



Optimizing the removal of Reactive Blue21 using non-metallic carbon nitride photocatalyst by Response Surface Methodology

Shohreh Alidoust¹ | Nader Bahramifar² | Habibollah Younesi³

1. Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Science, Tarbiat Modares University, Noor, Iran. E-mail: shohreh.alidoust@modares.ac.ir
2. Corresponding Author, Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Science, Tarbiat Modares University, Noor, Iran. E-mail: n.bahramifar@modares.ac.ir
3. Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Science, Tarbiat Modares University, Noor, Iran. E-mail: hunesi@modares.ac.ir

Article Info

Article type:

Research Article

Article history:

Received 20 April 2022

Received in revised form 26

July 2022

Accepted 16 August 2022

Published online 5 May 2023

Keywords:

Advanced oxidation,

Dye effluent,

Urea-formaldehyde resin,

Carbon-nitride photocatalyst.

ABSTRACT

Due to their special molecular structure, industrial effluents, such as effluents containing colored compounds, have one or more benzene rings with a resistant structure. This type of colored compounds is toxic and difficult to decompose. These effluents should be treated before being discharged into the environment, and thus treating the wastes containing dyes is one of the major environmental challenges and need to be conducted using an appropriate approach. In this study, an advanced oxidation method using a non-metallic carbon-nitride photocatalyst was used to remove the Reactive Blue21 dye. Carbon-nitride photocatalyst was prepared from urea-formaldehyde resin precursor with urea to a formaldehyde ratio of 1.25. The structure and properties of the photocatalyst produced were evaluated and confirmed using SEM, FT-IR, XRD and DRS analyses. The efficiency of the as-prepared photocatalyst was evaluated according to its capability for degradation of Reactive Blue21. Finally, to achieve maximum dye removal via the photocatalytic process, the effective parameters such as solution pH, the dose of the photocatalyst, and exposure time were optimized according to response surface methodology (RSM). The results showed that all three parameters are significantly effective in color removal. However, the effect of decreasing pH and color concentration was greater than increasing the amount of photocatalyst. Also, under optimal conditions, the percentage of paint removed was more than 99%. Based on the obtained results, the carbon nitride photocatalyst synthesized in this research can be used as an ideal cheap material to remove textile dyes from industrial wastewater.

Cite this article: Shohreh Alidoust, S., Bahramifar, N., & Younesi, H. (2023). Optimizing the removal of Reactive Blue21 using non-metallic carbon nitride photocatalyst by Response Surface Methodology. *Journal of Natural Environment*, 76 (1), 1-14. DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2022.341918.2428>



بهینه‌سازی حذف رنگ راکتیو Blue21 با استفاده از فتوکاتالیست غیرفلزی کربن-نیتتریدی به روش پاسخ سطحی

شهره علی دوست^۱ | نادر بهرامی فر^۲ | حبیب الله یونسی^۳

۱. گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران. رایانامه: shohreh.alidoust@modares.ac.ir

۲. نویسنده مسئول، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران. رایانامه: n.bahramifar@modares.ac.ir

۳. گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران. رایانامه: hunesi@modares.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	پساب‌های صنعتی نظیر پساب‌های حاوی ترکیبات رنگی به دلیل ساختار مولکولی خاص خود دارای یک یا چند حلقه بنزنی با ساختار مقاوم هستند. این نوع از ترکیبات رنگی سمی بوده و به سختی تجزیه می‌شوند. از این رو لازم است که پساب‌های تولیدشده قبل از ورود به محیط زیست تصفیه شوند. بدین ترتیب انتخاب روشی مناسب که با استفاده از آن بتوان این آلاینده‌های سمی را حذف کرد، یکی از چالش‌های مهم در بحث تصفیه فاضلاب است. در این مطالعه برای حذف رنگ راکتیو Blue 21 از روش اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از فتوکاتالیست غیرفلزی کربن-نیتتریدی استفاده شد. فتوکاتالیست کربن-نیتتریدی از پیش ماده رزین اوره-فرمالدئید با نسبت اوره به فرمالدئید ۱/۲۵ تهیه شد. ساختار و ویژگی‌های فتوکاتالیست تولیدشده با استفاده از آنالیزهای SEM، FT-IR، XRD و DRS بررسی و مورد تأیید قرار گرفت. در نهایت جهت رسیدن به حذف حداکثری رنگ، پارامترهای مؤثر در فرآیند فتوکاتالیستی نظیر pH محلول، مقدار فتوکاتالیست و غلظت رنگ با روش پاسخ سطحی (RSM) بهینه‌سازی گردید. نتایج نشان داد که هر سه پارامتر در نظر گرفته شده به‌طور معنی‌داری روی حذف رنگ مؤثر هستند اما تأثیر کاهش pH و غلظت رنگ بیشتر از افزایش مقدار فتوکاتالیست بود. همچنین تحت شرایط بهینه، درصد حذف رنگ بیش از ۹۹ درصد بود. براساس نتایج حاصل، فتوکاتالیست کربن-نیتتریدی سنتز شده در این تحقیق می‌تواند به‌عنوان یک ماده ایده‌آل ارزان برای حذف رنگ‌های نساجی از پساب‌های صنعتی استفاده شود.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۳۱	
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۰۵/۰۴	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۵/۲۵	
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۲/۱۵	
کلیدواژه‌ها: اکسیداسیون پیشرفته، پساب رنگی، رزین اوره-فرمالدئید، فتوکاتالیست کربن-نیتترید.	

استناد: علی دوست، شهره؛ بهرامی فر، نادر؛ و حبیب الله، یونس (۱۴۰۲). بهینه‌سازی حذف رنگ راکتیو Blue21 با استفاده از فتوکاتالیست غیرفلزی کربن-نیتتریدی

به روش پاسخ سطحی. محیط زیست طبیعی، ۷۶ (۱)، ۱۴-۱.

DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2022.341918.2428>

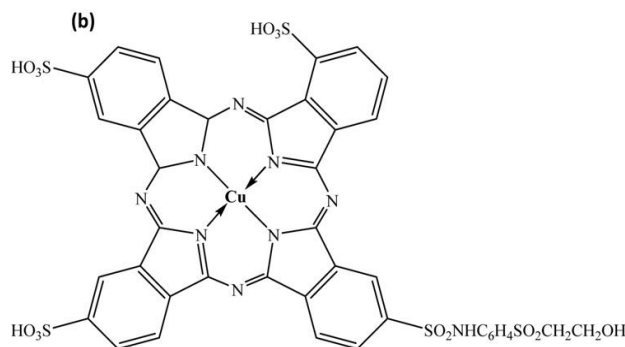


مقدمه

صنایع نساجی یکی از مهم‌ترین صنایع تولیدکننده آلاینده‌های محیط زیستی است. ورود ترکیبات رنگی به محیط زیست سلامت انسان و طبیعت را تهدید خواهد کرد (Natarajan et al., 2018). آمارهای جهانی نشان می‌دهند که سالانه حدود ۲۰۰۰۰۰ تن از این رنگ‌ها از چرخه تولید خارج شده و به‌صورت پساب وارد محیط زیست می‌شوند (Aggadi et al., 2021). از مهم‌ترین معضلاتی که پساب‌های رنگی برای محیط‌های آبی ایجاد می‌کنند شامل: تغییر رنگ آب، آلودگی بصری، پدیده پرغذایی، کاهش شفافیت محیط‌های آبی، کاهش حلالیت گازها، تغییر میزان جذب و بازتاب نور، کاهش فتوسنتز و در نهایت اختلال در عملکرد طبیعی اکوسیستم منطقه می‌شود. باید به این نکته توجه داشت که، آلودگی ناشی از ترکیبات رنگی، این قابلیت را دارند که حتی در غلظت‌های پایین نیز باعث بروز این مشکلات شوند (Oveisi et al., 2019; Aggadi et al., 2021). در واقع رنگ‌ها در غلظت‌های بسیار کم (در حد ۱ mg/l) به‌راحتی در آب قابل مشاهده هستند و می‌توانند بر شرایط نوری آب و محیط زیست، تاثیرگذار باشند (Banat et al., 1996; Robinson et al., 2001). در صورت آشامیدن آب آلوده به رنگ توسط انسان، عوارضی مانند سرکوب سیستم ایمنی بدن، مشکلات تنفسی، اختلالات سیستم عصبی مرکزی، مشکلات رفتاری، بروز آلرژی، نکرور بافت‌ها و عفونت‌های پوست و چشم نمایان می‌شود (Oveisi et al., 2019). از این رو می‌توان بیان داشت که در صورت عدم تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات رنگی، خسارات جبران‌ناپذیری بر اکوسیستم پذیرنده و انسان‌ها وارد خواهد شد (Wawrzekiewicz et al., 2015; Bilici et al., 2019).

