

Journal of Water and Wastewater, Vol. 33, No. 5, pp: 125-141

Optimization of Photocatalytic Degradation of Phenol Via $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ Magnetic Nanocomposite by Response Surface Methodology

S. Aghel¹, N. Bahramifar², H. Younesi³, M. Tanha Ziyarati⁴

1. PhD. Candidate, Dept. of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Nour, Iran
2. Assoc. prof., Dept. of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Nour, Iran
(Corresponding Author) n.bahramifar@modare.ac.ir
3. Prof., Dept. of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Nour, Iran
4. PhD., Dept. of Environmental Protection, Pars Special Economic Energy Zone (PSEEZ), National Iranian Oil Company (NIOC), Assaluyeh, Iran

(Received May 21, 2022 Accepted Oct. 1, 2022)

To cite this article:

Aghel, S., Bahramifar, N., Younesi, H., Tanha Ziyarati, M. 2023. "Optimization of photocatalytic degradation of phenol via $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ magnetic nanocomposite by response surface methodology". Journal of Water and Wastewater, 33(5), 125-141. Doi: 10.22093/wwj.2022.343394.3259. (In Persian)

Abstract

Phenol removal has recently become a topic of interest and debate among environmental scientists. In this research, the efficiency of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ magnetic photocatalyst in phenol degradation was evaluated. Also, the effect of effective factors in the degradation of this pollutant was investigated using the surface response methodology. In the present work, photodegradation of phenol in an aqueous solution was studied using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanocomposite under ultraviolet. The as-synthesized materials were characterized by UV-Visible diffuse reflectance spectra, scanning electron microscope, Fourier transform infrared, X-ray diffraction, and vibrating sample magnetometer. Based on XRD and VSM, the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanocomposite structure contained an anatase TiO_2 phase and showed a superparamagnetic behavior (12.07 emu/g). Based on the DRS spectra and bandgap computation, the direct bandgap energy of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ was 3.01 eV. Result of ANOVA showed that the effects of the main variables of photocatalyst concentration, UV light irradiation time and the square of photocatalyst concentration are significant in the model. Significant variables from the most significant to the least significant include: photocatalyst concentration > UV light irradiation time > square of photocatalyst concentration. The findings showed that $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ was recycled five times to attain 50% degradation of phenol



and the photocatalytic activity did not decrease noticeably after five photocatalytic cycles. The Photocatalytic degradation of phenol was performed by the response surface methodology to study the influence of operational factors on the degradation process. Maximum removal of 55% phenol was obtained at a pH of 8, a photocatalyst dosage of 1.0 g/L, and a phenol concentration of 100 mg/L after 220 min UV irradiation time. Results showed that the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ magnetic nanocomposite has suitable potential for treating phenolic wastewater.

Keywords: Photocatalytic, Phenol, Surface Methodology.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۵، صفحه: ۱۴۱-۱۲۵

بهینه‌سازی تخریب فوتوکاتالیستی فنول به‌وسیله نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ به‌روش پاسخ سطحی

سعید عاقل^۱، نادر بهرامی‌فر^۲، حبیب‌الله یونسی^۳، مهدی تنها زیارتی^۴

۱- دانشجوی دکتر، گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی،

دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۲- دانشیار، گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی،

دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

n.bahramifar@modare.ac.ir (نویسنده مسئول)

۳- استاد، گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی،

دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۴- دکتر، اداره حفاظت محیط‌زیست، منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس،

شرکت ملی نفت ایران، عسلویه، ایران

(دریافت ۱۴۰۱/۲/۳۱ پذیرش ۱۴۰۱/۷/۹)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

عاقل، س.، بهرامی‌فر، ن.، یونسی، ح.، تنها زیارتی، م.، ۱۴۰۱، "بهینه‌سازی تخریب فوتوکاتالیستی فنول به‌وسیله نانوکامپوزیت مغناطیسی

Doi: 10.22093/wwj.2022.343394.3259. ۱۲۵-۱۴۱، (۵)۳۳، مجله آب و فاضلاب، ۳۳، ۱۴۱-۱۲۵.

چکیده

حذف فنول به‌عنوان یک آلاینده رایج محیط‌زیست در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران بسیاری قرار گرفته است. در این پژوهش، کارایی فوتوکاتالیست مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ در تخریب فنول ارزیابی شد. همچنین اثر عامل‌های مؤثر در تخریب این آلاینده با استفاده از روش پاسخ سطحی بررسی شد. در این پژوهش، تجزیه فوتوکاتالیستی فنول در یک محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ تحت اشعه ماورای بنفش بررسی شد. مواد سنتز شده با طیف‌سنج بازتاب انتشاری UV-Visible، میکروسکوپ الکترونی روبشی، تبدیل فوریه فروسرخ، پراش اشعه ایکس و مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی مشخص شدند. آنالیزهای XRD و VSM نشان دادند ساختار نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ حاوی فاز آاناتاز TiO_2 بوده و خواص سوپرپارامغناطیس (۱۲/۰۷ emu/g) دارد. بر اساس طیف DRS و محاسبه نوار شکاف انرژی eV ۳/۰۱ برای نمونه $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ اندازه‌گیری شد. آنالیز واریانس داده‌ها نشان داد که اثرات متغیرهای اصلی غلظت فوتوکاتالیست، زمان تابش نور UV و مجذور غلظت فوتوکاتالیست در مدل معنی‌دار هستند. متغیرهای معنی‌دار از بیشترین به کمترین معنی‌داری شامل: غلظت فوتوکاتالیست > زمان تابش نور UV > مجذور غلظت فوتوکاتالیست هستند. نتایج نشان داد کارایی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ پس از ۵ بار استفاده مجدد از ۵۵ به ۴۹ درصد رسید که کاهش قابل‌توجهی نداشت. تخریب فوتوکاتالیستی فنول با روش پاسخ سطحی برای بررسی تأثیر عوامل عملیاتی بر فرایند حذف انجام شد. حداکثر حذف فنول ۵۵ درصد در pH معادل ۸، غلظت فوتوکاتالیست ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و پس از ۲۲۰ دقیقه زمان تابش نور UV به‌دست آمد. یافته‌های این پژوهش نشان داد نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ می‌تواند گزینه مناسبی برای حذف فنول از پساب‌های صنعتی باشد.

واژه‌های کلیدی: فوتوکاتالیست، فنول، دی‌اکسید تیتانیوم، پاسخ سطحی

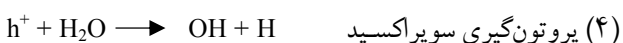


۱- مقدمه

ساختار الکترونی فوتوکاتالیست‌ها به‌صورت نواری است که شامل نوار ظرفیت^۲ و نوار رسانش^۳ است. منطقه تهییج که از بالای نوار ظرفیت پر شده و تا زیر نوار رسانش گسترده است را نوار شکاف انرژی^۴ می‌نامند که تعیین‌کننده حساسیت نیمه‌هادی به طول موج تابشی است (Aghel et al., 2017).

جذب فوتون‌هایی که انرژی برابر یا بیشتر از نوار شکاف انرژی نیمه‌هادی داشته باشند، باعث بالارفتن الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش شده و در نوار ظرفیت حفره‌های انرژی ایجاد می‌کند. در نتیجه با برانگیخته شدن الکترون، یک الکترون آزاد در نوار رسانش و همچنین یک حفره با بار مثبت در نوار ظرفیت ایجاد می‌شود (Khan et al., 2015).

