب با هاون، در کوره الکتریکی در دمای 500°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شد تا نانوکامپوزیت نهایی حاصل شود.

۳-۳- راکتور فتوکاتالیستی

راکتور مورد استفاده در این پژوهش از یک بشر با حجم ۴۰۰ میلی‌لیتر، ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر و قطر ۱۰ سانتی‌متر تشکیل شده بود. به منظور یکنواخت‌سازی محتویات راکتور، از همزن مغناطیسی استفاده شد. برای تابش نور از لامپ‌های UVA با توان ۶ و ۹ وات با طول موج ۳۹۵ نانومتر ساخت شرکت اسرام (Osram) استفاده شد. این لامپ‌ها دارای طول ۱۶۵ میلی‌متر و قطر ۳۲ میلی‌متر بوده و درون یک محفظه تاریک جهت جلوگیری از نشت نور به بیرون قرار گرفتند. طبق اطلاعات ارائه شده توسط شرکت Osram، شدت تابش فرابنفش در طول موج ۳۹۵ نانومتر برابر با ۰/۱۴ وات بر مربع گزارش شده است. برای تامین اکسیژن و توزیع یکنواخت آن در محیط واکنش، از یک پمپ هوا استفاده شد. شکل ۲، شماتیک کلی راکتور فتوکاتالیستی مورد استفاده را نشان می‌دهد.



شکل ۲- شماتیک راکتور فتوکاتالیستی مورد استفاده در این پژوهش

۳-۴- آزمون‌های مشخصه‌یابی

به منظور شناسایی فازهای بلوری و ساختار کریستالی نمونه‌ها، آنالیز پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه PW1730-PHILIPS ساخت کشور هلند انجام گرفت. تابش پرتو X با طول موج $1/5406$ آنگستروم توسط منبع $CuK\alpha$ و در بازه زاویه‌ای 10 تا 80 درجه (2θ) با زمان شمارش 1 ثانیه برای هرگام اعمال شد. برای بررسی ساختار و مورفولوژی سطح نانوذرات سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA III ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک استفاده شد. کلیه نمونه‌ها پیش از تصویر برداری در خلاء خشک و سپس با طلا لایه نازکی از طلا پوشش داده شدند. جهت شناسایی گروه‌های عاملی موجود و بررسی پیوندهای در نانوکامپوزیت TiO_2-ZnO از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) با دستگاه AVATAR ساخت شرکت THERMO کشور آمریکا استفاده گردید. نمونه‌ها به صورت قرص KBr آماده شدند و طیف‌ها در ناحیه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ثبت گردید.

۳-۵- فعالیت فتوکاتالیستی

فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده از طریق تجزیه فتوکاتالیستی محلول آبی متیل اورانژ (MO) با غلظت‌های مختلف و تحت تابش نور فرابنفش با شدت‌های متفاوت مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور، مقادیر از پیش تعیین شده فتوکاتالیست در محلول آبی حاوی متیل اورانژ معلق گردید و مخلوط حاصل به مدت 30 دقیقه در تاریکی و با همزن مغناطیسی همگن شد تا تعادل جذب و واجذب بین فاز محلول و جامد برقرار گردد. سپس، محلول برای زمان‌های مشخصی تحت تابش نور فرابنفش با طول موج 400 نانومتر قرار گرفت و فرآیند فتوکاتالیز در این مدت پایش شد. برای تامین اکسیژن مورد نیاز واکنش‌های رادیکالی، در طول فرآیند تابش، هوا به صورت پیوسته به داخل راکتور تزریق شد. تمامی آزمایش‌ها در دمای محیط (25 ± 1 درجه سانتی‌گراد) انجام گرفت و به منظور تثبیت دما، راکتور با یک ژاکت آبی احاطه شد. اولین نمونه پس از 30 دقیقه تابش برداشت گردید و نمونه‌های بعدی در فواصل زمانی 30 دقیقه جمع‌آوری شدند. میزان تخریب رنگ با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$\text{درصد تخریب رنگ} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

که در آن C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و لحظه‌ای متیل اورانژ (بر حسب میلی گرم بر لیتر) هستند.

۳-۶- طراحی آزمایش

روش رایج برای بهینه‌سازی فرآیندهای چند عاملی، روش تغییر یک عامل در هر بار (One Factor At a Time) است. در این روش، در هر مرحله تنها یکی از عوامل تغییر داده می‌شود، در حالی که سایر عوامل ثابت نگه داشته می‌شوند. این روش علی‌رغم سادگی، زمان بر بوده و معمولاً به بهینه واقعی منجر نمی‌شود، زیرا اثرات متقابل میان متغیرها در آن لحاظ نمی‌شود. به منظور رفع این محدودیت، روش سطح پاسخ (Response Surface Methodology) به عنوان یک رویکرد آماری قدرتمند برای بهینه‌سازی پارامترها با حداقل تعداد آزمایش و امکان بررسی تعاملات بین متغیرها پیشنهاد شده است (طهماسبی و همکاران، ۱۴۰۲). این روش پیش‌تر کارایی خود را در تحلیل فرآیندهای تصفیه شیمیایی به اثبات رسانده است. بر همین اساس، در این پژوهش از نرم افزار Design-Expert نسخه ۱۳ برای طراحی آزمایش‌ها، تحلیل آماری و ارائه مدل‌های رگرسیونی و بهینه‌سازی شرایط ساخت فتوکاتالیست استفاده شد. طراحی آزمایش‌ها با استفاده از طرح مرکب مرکزی (Central Composite Design) با مقدار $\alpha=0/5$ در چارچوب روش سطح پاسخ انجام گرفت. در این مطالعه، تاثیر چهار متغیر مستقل شامل شدت تابش نور (X_1) در بازه ۶ تا ۱۸ وات، مدت زمان واکنش (X_2) در بازه ۰/۵ تا ۲/۵ ساعت، غلظت اولیه رنگ (X_3) در بازه ۱۰ ppm تا ۳۰ ppm و مقدار کاتالیست (X_4) در بازه ۰/۱ تا ۰/۹ گرم بر لیتر، در پنج سطح مختلف بر متغیر وابسته (راندمان حذف رنگ) مورد بررسی قرار گرفت. محدوده و سطوح انتخابی متغیرهای مستقل با بررسی مطالعات پیشین تعیین شده‌اند (Xiao et al., 2014; Zheng et al., 2015; Jafari et al., 2016; Khaki et al., 2018; Davoodi and Shafeeyan 2024). جدول ۱ محدوده تغییرات این متغیرها را به صورت مقادیر واقعی و کدگذاری شده نشان می‌دهد. برای تحلیل آماری، متغیرهای عددی واقعی (X_1, X_2, X_3, X_4) بر اساس معادله زیر به مقادیر کدگذاری شده (x_1, x_2, x_3, x_4) تبدیل شدند:

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \quad (6)$$

که در آن x_i مقدار کدگذاری شده، X_0 و ΔX به ترتیب مقدار واقعی، مقدار واقعی در سطح مرکزی و بازه تغییرات هر متغیر است.

جدول ۱- متغیرهای مستقل و سطوح انتخابی آن‌ها (مقادیر واقعی و کدگذاری شده) در طراحی آزمایش

متغیر	واحد	نماد	سطوح انتخابی متغیرها (کدگذاری شده و واقعی)				
			مقادیر کد شده				
			-۱	-۰/۵	۰	+۰/۵	+۱
شدت تابش نور	W	X_1	۱۸	۱۵	۱۲	۹	۶
زمان واکنش	h	X_2	۲/۵	۲	۱/۵	۱	۰/۵
غلظت اولیه رنگ	ppm	X_3	۳۰	۲۵	۲۰	۱۵	۱۰
مقدار کاتالیست	g/L	X_4	۰/۹	۰/۷	۰/۵	۰/۳	۰/۱

در مجموع، ۳۰ آزمایش به صورت تصادفی (به منظور به حداقل رساندن اثر عوامل کنترل نشده) انجام شد. این طراحی شامل شش تکرار در نقطه مرکزی (مرکز طراحی) بود تا برآورد دقیق تری از خطای آزمایش به دست آید. اطلاعات مربوط به سطوح متغیرهای مستقل در جدول ۱ و نتایج حاصل از آزمایش‌ها در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

چند جمله‌ای درجه دوم (Quadratic Model) که برای پیش‌بینی متغیر وابسته به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل و برهمکنش‌های آن‌ها استفاده می‌شود طبق معادله (۷) بیان می‌شود (Davoodi and Shafeeyan, 2024):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (7)$$

که در آن Y بیانگر پاسخ، n تعداد عوامل متغیر، β_0 عرض از مبدا، i ، z و iz همراه با β بیانگر مقدار ضرایب اثرات خطی، Quadratic و برهمکنش عوامل و x_i و x_j نشان‌دهنده سطوح کد شده متغیرهای مستقل هستند.

تحلیل واریانس (ANOVA) به منظور ارزیابی برازش مدل و شناسایی برهمکنش‌ها بین متغیرها و پاسخ به کار گرفته شد. میزان برازش مدل چندجمله‌ای توسعه‌یافته (رابطه ۷)، با استفاده از ضریب تعیین (R^2) بررسی شد. این ضریب میزان تغییرات حول میانگین را که توسط مدل تعیین شده است، اندازه‌گیری می‌کند (بر اساس رابطه ۸). همچنین، ضریب تعیین تعدیل‌شده (R^2_{adj}) که بر اساس رابطه ۹ به دست می‌آید، معیاری از میزان تغییرات حول میانگین است که از طریق آزمایش‌ها تعیین شده و برای تعداد پارامترهای موجود در مدل تعدیل شده است (Shafeeyan et al., 2012).

