

Research Paper

Synthesis and Characterization of Activated Carbon Photocatalyst Modified with ZnO/SnO₂ Nanoparticles and Its Application in the Municipal Wastewater Treatment with Advanced Oxidation Process

Amirali Jahanbakhshi nejad¹, Hakimeh Sharififard^{2*}, Mohammad Bonyadi³, Raziye Hayati⁴

1-M. Sc Student-Chemical Engineering Department- Yasouj University, Yasouj, Iran

2-Assistant Professor-Chemical Engineering Department- Yasouj University- Yasouj, Iran

3-Associate Professor-Chemical Engineering Department-Yasouj University- Yasouj, Iran

4-Assistant Professor-Materials Engineering Department-Yasouj University, Yasouj, Iran

Received: 2023/12/30

Revised:2024/02/25

Accepted:2024/02/26

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2024.32907.2022](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.32907.2022)

Keywords:

Municipal wastewater, Activated carbon, Advanced oxidation process, Agriculture wastes

Abstract

Due to the increase in population and industrial activities, the demand for clean water has increased. On the other hand, the amount of fresh water has decreased; As a result, wastewater treatment, including municipal and industrial wastewater, has become very necessary. One of the wastewater treatment methods is the Advanced Oxidation Process (AOP). This research used the advanced oxidation process using the photo-catalyst based on modified activated carbon to treat municipal wastewater in Yasouj City. Activated carbon was prepared from the walnut shell using the chemical activation method and then modified by a composite of ZnO and SnO₂ nanoparticles and used as a photo-catalyst in the designed reactor for wastewater treatment. The results of FTIR, XRD, and EDX analyses confirmed the presence of ZnO/SnO₂ nanoparticles on the modified activated carbon surface. Due to the coating of these nanoparticles on the surface of the activated carbon and inside its pores, the specific surface area of the modified activated carbon is greatly reduced compared to the activated carbon. The results of the DRS analysis show the low band gap of the synthesized photocatalyst and its applicability in the presence of visible light. To optimize the effect of the parameters, the central composite design method was used to design the experiment. The results showed that the maximum amount of COD reduction of 97.41% has been achieved at a pH of 3, the amount of photocatalyst of 1.25 g/L, and the duration of light irradiation of 45 minutes.

Citation: Amirali Jahanbakhshi nejad, Hakimeh Sharififard, Mohammad Bonyadi, Raziye Hayati, Synthesis and characterization of activated carbon photocatalyst modified with ZnO/SnO₂ nanoparticles and its application in the municipal wastewater treatment with advanced oxidation process, Journal of New Materials. 2024; 14 (52): 42-60.

*Corresponding author: Hakimeh Sharififard

Address: Department of Chemical Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran.

Tell: +987431005067

Email: h.sharififard@yu.ac.ir; hakimeh.sharifi@gmail.com

Extended Abstract

Introduction

In the last two decades, advanced oxidation processes (AOP) as an efficient and powerful technology in various fields of environmental engineering sciences to protect the environment from pollutants and as a key technology for the future in the world have received special attention. The importance of this technology is due to the treatment of industrial wastes, especially wastes containing resistant organic substances, which conventional treatment methods are not able to remove these compounds. The advantages of this technology are: 1: it converts most organic compounds into substances such as water, carbon dioxide, and mineral acids, 2: It does not have the problem of disposable waste (waste), 3- it is done at ambient temperature and atmospheric pressure. One of the important issues in the advanced oxidation process is to be able to synthesize a photocatalyst that can be activated using visible light and perform the process of removing pollutants in the presence of visible light, including sunlight. Among the photocatalyst materials with this feature are semiconductor metal compounds such as titanium dioxide (TiO₂), zinc oxide (ZnO), cadmium sulfide (CdS), etc. However, one of the major drawbacks of these semiconductors is the wide band gap and limitation of operation in visible light. Therefore, it is necessary to design and synthesize materials with a small band gap that can be activated in a wide range of the visible spectrum of the sun and can remove various polluting compounds, and this matter is the concern of many researchers today [1]. Various indicators are used to express and measure the level of water pollution. One of these indicators is COD. Chemicals that can be combined with oxygen that enter water show a similar chemical reaction. These types of chemical reactions cause a chemical demand for oxygen, which is called COD. In general, the COD of a water sample represents the amount of oxygen required for the oxidation of oxidizable substances present in that sample, and these

oxidizable substances are mainly degradable or non-degradable organic substances by bacteria. Advanced oxidation process is one of the proposed methods to reduce the pollution load of municipal wastewater (COD reduction). This treatment method has significant advantages over other treatment methods such as membrane methods, extraction, etc., [2] and various studies have been reported in the field of wastewater treatment with this method [3-8]. Zinc oxide (ZnO) and tin dioxide (SnO₂) are among the materials of interest as photocatalysts and different methods are used for their synthesis [9-15]. ZnO and SnO₂ nanoparticles alone have little photocatalytic activity. One way to increase their photocatalytic activity is to combine them with each other or with other metal nanostructures [16-17]. It is also possible to use their composite with porous materials such as activated carbon [18]. In this research, activated carbon (AC) was prepared from walnut shell waste and used as a catalyst base to synthesize AC/ZnO/SnO₂ hybrid photocatalyst. This hybrid photocatalyst was used in a photocatalytic reactor designed to reduce the pollution load of municipal wastewater in Yasouj City, and the effects of different process parameters were investigated by experimental design.

Materials and Methods

Activated carbon (AC) was synthesized using KOH activation of walnut shells. ZnO/SnO₂ nanocomposite was synthesized by sol-gel method. Finally, the hybrid nanocomposite of activated carbon and ZnO/SnO₂ nanoparticles (AC/ZnO/SnO₂) was synthesized. The physicochemical properties of this hybrid including the band gap were determined [19]. To perform photocatalytic tests, a tubular glass reactor was designed and built. In this design, a tube was placed in the center of the reactor for better distribution of light and the possibility of light radiation from all angles, and a strip of blue visible light lamp was placed in this tube. The photocatalyst is placed in the space between two cylinders and the light shines on

the photocatalyst from both inside and outside, which is an advantage compared to other designed reactors [20]. The effect of operating parameters such as initial pH of feed, amount of photocatalyst, and duration under visible light irradiation on the COD reduction rate of municipal wastewater of Yasouj City was investigated by using the central compound design (CCD) method.

Result and Discussion

The band gap measured for the synthesized photocatalyst is 2.85 eV. A band gap lower than 3.16 eV indicates the ability of the photocatalyst to work in the range of visible light [26]. The simultaneous effect of pH and duration of light irradiation was investigated by experimental design. The results showed that the COD reduction rate decreased with increasing pH in different amounts of irradiation time. Also, in each pH value, the amount of COD reduction increased with the increase in contact time. Also, the simultaneous effect of pH and amount of photocatalyst was investigated and the results show the importance and more effect of pH parameter than the parameter of photocatalyst amount on COD reduction. The results show an increase in the COD reduction with an increase in the amount of light radiation and the amount of photocatalyst. The effect of pH parameter on COD reduction can be attributed to the change of photocatalyst surface charge with pH change, which changes the electrostatic interaction between the photocatalyst surface and pollutant molecules/ions in the effluent. To determine the surface charge of the photocatalyst at different pH, the pH_{ZPC} of the photocatalyst was determined and was found to be 4.4. This means that at $pH < 4.4$, the photocatalyst surface is positive and can absorb anions by electrostatic interaction. At $pH > 4.4$, the surface of the photocatalyst is negative. The results show a high amount of COD reduction occurs at low pH when the surface charge of the photocatalyst is positive. This indicates that in this pH range ($pH < 4.4$), a strong electrostatic attraction interaction is created between the

positive surface of the photocatalyst and the ions in the solution, which causes their surface adsorption on the catalyst surface, and increases the amount of adsorption. The high amount of adsorption increases the chance of a photocatalytic reaction [30]. In this research, the goal is to achieve the maximum amount of COD reduction. For this purpose, optimization analysis was done with the experimental design software and the results showed that at $pH=3$, the amount of photocatalyst of 1.25 g/L, and the duration of light irradiation 45 minutes, the maximum COD reduction is achieved, equal to 97.41%.

Conclusion

The results of identification analyses showed that the band gap of the synthesized photocatalyst (AC/ZnO/SnO₂) is 2.85 eV, which shows its applicability and activity in visible light. The effect of pH parameters, amount of photocatalyst, and time under light irradiation on COD reduction rate of municipal wastewater by AC/ZnO/SnO₂ photocatalyst was investigated using the method of CCD design. The results showed that at $pH=3$, the amount of photocatalyst of 1.25 g/L, and the duration of light irradiation of 45 minutes, the maximum COD reduction is achieved, equal to 97.41%.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The coauthors and the participants in the present study were voluntary and accompanied by their consent.

Funding

Yasouj University financially supported this research.

Authors' contributions

Design experiments and perform: Amirali Jahanbakhshi nejad; Results and Data analysis: Hakimeh Sharififard, Mohammad Bonyadi, Raziye Hayati; Supervision and final writing: Hakimeh Sharififard.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

سنتز و شناسایی فوتوکاتالیست کربن فعال اصلاح شده با نانوذرات ZnO/SnO₂ و کاربرد آن در تصفیه پساب شهری با فرآیند اکسیداسیون پیشرفته

امیرعلی جهانبخشی نژاد¹، حکیمه شریفی فرد^{2*}، محمد بنیادی³، راضیه حیاتی⁴

- 1- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران
- 2- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران
- 3- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران
- 4- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

چکیده

مقدمه: به دلیل افزایش جمعیت و فعالیت‌های صنعتی، میزان تقاضا برای آب سالم افزایش یافته و از طرفی میزان آب شیرین کاهش یافته است؛ در نتیجه تصفیه پساب‌ها از جمله پساب شهری و صنعتی ضرورت بسیار یافته است. یکی از راه‌های تصفیه پساب فرآیند اکسیداسیون پیشرفته است. در این پژوهش فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از فوتوکاتالیست بر پایه کربن فعال اصلاح شده جهت تصفیه پساب شهری شهر یاسوج استفاده شده است. کربن فعال با استفاده از روش فعالسازی شیمیایی از پوست گردو تهیه گردید و سپس توسط کامپوزیتی از نانوذرات ZnO و SnO₂ اصلاح گردید و به عنوان فوتوکاتالیست، در راکتور طراحی شده، جهت تصفیه پساب استفاده شد. نتایج آنالیزهای FTIR، XRD و EDX وجود نانوذرات ZnO/SnO₂ بر روی سطح کربن فعال اصلاح شده را تایید کرد. به دلیل پوشش این نانوذرات بر روی سطح کربن فعال و در درون حفرات آن، مقدار مساحت سطح ویژه کربن فعال اصلاح شده نسبت به کربن فعال به شدت کاهش یافته است. نتایج آنالیز DRS بیانگر گاف انرژی پایین فوتوکاتالیست سنتز شده و قابلیت کاربرد آن در حضور نور مرئی است. اثر پارامترهای pH، مقدار فوتوکاتالیست، و زمان تحت تابش نور بر میزان کاهش COD پساب شهری در یک راکتور فوتوکاتالیستی بررسی شد. به منظور بهینه‌سازی اثر پارامترها از روش طرح مرکب مرکزی جهت طراحی آزمایش استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که حداکثر مقدار کاهش COD برابر با 97/41٪ در pH برابر با 3، مقدار فوتوکاتالیست 1/25 g/L و مدت زمان تابش نور 45 دقیقه بدست می‌آید.