در بحث تصفیه ترکیبات رنگی ابتدا باید به بررسی ویژگی‌ها و ساختار آن‌ها پرداخته شود. رنگ‌ها نوعی از ترکیبات آلی آروماتیک به‌شمار می‌روند که در بازه طول موج ۳۵۰ تا ۷۰۰ nm دارای جذب هستند. این ترکیبات را می‌توان براساس ساختار، رنگ و کاربرد آن‌ها تقسیم‌بندی کرد. ساختارهای شیمیایی رنگ‌ها بسیار متنوع است. برخی از این ساختارها شامل راکتیو (Reactive)، آزو، دی‌آزو، اسیدی و قلیایی می‌باشد (Asouhidou et al., 2009). در دسته‌بندی دیگر، رنگ‌ها را می‌توان به سه گروه رنگ‌های کاتیونی (رنگ‌های مستقیم، اسیدی و راکتیو)، رنگ‌های آنیونی (رنگ‌های بازی) و رنگ‌های غیریونی تقسیم کرد (Hu et al., 2015). در این میان رنگ‌های راکتیو جزء رنگ‌های آزو محسوب می‌شوند. این رنگ‌ها قابلیت بالایی در اتصال پیوند کووالانسی میان گروه‌های واکنش‌پذیر و گروه‌های سطحی الیاف نساجی دارند به‌همین دلیل در صنایع نساجی کاربرد زیادی پیدا کرده‌اند (Clarke et al., 1980; Belessi et al., 2009). مهم‌ترین ضعف رنگ‌ها راکتیو، میزان تثبیت آن‌ها بر روی الیاف است. میزان تثبیت آن‌ها در حدود ۶۰-۷۰٪ است. در نتیجه می‌توان متوجه شد که حدود ۳۰ تا ۴۰ درصد از رنگ مصرفی، پس از اتمام فرآیند رنگرزی وارد فاضلاب می‌شود (Santhy et al., 2006). یکی از انواع پرکاربرد رنگ‌های راکتیو، رنگ Blue21 است. رنگ Blue21 تحت عنوان Reactive Blue 21 (RB21) در دنیا شناخته می‌شود. فرمول مولکولی این رنگ $C_{40}H_{25}CuN_9O_{14}S_5$ تعیین شده است. در شکل ۱، ساختار رنگ Blue 21 ارائه شده است. رنگدانه‌های رنگ Blue 21 جزء گروه فتالوسیانین مس آنیونی (anionic phthalocyanine) بوده و وزن مولکولی آن $1079/525$ g/mol است. این گروه از رنگ‌ها به‌صورت بالقوه سمی و سرطان‌زا هستند. طول موج حداکثر جذب این رنگ ۶۲۵ nm است (Silveira Neta et al., 2011; Jouali et al., 2019).

برای حذف این آلاینده‌ها از آب و پساب‌ها از فرآیندهای مختلفی از جمله روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی استفاده می‌شود (Hu et al., 2015; Oveisi et al., 2019; Bilici et al., 2019). این گروه از رنگ‌ها در ساختار مولکولی پیچیده خود دارای یک یا چند حلقه بنزنی با ساختار مقاوم هستند. از طرف دیگر به‌دلیل سمیتی که دارند، به‌سختی به‌وسیله روش‌های هوازوی بی‌هوازی تجزیه می‌شوند (Wawrzekiewicz et al., 2015; Bilici et al., 2019; Aggadi et al., 2021). روش‌های فیزیکی مانند جذب با کربن فعال، فیلتراسیون و اسمز معکوس کاربرد و کارایی محدودی دارند، زیرا آلاینده را از یک حالت یا مکان به حالت یا مکان دیگری تبدیل و انتقال می‌دهند و در نهایت منجر به تولید پسماند ثانویه بالقوه خطرناک و سمی شده که خود نیاز به دفع دارد در نتیجه مواد جاذب و پسماندهای جامدی که پس از تصفیه باقی می‌مانند، نیاز به بازیابی دارند که این کار، هزینه بالایی دارد (Richardson, 1983; Zangeneh et al., 2015). مطالعات نشان داده است که روش‌های شیمیایی نیز بسیار گران قیمت بوده و مقرون به صرفه نیستند، زیرا علاوه بر این که باید مواد شیمیایی زیادی طی فرآیند تجزیه مصرف گردد، لجن زیادی نیز پس از فرآیند، تولید می‌شود (Baban et al., 2003; Kurbus et al., 2003; Zangeneh et al., 2015). در نتیجه این



شکل ۱. ساختار رنگ راکتیو Blue21

ترکیبات به‌وسیله روش‌های مرسوم، قابل تصفیه نخواهند بود. از طرف دیگر اغلب روش‌های مورد استفاده جهت تصفیه ترکیبات رنگی در تصفیه خانه‌ها؛ مانند روش‌های هیدرولیز یا سایر روش‌های شیمیایی، راهکاری مناسب تلقی نمی‌گردند زیرا این روش‌ها باعث تولید ترکیبات حدواسط با پتانسیل سرطان‌زایی یا جهش‌زایی بالا می‌شوند (Zangeneh *et al.*, 2015; Hu *et al.*, 2015; Oveisi *et al.*, 2019). متداول‌ترین روش تصفیه این گروه از رنگ‌ها، روش فتوکاتالیستی است. هدف از واکنش‌های فتوکاتالیستی، اکسیداسیون مواد آلی و احیاء مواد معدنی است. روش فتوکاتالیستی در شرایط محیطی می‌تواند صورت گیرد، به‌طوری‌که در این شرایط از اکسیژن جوی به‌عنوان اکسیدکننده و از خورشید به‌عنوان منبع نور استفاده می‌شود و معمولاً این روش منجر به معدنی شدن کامل آلاینده‌های آلی و تبدیل آن‌ها به دی‌اکسید کربن و آب می‌گردد (Ray *et al.*, 1998; Shahrezaei *et al.*, 2012). این روش به‌عنوان یک تکنولوژی ارزان و دوست‌دار محیط زیست به‌طور قابل توجهی در حال گسترش است. زیرا لجن یا پسماند ثانویه‌ای در این روش تولید نمی‌شود (Oveisi *et al.*, 2019). سیستم آن مبتنی بر تولید رادیکال‌های آزاد به‌ویژه رادیکال‌های هیدروکسیل است، که به‌دلیل قدرت اکسیدکنندگی زیاد خود تمایل زیادی برای تجزیه ترکیبات دارند و تحت عنوان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) نامیده می‌شوند (Benitez *et al.*, 2000; Konstantinou *et al.*, 2004). انجام فرآیند فتوکاتالیستی به گروهی از متغیرها وابسته است. مطالعات نشان می‌دهند که اکسیژن محلول، توزیع شدت نور، مقدار فتوکاتالیست، نرخ جریان هوا، دما و غلظت هیدروژن پراکسید، اثر هم‌افزایی بر عملکرد فتوکاتالیست دارند. اما در مقابل غلظت اولیه واکنش دهنده، طول موج و pH اغلب باعث کاهش کارایی فتوکاتالیست می‌شوند (Banat *et al.*, 1996; Naldoni *et al.*, 2011; Zangeneh *et al.*, 2015). فتوکاتالیست‌ها یا مواد جامد نیمه‌رسانا به دو دسته فلزی و غیرفلزی تقسیم می‌شوند. انواع فلزی آن شامل موادی نظیر اکسیدها (دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید روی، اکسید سریم، دی‌اکسید زیر کونیوم، تری‌اکسید تنگستن، اکسید وانادیوم، اکسید آهن و غیره) و سولفیدها (سولفید کادمیوم، سولفید روی و غیره) می‌شود (Ray *et al.*, 1998; Zangeneh *et al.*, 2014; Oveisi *et al.*, 2019). از جمله فتوکاتالیست‌های غیرفلزی می‌توان به کربن نیتريد گرافیتی (g-C₃N₄)، C₃N₃S₃، کاربیدهای بور، فسفر قرمز، مواد کربنی پلی‌فنیلن، گرافن دوپ شده با فسفر، کربن نانومتخلخل و پلی‌آمید اشاره کرد (Zhang *et al.*, 2015). همان‌طور که گفته شد اگرچه تاکنون صدها ماده به عنوان فتوکاتالیست در مقالات گزارش شده است، اما همچنان تحقیقات در زمینه تولید فتوکاتالیستی پایدار، کم‌هزینه و کارآمد ادامه دارد. در سال‌های اخیر فتوکاتالیست‌های غیرفلزی بیش از انواع فلزی مورد توجه قرار گرفته‌اند. یکی از پرکاربردترین فتوکاتالیست‌های غیرفلزی، کربن نیتريد گرافیتی (g-C₃N₄) است (Zhang *et al.*, 2015). از جمله مطالعات صورت گرفته در زمینه حذف ترکیبات رنگی به کمک فتوکاتالیست‌ها می‌توان به مطالعه Zhu و همکاران (۲۰۰۴) اشاره کرد. فتوکاتالیست تولید شده در این تحقیق به شکل آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم بود که به روش هیدروترمال با آهن دو و سه ظرفیتی دوپ شده است. فرآیند بلوری شدن آن در محلول اکتانول-آب انجام شده است. از این فتوکاتالیست جهت تجزیه رنگ در محیط آبی تحت شرایط نور فرابنفش و نور مرئی استفاده گردید. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که تجزیه رنگ توسط فتوکاتالیست دوپ شده با آهن سه ظرفیتی نسبت به آهن دو ظرفیتی، عملکرد بهتری دارد. از طرف دیگر مقدار یون‌های آهنی که بر روی دی‌اکسید تیتانیوم دوپ می‌شود؛ نقش بسیار مهمی در فعالیت فتوکاتالیستی آن در تجزیه رنگ ایفا می‌کند. Mahmood