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{residual}}{SS_{model} + SS_{residual}} \quad (8)$$

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{SS_{residual}/DF_{residual}}{(SS_{model} + SS_{residual})/(DF_{model} + DF_{residual})} \quad (9)$$

در اینجا SS مجموع مربع‌ها و DF درجه آزادی است.

بررسی معنی‌داری آماری مدل با تعیین نسبت کفایت دقت با استفاده از معادلات ۱۰ و ۱۱ و همچنین با آزمون فیشر (F -test) در نرم‌افزار بررسی شد.

$$\text{Adequate Precision} = \frac{\max(Y) - \min(Y)}{\sqrt{\bar{V}(Y)}} \quad (10)$$

$$\bar{V}(Y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{V}(Y) = \frac{p\sigma^2}{n} \quad (11)$$

در اینجا Y پاسخ پیش‌بینی‌شده، p تعداد پارامترهای مدل، σ میانگین مربعات باقی‌مانده و n تعداد آزمایش‌ها است. این معیار، دامنه مقادیر پیش‌بینی‌شده در نقاط طراحی را با میانگین خطای پیش‌بینی مقایسه می‌کند. نسبت‌هایی بزرگ‌تر از ۴ نشان‌دهنده توانایی مناسب مدل در تمایزگذاری (تفکیک‌پذیری) هستند.

مدل نهایی پس از حذف پارامترهای غیرمعنی‌دار (از نظر آماری) با استفاده از آزمون F به دست آمد. نمودارهای سه‌بعدی پاسخ برای نمایش اثرات فردی و برهمکنش متغیرهای مستقل ارائه شدند. در نهایت، مقادیر بهینه متغیرهای مستقل به منظور

بیشینه‌سازی مقدار پاسخ تعیین گردید. همچنین، آزمایش‌های تکمیلی در شرایط بهینه انجام شد تا پیش‌بینی حاصل از مدل رگرسیون مورد راستی‌آزمایی قرار گیرد.

جدول ۲- ماتریس طراحی آزمایش و نتایج مربوط به راندمان حذف رنگ متیل اورانژ

ترتیب آزمایش	شدت تابش نور (W) (X_1)	زمان واکنش (h) (X_2)	غلظت اولیه رنگ (ppm) (X_3)	مقدار کاتالیست (g/L) (X_4)	درصد حذف رنگ (%) (Y)
۱	۱۸	۰.۵	۳۰	۰/۹	۸۱/۱۱
۲	۹	۱.۵	۲۰	۰/۵	۷۷/۴۴
۳	۱۸	۰.۵	۱۰	۰/۹	۸۷/۶۲
۴	۶	۲.۵	۳۰	۰/۱	۵۹/۵۸
۵	۱۲	۱.۵	۲۰	۰/۳	۸۰/۸۷
۶	۶	۰.۵	۱۰	۰/۱	۵۶/۵۱
۷	۱۲	۱.۵	۲۰	۰/۵	۸۵/۱۱
۸	۱۲	۱.۵	۲۰	۰/۵	۸۴/۵۴
۹	۱۵	۱.۵	۲۰	۰/۵	۸۸/۷۱
۱۰	۶	۰.۵	۱۰	۰/۹	۶۳/۸۱
۱۱	۶	۲.۵	۱۰	۰/۹	۷۴/۸۵
۱۲	۱۲	۱.۵	۲۰	۰/۷	۸۳/۹۶
۱۳	۱۸	۰.۵	۱۰	۰/۱	۷۸/۵۹

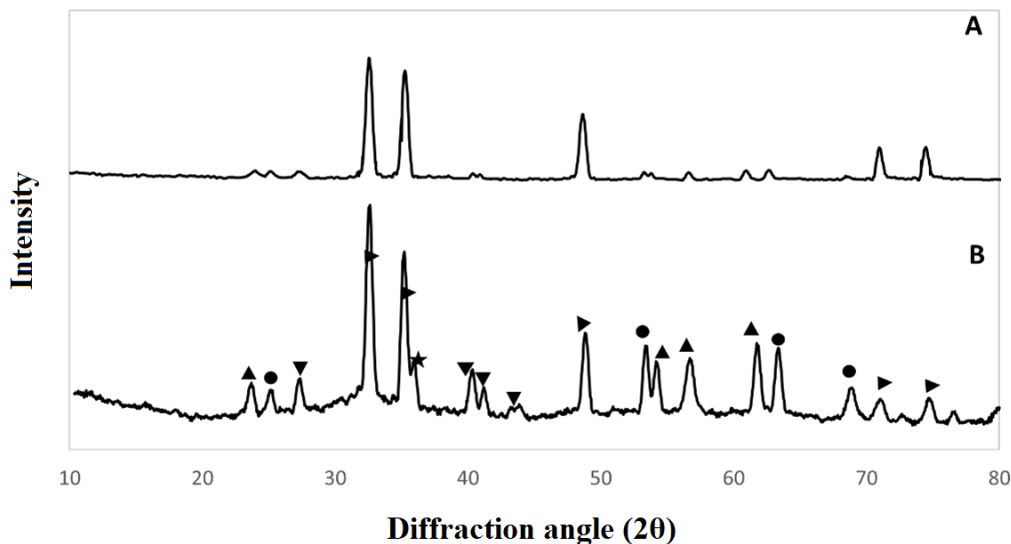
۶۶/۰۸	۰/۱	۱۰	۲.۵	۶	۱۴
۸۲/۷۹	۰/۵	۲۰	۱.۵	۱۲	۱۵
۸۳/۶۱	۰/۵	۲۰	۱.۵	۱۲	۱۶
۸۴/۸۱	۰/۵	۲۰	۲	۱۲	۱۷
۸۰/۹۸	۰/۱	۳۰	۲.۵	۱۸	۱۸
۸۵/۳۸	۰/۹	۳۰	۲.۵	۱۸	۱۹
۷۴/۵۲	۰/۱	۳۰	۰.۵	۱۸	۲۰
۸۲/۲۸	۰/۵	۲۰	۱	۱۲	۲۱
۶۲/۶۱	۰/۹	۳۰	۲.۵	۶	۲۲
۵۴/۰۶	۰/۹	۳۰	۰.۵	۶	۲۳
۸۵/۶۷	۰/۱	۱۰	۲.۵	۱۸	۲۴
۸۵/۳۵	۰/۵	۱۵	۱.۵	۱۲	۲۵
۸۱/۹۸	۰/۵	۲۵	۱.۵	۱۲	۲۶
۸۳/۱۹	۰/۵	۲۰	۱.۵	۱۲	۲۷
۵۱/۰۲	۰/۱	۳۰	۰.۵	۶	۲۸
۸۳/۵۸	۰/۵	۲۰	۱.۵	۱۲	۲۹
۹۶/۲۲	۰/۹	۱۰	۲.۵	۱۸	۳۰

۴- نتایج و بحث

۴-۱- مشخصه‌یابی نانوذرات سنتز شده $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$

شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های سنتز شده $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ را نشان می‌دهد که در کوره تیوبی با دمای کلسیناسیون ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شده‌اند. در این شکل، الگوی نمونه A مربوط به نسبت وزنی ۱:۳ ($\text{TiO}_2\text{-ZnO}$) و الگوی نمونه B مربوط به نسبت ۳:۱ است.

TiO_2 به‌طور معمول در سه فاز کریستالی اصلی آناتاز (تتراگونال)، روتیل (تتراگونال) و بروکیت (ارتورومبیک) ظاهر می‌شود. فاز آناتاز معمولاً به‌عنوان فاز غالب در فرآیند سل-ژل تشکیل می‌شود، در حالی که فاز بروکیت عمدتاً به‌عنوان محصول جانبی در محیط‌های اسیدی و در دماهای پایین مشاهده می‌شود (Bakardjieva et al., 2006; Di Paola et al., 2013). فاز روتیل پایدارترین ساختار از نظر ترمودینامیکی محسوب است، در حالی که فازهای آناتاز و بروکیت متاپایدار هستند که معمولاً با افزایش دما به روتیل تبدیل می‌شوند (Di Paola et al., 2013). به‌طور کلی، بروکیت نسبت به آناتاز واکنش‌پذیرتر است، اما تهیه آن به‌صورت خالص و بدون حضور فازهای دیگر نسبتاً دشوار است، و به همین دلیل مطالعات محدودی بر روی آن انجام شده است. علاوه بر این، فاز آناتاز فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری در مقایسه با روتیل دارد، زیرا حداقل باند هدایت بالاتر آن (0.2 eV) موجب ایجاد نیروی محرکه بیشتری برای انتقال الکترون به O_2 می‌شود. این ویژگی به موقعیت باند هدایت مربوط است که مستقیماً بر سرعت انتقال الکترون و به‌تبع آن بر نرخ بازترکیب حامل‌های بار تأثیر می‌گذارد. بنابراین، این پارامتر نقش کلیدی در تعیین عملکرد فتوکاتالیستی ایفا می‌کند. همچنین، گزارش‌هایی حاکی از آن است که فعالیت فتوکاتالیستی فازهای آناتاز و روتیل به‌شدت تحت تأثیر نوع زیرلایه‌های به‌کار رفته قرار دارد (Tryba et al., 2007).

