

بررسی عملکرد نور کاتالیزوری نانوذرات Cr/S/TiO₂ در برابر نور مرئی

مصطفی پرنده^{۱*}، بهرام عابدی‌روان^۲

۱- گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری، تهران

چکیده

در این پژوهش، برای مطالعه اثر پارامترهای عملیاتی به منظور بهبود رفتار نور کاتالیزوری تیتانیوم دی‌اکسید، به‌منظور تخریب آلاینده‌ها چهار فاکتور موثر انتخاب شد: درصد وزنی گوگرد (۵-۰٪)، درصد وزنی کروم (۵-۰٪)، دمای کلسیناسیون (۴۰۰-۷۰۰ °C) و زمان (دقیقه ۷۰-۱۰). طراحی آزمایش به وسیله روش رویه پاسخ (RSM)، با نرم افزار Design-Expert (ver. 10.0.6.0) انجام شده است. طراحی ماتریس، شامل سی آزمایش با شش نقطه تکراری می‌باشد. بعد از ساخت نانوذرات براساس ماتریس طراحی آزمایش به روش سل-ژل، عملکرد نور کاتالیزوری آن‌ها در تخریب متیل اورانژ به‌عنوان آلاینده در برابر نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت و براساس نتایج به‌دست آمده، مدل‌سازی و بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی انجام شد. با توجه به مقادیر $adj-R^2=0/98$ ، $R^2=0/99$ بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده مدل توسعه داده شده توافق بسیار خوبی دیده شد. شناسایی ساختار و مورفولوژی نانوذره Cr/S/TiO₂ توسط آنالیزهای XRD، DRS، SEM و EDS انجام شد.

واژه‌های کلیدی: تیتانیوم دی‌اکسید، روش رویه پاسخ، نور کاتالیزور

ایمیل نویسنده مسئول: Parandeh.mostafa@gmail.com

۱- مقدمه

برای فرآیندهای بهبود و بهینه‌سازی مفید بوده و می‌تواند با کمترین منابع و داده‌های کمی، با طرح آزمایشی مناسب، بهینه‌ترین متغیر را به‌طور همزمان تعیین کند. هنگامی که فاکتورها و روابط زیادی روی متغیر پاسخ تأثیر داشته باشند، روش رویه پاسخ یکی از ابزارهای مؤثر برای بهینه‌کردن فرآیند می‌باشد. در سال ۲۰۱۳ مقاله‌ای تحت عنوان، خواص دی‌الکترونیک و نور کاتالیزوری نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید اصلاح شده با سولفور به روش آسیاب گلوله‌ای، توسط جلاله و همکارانش [۵] منتشر شد که پیش ماده‌های P25 و تیواوره معرفی شدند. تخریب آلاینده فرضی متیلن بلو مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج نشان داد زمانی که ۰/۱۱ درصد اتمی از گوگرد روی TiO₂ نشانده شود بهینه مقدار تخریب به‌دست می‌آید. با استفاده از این مقدار، بعد از ۹۰ دقیقه ۹۹٪ از آلاینده تخریب می‌شود در حالی که استفاده از تیتانیوم دی‌اکسید بدون حضور گوگرد در همین زمان، تنها ۳۵٪ تخریب حاصل می‌شود. در سال ۲۰۱۵ ازاک کرکز و همکارانش [۶] به منظور بهبود فعالیت کاتالیزوری تیتانیوم دی‌اکسید از فلزات کروم، منگنز، آهن، کبالت، نیکل و مس را مورد مطالعه قرار دادند. از متیل اورانژ و متیلن بلو، به عنوان آلاینده، برای بررسی

تولید فاضلاب‌های صنعتی یک محصول اجتناب‌ناپذیر در فرآیندهای صنعتی و کارخانجات تولیدی است. صنایع نساجی و رنگرزی، صنایع تولید مواد آرایشی، چرم‌سازی، کاغذسازی و کارخانه‌های تولید رنگ، پساب رنگی تولید می‌کنند [۱]. از این رو با وضع قوانین سخت‌گیرانه از سوی سازمان‌های حفاظت از محیط زیست در سراسر دنیا، اهمیت حذف رنگ از این فاضلاب‌های خروجی روز به روز در حال افزایش است [۲]. فناوری نور کاتالیزوری یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته است. این فرآیند در دو دهه اخیر با پیشرفت قابل ملاحظه، اهمیت زیادی در زمینه تصفیه پساب‌های صنعتی به‌دست آورده است [۳]. تیتانیوم دی‌اکسید یکی از کاتالیزورهای نوری است. این ماده نیمه رسانا، غیر سمی، نامحلول، نسبتاً ارزان و نیز قابل بازیابی از پساب‌های تصفیه شده می‌باشد که تحت تابش پرتو فرابنفش و با آزاد کردن الکترون و به کمک اکسیژن خاصیت اکسیدکنندگی پیدا می‌کند [۴]. در نتیجه این فرایند، ساختار مولکول‌های مواد رنگ‌زا شکسته شده و به مواد غیرآلی بی‌خطر تبدیل می‌شوند. روش رویه پاسخ مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری و ریاضی می‌باشد که

تخریب کاتالیزگر نوری آن‌ها استفاده کردند. نتایج نشان داد که تیتانیوم دی‌اکسید ناخالص شده با ۰/۳ درصد وزنی از فلزات مختلف باعث تغییرات قابل ملاحظه‌ای در ساختار کریستالی، خواص فیزیکی و کاتالیزگر نوری TiO_2 می‌شود و شکاف نوار آن بسیار باریکتر از TiO_2 خالص است. بررسی فعالیت نورکاتالیزوری آن‌ها نشان داد که در میان کاتالیزورها، نمونه Cu/TiO_2 بیشترین تخریب رنگ و کمترین شکاف نوار را داراست.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و وسایل مورد استفاده

در این پژوهش از مواد تیتانیوم تترا ایزوپروپوکسید، استیک اسید گلاسیال، متیل اورانژ، اتانول، پلی وینیل پیرولیدین، تیوگلیکولیک اسید و نمک کروم که تولیدات شرکت مرک آلمان هستند و از وسایل بشر، بورت، کروزه، لامپ مرئی ۴۰۰ وات استفاده شد.