¹Advanced Oxidation Processes

و همکاران (۲۰۱۹) از بنتونیت (Bentonite) به عنوان پایه برای دی‌اکسید تیتانیوم به منظور حذف و تجزیه رنگ متیلن بلو به روش فتوکاتالیستی استفاده شد. نتایج نشان داد که نسبت‌های ۱:۱ بنتونیت-دی‌اکسید تیتانیوم بهترین نتیجه را در حذف رنگ مذکور از محیط آبی داشته است. Daneshvar و همکاران (۲۰۱۹) در زمینه سنتز و بررسی مکانیسم عملکرد فتوکاتالیستی کربن نیتريدی گرافیتی مطالعه‌ای انجام دادند. در این مطالعه از فتوکاتالیست تولید شده برای حذف رنگ Reactive black5 تحت نور مرئی استفاده شد که نتایج بیانگر قابلیت حذف ۹۵ درصدی رنگ در طی ۲ ساعت بوده است. Abbasi Asl و همکاران (۲۰۱۹) مطالعه‌ای در زمینه حذف هم‌زمانی رنگ‌های متیلن بلو و رودامین بی با استفاده از نانو کامپوزیت Ag/CNT/g-C₃N₄ انجام دادند. اندازه‌گیری‌ها در این تحقیق با روش اسپکتروفوتومتری مشتقی صورت گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که تحت شرایط بهینه، رنگ متیلن بلو و رودامین بی با غلظت ۱۵ و ۱۳ mg/l، در مدت زمان ۸ دقیقه به ترتیب حدود ۹۱ و ۹۳ درصد حذف شدند. در مطالعه حاضر از رزین اوره-فرمالدئید به عنوان یک پیش ماده جدید برای سنتز فتوکاتالیست غیرفلزی کربن-نیتريدی استفاده شده است. در این تحقیق کارایی فتوکاتالیست تولید شده، از طریق حذف رنگ راکتیو blue21 مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت بررسی عوامل تأثیرگذار بر فرآیند تخریب فتوکاتالیستی نظیر pH، مقدار فتوکاتالیست و غلظت رنگ؛ از روش پاسخ سطحی (RSM^۲) طرح مرکب مرکزی (CCD^۳) استفاده گردید.

روش‌شناسی پژوهش

سنتز فتوکاتالیست کربن-نیتريدی: برای تهیه فتوکاتالیست ابتدا اوره به محلول فرمالدئید با نسبت مولی ۱:۱/۲۵ تحت pH ۱/۸ اضافه شد. در ادامه نمونه به مدت ۱ ساعت روی هم‌زن مغناطیسی مخلوط گردید. سپس جهت تشکیل رزین اوره-فرمالدئید، در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. رزین تولید شده در دمای ۸۰°C خشک گردید. بعد از پودر کردن در داخل کوره افقی پیرولیز تحت اتمسفر گاز بی‌اثر آرگون به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۵۰°C قرار داده شد (Bednarik et al., 2003).

شناسایی فتوکاتالیست سنتز شده: ویژگی‌های ساختاری فتوکاتالیست تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های دستگاهی میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM^۴) و طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR^۵) انجام شد. جهت بررسی و تعیین شکاف انرژی محصولات سنتزی از آزمون طیف‌سنجی انعکاسی نفوذی ماوراء فرابنفش-جذب مرئی (UV-Vis-DRS^۶) استفاده شد. در نهایت رفتار حرارتی فتوکاتالیست سنتز شده با استفاده از آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA^۷) مورد بررسی قرار گرفت.

روش حذف رنگ راکتیو Blue 21: برای بررسی کارایی تخریب فتوکاتالیستی، حذف رنگ راکتیو Blue 21 با استفاده از فتوکاتالیست تهیه شده مورد آزمایش قرار گرفت. بدین ترتیب که ابتدا ۱۰۰ ml از محلول حاوی ترکیب رنگی به راکتور اضافه کرده و پس از اضافه کردن فتوکاتالیست، لامپ UVC ۶ وات در داخل راکتور قرار داده شد، به صورتی که سطح محلول کاملاً بالا آمده و در تماس حداکثری با نور قرار گرفت. سپس جهت هوادهی به محلول مورد نظر، از پمپ هوا استفاده شد. در ادامه پس از شروع فرآیند، در زمان‌های ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ دقیقه نمونه‌برداری صورت گرفت. برای محاسبه درصد حذف رنگ، غلظت رنگ باقی‌مانده در نمونه‌های برداشته شده در هر دوره زمانی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج UV-Vis مدل Hach DR1900 در طول موج ۶۲۴ nm سنجش شد. درصد حذف رنگ نیز از رابطه ۱ محاسبه گردید.

رابطه ۱)

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100$$

C₀: غلظت اولیه رنگ در زمان صفر

C_e: غلظت رنگ در زمان نمونه‌برداری شده

^۲Response Surface Methodology

^۳Central Composite Design

^۴Scanning Electron Microscopy

^۵Fourier Transform Infrared Spectroscopy

^۶UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy

^۷Thermogravimetric Analysis

جدول ۱. محدوده آزمایش‌ها و سطوح متغیرهای مستقل

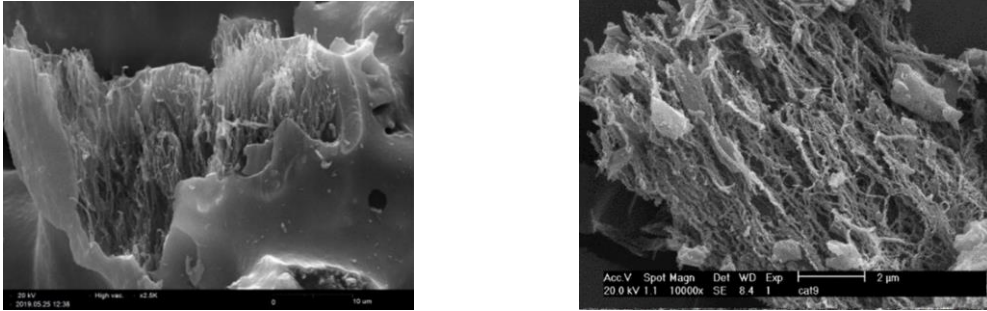
محدوده و سطح					متغیر مستقل
$-\alpha$	-۱	۰	+۱	$+\alpha$	
۲	۳	۴	۵	۶	(A) pH
۱۵	۴۰	۶۵	۹۰	۱۱۵	(B) غلظت رنگ
۲۰	۳۵	۵۰	۶۵	۸۰	(C) مقدار فتوکاتالیست