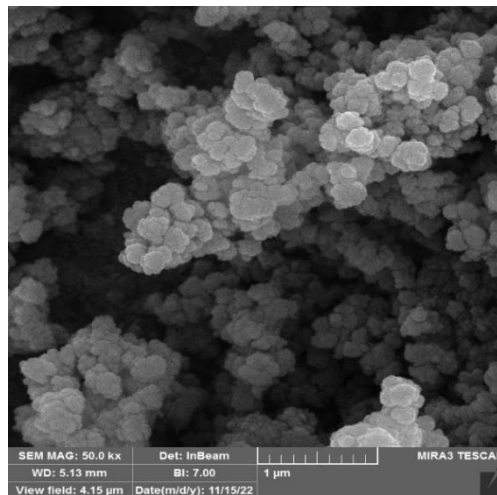
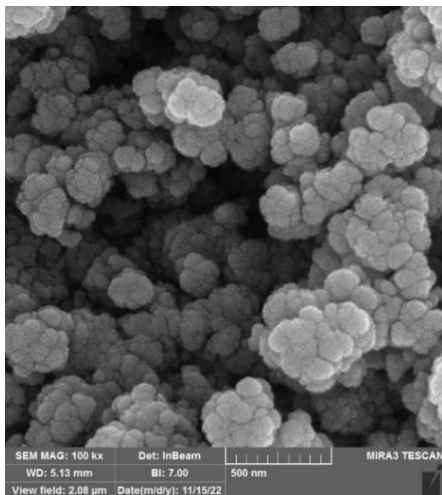


شکل ۳- الگوهای XRD از $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ سنتز شده در دمای 500°C (A) (TZ3) و (B) (T3Z): ●: آاناتاز، ▼: روتایل، ▲: بروکیت، ►: ZnO ، ★: ZnTiO_3

در نمونه‌های کلسینه‌شده، به‌ویژه در نمونه B با درصد وزنی بیشتر TiO_2 ، پیک‌های مشخص فاز آاناتاز در زاویه‌های $2\theta^\circ$ حدود $25/3$ ، $37/8$ و $48/0$ مشاهده شدند. همچنین، پیک‌های ضعیف‌تری مربوط به فاز بروکیت ظاهر شد که نشان از حضور این فاز به‌صورت فرعی دارد. علاوه بر این، پیک‌هایی در $2\theta^\circ$ حدود $27/5$ و $54/3$ نیز مربوط به فاز روتیل بودند که حاکی از تبدیل جزئی آاناتاز به روتیل در دمای 500 درجه سانتی‌گراد است (Bakardjieva et al., 2006). در رابطه با ZnO ، پیک‌های پراش مربوط به این فاز در زوایای استاندارد $2\theta^\circ$ حدود $31/7$ ، $34/4$ و $36/2$ شناسایی شدند. با این حال، برخی از پیک‌های ضعیف ZnO با فازهای TiO_2 تداخل داشته یا به‌طور واضح قابل تفکیک نبودند. نمونه B (با نسبت بالاتر TiO_2) پیک‌های شدیدتر و واضح‌تری از فاز آاناتاز را نسبت به نمونه A نشان داد که بیانگر افزایش تبلور TiO_2 با افزایش درصد وزنی آن در ساختار کامپوزیت است. شدت پیک‌های XRD در نمونه‌های مختلف با درصد‌های متفاوت TiO_2 نشان داد که افزایش محتوای TiO_2 باعث تقویت پیک‌های آاناتاز شده، در حالی که شدت پیک‌های مربوط به ZnO نسبتاً کاهش یافته است. این امر می‌تواند به افزایش نظم بلوری TiO_2 و تأثیر آن بر ساختار کلی کامپوزیت نسبت داده شود. همچنین، با افزایش درصد وزنی نانوذرات TiO_2 اضافه‌شده به ماتریس سل، شدت پیک‌های XRD افزایش یافت. نمونه B با $33/3\%$ وزنی TiO_2 ، پیک‌های XRD شدید و مشخصی نشان داد.

همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، افزایش محتوای TiO_2 باعث افزایش وضوح و شدت پیک‌های فاز آاناتاز شده است. به‌طور کلی، حضور فازهای آاناتاز، بروکیت و روتیل در کنار ZnO در نمونه‌های سنتز شده نشان‌دهنده‌ی ایجاد یک سیستم چندفازی است که می‌تواند در افزایش عملکرد فتوکاتالیستی نقش مؤثری ایفا کند. فاز آاناتاز به دلیل موقعیت مناسب‌تر باند هدایت (حدود 0.2 eV بالاتر از روتیل) و کاهش نرخ بازترکیب حامل‌های بار، معمولاً فعالیت فتوکاتالیستی بهتری از خود نشان می‌دهد. بنابراین، تشکیل غالب فاز آاناتاز در این ساختار می‌تواند عاملی کلیدی در بهبود عملکرد فتوکاتالیستی نهایی باشد.

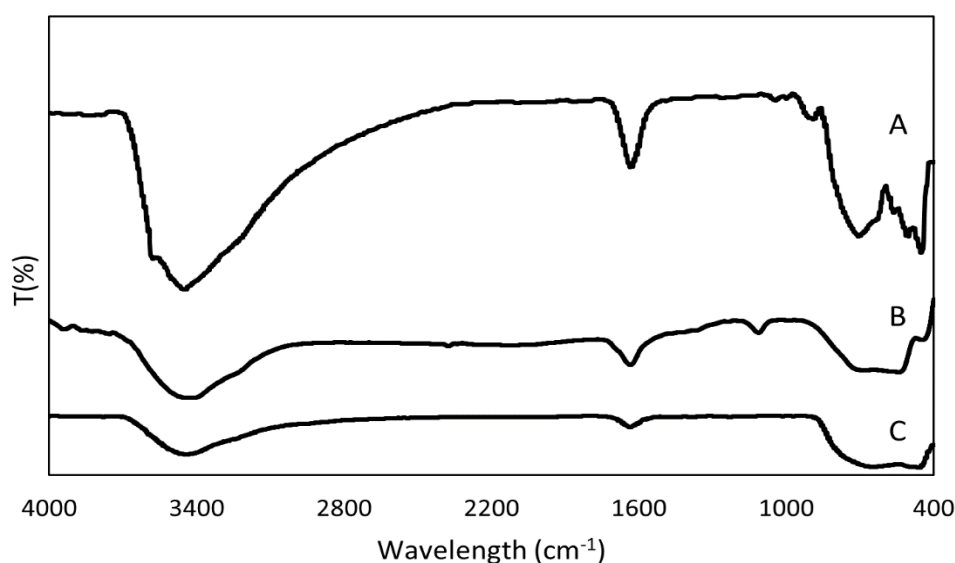
بررسی مورفولوژی سطح نانوذرات سنتز شده TiO_2 -ZnO با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) انجام شد. شکل ۴ تصاویر FESEM نمونه B را در دو بزرگنمایی متفاوت نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات دارای ساختاری خوشه‌ای و گل‌کلمی شکل هستند که حاصل رشد تجمعی و ناهمگن نانوذرات در حین فرآیند سنتز می‌باشد. این تجمعات احتمالاً به علت نیروی واندروالسی بالا بین نانوذرات و همچنین انرژی سطحی زیاد آن‌ها رخ داده است. از تصاویر مشخص است که ذرات دارای ابعاد نانومتری هستند و ساختاری متخلخل و تا حدودی آگلومره دارند. آگلومره شدن جزئی می‌تواند به افزایش سطح ویژه منجر شود که یک ویژگی مطلوب برای کاربردهای فتوکاتالیستی محسوب می‌شود. این ساختار متخلخل، امکان دسترسی بهتر آلاینده‌ها به سطح فعال کاتالیست را فراهم می‌سازد و انتقال جرم را بهبود می‌بخشد. بر اساس مطالعات پیشین از جمله پژوهش‌های (Asadzadeh Patehkor et al., 2021)، افزایش دمای کلسینه‌سازی موجب رشد اندازه حفرات و در برخی موارد افزایش تبلور ذرات می‌شود. در نمونه حاضر (B)، عملیات کلسینه در دمای 500 درجه سانتی‌گراد صورت گرفته که شرایط مناسبی برای شکل‌گیری فازهای کریستالی مطلوب و همچنین ایجاد حفرات بین ذره‌ای فراهم کرده است. در مجموع، نتایج FESEM نشان‌دهنده‌ی موفقیت‌آمیز بودن سنتز نانوکامپوزیت B با ساختاری مناسب برای کاربردهای تصفیه‌ای و فتوکاتالیستی است.