۲-۲- آماده‌سازی کاتالیزورها

۱۰ mL (۷۸ mmol) ۴/۴۶ mL از استیک اسید گلاسیال را با پیت ۱۰ mL برداشته و در بشر ۲۰۰ mL ریخته و آن را در حمام یخ روی همزن مکانیکی قرار داده تا یخ بزند (حدود ۱۵ دقیقه) و بعد ۲ mL (۷۷ mmol) از محلول تترا ایزوپروپیل اورتوتیتانات به‌صورت قطره‌ای به آن اضافه گردید. سپس ۷۶ mL (۷۶ mmol) ۴/۴۶ اتانول مرک را نیز قطره‌قطره اضافه می‌کنیم. بعد از اتمام افزودن اتانول، محلول به مدت نیم ساعت روی همزن برای عمل هیدرولیز قرار می‌گیرد. در مرحله بعد درحالی‌که محلول به‌شدت به هم می‌خورد، در مدت دو ساعت ۴۶ mL آب دیونیزه به همراه ۰/۱۷g (۶۸ mmol) PVP و مقادیر مختلف از تیوگلیکولیک اسید و کروم نیترات، مطابق با ماتریس طراحی آزمایش به محلول به‌صورت قطره‌قطره اضافه می‌گردد و بعد مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه در حمام یخ تحت امواج مافوق صوت قرار داده می‌شود. سپس به مدت ۲۴ ساعت در جای کاملاً تاریک و بدون حرکت قرار داده می‌شود تا عمل هسته‌زایی صورت گیرد. در مرحله‌ی بعد محلول حاصله در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت قرار داده و سپس ماده به‌دست آمده در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شود. سپس آن را نرم کرده و در دماهای مختلف، به مدت ۲ ساعت کل‌سینه می‌کنیم.

۳-۲- آزمایشات نورکاتالیزوری

برای بررسی فعالیت نورکاتالیزوری از متیل اورانژ به‌عنوان یک ترکیب آلاینده آب استفاده شد. در ابتدا یک محلول بافر ۱۱ ppm با $\text{pH} = 3$ از متیل اورانژ ساخته شد. سپس در بشرهای کوارتزی به‌عنوان ظرف واکنش، ۰/۱ gr از نانوذرات سنتزی را به همراه ۱۰۰ mL از محلول متیل اورانژ اضافه می‌کنیم. قبل از تابش نور به محلول مورد نظر به مدت ۳۰ دقیقه، در تاریکی همراه با به

هم خوردن (برای تعادل جذب و واجذب متیل اورانژ) با اکسیژن هوادهی صورت می‌گیرد. در بررسی رفتار نورکاتالیزوری از لامپ مرئی با توان ۴۰۰ وات استفاده گردید. اندازه‌گیری جذب محلول‌ها توسط دستگاه طیف‌سنج نوری UV-Vis انجام گرفت، به‌طوری‌که در زمان‌های مشخص ۵ mL از مخلوط موردنظر را برداشته و پس از مدت زمان مشخصی سانتریفیوژ کردن محلول بالایی را در سل کوارتز ریخته و جذب آن به‌وسیله دستگاه خوانده می‌شود. در نهایت با اندازه‌گیری جذب محلول در آغاز و پایان زمان‌های مورد نظر، با استفاده از معادله (۱) درصد تفکیک آلاینده مورد نظر را محاسبه کرد:

$$D\% = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

که D درصد تفکیک آلاینده در زمان t ، A_0 و A_t به ترتیب جذب محلول در زمان آغاز تابش نور و زمان t را مشخص می‌نماید.

۴-۲- طراحی آزمایش

برای محاسبات دقیق آماری فاکتورها باید در محدوده مشخصی کدبندی شوند. با استفاده از معادله (۲)، می‌توان فاکتورهای X_i را کدبندی کرد که X_0 مقدار X_i در نقطه مرکزی و δX درجه تغییر را نشان می‌دهد [۷].

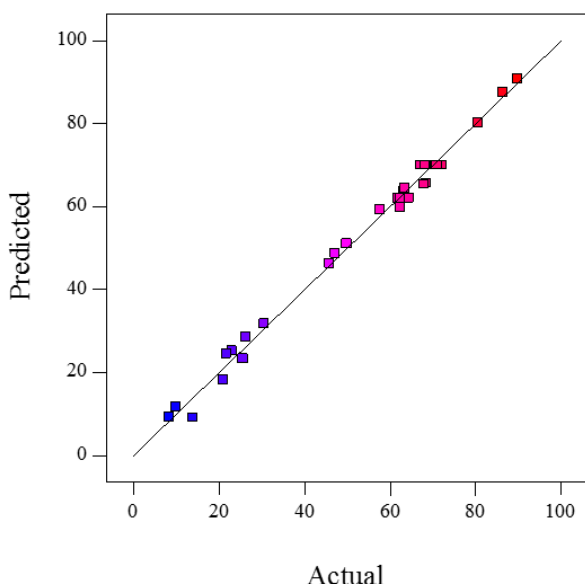
$$X_i = \frac{X_i - X_0}{\delta X} \quad (2)$$

به منظور بررسی اثر پارامترهای عملیاتی در بهبود فرایند نورکاتالیزوری TiO_2 برای تخریب آلاینده‌ها، چهار فاکتور موثر انتخاب شد: درصد وزنی کروم (۰-۵٪)، درصد وزنی گوگرد (۵-۰٪) و دمای کل‌سیناسیون (۷۰-۴۰۰°C) و زمان (دقیقه ۷۰-۱۰). در مجموع سی آزمایش در این کار قرار داده شد که جدول ۱ سطوح متغیرها ارائه شده است.