روش انجام آزمایش‌ها: جهت رسیدن به حذف حداکثری رنگ، پارامترهای مؤثر در فرآیند فتوکاتالیستی نظیر pH محلول، مقدار فتوکاتالیست و غلظت رنگ براساس روش پاسخ سطحی در نرم افزار Design Expert 7.0.0 Trial بهینه‌سازی شد. روش RSM مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضی است که به منظور ارتقاء و بهینه‌سازی فرآیند و ارزیابی معنی‌داری نسبی چند متغیر مؤثر استفاده می‌شود. روش آماری فاکتوریل استفاده شده برای طراحی آزمایش‌ها قادر است خطاهای سیستماتیک را از طریق برآورد خطای آزمایش‌ها به حداقل برساند. از طرف دیگر، روش مذکور این قابلیت را دارد که تعداد آزمایش‌ها را کاهش دهد. طراحی آزمایش‌ها براساس طرح مرکب مرکزی (CCD^۸) به‌عنوان زیر مجموعه‌ای از روش پاسخ سطحی انجام شد. در این طرح می‌توان تا پنج سطح از متغیرهای مستقل را بکار برد و در عین حال به تعداد آزمایش‌های زیادی نیاز نیست. این کار باعث افزایش دقت پیش‌بینی و آسانی پژوهش به‌طور هم‌زمان می‌شود (Baş *et al.*, 2007; behravesht *et al.*, 2020). با انجام حداقل تعداد آزمایش می‌توان اثرات پارامترهای مختلف را به‌طور هم‌زمان بر میزان حذف رنگ، بررسی نمود. با استفاده از روش RSM نه تنها در وقت و هزینه صرفه‌جویی می‌شود، بلکه می‌توان به‌طور آماری اثرات متقابل چندین پارامتر را به‌طور هم‌زمان ارزیابی نمود (Montgomery *et al.*, 2001). در این مطالعه، مقادیر بهینه متغیرهای مستقل در معادلات رگرسیون برای تعیین مقادیر مطلوب متغیرهای وابسته استفاده شد. هر متغیر مستقل در ۵ سطح کدبندی گردید که شامل $-\alpha$ ، -۱، ۰، +۱، $+\alpha$ است. α برابر مجذور تعداد متغیرهای مستقل است. محدوده و سطح متغیرهای مستقل در واحدهای کدبندی شده براساس تحقیقات بر روی RSM انتخاب شد. طراحی شامل نقاط فاکتوریل 2^k به‌همراه نقاط محوری 2^k و نقاط مرکزی خواهد بود که در آن K بزرگ شماره متغیرها است. بنابراین ۲۰ آزمایش ($2^k+2k+6=20$) شامل ۱۵ آزمایش براساس فاکتوریل‌ها (شامل ۸ نقطه فاکتوریل، ۶ نقطه محوری و ۱ نقطه مرکزی) و ۵ تکرار نقطه مرکزی برای دستیابی به برآورد خوب خطای آزمایش‌ها انجام شد (Akhbari *et al.*, 2011; Zinaatiadeh *et al.*, 2011). برای ارزیابی ارتباط بین متغیرهای مختلف و پاسخ آن‌ها از تجزیه واریانس (ANOVA) استفاده شد (Behravesht *et al.*, 2020). طراحی آزمایش‌ها براساس طرح مرکب مرکزی (CCD) در جدول ۱ ارائه شده است. معادله رگرسیون بعد از آنالیز واریانس (ANOVA) مقادیری از متغیر وابسته (درصد حذف رنگ) را ارائه می‌دهد که تحت تأثیر متغیرهای مستقل، pH (A)، غلظت رنگ (B) و مقدار فتوکاتالیست (C) در آزمایش‌ها بود.

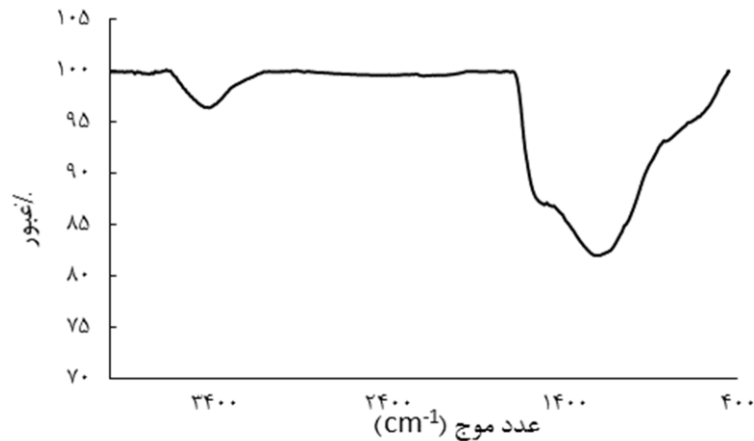
یافته‌های پژوهش

شناسایی فتوکاتالیست کربن-نیترویدی: ریخت‌شناسی فتوکاتالیست کربن-نیترویدی تولید شده با استفاده از دستگاه SEM بررسی شد. تصاویر SEM در دو مقیاس مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در تصویر مشخص است، فتوکاتالیست جدید تولیدشده دارای ساختاری ویژه است. طیف FT-IR مربوط به فتوکاتالیست تولید شده در شکل ۳ ارائه شده است. نتایج این آزمون بیانگر یک جذبی در محدوده عدد موجی 3300 cm^{-1} و پیک‌های جذبی متعدد در محدوده 1200 تا 1650 cm^{-1} است. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به فتوکاتالیست در شکل ۴ نشان داده شده است. براساس نتایج، موقعیت شدیدترین پیک فتوکاتالیست در $2\theta = 26/0^\circ$ قرار دارد. طیف جذبی UV-Vis مربوط به فتوکاتالیست در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور

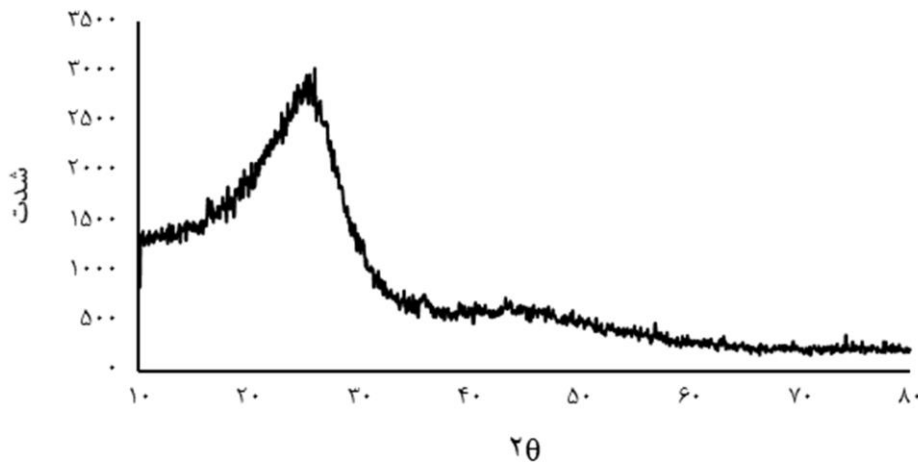
^۸Central Composite Design



شکل ۲. تصاویر SEM فتوکاتالیست تولید شده



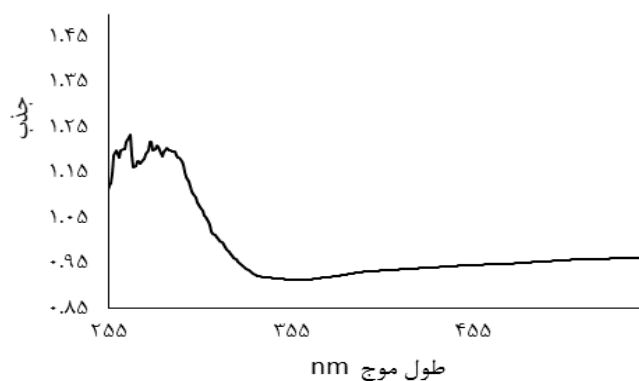
شکل ۳. طیف FT-IR فتوکاتالیست کربن-نیتتریدی



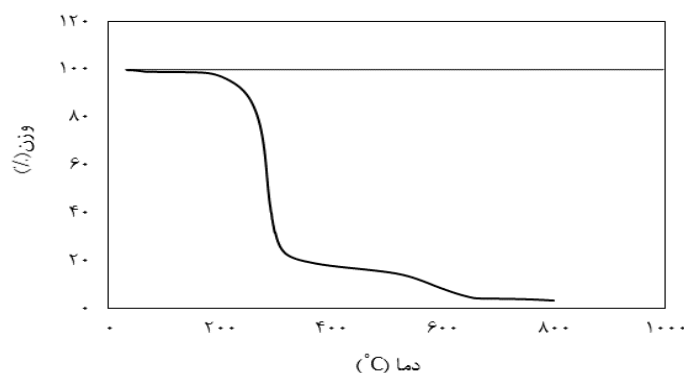
شکل ۴. آنالیز XRD فتوکاتالیست تولید شده

که مشاهده می‌شود، از بازه ۲۵۵ تا ۳۵۵ nm نمونه جذب داشته است. لبه جذب فتوکاتالیست تولید شده در طول موج (λ) ۳۳۵ nm واقع شده است. نتایج تست TGA فتوکاتالیست تولید شده با نسبت U/F، ۱/۲۵ در شکل ۶ ارائه شده است. این آزمایش در محدوده دمایی ۲۵ °C تا ۸۰۰ °C تحت گاز بی اثر نیتروژن انجام شده است. با توجه به نتایج، افت وزن‌هایی در سه محدوده دمایی ۲۰۰ °C تا ۲۰۰ °C، ۲۰۰ °C تا ۳۲۰ °C و ۳۲۰ °C تا ۶۵۰ °C مشاهده می‌شود.