شکل ۴- تصاویر FESEM مربوط به نانوذره B سنتز شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد در دو بزرگنمایی متفاوت

تغییرات شیمیایی سطح نانوذرات TiO_2 و $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ با استفاده از طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FTIR در ناحیه cm^{-1} ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بررسی شد (شکل ۵). هر پیک مشاهده شده در این طیف نشان دهنده حضور گروه‌های عاملی خاصی در ساختار نمونه‌ها است. در نمونه کامپوزیتی $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ ، پیک مشاهده شده در cm^{-1} ۴۴۶/۳۸ مربوط به ارتعاشات خمشی Zn-O و پیک cm^{-1} ۵۴۲/۶۳ مربوط به ارتعاشات گروه O-Ti-O است (Bui et al., 2020). پیک گسترده‌ای در ناحیه cm^{-1} ۳۴۳۸/۲۳ به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (OH^-) نسبت داده می‌شود که معمولاً ناشی از جذب مولکول‌های آب یا گروه‌های سطحی هیدروکسیل است. همچنین پیک جذب در cm^{-1} ۱۶۳۶/۱۸ به ارتعاش خمشی پیوند (H-OH) نسبت داده می‌شود که مؤید حضور آب جذب شده در ساختار نانوذرات است. در نواحی cm^{-1} ۱۱۱۲/۹۴ و ۲۱۱۳/۹۷ و ۲۳۷۴/۳۴ به ترتیب پیک‌هایی مشاهده می‌شود که به ارتعاشات پیوندهای C-H، C=C و C=O نسبت داده می‌شوند (Zakir et al., 2025). این گروه‌های عاملی می‌توانند از بقایای ترکیبات آلی پیش‌ساز یا حلال مورد استفاده در فرایند سنتز ناشی شده باشند. نتایج حاصل از تحلیل FTIR وجود پیوندهای شیمیایی مشخص را بین TiO_2 و ZnO تأیید می‌کند که نشان دهنده هیبریداسیون موفق این دو نیمه‌رسانا در ساختار نهایی است. همچنین، با افزایش نسبت TiO_2 ، شدت پیک در ناحیه cm^{-1} ۱۶۳۶/۱۸ افزایش یافته که به افزایش تعداد گروه‌های هیدروکسیل سطحی نسبت داده می‌شود. این تغییرات می‌تواند در بهبود عملکرد فتوکاتالیستی موثر باشد. بر اساس

مقایسه با نتایج گزارش شده در مطالعه Menazea and Awwad, (2020) پیک‌های مشاهده شده به خوبی با طیف FTIR ترکیبات ZnO و TiO_2 مطابقت دارند و اعتبار ساختار سنتز شده را تأیید می‌کنند. لازم به ذکر است که با افزایش درصد ZnO شدت پیک‌های مربوط به Zn-O در ناحیه پایین‌تر از 500 cm^{-1} بیشتر نمایان می‌شود، در حالی که افزایش TiO_2 باعث تقویت پیک‌های اختصاصی آن در ناحیه بالاتر از 500 cm^{-1} می‌گردد.



شکل ۵- طیف FTIR مربوط به نمونه‌های نانوذرات $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ (A (TZ3))، $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ (B (T3Z)) و TiO_2 (C)

۲-۴- بررسی اثر متغیرهای عملیاتی بر راندمان حذف رنگ با استفاده از تحلیل‌های آماری

بر اساس نتایج حاصل از واکنش فتوکاتالیستی در حضور نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ (نمونه B)، مجموعه‌ای از مدل‌های رگرسیونی با استفاده از طراحی آزمایش توسعه یافتند. در این مدل‌ها، راندمان حذف رنگ به‌عنوان تابعی از متغیرهای مستقل شامل شدت تابش نور، غلظت اولیه رنگ، مقدار کاتالیزور و زمان واکنش در نظر گرفته شد. مدل رگرسیونی پیشنهادی نرم افزار شامل یک مقدار ثابت، ترم‌های خطی، درجه دوم و برهم‌کنش بین پارامترهاست که به‌منظور ارزیابی تأثیرات انفرادی و متقابل این عوامل بر عملکرد فتوکاتالیستی توسعه داده شده است. شاخص‌های آماری برازش و دقت مدل از جمله ضریب تعیین R^2 ، R^2 تعدیل شده و R^2 پیش‌بینی شده در جدول ۳ ارائه شده‌اند. مقادیر این شاخص‌ها نشان‌دهنده دقت و اعتبار مدل آماری ارائه شده

است. مقدار بالای ضریب تعیین R^2 نشان می‌دهد که حدود ۹۹/۸۲٪ از تغییرات مربوط به تخریب رنگ توسط مدل توضیح داده می‌شود، در حالی که همخوانی قوی بین مقادیر R^2 تعدیل شده و R^2 پیش‌بینی شده (اختلاف کمتر از ۰/۲)، عملکرد پیش‌بینی بسیار مطلوب مدل را تأیید می‌کند. مقدار کفایت دقت مدل برابر با ۹۵/۲۲ بوده که به مراتب بیشتر از حداقل آستانه قابل قبول ۴ است، و این امر نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز قوی و قابلیت بالای مدل در بهینه‌سازی فرآیند می‌باشد. علاوه بر این، ضریب پراکندگی برابر با ۰/۸۶٪ و انحراف معیار برابر با ۰/۶۷ گزارش شده است که همگی بر پایداری و اعتبار مدل تأکید دارند. نتایج ارائه شده در جدول ۳ نشان می‌دهند که مدل توانایی بالایی در توصیف دقیق رفتار سیستم داشته و قابلیت پیش‌بینی پاسخ را در شرایط تجربی مشابه و جدید دارا می‌باشد.

جدول ۳- Error! No text of specified style in document. شاخص‌های آماری برازش و دقت مدل برای پیش‌بینی راندمان حذف رنگ

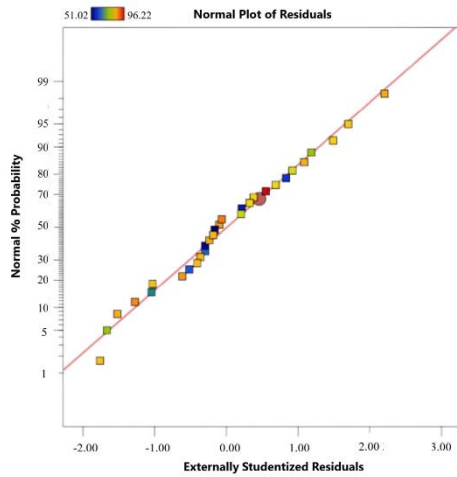
شاخص	مقدار	شاخص	مقدار	شاخص	مقدار
R^2	۰/۹۹۸۲	کفایت دقت	۹۵/۲۲	ضریب پراکندگی (%)	۸۵/۹۸
R^2 تعدیل شده	۰/۹۹۶۶	انحراف معیار	۰/۶۶۷۲	مجموع مربعات خطای پیش‌بینی شده	۲۵/۱
R^2 پیش‌بینی شده	۰/۹۹۳۳	میانگین	۷۷/۵۹		

دقت مدل در پیش‌بینی بازده حذف رنگ در شکل‌های ۶-الف تا ۶-د نشان داده شده است. شکل ۶-الف پراکنش پاسخ‌های پیش‌بینی شده در برابر مقادیر واقعی را نمایش می‌دهد. خوشه‌بندی نزدیک نقاط داده در اطراف خط قطری بیانگر توافق بسیار خوب بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده بوده و بر کارآمدی مدل در بهینه‌سازی فرآیند فتوکاتالیستی در دامنه شرایط تعریف شده تجربی صحه می‌گذارد. شکل ۶-ب نشان‌دهنده نمودار باقی‌مانده در مقابل احتمال نرمال است. جای‌گیری نقاط بر روی یک خط مستقیم تضمین می‌کند که باقی‌مانده‌های استاندارد شده خارجی (یعنی تفاوت بین مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده، تقسیم بر انحراف معیار تخمینی آن باقی‌مانده، که با حذف داده موردنظر از مدل محاسبه شده است) از توزیع نرمال پیروی می‌کنند. این نوع باقی‌مانده معیاری دقیق‌تر نسبت به فاصله هر نقطه از مدل رگرسیون است، زیرا تأثیر آن نقطه بر مدل حذف می‌شود و بنابراین برای شناسایی نقاط پرت (outliers) و نقاط با نفوذ بالا (influential points) بسیار مناسب است. نتایج ارائه شده

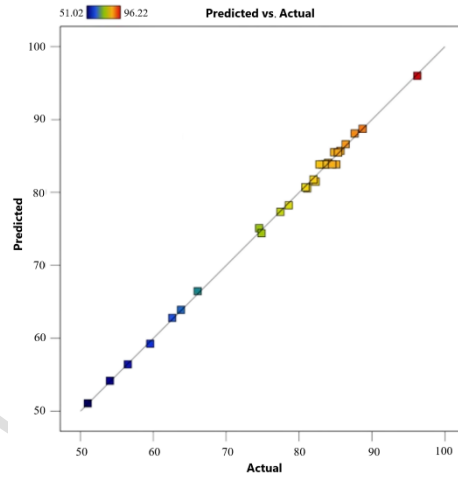
در شکل ۶-ب نشان می‌دهد که هیچ نشانه‌ای از غیرنرمال بودن باقی‌مانده‌های خارجی وجود ندارد و داده پرت یا نقطه با نفوذ غیرعادی که باعث تخطی از فرضیات نرمال بودن یا استقلال خطاها شود، مشاهده نشد.