در صورت عدم حضور پذیرنده مناسب الکترون در محیط، انرژی ذخیره شده در مدت زمان بسیار کمی در حد هزارم ثانیه از طریق ترکیب مجدد الکترون با حفره از بین می‌رود و در حضور پذیرنده مناسب، الکترون به دام افتاده و از ترکیب مجدد آنها ممانعت می‌شود. در نهایت فرایندهای اکسیداسیون و کاهش ادامه می‌یابد. حفره‌های ایجاد شده در نوار ظرفیت اکسنداده‌های بسیار قوی هستند. در حالی که الکترون‌های موجود در نوار رسانش کاهنده‌های کارآمدی هستند. هر دو بخش الکترون و حفره باعث تولید رادیکال هیدروکسیل شده که اکسنداده‌ای بسیار قوی است. رادیکال‌های هیدروکسیل با ترکیبات آلی واکنش داده و آنها را به ترکیبات ساده‌تر و در نهایت H₂O و CO₂ تجزیه می‌کند. باز ترکیب الکترون و حفره باعث کاهش کارایی و هدر رفتن انرژی شده که مهم‌ترین عامل محدودکننده فرایندهای فوتوکاتالیستی است (Sirtori et al., 2009). (Sirtori et al., 2009) انجام می‌شود (۵) تا



فنل به‌عنوان یک آلاینده مهم در محیط‌زیست در نظر گرفته می‌شود که قابلیت آلوده کردن بوم‌سازگان‌های آبی را دارد. فنول در طبیعت دارای دو نوع منشأ طبیعی و انسانی است. فنل طبیعی از گیاهان و جانوران مرده‌ای که در آب تجزیه می‌شوند به وجود می‌آید (Davidson, 1996). وجود فنول طبیعی در اکوسیستم‌های آبی به دلیل وجود رواناب‌ها بوده که بقایای گیاهان و جانوران را با خود حمل کرده و به بدنه‌های آبی منتقل می‌کند که پس از فرایند تجزیه مقادیر فنول در محیط آبی رها می‌شود (Anku et al., 2017). فنل در صنایع شیمیایی و پتروشیمی نیز استفاده زیادی دارد و معمولاً به‌عنوان واسطه‌ای برای تولید مواد شیمیایی مانند آلکیل فنل‌ها، کرزول‌ها و رزین استفاده می‌شود (Careghini et al., 2015).

علاوه بر این فنول در صنایع رنگ‌سازی، نساجی و تولید مواد منفجره به‌عنوان ماده اولیه استفاده زیادی دارد (Stamatelatos et al., 2011, Gad, 2014, Patel and Vashi, 2015) شکل ۱ مثال‌هایی از صنایع بزرگ تولیدکننده پساب‌های حاوی فنول و مشتقات آن را نشان می‌دهد (Kumaran and Paruchuri, 1997). علاوه بر پساب‌های صنعتی، فنول و مشتقات آن در پساب‌های خانگی نیز وجود دارند (Mu'azu et al., 2017, Villegas et al., 2016) ورود این نوع آلاینده به منابع آبی برای انسان، حیوانات و موجودات آبی به شدت خطر آفرین است به نحوی که آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا، فنول را جزو آلاینده‌های اولویت‌دار طبقه‌بندی کرده است (Villegas et al., 2016) و حد مجاز آن را در آب‌های سطحی ۱ میکروگرم در لیتر تعیین کرده است (Sun et al., 2015).

در سال‌های اخیر، روش‌های مختلفی برای به حداقل رساندن انتشار فنل در محیط‌زیست پیشنهاد شده، اما هر یک از این تکنیک‌ها معایبی دارند که در جدول ۱ به آن اشاره شده است. یکی از تکنیک‌هایی که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است، استفاده از فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی برای تخریب آلاینده‌های سمی و خطرناک است (Zhang et al., 2019, Teodosiu et al., 2018).

² Valance Band (VB)

³ Condition Band (CB)

⁴ Energy band gap (E_{bg})

¹ United States Environmental Protection Agency (USEPA)



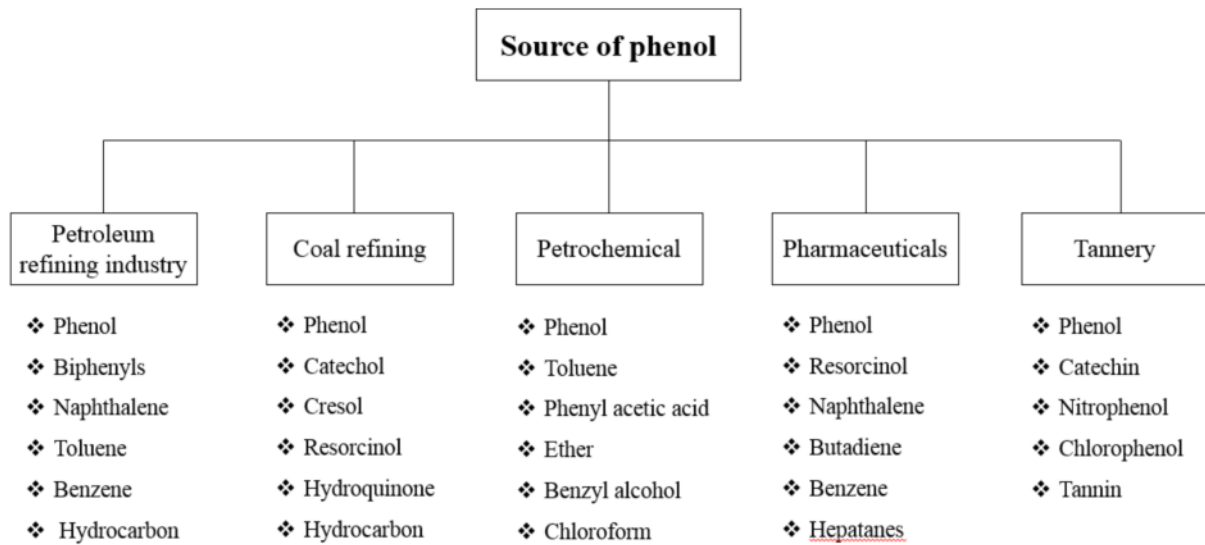


Fig. 1. Example of phenolic effluents produced by major industries

شکل ۱- صنایع تولیدکننده پساب‌های فنولی

جدول ۱- روش‌های مختلف به کار گرفته شده برای حذف فنول (Said et al., 2021)

Table 1. Different methods used to remove phenol (Said et al., 2021)

Technology	Function	Disadvantage
Distillation	Phenol separation from the liquid mixture through boiling point and condensation	High energy requirement Need large space for distillation tower
Adsorption	Phenol separated by adsorbing the compound onto solid or through liquid miscibility	Require extra treatment or disposal for the spent adsorbent and liquid
Biodegradation	Application of microorganism to mineralize phenol	Require large area for tank or pond Treating low phenol concentration
Chemical oxidation	Initiated by a chemical reaction between phenol and strong oxidants such as H ₂ O ₂ and O ₃	High energy requirement when coupled with UV light Cost ineffective due to a continuous supply of chemical and energy
Electrochemical oxidation	Utilized electricity to perform phenol oxidation on its electrode	Highly dependent on electrical energy Regular electrode replacement
Enzymatic treatment	Phenol polymerization by an enzyme, molecule made of protein	Highly dependent on reaction condition Possibility of enzyme deactivation

غیرسمی بودن، پایدار نوری، پایداری شیمیایی، قدرت اکسیدکنندگی بالا، عدم انحلال در آب و بی‌ضرر بودن برای محیط‌زیست، کاربردهای متنوعی در حوزه‌های مختلف دارد. دی‌اکسید تیتانیوم سه ساختار کریستالی اصلی شامل آناتاز، روتایل

(۵) اکسایش هیدروکسیل

$$\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{Oxidized intermediates} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
 دی‌اکسید تیتانیوم (TiO₂) یک نیمه‌رسانا است که به سبب ویژگی‌هایی منحصر به فردی مانند قیمت ارزان، دسترسی آسان،



گرفته می‌شود (Chang et al., 2006). به این ترتیب مقدار بهینه هر متغیر و نیز درجه اهمیت هر کدام از آنها به سادگی قابل تعیین است (Chakravarti and Sahai, 2002). در این پژوهش، کارایی فوتوکاتالیست مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ در تخریب فنول ارزیابی شد. همچنین اثر عامل‌های گوناگون مؤثر در تخریب این آلاینده شامل دوز فوتوکاتالیست، زمان انجام واکنش و pH محلول با استفاده از RSM بررسی شد و در نهایت شرایط بهینه فرایند تخریب فوتوکاتالیستی تخریب فنول مشخص شد.

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش، برای تجزیه و شناسایی پیوندها از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۲ مدل (Shimadzo, FTIR1650 spectrophotometer, Japan) استفاده شد و طیف مادون قرمز در محدوده 400 تا 4000 cm^{-1} ثبت شد. تصویر SEM^۳ به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (SEM.LEO1455VP, Cambridge, U.K) تهیه شد. همچنین برای انجام آنالیز پراش اشعه ایکس^۴ از دستگاه (Philips Xpert MPD diffractometer) ساخت کشور هلند و مجهز به آند کبالت استفاده شد. خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت مغناطیسی سنتز شده به‌وسیله دستگاه (VSM; Meghnatis Daghig Kavir Co., Kashan, Iran) سنجش شد. دستگاه طیف‌سنج بازتاب انتشاری^۵ مدل (Jasco Inc., Japan) به‌منظور شناخت خواص نوری فوتوکاتالیست استفاده شد.