تخریب فتوکاتالیستی رنگ راکتیو Blue21: نتایج بهینه‌سازی حذف رنگ راکتیو Blue21 به کمک روش RSM و مقایسه درصد حذف پیش‌بینی شده با نتایج تجربی در جدول ۲ نشان داده شده است. براساس نتایج، دامنه تغییرات درصد حذف رنگ به وسیله فتوکاتالیست در برابر نور UV از ۳۳/۷۲ تا بیش از ۹۹ درصد بوده است. در این مطالعه رابطه بین سه متغیر pH (A)، غلظت رنگ



شکل ۵. طیف جذبی UV-Vis مربوط به فتوکاتالیست



شکل ۶. نتایج تست TGA فتوکاتالیست تولید شده با نسبت U/F: ۱/۲۵

جدول ۲. طراحی آزمایش‌ها با RSM و مقایسه درصد حذف‌های پیش‌بینی شده به وسیله مدل CCD با نتایج تجربی به دست آمده

ازمایش	(A) pH	غلظت رنگ (B)	مقدار فتوکاتالیست (C)	% حذف رنگ (تجربی)	مقدار پیش‌بینی (%)
۱	۵	۴۰	۳۵	۵۹/۸۹	۵۹/۰۲
۲	۴	۶۵	۵۰	۶۳/۴۰	-
۳	۴	۱۵	۵۰	۹۹/۹۵	۱۰۰
۴	۵	۹۰	۶۵	۴۵/۸۶	۴۵/۴۳
۵	۲	۶۵	۵۰	۹۷/۲۸	۹۶/۷۱
۶	۳	۹۰	۶۵	۶۷/۷۲	۶۷/۷۲
۷	۳	۹۰	۳۵	۳۶/۶۷	۶۳/۸۰
۸	۴	۶۵	۵۰	۵۱/۹۲	۴۴/۶۳
۹	۴	۶۵	۲۰	۴۴/۶۹	۴۵/۵۵
۱۰	۶	۶۵	۵۰	۵۶/۱۹	۵۷/۶۲
۱۱	۳	۴۰	۳۵	۷۶/۲۵	۷۵/۸۳
۱۲	۴	۱۱۵	۵۰	۵۲/۳۰	۵۲/۷۴
۱۳	۴	۶۵	۵۰	۸۶/۴۴	۴۴/۶۳
۱۴	۴	۶۵	۸۰	۵۷/۳۳	-
۱۵	۴	۶۵	۵۰	۴۵/۵۷	۴۴/۶۳
۱۶	۴	۶۵	۵۰	۳۹/۲۸	۴۴/۶۳
۱۷	۴	۶۵	۵۰	۴۰/۶۵	۴۴/۶۳
۱۸	۵	۴۰	۶۵	۸۲/۰۲	۸۱/۰۹
۱۹	۵	۹۰	۳۵	۳۳/۷۲	۳۲/۲۹
۲۰	۳	۴۰	۶۵	۸۸/۰۸	۸۸/۶۶

(B) و مقدار فتوکاتالیست (C)، با درصد حذف رنگ با استفاده از RSM تجزیه و تحلیل شد. سپس مقادیر پیش‌بینی شده با استفاده از نرم افزار Design-Expert و با روش برازش مدل تعیین شد. نتایج این بررسی نشان داد که درصد حذف پیش‌بینی شده به خوبی

جدول ۳. نتایج حاصل از آزمون آنالیز واریانس پاسخ درصد حذف رنگ

p-value, prob > F	F value	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	منبع	پاسخ
۰/۰۰۰۱	۵۸/۴۱	۷۷۷/۳۳	۹	۶۹۹۵/۹۹	Model	درصد حذف رنگ
		۱۳/۳۱	۸	۱۰۶/۴۶	Residual	
۰/۹۸۳۲	۰/۰۸۳	۲/۰۴	۴	۸/۱۷	Lack of fit	
		۲۴/۵۷	۴	۹۸/۲۹	Pure error	
			۱۷	۷۱۰۲/۴۵	Total	

جدول ۴. آنالیز آماری فاکتورهای تأثیرگذار در مدل حذف رنگ

p-value, Prob > F	F Value	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	خطای استاندارد	ضریب تخمین	پارامتر
۰/۰۰۰۱ <	۱۱۴/۸۳	۱۵۲۸/۰۷	۱	۱۵۲۸/۰۷	۰/۹۱	-۹/۷۷	A-pH
۰/۰۰۰۱ <	۱۷۰/۸۳	۲۲۷۳/۳۳	۱	۲۲۷۳/۳۳	۰/۹۱	-۱۱/۹۲	غلظت رنگ-B
۰/۰۰۰۷	۲۸/۳۷	۳۷۷/۵۵	۱	۳۷۷/۵۵	۱/۲۲	۶/۴۹	مقدار فتوکاتالیست C-
۰/۰۲۱۴	۸/۱۳	۱۰۸/۲۱	۱	۱۰۸/۲۱	۱/۲۹	-۳/۶۸	AB
۰/۱۱۱۴	۳/۲۰	۴۲/۵۸	۱	۴۲/۵۸	۱/۲۹	۲/۳۱	AC
۰/۱۲۲۱	۲/۹۹	۳۹/۷۸	۱	۳۹/۷۸	۱/۲۹	-۲/۲۳	BC
۰/۰۰۰۱ <	۱۱۶/۸۲	۱۵۵۴/۸۰	۱	۱۵۵۴/۸۰	۰/۷۵	۸/۱۳	A ²
۰/۰۰۰۱ <	۱۱۲/۶۰	۱۴۹۸/۶۷	۱	۱۴۹۸/۶۷	۰/۷۵	۷/۹۹	B ²
۰/۰۱۰۹	۱۰/۸۵	۱۴۴/۴۵	۱	۱۴۴/۴۵	۱/۰۶	۳/۴۸	C ²

با نتایج تجربی به دست آمده از آزمایش‌ها هماهنگی دارند. نتایج آنالیز واریانس برای متغیر وابسته (درصد حذف رنگ) در جدول ۳ به صورت خلاصه ارائه شده است. براساس رابطه ۲، معنی‌داری میزان تأثیرگذاری هر متغیر مستقل (pH، غلظت رنگ و مقدار فتوکاتالیست) به کمک مقادیر F-values تعیین می‌شود. سپس به کمک مقدار $\text{prob} > F$ احتمال صحت نتایج ارزیابی می‌گردد.

رابطه ۲)