شکل ۶-ج باقی‌مانده‌های استاندارد شده خارجی را در برابر نرخ واکنش پیش‌بینی شده نشان می‌دهد. الگوی پراکندگی تصادفی این نقاط و قرارگیری تمامی مقادیر در بازه -4 و $+4$ انحراف معیار بیانگر این است که فرض یکنواختی واریانس رعایت شده و مدل از نظر نوسانات باقی‌مانده‌ها پایدار است. همچنین، هیچ نقطه پرت یا غیرعادی شناسایی نشد که بتواند نشان‌دهنده اختلال در کیفیت مدل باشد. در نتیجه، از دیدگاه باقی‌مانده‌های خارجی، مدل از انطباق مناسبی با داده‌های تجربی برخوردار است. شکل ۶-د نمودار باقی‌مانده‌های استاندارد شده خارجی را نشان می‌دهد. این باقی‌مانده‌ها بیانگر میزان انحراف مقدار واقعی از مقدار پیش‌بینی شده به واحد انحراف معیار هستند، با این تفاوت که تأثیر داده‌ی مورد نظر در مدل حذف شده است؛ بنابراین دقت بیشتری در شناسایی نقاط پرت و داده‌های با نفوذ بالا دارند. همان‌طور که در شکل ۶-د مشخص است، همه‌ی باقی‌مانده‌های استاندارد شده خارجی در بازه -4 و $+4$ قرار دارند که نشان می‌دهد مدل برازش یافته دقت مناسبی در پیش‌بینی پاسخ آزمایشی داشته و هیچ داده پرت یا غیرعادی‌ای شناسایی نشده است. این موضوع نشان‌دهنده صحت و کفایت مدل ارائه شده برای تطبیق با داده‌های تجربی است.

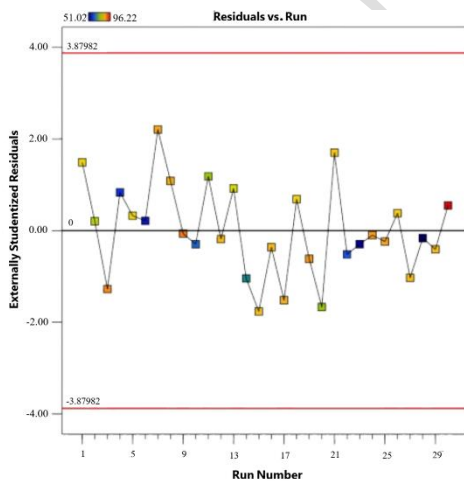
(ب)



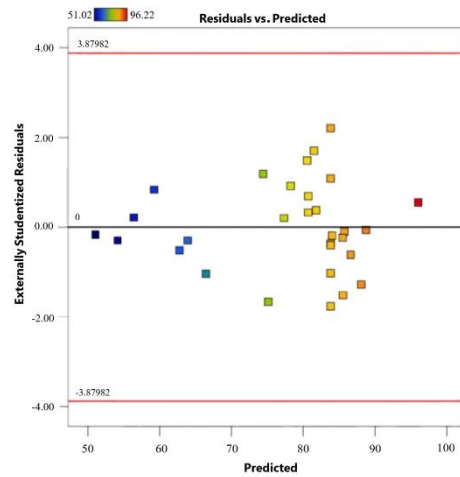
(الف)



(د)



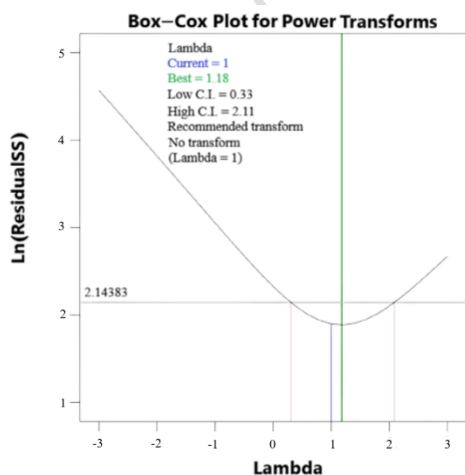
(ج)



شکل ۶- نمودارهای
تشخیصی جهت
ارزیابی برازش مدل:
(الف) نمودار
پراکندگی مقادیر
پیش‌بینی‌شده در
برابر مقادیر واقعی،
(ب) نمودار احتمال
نرمال و
باقی‌مانده‌های
استانداردشده

خارجی برای متغیر پاسخ، (ج) نمودار نرخ پیش‌بینی‌شده در برابر باقی‌مانده‌های استانداردشده خارجی، (د) نمودار باقی‌مانده‌های استانداردشده خارجی جهت بررسی نقاط پرت و صحت برازش مدل

نمودار تبدیل Box-Cox (شکل ۷) یک ابزار تشخیصی است که برای تعیین مناسب‌ترین تبدیل توانی به منظور پایدارسازی واریانس و بهبود نرمال بودن باقی‌مانده‌ها در مدل‌های رگرسیونی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش، پارامتری به نام لامبدا (λ) به گونه‌ای بهینه می‌شود که مجموع مربعات باقی‌مانده‌ها را به حداقل رسانده و برازش بهتری بین مدل و داده‌های تجربی فراهم آورد. مقدار مثبت لامبدا جهت اصلی داده‌های پاسخ را حفظ می‌کند، در حالی که مقدار منفی لامبدا منجر به معکوس شدن منحنی می‌شود. کمترین نقطه روی منحنی Box-Cox معرف مقدار بهینه لامبدا است که تبدیل متناظر با آن، بیشترین انطباق با فرض‌های واریانس ثابت (هم‌واریانسی) و توزیع نرمال باقی‌مانده‌ها را دارد (Silviana et al., 2019). در این نمودار، خط آبی مسیر تبدیل مدل را نمایش می‌دهد، خط سبز مقدار لامبدای بهینه را مشخص می‌کند، و خطوط قرمز نیز بازه اطمینان ۹۵ درصدی را نشان می‌دهند. اگر بازه اطمینان ۹۵٪ حول این مقدار لامبدا شامل عدد ۱ باشد، آنگاه نرم‌افزار تبدیل خاصی را توصیه نمی‌کند. همان‌طور که در شکل ۸ مشخص است، داده‌های این تحقیق نیازی به هیچ‌گونه تبدیلی نداشت، زیرا مقدار $\lambda = 1$ (خط آبی) در بازه اطمینان ۹۵٪ قرار گرفته بود. این نتیجه، صحت آماری مدل پیشنهادی و هم‌راستایی آن با فرضیات رگرسیون را تأیید می‌کند.



شکل ۷- نمودار تبدیل Box-Cox برای متغیر پاسخ

به منظور ارزیابی کیفیت مدل آماری توسعه یافته، بررسی معناداری ترم‌های منفرد مدل و شناسایی برهم‌کنش بین متغیرهای فرآیند، آنالیز واریانس (ANOVA) بر روی داده‌ها انجام شد که نتایج آن در جدول ۴ آمده است. ANOVA یک تکنیک آماری است که تغییرات کلی موجود در یک مجموعه داده را به اجزای تشکیل‌دهنده‌ای که مربوط به منابع خاصی از تغییرات هستند تقسیم می‌کند؛ این روش امکان آزمون فرضیه‌ها را بر اساس پارامترهای مدل فراهم می‌سازد. مقدار بسیار کوچک ضریب احتمال ($p\text{-value} < 0/0001$) و همچنین فیشر محاسبه شده ($F\text{-value}=60.4/14$)، نشان می‌دهد که مدل از نظر آماری بسیار معنادار است. ضریب احتمال کمتر از $0/05$ و مقدار فیشر بزرگتر از ۱ نشان می‌دهد که مدل یا پارامتر مورد نظر در سطح اطمینان ۹۵٪ از نظر آماری معنادار هستند و برای پیش‌بینی مقادیر پاسخ مناسب می‌باشند (Shafeeyan et al., 2012). ارزیابی اهمیت هر یک از پارامترها بر اساس ضریب احتمال و مقدار فیشر محاسبه شده در سطح اطمینان ۹۵ درصد نشان داد که شدت تابش نور (X_1) و زمان واکنش (X_2) بیشترین تأثیر را بر راندمان تجزیه رنگ داشتند و پس از آن به ترتیب غلظت اولیه رنگ (X_3) و مقدار کاتالیزور (X_4) در رتبه‌های بعدی قرار گرفتند. برخی از ترم‌های مربوط به اثرات متقابل (مانند X_1X_2 و X_1X_3 و X_1X_4 و X_2X_3 و X_3X_4) و همچنین اثرات درجه دوم (مانند X_1^2 و X_4^2) نیز از نظر آماری معنادار بودند. مقادیر $F\text{-value}$ حاصل برای این ترم‌ها دلالت بر نقش غیرخطی مهم آن‌ها در فرآیند تجزیه دارد. عدم برازش یکی از معیارهای ارزیابی قابلیت مدل در تطابق با نتایج تجربی است. نتایج حاصل با تأکید بر غیرمعنادار بودن عدم برازش (با توجه به مقدار $p\text{-value}$ بزرگتر از $0/1$) نشان می‌دهد که مدل ارائه شده برای پیش‌بینی نتایج تجربی مناسب است. مدل نهایی پس از حذف مؤلفه‌های غیرمعنادار از نظر آماری با معادله رگرسیون چند جمله‌ای مرتبه دوم زیر با استفاده از ضرایب تعیین‌شده به صورت معادله ۱۲ به دست می‌آید:

$$\begin{aligned}
 Y_{\text{(هداعم دک هدش)}} &= 83.85 + 11.41x_1 + 4.02x_2 - 3.68x_3 + 3.35x_4 - 0.64x_1x_2 + 0.554x_1x_3 + 0.590x_1x_4 - 0.467x_2x_3 \\
 &- 1.11x_3x_4 - 3.24x_1^2 \\
 &- 5.88x_4^2
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