جدول ۱. محدوده‌ی متغیرهای عملیاتی در مقادیر کدگذاری شده

متغیرهای مستقل	سطوح و محدوده‌ها				
	-۲	-۱	۰	+۱	+۲
غلظت کروم (Wt%)	۰/۰۰	۱/۲۵	۲/۵۰	۳/۷۵	۵/۰۰
غلظت گوگرد (Wt%)	۰/۰۰	۱/۲۵	۲/۵۰	۳/۷۵	۵/۰۰
دمای کل‌سیناسیون (°C)	۴۰۰	۴۷۵	۵۵۰	۶۲۵	۷۰۰
زمان (min)	۱۰	۲۵	۴۰	۵۵	۷۰

رفتار نورکاتالیزوری TiO_2 برای نور مرئی مؤثر هستند و فقط ۰/۷٪ را پاسخگو نیستند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مدل به‌دست آمده برای نور مرئی با دقت قابل قبولی نتایج تجربی را مدل‌سازی کرده است. Adj-R^2 یک ابزار برای اندازه‌گیری میزان انطباق است که برای مقایسه مدل با تعداد مختلفی از متغیرهای مستقل مناسب‌تر است. در تصحیح مقدار R^2 برای اندازه نمونه و تعداد ترم‌ها در مدل از درجه آزادی در محاسبات استفاده می‌شود. بنابراین اگر ترم‌ها در مدل زیاد باشد و اندازه نمونه خیلی بزرگ نباشد adj-R^2 ممکن است کوچک‌تر از R^2 باشد [۸]. در اینجا مقدار adj-R^2 برای نور مرئی ۰/۹۸۶۴ به‌دست آمد که به مقدار R^2 نزدیک می‌باشد.



شکل ۱. مقایسه مقادیر واقعی و مقادیر محاسبه شده‌ی درصد تخریب متیل اورانژ در حضور کاتالیزورهای Cr/S/TiO_2

۳-۳- آنالیز واریانس

تحلیل نتایج مدل به دست آمده، با معنی بودن نتایج مدل‌سازی، میزان تأثیر هر یک از فاکتورها و ترم‌های مدل، با استفاده از روش آنالیز واریانس انجام شد. در جدول مربوط به آنالیز واریانس پارامتر P-value ذکر می‌شود که نشان دهنده ارزش احتمال است. مقدار P-value کمتر از ۰/۰۵ نشان دهنده این است که تغییرات بر روی مدل مؤثر خواهد بود و مقادیر بیشتر از ۰/۱، تغییرات آن بر روی مدل بی‌اثر خواهد بود. تست Lack of fit برای مقایسه خطای باقی‌مانده و خطای واقعی است که نباید برای مدل توسعه داده شده مؤثر باشد. در واقع مقدار P-value آن باید بیشتر از ۰/۱ باشد. مقدار صحت کافی نیز صحت سیگنال را تأیید می‌کند و بالاتر از ۴ مطلوب است که برای این مدل ۴۱/۶۶۶ می‌باشد.

در جدول (۲) ماتریس آزمایش‌های طراحی شده آمده است. هدف اصلی از بهینه‌سازی، تعیین مقادیر بهینه متغیرها برای بهبود رفتار کاتالیزگرنوری تیتانیوم دی‌اکسید می‌باشد.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- مدل طرح مرکب مرکزی

در روش RSM برای هر متغیر وابسته مدلی تعریف می‌شود که آثار اصلی و متقابل فاکتورها را بر روی هر متغیر، جداگانه بیان می‌نماید، مدل چند متغیره مطابق معادله‌ی (۳) می‌باشد:

$$Y = B_0 + B_1A + B_2B + B_3C + B_{11}A^2 + B_{22}B^2 + B_{33}C^2 + B_{12}AB + B_{13}AC + B_{23}BC \quad (3)$$

در معادله ذکر شده، Y پاسخ پیش‌بینی شده، B_0 ضریب ثابت، B_1 و B_2 و B_3 اثرات خطی، B_{11} و B_{22} و B_{33} اثرات مربعی و B_{12} و B_{13} و B_{23} اثرات متقابل می‌باشند. براساس نتایج به‌دست آمده از تخریب نورکاتالیزوری متیل اورانژ، یک معادله چند جمله‌ای درجه دوم بین پاسخ و متغیرهای مستقل به‌دست آمد.

$$Y = 70.02 + 10.58 A + 1.42 B - 17.74 C + 10.96 D + 0.21 AB + 0.25 AC + 2.66 AD + 1.223 BC + 1.19 BD + 0.5 CD - 6.38 A^2 - 1.86 B^2 - 6.34 C^2 - 7.47 D^2 \quad (4)$$

در این معادلات، A درصد وزنی کروم، B درصد وزنی گوگرد، C دمای کلسیناسیون، D زمان، AB ، AC ، AD ، BC ، BD و CD برهمکنش متغیرها و A^2 ، B^2 و C^2 و D^2 مرتبه دوم متغیرها را نشان می‌دهد. درصد تخریب متیل اورانژ با استفاده از معادله (۴) به همراه مقادیر تجربی در جدول ۲ آمده است، که به خوبی، توافق بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده را نشان می‌دهد.

۳-۲- اعتبارسازی مدل

ضریب همبستگی نشان‌دهنده این است که تغییرپذیری در مقادیر پاسخ تا چه اندازه می‌تواند به‌وسیله متغیرهای مستقل و اثرات متقابل آن‌ها توضیح داده شود. در واقع R^2 یک مدل، مقدار تغییرات پاسخ را که می‌توان به‌وسیله آن مدل توجیه شوند را نشان می‌دهد. هرچه مقدار R^2 به یک نزدیک‌تر باشد، قدرت مدل برازش یافته در توصیف تغییرات پاسخ به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل بیشتر می‌باشد. مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل و نتایج به‌دست آمده از آزمایش مقادیر بهینه، به‌طور مساوی اطراف یک خط ۴۵ درجه توزیع شده‌اند که در شکل ۱ نشان داده شده است. مقدار R^2 برای این مدل برابر ۰/۹۹۳۰ می‌باشد. این نشان می‌دهد که ۹۹/۳۰٪ از تنوع در پاسخ را می‌توان با مدل نشان داد. به عبارت دیگر، ۹۹/۳۰٪ از تغییرات برای بهبود