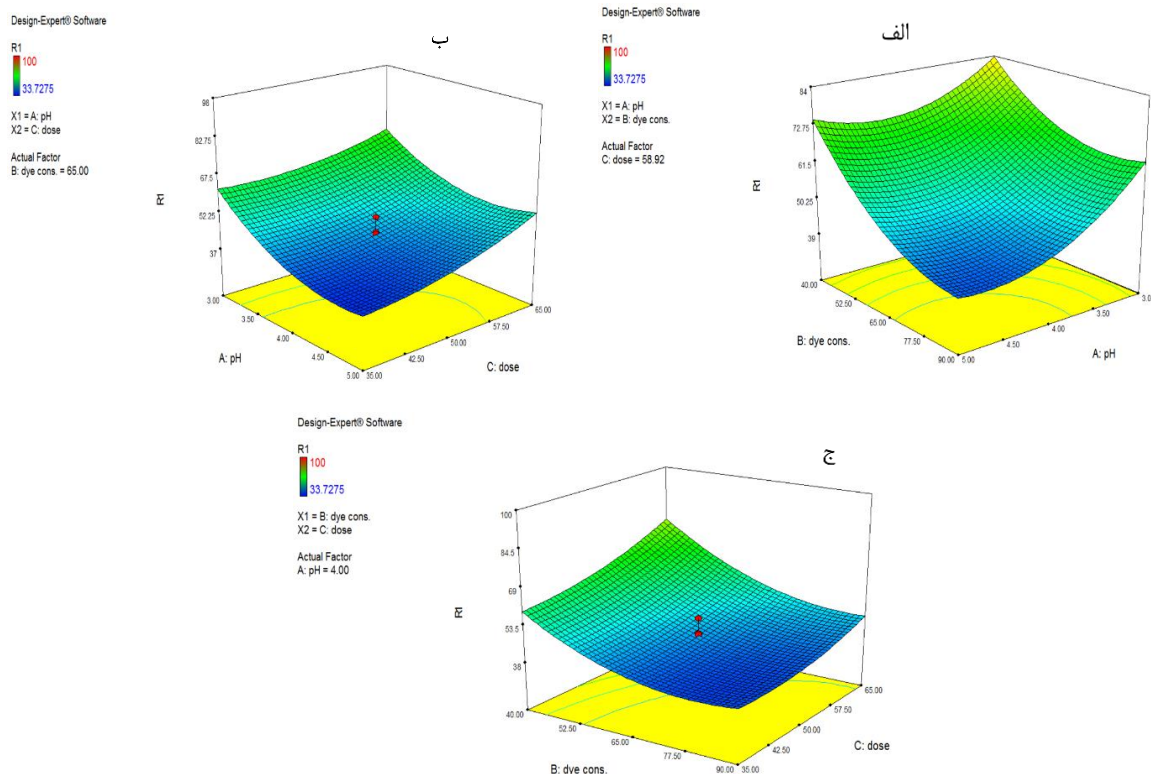
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

هر چه مقدار F-value بالاتر و مقدار P کمتر باشد، میزان معنی‌داری بیشتر خواهد بود. در واقع مقدار $\text{prob} > F$ کمتر از ۰/۰۵ نشان‌دهنده معنی‌داری بالای رگرسیون در حد ۹۵ درصد است. میزان ضریب تبیین یا همان R^2 ، R^2 تطابق یافته^۹ و R^2 پیش بینی شده^{۱۰} به ترتیب ۰/۹۸۵۰، ۰/۹۶۸۱ و ۰/۹۶۶۱ برآورد شد. این نتایج نشان‌دهنده میزان انطباق مدل مطالعه حاضر با نتایج هر پاسخ است. R^2 تطابق یافته جهت بررسی مدل کاربرد دارد. این ضریب برای اکثر متغیرها تنظیم می‌شود. R^2 پیش‌بینی شده جهت ارزیابی توان مدل رگرسیونی در راستای پیش‌بینی آزمون‌های جدید کاربرد دارد. از مزایای مهم این ضریب می‌توان به جلوگیری از برآورد مقادیر بیشتر از مقادیر تطبیق یافته با مدل مورد مطالعه اشاره کرد (Aghel et al., 2017). دقت مناسب^{۱۱} این مدل ۲۵/۰۵۸ تعیین

^۹Adjusted R²

^{۱۰}Predicted R²

^{۱۱}Adeq precision



شکل ۷. اثر pH (الف)، غلظت رنگ (ب) و مقدار فتوکاتالیست (ج) بر میزان حذف رنگ

شد که نشان دهنده میزان علامت به خطا است. ضریب تغییرات^{۱۲} ۶/۰۲ درصد، میانگین^{۱۳} ۶۰/۵۶ و ضریب تغییرات^{۱۴} ۳/۶۵ تعیین شد. این نتایج بیانگر وضعیت نتایج حذف برای هر پاسخ هستند. PRESS^{۱۵} به دست آمده در این آزمایش ۲۴۰/۸۹ بوده است. ضرایب رگرسیون چندگانه مدل حذف رنگ راکتیو Blue21 به وسیله فتوکاتالیست تولید شده در جدول ۴ گزارش شده است. معنی دار بودن هر ضریب در این مدل با توجه به مقادیر F-value و p-value مشخص می شود. با توجه به مقدار p-value از میان متغیرهای مستقل در این مطالعه، متغیرهای A، B، C، AB، A²، B² و C² معنی دار بوده ولی متغیرهای AC، BC معنی دار نبود (P > ۰/۰۵). P مربوط به pH و غلظت رنگ کمتر از ۰/۰۰۰۱ شده است. این نتیجه بیانگر این است که این دو متغیر تأثیر چشمگیری در حذف رنگ دارند. مدل رگرسیون مطالعه حاضر به همراه مؤلفه های کدگذاری که جهت حذف رنگ راکتیو Blue21 مورد استفاده قرار گرفته است، در رابطه ۳ نشان داده شده است. در این رابطه، R% متغیر وابسته همان درصد حذف رنگ بوده و A متغیر مستقل pH، B متغیر مستقل غلظت رنگ و C متغیر مستقل مقدار فتوکاتالیست است.

رابطه ۳)

$$Y (R\%) = +44/63 - 9/77A - 11/92B + 6/49C - 3/68AB + 2/31AC - 2/23 BC + 8/13A^2 + 7/99 B^2 + 3/48 C^2$$

در شکل ۷ (الف، ب و ج) اثر pH (A)، غلظت رنگ (B) و مقدار فتوکاتالیست (C) بر روی حذف رنگ راکتیو Blue21 به کمک فتوکاتالیست جدید تولید شده ارائه شده است. محدوده در نظر گرفته شده برای متغیر pH از ۳ تا ۵ است. مقادیر غلظت رنگ از ۴۰ تا ۹۰ mg/l و مقدار فتوکاتالیست از ۳۵ تا ۶۵ mg در نظر گرفته شده است. همان طور که در شکل ۷ الف نشان داده شده است، با افزایش pH درصد حذف رنگ افزایش یافته است. به طوری که بالاترین درصد حذف در pH=۳ و مقدار رنگ ۴۰ mg/l به دست آمده است. در شکل ۷ ب نیز با افزایش مقدار فتوکاتالیست درصد حذف رنگ نیز افزایش یافته است. بیشترین درصد حذف رنگ در مقدار ۶۵ mg بوده است. در نهایت براساس شکل های الف و ج درصد حذف با افزایش غلظت رنگ روند کاهشی داشته است.

¹²CV%

¹³Mean

¹⁴Standard deviation

¹⁵Predicted Residual Error Sum of Squares

بحث

نتایج آزمون SEM نشان داد که ساختار جدیدی به صورت لوله‌های فیبری در فتوکاتالیست تهیه شده ایجاد شده است، این ساختار احتمالاً سبب بهبود عملکرد فتوکاتالیست خواهد شد. در طیف FT-IR یک پیک جذب پهن مشاهده شد که در محدوده عدد موجی 3300 cm^{-1} قرار داشت. این پیک می‌تواند به مدهای ارتعاش کششی پیوند N-H، آب مولکولی جذب شده (O-H) روی سطح و برهمکنش پیوند هیدروژنی بین مولکولی مربوط باشد. مدهای ارتعاش کششی پیوند N-H، می‌تواند به دلیل تراکم ناقص گروه‌های آمین یا تغییر شکل پیوند N-H باشد. پیک‌های جذبی متعددی نیز در محدوده 1200 cm^{-1} تا 1650 cm^{-1} مشاهده شده است که می‌تواند مربوط به مدهای ارتعاشی هتروسیکل‌های CN باشد (Xu et al., 2013; Zhu et al., 2017). در الگوی پراش پرتو ایکس پیک مشاهده شده در $2\theta = 26/0^\circ$ می‌تواند مشخصه پیک انباشتگی بین صفحه‌ای سیستم‌های آروماتیک (حلقه‌های تریازین یا هپتازین) مربوط به صفحه 002 باشد (Xu et al., 2013; Zhao et al., 2019). براساس طیف جذبی UV-Vis لب z جذب در طول موج 335 اتفاق افتاده است. انرژی باند گپ محاسبه شده براساس معادله $\frac{1239.8}{\lambda}$ « برای فتوکاتالیست سنتز شده برابر $3/7$ eV بود.