تاریخ دریافت: 1402/10/09

تاریخ داوری: 1402/12/06

تاریخ پذیرش: 1402/12/07

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2024.32907.2022](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.32907.2022)

واژه‌های کلیدی:

پساب شهری، کربن فعال، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، پسماندهای کشاورزی

* نویسنده مسئول: حکیمه شریفی فرد

نشانی: گروه مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

تلفن: 07431005067-09171485497

پست الکترونیکی: h.sharifard@yu.ac.ir; hakimeh.sharifi@gmail.com

مقدمه

استفاده می‌شوند. یکی از این شاخص‌ها، COD⁴ است. مواد شیمیایی قابل ترکیب با اکسیژن که وارد آب می‌شوند به طور مشابه واکنش شیمیایی نشان می‌دهند. این نوع واکنش‌های شیمیایی باعث ایجاد نیاز شیمیایی به اکسیژن می‌شوند که COD نامیده می‌شود. به طور کلی COD یک نمونه آب بیانگر میزان اکسیژن مورد نیاز برای اکسیداسیون مواد قابل اکسیداسیون موجود در آن نمونه می‌باشد که این مواد قابل اکسیداسیون عمدتاً مواد آلی قابل تجزیه یا غیر قابل تجزیه توسط باکتری‌ها می‌باشند. از جمله روشهای مطرح جهت کاهش بار آلودگی پسابهای شهری (کاهش COD) فرآیند اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد. از جمله مزیت‌های این روش در مقایسه با روشهای مانند استخراج با حلال، روشهای مبتنی بر غشاء، جذب سطحی، روشهای بیولوژیکی و انعقاد و لخته‌سازی این است که در روش استخراج با حلال انتخاب حلالی که بتواند طیف وسیعی از مواد آلی موجود در پساب را در خود حل کند، بسیار مشکل است. همچنین تولید حجم وسیعی از حلال حاوی آلاینده (پسماند) نیز از دیگر مشکلات روش استخراج با حلال است. روشهای مبتنی بر غشاء نیز روشهای با هزینه سرمایه‌گذاری و عملیاتی بالا می‌باشند. از دیگر مشکلات روشهای مبتنی بر غشاء زمان فرایند طولانی و امکان انسداد غشاء می‌باشد [2]. در روش جذب سطحی نیز جاذب اشباع شده از آلاینده یک پسماند خطرناک است که باید مورد عملیات دفع قرار گیرد که خود این مرحله آلاینده جدیدی ایجاد می‌کند [2]. از جمله معایب روشهای بیولوژیکی زمان بسیار طولانی فرایند است [2]. روشهای انعقاد و لخته‌سازی نیز علاوه بر هزینه عملیاتی زیاد، پسماند زیادی تولید می‌کنند [2]. همان‌طور که گفته شد در روش اکسیداسیون پیشرفته مواد آلاینده به ترکیباتی مانند آب، دی-اکسیدکربن و اسیدهای معدنی تبدیل می‌شوند. در واقع در این روش پسماندی تولید نمی‌شود و همچنین، این فرایند در دما و فشار محیط نیز قابل انجام است که این عامل باعث کاهش مصرف انرژی می‌شود. مقالات متعددی از این روش جهت حذف انواع آلاینده‌ها استفاده کردند. بی‌یانگ⁵ و همکاران [3] نانوساختار TiO₂ آغشته به N-I را بر روی سطح کربن فعال تهیه شده از بایومس نشاندهند و فوتوکاتالیست با گاف انرژی 2/77 eV که قابلیت فعال سازی در حیطه نور مرئی را داراست، سنتز کردند. این فوتوکاتالیست برای حذف یون کروم از پسابهای صنعتی استفاده شد که نتایج حاصل بیانگر حذف کامل یون کروم از پساب با استفاده از نور مرئی می‌باشند. فوتوکاتالیست سنتز شده توانایی استفاده مجدد بدون کاهش توانایی فوتوکاتالیستی تا چهار بار را نشان داد. السایاری⁶ [4] فوتوکاتالیستی با نشاندهنده نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر سطح کربن فعال تهیه شده از بایومس با گاف انرژی 2/88 eV سنتز کردند و از آن برای حذف یون کروم تحت نور مرئی استفاده نمودند. نتایج حاصل بیانگر حذف 94/7 درصد کروم در 25 دقیقه بودند. همچنین فوتوکاتالیست سنتز شده توانایی احیاء و استفاده مجدد مناسبی داشته است. بهاوسار⁷ و همکاران [5] نانوساختار CdS را بر روی سطح کربن فعال نشانده و از آن برای حذف رنگ با استفاده از فرآیندهای فوتوکاتالیستی و جذب سطحی هم‌زمان استفاده کردند. در واقع در ابتدا با فرایند فوتوکاتالیستی رنگ‌های موجود به ترکیبات ثانویه شکسته

در سال‌های اخیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان شیوه‌ای کارآمد برای بدست آوردن بازده بالای اکسیداسیون انواع مختلفی از ترکیبات آلی توصیف شده‌اند. در دو دهه گذشته، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان یک فن آوری کارآمد و پر قدرت در زمینه‌های مختلف علوم مهندسی محیط به منظور حفظ محیط زیست از آلاینده‌ها و به عنوان یک تکنولوژی کلیدی برای آینده در جهان مورد توجه خاص قرار گرفته است. اهمیت این فناوری بدلیل تصفیه پساب‌های صنعتی به ویژه پساب‌های حاوی مواد آلی مقاوم که روش‌های متداول تصفیه قادر به حذف این ترکیبات نیستند، می‌باشد. مزایای این فناوری‌ها عبارتند از: ۱- اکثر ترکیبات آلی را به موادی مانند آب، دی‌اکسیدکربن و اسیدهای معدنی تبدیل می‌کند، ۲- مشکل ضایعات دور ریختنی (پسماند) را ندارند، ۳- در دمای محیط و فشار اتمسفر انجام می‌گیرند. یکی از مسائل مهم در فرایند اکسیداسیون پیشرفته این است که بتوان فوتوکاتالیستی سنتز کرد که با استفاده از نور مرئی فعال شود و فرایند حذف آلاینده‌ها را در حضور نور مرئی از جمله نور خورشید انجام دهد. از جمله مواد فوتوکاتالیست با این ویژگی ترکیبات فلزی نیمه هادی^۱ تیتانیوم دی‌اکسید (TiO₂)، اکسید روی (ZnO)، سولفید کادمیم (CdS) و ... می‌باشند. با این حال، یکی از اشکالات عمده این نیمه هادی‌ها، گاف انرژی وسیع و محدودیت کار در نور مرئی است. بنابراین لازم است موادی با گاف انرژی کوچک که در محدوده وسیعی از طیف مرئی خورشید قابلیت فعال شدن و توانایی حذف ترکیبات آلاینده مختلف را داشته باشد، طراحی و سنتز شوند و این مهم امروزه مورد توجه بسیاری از محققین می‌باشد [1]. از دیگر مشکلات این ترکیبات سرعت نوترکیبی^۲ الکترون-حفره بالا و پایداری کوتاه آن است. از جمله راه‌های غلبه بر این مشکلات (گاف انرژی بزرگ و سرعت نوترکیبی بالا) تهیه کامپوزیت از این ترکیبات با مواد متخلخل از جمله MOF ها و یا کربن فعال است. مواد متخلخل کربنی با تسهیل واکنش بین اکسیژن جذب شده و الکترون تولید شده توسط نور، منجر به کاهش موثر سرعت نوترکیبی الکترون-حفره می‌شوند. این مواد کربنی می‌توانند به طور موثر به عنوان یک گیرنده الکترون از طریق ایجاد حفره^۳ برای الکترون‌های تولید شده نوری عمل کنند و از این رو فرایند واقعی نوترکیب را به تاخیر بیندازد. همچنین می‌تواند نقش حساس‌کننده نور را ایفا کند که می‌تواند منجر به بهبود فعالیت‌های فوتوکاتالیستی ساختار سنتز شده بر پایه کربن متخلخل شود.

پساب‌ها آلوده به مواد خطرناک آلی و غیرآلی می‌باشند و امروزه با رشد روزافزون تکنولوژی و فعالیت‌های صنعتی مسائل تصفیه پساب و حفاظت محیط زیست اهمیت روز افزونی یافته است. یکی از چالش‌های اصلی در تصفیه پساب‌های حاوی مواد آلی و غیرآلی این است که تجزیه بیولوژیکی آن‌ها مشکل است. در فرایند تجزیه مواد آلی مصرف اکسیژن غیرمحلول ممکن است بیشتر از مقداری باشد که جایگزین می‌شود که این امر می‌تواند منجر به کاهش اکسیژن شود و خطراتی را برای موجودات زنده اکوسیستم ایجاد کند. شاخص‌های مختلفی برای بیان و اندازه‌گیری میزان آلودگی آب

5- Biyang

6- Alsaiari

7- Bhavsar

1- Semiconductors

2- Recombination

3- Sink

4- Chemical Oxygen Demand

چندظرفیتی بودن اتم قلع اجازه ایجاد تغییرات شیمیایی را می دهد که این تغییرات باعث کاربردهای خاص این ماده می شود [13]. پایدارترین حالت ساختار بلوری دی اکسید قلع روتایل^۸ و کاسیتريت^۹ است [14]. با توجه به اینکه دی اکسید قلع در شبکه بلوری خود اکسیژن کافی ندارد، یک دی اکسید فلزی غیراستوکیومتری می باشد. این خاصیت غیراستوکیومتری یا نقص شبکه که مربوط به کمبود اکسیژن است بر روی ساختار بلوری اثر میگذارد و باعث ایجاد ویژگی های کاتالیستی و شیمیایی می شود. روشهای متفاوتی برای سنتز نانوذرات دی اکسید قلع تاکنون بکاربرده شده است که عبارتند از: روش سل - ژل، واکنش حالت جامد، تکنیک میکروویو، انباشت شیمیایی، خوداحتراقی، و روش هیدروترمال [15]. نانوذرات ZnO و SnO₂ به تنهایی فعالیت فوتوکاتالیستی کمی دارند و در حیطه نور مرئی قابل فعال سازی نیستند. یک راه برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی آنها ترکیب آنها با یکدیگر و یا دیگر نانو ساختارهای فلزی است [16-17]. هم چنین می توان از کامپوزیت آنها با مواد متخلخل مثل کربن فعال استفاده کرد.

با توجه به ساختار متخلخل، پایداری شیمیایی و مکانیکی و مساحت سطح ویژه بالای کربن فعال، این ماده به عنوان پایه کاتالیستی و یک عامل اصلاح برای حذف مشکلات فوتوکاتالیست های نیمه رسانا در نظر گرفته شده است. می توان گفت که استفاده از کربن فعال به عنوان پایه کاتالیست باعث انجام همزمان دو فرآیند جذب سطحی و فوتوکاتالیستی به منظور کاهش بار آلودگی پساب می شود. یکی دیگر از ویژگی های کربن فعال امکان سنتز ارزان آن از پسماندهای کشاورزی است که در دو مرحله کربونیزاسیون و فعال سازی انجام می شود. فرآیند فعال سازی به دو صورت فعال سازی فیزیکی و شیمیایی قابل انجام است که به دلیل دمای فعال سازی پایین تر فعال سازی شیمیایی نسبت به فعال سازی فیزیکی، در مواقعی که خلوص بالای کربن - فعال تولیدی مطرح نیست (صنایع غذایی و بهداشتی) از این روش استفاده می شود [18].

با توجه به موارد گفته شده از پسماند پوست گردو که یکی از محصولات کشاورزی استان کهگیلویه و بویراحمد است، کربن فعال با فعال سازی شیمیایی تهیه شد و به عنوان پایه کاتالیست جهت نشان دادن فوتوکاتالیست ترکیبی ZnO/SnO₂ استفاده شد. این فوتوکاتالیست جهت کاهش بار آلودگی پساب شهری شهر یاسوج در یک راکتور فوتوکاتالیستی طراحی شده، استفاده شد و اثرات پارامترهای مختلف فرآیندی با طراحی آزمایش بررسی شد.