۲-۱- سنتز نانوذرات مغناطیسی آهن (Fe_3O_4)

ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در این پژوهش طبق روش اصلاح شده لین و همکاران در سال ۲۰۱۳ تهیه شدند. به این صورت که ابتدا ۲ گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۶۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول حل شد و تا زمانی که رنگ محلول موردنظر روشن شود بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس ۳/۵ گرم سدیم استات به محلول اضافه شد و به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد

و بروکیت دارد. در کریستال آنتاز TiO_2 انرژی فعال‌سازی شکاف نوری $3/2\text{ eV}$ و در نوع روتایل به میزان 3 eV محاسبه شده است. شکل کریستالی آنتاز TiO_2 ، کارآمدترین نوع نیمه‌رسانا برای کاربردهای محیط‌زیستی است (Fakhrul-Razi et al., 2009).

پژوهش‌های انجام شده نشان داده است که شکل روتایل خواص فوتوکاتالیستی بسیار کمتری نسبت به آنتاز دارد. با وجود مزایای زیاد دی‌اکسید تیتانیوم، استفاده از این فوتوکاتالیست همچنان با یک چالش فنی بزرگ همراه است. این چالش مشکل جداسازی فوتوکاتالیست از پساب پس از اتمام فرایند است که مانع بزرگی برای صنعتی‌سازی آن محسوب می‌شود. برای حل این مشکل از مغناطیسی کردن دی‌اکسید تیتانیوم استفاده می‌شود. معمولاً ذرات مغناطیسی، هسته‌ای از اکسید آهن دارند و این امر به دلیل ارزان قیمت بودن اکسید آهن و فراوان بودن این فلز در طبیعت است، همچنین این فلز از نظر محیط‌زیستی یک فلز بی‌خطر محسوب می‌شود (Deliyanni et al., 2004). این نوع هسته نسبت به محیط‌های اسیدی حساس است، برای حل این مشکل، اطراف هسته را پوشش می‌دهند تا از آن محافظت شود. نانوذرات آهن را معمولاً با موادی مانند سیلیس، گرافن، طلا و گادولینیوم پوشش می‌دهند (Zhao et al., 2008). در این پژوهش، از پوشش سیلیسی استفاده شد. پوشش سیلیسی در مقابل اسید مقاوم بوده و به خوبی می‌تواند از هسته ذرات مغناطیسی حفاظت کند (Liu et al., 2010). Wang et al., 1998 علاوه بر این، پوشش سیلیسی به دلیل اینکه گروه‌های هیدروکسیل فراوانی دارد، عامل دار کردن نانوذرات مغناطیسی را آسان‌تر می‌کند (Wang et al., 2010).

روش عمومی برای بررسی عامل‌های مؤثر بر فرایند تخریب فوتوکاتالیستی، تغییر یک عامل مؤثر به صورت مجزا یا یک عامل در زمان است. با این روش تنها می‌توان اثر هر عامل را به صورت مجزا بررسی کرد، اما این حقیقت که عامل‌های گوناگون می‌توانند در ترکیب با یکدیگر اثرهای یکدیگر را تشدید و یا خنثی کنند در نظر گرفته نمی‌شود (Rathi et al., 2001). امروزه برای رفع این مشکل از روش‌های آماری و مهندسی مانند روش پاسخ سطحی^۱ استفاده می‌شود. با استفاده از این روش تعداد کمتری آزمایش موردنیاز است و همچنین رابطه میان عامل‌های گوناگون نیز در نظر

¹ Response Surface Methodology (RSM)

² Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

³ Scanning Electron Microscope (SEM)

⁴ X-Ray Diffraction (XRD)

⁵ Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)



دمایی ۱۰ درجه سلسیوس در دقیقه کلسینه شدند (Lirong et al., 2014). مراحل ساخت کامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ در شکل ۲ نشان داده شده است.

۲-۲- روش انجام آزمایشها

طراحی بر اساس طرح مرکب مرکزی^۲ به عنوان زیر بخش RSM در DOE^۳ انجام شد. متغیرهای مورد نظر عبارت‌اند از غلظت فوتوکاتالیست، pH اولیه و زمان تابش نور UV. با استفاده از طراحی انجام شده اثر ترکیبی هر ۳ متغیر به طور هم‌زمان بر درصد حذف فنول که در این طراحی به عنوان پاسخ از آن یاد خواهد شد، بررسی و مدل‌سازی شد. (جدول ۳) برای بهینه‌سازی فرایند، مدلی در نرم‌افزار طراحی آزمایشها برای ترکیب کلیه متغیرهای مستقل و وابسته در شرایط مطلوب در کنار هم انتخاب شد. هدف‌های مطلوب برای طراحی محدوده بهینه آزمایشها برای غلظت فوتوکاتالیست، pH اولیه و زمان تابش نور UV در کل دامنه تغییراتشان و درصد حذف فنول در حداکثر مقدار تنظیم شد تا حداکثر درصد حذف فنول به دست آید. روش طراحی آزمایش به این صورت است که بر پایه پژوهش‌های قبلی دامنه تغییرات مورد نظر برای هر متغیر به برنامه معرفی شود. هر متغیر طبق محدوده در نظر گرفته شده، در پنج سطح α ، $\alpha+1$ ، $\alpha+2$ ، $\alpha+3$ ، $\alpha+4$ برنامه کدهی شد که در جدول ۲ محدوده آزمایشها و سطوح متغیرهای مستقل قابل مشاهده است.

۲-۳- آنالیزهای آماری

جدول ۴ نتایج آنالیز واریانس^۴ مدل حذف فوتوکاتالیستی فنول را ارائه می‌دهد. در این مدل متغیر وابسته (درصد حذف فنول) متأثر از متغیرهای مستقل غلظت فوتوکاتالیست (A)، pH اولیه محلول (B) و زمان تابش نور UV (C) بود. نتایج نیز با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایشها محاسبه شدند. از طریق ANOVA نکویی مدل برآزش شد. پارامترهای آماری که به طور مقدماتی برای برآزش نکویی مدل انتخاب شده و برای هر پاسخ، بررسی شدند عبارت‌اند از: میانگین^۵، انحراف معیار^۶ و ضریب تغییرات^۷ که بازگوکننده

تا محلول یک‌دست به وجود آید. پس از آن ۱/۰ گرم EDTA-2Na^۱ به محلول اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت تا به صورت یکنواخت در محلول حل شود. سپس محلول را به داخل ظرف تفلونی اتوکلاو فولاد ضدزنگ با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل کرده و به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس در آن قرار داده شد. پس از آن، دمای اتوکلاو را به دمای محیط رسانده تا فرایند سنتز کامل شود پس از سرد شدن اتوکلاو، ذرات اکسید آهن سنتز شده با استفاده از یک آهن‌ربا از محلول جدا شد و با آب مقطر و اتانول ۳ بار شستشو داده و در نهایت تحت دمای ۶۰ درجه سلسیوس و تحت شرایط خلأ به مدت ۱۲ ساعت قرار داده تا خشک شود (Lin et al., 2013).

- سنتز ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$: برای این کار از روش وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ استفاده شد. به این صورت که ابتدا ۱/۳ گرم سدیم سیلیکات را در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل کرده تا محلول کاملاً روشن حاصل شود، سپس ۰/۳ گرم از Fe_3O_4 سنتز شده در مرحله قبل را به محلول اضافه کرده و تحت هم زدن مغناطیسی شدید قرار داده شد. سپس pH محلول را به وسیله اسید کلریدریک ۱ مولار به ۶ رسانده و اجازه داده شد تا محلول به مدت ۳ ساعت بچرخد (در تمام مدت انجام آزمایش دمای محلول 80°C بود). سپس رسوبات توسط آهن‌ربا جمع‌آوری شده، با اتانول و آب دیونیزه شستشو داده و در آن خلأ در دمای 60°C به مدت ۶ ساعت خشک شد (Wang et al., 2010).