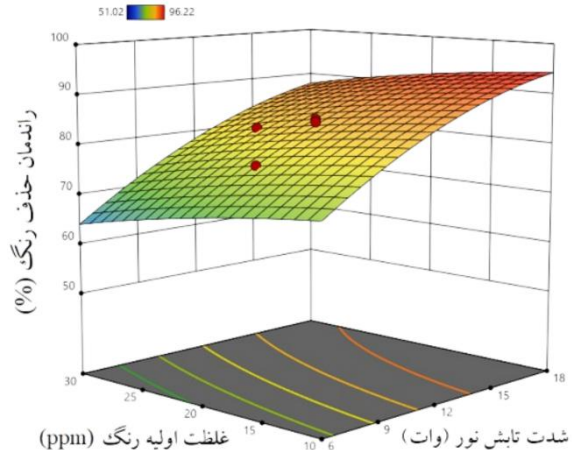
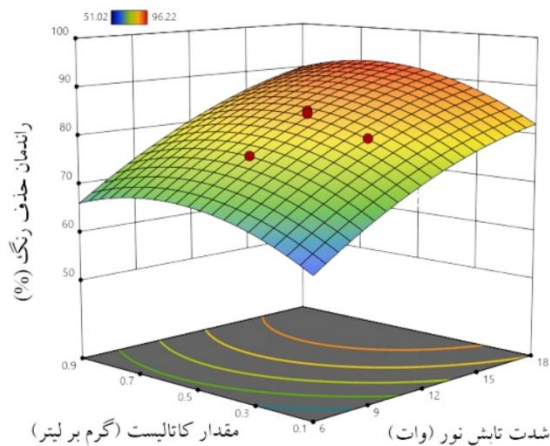
مقادیر ضرایب منفی در معادله گذشته فوق نشان‌دهنده همبستگی متضاد بین متغیرها است، در حالی که ضرایب مثبت دلالت بر یک رابطه هم‌افزایی بین متغیرها دارد.

منبع	جمع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	ضریب فیشر (F-value)	ضریب احتمال (p-value)	معناداری
مدل	۳۷۶۴/۹۲	۱۴	۲۶۸/۹۲	۶۰۴/۱۴	<۰/۰۰۰۱	معنادار
X_1	۲۱۴۷/۱۹	۱	۲۱۴۷/۱۹	۴۲۳۸/۷۱	<۰/۰۰۰۱	معنادار
X_2	۲۶۷/۱۳	۱	۲۶۷/۱۳	۶۰۰/۱۱	<۰/۰۰۰۱	معنادار
X_3	۲۲۳/۸۵	۱	۲۲۳/۸۵	۵۰۲/۸۹	<۰/۰۰۰۱	معنادار
X_4	۱۸۴/۹۱	۱	۱۸۴/۹۱	۴۱۵/۳۹	<۰/۰۰۰۱	معنادار
X_1X_2	۶/۶۴	۱	۶/۶۴	۱۴/۹۲	۰/۰۰۱۵	معنادار
X_1X_3	۴/۹۲	۱	۴/۹۲	۱۱/۰۵	۰/۰۰۴۶	معنادار
X_1X_4	۵/۵۸	۱	۵/۵۸	۱۲/۵۴	۰/۰۰۳۱	معنادار
X_2X_3	۳/۴۹	۱	۳/۴۹	۷/۸۳	۰/۰۱۳۵	معنادار
X_2X_4	۰/۲۱	۱	۰/۲۱	۰/۴۵	۰/۵۱۲۶	غیر معنادار
X_3X_4	۱۹/۳۴	۱	۱۹/۳۴	۴۳/۴۴	<۰/۰۰۰۱	معنادار
X_1^2	۱/۷۵	۱	۱/۷۵	۳/۹۲	۰/۰۶۶۴	معنادار
X_2^2	۰/۳۲	۱	۰/۳۲	۰/۷۱	۰/۴۱۲۶	غیر معنادار
X_3^2	۰/۱۳	۱	۰/۱۳	۰/۲۹	۰/۵۹۹۱	غیر معنادار
X_4^2	۵/۷۵	۱	۵/۷۵	۱۲/۹۲	۰/۰۰۲۷	معنادار
باقیمانده‌ها	۶/۶۸	۱۵	۰/۴۴			
عدم برازش	۲/۹۴	۱۰	۰/۲۹	۰/۳۹	۰/۹۰۲۳	غیر معنادار
خطای خالص	۳/۷۴	۵	۰/۷۵			
کل تصحیح شده	۳۷۷۱/۶۱	۲۹				

فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ سنتز شده از طریق بررسی توانایی آن در حذف رنگ متیل اورانژ تحت تابش نور فرابنفش مورد ارزیابی قرار گرفت. در این راستا، ترکیبی از سطوح مختلف شدت تابش نور، غلظت اولیه رنگ، مقدار کاتالیست و زمان واکنش به منظور بررسی کارایی فتوکاتالیست، مد نظر قرار گرفت. تجزیه فتوکاتالیستی ۳۰۰ میلی لیتر محلول حاوی متیل اورانژ با غلظت‌های ۳۰-۱۰ ppm در حضور ۰/۹-۰/۱ گرم از فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ و در بازه‌های زمانی مختلف انجام گرفت. میانگین راندمان حذف رنگ تحت تابش نور فرابنفش حدود ۸۴/۲ درصد بود و در نمونه‌ی بهینه، حداکثر حذف رنگ ۹۶/۳ درصد مشاهده شد. بهترین روش برای بیان تأثیر پارامترهای شدت تابش نور، غلظت اولیه رنگ، مقدار کاتالیست و زمان واکنش بر راندمان حذف رنگ، تولید نمودارهای سطح پاسخ بر اساس معادله مدل است. برای این منظور، از ضرایب خطی، درجه دوم، و متقاطع در مدل چندجمله‌ای درجه دوم استفاده شد تا نمودارهای سه‌بعدی سطح پاسخ و نمودارهای کانتور دوبعدی ترسیم شوند.

شکل‌های ۸-الف تا ۸-د سطوح پاسخ سه‌بعدی حاصل از برهم‌کنش این پارامترها را نشان می‌دهند. شکل ۸-الف تأثیر متقابل شدت تابش نور و غلظت اولیه رنگ بر راندمان حذف متیل اورانژ نشان می‌دهد. افزایش شدت تابش نور تأثیر بسزایی در ارتقاء راندمان حذف دارد، خصوصاً در غلظت‌های پایین‌تر رنگ، که شیب افزایش راندمان محسوس‌تر است. این پدیده را می‌توان با افزایش تولید رادیکال‌های فعال به واسطه افزایش فوتون‌های ورودی به سیستم توجیه کرد. در غلظت‌های بالا، اثر مثبت شدت تابش کاهش می‌یابد که به دلیل کاهش نفوذ فوتون‌ها به عمق محلول (افزایش جذب نور توسط مولکول‌های رنگ) و همچنین تجمع مولکول‌های رنگ روی سطح کاتالیست و اشباع شدن آن است. در شکل ۸-ب اثر متقابل شدت تابش نور و مقدار کاتالیست بررسی شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش هر دو عامل، راندمان حذف رنگ افزایش می‌یابد تا زمانی که مقدار کاتالیست به ۶۲/۰ گرم بر لیتر برسد. پس از آن، افزایش بیشتر مقدار کاتالیست نه تنها بهبود راندمانی ایجاد نمی‌کند بلکه به دلیل افزایش کدورت سوسپانسیون، افزایش پراکندگی و ممانعت از نفوذ نور، منجر به تضعیف فرآیند فعال‌سازی نوری می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، واکنش فتوکاتالیستی تحت تابش نور شدیدتر عملکرد بهتری دارد، چرا که جفت‌های الکترون-حفره بیشتری فعال شده و راندمان تجزیه را افزایش می‌دهند.

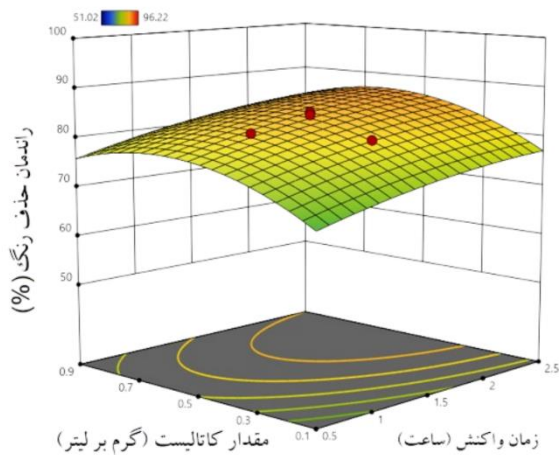
شکل ۸-ج نشان می‌دهد که با افزایش زمان واکنش، فرصت کافی برای تعامل بین مولکول‌های آلاینده و رادیکال‌های فعال فراهم و منجر به افزایش پیوسته راندمان حذف رنگ شده است. غلظت کاتالیست نیز همانند نمودار ۸-ب، تا حد مشخصی (بیشینه