جدول ۲. ماتریس آزمایش طراحی شده با پاسخهای منطبق بر آنها

واقعی	پیش-بینی شده	زمان (min)	دما (°C)	گوگرد (wt%)	کروم (wt%)	run
۶۷/۱۳	۷۰/۰۲	۴۰	۵۵۰	۲/۵	۲/۵	۱
۵۷/۶۲	۵۹/۲۳	۵۵	۶۲۵	۳/۷۵	۳/۷۵	۲
۹/۸۷	۱۱/۸۵	۲۵	۶۲۵	۳/۷۵	۱/۲۵	۳
۷۲/۱۲	۷۰/۰۲	۴۰	۵۵۰	۲/۵	۲/۵	۴
۷۰/۵۵	۷۰/۰۲	۴۰	۵۵۰	۲/۵	۲/۵	۵
۴۵/۸۲	۴۶/۳۷	۲۵	۴۷۵	۳/۷۵	۱/۲۵	۶
۶۸/۲۲	۷۰/۰۲	۴۰	۵۵۰	۲/۵	۲/۵	۷
۲۲/۹۹	۲۵/۲۷	۲۵	۶۲۵	۳/۷۵	۱/۲۵	۸
۶۷/۸۰	۶۵/۴۰	۴۰	۵۵۰	۵	۲/۵	۹
۶۴/۳۶	۶۲/۰۴	۷۰	۵۵۰	۲/۵	۲/۵	۱۰
۸۹/۷۸	۹۰/۷۴	۵۵	۴۷۵	۳/۷۵	۳/۷۵	۱۱
۸۶/۳۵	۸۷/۵۷	۵۵	۴۷۵	۱/۲۵	۳/۷۵	۱۲
۷۰/۶۷	۷۰/۰۲	۴۰	۵۵۰	۲/۵	۲/۵	۱۳
۶۱/۸۱	۶۲/۱۳	۲۵	۴۷۵	۳/۷۵	۳/۷۵	۱۴
۶۳/۴۱	۶۴/۳۳	۵۵	۴۷۵	۳/۷۵	۱/۲۵	۱۵
۸۰/۴۷	۸۰/۱۳	۴۰	۴۰۰	۲/۵	۲/۵	۱۶
۶۲/۴۴	۶۲/۰۰	۵۵	۴۷۵	۱/۲۵	۱/۲۵	۱۷
۴۷/۱۹	۴۷/۷۸	۲۵	۴۷۵	۱/۲۵	۱/۲۵	۱۸
۳۰/۵۷	۳۱/۸۱	۵۵	۶۲۵	۳/۷۵	۱/۲۵	۱۹
۲۶/۳۴	۲۸/۶۳	۲۵	۶۲۵	۳/۷۵	۳/۷۵	۲۰
۶۳/۰۹	۶۳/۷۰	۲۵	۴۷۵	۱/۲۵	۳/۷۵	۲۱
۲۵/۶۲	۲۳/۳۴	۴۰	۵۵۰	۲/۵	۰	۲۲
۴۹/۸۴	۵۱/۱۳	۵۵	۶۲۵	۱/۲۵	۳/۷۵	۲۳
۶۸/۴۴	۶۵/۶۸	۴۰	۵۵۰	۲/۵	۵	۲۴
۸/۴۵	۹/۳۴	۲۵	۶۲۵	۱/۲۵	۱/۲۵	۲۵
۲۱/۶۷	۲۴/۵۵	۵۵	۶۲۵	۱/۲۵	۱/۲۵	۲۶
۶۲/۳۵	۵۹/۷۱	۴۰	۵۵۰	۰	۲/۵	۲۷
۷۱/۰۱	۷۰/۰۲	۴۰	۵۵۰	۲/۵	۲/۵	۲۸
۱۳/۸۹	۹/۱۸	۴۰	۷۰۰	۲/۵	۲/۵	۲۹
۲۰/۹۵	۱۸/۲۲	۱۰	۵۵۰	۲/۵	۲/۵	۳۰

جدول ۳. نتایج آنالیز واریانس را برای رفتار نورکاتالیزوری TiO_2 ناخالص شده، برای این مدل را نشان می‌دهد. مطابق نتایج جدول، مقادیر بالای F-value و پایین P-value نشان دهنده این است که مدل به‌دست آمده از لحاظ آماری مورد تأیید است. در اینجا، متغیرهای درصد وزنی کروم، درصد وزنی گوگرد، دمای کلسیناسیون، زمان، برهمکنش میان درصد وزنی کروم و زمان، مرتبه دو پارامترهای درصد وزنی کروم، درصد وزنی گوگرد، دمای کلسیناسیون و زمان را می‌توان با توجه به P-value آنها مؤثر دانست. تست Lack Of Fit را می‌توان با توجه به P-value، بی-تأثیر دانست.

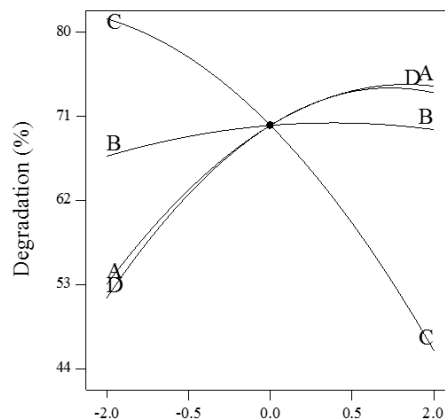
جدول ۳. نتایج آنالیز واریانس در حضور کاتالیزورهای $Cr/S/TiO_2$