مواد و روش آزمایش

پوست گردو از باغ های گردو شهر سی سخت تهیه شد و پس از شستشو و خشک شدن، با استفاده از آسیاکاری، پودر پوست گردو با اندازه مش 25-30 تهیه شد. هیدروکسید پتاسیم، استات روی، تتراکلید قلع، آمونیاک و پلی اتیلن گلیکول (جرم مولکولی 6000) از شرکت مرک تهیه شدند.

و سپس این ترکیبات ثانویه که خود بعضا سمی هستند، با فرآیند جذب سطحی بر روی سطح کربن فعال از محیط جدا می شدند. مورگوسان^۱ و همکاران [6] اکسیدهای نیکل و کبالت را بر روی سطح کربن فعال نشانده و یک فوتوکاتالیست برای حذف رنگ متیلن بلو از محیط آبی سنتز کردند. نتایج حاصل بیانگر حذف 94% متیلن بلو در 60 دقیقه می باشند. فوتوکاتالیست سنتز شده قابلیت استفاده مجدد تا 5 بار را نشان داد. پریرا^۲ و همکاران [7] با نشان دادن نانوذرات TiO₂ و ذرات نیترات آهن بر روی سطح کربن فعال، یک فوتوکاتالیست مغناطیسی سنتز کردند که قابلیت جداسازی از محلول بالک با استفاده از نیروی مغناطیسی را داراست. از این فوتوکاتالیست جهت حذف رنگ RB از محیط آبی و TOC^۳ استفاده شد که نتایج بیانگر حذف 96 درصد رنگ و 90 درصد TOC در بهترین شرایط بود. آمورن پیتوکسوک^۴ و همکاران [8] یک فوتوکاتالیست سه جزئی کربن فعال / ترکیبات نقره / اکسید روی که قابلیت فعال سازی در نور مرئی را داراست، سنتز کردند و ترکیبات حاوی نقره از جمله AgI, AgBr, AgCl و Ag₃PO₄ استفاده شدند. فوتوکاتالیست های سنتز شده برای حذف متیلن بلو و RO⁵ تحت نور مرئی استفاده کردند. نتایج حاصل نشان از توانایی فوتوکاتالیستی مناسب فوتوکاتالیست های سنتز شده داشت.

یکی از متداولترین فوتوکاتالیست های مورد استفاده نیمه هادی ذرات اکسیدروی ZnO می باشد که دارای شکاف انرژی 3/37 eV می باشد که قابلیت فعال سازی در حیطه نور مرئی را ندارد. بیشتر کریستالهای ترکیبات دوتایی نیمه رسانای گروه VI-II جدول تناوبی دارای ساختار مکعبی بلاند روی^۶ و یا ساختار هگزاگونال ورتزیت می باشند، به طوری که هر آنیون به وسیله چهار کاتیون در گوشه های یک چهار وجهی و در جهات مخالف احاطه شده است. کتوردیناسیون چهار وجهی از نوع پیوند کووالانسی sp³ است، اما این مواد دارای خصوصیات یونی ذاتی نیز هستند. ZnO یک نیمه هادی مرکب گروه VI-II جدول تناوبی است که از لحاظ یونیسیته^۷ در مرز بین نیمه رسانای کووالانسی و یونی قرار گرفته است. ساختارهای کریستالی ZnO شامل ورتزیت، بلاند روی و نمک طعام است [9]. در بیشتر موارد فاز پایدار از لحاظ ترمودینامیکی ورتزیت است. ساختار بلاند روی تنها به^۷ وسیله رشد روی لایه های مکعب می تواند پایدار شود و ساختار نمک طعام در فشارهای نسبتاً بالا بدست می آید [10]. روش های مختلفی جهت سنتز نانوذرات اکسید روی بکار می رود. روشهای شیمیایی مرسوم جهت سنتز عبارتند از: سل-ژل، هیدروترمال، و رسوب دهی مستقیم. فرآیند هیدروترمال فرآیندی است که در حضور حلال آبی و در دماهای بالاتر از دمای بحرانی و در نتیجه در فشارهای بالا انجام می شود و یک فرآیند با مصرف انرژی بالا می باشد. محدودیت فرآیند رسوب دهی مستقیم حجم بالای آب مصرفی می باشد و به همین دلیل در این پروژه روش سل-ژل انتخاب شد [11-12].

دی اکسید قلع یک نیمه هادی شفاف با شکاف انرژی 3/6 eV می باشد که قابلیت فعال شدن در حیطه نور مرئی را ندارد. این ماده دارای خواص الکتریکی و میکروساختاری جالب است که برای کاربردهای مختلف از جمله کاتالیست و کاربردهای الکتروشیمیایی مثل حسگرها مناسب است. در واقع

5- Reactive Orange

6- Zinc Blende

7- Ionicity

8- Rutile

9- Cassiterite

1 -Murugesan

2 -Pereira

3 -Total Organic Carbon

4 -Amornpitoksuk

تهیه کربن فعال

پودر پوست گردو با KOH با نسبت جرمی 1 به 6 ترکیب شده و به مدت 3 ساعت روی استیرر هم زده شد. آنگاه مخلوط به مدت 24 ساعت در آون با دمای 105 °C قرار گرفت. ماده حاصل را در اتوکلاو¹ قرار داده و به مدت 1 ساعت با گاز نیتروژن پاکسازی² شد. پس از آن درب اتوکلاو را محکم بسته و به مدت 2 ساعت در کوره با دمای 450 °C قرار گرفت. این ماده پس از خروج از اتوکلاو چندین بار با آب دیونیزه داغ شستشو داده شد تا pH آن خنثی شود. کربن فعال به دست آمده دوباره به مدت 24 ساعت در آون قرار داده شد تا کامل خشک شود. کربن فعالسازی شده در مرحله قبل را با هاون کوبیده و از الک با مش 200 عبور داده تا کامل یکنواخت شود. مقدار 100mL آب به آن اضافه و به مدت 3 ساعت در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. محلول حاصل به مدت 30 دقیقه در سانترفیوژ (با سرعت 6000 دور بر دقیقه) قرار گرفت تا کربن ته نشین شود. ذرات ته نشین شده به مدت 24 ساعت در آون با دمای 120 °C قرار گرفتند تا کامل خشک شوند.

سنتر نانوذرات ZnO/SnO₂

روش سُل-ژل برای سنتز کامپوزیت ZnO/SnO₂ استفاده شد. در بشر 250 میلی لیتری، 1.0 گرم پلی اتیلن گلیکول (PEG) در 100 میلی لیتر آب حل شد. مقدار 0/812 گرم استات روی Zn(CH₃CO₂)₂.2H₂O و مقدار مشخص از تتراکلرید قلع 5 هیدرات (SnCl₄.5H₂O) به محلول اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت 2 ساعت همزده شد. سپس، چند قطره NH₄OH به محلول فوق اضافه شد تا مقدار pH در 10 حفظ شود. سپس ماده جامد بدست آمده به مدت 24 ساعت در آون با دمای 120 درجه سانتیگراد خشک شد. پس از خشک شدن، نمونه در دمای 600 درجه سانتیگراد به مدت 4 ساعت کلسینه شد. مقدار کلرید قلع استفاده شده به میزانی است که نسبت مولی ZnO:SnO₂ در نمونه آماده شده 0/1:1 باشد.

سنتر فوتوکاتالیست کربن فعال / ZnO/SnO₂

برای سنتز هر یک گرم فوتوکاتالیست حاوی 20 درصد وزنی کربن فعال و 80 درصد وزنی نانوذرات ZnO/SnO₂ 0/25 گرم کربن فعال سنتز شده به عنوان پایه فوتوکاتالیست توزین گردید و در 100 میلی لیتر آب مقطر به مدت 30 دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. 0/85 گرم نانوذرات ZnO/SnO₂ در 100 میلی لیتر آب مقطر مخلوط گردید و سپس تحت امواج فراصوت به مدت 30 دقیقه قرار گرفت. دو سوسپانسیون بهم اضافه شده و به مدت 30 دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفتند. سپس سوسپانسیون نهایی حاصل با دقت فیلتر شد تا از هدر رفتن مواد آماده شده جلوگیری شود. سپس مواد به دست آمده 4-5 بار با آب مقطر شسته شد. در نهایت، نانوکامپوزیت مرطوب به مدت یک شب در آون با دمای 65 درجه سانتی گراد قرار داده شد.

آنالیزهای شناسایی

جهت شناسایی ساختار متخلخل و گروه‌های عاملی، ساختار کریستالی، میزان گاف انرژی و مورفولوژی کربن فعال و نانوفوتوکالیست سنتز شده، آنالیزهای FTIR، BET، XRD، EDX، SEM و DRS از نمونه‌ها گرفته شده است. آنالیز تخلخل سنجی از کربن فعال تهیه شده و فوتوکاتالیست سنتز شده توسط دستگاه BELSORP miniIII, Japan انجام شد. شناسایی گروه‌های عاملی کربن فعال و نانوفوتوکالیست سنتز شده توسط آنالیز FTIR با دستگاه PerkinElmer Spectrum2 USA انجام شد و آنالیز XRD برای تعیین ساختار نانوذرات ZnO-SnO₂ توسط دستگاه Rigaku Ultima IV, Japan استفاده شد. شناسایی مورفولوژی کربن فعال و فوتوکاتالیست با استفاده از آنالیزهای SEM و FE-SEM توسط دستگاه‌های Tescan-MIRA3 و Tescan-Vega3 مجهز به آنالیز EDX صورت گرفت و تعیین گاف انرژی با استفاده از آنالیز طیف سنجی بازتابی با دستگاه Avaspec-2048-TEC انجام شد. به منظور تعیین pH نقطه بار صفر (pH که بار سطح ماده صفر است) روش ارائه شده در مقاله هاشمی و همکاران [19] استفاده گردید.

طراحی و ساخت راکتور فوتوکاتالیستی

به منظور انجام آزمایش‌های فوتوکاتالیستی یک راکتور شیشه‌ای لوله‌ای طراحی و ساخته شد که طرح³ آن در شکل (1) نشان داده شده است. در این طراحی به منظور توزیع بهتر نور و امکان تابش نور از همه زوایا یک لوله در مرکز راکتور قرار گرفت و در این لوله یک نوار لامپ نور مرئی آبی قرار گرفت. در واقع فوتوکاتالیست در فضای بین دو استوانه قرار می‌گیرد و نور از هر دو سمت داخل و بیرون به فوتوکاتالیست می‌تابد که نسبت به دیگر راکتورهای طراحی شده [20] این توزیع دو طرفه نور یک مزیت محسوب می‌شود. راکتور شامل 3 استوانه می‌باشد:

- استوانه بیرونی به قطر 12 و ارتفاع 20

- استوانه میانی به قطر 8 و ارتفاع 22

- استوانه داخلی با قطر 6 و ارتفاع 24

و که جداره داخلی استوانه بیرونی با LED نور آبی پوشانده شده است. استوانه میانی محل قرارگیری خوراک می‌باشد و داخلی ترین استوانه که از درون به خوراک نور می‌تاباند و LED آبی را در خود جای داده است تا نور از همه زوایا به فوتوکاتالیست تابیده شده و عملکرد فرآیند بهبود یابد.

در هنگام انجام آزمایشها، راکتور بر روی یک هیتر استیرر قرار گرفته تا فوتوکاتالیست در محلول خوراک همزده شود. همچنین، کل راکتور در یک جعبه که با فویل آلومینیوم و پلاستیک مشکی پوشانده شد تا از پراکندگی تابش نور جلوگیری شود.

