



Optimization of photocatalytic degradation of dye in textile industrial wastewater using graphite carbon nitride under ultraviolet light

Esmail Torshabi¹ | Omid Sedaghat² | Nader Bahramifar³

1. Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Nur, Iran. E-mail: esmailtorshabi1378@gmail.com

2. Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Nur, Iran. E-mail: o.sedaghat@modares.ac.ir

3. Corresponding Author, Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Nur, Iran. E-mail: n.bahramifar@modares.ac.ir

Article Info	ABSTRACT
Article type: Research Article	The entry of colored wastewater with high content of organic pollutants from textile industries is one of the major problems for environmental organisms. The use of effective, economical, and environmentally friendly methods to eliminate or reduce the concentrations of these types of pollutants, especially in the industrial sector, is important. The present study aimed to optimize the dye removal process from textile industrial wastewater using graphite carbon nitride photocatalyst on a laboratory scale in a batch system. The initial pH, reaction time, and photocatalyst dose parameters were optimized using a central composite design (CCD) through response surface methodology (RSM) to achieve the highest level of color removal. The results of analysis using field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDAX), and nitrogen adsorption and desorption (BET) showed that the synthesized photocatalyst had a two-dimensional structure with numerous pores and channels in which the C, N, and O elements were well distributed uniformly in the sample. The optimization results of the influencing parameters indicated that the efficiency of color removal has a significant relationship with the initial pH, photocatalyst dose, and reaction time parameters. The maximum efficiency of the graphite carbon nitride in dye removal from textile industrial wastewater is up to 97% at pH 4, a photocatalyst dose of 70 mg, and a reaction time of 100 minutes. The fitting of the proposed model showed good agreement ($R^2 = 0.968$) between the actual and predicted values. The results of the study on the reusability of g-C₃N₄ photocatalyst also indicated that the synthesized photocatalyst in optimal conditions has a high recovery power and was able to maintain its performance over 10 consecutive cycles by more than 90%. The synthesized photocatalyst with high efficiency and eco-friendly can be considered as a suitable proposal for wastewater treatment in textile and dyeing industries.
Article history: Received 11 June 2024 Received in revised form 22 July 2024 Accepted 19 August 2024 Published online 01 July 2025	
Keywords: <i>Photocatalyst,</i> <i>Dyeing wastewater,</i> <i>Wastewater treatment,</i> <i>Response surface methodology.</i>	

Cite this article: Torshabi, E., Sedaghat, O., & Bahramifar, N. (2025). Optimization of photocatalytic degradation of dye in textile industrial wastewater using graphite carbon nitride under ultraviolet light. *Journal of Natural Environment*, 77 (Monitoring and Management of Natural Environmental Pollutants), 33-49.
DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2024.376910.2685>



بهینه سازی تخریب فوتوکاتالیستی رنگ از پساب صنایع نساجی با استفاده از کربن نیتريد گرافیتی تحت نور فرابنفش

اسماعیل ترشابی^۱ | امید صداقت^۲ | نادر بهرامی فر^۳

۱. گروه محیط زیست دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران. رایانامه: esmailtorshabi1378@gmail.com

۲. گروه محیط زیست دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، نور، ایران. رایانامه: o.sedaghat@modares.ac.ir

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

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	ورود پساب های رنگی صنایع نساجی با محتوای آلاینده های آلی بالا از مشکلات عمده بوم سازگان است. استفاده از روش های مؤثر، اقتصادی و دوستدار محیط زیست در حذف یا کاهش غلظت این نوع آلاینده ها به خصوص در بخش صنعت امری حائز اهمیت است. پژوهش حاضر با هدف بهینه سازی فرآیند رنگ زدایی از پساب صنعت نساجی با استفاده از فوتوکاتالیست کربن نیتريد گرافیتی در مقیاس آزمایشگاهی در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. پارامترهای pH اولیه، زمان واکنش و دوز فوتوکاتالیست با استفاده از طرح مرکب مرکزی (CCD) به روش پاسخ سطح (RSM) جهت دستیابی به بالاترین میزان حذف رنگ بهینه سازی گردید. نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX) و جذب و واجذب نیتروژن (BET) نشان داد فوتوکاتالیست سنتز شده دارای ساختار دوبعدی با منافذ و کانال های متعددی است که عناصر O، N، C و به خوبی و به طور یکنواخت در نمونه توزیع شده اند. نتایج بهینه سازی پارامترهای تأثیرگذار نشان داد که کارایی حذف رنگ، با پارامترهای pH اولیه، دوز فوتوکاتالیست و زمان واکنش رابطه معنی داری دارد. حداکثر کارایی فوتوکاتالیست کربن نیتريد گرافیتی در رنگ زدایی پساب صنایع نساجی تا ۹۷ درصد در pH اولیه ۴، دوز فوتوکاتالیست ۷۰ میلی گرم و زمان ۱۰۰ دقیقه است. برازش مدل پیشنهادی مقادیر واقعی و مقادیر پیش بینی شده نشان داد که داده های تجربی به دست آمده مطابقت خوبی ($R^2 = 0.968$) با مقادیر واقعی دارد. نتایج بررسی قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست $g-C_3N_4$ نیز نشان داد که فوتوکاتالیست سنتز شده در شرایط بهینه دارای قدرت بازیابی بالایی است و توانست در طی ۱۰ چرخه متوالی عملکرد خود را تا بیش از ۹۰ درصد حفظ کند. فوتوکاتالیست سنتز شده با کارایی بالا و دوستدار محیط زیست می تواند به عنوان یک پیشنهاد مناسب در تصفیه پساب ها در صنایع نساجی و رنگرزی مطرح گردد.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۲۲	
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۰۵/۰۱	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۲۹	
تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۴/۱۰	
کلیدواژه ها:	
پساب رنگرزی،	
تصفیه پساب،	
روش پاسخ سطح،	
فوتوکاتالیست.	

استناد: ترشابی، اسماعیل؛ صداقت، امید؛ و بهرامی فر، نادر (۱۴۰۴). بهینه سازی تخریب فوتوکاتالیستی رنگ از پساب صنایع نساجی با استفاده از کربن نیتريد گرافیتی

تحت نور فرابنفش. محیط زیست طبیعی، ۷۸ (ویژه نامه پایش و مدیریت آلاینده های محیط زیست طبیعی)، ۳۳-۴۹.

DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2024.376910.2685>



© نویسندگان

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

مقدمه

صنایع رنگرزی و نساجی همواره مقدار زیادی فاضلاب حاوی ترکیباتی با قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی کم و انواع مختلفی از مواد شیمیایی مانند اسیدهای قوی، ترکیبات کلره، هیپوکلریت سدیم و ترکیبات آلی مانند مواد رنگی تولید می‌کنند. تخلیه این نوع پساب‌ها به محیط‌زیست بدون عملیات پیش‌تصفیه، سلامت انسان و سایر زیست‌مندان را به خطر می‌اندازد (Adane et al., 2021). مشکلات اصلی محیط‌زیستی مرتبط با صنعت نساجی معمولاً مربوط با آلودگی بدنه آبی ناشی از تخلیه پساب‌های تصفیه نشده است (Venkatesh et al., 2020). فرآیندهای مختلف در صنعت نساجی با مصرف بالای منابع مانند آب، انرژی، مواد شیمیایی و تولید مقدار قابل توجهی پساب رنگی همراه است. پساب صنایع نساجی اغلب به دلیل حضور ترکیبات پیچیده با روش‌های مرسوم به راحتی قابل تصفیه نیستند (Castillo-Suárez et al., 2023). پساب‌های رنگی علاوه بر آلودگی زیبایی شناختی اکوسیستم، باعث کدورت و ممانعت از رسیدن نور خورشید به محیط‌های آبی می‌شوند و بر فرآیندهای فتوسنتز تأثیر منفی می‌گذارند (Solayman et al., 2021; Jadhav et al., 2021)، فیلتراسیون (Azanaw et al., 2022) و ازون زنی (Venkatesh et al., 2020). برای تصفیه پساب رنگی استفاده می‌شود، اما این روش‌ها معمولاً دارای بازدهی پایینی هستند و منجر به اتلاف بخش قابل توجه از منابع و آسیب به محیط‌زیست می‌شود. روش‌های دیگر اغلب مقرون به صرفه نیستند یا برای تجزیه مولکول‌های رنگ مؤثر نیستند (Munagapati et al., 2018).