Source	Sum of Squares	DF	F-value	P-value
Model	۱۶۲۶۳/۷۲	۱۴	۱۵۱/۶۱	<۰/۰۰۰۱
A-Cr (wt%)	۲۶۸۹/۰۱	۱	۳۵۰/۹۴	<۰/۰۰۰۱
B-S (wt%)	۴۸/۵۱	۱	۶/۳۳	۰/۰۲۳۷
C-T (°C)	۷۵۵۰/۸۵	۱	۹۸۵/۴۵	<۰/۰۰۰۱
D-t (min)	۲۸۸۰/۷۳	۱	۳۷۵/۹۶	<۰/۰۰۰۱
AB	۰/۷۱	۱	۰/۰۹۲	۰/۷۶۵۷
AC	۱/۰۳	۱	۰/۱۳	۰/۷۱۹۰
AD	۱۱۳/۴۲	۱	۱۴/۸۰	۰/۰۰۱۶
BC	۲۴/۲۶	۱	۳/۱۷	۰/۰۹۵۵
BD	۲۲/۴۷	۱	۲/۹۳	۰/۱۰۷۴
CD	۳/۹۸	۱	۰/۵۲	۰/۴۸۲۲
A ²	۱۱۱۵/۵۲	۱	۱۴۵/۵۸	<۰/۰۰۰۱
B ²	۹۵/۳۸	۱	۱۲/۴۵	۰/۰۰۳۰
C ²	۱۱۰۲/۴۴	۱	۱۴۳/۸۸	<۰/۰۰۰۱
D ²	۱۵۳۰/۹۷	۱	۱۹۹/۸۰	<۰/۰۰۰۱
Lack of Fit	۹۶/۶۷	۱۰	۲/۶۵	۰/۱۴۷۲

۴-۳- نمودار اغتشاش

این نمودار، مقایسه بین تمام فاکتورها در یک نقطه مشخص (مانند نقطه مرکزی) در فضای طراحی در نظر گرفته شده را نشان می‌دهد که می‌توان میزان و نحوه تأثیر هر متغیر را نشان داد. در اینجا تنها یک فاکتور مورد بررسی قرار می‌گیرد و بقیه فاکتورها ثابت در نظر گرفته می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، درصد وزنی گوگرد به صورت تقریباً خطی و با شیب مثبت بر روی درصد تخریب متیل اورانژ مؤثر است درحالی که درصد وزنی کروم و زمان به‌صورت نمایی عمل می‌کنند و در ابتدا روندی مثبت و سپس وضعیتی عکس دارند. دمای کلسیناسیون هم به صورت نمایی با شیب منفی اثر خود را می‌گذارد.

دمای کلسیناسیون را نشان می‌دهد. در این حالت با افزایش درصد وزنی گوگرد و با افزایش دما تا یک مقدار مشخص (۵۵۰ درجه سانتی گراد)، درصد تخریب افزایش یافته و سپس اندکی کاهش می‌یابد. علت آن را می‌توان این گونه ذکر کرد که با افزایش دما، فاز آناتاز به روتیل تبدیل می‌شود. کروی بودن نمودار دو بعدی، نشانگر بی‌تاثیر بودن این دو متغیر را نشان می‌دهد. در شکل ۳ (e) اثر همزمان دو متغیر درصد وزنی گوگرد و زمان را نشان می‌دهد که با افزایش زمان تا ۴۰ دقیقه و درصد وزنی گوگرد روند افزایشی داشته است. با توجه به شکل نمودار دو بعدی، می‌توان برهمکنش این دو متغیر را تقریباً بی‌تأثیر دانست. در شکل ۳ (f) اثر همزمان دو متغیر زمان و دمای کلسیناسیون را نشان می‌دهد که با افزایش دما و عدم تأثیر زمان، درصد تخریب کاهش می‌یابد که علت آن پدیدار شدن فاز روتیل می‌باشد. کروی بودن نمودار دو بعدی، نشانگر بی‌تاثیر بودن این دو متغیر را نشان می‌دهد.

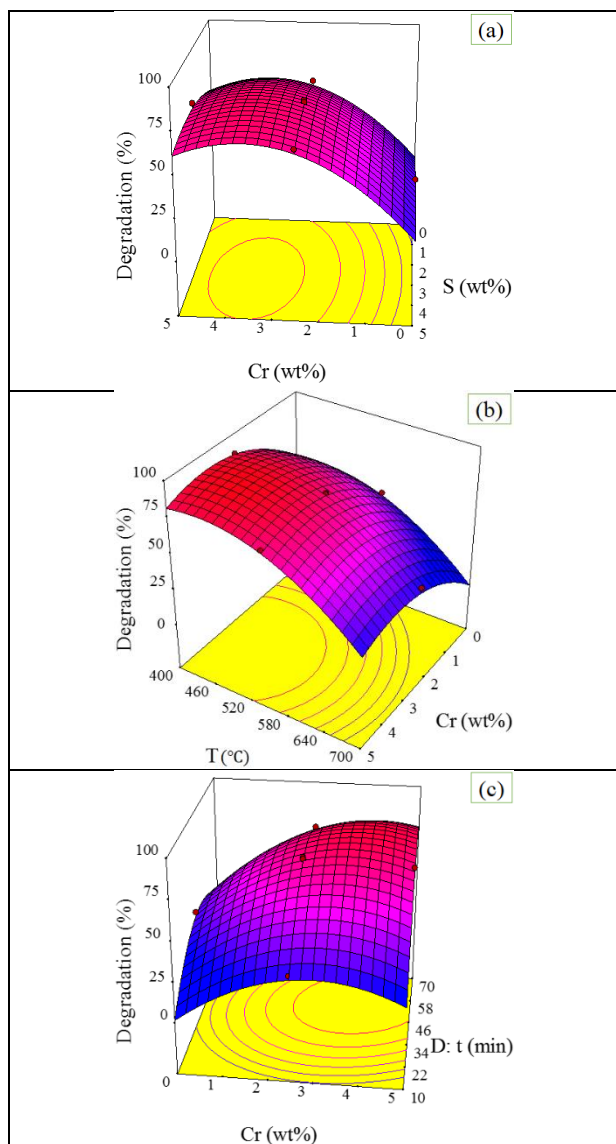


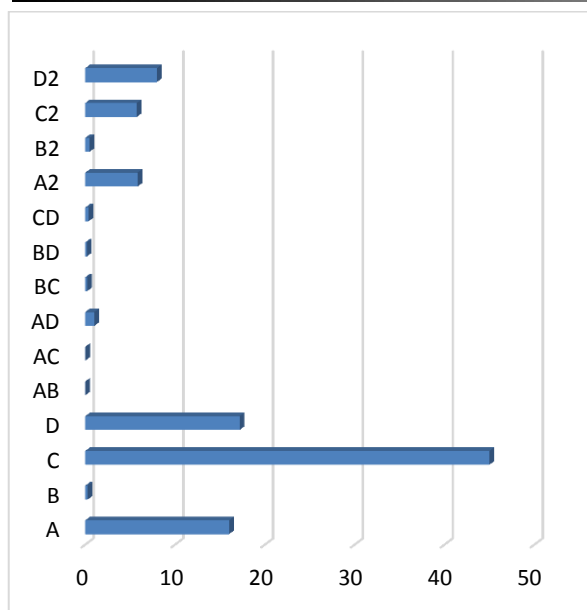
Deviation from Reference Point (Coded Units)