- سنتز ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$: برای این کار از روش لیرونگ و همکاران در سال ۲۰۱۴ استفاده شد. به این صورت که ابتدا ۰/۲ گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ که در مرحله قبل سنتز شد را به ۷۰ میلی‌لیتر از محلول هگزان و ۰/۵ میلی‌لیتر TBOT اضافه کرده سپس ۰/۲ میلی‌لیتر آب دیونیزه به صورت قطره‌قطره اضافه کرده و به مدت ۱ ساعت تحت اولتراسونیک قرار داده شد. سپس مخلوط را به ظرف اتوکلاو فولادی زنگ‌نزن با گنجایش ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل کرده و به مدت ۳ ساعت تحت دمای 100°C قرار داده و پس از آن اجازه داده شد تا به دمای محیط برسد. سپس رسوبات را به وسیله آهن‌ربا جمع‌آوری کرده و در دمای اتاق خشک شد. در نهایت نانوذرات حاصله در دمای 500°C به مدت ۳ ساعت با نرخ

¹ Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid Disodium Salt (EDTA-2Na)

² Central Composite Design (CCD)

³ Design of Expert (DOE)

⁴ Analysis of Variance (ANOVA)

⁵ Mean

⁶ Standard Deviation

⁷ Coefficient of Variation



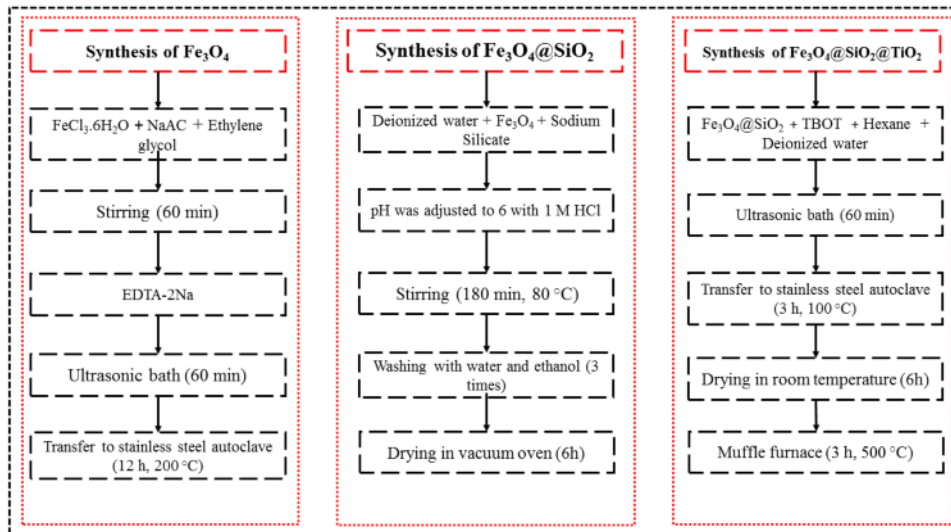


Fig. 2. Synthesis process of the Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

شکل ۲- مراحل سنتز ذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

جدول ۲- محدوده آزمایش‌ها و سطوح متغیرهای مستقل

Table 2. Experimental range and levels of independent variables

Independent variable	Factor level				
	- α	-1	0	+1	+ α
Photocatalyst concentration	200	400	600	800	1000
pH	2	4	6	8	10
UV exposure time	60	100	140	180	220

جدول ۳- طراحی آزمایش‌ها با RSM

Table 3. Experimental design matrix and results

Run	Variable			Phenol removal	
	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (mg/L)	pH	Time (min)	Actual value	Predict value
1	600	6	140	39	39.8
2	800	4	180	54	53.8
3	400	8	180	33	33.8
4	800	8	100	45	46.1
5	200	6	140	15	15.4
6	600	6	140	41	39.8
7	400	8	100	22	21.7
8	600	6	140	38	39.8
9	600	2	140	38	39.4
10	800	4	100	47	45.7
11	600	6	140	41	39.8
12	600	6	140	39	39.8
13	600	6	220	51	51.4
14	1000	6	140	59	59.1
15	600	6	140	40	39.8
16	400	4	180	36	34.4
17	400	4	100	24	23.8
18	600	10	140	40	39.1
19	600	6	60	31	31.1
20	800	8	180	56	55.7



جدول ۴- نتایج حاصل از آزمون ANOVA مدل حذف فنول

Table 4. Analysis of variance (ANOVA) results for model terms

Source	Sum of squares	df	Mean square	F-value	P-value, Prob > F	Coefficient estimate	Standard error
Model	2348.39	9	260.93	157.54	< 0.0001		
Photocatalyst concentration (A)	1914.06	1	1914.06	1155.66	< 0.0001	10.9375	0.321738
pH (B)	0.063	1	0.063	0.038	0.8499	-0.0625	0.321738
UV time(C)	410.06	1	410.06	247.58	< 0.0001	5.0625	0.321738
AB	3.13	1	3.13	1.89	0.1996	0.625	0.455007
AC	3.13	1	3.13	1.89	0.1996	-0.625	0.455007
BC	1.13	1	1.13	0.68	0.4291	0.375	0.455007
A ²	9.82	1	9.82	5.93	0.0351	-0.625	0.256658
B ²	0.39	1	0.39	0.24	0.6367	-0.125	0.256658
C ²	3.54	1	3.54	2.13	0.1747	0.375	0.256658
Residual	16.56	10	1.66				
Lack of fit	9.23	5	1.85	1.26	0.4035		
Pure error	7.33	5	1.47				
Total	2364.95	19					

اگر مقدار P-value کمتر از ۰/۰۰۰۱ باشد نشان دهنده تأثیر چشمگیر آن پارامتر است. در مقابل F-value قرار دارد که هر چه میزان آن برای یک پارامتر بیشتر باشد تأثیر آن پارامتر در فرایند بیشتر است (Abyar et al., 2022).

۲-۴- راکتور فوتوکاتالیستی حذف فنول

برای انجام آزمایش‌ها حذف از یک بشر ۴۵۰ میلی‌لیتری حاوی مخلوط ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فنولی و فوتوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ، لامپ فرابنفش با پیک طول موج نشری ۲۴۷ نانومتر از نوع UV-C با توان ۸ وات و طول ۳۰ سانتی‌متر ساخت شرکت Philips و لوله کوارتز با قطر ۵/۷ سانتی‌متر به‌عنوان راکتور استفاده شد. در طی فرایند تخریب فوتوکاتالیستی فنول، محتویات راکتور توسط همزن مغناطیسی مخلوط شد و در زمان ۳۰ دقیقه توسط پیپت از سطح محلول نمونه‌گیری انجام شد، سپس با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر Hach مدل DR2800 میزان حذف فنول در طول موج ۲۷۰ نانومتر تعیین شد. برای محاسبه مقدار حذف فنول نیز از معادله ۶ استفاده شد

وضعیت داده‌های حذف برای هر پاسخ است. PRESS^۱، معیاری از میزان تناسب یک مدل در هر یک از نقاط است که هر چه کمتر باشد بهتر است. دقت مناسب^۲، میزان علامت به نویز (خطا) را بیان می‌کند. میزان انطباق مدل بر داده‌های هر پاسخ با ضریب تبیین R² و ضریب تبیین تطابق یافته^۳ و ضریب تبیین پیش‌بینی^۴، بررسی می‌شود. ضریب تبیین تطابق یافته، مقدار ضریبی است که برای تعداد بیشتری از متغیرها در مدل تنظیم شده است و برای ارزیابی مدل از آن استفاده می‌شود. ضریب تبیین پیش‌بینی شده، در برآورد توان مدل رگرسیونی در پیش‌بینی مشاهدات جدید استفاده می‌شود و مانع از تخمین‌های بیش از مقدار تطبیق یافته با مدل می‌شود. به‌منظور تعیین معنی‌داری مدل و میزان تأثیر هر کدام از پارامترها از مقدار F-value و P-value استفاده می‌شود (Aghel et al., 2017) میزان P-value کمتر از ۰/۰۵ نشان دهنده معنی‌داری بوده و

¹ Predicted Residual Error Sum of Squares (PRESS)

² Adequate Precision

³ Adjusted R-Squared

⁴ Predicted R-Squared



به خوبی نشان دهنده تغییراتی در خصوصیات ظاهری آن است. همان گونه که در شکل ۳-ا مشخص است نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده، ساختاری کروی دارند و متوسط اندازه آنها 50 ± 20 نانومتر است. در شکل ۳-ب نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ به تصویر کشیده شده است. همان طور که در تصویر SEM مشخص است، ذرات اکسید آهن به خاطر اضافه شدن لایه SiO_2 بزرگتر شده و اندازه آنها به 70 ± 20 نانومتر رسیده است. در نهایت در شکل ۳-ج فوتوکاتالیست نهایی نشان داده شده است که اندازه نانوذرات تشکیل شده 100 ± 20 نانومتر بوده و سطح ذرات به خاطر وجود لایه TiO_2 زبر بوده که منجر به افزایش سطح تماس آلاینده با فوتوکاتالیست و در نهایت افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی شد.