نتایج آنالیز TGA نشان داد که کاهش اندکی تا محدوده 200°C مشاهده شد. این کاهش مربوط به رطوبت موجود در نمونه و نیز آب فیزیکی و شیمیایی فتوکالیست است. دومین و مهم‌ترین مرحله کاهش وزن در محدوده دمایی حدود 200°C تا 320°C رخ داده است. تغییرات وزنی در بازه دمایی 200°C تا 260°C می‌تواند به دلیل از بین رفتن مولکول‌های کوچک یا شکستن پیوندهای ناپایدار شیمیایی مانند پیوند اتر در متیلن باشد. تغییرات شدید وزنی در محدوده دمایی 260°C تا 320°C نیز می‌تواند به دلیل تخریب ساختار رزین باشد. در محدوده دمایی بالای 200°C ، در اثر شکستن زنجیره پلیمری، رادیکال‌های آزاد تشکیل می‌شوند که ساختار حلقوی در شبکه پلیمر را به وجود می‌آورند (Samarzija-Jovanovic et al., 2011; Li et al., 2019). آخرین مرحله تغییرات وزن از 550°C تا 650°C بوده است که می‌تواند ناشی از شکستن و پیوندهای پلیمری باشد (Ahmad et al., 2014).

نتایج حاصل از بهینه‌سازی حذف رنگ راکتیو Blue21 به کمک روش RSM انجام شد. بعد از اینکه مدل مناسب به دست آمد مقدار پیش‌بینی‌ها از محاسبه فرمول رگرسیون حاصل گردید. سپس مقادیر باقیمانده‌ها از اختلاف مقدار واقعی و مقدار پیش‌بینی شده حاصل شد. با توجه به نتایج، میزان تبعیت مقدار باقیمانده‌ها از توزیع نرمال پیروی می‌کند در نتیجه می‌توان گفت، احتمال طبیعی باقیمانده‌ها نرمال است. نرمال بودن، نشان‌دهنده توزیع متقارن باقیمانده‌ها در اطراف میانگین باقیمانده‌ها است. نتایج واقعی این مطالعه با دامنه واریانس مناسبی از مقدار پیش‌بینی شده تبعیت می‌کند. در نتیجه می‌توان گفت که مدل به خوبی می‌تواند پاسخ‌ها را پیش‌بینی کند. تصادفی بودن انجام آزمایش‌ها بررسی شد. تصادفی بودن آزمایش‌ها نشان می‌دهد که آزمون‌های آماری صورت گرفته درست بوده است. بخش الف شکل ۷، اثر pH و غلظت رنگ را بر روی حذف رنگ راکتیو Blue21 نشان داد. در این بررسی‌ها از ۳ تا ۵ و غلظت رنگ از ۴۰ تا ۹۰ mg/l متغیر بود. همانطور که مشاهده شد کاهش pH در بازدهی حذف رنگ مؤثر بوده است. از طرف دیگر هر چه غلظت رنگ کمتر باشد درصد حذف رنگ بیشتر می‌شود. با توجه به اینکه pH محلول رنگی تأثیر مستقیم بر روی بار سطح فتوکاتالیست دارد همین نکته می‌تواند تأثیر زیادی بر جذب رنگ روی سطح فتوکاتالیست و حذف آن داشته باشد (Fox et al., 1993). هنگامی که محلول رنگی pH های قلیایی دارد، یون‌های OH^- باعث می‌شوند بار سطح فتوکاتالیست منفی شود. با توجه به این نکته که رنگ مورد مطالعه آنیونی (منفی) است، فتوکاتالیست در محیط‌های قلیایی به دلیل تشابه بار منفی، رنگ را دفع می‌کند. در نتیجه می‌توان به این نتیجه رسید که تمایل الکترواستاتیک سطح فتوکاتالیست تولیدشده برای جذب رنگ در شرایط اسیدی بیشتر است (Song et al., 2010). از طرف دیگر، با کاهش غلظت رنگ میزان نفوذ نور در محلول رنگی افزایش می‌یابد. به همین دلیل احتمالاً با کاهش غلظت رنگ، درصد حذف رنگ به کمک فتوکاتالیست افزایش یافته است. همچنین با افزایش رنگ در محلول، احتمالاً تولید رادیکال‌های OH^- نیز کاهش می‌یابد. زیرا نور تابیده شده ممکن است بیشتر به وسیله مولکول‌های رنگ جذب گردند (Grzechulska et al., 2002). در بخش ب (شکل ۷)، اثر pH و مقدار فتوکاتالیست را بر روی حذف رنگ نشان داد. بر اساس نتایج با کاهش pH و افزایش مقدار فتوکاتالیست افزایش درصد حذف رنگ مشاهده شد. در واقع با افزایش مقدار فتوکاتالیست، احتمال برخورد رنگ با ذرات فتوکاتالیست و نیز تولید رادیکال‌های آزاد به‌ویژه رادیکال‌های هیدروکسیل می‌تواند افزایش یابد. اما برای جلوگیری از استفاده بیش از حد فتوکاتالیست، باید از مقادیر بهینه استفاده

کرد. از طرف دیگر، افزایش بیش از حد فتوکاتالیست باعث ایجاد کدورت و تجمع فتوکاتالیست در محلول رنگی می‌شود. این مسئله نیز می‌تواند مانع نفوذ نور در محلول شده و در نهایت باعث کاهش روند حذف رنگ در محلول شود (Matthews, 1987). در بخش ج شکل، اثر غلظت رنگ و مقدار فتوکاتالیست را روی حذف رنگ بیانگر این است که، مقادیر بالای فتوکاتالیست و غلظت‌های کمتر رنگ دارای درصد حذف بهتری هستند. در نهایت مقادیر بهینه متغیرهای اجرایی این مدل که برای حذف رنگ استفاده شده است، به ترتیب شامل $\text{pH } 2/02$ ، مقدار فتوکاتالیست $44/71 \text{ mg}$ و غلظت رنگ $48/47 \text{ mg/l}$ بوده است. با توجه به نرخ بالای بازترکیبی جفت‌های e^-/h^+ تولید شده در کربن نیتريد گرافیتی ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)، عملکرد تخریب فتوکاتالیستی آن ضعیف خواهد بود. به همین دلیل در مطالعات مختلف، کربن نیتريد گرافیتی اغلب به همراه ترکیبات دیگر نظیر Ag ، TiO_2 ، Ag_3PO_4 ، Bi_2MoO_6 ، BiOBr ، BiVO_4 ، $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ، BiSbO_4 ، Bi_4O_7 و BiOCl جهت حذف انواع مختلف رنگ‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. استفاده از این ترکیبات باعث بهبود عملکرد فتوکاتالیستی کربن نیتريد گرافیتی می‌شود (Abbasi Asl, et al., 202; Nemiwal, et al., 2021). اما در نهایت هزینه تولید و اثرات مخرب محیط زیستی آن نیز افزایش خواهد یافت. این در حالی است که فتوکاتالیست جدید تولید شده قادر است بدون ترکیب با ماده دیگر، رنگ blue21 را تا بیش از ۹۹ درصد حذف نماید. جهت افزایش بازدهی حذف تحت نور خورشید پیشنهاد می‌شود که فتوکاتالیست تولید شده با مواد کم خطر دیگر نظیر گوگرد، ید و... دوپ گردد. این کار باعث کاهش مقدار باند گپ فتوکاتالیست شده و در نهایت درصد حذف رنگ را تحت نور مرئی افزایش خواهد داد.

References

- Abbasi Asl, H., Moradi, Z., Ghaedi, M., Sabzeh Maidani, M.M., 2019. Simultaneous removal of methylene blue and rhodamine B dyes using Ag/CNT/g-C₃N₄ nanocomposite and measurement by derivative spectrophotometry. Seventh International Conference on New Findings in Science and Technology with a focus on science in the service of development 1-7. (In Persian)
- Aggadi, S.E., Hourch, A.E., 2021. Removal of Reactive Blue 21 (RB21) Phthalocyanine Dye from Aqueous Solution by Adsorption Process: a Review. Polish Journal of Environmental Studies 30(4), 3425-3432.
- Aghel, S., Bahramifar, N., Younesi, H., 2017. Optimizing the Removal of Reactive Yellow 147 Using Magnetic photocatalyst Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ by Response Surface Methodology in Central Composite Design. J Mazandaran University Medical Sciences 27(149), 167-180 (In Persian).
- Ahamad, T., Alshehri, S.M., 2014. Thermal degradation and evolved gas analysis: A polymeric blend of urea formaldehyde (UF) and epoxy (DGEBA) resin. Arabian Journal of Chemistry 7(6), 1140-1147.
- Akhbari, A., Zinatizadeh, A.A., Mohammadi, P., Irandoust, M., Mansouri, Y., 2011. Process modeling and analysis of biological nutrients removal in an integrated RBC-AS system using response surface methodology. Chemical Engineering Journal 168(1), 269-79.
- Asouhidou, D.D., Triantafyllidis, K.S., Lazaridis, N.K., Matis, K.A., Kim, S.S., Pinnavaia, T.J., 2009. Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons, Microporous and Mesoporous Materials 117(1-2), 257-267.
- Baban, A., Yediler, A., Lienert, D., Kemerdere, N., Kettrup, A., 2003. Ozonation of high strength segregated effluents from a woollen textile dyeing and finishing plant. Dyes and Pigments 58(2), 93-8.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., 1996. Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review. Bioresource Technology 58(3), 217-27.
- Baş, D., Boyacı, İ.H., 2007. Modeling and optimization II: Comparison of estimation capabilities of response surface methodology with artificial neural networks in a biochemical reaction. Journal of Food Engineering 78(3), 846-854.
- Bednarik, V., Vondruska, M., 2003. Removal of formaldehyde from acrylic acid production wastewater. Environmental Engineering Science 20(6), 703-707.
- Behraves, S., Mirghaffari, N., Soleimani, M., Alemrajabi, A.A., Davar, F., 2020. Optimization of photocatalytic performance of the modified zeolite with ZnO nanoparticles for removal of acetaminophen-codeine from aquatic media using Response Surface Methodology (RSM). Journal of Natural Environment 74(1), 13-26. (In Persian)