شکل ۲. گراف اغتشاش (A: درصد وزنی کروم، B: درصد وزنی گوگرد، C: دمای کلسینه شدن، D: زمان)

۵-۳- اثر متغیرهای پاسخ

به منظور بدست آوردن بینش در مورد اثر هر متغیر از طرح های سه بعدی و دو بعدی استفاده می‌شود. شکل ۳ (a) اثر همزمان دو متغیر درصد وزنی کروم و گوگرد نشان داده شده است. می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش درصد وزنی کروم (تا ۲/۵ درصد) و عدم مؤثر بودن درصد وزنی گوگرد، درصد تخریب متیل اورانژ افزایش می‌یابد و سپس کمی کاهش می‌یابد. زیرا فلز کروم به دلیل دارا بودن شعاع یونی بسیار نزدیک به تیتانیوم به خوبی وارد شبکه آن شده و ناحیه‌ی جذبی آن را افزایش می‌دهد و با توجه به کروی بودن نمودار دو بعدی، برهمکنش میان این دو متغیر را می‌توان غیر مؤثر ذکر کرد. شکل ۳ (b) اثر همزمان دو متغیر درصد وزنی کروم و دمای کلسیناسیون را نشان می‌دهد. از این نمودار می‌توان دریافت که با افزایش درصد وزنی کروم تا مقدار ۲/۵ درصد و افزایش دمای کلسیناسیون تا محدوده ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، درصد تخریب ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. علت آن را می‌توان این گونه ذکر کرد که با افزایش دما، فازهای آناتاز به روتیل به تدریج پدیدار می‌شوند. هم‌چنان که دمای کلسیناسیون بالا می‌رود اندازه بلورهای تیتانیوم دی‌اکسید افزایش می‌یابد و فازهای آناتاز به روتیل تبدیل می‌شود، با افزایش دما از این محدوده تأثیر منفی دارد. کروی بودن شکل نمودار دو بعدی، عدم تأثیر برهم‌کنش این دو متغیر روی درصد تخریب را نشان می‌دهد. شکل ۳ (c) اثر همزمان دو متغیر درصد وزنی کروم و زمان را نشان می‌دهد. با افزایش درصد وزنی کروم تا ۲/۵ درصد و افزایش زمان تا ۴۰ دقیقه، درصد تخریب روند افزایشی دارد و پس از این مقادیر روند معکوس را نشان می‌دهد. با توجه به بیضی بودن نمودار دو بعدی، برهمکنش میان این دو متغیر را می‌توان مؤثر ذکر کرد. شکل ۳ (d) اثر همزمان دو متغیر درصد وزنی گوگرد و





شکل ۴. نتایج آنالیز پرتو، تأثیر پارامترهای عملیاتی

(A: درصد وزنی کروم، B: درصد وزنی گوگرد، C: دما، D: زمان)

۷-۳- تعیین مقادیر بهینه

با توجه به نتایج نورکاتالیزوری نانوذرات تیتانیوم دی اکسید آلاینده شده با کروم و گوگرد، RSM مقادیر بهینه را برای چهار متغیر یعنی درصد وزنی کروم، درصد وزنی گوگرد، دمای کلسیناسیون و زمان را در برابر نور مرئی گزارش کرد که در جدول ۴ آمده است.

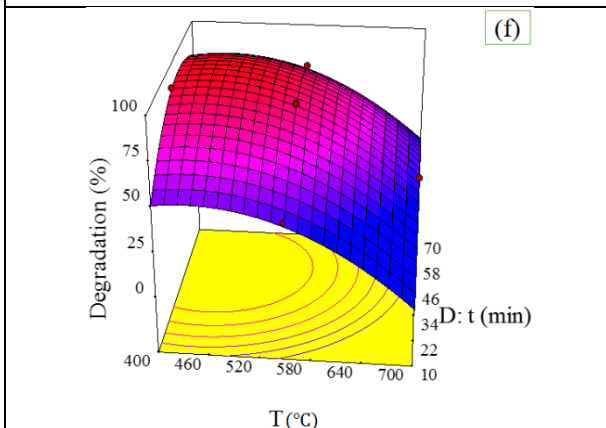
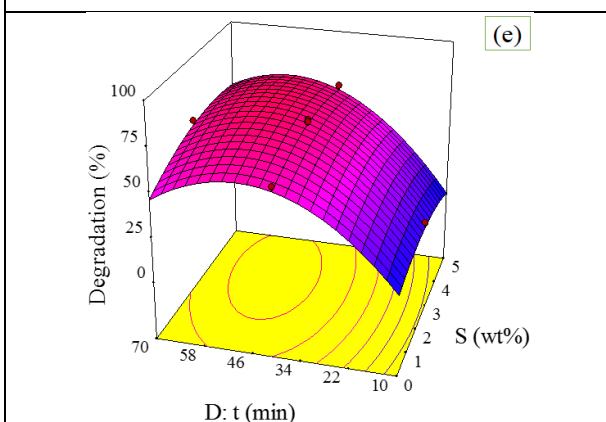
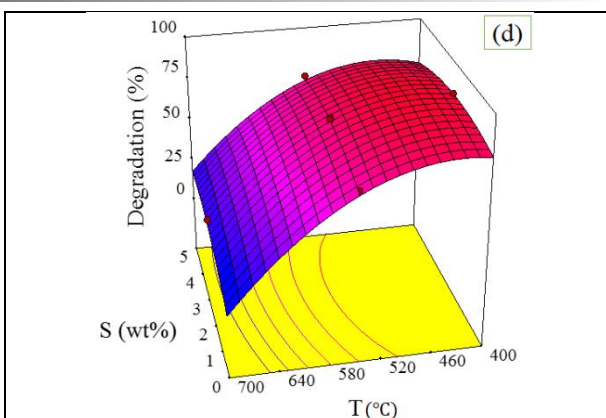
جدول ۴. مقادیر بهینه متغیرها و پاسخ متناظر پیش‌بینی شده