طیف FTIR مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ که در ناحیه عدد موجی ۴۰۰ تا

$$\%R = 100 \times \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (6)$$

که در آن

$\%R$ درصد حذف فنول توسط فوتوکاتالیست، C_0 غلظت اولیه و C_e غلظت نهایی فنول است.

به منظور بهینه سازی فرایند از بهینه سازی عددی استفاده شد و هدف مطلوب برای هر پارامتر و پاسخ از لیست اهداف انتخاب شد. در این طرح یک هدف برای درجه مطلوبیت انتخاب شد و شرایط فرایندی بهینه برای این هدف به وسیله مدل رگرسیون در روش RSM پیش بینی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات نانوذرات سنتز شده

شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به نمونه های سنتز شده Fe_3O_4 ،

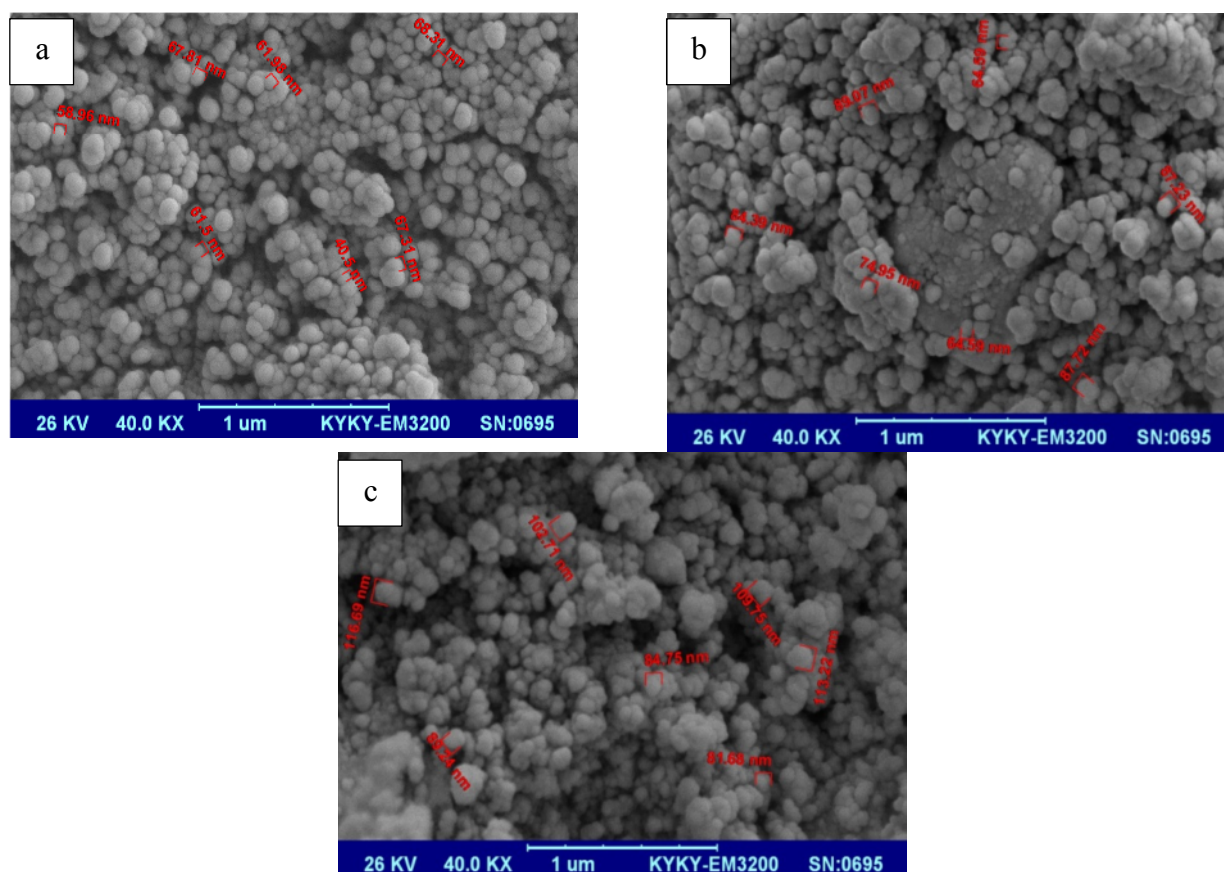


Fig. 3. SEM images of a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ and c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$
شکل ۳- تصاویر SEM نمونه های (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$



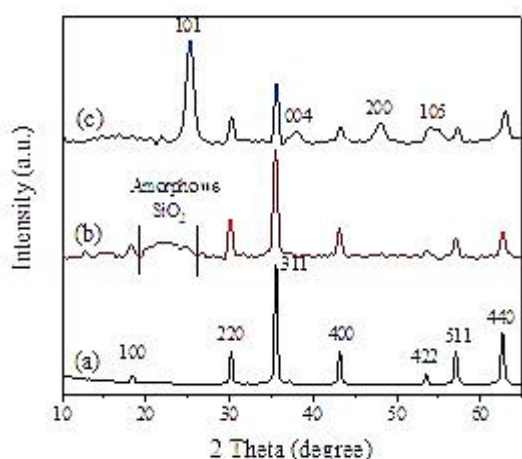


Fig. 5. XRD pattern of a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ and c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@TiO_2$ nanocomposites
شکل ۵- الگوی XRD نمونه‌های (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@TiO_2$

که موقعیت این پیک‌ها در 2θ در $38/11$ ، $48/07$ ، $54/14$ ، $37/25$ قرار دارند (Wang et al., 2012). از کوتاه شدن ارتفاع پیک‌های آهن می‌توان نتیجه گرفت که لایه نشانی بر روی هسته آهن به خوبی انجام شده است. لازم به ذکر است که شماره صفحات کریستالی (hkl) مربوط به هر پیک در شکل قرار داده شده است.

از آنالیز DRS برای شناسایی خواص نوری فوتوکاتالیست سنتز شده و محاسبه نوار شکاف انرژی استفاده شد. شکل ۶ طیف جذبی نانوذرات TiO_2 و فوتوکاتالیست سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@TiO_2$ در ناحیه طول موج‌های ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. بر اساس شکل ۶ فوتوکاتالیست سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@TiO_2$ جذب بالایی در ناحیه مرئی (۴۱۳ نانومتر) را نشان می‌دهد و نمونه TiO_2 خالص نیز، جذب در ناحیه UVA (۳۹۰ نانومتر) دارد. برای محاسبه نوار شکاف انرژی از معادله Tauc و تئوری Kubelka-Munk استفاده شد

$$F(R) = \frac{[1-R]^2}{2R} \quad (7)$$

$$[F(R) h\nu]^n = A (h\nu - E_g) \quad (8)$$

که در آن

4000 cm^{-1} انجام شد در شکل ۴ نشان داده شده است. در طیف a پیک قوی ظاهر شده در ناحیه 570 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی Fe-O در Fe_3O_4 است (Amin Marsooli et al., 2020) که در همه طیف‌ها مشاهده می‌شود. پیک‌های ظاهر شده در ناحیه 802 cm^{-1} و 1098 cm^{-1} در طیف b و c مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن بوده و پیک پهن مشاهده شده در ناحیه 3300 تا 3600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Si-OH است که همگی تشکیل پوشش سیلیسی بر روی هسته اکسید آهن را تأیید می‌کنند (Wang et al., 2012). پیک اختصاصی باند Ti-O

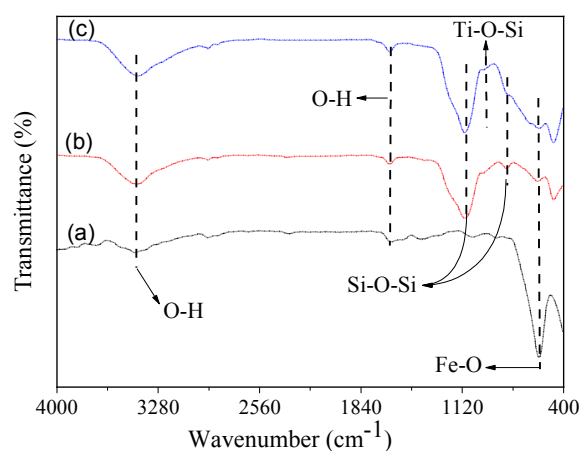


Fig. 4. FTIR spectra of a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ and c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@TiO_2$
شکل ۴- طیف‌های FTIR نمونه‌های (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@TiO_2$

در ناحیه 890 cm^{-1} اثبات‌کننده حضور TiO_2 در ساختار نمونه سنتزی و تشکیل پیوند با ساختار سیلیکا است (Aghel et al., 2017).