طراحی آزمایش‌های مورد نیاز با استفاده از روش سطح پاسخ⁴

از جمله پارامترهای عملیاتی موثر بر بازدهی فرآیند فوتوکاتالیستی می‌توان به pH خوراک، مقدار فوتوکاتالیست و مدت زمان تحت تابش نور مرئی اشاره کرد که اثر آنها بر میزان کاهش COD پساب شهری شهر یاسوج با

¹- Autoclave

²-Purge

3-Scheme

4 -Response Surface Methodology

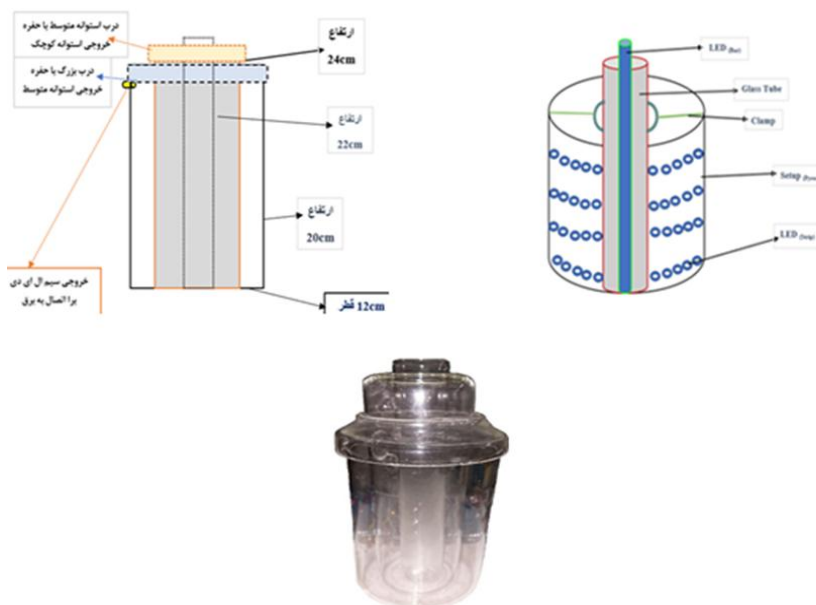
داده شد. پس از سرد شدن بطری نمونه، از دستگاه اسپکتروفوتومتر جهت تعیین میزان COD نمونه استفاده شد. خوراک استفاده شده پساب شهری شهر یاسوج می باشد که از شرکت آب و فاضلاب استان کهگیلویه و بویراحمد تهیه شد. میزان COD اولیه این پساب 189 mg/L و با pH=5.8 بود.

بازیابی فوتوکاتالیست استفاده شده

با توجه به اهمیت اقتصادی بازیابی فوتوکاتالیست سنتز شده، عملکرد فوتوکاتالیست کربن فعال ZnO/SnO₂ در چهار چرخه متوالی بررسی شد. در ابتدا در شرایط بهینه بدست آمده از بررسی اثر پارامترها فرآیند کاهش فوتوکاتالیستی COD پساب انجام شد و سپس فوتوکاتالیست از محلول باقیمانده جدا و یک بار با اتانول و سه بار با حجم زیادی از آب مقطر شستشو داده شد. فوتوکاتالیست شستشو داده شد در آن در دمای 65 درجه سانتی گراد خشک گردید و سپس این فوتوکاتالیست خشک شده در همان شرایط بهینه جهت کاهش COD در راکتور استفاده شد. این فرآیند چهار بار تکرار شد.

استفاده از فوتوکاتالیست کربن فعال / ZnO/SnO₂ در راکتور طراحی و ساخته شده بررسی شد. به منظور کاهش زمان و هزینه از روش طراحی آزمایش طرح مرکب مرکزی با Design Expert 12 استفاده شد. در جدول (1) سطوح پارامترهای مورد نظر ارائه شده است.

با توجه به تعداد پارامترها (3)، تعداد 20 آزمایش طراحی شد که در جدول (2) ارائه شده است. روند انجام این آزمایش ها بدین صورت است که مقدار 50 mL از فاضلاب درون بشر ریخته شد. ابتدا pH خوراک اندازه گیری شد و سپس با توجه به مقدار pH در آزمایش مورد نظر، با اضافه کردن محلول اسیدی یا بازی، مقدار pH تنظیم شد. مقدار مشخص فوتوکاتالیست به محلول خوراک اضافه شد و مخلوط درون راکتور ریخته شد و برای مدت زمان مشخص شده تحت تابش نور قرار داده شد. بعد از اتمام مدت زمان تحت تابش مورد نظر، مخلوط را از صافی رد کرده و برای آنالیز COD مورد استفاده قرار گرفت. درصد کاهش COD با استفاده از غلظت اولیه COD و این مقدار بدست آمده از آنالیز COD محلول فیلتر شده محاسبه شد. برای تعیین COD از کیت های استاندارد شرکت بهازما پژوهش پارس استفاده شد. مقدار 2 میلی لیتر از نمونه را به بطری نمونه¹ COD اضافه کرده و به مدت 120 دقیقه در دمای 150 درجه سانتی گراد در راکتور COD قرار



شکل 1- شماتیک راکتور فوتوکالیستی طراحی شده

جدول 1- پارامترهای طراحی آزمایش و سطوح آنها

سطوح					مقدار بیشینه	مقدار کمینه	واحد	فاکتور
+α	+1	مرکز	-1	-α				
9.70	8.00	5.50	3.00	1.30	8.00	3.00	-	pH
1.42	1.25	1.00	0.75	0.58	1.25	0.75	g/L	مقدار فوتوکاتالیست

¹ -Vial

55.23	45.00	30.00	15.00	4.77	45.00	15.00	دقیقه	مدت زمان تابش
-------	-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	---------------

جدول 2- آزمایش‌های طراحی شده کاهش COD و پاسخ

بدست آمده

شماره آزمایش	A:pH	B: زمان دقیقه	C: مقدار فوتوکاتالیست (g/L)	درصد کاهش COD(%)
1	5.50	30.00	1.00	75.0
2	5.50	4.77	1.00	56.0
3	3.00	45.00	1.25	98.0
4	8.00	45.00	0.75	59.0
5	5.50	30.00	1.00	78.0
6	5.50	30.00	1.00	79.0
7	5.50	30.00	0.58	67.0
8	1.30	30.00	1.00	73.0
9	5.50	30.00	1.00	80.5
10	5.50	55.23	1.00	84.0
11	3.00	45.00	0.75	84.0
12	8.00	45.00	1.25	67.0
13	5.50	30.00	1.00	78.0
14	3.00	15.00	0.75	57.0
15	3.00	15.00	1.25	79.0
16	5.50	30.00	1.42	87.0
17	5.50	30.00	1.00	80.0
18	8.00	15.00	0.75	51.0
19	8.00	15.00	1.25	60.0
20	9.70	30.00	1.00	48.0

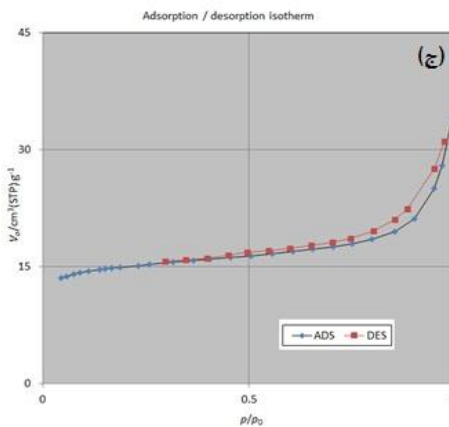
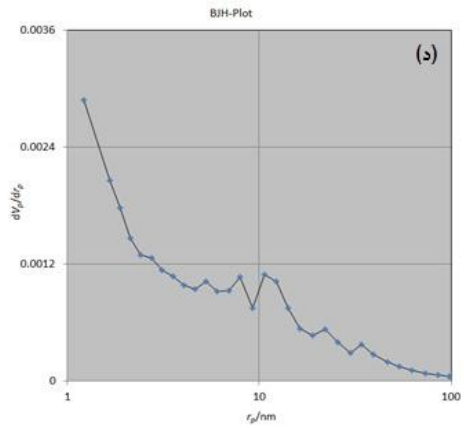
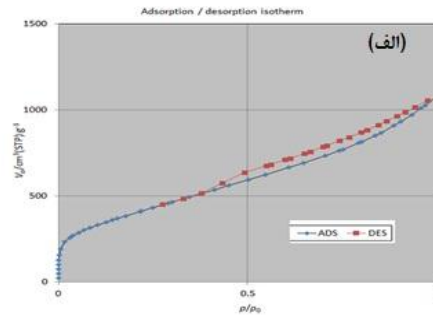
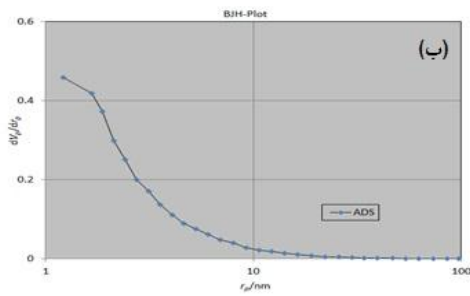
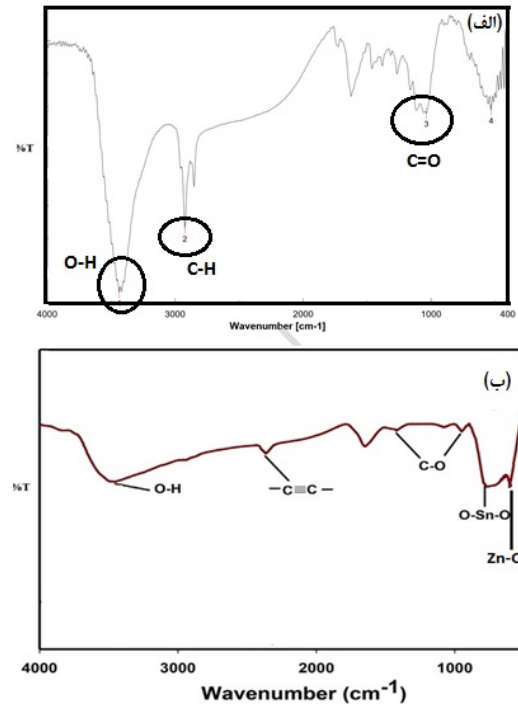
نتایج و بحث

خواص فوتوکاتالیست سنتز شده

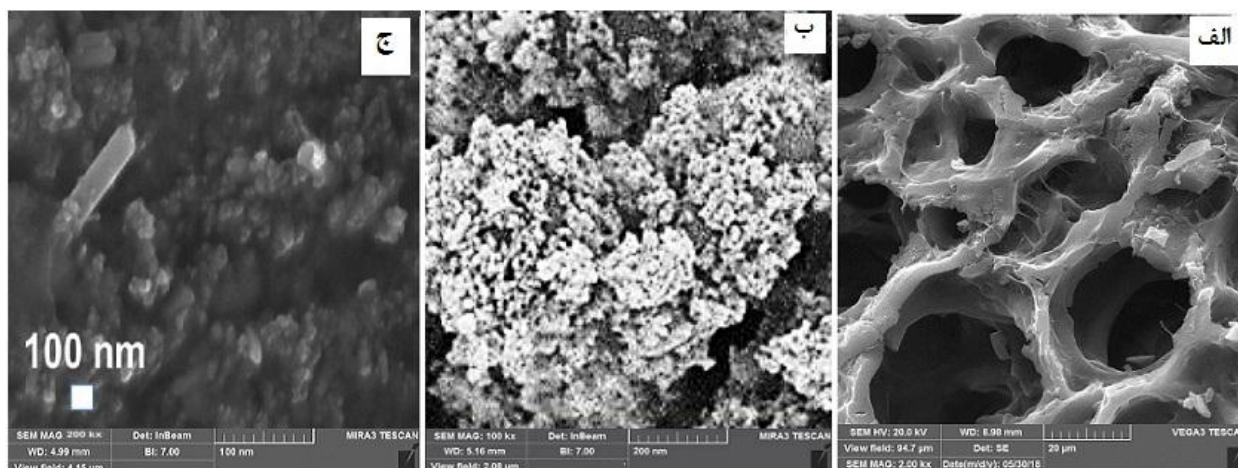
به منظور تعیین و تشخیص گروه‌های عاملی کربن فعال سنتز شده، از کربن-فعال سنتز شده آنالیز FTIR گرفته شد و طیف حاصل در شکل (2 الف) ارائه شده است. مهم ترین گروه های عاملی کربن فعال گروه‌های اسیدی شامل گروه‌های کربوکسیلیک، گروه‌های فنولیک و لاکتون‌ها و گروه‌های بازی است. با توجه به شکل (2 الف) پیک در ۳۴۲۴ حضور گروه هیدروکسی مربوط به ترکیبات فنولی و هیدروکسی مربوط به کربوکسیلیک اسید را نشان می دهد. پیک در ناحیه ۲۹۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیکی در ترکیبات لاکتونی است. پیک در ناحیه ۱۰۸۹ مربوط به ارتعاشات کششی C-O است که در هر سه گروه فنولیک، لاکتون و کربوکسیلیک حضور دارد [18-19]. طیف FTIR حاصل برای فوتوکاتالیست کربن-فعال ZnO/SnO₂ در شکل (2 ب) ارائه شده است. پیک ظاهر شده در طول موج 750 بیانگر باند O-Sn-O می باشد که بیانگر ایجاد ساختار دی اکسید قلع بر روی سطح کربن-فعال است. همچنین پیک ایجاد شده در طول موج 450 بیانگر تشکیل باند Zn-O است که وجود نانوذرات ZnO بر روی ساختار فوتوکاتالیست را تایید می کند [21-22].