درصد تخریب		مقادیر بهینه متغیرها			
واقعی	پیش‌بینی شده	t (min)	T(°C)	S (wt%)	Cr (wt%)
۷۴/۱۹	۷۳	۲۸	۴۴۴	۲/۱۷	۳/۲۸

به‌منظور بررسی دقت و صحت مقادیر پیش‌بینی شده توسط RSM، در زمان‌های ۱۰، ۲۵، ۴۰، ۵۵ و ۷۰ دقیقه درصد تخریب متیل اورانژ مورد آزمایش قرار گرفت و با بهترین نمونه (درصد وزنی کروم: ۳/۷۵، درصد وزنی گوگرد: ۳/۷۵، دما کلسیناسیون: ۴۷۵ (°C)) مطابق جدول ۲ مقایسه شد که نتایج آن در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۵. نتایج تغییر درصد تخریب متیل اورانژ در زمان‌های مختلف

نمونه		زمان					
Cr (wt%)	S (wt%)	T (°C)	۱۰	۲۵	۴۰	۵۵	۷۰
۳/۷۵	۳/۷۵	۴۷۵	۳۰/۵۹	۶۱/۸۱	۸۰/۳۲	۸۹/۷۸	۹۱/۶۴
۳/۲۸	۲/۱۷	۴۴۴	۴۰/۰۴	۷۱/۳۰	۸۷/۴۷	۹۵/۶۶	۹۸/۱۱



شکل ۳. نمودارهای دو بعدی و سه بعدی درصد تخریب متیل اورانژ

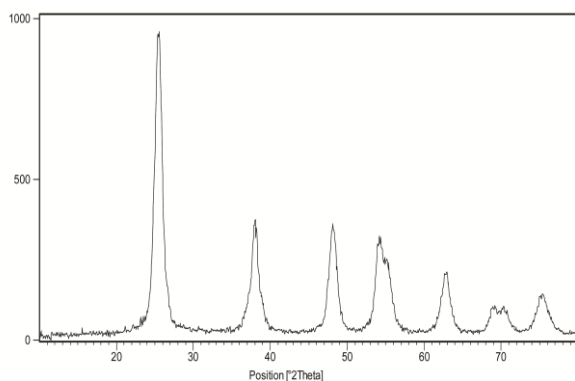
۶-۳- آنالیز پرتو

آنالیز پرتو، در حقیقت میزان تأثیر هر کدام از متغیرها و برهمکنش آن‌ها را بر روی پاسخ محاسبه می‌کند [۹]. درصد تأثیر هر پارامتر با استفاده از معادله ۵ محاسبه می‌شود که در آن P_i درصد تأثیر هر پارامتر و a_i ضریب مربوط به آن در مدل توسعه داده شده می‌باشد که نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مؤثرترین پارامتر بر روی عملکرد نورکاتالیزوری، دمای کلسیناسیون می‌باشد.

$$P_i = \left(\frac{a_i^2}{\sum a_i^2} \right) \times 100 \quad (5)$$

۲-۴- آنالیز XRD

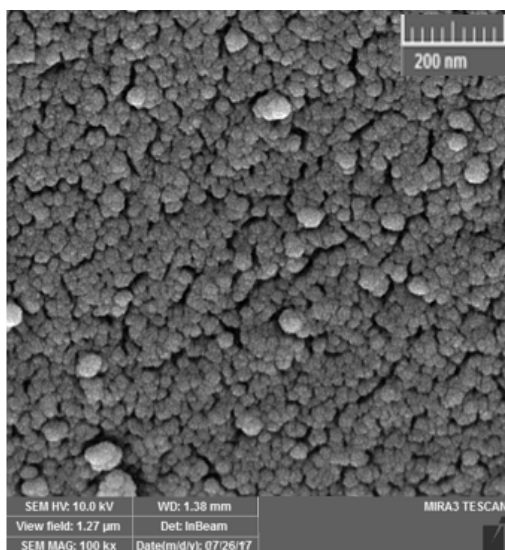
شکل ۷ الگوی XRD مربوط به نانوذرات تیتانیوم دی اکسید ناخالص شده با ۳/۲۸ درصد وزنی کروم، ۲/۱۷ درصد وزنی گوگرد و کلسینه شده در دمای (°C) ۴۴۴ را نشان می‌دهد. مطابق این الگو، پیک اصلی فاز آناتاز در $2\theta = 25.4^\circ$ مطابق با صفحه‌ی (۱۰۱) می‌باشد. با استفاده از معادله دبی-شرر اندازه نانو ذره ۱۳/۱۵ nm بدست آمد.



شکل ۷. الگوی XRD مربوط به نانوذرات Cr/S/TiO₂ تهیه شده در شرایط بهینه

۳-۴- آنالیز SEM

شکل ۸ تصویر SEM مربوط به نانوذره S/Cr/TiO₂، که بهترین عملکرد نورکاتالیزوری را، از خود نشان داده است را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوذره به‌صورت گلوله‌ای تشکیل شده است.



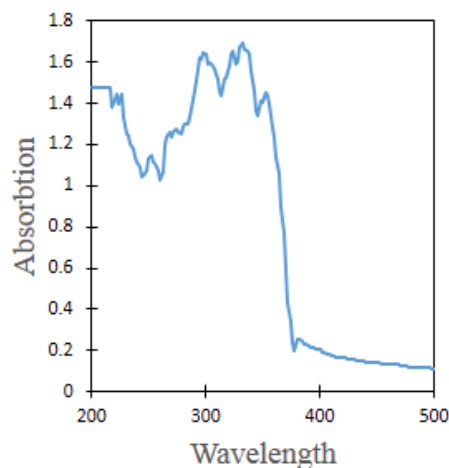
شکل ۸. تصویر SEM مربوط به نانوذره Cr/S/TiO₂ تهیه شده در شرایط بهینه

همان‌گونه که مشاهده می‌گردد، نمونه بهینه در تمام زمان‌ها بهتر عمل کرده است و RSM توانسته است مدل خوبی را ارائه دهد.