توسعه بی‌رویه فعالیت‌های انسانی، همراه با افزایش تقاضا برای منابع آب، منجر به توسعه تکنیک‌های جدیدی شد که به مدیران و تصمیم‌گیرندگان صنایع کمک می‌کند تا زمان عملیات و هزینه کلی تصفیه را کاهش دهند (Mahendran et al., 2021). سیستم تصفیه کارآمد برای تصفیه فاضلاب یکی از چالش‌ها و نیازهای اساسی صنایع مختلف است. بنابراین بکارگیری فناوری‌های مؤثر، پایدار و سازگار با محیط‌زیست، در صنایع مختلف امری ضروری است (Azanaw et al., 2022). یکی از این روش‌ها فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته نام دارد که به طور کلی شامل فرایندهای فنتون، فوتوکاتالیستی، پراکسید هیدروژن، UV و امواج فراصوت و یا ترکیبی از آنها است (Stylianou et al., 2016). این روش‌ها قادر هستند ترکیبات حلقوی پیچیده را به ترکیبات خطی ساده، آب و دی‌اکسید کربن یا به ترکیبات قابل تجزیه زیستی تبدیل کنند (Malik et al., 2020). در دهه‌های اخیر استفاده از فوتوکاتالیست‌ها به منظور تصفیه و رنگ‌زدایی پساب‌های رنگی به عنوان یک تکنیک سبز مورد توجه بسیاری از محققان فعال در این زمینه قرار گرفته است (Dihom et al., 2022). فوتوکاتالیست‌ها در اثر واکنش با نور فرابنفش می‌توانند با تولید اکسیدان‌های قوی مانند رادیکال هیدروکسیل به طور غیر انتخابی به مواد آلی مختلف حمله کرده و آنها را به ترکیبات ساده‌تر و غیرسمی تبدیل کند (Milagros Ballari et al., 2010). همچنین کارایی آنها در حذف کامل مواد آلی بدون تغییر شکل و بدون انتقال مضر به محیط دیگر به خوبی اثبات شده است (Milagros Ballari et al., 2010). از این رو در سال‌های اخیر محققان به دنبال روش‌های نوین برای سنتز مواد فوتوکاتالیستی هستند که عملکرد مناسبی جهت کاهش آلاینده‌ها داشته باشند (2021 Mahendran et al.). روش‌های متعددی از جمله رسوب‌دهی، روش حلال گرمایی و روش سل-ژل در سنتز مواد فوتوکاتالیستی توسط محققان بکارگرفته شده است. فوتوکاتالیست‌های سنتز شده بسته به روش آماده‌سازی و ماهیت پیش ماده خود می‌توانند ویژگی‌های منحصر به فردی داشته باشند (Li et al., 2020). به منظور افزایش عملکرد فوتوکاتالیست‌ها از طریق جفت الکترون-حفره، ماده فوتوکاتالیست باید دارای موقعیت‌های باند رسانایی و شکاف باند کافی باشد (Bai et al., 2015).

فوتوکاتالیست‌های متعدد فلزی مانند TiO_2 ، ZnO ، SrTiO_3 ، ZnS و CdS برای تخریب آلاینده‌ها مورد بررسی محققان قرار گرفته است که به دلیل دارا بودن عناصر فلزی در ساختارشان، رهاسازی آن‌ها پس از استفاده، خطرات محیط‌زیستی به همراه دارد (Dubsok et al., 2022). امروزه استفاده از فوتوکاتالیست‌های غیرفلزی به دلیل کم‌خطر بودن مورد توجه محققان زیادی قرار گرفته است. در میان آن‌ها، کربن نیتريد گرافیتی ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) دارای خواص الکتروشیمیایی بوده و می‌تواند در فرآیندهایی مانند تجزیه آب و تولید سوخت‌های پاک استفاده شوند. فوتوکاتالیست‌های بر پایه کربن-نیتروژن به دلیل ویژگی‌هایی مانند پایداری، ثابت دی‌لکتریک بالا، قابلیت بازیافت، غیر سمی بودن و هزینه‌های تولید کمتر، برای کاربردهای صنعتی و محیط‌زیستی بسیار جذاب هستند (Malik et al., 2020). مزیت عمده استفاده از فوتوکاتالیست‌ها قدرت اکسیدکنندگی بالا و عدم تولید ترکیبات

ثانویه است (Rosa et al., 2023). در سال های اخیر تحقیقاتی در زمینه کاربرد فوتوکاتالیست $g-C_3N_4$ در حذف آلاینده های مختلف انجام شده است. از جمله این تحقیقات می توان به حذف رنگ راکتیو بلک ۵ با استفاده از کربن نیتريد گرافیتی تحت نور خورشید (Asadi et al., 2020)، استفاده از کربن نیتريد گرافیتی سنتز شده جهت حذف تایلوزین (Dong et al., 2018)، رودامین B (Nabi et al., 2020)، متیلن بلو (Ngullie et al., 2020) و متیل اورنج (Aljuaid et al., 2023) اشاره کرد. در اکثر این تحقیقات برای بررسی کارایی فوتوکاتالیستی، از پساب سنتزی استفاده شده است (Yaghoubi 2020 و Gürses et al., 2024). به دلیل اینکه پساب های سنتزی مشکلات و پیچیدگی های یک پساب واقعی صنعت نساجی را ندارد معیار خوبی برای ارزیابی این فوتوکاتالیست ها و بکارگیری آنها در مقیاس صنعتی محسوب نمی شود. از این رو در مطالعه حاضر به منظور ارزیابی دقیق و صحیح کارایی فوتوکاتالیست $g-C_3N_4$ سنتز شده از پودر ملامین (Cai et al., 2020 و Kim et al., 2024) در تصفیه پساب واقعی صنعت نساجی که دارای آلاینده های رنگی مختلف، ترکیبات آلی و املاح معدنی بالا بوده، استفاده شد. همچنین جهت دستیابی به درصد حذف بالا، بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر کارایی فرآیند تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ از پساب با استفاده از روش پاسخ سطحی انجام شد و در نهایت بررسی تعداد چرخه های استفاده مجدد از فوتوکاتالیست به منظور اقتصادی بودن فرآیند مورد آزمایش قرار گرفت.

روش شناسی پژوهش

در پژوهش حاضر از پودر ملامین به منظور سنتز فوتوکاتالیست کربن نیتريد گرافیتی و بکارگیری آن در حذف رنگ از پساب واقعی صنعت نساجی استفاده گردید. مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل پودر ملامین ۹۰ درصد، اسید سولفوریک ۹۸ درصد، سدیم هیدروکسید ۳۷ درصد شرکت مرک آلمان و تجهیزات؛ سانتریفیوژ Universal، کوره حرارتی شرکت Paragon، دستگاه XRD مدل Xpert pro شرکت Philips، دستگاه BET شرکت Belsorp mini، اسپکتروفتومتر UV/Vis شرکت K-Lab، دستگاه FTIR مدل Tensor II و SEM مدل Vega3 جهت سنتز، سنجش و شناسایی نمونه ها استفاده شد.

نمونه برداری و تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی پساب: نمونه فاضلاب خروجی از صنایع نساجی واقع در شهرک صنعتی بشل استان مازنداران تهیه شد که در آن برای رنگرزی الیاف و پارچه های نخی از مواد رنگزای ری اکتیو استفاده می شود. پساب جمع آوری شده از خروجی کارخانه درون ظروف ۲۰ لیتری ریخته شد و بلافاصله به محل آزمایشگاه مرکزی محیط زیست دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس، منتقل گردید. جهت جلوگیری از تغییر خصوصیات پساب مورد بررسی به درون یخچال با دمای ۴ درجه سانتی گراد انتقال داده شد. از آنجا که شناخت دقیق از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی پساب ها به منظور انتخاب روش مناسب جهت تصفیه الزامی است؛ بنابراین خصوصیات پساب مورد بررسی از جمله، pH، جامدات کل و معلق، نترات، سولفات، چربی، هدایت الکتریکی، اکسیژن خواهی شیمیایی و زیستی براساس روش استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب با دقت اندازه گیری شد (Rice et al., 2012). خصوصیات ذکر شده در بخش نتایج (جدول ۳) ارائه شده است.

سنتز کربن نیتريد گرافیتی ($g-C_3N_4$): به منظور سنتز کربن نیتريد گرافیتی از پیش ماده ملامین استفاده گردید. به این ترتیب که ۵ گرم از پودر ملامین در آون تحت دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک شد. سپس پودر ملامین خشک شده در هاون کوبیده و جهت جداسازی ذرات درشت از الک ۶۳ میکرون عبور داده شد. سپس درون بوتله چینی ریخته و در داخل کوره حرارتی قرار داده شد. دمای کوره از دمای محیط تا دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد با نرخ حرارتی ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه افزایش یافت و به مدت ۴ ساعت در این دما باقی ماند (Wu et al., 2015). پس از سرد شدن تا دمای محیط، ماده زرد رنگ کربن نیتريد گرافیتی تهیه شد (شکل ۱).