نتایج حاصل از آنالیز تخلخل سنجی با روش BET یعنی ایزوترم‌های جذب/دفع و نمودار توزیع حفرات حاصل از روش BJH در شکل (3) ارائه شده است. ایزوترم‌های حاصل برای کربن فعال (شکل 3 الف)) بیانگر ساختار متخلخل و مساحت سطح ویژه بالا آن می باشد. مساحت سطح ویژه کربن فعال حاصل 1150 مترمربع برگرم، حجم کل حفره‌ها 1/541 سانتی-مترمکعب برگرم و قطر متوسط حفرات 3/54 نانومتر بدست آمده است. نمودار توزیع اندازه حفرات حاصل از روش BJH (شکل 3 ب)) برای کربن-فعال، بیانگر ساختار مزوحفره کربن فعال (اندازه حفرات در محدوده 2-50 نانومتر) سنتز شده است. مقایسه ایزوترم‌های جذب/دفع فوتوکاتالیست (شکل 3 ب)) با کربن-فعال پایه بیانگر کاهش شدید مساحت سطح ویژه می باشد. مقدار مساحت سطح ویژه 56 مترمربع بر گرم با حجم کل حفرات 0/051 مترمکعب بر گرم و قطر متوسط حفرات 3/66 نانومتر برای فوتوکاتالیست بدست آمده است. این کاهش به دلیل تجمع نانوذرات Zn/SnO₂ در حفرات سطح کربن فعال است که توانسته است به خوبی این نانوذرات را در حفرات خود نشاناند. نمودار BJH حاصل برای فوتوکاتالیست (شکل 3 د) بیانگر ساختار ماکرو-مزوحفره این ترکیب است. برای تعیین مورفولوژی ساختار کربن فعال سنتز شده، از آنالیزهای SEM و FE-SEM استفاده شد. تصاویر ارائه شده در شکل (4 الف و ب) بیانگر ساختار متخلخل کربن فعال سنتز شده است. شکل (5 الف) مورفولوژی نانوذرات ZnO/SnO₂ سنتز شده را نشان می دهد که بیانگر سنتز موفقیت آمیز آنها در ابعاد نانومتری است. شکل (5 ب) مورفولوژی سطح فوتوکاتالیست را نشان می دهد. مقایسه این تصویر با تصویر سطح کربن فعال قبل از اصلاح (شکل 4 الف، ب) بیانگر آشفته شدن سطح این کربن فعال به نانو ساختارهای ZnO/SnO₂ است. مقایسه شکل‌های 4 ب (کربن فعال) و ج (کربن فعال اصلاح شده) بیانگر کاهش محسوس تخلخل سطح کربن فعال بعد از اصلاح است که با نتایج آنالیز BET نیز همخوانی دارد. تصاویر ارائه شده بیانگر ابعاد نانوی ذرات سنتز شده و نشست شده بر روی سطح کربن فعال میباشد. همچنین حضور ترکیبات Zn و Sn در ساختار نانوفوتوکاتالیست با آنالیز EDX (شکل 5 ج) اثبات شده است.

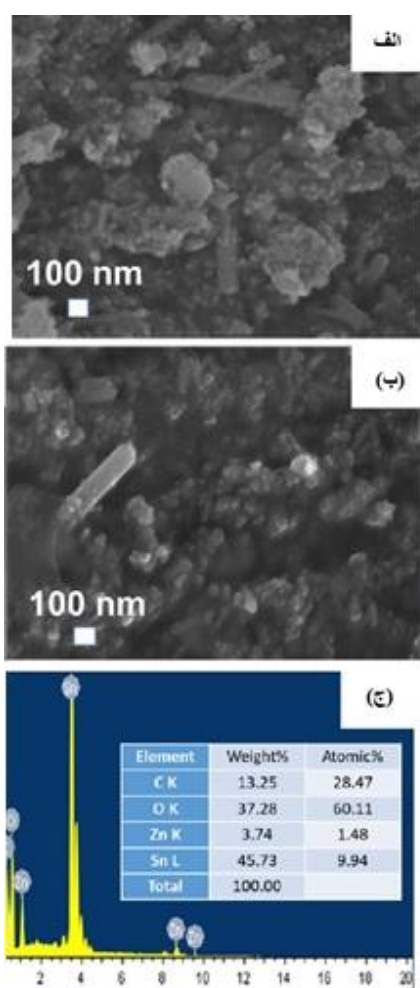
شکل 2- طیف FTIR الف: کربن فعال سنتز شده، ب: فوتوکاتالیست کربن فعال ZnO/SnO₂



شکل 3- ایزوترم‌های جذب /دفع نیتروژن الف: کربن فعال؛ ج: فوتوکاتالیست کربن فعال ZnO/SnO₂؛ نمودار توزیع اندازه حفرات با روش BJH ب: کربن فعال؛ د: فوتوکاتالیست کربن فعال ZnO/SnO₂



شکل 4- الف وب: تصاویر SEM و FE-SEM سطح کربن فعال سنتز شده (قبل از اصلاح)؛ ج: تصویر FE-SEM کربن فعال اصلاح



شکل 5- الف: تصویر نانوذرات ZnO/SnO₂؛ ب: تصویر فوتوکاتالیست کربن فعال ZnO/SnO₂ و (ج): آنالیز EDX فوتوکاتالیست

نتایج آنالیز XRD برای نانو ذرات ZnO، SnO₂ (از مراجع) [23-25] و برای نانوذرات ترکیبی ZnO/SnO₂ سنتز شده و نانوفوتوکاتالیست کربن-فعال ZnO/SnO₂ سنتز شده در شکل (الف) ارائه شده است. برای اکسید روی خالص پیک های برجسته متفاوتی در 2θ برابر با 34/50، 31/73، 69/2، 68، 66/30، 62/79، 56/52، 47/47، 36/10 می شود که به ترتیب مربوط به صفحات (100)، (002)، (101)، (102)، (110)، (103)، (200)، (112)، و (201) فاز ورتزیت شش ضلعی ZnO (مطابق با استاندارد JCPDS شماره 36-1451) می باشند [23-24]. در طیف XRD نانوذره SnO₂ خالص پیک های برجسته متفاوتی در 2θ برابر با 64/90، 61/72، 57/81، 54/56، 37/72، 34/51، 26/48، 65/95، 71/21، و 78/82 مشاهده می شود که مربوط به صفحات (110)، (101)، (111)، (211)، (220)، (002)، (310)، (112)، (301)، (202) و (321) -چهارچوب چهارضلعی ساختار روتایل SnO₂ می باشد [25]. الگوی پراش XRD مربوط به ZnO/SnO₂ ترکیبی از پیک های ZnO و SnO₂ را نشان می دهد، که به وضوح نشان دهنده تشکیل موفقیت آمیز نانوکامپوزیت بین دو ترکیب بدون فاز مرتبط با هر نوع ناخالصی است. الگوی پراش پرتو XRD نانوفوتوکاتالیست کربن-فعال ZnO/SnO₂ تقریباً شبیه الگوی پراش نانوذرات ZnO/SnO₂ است که تقریباً هیچ تغییری در آن ایجاد نشده است.

¹ - Rutile

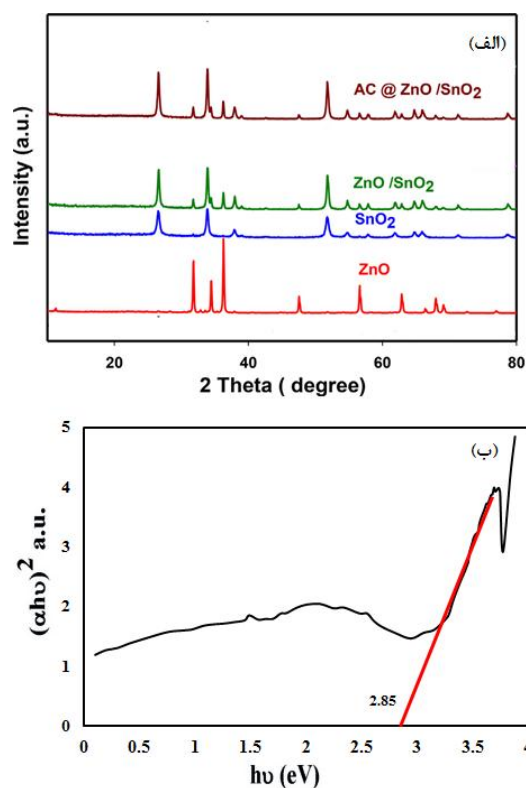
مورد بررسی عبارتند از: خطی، برهمکنش دو عاملی، درجه دوم و درجه سوم. در جدول (3) پارامترهای مربوط به ارزیابی مدل‌ها آورده شده است. با توجه به مقادیر جدول (3)، به علت نزدیک بودن مقدار R^2 اصلاح شده و R^2 پیش‌بینی شده به 1 در مدل مرتبه دو (مدل پیشنهادی) نسبت به سایر مدل‌ها، و همچنین مقدار p متوالی که از 0/05 کمتر است، اما بیشتر بودن مقدار p برای پارامتر عدم برازش (انطباق)¹ در یک سطح اطمینان مشخص، نشان دهنده‌ی مطلوب بودن مدل ارائه شده است [27-28]. در این جا در سطح اطمینان 95 درصد مقدار p کمتر از 0/05 بیانگر معنی‌دار بودن هر مؤلفه است. انحراف معیار² از دو واژه تشکیل یافته است. جزء اول یعنی انحراف به میزان دوری هر عضو یک مجموعه داده از مقدار میانگین گفته می‌شود. واژه معیار نیز به معنی استاندارد بودن این مقدار است. هر چه انحراف معیار مجموعه‌ای از داده‌ها عدد پایین‌تری باشد، نشانه آن است که داده‌ها به میانگین نزدیک هستند و پراکندگی اندکی دارند. در صورتی که انحراف معیار عدد بزرگی باشد، نشان می‌دهد که پراکندگی داده‌ها زیاد است. پس انحراف معیار، عددی برای نشان دادن میزان پراکندگی اعضای یک مجموعه از داده‌ها است. ضریب تغییرات³ (CV) معیاری است که از تقسیم انحراف معیار بر میانگین به دست می‌آید و در واقع ضریب تغییرات، میزان پراکندگی به ازای یک واحد از میانگین را بیان می‌کند. این معیار برای اندازه‌گیری توزیع داده‌های آماری به کار می‌رود. با توجه به کم بودن مقدار ضریب تغییرات و انحراف معیار می‌توان حدس زد که داده‌ها پراکندگی نسبتاً کمی با یکدیگر دارند. همچنین مقادیر R^2 اصلاح شده و R^2 پیش‌بینی شده، به یک نزدیک هستند و R^2 اصلاح شده و R^2 پیش‌بینی شده، کمتر از 0/2 اختلاف دارند. بنابراین این مدل مقادیر قابل قبولی را ارائه کرده‌اند. مقدار Adeq Precision بیانگر اختلاف مقدار پاسخ پیش‌بینی شده مدل با مقدار متوسط خطای پیش‌بینی می‌باشد. چنانچه این نسبت بزرگتر از 4 باشد تمایز مناسب مدل را نشان می‌دهد. بنابراین این نسبت مطلوب بودن مدل درجه دوم را برای پیش‌بینی فرایند فوتوکاتالیستی کاهش COD با استفاده از فوتوکاتالیست کربن‌فعال ZnO/SnO₂ اثبات می‌کند [29].