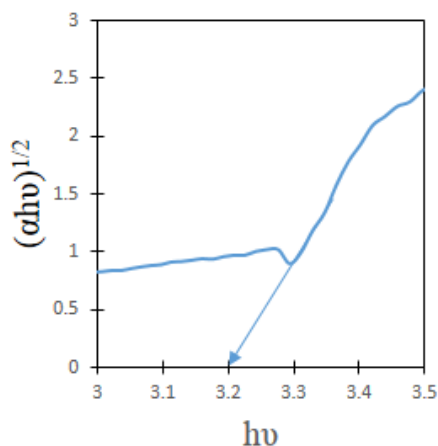
۴- آنالیزهای تعیین خصوصیت

۱-۴- آنالیز DRS

به منظور بررسی میزان تغییر به سمت طول موج‌های مرئی در نانوذرات تیتانیوم دی اکسید ناخالص شده با ۳/۲۸ درصد وزنی کروم، ۲/۱۷ درصد وزنی گوگرد و کلسینه شده در دمای (°C) ۴۴۴، از طیف‌سنج انعکاسی- نفوذی UV-Vis استفاده گردید. نتایج آنالیز DRS در شکل ۵ نشان داده شده است. شکل ۶ نمودار کوبلکا-مونک را برای محاسبه‌ی شکاف نوار را نشان می‌دهد که دارای شکاف نوار ۳/۲ (ev) می‌باشد.



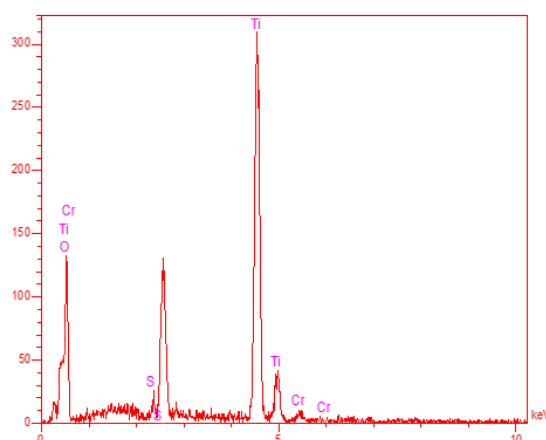
شکل ۵. طیف DRS مربوط به نانوذرات Cr/S/TiO₂ تهیه شده در شرایط بهینه



شکل ۶. نمودار کوبلکا-مونک برای محاسبه شکاف نوار

۴-۴- آنالیز EDS

شکل ۹ آنالیز EDS نمونه $S/Cr/TiO_2$ را نشان می‌دهد. سه پیک در حدود 0.2 keV ، 0.5 keV و 5.0 keV دیده می‌شود که نشان دهنده‌ی حضور تیتانیوم در شبکه می‌باشد. سه پیک در حوالی 0.4 keV ، 0.5 keV و 6.0 keV مربوط به حضور کروم در ترکیب است. پیک در نواحی 0.3 keV حضور اکسیژن در ترکیب را نشان می‌دهد. پیک‌های مربوط به گوگرد در حوالی 2.2 keV و 2.4 keV دیده می‌شود.



شکل ۹. آنالیز EDS مربوط به نانوذره $Cr/S/TiO_2$ تهیه شده در شرایط بهینه

۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش با مشخص کردن چهار متغیر (درصد وزنی کروم، درصد وزنی گوگرد، دمای کلسیناسیون و زمان) نرم افزار Design Expert (ver 10.0.6.0) سی آزمایش طراحی کرد. محدوده تغییرات متغیرها برای درصدهای وزنی کروم و گوگرد، $wt\%$ (۵-۱۰) و برای دمای کلسیناسیون $^{\circ}C$ (۴۰۰-۷۰۰) و زمان (دقیقه ۷۰-۱۰) می‌باشد. نمونه‌ها به روش سل-ژل تهیه و فعالیت نورکاتالیزوری آن‌ها در برابر نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. باتوجه به داده‌های به دست آمده از این مرحله، RSM هر چهار متغیر را مدل‌سازی و بهینه‌سازی کرد. مقادیر بهینه متغیرها، به صورت $Cr=3/28\text{ (wt\%)}$ ، $S=2/17\text{ (wt\%)}$ ، $T=444\text{ (}^{\circ}C\text{)}$ است که در زمان ۲۸ دقیقه، ۷۴/۱۹ درصد و در زمان ۷۰ دقیقه، ۹۸/۱۱ درصد تخریب متیل اورانژ حاصل شد.

۶- منابع

[۱] خسروی، ع، حسینیان، م، طراحی تصفیه خانه‌های پساب صنایع نساجی، چاپ اول، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، (۱۳۶۸).

- [2] Gupta. V.K, Suhas. S, Environmental, 90, 2313-2342, (2009).
- [۳] ملکی آ، زندسلیمی ی، شاه‌مرادی ب، رضایی ر، بردل م، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، ۴، ۱۰۸-۱۰۱، (۱۳۹۰).
- [4] Saien. J, Nejati. H, Hazardous Materials, 148, 491-495, (2007).
- [5] M. Jalalah, M. Faisal, H. Bouzid, A. A. Ismail, S. A. Sayari, Materials Resaerch, 48, 3351-3356, (2013).
- [6] Ö. Kerkez Kuyumcua , E. Kibar, K. Dayioğlu, F. Gedik, A. Nilgün Akin, Ş Özkara-Aydinoğlu, Photochemistry and Photobiology, 311, 176-185, (2015).
- [7] D.C. Montgomery, Design Analysis of Experiments, 4th ed., John Wiley and Sons, New York, (1996).
- [8] G.E.P. Box, D.W. Behnken, Technometrics 2, 455-475, (1960).
- [9] A. Kesraoui-Abdessalem, N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui, M.A. Oturan, Appl. Catal. B: Environ. 78, 8406-8416 (2008).