طرح آزمایش ها: در مطالعه حاضر به منظور بهینه سازی فرآیند رنگ زدایی از پساب نساجی با استفاده از فوتوکاتالیست کربن نیتريد گرافیتی از روش پاسخ سطحی^۱ براساس طرح مرکب مرکزی^۲ (CCD) استفاده شد. به منظور جلوگیری از افزایش تعداد آزمایشات،

¹Response Surface Methodology (RSM)

²Central Composite Design

تعیین دامنه محدودتر و قابلیت مقایسه با مطالعات مشابه، پس از انجام فرآیند غربالگری از سه متغیر مستقل؛ pH اولیه، دوز فوتوکاتالیست و زمان واکنش، مطابق با پژوهش‌های مشابه (Wei *et al.*, 2020 و Hmamouchi *et al.*, 2023) به‌عنوان پارامترهای اصلی تأثیرگذار در فرآیند بهینه‌سازی استفاده شد. تعداد ۲۰ آزمایش توسط نرم‌افزار Design-Expert نسخه ۱۲ پیشنهاد گردید. اثر برهم‌کنش هر ۳ پارامتر مستقل به‌طور همزمان بر درصد حذف رنگ به‌عنوان متغیر وابسته (پاسخ) از پساب رنگی، با استفاده از طرح مرکب مرکزی مورد ارزیابی و مدل‌سازی قرار گرفت. هدف‌های مناسب برای طراحی محدوده بهینه آزمایشات برای دوز فوتوکاتالیست، زمان واکنش و pH اولیه در کل دامنه تغییرات آن و میزان درصد رنگ‌زدایی از پساب رنگی در بیشترین مقدار تنظیم شد. هر پارامتر طبق محدوده‌ای که در نظر گرفته شد، در ۵ سطح $-\alpha$ ، -1 ، 0 ، $+1$ و $+\alpha$ کدگذاری شد. محدوده آزمایشات و سطوح پارامترهای مستقل در جدول ۱ قابل مشاهده است.



شکل ۱- کربن نیتريد گرافیتی سنتز شده

جدول ۱- طرح مرکب مرکزی آزمایشات و سطوح متغیرهای مستقل

محدوده و سطوح					پارامترهای مستقل
$-\alpha$	-1	0	$+1$	$+\alpha$	
۲	۴	۶	۸	۱۰	pH (A)
۱۰	۳۰	۵۰	۷۰	۹۰	دوز فوتوکاتالیست (B)
۱۰	۴۰	۷۰	۱۰۰	۱۳۰	زمان (C) min

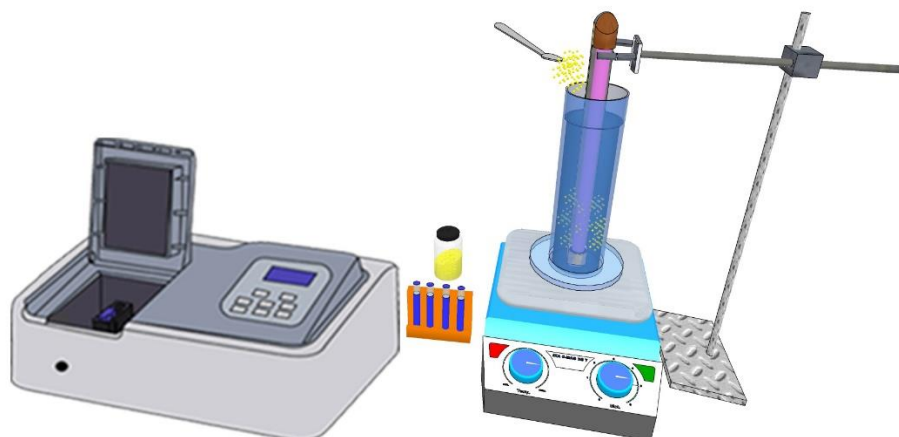
تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ در سیستم ناپیوسته: در پژوهش حاضر از یک مخزن شیشه‌ای پیرکس با گنجایش ۳۰۰ میلی‌لیتر به‌منظور رنگ‌زدایی از پساب صنایع نساجی در سیستم ناپیوسته استفاده گردید و لامپ فرابنفش (UVC) با توان ۶ وات درون مخزن در فاصله مناسبی از دیواره مخزن قرار داده شد (شکل ۲). به‌منظور اجرای فرآیند رنگ‌زدایی از پساب مورد مطالعه، ۱۰۰ میلی‌لیتر از پساب درون مخزن شیشه‌ای ریخته شد. جهت تنظیم pH در محدوده (۲-۱۰) از محلول‌های سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال استفاده شد. سپس مطابق با طرح آزمایشات مقادیر (۹۰-۱۰ میلی‌گرم) از فوتوکاتالیست سنتز شده در هر آزمایش به آن اضافه گردید و تحت نور فرابنفش قرار گرفت. در طی فرآیند حذف، محلول درون مخزن توسط همزن مغناطیسی همزده شد. نمونه‌برداری از پساب موجود در مخزن حذف مطابق با زمان‌های (۱۰-۱۳۰ دقیقه) ذکر شده در طرح آزمایش انجام شد و در ادامه ذرات فوتوکاتالیست و الیاف باقی‌مانده در محلول با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ Universal مدل ۳۲۰ به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه جداسازی شد (Samarghandi *et al.*, 2011). درصد حذف رنگ و غلظت رنگ باقی‌مانده در محلول جداسازی شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis شرکت K-Lab در طول موج ۵۹۲ نانومتر با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید. در این رابطه، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی رنگ (mg/L) است.

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

آنالیزهای آماری: در این مطالعه برازش مدل بهینه برای دستیابی به حداکثر میزان حذف ماده رنگ‌زا از پساب صنایع نساجی به کمک آنالیز واریانس انجام شد. طراحی آزمایشات با کمک نرم‌افزار Design-Expert (نسخه ۱۲) و براساس طرح مرکب مرکزی طراحی شد. معادله رگرسیون، مقادیری از متغیر وابسته (درصد حذف رنگ‌زا) را بعد از آنالیز واریانس ANOVA^۳ ارائه می‌دهد که

^۳Analysis of Variance

این پارامتر تحت تأثیر برهم کنش پارامترهای مستقل pH اولیه محلول (A)، دوز فوتوکاتالیست (B) و زمان واکنش (C) در آزمایشات بوده است. از پارامترهای آماری انحراف معیار^۴، میانگین^۵ و ضریب تغییرات^۶ به منظور برآزش مدل و پاسخ های به دست آمده در هر آزمایش استفاده گردید. به منظور بررسی تأثیرگذاری هر کدام از پارامترها و همچنین معنی دار بودن مدل پیشنهادی از دو کمیت P -value و F -value استفاده گردید. مقدار عددی به دست آمده از P -value معنی دار بودن یا نبودن تأثیر یک پارامتر را در فرآیند نشان می دهد؛ به طوری که اگر کمتر از ۰/۰۵ باشد بیان کننده معنی دار بودن تأثیر آن پارامتر در فرآیند است. هرچه این میزان به عدد ۰/۰۰۱ نزدیک تر باشد بیان کننده تأثیر بسیار بیشتر آن پارامتر است. در سمت مقابل، مقدار عددی F -value برای هر پارامتر هر چه بیشتر باشد، نشان دهنده تأثیرگذاری بیشتر آن پارامتر است (Amini et al., 2009).



شکل ۲- شماتیک سیستم ناپیوسته حذف رنگ؛ (۱) کربن نیتريد گرافیتی سنتز شده، (۲) لامپ فرابنفش، (۳) مخزن حاوی پساب، (۴) همزن مغناطیسی، (۵) اسپکتروفوتومتر و (۶) ظروف نمونه گیری

یافته های پژوهش

آنالیز میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی^۷ (FESEM): میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) از پرتوهای الکترونی برای تصویربرداری سطح نمونه ها استفاده می کند. FESEM با استفاده از پرتوهای الکترونی، سطح نمونه را اسکن می کند و الکترون های به بیرون پراکنده شده را جمع آوری می کند. این الکترون ها سپس تبدیل به تصویر می شوند و می توان اطلاعاتی درباره ساختار و ویژگی های سطحی نمونه ها دریافت کرد. همان گونه که در تصاویر شکل ۳ مشاهده می شود، شکل ظاهری و مورفولوژی کربن نیتريد گرافیتی به صورت گرافن یا صفحه ای است. فوتوکاتالیست سنتز شده دارای ساختار دوبعدی پوسته مانند با منافذ و کانال های متعددی است که مکان های فوتوکاتالیستی فعال مناسبی را ارائه می دهند.

آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX)^۸: طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس یک روش تحلیلی است که اطلاعات شیمیایی و توزیع فضایی عناصر در نمونه را به صورت همزمان ارائه می دهد. در این روش، از ترکیبی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و آنالیز EDAX استفاده می شود. در این آنالیز درصد به دست آمده برای عناصر C، N و O به ترتیب برابر ۳۵/۴۲، ۵۱/۱۳ و ۱۳/۴۵ بود. تصاویر EDAX mapping نشان می دهد که عناصر کربن، نیتروژن و اکسیژن به خوبی و به طور یکنواخت در سطح نمونه توزیع شده اند (شکل ۴). دلیل حضور عنصر اکسیژن در نمونه $g-C_3N_4$ می تواند به علت سنتز این ماده در کوره تحت هوا باشد.

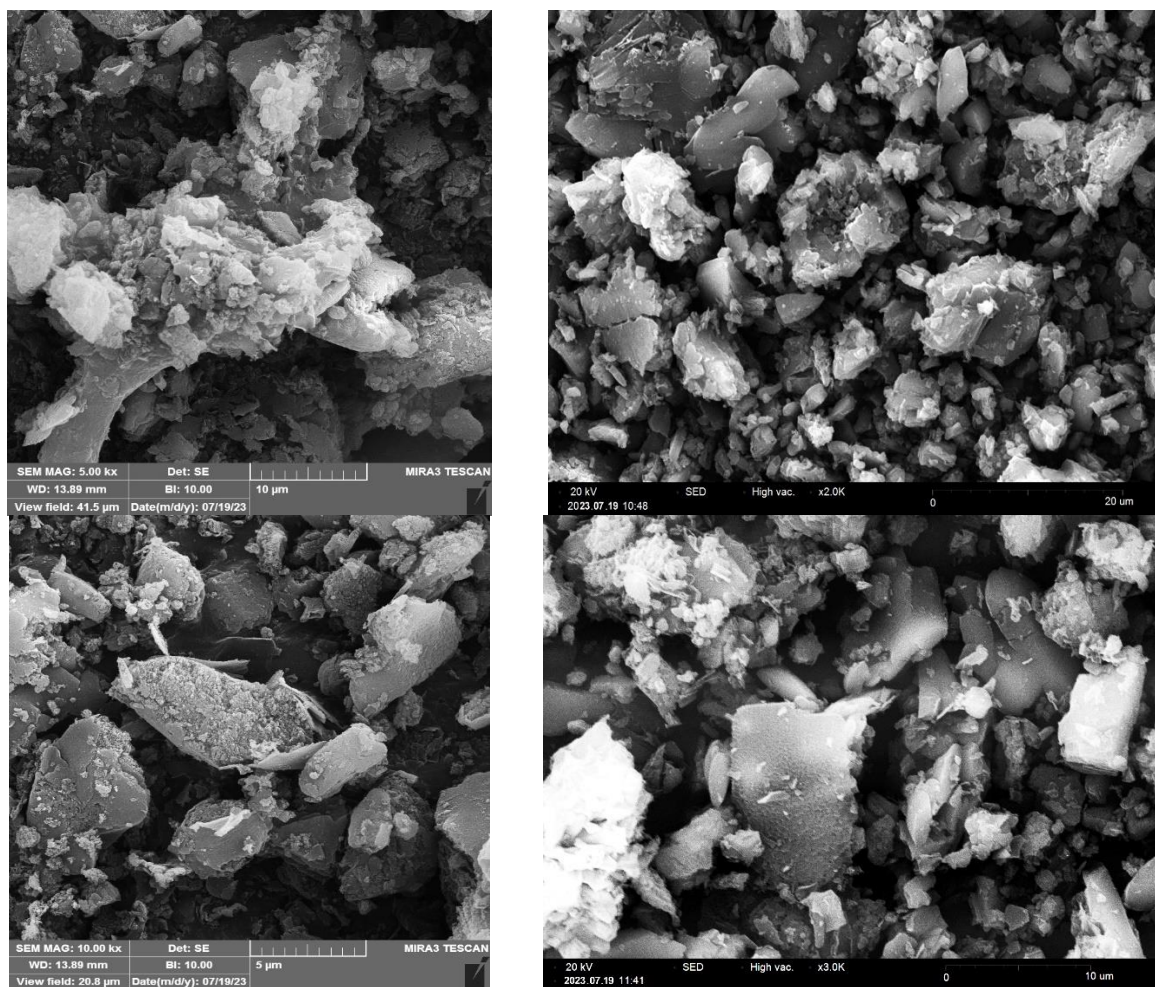
⁴standard deviation

⁵Mean

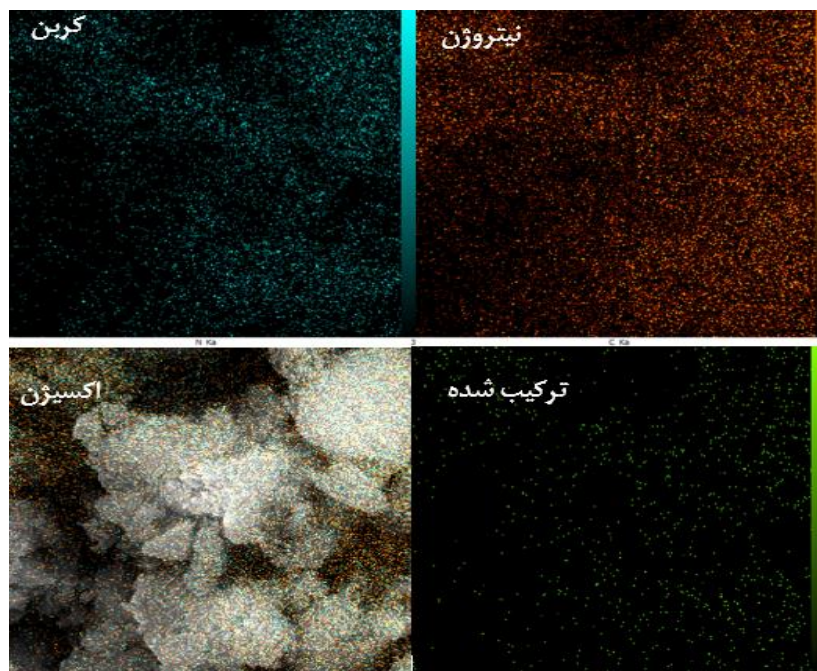
⁶coefficient of variation

⁷Field Emission Scanning Electron Microscope

⁸Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

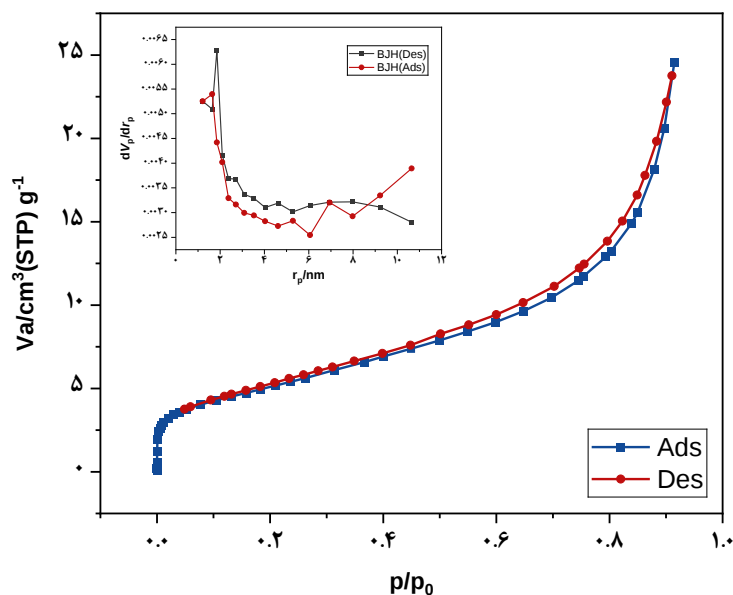


شکل ۳- تصاویر آنالیز FESEM از $g-C_3N_4$ سنتز شده



شکل ۴- آنالیز EDAX mapping برای نمونه $g-C_3N_4$ سنتز شده

آنالیز جذب و واجذب نیتروژن^۹ (BET): آنالیز BET یکی از روش های شناخته شده برای تعیین سطح ویژه و میزان تخلخل مواد جامد است. در مورد فوتوکاتالیست ها نیز می توان خصوصیات سطحی آنها را بررسی کرد و اطلاعاتی درباره فعالیت فوتوکاتالیستی آنها به دست آورد. با تحلیل نمودار BET، می توان اطلاعاتی درباره توزیع اندازه منافذ و تراکم بر روی سطح فوتوکاتالیست دریافت کرد. این نمودار به صورت یک منحنی دوگانه نمایش داده می شود که شامل جذب و واجذب است. ایزوترم های جذب-واجذب نیتروژن مربوط به $g-C_3N_4$ سنتز شده در شکل ۵ نمایش داده شده است. طبق طبقه بندی آیوپاک، ایزوترم نوع IV با حلقه هیستریزس نوع H_3 در محدوده (P/P_0) شامل ۰/۵۵ تا ۱ را نشان می دهد که حضور حفره در بین نمونه را آشکار می سازد. مساحت سطح $g-C_3N_4$ ۲۰/۰۱ متر مربع بر گرم است (جدول ۲).