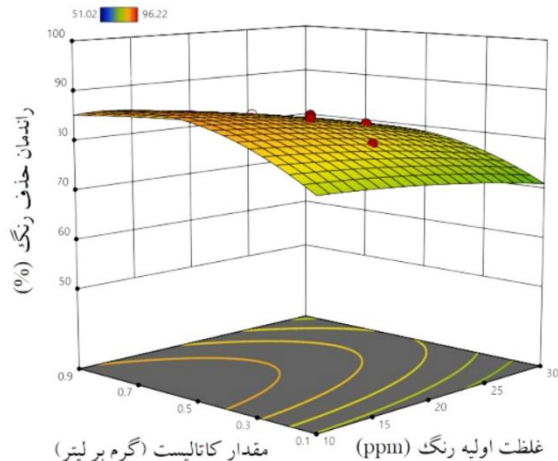
عملکرد در مقدار ۰/۶۲ گرم بر لیتر) باعث افزایش راندمان شده است. با افزایش بیشتر مقدار کاتالیست در غلظت‌های بالاتر، کاهش در حذف رنگ مشاهده شد. این امر نیز به علت محدودیت جذب نور در غلظت‌های زیاد کاتالیست قابل توجه است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش مقدار کاتالیست تنها تا رسیدن به مقدار بهینه منجر به افزایش مکان‌های فعال سطحی و ارتقاء راندمان می‌شود. همچنین، احتمال مهار رادیکال‌های OH بر سطح کاتالیست افزایش یافته که بر کاهش بازده در مقادیر بالاتر کاتالیست تأثیرگذار است. نتایج مشابهی توسط (Daneshvar et al., 2004) برای تجزیه رنگ آزو اسید قرمز ۱۴ در آب با استفاده از ZnO گزارش شده است. همچنین، Wang et al., (2013) نتایج مشابهی در حذف رنگ‌های متنوع از جمله متیل اورانژ، رودامین B، قرمز کنگو و متیلن بلو با استفاده از کامپوزیت $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{ZnO-TiO}_2$ گزارش کرده‌اند. در شکل ۸-د، مشاهده می‌شود که افزایش غلظت رنگ به طور کلی باعث کاهش بازده حذف شده است، در حالی که افزایش غلظت کاتالیست تا رسیدن به مقدار بهینه باعث بهبود عملکرد فرآیند شده است. همانند توضیحات پیشین، در غلظت‌های بالاتر رنگ، نور کمتری به سطح کاتالیست می‌رسد و احتمال اشباع آن نیز افزایش می‌یابد. این نمودار تأثیر متقابل منفی دو پارامتر را به خوبی نشان می‌دهد، به‌ویژه در شرایطی که هر دو متغیر در سطح بالا قرار دارند.

(ب)

(الف)



(د)



(ج)

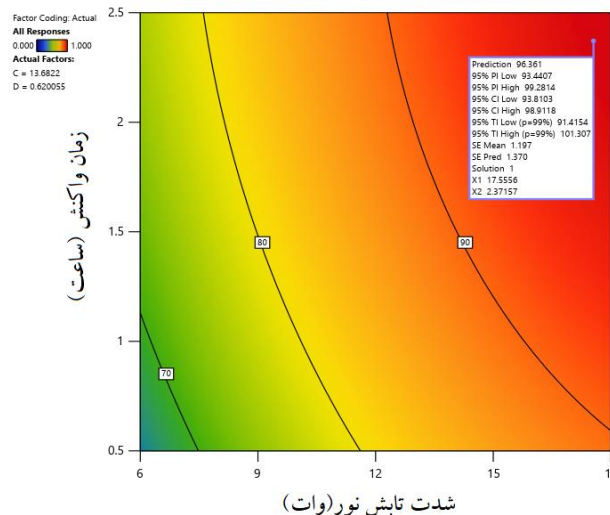
شکل ۸ - نمودارهای سطح سه بعدی به دست آمده جهت بررسی اثرات متقابل متغیرهای فرآیند بر راندمان حذف رنگ: (الف) اثر متقابل غلظت اولیه رنگ و شدت تابش، (ب) اثر متقابل مقدار کاتالیست و شدت تابش، (ج) اثر متقابل مقدار کاتالیست و زمان واکنش، (د) اثر متقابل مقدار کاتالیست و غلظت اولیه رنگ

به منظور شناسایی ترکیب بهینه از متغیرهای فرآیند که در آن بیشینه بازده حذف رنگ حاصل می شود، جعبه ابزار بهینه سازی پاسخ موجود در نرم افزار Design-Expert برای روش CCD استفاده شد. بهینه یابی با استفاده از قابلیت پیش بینی نقطه ای (Point prediction) و تابع مطلوبیت (Desirability function) نرم افزار انجام گرفت. این ابزار، شرایط عملیاتی بهینه را از طریق بهینه سازی متغیر پاسخ (بازده حذف رنگ) و در عین حال حفظ پارامترهای ورودی - شامل غلظت اولیه رنگ، مقدار کاتالیست، شدت تابش نور و زمان واکنش - در محدوده های مطالعه شده، تعیین می کند. تابع مطلوبیت که از صفر (کمترین مطلوبیت) تا یک (بیشترین مطلوبیت) مقدار می گیرد، در تحقیق حاضر برای رسیدن به بیشینه مقدار پاسخ تنظیم شد. بر این اساس، شرایط بهینه پیش بینی شده با بالاترین مقدار مطلوبیت عبارت بودند از: غلظت اولیه رنگ ۱۳/۶۸ ppm، مقدار کاتالیست ۰/۶۲ گرم بر لیتر، شدت تابش نور برابر با ۱۷/۵۵ وات و زمان واکنش به مدت ۲/۳۷ ساعت. در این شرایط بهینه، مدل پیش بینی کرد که بازده حذف رنگ به میزان ۹۶/۳۶ درصد خواهد رسید. شکل ۹ نمودار کانتور حاصل از مدل را نشان می دهد که سطح پاسخ متغیرهای مورد مطالعه و ناحیه بهینه برای دستیابی به بیشترین بازده حذف رنگ را ترسیم می کند. این یافته ها، پایه ای ارزشمند

برای توسعه صنعتی و ارتقاء بیشتر این فرآیند فراهم کرده و استفاده از روش سطح پاسخ را به عنوان ابزاری مؤثر در بهینه‌سازی سیستم‌های پیشرفته تصفیه فتوکاتالیستی تأیید می‌نماید.

برای ارزیابی دقت معادله مرتبه دوم، سه آزمایش اضافی با استفاده از نتایجی که تحت شرایط بهینه پیش‌بینی شده با RSM تهیه شده بودند، انجام شد. میانگین مقادیر آزمایش‌های مکرر و نتیجه پیش‌بینی شده در جدول ۵ ارائه شده است. همانطور که در این جدول مشاهده می‌شود، خطای انحراف بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده از مدل CCD (رگرسیون) تطابق مناسب میان عملکرد واقعی سیستم و مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل را نشان می‌دهد.

راندمان حذف رنگ (%)



نشان‌دهنده‌ی راندمان حذف
متغیرهای مورد بررسی
پیش‌بینی شده و تجربی برای
شرایط بهینه

شکل ۹ - نمودار کانتور
رنگ به عنوان تابعی از
جدول ۵- مقایسه مقادیر
میزان حذف رنگ در

خطای نسبی (%)	متوسط مقادیر تجربی (%)	مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل (%)
۲/۳۲	۹۴/۱۲	۹۶/۳۶

۵- نتیجه گیری

در این پژوهش، از روش سطح پاسخ به منظور مدلسازی و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی مؤثر بر کارایی فتوکاتالیستی نانوذرات $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ سنتز شده به روش سل-ژل در حذف رنگ متیل اورانژ از محیط آبی استفاده شد. بر این منظور، یک مدل چند جمله‌ای درجه دوم توسعه یافت تا بازده حذف رنگ (به‌عنوان متغیر پاسخ) را بر اساس متغیرهای مستقل شامل شدت تابش نور، غلظت اولیه رنگ، زمان واکنش و مقدار کاتالیست پیش‌بینی نماید. نتایج تحلیل واریانس نشان داد که شدت تابش نور به‌عنوان تأثیرگذارترین پارامتر بر راندمان حذف رنگ شناخته می‌شود؛ با این حال، در غلظت‌های بالای رنگ، اثر مثبت آن به دلیل کاهش نفوذ فوتون‌ها در عمق محلول و تجمع مولکول‌های رنگ روی سطح کاتالیست کاهش یافت. نتایج نشان داد، بیشینه راندمان حذف رنگ برابر با ۹۶/۳۶٪ در شرایط بهینه شامل غلظت اولیه متیل اورانژ برابر با ۱۳/۶۸ ppm، مقدار کاتالیست برابر با ۰/۶۲ گرم بر لیتر، زمان تابش UVA به مدت ۲/۳۷ ساعت با شدت ۱۷/۵۵ وات و نسبت وزنی ۱:۳ از TiO_2 به ZnO حاصل شد. مقایسه بین مقادیر تجربی و مقادیر پیش‌بینی‌شده توسط مدل رگرسیونی حاکی از هم‌خوانی بسیار مطلوب میان آن‌ها بود. این موضوع دلالت بر دقت و قابلیت اعتماد بالای مدل توسعه‌یافته در پیش‌بینی عملکرد سیستم فتوکاتالیستی در محدوده متغیرهای مورد بررسی دارد. در مجموع، نتایج این تحقیق می‌تواند مبنایی ارزشمند برای طراحی و بهینه‌سازی سیستم‌های تصفیه پیشرفته بر پایه فتوکاتالیست‌های نانوساختار فراهم آورد.