جدول ANOVA (آنالیز واریانس) برای فرایند کاهش COD فوتوکاتالیست سنتز شده در جداول (4) ارائه شده است. مقدار F مدل برای فرایند 67/65 نشان می‌دهد که مدل معنی‌دار است. فقط احتمال 0/01% وجود دارد که F با این مقدار بزرگ به دلیل خطای تصادفی رخ داده باشد. مقادیر P کمتر از 0/05 (< 0.0001) نشان می‌دهد که عبارات مدل برای فرایند بکار رفته معنی‌دار هستند. عبارات با P بزرگتر از 0/05 تأثیری در مدل ندارند. مقدار P برای پارامتر عدم برازش برابر با 0/2613 است که حاکی از این است که عدم تناسب نسبت به خطای خالص قابل توجه نیست. با توجه به مقادیر P-value برای پارامترهای مورد بررسی، هر سه پارامتر بررسی شده pH، مقدار فوتوکاتالیست و مدت زمان تابش بر پاسخ نهایی تأثیرگذار هستند. برهمکنش پارامترهای pH و مدت زمان تابش نیز بر میزان پاسخ تأثیرگذار می‌باشد. اثر پارامترهای pH و مدت زمان دارای اثری سهموی و پارامتر مقدار فوتوکاتالیست دارای اثری خطی بر میزان کاهش

طیف حاصل از آنالیز DRS به منظور تعیین گاف انرژی فوتوکاتالیست در شکل (6) ارائه شده است و گاف انرژی اندازه‌گیری شده برای نانوفوتوکاتالیست سنتز شده 2/85 eV است. گاف انرژی پایین‌تر از 3/16 eV نشان دهنده توانایی عملکرد فوتوکاتالیست در محدوده نور مرئی می‌باشد [26].

بررسی اثر پارامترهای فرآیندی بر بازدهی فرآیند فوتوکاتالیستی جهت کاهش COD پساب

از روش طراحی آزمایش مرکب مرکزی جهت بررسی ارتباط بین هر یک از پارامترهای منتخب به صورت جداگانه و همچنین برهم‌کنش‌های بین سه پارامتر pH، مقدار فوتوکاتالیست و مدت زمان تحت تابش نور در سطح‌های مختلف در برابر درصد کاهش COD استفاده شده است.



شکل 6- الف: الگوی پراش XRD نانوذرات و فوتوکاتالیست؛ ب: طیف DRS حاصل برای فوتوکاتالیست

نتایج حاصل از این طراحی (20 آزمایش) در جدول (2) ارائه شده است. پاسخ اصلی مقدار درصد کاهش COD است. پس از انجام آزمایش‌های طراحی شده، پاسخ حاصل با روش‌های آماری جهت بررسی نتایج حاصل از طراحی، مورد استفاده قرار گرفت. برای بیان ارتباط بین پارامترها و پاسخ، مدل‌های مختلفی توسط نرم‌افزار طراحی آزمایش مورد بررسی قرار گرفتند و مدلی که بر پارامترها انطباق بیشتری داشته باشد، پیشنهاد شد. مدل‌های

¹- Coefficient of Variation

¹-Lack of fit

²- Standard Deviation

COD می باشد. مدل نهایی رگرسیون از نظر پارامترهای واقعی شده، توسط معادله‌ی (1) نشان داده شده است

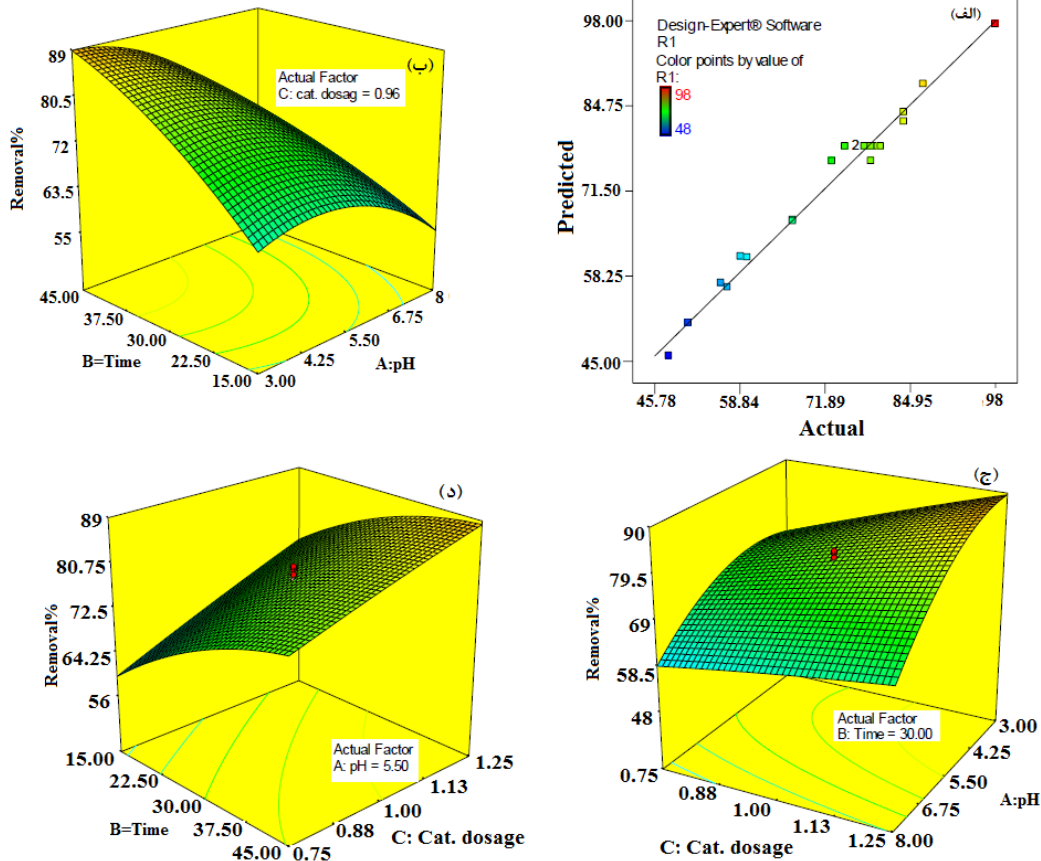
جدول 3- ارزیابی صحت مدل‌ها

مدل	انحراف معیار	p متوالی	P برای عدم انطباق ^{۲۶}	R ²	R ² _{adj}	R ² _{pred}	PRES S	Adeq Precision	ضریب تغییرات
خطی	7.30	0.256	0.0191	0.7467	0.6993	0.5917	1374	-	-
برهمکنش دو عاملی	7.22	0.376	0.009	0.7988	0.7060	0.5573	1490	-	-
درجه دوم	2.33	<0.0001	0.2613	0.9838	0.9693	0.9095	304.5	31.377	3.24
درجه سوم	8.99	0.1655	0.5143	0.7800	0.7890	0.8680	444.4	-	بی معنی

جدول 4- آنالیز واریانس طراحی آزمایش فرایند کاهش COD با فوتوکاتالیست سنتز شده

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F	P
مدل	3311.84	9	367.98	67.65	<0.0001
A-pH	1108.60	1	1108.60	203.81	<0.0001
B-Time	855.50	1	855.50	157.28	<0.0001
C-dose of catalyst	549.60	1	549.60	101.04	<0.0001
AB	120.12	1	120.12	22.08	0.0008
AC	45.12	1	45.12	8.30	0.0164
BC	10.12	1	10.12	1.86	0.2024
A ²	549.00	1	549.00	100.93	<0.0001
B ²	114.07	1	114.07	20.97	0.0010
C ²	1.65	1	1.65	0.30	0.5938
عدم انطباق	35.19	5	7.04	1.83	0.2613

²-Lack of fit



شکل 7- (الف): مقادیر واقعی پاسخ در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل درجه دوم؛ نمودارهای 3D اثر پارامترهای مختلف بر میزان کاهش COD (ب): اثر همزمان pH و زمان تابش، ج: اثر همزمان pH و مقدار فوتوکاتالیست، د: اثر همزمان زمان تابش و مقدار فوتوکاتالیست

مدت زمان تابش بر همکنشی وجود ندارد، ولی به تدریج با افزایش مقدار هر دو پارامتر برهمکنش آنها و تأثیر آنها بر میزان پاسخ هر کدام بیشتر میشود. همان طور که داده‌های جدول ANOVA نیز نشان داده بود پارامتر برهمکنش AB دارای تأثیر با معنی بر روی پاسخ نهایی بود. شکل (8) ب نیز بیانگر افزایش اهمیت برهمکنش بین پارامترهای pH و مقدار فوتوکاتالیست با افزایش مقادیر این دو پارامتر است. مطابق با شکل (8) ج برای پارامترهای مدت زمان تابش و مقدار فوتوکاتالیست برهمکنش معنی ندارد.

یکی از اهداف این پژوهش تعیین شرایط بهینه‌ی کاهش COD پساب با فرآیند فوتوکاتالیستی با فوتوکاتالیست کربن‌فعال ZnO/SnO_2 می‌باشد. جهت بهینه‌سازی فرآیند فوتوکاتالیستی، پارامترها در بازه‌ای که در آزمایش مورد ارزیابی قرار گرفتند، در نظر گرفته شدند، و درصد کاهش COD در بیشینه قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که در $pH=3$ مقدار فوتوکاتالیست $1/25 \text{ g/L}$ و مدت زمان تابش 45 دقیقه حداکثر میزان کاهش COD برابر با $97/41\%$ حاصل میشود. به‌منظور اطمینان از نتیجه بدست آمده، آزمایش کاهش COD در شرایط بهینه انجام شد و نتیجه $96/5\%$ حاصل شد که به مقدار پیش‌بینی شده بسیار نزدیک است.

در شکل (7) ب و د افزایش میزان کاهش COD با افزایش زمان تابش نور مشاهده می‌شود. با افزایش زمان تابش نور میزان برهمکنش و تماس مولکولهای /یونهای آلاینده موجود در پساب با سطح کاتالیست افزایش می‌یابد. هم‌چنین با افزایش زمان تابش نور تماس فوتوکاتالیست با نور زیاد شده و این امر انتقال الکترون و تولید الکترون را سریعتر میکند که این امر باعث افزایش میزان الکترون در محلول می‌شود. با افزایش میزان الکترون در محلول میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل زیاد شده و این رادیکالها با حمله به مولکولها/یونهای آلاینده جذب شده بر روی سطح فوتوکاتالیست آنها را تخریب می‌کنند. نتایج مشابهی برای حذف مخلوط رنگ‌های متیلن‌بلو و رز بنگال با فوتوکاتالیست $CeO_2/CuO/Ag_2CrO_4$ تحت نور مرئی گزارش شده است [31].