شکل ۵- ایزوترم های جذب-واجذب نیتروژن و BJH برای کربن نیتريد سنتز شده

جدول ۲- آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن

نمونه	پارامترهای ساختاری		
	S_{BET} , m^2/g	Total pore volume, cm^3/g	Mean pore diameter, nm
$g-C_3N_4$	۲۰/۰۱	۰/۰۳۷۹	۸/۵۶۰

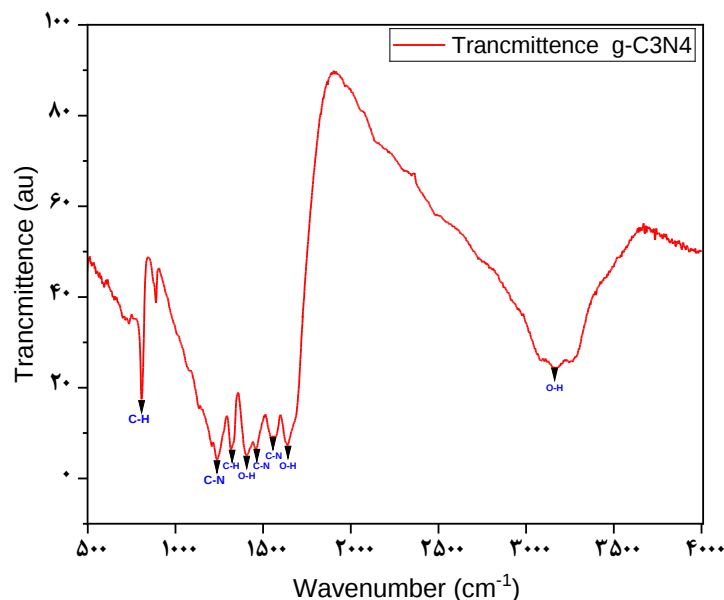
آنالیز طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^{۱۰} (FTIR): به منظور شناسایی پیوندها، تشخیص گروه های عاملی در نانوذرات سنتز شده، از آنالیز FTIR استفاده شد. عموماً، گروه های عاملی با قطبیت بالاتر بیشترین جذب را از اشعه مادون قرمز نشان می دهند. شکل ۶ طیف های آنالیز FTIR برای ذرات $g-C_3N_4$ را نشان می دهد. پیک مشاهده شده در ناحیه 797 cm^{-1} نشان دهنده پیوند خمشی C-H است (Salamat et al., 2017). همچنین پیک های مشاهده شده در عدد موجی های ۱۲۳۸، ۱۳۱۷ و 1406 cm^{-1} به ترتیب نشان دهنده ارتعاشات کششی C-N، C-H و ارتعاش خمشی O-H هستند (Shen et al., 2018). پیک ظاهر شده در عدد موجی 1639 cm^{-1} به آب جذب شده در سطح نمونه مربوط می شود و در نهایت پیک 3172 cm^{-1} موید ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (OH-) است (Yüce et al., 2017).

تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی پساب: شناخت دقیق خصوصیات فیزیکوشیمیایی پساب صنایع مختلف در بکارگیری روش های دوستدار محیط زیست در تصفیه فاضلاب صنعتی با صرف کمترین میزان مصرف آب، انرژی و مواد شیمیایی بسیار حائز اهمیت است. بنابراین در اولین گام پس از ورود پساب نمونه برداری شده به آزمایشگاه، اقدام به سنجش دقیق خصوصیات فیزیکوشیمیایی پساب، بدون هیچ گونه ماده افزودنی شد. مشخصات فیزیکوشیمیایی پساب مورد بررسی قبل و بعد از انجام فرآیند

⁹Brunauer Emmett Teller

¹⁰Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

حذف در جدول ۳ ارائه شده است. بررسی نتایج اولیه آزمایشات حذف فوتوکاتالیستی رنگ از پساب صنایع نساجی نشان می‌دهد که فوتوکاتالیست سنتز شده علاوه بر خاصیت رنگ‌زدایی از پساب، قادر به حذف مقادیر قابل توجهی از سایر آلاینده‌های موجود در پساب مورد بررسی است. نتایج به‌دست آمده از طرح آزمایشات بر پایه سه پارامتر مستقل و یک پارامتر وابسته به‌عنوان پاسخ در جدول ۴ نشان داده شده است.



شکل ۶- طیف‌های FTIR برای نمونه g-C₃N₄ سنتز شده

جدول ۳- خصوصیات فیزیکوشیمیایی پساب صنایع نساجی

پارامتر	واحد	قبل از تصفیه	بعد از تصفیه
pH	-	۶/۶	۶/۵
اکسیژن‌خواهی شیمیایی	میلی گرم بر لیتر	۱۰۱۰±۵۰	۳۰±۴
اکسیژن‌خواهی زیستی	میلی گرم بر لیتر	۴۸۰±۵۰	۱۴±۵
اکسیژن محلول	میلی گرم بر لیتر	۱/۸	۱/۹
جامدات کل	میلی گرم بر لیتر	۶۱۸۴	۳۰۸۱
هدایت الکتریکی	میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر	۹/۹۷	۷/۴۴
رنگ	-	آبی تیره	شفاف بی رنگ
دما	درجه سانتی‌گراد	۲۸±۳	۲۹±۱
چربی و گریس	میلی گرم بر لیتر	۷۶۶	۳۱۷
سولفات	میلی گرم بر لیتر	۱۸۵	۱۰۲
نیتрат	میلی گرم بر لیتر	۱/۲۲	۱/۱
نیتروژن آمونیاکی	میلی گرم بر لیتر	۰/۶۴	۰/۴۱
فسفات	میلی گرم بر لیتر	۳/۴	۱/۹

در هر سیستم یا فرآیند، پارامترهای متعددی حضور دارند که می‌توانند بر نتایج آزمایش تأثیرگذار باشند. بنابراین تعیین پارامترهایی که بیشترین تأثیر را بر کارایی سیستم دارند، بسیار ضروری است (Sharma et al., 2020). در این مطالعه از آنالیز ANOVA برای تعیین تأثیر پارامترها استفاده شد. نتایج اثرات خطی، متقابل و درجه دوم پارامترهای تأثیرگذار به‌دست آمده از آنالیز ANOVA در جدول ۵ ارائه شده است. به‌منظور بررسی برازش مدل پیشنهادی، مقادیر واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده محاسبه شد و نشان داد که داده‌های تجربی به‌دست آمده مطابقت خوبی ($R^2 = ۰/۹۶۸$) با مقادیر واقعی دارد. احتمال صحت نتایج با $\text{prob} > F$ و میزان اثرگذاری هر پارامتر مستقل و معنی‌داری با استفاده از مقادیر F-value تعیین شدند (Chang et al., 2006 و 2019 Darvishmotevalli et al.,). همچنین میزان $R^2 = ۰/۹۶۸$ نشان می‌دهد همبستگی خوبی بین نتایج به‌دست آمده با نتایج پیش‌بینی شده وجود دارد. ضریب تبیین تطابق یافته ($R^2 = ۰/۹۵۰$) میزان ضریبی است که در مدل برای تعداد بیشتری از پارامترها

تنظیم شد و برای بررسی مدل بکار برده می شود. ضریب تبیین پیش بینی شده ($R^2=0/836$)، نشان می دهد که یک مدل رگرسیون چه تعداد پاسخ برای مشاهدات جدید را پیش بینی می کند و از تخمین های بالاتر نسبت به مقادیر تطبیق یافته با مدل جلوگیری می کند. دقت کافی = $15/65$ میزان سیگنال به نویز را نشان می دهد که به طور معمول این میزان باید بیش از ۴ باشد. $6/23\% =$ ضریب تغییرات میزان پراکندگی به ازای یک واحد از میانگین را بیان می کند، $72/25 =$ میانگین و $4/383 =$ انحراف معیار که نشان می دهد به طور میانگین داده ها چه مقدار از مقدار متوسط فاصله دارند. ضرایب رگرسیون چندگانه مدل مورد بررسی در حذف فوتوکاتالیستی پساب صنایع نساجی به کمک کربن نیتريد گرافیتی در حضور نور فرابنفش نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که هر سه پارامتر مستقل تعریف شده شامل pH، دوز فوتوکاتالیست و زمان معنی دار بوده و برهمکنش معنی داری بر همدیگر نداشته اند (جدول ۵).