- Belessi, V., Romanos, G., Boukos, N., Lambropoulou, D., Trapalis, C., 2009. Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 170(2-3), 836-844.
- Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Acero, J.L., Rubio, F.J., 2000. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere* 41(8), 1271-1277.
- Bilici, Z., Işık, Z., Aktaş, Y., Yatmaz, H.C., Dizge, N., 2019. Photocatalytic effect of zinc oxide and magnetite entrapped calcium alginate beads for azo dye and hexavalent chromium removal from solutions. *Journal of Water Process Engineering* 31, 100826.
- Clarke, E., Anliker, R., 1980. Organic dyes and pigments. *Anthropogenic Compounds* pp. 181-215.
- Daneshvar, H., Ahmadi, M., Tarighati, A.R., Seyed Dorraji, M.S., Rasoulifard, N.H., Amani-Ghadi, A.R., 2015. Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Photocatalytic Degradation Mechanisms and Active Species. *The first Seminar on Applied Chemistry in Iran. (In Persian)*
- Fox, M.A., Dulay, M.T., 1993. Heterogeneous photocatalysis, *Chemical Reviews* 93(1), 341-357.
- Grzechulska, J., Morawski, A.W., 2002. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 36(1), 45-51.
- Hu, D., Wang, P., Ma, Q., Wang, L., 2016. Preparation of a cellulose-based adsorbent with covalently attached hydroxypropyldodecyltrimethylammonium groups for the removal of C.I. Reactive Blue 21 dye from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment* 57(23), 10604.
- Jouali, A., Salhi, A., Aguedach, A., Aarfane, A., Ghazzaf, H., Lhadi, E.K., krati, M. El., Tahiri, S., 2019. Photo-catalytic degradation of methylene blue and reactive blue 21 dyes in dynamic mode using TiO₂ particles immobilized on cellulosic fibers. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* 383, 112013.
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental* 49(1), 1-4.
- Kurbus, T., Slokar, Y.M., Le Marechal, A.M., Vončina, D.B., 2003. The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H₂O₂/UV treatment of model textile waste water. *Dyes and Pigments* 58(2), 171-178.
- Li, X., Gao, Q., Xia, C., Li, J., Zhou, X., 2019. Urea Formaldehyde Resin Resultant Plywood with Rapid Formaldehyde Release Modified by Tunnel-Structured Sepiolite. *Polymers* 11(8), 1286.
- Mahmood, M.Z., Ismail, S., 2019. Fabrication and optimization of immobilized bentonite and TiO₂ photocatalyst in unilayer and bilayer system for the photocatalytic adsorptive removal of methylene blue dye under UV light. In *AIP Conference Proceedings* 2124, 1.
- Matthews, R.W., 1987. Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase, *Solar Energy* 38(6), 405-413.
- Montgomery, D.C., 2001. *Design and analysis of experiments*. John Wiley & Sons. Inc., New York 1997, 200-1.
- Naldoni, A., Schiboula, A., Bianchi, C.L., Bremner, D.H., 2011. Mineralisation of surfactants using ultrasound and the advanced fenton process. *Water, Air, & Soil Pollution* 215(1-4), 487-95.
- Natarajan, S., Bajaj, H.C., Tayade, R.J., 2018. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences* 65, 201-22.
- Nemiwal, M., Zhang, T.C., Kumar, D., 2021. Recent progress in g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity. *Science of the Total Environment* 767, 144896.
- Oveisi, M., Asli, M.A., Mahmoodi, N.M., 2019. Carbon nanotube based metal-organic framework nanocomposites: Synthesis and their photocatalytic activity for decolorization of colored wastewater. *Inorganica Chimica Acta* 487, 169-76.
- Ray, A.K., Beenackers, A.A., 1998. Novel photocatalytic reactor for water purification. *AIChE Journal* 44(2), 477-83.
- Richardson, M.L., 1983. Dyes-The Aquatic Environment and the Mess made by Metabolites. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 99(7-8), 198-200.

- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77(3), 247-55.
- Samaržija-Jovanovic, S., Jovanovic, V., Konstantinovic, S., Markovic, G., Marinovic-Cincovic M., 2011. Thermal behavior of modified urea-formaldehyde resins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 104(3), 1159-1166.
- Santhy, K., Selvapathy, P., 2006. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresource Technology* 97, 1329-1336.
- Song, S., Fan, J., He, Z., Zhan, L., Liu, Z., Chen, J., Xu, X., 2010. Electrochemical degradation of azo dye CI Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes. *Electrochimica Acta* 55(11), 3606-3613.
- Shahrezaei, F., Mansouri, Y., Zinatizadeh, A.A., Akhbari, A., 2012. Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO₂ nanoparticles. *Powder Technology* 221, 203-12.
- Silveira Neta, J.J.Da., Costa Moreira, G., da Silva, C.J., Reis, C., Reis, E.L., 2011. Use of polyurethane foams for the removal of the Direct Red and Reactive Blue 21 dyes in aqueous medium. *Desalination* 281, 55-60.
- Wang, X., Han, D., Ding, Y., Liu, J., Cai, H., Jia, L., Cheng, X., Wang, J., Fan, X., 2020. A low-cost and high-yield approach for preparing g-C₃N₄ with a large specific surface area and enhanced photocatalytic activity by using formaldehyde-treated melamine. *Journal of Alloys and Compounds* 845, 156293.
- Wawrzkiwicz, M., Wiśniewska, M., Gun'ko, V.M., Zarko, V.I., 2015. Adsorptive removal of acid, reactive and direct dyes from aqueous solutions and wastewater using mixed silica-alumina oxide. *Powder Technology* 278, 306-15.
- Xu, J., Li, Y., Peng, S., Lub G., Li, S., 2013. Eosin Y-sensitized graphitic carbon nitride fabricated by heating urea for visible light photocatalytic hydrogen evolution: the effect of the pyrolysis temperature of urea. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15(20), 7657-7665.
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A.A., Feizy, M., 2014. A comparative study on the performance of different advanced oxidation processes (UV/O₃/H₂O₂) treating linear alkyl benzene (LAB) production plant's wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20(4), 1453-61.
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A.A., Habibi, M., Akia, M., Isa, M.H., 2015. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26, 1-36.
- Zhao, X., Zhang, Y., Zhao, X., Wang, X., Zhao, Y., Tan, H., Zhu, H., Ho, W., Sun, H., Li, Y., 2019. Urea and Melamine Formaldehyde Resin-Derived Tubular g-C₃N₄ with Highly Efficient Photocatalytic Performance. *ACS Applied Materials and Interfaces* 11(31), 27934-27943.
- Zhang, G., Ni, C., Liu, L., Zhao, G., Fina, F., Irvine, J.T., 2015. Macro-mesoporous resorcinol-formaldehyde polymer resins as amorphous metal-free visible light photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A* 3(30), 15413-15419.
- Zhu, J., Zheng, W., He, B., Zhang, J., Anpo, M., 2004. Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 216(1), 35-43.
- Zhu, B., Xia, P., Li, Y., Ho, W., Yu, J., 2017. Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme g-C₃N₄/Ag₂WO₄ photocatalyst. *Applied Surface Science* 391(B), 175-183.
- Zinatizadeh, A.A., Bonakdari, H., Pirsaeheb, M., Gharacheh, E., 2011. Response Surface Analysis and Statistical Modeling of Sulfide Generation from Municipal Wastewater, *CLEAN – Soil, Air, Water* 39, 444-459.