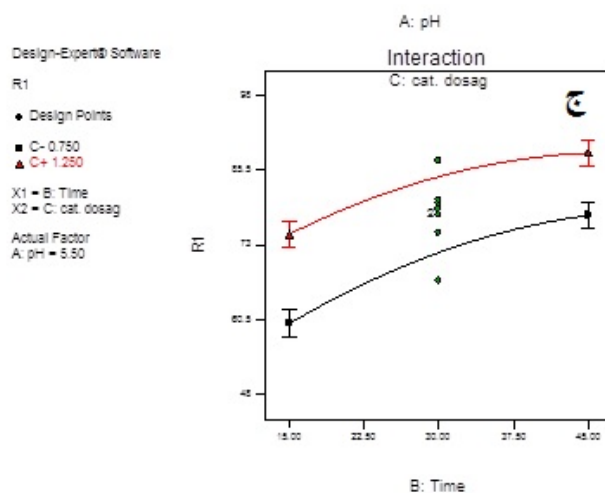
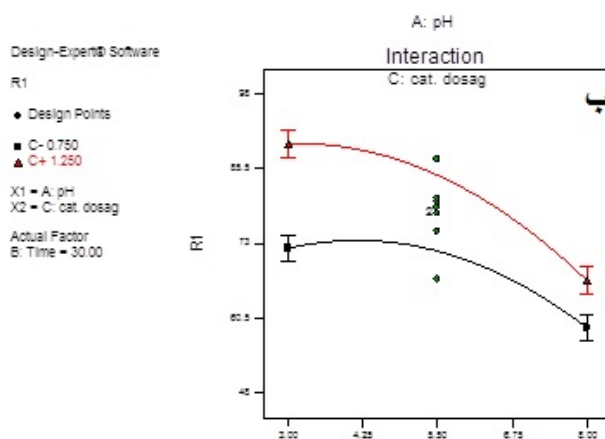
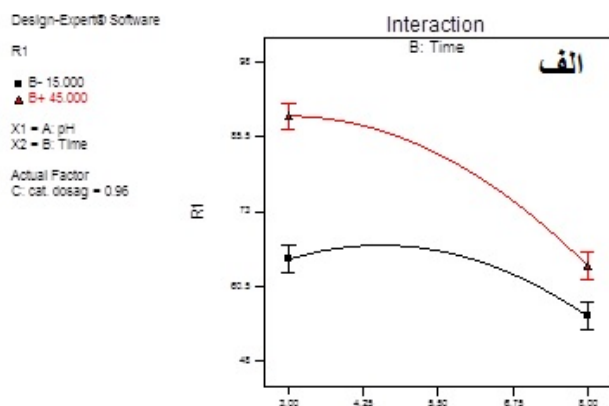
مطابق شکل (7) ج و د با افزایش میزان فوتوکاتالیست بازدهی فرآیند کاهش COD افزایش یافته است. می‌توان گفت که با افزایش مقدار فوتوکاتالیست میزان مکانهای فعال جذب و واکنش در سطح فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد که منجر به افزایش احتمال جذب و واکنش مولکولها/یونهای آلاینده روی سطح فوتوکاتالیست می‌شود [31].

نمودارهای برهمکنش بین پارامترها در شکل (8) نشان داده شده است. شکل (8) الف بیانگر این مطلب است که در مقادیر پایین دو پارامتر pH و

بررسی احیاء و بازیابی فوتوکاتالیست

نتایج حاصل از چرخه‌های متوالی و احیاء فوتوکاتالیست در شکل (9) الف نشان داده شده است. داده‌ها بیانگر کاهش حدود 10٪ فعالیت کاتالیست بعد از چهار چرخه متوالی می‌باشد. این کاهش جزئی در عملکرد فوتوکاتالیست می‌تواند به دلیل کاهش مقدار فوتوکاتالیست در حین فرآیند احیاء و شستشو

باشد. هم‌چنین احتمال دفع و شستشو ناقص سطح فوتوکاتالیست وجود دارد. ممکن است برخی ترکیبات نشسته بر روی سطح که در واکنش هم شرکت نکرده‌اند، در حفره‌های سطح فوتوکاتالیست نفوذ کرده باشند و فرآیند دفع قادر به خارج کردن آنها از حفرات نباشد.



شکل 8- برهمکنش بین پارامترها

بررسی سینتیک فرآیند فوتوکاتالیستی

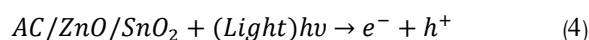
سطحی در مقایسه با ثابت سرعت واکنش تخریب فوتوکاتالیستی بسیار کمتر است و این موضوع نشان می‌دهد که واکنش تخریب فوتوکاتالیستی مکانیسم اصلی حذف آلاینده بوده است [32].

جدول 5- مقدار پارامترهای k و r_0 برای آزمایشهای سینتیکی با غلظت اولیه‌های متفاوت

$r_0 = kC_0$	k (min^{-1})	غلظت اولیه (mg/L)
2.94	0.0402	70
4.86	0.0405	120
8.1081	0.043	189

مکانیسم تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها

وقتی فوتوکاتالیست تحت تابش نور قرار می‌گیرد، الکترونهای برانگیخته شده در اثر تابش نور از نوار ظرفیت¹ به نوار رسانش² منتقل می‌شوند؛ در نتیجه حفره‌ها ($+h$) و الکترون‌ها (e^{-1}) به ترتیب در نوار ظرفیت و نوار رسانش ایجاد می‌شوند. فوتوالکترونهای تولید شده و موجود در نوار رسانش با مولکولهای اکسیژن (O_2) موجود در آب واکنش داده و رادیکال $O_2^{\cdot-}$ تولید می‌کند. حفره‌های ($+h$) نوار ظرفیت نیز با مولکولهای آب (H_2O) واکنش داده و رادیکال OH^{\cdot} تولید می‌کند (شکل 10) (رابطه‌های 4، 5، 6):



رادیکال‌های تولید شده با مولکول‌های آلاینده موجود بر سطح فوتوکاتالیست واکنش داده و آنها را به مواد بی‌خطر مانند دی‌اکسیدکربن و آب تبدیل می‌کنند و با تخریب مواد آلاینده موجود در پساب، COD آن کاهش می‌یابد.

به منظور مقایسه عملکرد فوتوکاتالیست سنتز شده، توانایی آن در حذف آلاینده‌ها با فوتوکاتالیست‌های پیشنهاد شده در دیگر پژوهش‌ها مقایسه شد. داده‌های ارائه شده در جدول (6) بیانگر توانایی قابل قبول فوتوکاتالیست سنتز شده بر پایه کربن فعال سنتز شده از مواد طبیعی است.

سینتیک واکنش در مورد سرعت واکنش و مکانیسم واکنشهایی که به وسیله آنها واکنش‌گرها به محصولات تبدیل می‌شوند اطلاعاتی به ما می‌دهند. سرعت واکنش را می‌توان به سادگی به صورت قانون سرعت بیان کرد. یک روش رایج بیان سرعت استفاده از قانون توان است که در رابطه (2) ارائه شده است.

$$r = \frac{d[C]}{dt} = k[C]^n \quad (2)$$

ثابت k بیانگر ثابت سرعت واکنش، n درجه واکنش و C غلظت جزء مورد نظر است. به طور کلی مدل‌های درجه یک و دو رایجتر هستند. به منظور تعیین درجه واکنش آزمایشهای سینتیکی در شرایط بهینه تعیین شده در مراحل قبل برای مدت زمانهای تابش نور از 5 دقیقه تا 60 دقیقه انجام شد و نمودار $\ln(C_0/C_t)$ بر حسب زمان رسم شد که نتیجه در شکل (9) ب ارائه شده است. C_0 (mg/L) غلظت اولیه آلاینده مورد نظر (COD) و C_t (mg/L) و t (min) به ترتیب غلظت COD محلول فیلتر شده بعد از تماس با فوتوکاتالیست تحت تابش نور و مدت زمان تحت تابش نور قرار گرفتن فوتوکاتالیست می‌باشد. نمودار ارائه شده در شکل (9) خطی با ضریب رگرسیون 0/9987 میباشد و نشان می‌دهد که درجه واکنش تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها یک می‌باشد و شیب نمودار (0/043) بیانگر k ثابت سرعت (min^{-1}) می‌باشد.

به منظور تعیین اهمیت فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی نسبت به فرآیند جذب سطحی آزمایشهای سینتیکی در سه غلظت اولیه متفاوت (189 mg/L ، 120 ، 70) انجام شد و پارامترهای k (ثابت سرعت) و r_0 (سرعت اولیه کاهش فوتوکاتالیزوری با واحد $\text{mg}/(\text{min} \cdot \text{L})$) که برابر با حاصلضرب k در غلظت اولیه آلاینده است ($r_0 = kC_0$) برای هر غلظت اولیه بدست آمد که داده‌ها در جدول (5) ارائه شده است. داده‌های حاصل با مدل سینتیکی لانگمویر-هینشلوود (رابطه (3)) تطبیق داده شدند (شکل (9) ج).

$$r_0 = \frac{k_r K_L C_0}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

که در این رابطه K_L (L/mg) ثابت جذب سطحی است و میزان اهمیت و نقش مکانیسم جذب سطحی در فرآیند حذف آلاینده را نشان می‌دهد. پارامتر (k_r ($\text{mg}/(\text{min} \cdot \text{L})$)) ثابت سرعت واکنش تخریب فوتوکاتالیستی می‌باشد و مقدار آن بیانگر میزان اهمیت و نقش فرآیند فوتوکاتالیزوری در حذف آلاینده است. با توجه به شیب و عرض از مبدا فرم خطی مدل سینتیکی لانگمویر-هینشلوود، پارامترهای k_r برابر با $\text{mg}/(\text{min} \cdot \text{L})$ و 125 و ثابت جذب K_L برابر با $0/00335 \text{ L}/\text{mg}$ بدست آمده است. مقایسه ثابتهای محاسبه شده نشان میدهد که مقدار پارامتر ثابت جذب

² -Conduction band

¹ -Valence band

جدول 6- مقایسه توانایی فوتوکاتالیست سنتز شده با دیگر

فوتوکاتالیست‌ها

مرجع	درصد کاهش آلاینده	آلاینده	فوتوکاتالیست
[33]	94/2	داروی سفالکسین	Zn-MOS
[30]	86/54	COD	α -Fe ₂ O ₃ @TiO ₂ @SO ₃
[20]	89/80	رنگ	CeO ₂ /p-type CuS
کار حاضر	97/41	COD	AC/ZnO/SnO ₂

نتیجه گیری

در این پژوهش فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از فوتوکاتالیست بر پایه کربن فعال اصلاح شده جهت تصفیه پساب شهری شهر یاسوج بکار برده شد. کربن فعال با استفاده از روش فعالسازی شیمیایی از پوست گردو سنتز شد و سپس توسط کامپوزیتی از نانوذرات ZnO و SnO₂ اصلاح گردید و به عنوان کاتالیست در فرآیند فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی در راکتور طراحی شده جهت تصفیه پساب استفاده شد. از آنالیزهای شناسایی FTIR، BET، XRD، EDX، SEM و DRS جهت تشخیص ساختار فوتوکاتالیست سنتز شده استفاده شد. نتایج آنالیز DRS نشان داد که گاف انرژی فوتوکاتالیست سنتز شده 2/85 eV است که قابلیت کاربرد و فعالیت آن در حوزه نور مرئی را نشان می‌دهد. اثر پارامترهای pH، مقدار فوتوکاتالیست، و زمان تحت تابش نور بر میزان کاهش COD پساب شهری توسط فوتوکاتالیست سنتز شده، با استفاده از روش طراحی آزمایش طرح مرکب مرکزی، بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که در pH=3، مقدار فوتوکاتالیست 1/25 g/L و مدت زمان تابش نور 45 دقیقه، حداکثر میزان کاهش COD حاصل می‌شود که برابر با 97/41٪ است. بررسی سینتیک فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی نشان‌دهنده انجام واکنش مرتبه اول فوتوکاتالیستی است.