جدول ۴- پاسخ های واقعی حاصل از انجام آزمایش ها و پاسخ های پیش بینی شده به وسیله مدل CCD و در فرآیند حذف فوتوکاتالیستی

آزمایش	مقادیر کد دهی شده (مستقل)				درصد حذف رنگ (پاسخ)	
	pH (A)	دوز فوتوکاتالیست (B)	زمان (C)	مقدار واقعی	مقدار پیش بینی شده	
۱	۶	۵۰	۷۰	۹۰	۸۹/۸۰	
۲	۶	۵۰	۷۰	۹۰	۸۹/۸۰	
۳	۸	۷۰	۱۰۰	۷۸	۷۵/۲۴	
۴	۶	۵۰	۱۳۰	۷۰	۷۲/۸۹	
۵	۲	۵۰	۷۰	۸۱	۸۳/۳۹	
۶	۴	۳۰	۴۰	۶۳	۶۶/۹۹	
۷	۶	۹۰	۷۰	۷۰	۷۴/۶۴	
۸	۱۰	۵۰	۷۰	۴۶	۴۲/۳۹	
۹	۶	۵۰	۷۰	۹۰	۸۹/۸۰	
۱۰	۸	۳۰	۴۰	۳۷	۴۲/۹۹	
۱۱	۶	۵۰	۷۰	۹۰	۸۹/۸۰	
۱۲	۴	۷۰	۴۰	۷۸	۷۵/۷۵	
۱۳	۸	۳۰	۱۰۰	۵۰	۵۳/۴۹	
۱۴	۶	۵۰	۱۰	۵۰	۴۵/۸۹	
۱۵	۴	۳۰	۱۰۰	۷۸	۷۷/۴۷	
۱۶	۶	۵۰	۷۰	۹۰	۸۹/۸۰	
۱۷	۸	۷۰	۴۰	۵۷	۵۸/۷۴	
۱۸	۴	۷۰	۱۰۰	۹۷	۹۲/۲۴	
۱۹	۶	۵۰	۷۰	۹۰	۸۹/۸۰	
۲۰	۶	۱۰	۷۰	۵۰	۴۴/۱۴	

معادله رگرسیونی مؤلفه های کدگذاری شده pH اولیه (A)، دوز اولیه فوتوکاتالیست (B) و زمان واکنش (C) برای حذف رنگ از پساب صنایع نساجی به صورت معادله ۲ است. معادله به دست آمده بر حسب فاکتورهای کدگذاری شده است که می تواند برای پیش بینی پاسخ برای سطوح معین هر عامل استفاده شود. به طور پیش فرض، سطوح بالای فاکتورها به صورت +۱ و سطوح پایین به صورت -۱ کدگذاری می شوند.

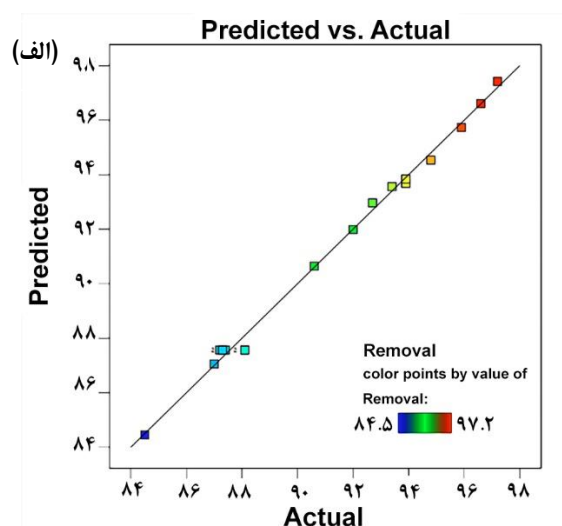
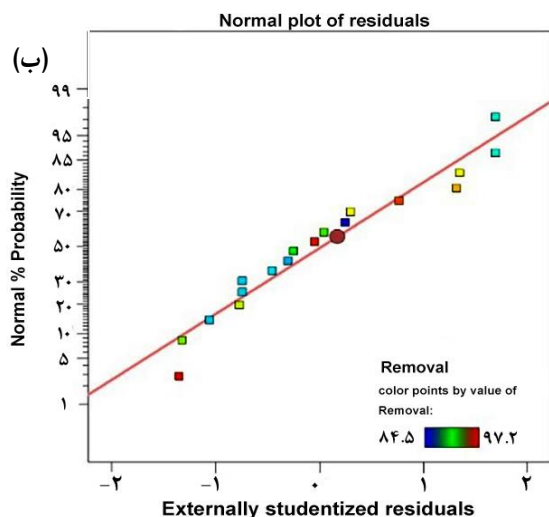
$$\text{عملکرد حذف (\%)} = -2/8693 + 41/84186 * A + 1/84433 * B + 1/2825 * C + 0/4375 * AB + 2/571 * AC + 0/025 * BC \\ 1/6818/0 - * A^2 - 0/0190 * B^2 - 0/0084 * C^2 \quad \text{رابطه ۲}$$

ضریب همبستگی تعیین شده برای مدل $0/968$ است که نشان می دهد که همبستگی خوبی بین مقادیر پیش بینی شده توسط مدل و مقادیر تجربی به دست آمده وجود دارد (شکل ۷، الف). مقادیر واقعی به دست آمده و مقادیر برآورد شده توسط مدل به یکدیگر نزدیک هستند که نشان می دهد مقادیر پیش بینی شده توسط مدل تا حد زیادی نشان دهنده داده های تجربی است و مدل قابل

اعتماد است. نتایج به‌دست آمده از شکل ۷ (ب) نشان می‌دهد که مقدار خطاها به‌طور معمول توزیع می‌شوند. تأثیر برهمکنش مقدار pH اولیه با زمان واکنش بر درصد رنگ‌زدایی در شکل ۸ (الف) نشان می‌دهد که این دو پارامتر تأثیر معنی‌داری بر همدیگر نداشته‌اند به‌طوری‌که کاهش pH از ۸ به ۴ و نیز افزایش زمان از ۴۰ به ۱۰۰ دقیقه سبب افزایش هرچه بیشتر کارایی فوتوکاتالیست از ۳۷ به ۹۷ درصد حذف شده است. نتایج نشان می‌دهد که فوتوکاتالیست سنتز شده با توجه به ماهیت رنگ‌های محلول، در pHهای اسیدی عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد. اثر برهمکنش پارامترهای pH اولیه و دوز فوتوکاتالیست نیز معنی‌دار نبوده (شکل ۸، ب) و بیان می‌کند که کاهش pH اولیه و افزایش دوز فوتوکاتالیست منجر به افزایش کارایی حذف رنگ می‌گردد، دلیل این امر می‌تواند بار سطحی رنگ‌های آنیونی موجود در پساب باشد.