شکل ۵ نشان‌دهنده الگوی XRD ذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@TiO_2$ است که در الگوی a پیک‌های مشخصه Fe_3O_4 در موقعیت $18/5$ ، $30/26$ ، $35/5$ ، $43/2$ ، $53/5$ ، $57/09$ ، $62/6$ قرار دارند (Aghel et al., 2017) در بخش b یک پیک پهن بین زاویه ۱۵ تا ۲۵ به خوبی مشخص است که تأییدکننده حضور سیلیسی بی شکل در ساختار ذرات سنتز شده است (Wang et al., 2012) و در بخش c پیک‌های شاخص فاز آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم قابل مشاهده هستند



Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ در شکل ۷ نشان دهنده قدرت مغناطیسی بسیار زیاد ذرات سنتز شده است. نانوذرات Fe_3O_4 خواص سوپرپارامغناطیس داشته و قدرت مغناطیسی آن برابر با 77 emu/g محاسبه شد. با اضافه کردن لایه SiO_2 به هسته مغناطیسی شاهد کاهش خواص مغناطیسی تا 23 emu/g بوده که نشان می دهد ذرات Fe_3O_4 کاملاً توسط لایه ای از سیلیکات پوشیده شده و در مرحله بعد با افزودن لایه TiO_2 دوباره شاهد کاهش خاصیت مغناطیسی تا 12 emu/g بوده که اثبات کننده افزایش ضخامت لایه های پوشاننده هسته است. اگرچه خواص مغناطیسی فوتوکاتالیست سنتزی نسبت به هسته اولیه اکسید آهن کمتر است ولی همچنان قابلیت مغناطیسی مناسبی دارد و به خوبی توسط میدان مغناطیسی از محیط آبی قابل جداسازی است.

۳-۲- نتایج حاصل از فرایند تخریب فوتوکاتالیستی

داده های حاصل از حذف فنول با استفاده از فوتوکاتالیست مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ در جدول ۴ نشان داده شده است. درصد حذف در آزمایش های مختلف با استفاده از معادله ۶ محاسبه شد. همان طور که بیان شد، رابطه بین سه متغیر مستقل غلظت فوتوکاتالیست، pH اولیه و زمان انجام واکنش با متغیر وابسته درصد حذف فنول با استفاده از RSM تجزیه و تحلیل شد. مقدار پیش بینی شده با استفاده از نرم افزار DOE و با تکنیک فیت کردن مدل به دست آمد که به طور مناسبی با داده های تجربی به دست آمده هماهنگی داشت. نتایج ANOVA مدل و متغیرهای وابسته در جدول ۴ خلاصه شده است. معنی داری و میزان تأثیرگذاری هر متغیر مستقل با استفاده از مقدار F و P تعیین شدند (Aghel et al., 2017).

همچنین میزان $R^2 = 0.9930$ ، R^2 تطابق یافته 0.9867 ، ضریب تغییرات پیش بینی شده 0.9650 ، دقت کافی $0.48/0.76$ ، ضریب تغییرات $3/26$ درصد، میانگین $39/45$ ، انحراف معیار $1/29$ و PRESS برابر $82/67$ بود. همچنین ضرایب رگرسیون چندگانه مدل حذف فنول با استفاده از فرایند فوتوکاتالیستی در جدول ۴ نشان داده شده است. با توجه به مقدار P، از میان متغیرهای مستقل در این پژوهش، متغیرهای A، C و A^2 معنی دار بوده و متغیرهای B، AC، AB، BC، C^2 ، B^2 معنی دار نبود ($P\text{-value} > 0.05$).

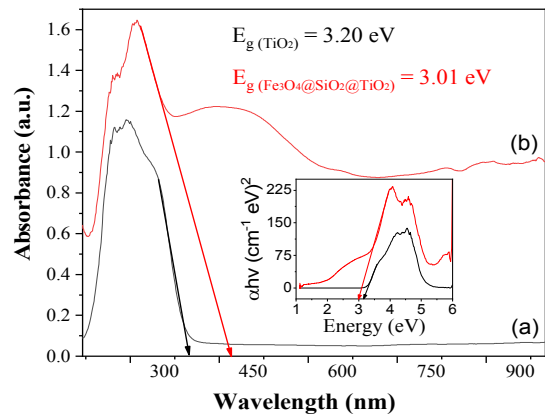


Fig. 6. Absorption spectrum and Kubelka-Munk elaboration of a) TiO_2 and b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (a) مدل Kubelka-Munk و الگوی DRS شکل ۶- و b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$

A پارامتر تناسب و تحت تأثیر احتمال انتقال الکترون است. n عدد شاخص است و نوع انتقال را نشان می دهد. در شکل ۵ برای محاسبه نوار شکاف انرژی از رسم $[F(R)h\nu]^2$ در مقابل $h\nu$ استفاده شد که نشان دهنده انرژی فوتون است. بر اساس شکل ۶ نوار شکاف انرژی برای فوتوکاتالیست سنتزی TiO_2 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ خالص به ترتیب $3/01$ و $3/20$ به دست آمد. برای اندازه گیری خاصیت مغناطیسی نانوذرات سنتز شده از دستگاه مغناطومتر استفاده شد (شکل ۷). نتایج آنالیز VSM^۱ ذرات

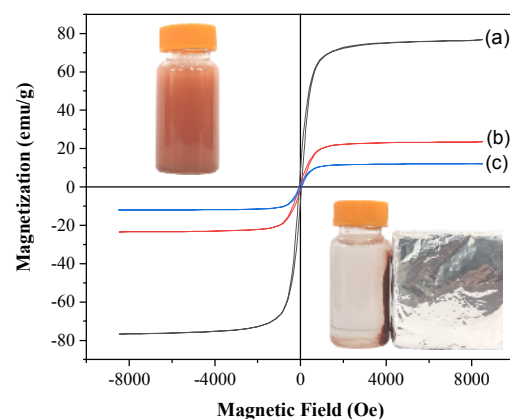


Fig. 7. The hysteresis curve of a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ and c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ (a) نمونه ار تعاشی Fe_3O_4 ، شکل ۷- آنالیز مغناطیس سنج نمونه ار تعاشی $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ (b) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ (c)

¹ Vibrating Sample Magnetometer (VSM)



در این شکل نیز مانند شکل‌های ۸ و ۹ با افزایش زمان تابش نور UV کارایی فرایند افزایش یافت و تغییرات pH تأثیر معناداری بر درصد حذف نداشت.