تشکر و قدردانی

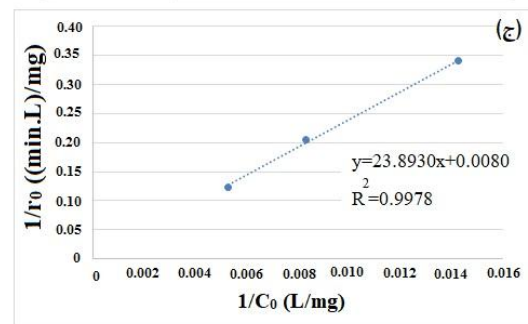
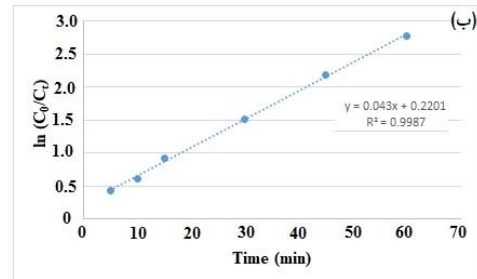
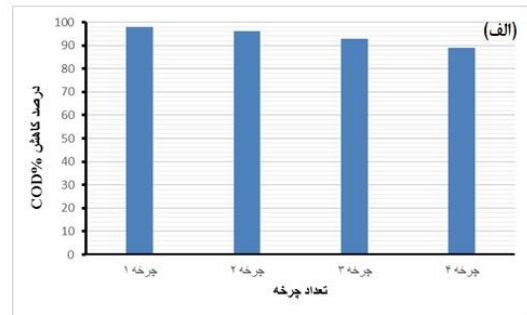
این پژوهش بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد امیرعلی جهانبخشی نژاد و در راستای برنامه جامع علمی مصوب نویسنده مسئول مقاله است. نویسندگان مقاله از حمایت مالی و معنوی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه یاسوج برای انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌کنند.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

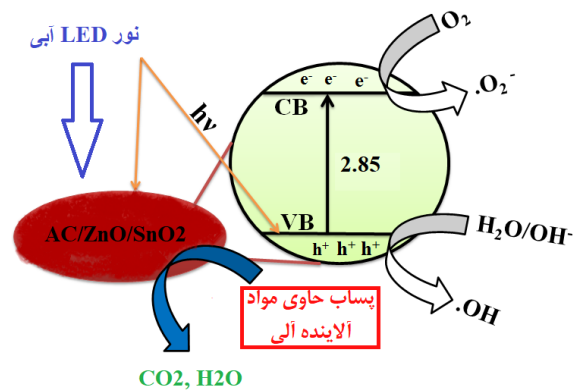
همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

مشارکت نویسندگان

انجام آزمایش‌ها: امیرعلی جهانبخشی نژاد.



شکل 9- الف: چرخه‌های متوالی استفاده از فوتوکاتالیست سنتز شده؛ ب: نمودار $\ln(C_0/C_t)$ بر حسب زمان؛ ج: تطبیق داده‌های تجربی با مدل لانگمویر هینشلوود



شکل 10- شماتیک فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

تحلیل داده‌ها و نتایج و نگارش نهایی: حکیمه شریفی فرد.
نظارت: راضیه حیاتی، محمد بنیادی.

References

- [1] Isha Arora, Harshita Chawla, Amrish Chandra, Suresh Sagadevan, Seema Garg; Advances in the strategies for enhancing the photocatalytic activity of TiO₂: Conversion from UV-light active to visible-light active photocatalyst, *Inorganic Chemistry Communications*, 143, 109700 (2022).
- [2] Marwah A. Al-Nuaim, Asawer A. Alwasiti, Zainab Y. Shnain, The photocatalytic process in the treatment of polluted water, *Chemical Papers* (2023) 77:677–701.
- [3] T. Biyang, C. Hang, D. Jiahui, X. Shan, M. Xiaoyun, X. Yinqi, X. Zongfan, T. Haisheng; Preparation of N-I co-doped TiO₂ supported on activated carbon photocatalyst for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) ions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 622 (2021) 126660.
- [4] M. Alsaiani, Biomass-derived active carbon (AC) modified TiO₂ photocatalyst for efficient photocatalytic reduction of chromium (VI) under visible light, *Arabian Journal of Chemistry* (2021) 14, 103258.
- [5] K.S. Bhavsar, P.K. Labhane, R.B. Dhake, G.H. Sonawane; Solvothermal Synthesis of Activated Carbon Loaded CdS Nanoflowers: Boosted photodegradation of dye by adsorption and photocatalysis synergy, *Chemical Physics Letters* 744 (2020) 137202.
- [6] M. Murugesan, M. Loganathan, P. Senthil Kumar, D.V. N. Vo, Cobalt and nickel oxides supported activated carbon as an effective photocatalysts for the degradation Methylene Blue dye from aquatic environment, *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 21 (2021) 100406.
- [7] L. O. Pereira, I. M. Sales, L. P. Zampiere, S. S. Vieira, I. R. Guimaraes, F. Magalhaes, Preparation of magnetic photocatalysts from TiO₂, activated carbon and iron nitrate for environmental remediation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 382 (2019) 111907.
- [8] P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, C. Randorn, Photocatalytic activities of silver compound modified activated carbon@ ZnO: Novel ternary composite visible light-driven photocatalysts, *Materials Science in Semiconductor Processing* 84 (2018) 50–57.
- [9] K. Pirkanniemi, M. Sillanpää, Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review *Chemosphere*, 48, 2002, 1047.
- [10] Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, J. Cho, H. Morko, A comprehensive review of ZnO materials and

devices, Journal of Applied Physics., 98, 2005, 41301.

[11]. Xin, Z.; He, Q.; Wang, S.; Han, X.; Fu, Z.; Xu, X.; Zhao, X. Recent Progress in ZnO-Based Nanostructures for Photocatalytic Antimicrobial in Water Treatment: A Review. Appl. Sci. 2022, 12, 7910.

[12] S. Anandan, A. Vinu, T. Mori, N. Gokulakrishnan, P. Srinivasu, V. Murugesan, Photocatalytic Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol Using Lanthanum Doped ZnO in Aqueous Suspension, Journal of Catalysis Communications, 8, 2007, 1377.

[13] A. Mahmood, M. T. Noman, M. Pechociakova, N. Amor, B. Tomkova, J. Militky, Energy efficient industrial and textile waste for the fabrication of cementitious composites: a review. The Journal of The Textile Institute, 1, 2023, 1-17.

[14] Drake C., (2003), PhD.thesis “Understanding the low temperature electrical properties of nanocrystalline SnO₂ for gas sensor application”, Material Depart. University of Florida.

[15] do Nascimento, J.L.A.; Chantelle, L.; dos Santos, I.M.G.; Menezes de Oliveira, A.L.; Alves, M.C.F. The Influence of Synthesis Methods and Experimental Conditions on the Photocatalytic Properties of SnO₂: A Review. Catalysts 2022, 12, 428.

[16] Chiang, Y.J., Lin, C.C., Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous solutions using coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts, Powder Technology, 246, 2013, 137-143.

[17] Kadem, A. J., Tan, Z. M., Mohana Suntharam, N., Pung, S., Ramakrishnan, S. (2023). Synthesis of CuO, ZnO and SnO₂ Coupled TiO₂ Photocatalyst Particles for

Enhanced Photodegradation of Rhodamine B Dye. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 18 (3), 506-520.

[18] L Niazi, A Lashanizadegan, H Sharififard, Chestnut oak shells activated carbon: Preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions, J. Cleaner Production, 185, 554-561, 2018.

[19] Hashemi-Shahraki Z, Sharififard H, Lashanizadegan A. Grape stalks biomass as raw material for activated carbon production: synthesis, characterization and adsorption ability. Materials Research Express 5(5), 2018, 055603.

[20] M.M. Sabzehmeidani, H. Karimi, M. Ghaedi; Visible light induced photo-degradation of methylene blue by n-p heterojunction CeO₂/CuS composite based on ribbon-like CeO₂ nanofibers via electrospinning, Polyhedron 170 (2019) 160–171.

[21] Scipioni R, Gazzoli D, Teocoli F, Palumbo O, Paolone A, Ibris N, Brutti S, Navarra MA. Preparation and characterization of nanocomposite polymer membranes containing functionalized SnO₂ additives. Membranes 2014; 4: 123–42.

[22] Fageria P, Gangopadhyay S, Pande S. Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible-light. RSC Adv 2014;4: 24962–72.

[23] Haibo O, Feng HJ, Cuiyan Li, C.Liyun FJie. Synthesis of carbon doped ZnO with porous structure and its solar-light photocatalytic properties. Mater Lett 2013;111: 217–20.

[24] Ismail Adel A, Harraz Farid A, Faisal M, El-Toni Ahmed Mohamed, Al-Hajry A, Al-Assiri MS. A facile synthesis of mesoporous Pd-ZnO

nanocomposites as efficient chemical sensor. *Superlattices Microstruct* 2016;95: 128–39.

[25] Sahay PP, Mishra RK, Pandey SN, Jha S, Shamsuddin M. Structural, dielectric and photoluminescence properties of co-precipitated Zn-doped SnO₂ nanoparticles. *Curr Appl Phys* 2013;13: 479–86.

[26] Hamed Tahmouresinejad, Parviz Darvishi, Asghar Lashanizadegan, Hakimeh Sharififard, Treatment of Olefin plant spent caustic by combination of Fenton-like and foam fractionation methods in a bench scale, *Environmental Science and Pollution Research* (2022) 29:52438–52456.

[27] N. Jayan, L. Deepak-Bhatlu and S. Thalikassery Akbar, Central Composite Design for Adsorption of Pb(II) and Zn(II) Metals on PKM-2 Moringa oleifera Leaves, *ACS Omega* 6, 25277 (2021).

[28] Z.M. Shakor, A.A. Abdulrazak and A.A. Shuhaib, Optimization of process variables for hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over a Pt/SiO₂ catalyst using response surface methodology, *Chem. Eng. Commun.* 209, 827-843 (2022).

[29] A.D. Ogunsola, M.O. Durowoju, A.O. Alade, S.O. Jekayinfa and O. Ogunkunle, Modeling and optimization of two-step shea butter oil biodiesel synthesis using snail shells as heterogeneous base catalysts, *Energy Adv.* 1, 113 (2022).

[30] Seyyedeh Cobra Azimi, Farhad Shirini, Alireza Pendashteh; Preparation and application of α -Fe₂O₃@TiO₂@SO₃H for photocatalytic degradation and COD reduction of woodchips

industry wastewater. *Environmental Science and Pollution Research* (2021) 28:56449–56472.

[31] M.M. Sabzehmeidani, H. Karimi, M. Ghaedi, Enhanced visible light-active CeO₂/CuO/Ag₂CrO₄ ternary heterostructures based on CeO₂/CuO nanofiber heterojunctions for the simultaneous degradation of a binary mixture of dyes, *New J. Chem.*, 2020,44, 5033-5048.

[32] محمدحسین برزگر، سنتز یک نمونه نانو فوتوکاتالیست به منظور تخریب برخی آلایندها از یک محیط آبی به کمک انرژی خورشیدی: بهینه‌سازی با طراحی آزمایش، پایا نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه یاسوج، 1396.

[33] طاهره جعفری زاده، پیام حیاتی، حسن زارع نیری، زهره مهرآبادی، محمدحسین فرجام، بهینه سازی تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده دارویی سفالکسین از محلولهای آبی توسط نانو ساختارهای سنتز شده MOC-Zn با استفاده از روش سطح پاسخ، فصل نامه علمی-پژوهشی مواد نوین، بهار 1400، شماره 43، 93-108.