مراجع

طهماسبی، ع.، صراف‌زاده، م.ح.، و غفاری، س.ب.، (۱۴۰۲)، " بهینه‌سازی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته رادیکال سولفاتی برای کاهش مواد آلی فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ با استفاده از روش سطح پاسخ"، علوم و مهندسی آب و فاضلاب، ۸ (۳)، ۴۷-۵۸.

<https://doi.org/10.22112/JWWSE.2023.370878.1334>.

علی محمدی، ف.، قبادی نژاد، ز.، و برقی، س.م.، (۱۴۰۳)، " بهینه‌سازی شرایط رنگ‌زدایی رنگ Reactive Red 194 از پساب سنتتیک توسط کپک بومی *Trametes species*"، علوم و مهندسی آب و فاضلاب، ۹ (۳)، ۲۹-۴۱.

<https://doi.org/10.22112/jwwse.2024.420674.1377>.

فرهادیان، م.، ساسکی، آ.، و داوری، ن.، (۱۳۹۶). "بررسی عوامل موثر فرآیندی در تخریب علف‌کش بنتازون در آب‌های آلوده توسط نانوآکسیدهای فلزی تیتانیوم (IV) و آهن (III) بر پایه زئولیت طبیعی. علوم و مهندسی آب و فاضلاب"، ۲ (۳)، ۲۱-۳۲.

<https://doi.org/10.22112/jwwse.2018.92536.1037>.

Asadzadeh Patehkor, H., Fattahi, M., and Khosravi-Nikou, M., (2021), "Synthesis and characterization of ternary chitosan-TiO₂-ZnO over graphene for photocatalytic degradation of tetracycline from pharmaceutical wastewater", *Scientific Reports*, 11(1), 24177, <https://doi.org/10.1038/s41598-021-03492-5>.

Bakardjieva, S., Stengl, V., Szatmary, L., Subrt, J., Lukac, J., Murafa, N., Niznansky, D., Cizek, K., Jirkovsky, J., and Petrova, N., (2006), "Transformation of brookite-type TiO₂ nanocrystals to rutile: correlation between microstructure and photoactivity", *Journal of Materials Chemistry*, 16(18), 1709-1716, <https://doi.org/10.1039/B514632A>

Bokhari, T. H., Ahmad, N., Jilani, M. I., Saeed, M., Usman, M., Haq, A. U., Rehman, R., Iqbal, M., Nazir, A., and Javed, T., (2020), "UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/SnO₂ and Fe/H₂O₂ based advanced oxidation processes for the degradation of disperse violet 63 in aqueous medium", *Materials Research Express*, 7(1), 015531, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6c15>.

Bui, D. P., Huu Pham, H., Minh Cao, T., and Van Pham, V., (2020), "Preparation of conjugated polyvinyl chloride/TiO₂ nanotubes for Rhodamine B photocatalytic degradation under visible light", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(10), 2707-2714, <https://doi.org/10.1002/jctb.6466>.

- Dai, M., Yang, C., Yang, L., Lin, Y., He, S., Li, X., Niu, Q., and Wu, S., (2025), “Performances and mechanisms of catalytic ozonation for paint wastewater via catalysts of Fe-Mn deposited within graphitized beads of γ -Al₂O₃”, *Journal of Cleaner Production*, 495, 145099, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.145099>.
- Daneshvar, N., Salari, D., and Khataee, A., (2004), “Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162(2-3), 317-322, [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00378-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00378-2).
- Davoodi, Y., and Shafeeyan, M.S., (2024), “Tailoring photocatalytic performance through Fe-doped TiO₂/ZnO for effective remediation of organic contaminants”, *Water Resources and Industry*, 31, 100239, <https://doi.org/10.1016/j.wri.2024.100239>.
- Di Paola, A., Bellardita, M., and Palmisano, L., (2013), “Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst”, *Catalysts*, 3, 36–73. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>.
- Enayati Ahangar, L., Movassaghi, K., Emadi, M., and Yaghoobi, F., (2016), “Photocatalytic application of TiO₂/SiO₂-based magnetic nanocomposite (Fe₃O₄@ SiO₂/TiO₂) for reusing of textile wastewater”, *Nanochemistry Research*, 1(1), 33-39, <https://doi.org/10.7508/ncr.2016.01.004>.
- Helmy, E. T., El Nemr, A., Mousa, M., Arafa, E., and Eldafrawy, S., (2018), “Photocatalytic degradation of organic dyes pollutants in the industrial textile wastewater by using synthesized TiO₂, C-doped TiO₂, S-doped TiO₂ and C, S co-doped TiO₂ nanoparticles”, *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 3(2), 116-127, <https://doi.org/10.22090/jwent.2018.02.003>.
- Jafari, A. J., Kakavandi, B., Kalantary, R. R., Gharibi, H., Asadi, A., Azari, A., and Takdastan, A. (2016), “Application of mesoporous magnetic carbon composite for reactive dyes removal: Process optimization using response surface methodology”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(10), 2878-2890, <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0155-x>.
- Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A., and Daud, W. M. A. W., (2018), “Evaluating the efficiency of nano-sized Cu doped TiO₂/ZnO photocatalyst under visible light irradiation”, *Journal of Molecular Liquids*, 258, 354-365, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.030>.
- Menazea, A., and Awwad, N. S., (2020), “Antibacterial activity of TiO₂ doped ZnO composite synthesized via laser ablation route for antimicrobial application”, *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 9434-9441, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.103>.
- Mortazavian, S., Saber, A., and James, D. E., (2019). “Optimization of photocatalytic degradation of acid blue 113 and acid red 88 textile dyes in a UV-C/TiO₂ suspension system: application of response surface methodology (RSM)”, *Catalysts*, 9(4), 360, <https://doi.org/10.3390/catal9040360>.
- Murcia, J. J., Cely, Á. C., Rojas, H. A., Hidalgo, M. C., and Navío, J. A., (2019), “Fluorinated and platinized titania as effective materials in the photocatalytic treatment of dyestuffs and stained wastewater coming from handicrafts factories”, *Catalysts*, 9(2), 179, <https://doi.org/10.3390/catal9020179>.

Pozan, G. S., and Kambur, A., (2014), "Significant enhancement of photocatalytic activity over bifunctional ZnO–TiO₂ catalysts for 4-chlorophenol degradation", *Chemosphere*, 105, 152-159, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.022>.

Ramírez-Franco, J. H., and Zea-Ramírez, H. R., (2016), "Decontamination of industrial textile wastewater using photocatalysis", *Dyna*, 83(196), 80-85, <https://doi.org/10.15446/dyna.v83n196.47446>.

Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A., and Arami-Niya, A., (2012), "The application of response surface methodology to optimize the amination of activated carbon for the preparation of carbon dioxide adsorbents", *Fuel*, 94, 465-472, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.035>.

Silviana, S., Darmawan, A., Subagyo, A., and Dalanta, F., (2019), "Statistical approaching for superhydrophobic coating preparation using silica derived from geothermal solid waste", *ASEAN Journal of Chemical Engineering*, 19(2), 91-99, <https://doi.org/10.22146/ajche.51178>.

Tryba, B., Toyoda, M., Morawski, A. W., Nonaka, R., and Inagaki, M., (2007), "Photocatalytic activity and OH radical formation on TiO₂ in the relation to crystallinity", *Applied Catalysis B: Environmental*, 71(3-4), 163-168, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.036>.

Wang, J., Mi, W., Tian, J., Dai, J., Wang, X., and Liu, X., (2013), "Effect of calcinations of TiO₂/ZnO composite powder at high temperature on photodegradation of methyl orange", *Composites Part B: Engineering*, 45(1), 758-767, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.09.053>.

Wang, Y., Duan, W., Liu, B., Chen, X., Yang, F., and Guo, J., (2014), "The effects of doping copper and mesoporous structure on photocatalytic properties of TiO₂", *Journal of Nanomaterials*, 2014(1), 178152, <https://doi.org/10.1155/2014/178152>.

Wu, L., Jimmy, C. Y., and Fu, X., (2006), "Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO₂ nanocrystals under visible light irradiation", *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 244(1-2), 25-32, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.047>.

Xiao, S., Zhao, L., Leng, X., Lang, X., and Lian, J., (2014), "Synthesis of amorphous TiO₂ modified ZnO nanorod film with enhanced photocatalytic properties", *Applied Surface Science*, 299, 97-104, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.192>.

Zakir, O., Ait-Karra, A., Idouhli, R., Khadiri, M., Dikici, B., Zegzouti, A., Abouelfida, A., and Outzourhit, A., (2025), "A study on the influence of metal Ag, Cu, and Fe doping on the morphological, structural, and photocatalytic activity of TiO₂ nanostructures", *Journal of Alloys and Compounds*, 1010, 177141, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177141>.

Zhang, R., Ma, Y., Lan, W., Sameen, D. E., Ahmed, S., Dai, J., Qin, W., Li, S., and Liu, Y., (2021), "Enhanced photocatalytic degradation of organic dyes by ultrasonic-assisted electro spray TiO₂/graphene oxide on polyacrylonitrile/β-cyclodextrin nanofibrous membranes", *Ultrasonics Sonochemistry*, 70, 105343, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105343>.

Zheng, X., Li, D., Li, X., Chen, J., Cao, C., Fang, J., Wang, J., He, Y., and Zheng, Y., (2015), "Construction of ZnO/TiO₂ photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties", *Applied Catalysis B: Environmental*, 168, 408-415, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.001>.

پذیرفته شده / ویرایش نشده