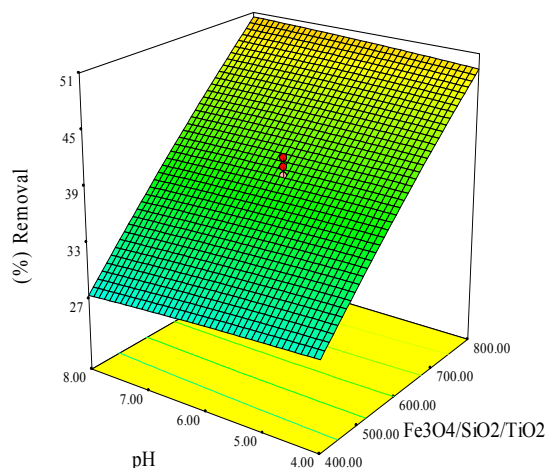


Fig. 8. Three-dimensional graphs for photodegradation of phenol by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ interaction effect of photocatalyst dose and pH

شکل ۸- نمودار سه بعدی تأثیر هم‌زمان غلظت فوتوکاتالیست و pH اولیه بر میزان حذف فوتوکاتالیستی فنول با استفاده از $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

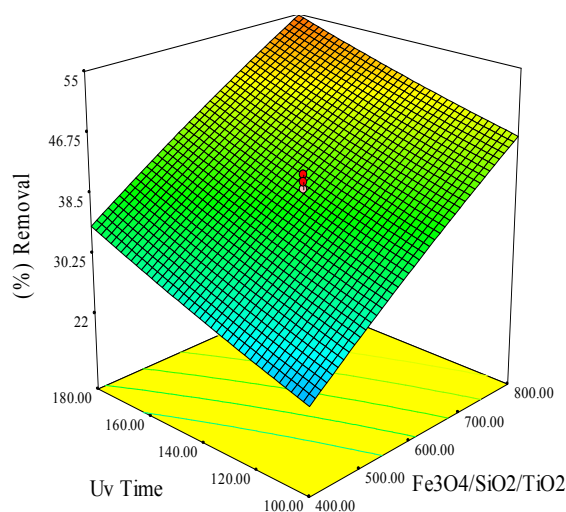


Fig. 9. Three-dimensional graphs for photodegradation of phenol by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ interaction effect of photocatalyst dose and UV Time exposure

شکل ۹- نمودار سه بعدی تأثیر هم‌زمان غلظت فوتوکاتالیست و زمان تابش نور UV بر میزان حذف فوتوکاتالیستی فنول با استفاده از $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

پس از تجزیه و تحلیل رگرسیون چندگانه، نتایج نشان داد که مدل رگرسیون برای حذف ترکیبات آلی با مؤلفه‌های کدگذاری شده به صورت زیر است

(۹)

$$Y(\%R) = 39.75 + 10.94 \times A - 0.063 \times B + 5.06 \times C + 0.63 \times A \times B - 0.62 \times A \times C + 0.38 \times B \times C - 0.62 \times A^2 - 0.12 \times B^2 + 0.38 \times C^2$$

که در آن

A متغیر غلظت فوتوکاتالیست، B معادل pH اولیه، و C زمان تابش نور UV است.

اثر دوز کاتالیست و pH اولیه بر درصد حذف ترکیبات آلی در شکل ۸ نشان داده شده است. در این شکل مقدار غلظت فوتوکاتالیست بین ۴۰۰ تا ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH اولیه محلول بین ۴ تا ۸ متغیر بوده و زمان تابش به طور ثابت ۱۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش غلظت فوتوکاتالیست کارایی فرایند افزایش یافته و نسبت به تغییرات pH کارایی فرایند تغییر معنی‌داری نداشت، به صورتی که حذف فنول از ۲۷ درصد در غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر فوتوکاتالیست و pH اولیه ۸ به ۵۱ درصد حذف فنول در غلظت ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر فوتوکاتالیست و pH اولیه ۸ رسید.

در شکل ۹ تأثیر غلظت فوتوکاتالیست و زمان انجام نشان داده شده است. در این نمودار غلظت فوتوکاتالیست بین ۴۰۰ تا ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان تابش نور UV بین ۱۰۰ تا ۱۸۰ دقیقه و pH اولیه محلول به طور ثابت ۶ در نظر گرفته شد. در این شکل نیز مانند شکل ۸ افزایش غلظت فوتوکاتالیست باعث افزایش چشمگیر درصد حذف فنول شد و افزایش زمان تابش نور UV نیز کارایی فرایند را افزایش داد، به نحوی که حذف فنول از ۲۲ درصد در غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر فوتوکاتالیست و زمان تابش ۱۰۰ دقیقه به ۵۵ درصد حذف فنول در غلظت ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر فوتوکاتالیست و زمان تابش ۱۸۰ دقیقه رسید.

در شکل ۱۰ اثر زمان تابش نور UV و pH اولیه محلول نشان داده شده است. در این شکل مقدار pH اولیه محلول بین ۴ تا ۸ و زمان تابش نور UV بین ۱۰۰ تا ۱۸۰ دقیقه متغیر بود و غلظت فوتوکاتالیست به طور ثابت ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شد.



جدول ۵- معیارهای بهینه‌سازی عددی برای بیشترین درصد حذف فنول

Table 5. Numerical optimization criteria for the highest phenol removal

Parameter	Goal	Minimum	Maximum
Photocatalyst concentration	In rang	200	1000
pH	In rang	2	10
UV time exposure	In rang	60	220
Phenol removal	Max	10	100

مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ از آن ۵ مرتبه برای انجام فرایند حذف فوتوکاتالیستی فنول در شرایط بهینه پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار DOE استفاده شد که در آن پس از هر مرحله انجام فرایند نانوکامپوزیت با استفاده از آهن‌ربا از محلول جدا شده، ۳ مرحله با آب دیونیزه شستشو شد، سپس در آن به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه تحت شرایط خلأ خشک شد و دوباره استفاده شد.

در شکل ۱۱ کارایی حذف فنول توسط فوتوکاتالیست سنتزی در هر چرخه آمده است. نتایج نشان داد که کارایی حذف فوتوکاتالیستی فنول توسط نانوکامپوزیت پس از ۵ چرخه استفاده از ۵۵ درصد حذف به ۴۹ درصد کاهش یافت که این کاهش کارایی به خاطر تجمع مواد آلی بر روی سطح فوتوکاتالیست بوده است. لازم به ذکر است که خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت پس از ۵ چرخه استفاده هیچ‌گونه کاهشی نداشت و به راحتی از محیط آبی قابل جداسازی بود.

جدول ۶- مقدار بهینه پیشنهاد شده توسط مدل برای حذف فنول

Table 6. Optimum conditions and experimental results for phenol photodegradation

Number	Photocatalyst concentration	pH	UV exposure time	Phenol removal		Desirability
				Predict	Actual	
1	999.99	7.91	220	55.38	57	1.00
2	999	8.31	218	54.92	56	1.00
3	986	7.99	216	55.00	58	1.00

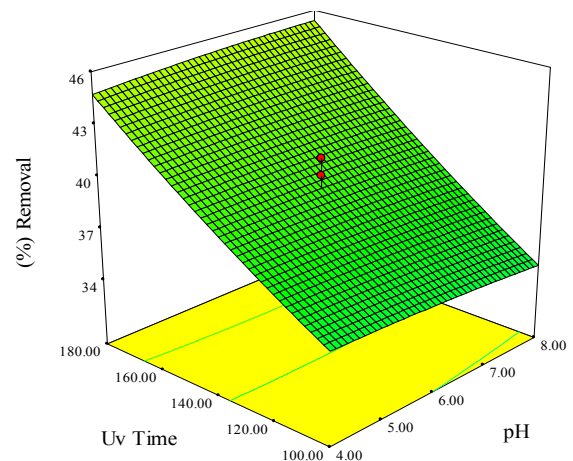


Fig. 10. Three-dimensional graphs for photodegradation of phenol by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ interaction effect of pH and UV Time exposure

شکل ۱۰- نمودار سه‌بعدی تأثیر هم‌زمان pH محلول و زمان تابش نور UV بر میزان حذف فوتوکاتالیستی فنول با استفاده از $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

به‌منظور بهینه‌سازی فرایند حذف فوتوکاتالیستی فنول از روش بهینه‌سازی عددی استفاده شد. همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، هدف رسیدن به درصد حذف بیشینه بود و هدف برای متغیرهای مستقل "در دامنه" و برای متغیر وابسته "بیشینه" انتخاب شد. در روش رویکرد مطلوبیت تمامی فضای قابل پیش‌بینی جستجو می‌شود. مناطقی که دارای شرایط دلخواه تعیین شده باشند، انتخاب می‌شوند.