جدول ۵- نتایج آزمون آنالیز واریانس فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی رنگ نساجی

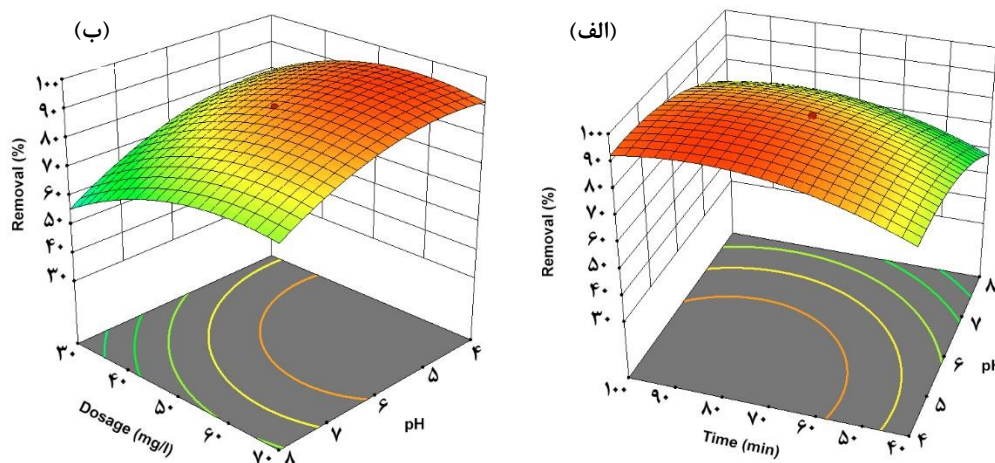
مدل	p-value	F-value	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	عدم/معنی‌داری
مدل	< ۰/۰۰۰۱	۳۴/۰۹	۶۹۱/۲۲	۹	۶۲۲۰/۹۸	معنی‌دار بودن مدل
A-pH	< ۰/۰۰۰۱	۸۲/۹۰	۱۶۸۱/۰۰	۱	۱۶۸۱/۰۰	
دوز فوتوکاتالیست-B	< ۰/۰۰۰۱	۴۵/۸۸	۹۳۰/۲۵	۱	۹۳۰/۲۵	
زمان-C	< ۰/۰۰۰۱	۳۵/۹۵	۷۲۹/۰۰	۱	۷۲۹/۰۰	
دوز فوتوکاتالیست-pH	۰/۲۹۷۴	۱/۲۱	۲۴/۵۰	۱	۲۴/۵۰	
زمان-pH	۱/۰۰۰۰	۰۰/۰۰	۰۰/۰۰	۱	۰۰/۰۰	
دوز فوتوکاتالیست-زمان	۰/۳۶۸۳	۰/۸۸۷۷	۱۸/۰۰	۱	۱۸/۰۰	
pH ^۲	< ۰/۰۰۰۱	۵۶/۱۲	۱۱۳۷/۸۷	۱	۱۱۳۷/۸۷	
دوز فوتوکاتالیست ^۲	< ۰/۰۰۰۱	۷۱/۶۶	۱۴۵۳/۱۲	۱	۱۴۵۳/۱۲	
زمان ^۲	< ۰/۰۰۰۱	۷۱/۶۶	۱۴۵۳/۱۲	۱	۱۴۵۳/۱۲	
باقیمانده			۲۰/۲۸	۱۰	۲۰۲/۷۷	
عدم برازش	۰/۶۵۵۲	۰/۵۷۶۳	۰/۱۰۰۷	۳	۲۰۲/۷۷	معنی‌دار نیست
خطای خالص			۰/۱۷۴۷	۵	۰/۸۷۳۳	
مجموع				۱۹	۶۴۲۳/۷۵	



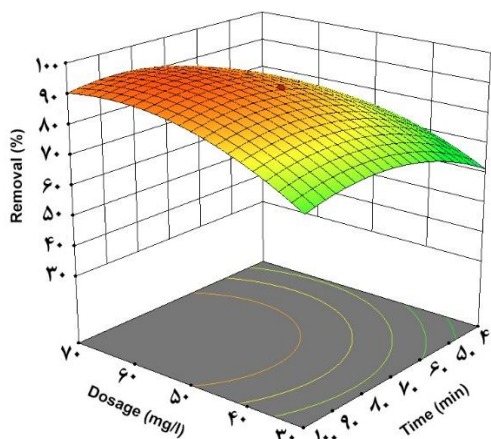
شکل ۷- اعتبارسنجی مقادیر پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر واقعی (الف)، مقادیر پیش‌بینی حذف رنگ به درصد احتمال نرمال (ب)

در شکل ۹ تأثیر برهمکنش بین زمان فرآیند و دوز فوتوکاتالیست بر بازدهی حذف رنگ نشان داده شده است. نتایج به‌دست آمده بیان می‌کند که افزایش دوز فوتوکاتالیست و زمان واکنش باعث افزایش درصد حذف ماده رنگ‌زا در پساب مورد بررسی شده است. با افزایش زمان فرصت کافی برای برخورد آلاینده با ذرات فوتوکاتالیست فراهم می‌شود در نتیجه بازدهی حذف افزایش می‌یابد. در پژوهش حاضر، دستیابی به بالاترین درصد حذف رنگ به‌عنوان هدف و قرارگیری پارامترهای بهینه در دامنه تعریف شده در نظر گرفته شد. مقادیر بهینه پیشنهاد شده توسط مدل برای پارامترهای تأثیرگذار جهت رسیدن به بیشترین درصد حذف رنگ در جدول

۶ ارائه شده است. با توجه به مقادیر بهینه، پارامترهای تأثیرگذار که مدل پیشنهاد داده است، آزمایشات با ۳ بار تکرار انجام گرفت و میزان درصد حذف رنگ تحت این دو شرایط به ترتیب برابر ۹۶/۲ و ۹۵/۱ بوده است که با درصد حذفی که پیشنهاد شده توسط مدل مطابقت بسیار خوبی داشته است که نشان از صحت بالای مدل دارد.



شکل ۸- تأثیر برهم کنش pH اولیه با زمان (الف) و pH اولیه با دوز فوتوکاتالیست (ب) بر کارایی حذف رنگ

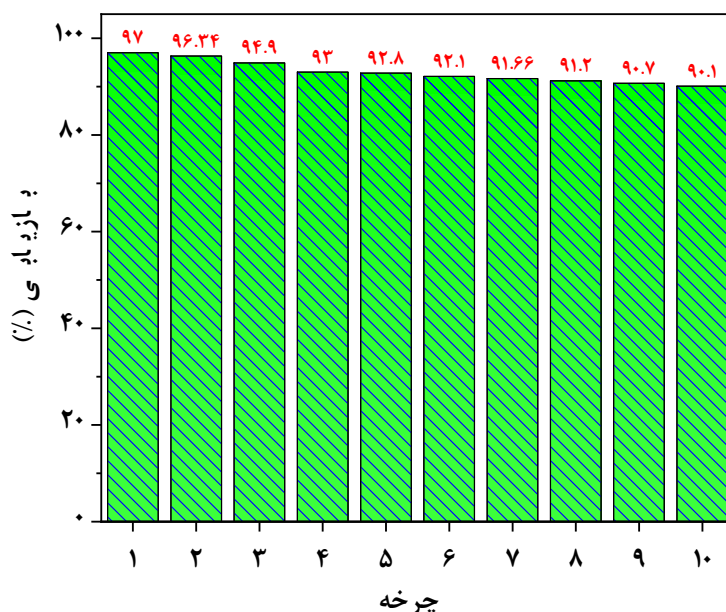


شکل ۹- تأثیر برهم کنش زمان با دوز فوتوکاتالیست بر کارایی حذف رنگ

جدول ۶- مقدار بهینه پیشنهاد شده پارامترها به وسیله مدل و مقایسه درصد حذف رنگ پیشنهاد شده با مقدار تجربی

شماره	pH	دوز فوتوکاتالیست	زمان	درصد حذف پیش بینی شده	درصد حذف تجربی	مطلوبیت
۱	۴/۵۰	۵۹	۸۴	۹۶/۸۳	۹۶/۲	۱
۲	۴/۵۱	۶۰	۸۰	۹۶/۷۰	۹۵/۱	۱

ارزیابی پایداری فوتوکاتالیست سنتز شده: قدرت بازیابی و قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست $g-C_3N_4$ سنتز شده برای حذف ماده رنگزا در پساب نساجی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان این ارزیابی نشان داد (شکل ۱۰) که فوتوکاتالیست سنتز شده در شرایط بهینه قدرت بازیابی بالایی داشته و قادر است بعد از ده چرخه متوالی استفاده، بیش از ۹۰ درصد رنگ را از پساب واقعی حذف نماید. این موضوع بیان می کند که فوتوکاتالیست سنتز شده پایداری بالایی دارد و می تواند پس از ده بار استفاده در حذف آلاینده، همچنان خواص نوری و فوتوکاتالیستی خود را حفظ نماید.