در جدول ۶ مقدار بهینه پیش‌بینی شده در مدل حذف فنول با استفاده از فوتوکاتالیست مغناطیسی Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ نشان داده شده است. برای بررسی قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست



مدل به دست آمد که نشان دهنده معنی داری مدل و نتایج به دست آمده، است. نتایج ANOVA نشان داد که مقدار P کمبود برآزش مدل معنی دار نبوده که این عدم معنی داری بیانگر آن است که مدل در مورد متغیرهای وابسته مورد نظر معتبر است. همبستگی برای متغیرهای وابسته با عنوان مربع رگرسیون (R^2) محاسبه شد. در این پژوهش، مقدار R^2 برای متغیرهای وابسته $0/993$ به دست آمد که نشان دهنده این است که معادلات رگرسیونی معنی دار بوده و فقط کمتر از $0/01$ درصد از کل ANOVA به دست آمده از نظر مدل معنی دار نبوده و قابل تشریح نیست. ضریب رگرسیونی پیش بینی شده و تطابق یافته نیز نزدیک به ۱ به دست آمد که نشان داد مدل با نتایج حاصل از آزمایشها بسیار متناسب است و به خوبی می تواند پاسخ مورد نظر را پیش بینی کند. به موازات این نتایج مقدار کم ضریب تغییرات ($3/26$ درصد) برای متغیرهای وابسته نشان دهنده دقت بالای اندازه گیریها است. با توجه به مقدار F متغیرهای معنی دار (از بیشترین به کمترین معنی داری) شامل: غلظت فوتوکاتالیست < زمان تابش نور UV < مجذور غلظت فوتوکاتالیست هستند.

۵- قدردانی

نویسندگان برای انجام این پژوهش، از حمایت های دانشگاه تربیت مدرس و صندوق حمایت از پژوهشگران و فن آوران کشور (با کد طرح ۹۹۰۱۵۷۶۹) تشکر و قدردانی می کنند.

References

- Abyar, H., Nowrouzi, M. & Rostami, A. 2022. A comprehensive study of biological phosphorus removal systems from economic and environmental perspectives based on the optimization approach. *Environmental Technology and Innovation*, 28, 102811.
- Aghel, S., Bahramifar, N. & Younesi, H. 2017. Optimizing the removal of Reactive Yellow 147 using magnetic photocatalyst $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ by response surface methodology in central composite design. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 27(149), 167- 180. (In Persian)
- Amin Marsooli, M., Rahimi Nasrabadi, M., Fasihi-Ramandi, M., Adib, K., Eghbali, M., Pourmasoud, S., et al. 2020. Preparation of $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/PrVO_4$ nanocomposite in various molar ratios: investigation on photocatalytic performance on organic contaminate and bacterial environment and anti-cancer properties. *Polyhedron*, 176, 114239.

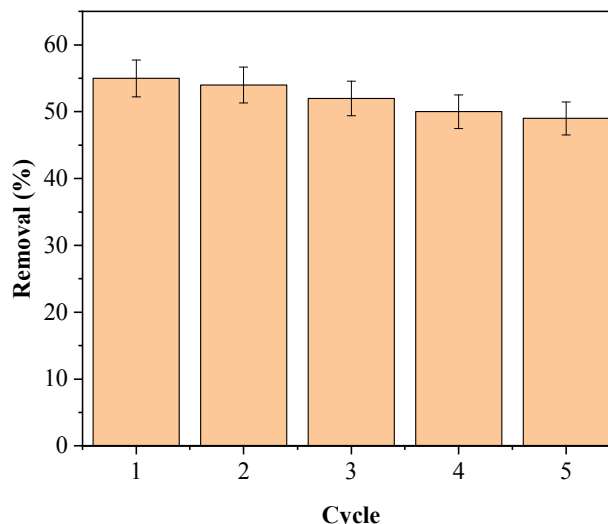


Fig. 11. Reuse of $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ for BPA removal efficiency

شکل ۱۱- قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست برای حذف فنول

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ به روش سل-ژل تهیه شد و با استفاده از آنالیزهای FTIR, SEM, VSM, XRD و DRS تأیید شدند. آنالیز واریانس داده های مدل حذف فوتوکاتالیستی فنول نشان داد که اثرات متغیرهای اصلی غلظت فوتوکاتالیست، زمان تابش نور UV و مجذور غلظت فوتوکاتالیست در مدل معنی دار هستند. مقدار F و P مدل به ترتیب $157/54$ و کمتر از $0/0001$ برای متغیرهای وابسته بیان شده در



- Anku, W. W., Mamo, M. A. & Govender, P. P. 2017. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods. In Soto-Herández, M., Palma-Tenango, M. & García-Mateos, M. R. *Phenolic Compounds-Natural Sources, Importance and Applications*, Intech Open, 419-443.
- Careghini, A., Mastorgio, A. F., Saponaro, S. & Sezenna, E. 2015. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 5711-5741.
- Chakravarti, R. & Sahai, V. 2002. Optimization of compactin production in chemically defined production medium by *Penicillium citrinum* using statistical methods. *Process Biochemistry*, 38, 481-486.
- Chang, C. Y., Lee, C. L. & Pan, T. M. 2006. Statistical optimization of medium components for the production of *Antrodia cinnamomea* AC0623 in submerged cultures. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 72, 654-661.
- Davidson, R. S. 1996. The photodegradation of some naturally occurring polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 33, 3-25.
- Deliyanni, E. A., Lazaridis, N. K., Peleka, E. N. & Matis, K. A. 2004. Metals removal from aqueous solution by iron-based bonding agents. *Environmental Science and Pollution Research*, 11, 18-21.
- Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., Madaeni, S. S. & Abidin, Z. Z. 2009. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 530-551.
- Gad, S. 2014. Picric Acid. *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, Elsevier, 952-954.
- Khan, W. Z., Najeeb, I., Tuiyebayeva, M. & Makhtayeva, Z. 2015. Refinery wastewater degradation with titanium dioxide, zinc oxide, and hydrogen peroxide in a photocatalytic reactor. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 479-486.
- Kumaran, P. & Paruchuri, Y. 1997. Kinetics of phenol biotransformation. *Water Research*, 31, 11-22.
- Lin, M., Huang, H., Liu, Z., Liu, Y., Ge, J. & Fang, Y. 2013. Growth–dissolution–regrowth transitions of Fe₃O₄ nanoparticles as building blocks for 3D magnetic nanoparticle clusters under hydrothermal conditions. *Langmuir*, 29, 15433-15441.
- Lirong, M., Jianjun, S., Ming, Z. & Jie, H. 2014. Synthesis of magnetic sonophotocatalyst and its enhanced biodegradability of organophosphate pesticide. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35, 3521-3526.
- Liu, Q., Xu, Z., Finch, J. & Egerton, R. 1998. A novel two-step silica-coating process for engineering magnetic nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 10, 3936-3940.
- Mu'azu, N. D., Jarrah, N., Zubair, M. & Alagha, O. 2017. Removal of phenolic compounds from water using sewage sludge-based activated carbon adsorption: a review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14, 1094.
- Patel, H. & Vashi, R. 2015. *Characterization and Treatment of Textile Wastewater*, 1st Edition, Elsevier.
- Rathi, P., Saxena, R. & Gupta, R. 2001. A novel alkaline lipase from *Burkholderia cepacia* for detergent formulation. *Process Biochemistry*, 37, 187-192.
- Said, K. A. M., Ismail, A. F., Karim, Z. A., Abdullah, M. S. & Hafeez, A. 2021. A review of technologies for the phenolic compounds recovery and phenol removal from wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 151, 257-289.

- Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agüera, A. & Malato, S. 2009. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-fenton and biological treatment. *Water Research*, 43, 661-66.
- Stamatelatou, K., Pakou, C. & Lyberator, G. 2011. Occurrence, toxicity, and biodegradation of selected emerging priority pollutants in municipal sewage sludge. *Comprehensive Biotechnology*, 6, 473-484.
- Sun, X., Wang, C., Li, Y., Wang, W. & Wei, J. 2015. Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes. *Desalination*, 355, 68-74.
- Teodosiu, C., Gilca, A. F., Barjoveanu, G. & Fiore, S. 2018. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: a review on processes and environmental performances assessment. *Journal of Cleaner Production*, 197, 1210-1221.
- Villegas, L. G. C., Mashhadi, N., Chen, M., Mukherjee, D., Taylor, K. E. & Biswas, N. 2016. A short review of techniques for phenol removal from wastewater. *Current Pollution Reports*, 2, 157-167.
- Wang, J., Zheng, S., Shao, Y., Liu, J., Xu, Z. & Zhu, D. 2010. Amino-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 293-299.
- Wang, R., Wang, X., Xi, X., Hu, R. & Jiang, G. 2012. Preparation and photocatalytic activity of magnetic Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ composites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 409379.
- Zhang, H., Han, X., Yu, H., Zou, Y. & Dong, X. 2019. Enhanced photocatalytic performance of boron and phosphorous co-doped graphitic carbon nitride nanosheets for removal of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 226, 128-137.
- Zhao, X., Shi, Y., Wang, T., Cai, Y. & Jiang, G. 2008. Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 1188, 140-147.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