شکل ۱۰- آزمایشات بازیابی فوتوکاتالیست $g-C_3N_4$ در حذف رنگ در طی ده چرخه متوالی

بحث و نتیجه‌گیری

صنایع نساجی و رنگرزی در حال حاضر یکی از گسترده‌ترین صنایع تولید پساب و نیز از جمله پرمصرف‌ترین صنایع مصرف آب شیرین است. این موضوع سبب پدید آمدن چالش‌های متعددی شده است. یکی از این چالش‌ها، فاضلاب‌های سمی و آلوده‌کننده‌ای است که در فرآیند تولید و استفاده از این رنگ‌ها ایجاد می‌شود. ورود پساب‌های رنگی به سیستم فاضلاب منجر به آلودگی منابع آب شیرین و محصولات کشاورزی و نیز وارد آوردن آسیب‌های جدی به زیست‌مندان می‌شود. با توجه به این چالش‌ها، تحقیقاتی در زمینه تصفیه پساب‌های رنگی و کاهش تأثیرات سمی آن‌ها در محیط‌زیست انجام شده است. با این حال، این روش‌ها هنوز به صورت کامل مشکلات موجود را حل نکرده‌اند و نیاز به تحقیقات بیشتری در این زمینه وجود دارد. یکی از روش‌های جدید و پیشرفته برای تصفیه آب و حذف رنگ‌های مصنوعی، تخریب فوتوکاتالیستی است. در همین راستا در مطالعه حاضر از یک فوتوکاتالیست غیر فلزی و کم‌خطر کربن نیتريد گرافیتی به منظور حذف رنگ از پساب واقعی صنایع نساجی استفاده گردید. جهت بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی فوتوکاتالیست سنتز شده آنالیزهای مختلفی مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز BET جهت میزان تخلخل موجود در مواد سنتز شده و تشخیص سطح ویژه نمونه‌ها انجام شد. مساحت سطح $g-C_3N_4$ $20/01$ مترمربع بر گرم است در مطالعات مشابه مساحت‌های سطح $34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Wang et al., 2016)، $18/5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Nagajyothi et al., 2017) و $141/5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Zhou et al., 2013) به دست آمد. هرچه سطح ویژه کربن نیتريد نهایی بیشتر باشد، سطح تماس فوتوکاتالیست با آلاینده‌ها افزایش یافته و قدرت تخریب بیشتری خواهیم داشت. نتایج همچنین نشان داد که الگوی جذب و واجذب برای همه نمونه‌ها از ایزوترم نوع IV تبعیت می‌کند که نشان‌دهنده ساختار مزوحفره‌ای ($50-2$ نانومتر) در این ماده‌ها است. نتایج آنالیز BET با مطالعات مشابه مطابقت دارد (He et al., 2020 و Sajid et al., 2020). نتایج آنالیز FESEM ویژگی‌های مورفولوژیکی، سطحی و اندازه ذرات را به خوبی نشان داد، همچنین آنالیز EDAX Mapping برای تشخیص نوع عناصر و درصد وزنی آن‌ها در فوتوکاتالیست سنتز شده استفاده شد و حضور سه عنصر C، N و O در فوتوکاتالیست ثابت شد. در نمونه سنتز شده عنصر C و N در کل سطح اسکن حضور داشت، و علت حضور عنصر اکسیژن در نمونه $g-C_3N_4$ می‌تواند به علت سنتز این ماده در کوره تحت هوا باشد. نتایج این پژوهش با نتایج به دست توسط Shang و همکاران (۲۰۱۹) و نیز Li و همکاران (۲۰۱۹) مطابقت دارد. پس از مطالعه و بررسی ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی، به منظور دستیابی به حداکثر کارایی فوتوکاتالیست سنتز شده در حذف رنگ از پساب نساجی، بهینه‌سازی فرآیند حذف به روش پاسخ سطح و با استفاده از مرکب مرکزی انجام شد. تأثیر سه پارمتر مستقل pH اولیه، دوز

فوتوکاتالیست و زمان واکنش به عنوان پارمتر وابسته بر درصد حذف رنگ به عنوان پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل واریانس داده ها نشان داد که اثرات پارامترهای اصلی pH اولیه، دوز فوتوکاتالیست، مجذور pH اولیه، مجذور دوز فوتوکاتالیست و مجذور زمان واکنش در مدل معنی دار هستند. مقدار F -value و $\text{prob} > F$ مدل به ترتیب ۳۴/۰۹ و ۰/۰۰۱ < برای پارامترهای وابسته ذکر شده در مدل به دست آمد که نشان دهنده معنی داری مدل و نتایج به دست آمده است. نتایج آنالیز واریانس نشان دهنده این است که مقادیر P -value کمبود برازش مدل معنی دار نیست که این عدم معنی داری بیان کننده معتبر بودن مدل از نظر آماری در رابطه با پارامتر وابسته مورد بررسی است. مقدار مربع رگرسیون (R^2) برای متغیر وابسته ۰/۹۶۸ تعیین شد که نشان دهنده معنی دار بودن معادلات رگرسیونی و کل آنالیز واریانس ها از نظر آماری است. نتایج به دست آمده نشان دادند که حداکثر کارایی فوتوکالیست کربن نیتريد گرافیتی در pH اولیه ۴، دوز فوتوکاتالیست ۷۰ میلی گرم و زمان ۱۰۰ دقیقه به دست آمد. نتایج به دست آمده از تأثیر pH بر کارایی حذف رنگ با مطالعه انجام گرفته توسط Warshagha و همکاران (۲۰۲۲) انجام گرفت، مطابقت داشت که نشان داد میزان حذف رنگ در pH های اسیدی بیشتر از محدوده خنثی است. نتایج تأثیر دوز فوتوکاتالیست نیز بیان می کند با افزایش دوز فوتوکاتالیست، تعداد مراکز فعال الکترون-حفره فوتوکاتالیست نیز افزایش می یابد و به دنبال آن، میزان رادیکال های آزاد که در واکنش حذف فوتوکاتالیستی رنگ شرکت می کنند، افزایش می یابد. این نتایج با مطالعات مشابه که توسط Raouf و Ashraf (۲۰۰۹) و Masunga و همکاران در (۲۰۲۰) انجام شد، همخوانی داشت (Raouf et al., 2009; Masunga et al., 2020). بررسی اثرگذاری زمان واکنش توسط Haruna و همکاران (۲۰۲۴) در زمینه حذف فوتوکاتالیستی رنگ از محلول های آبی انجام دادند، نشان داد که همانند مطالعه حاضر افزایش زمان واکنش منجر به افزایش درصد حذف رنگ می شود که به دلیل افزایش مدت زمان بیشتر در تولید رادیکال هیدروکسیل و واکنش آن با آلاینده در نتیجه فرآیند حذف فراهم می شود. البته همان طور که در این مطالعه و مطالعات مشابه دیده شد، پس از فرآیند اشباع و رسیدن به حداکثر حذف، با توجه به کاهش ظرفیت فوتوکاتالیست در تولید هیدروکسیل و حذف آلاینده، اثر افزایشی زمان بر بهبود حذف معکوس می شود (Fathi et al., 2021 و Haruna 2024 et al.). نتایج همچنین نشان داد که فوتوکاتالیست سنتز شده در تخریب رنگ از پساب نساجی تا ۱۰ چرخه متوالی مورد استفاده مجدد قرار گرفت و بالای ۹۰ درصد عملکرد خود را حفظ نمود. میزان BOD^{11} و COD^{12} و سایر آلاینده سنجش شده در قبل و بعد فرآیند تصفیه نشان داد که فوتوکاتالیست سنتز شده علاوه بر رنگ قادر به حذف طیف گسترده ای از سایر آلاینده های موجود در پساب است. مطالعات مشابهی در زمینه حذف رنگ ها از محلول آبی با استفاده از فوتوکاتالیست های مختلف انجام شده است و همان گونه که در جدول ۷ مشاهده می شود فوتوکاتالیست سنتز شده در پژوهش حاضر از نظر میزان درصد حذف، زمان بهینه و درصد و چرخه بازیابی برتری هایی را نسبت به مطالعات مشابه دارد.

جدول ۷- مقایسه عملکرد فوتوکاتالیست سنتز شده با سایر مطالعات مشابه در حذف رنگ

فوتوکاتالیست مورد مطالعه	رنگ مورد مطالعه	زمان بهینه	درصد حذف	بازیابی جاذبی	منبع
کربن نیتريد گرافیتی / ساماریوم	متیل زرد	۶ ساعت	۹۳٪	۴ چرخه ۹۲٪	(Masunga et al., 2020)
فوتوکاتالیست (TiO_2)	متیلن بلو	۳ ساعت	۹۴٪	-	(Viashali et al., 2021)
کربن نیتريد گرافیتی	رودامین B	۳ ساعت	۹۳٪	۴ چرخه ۸۰٪	(Pan et al., 2022)
کربن نیتريد گرافیتی / دی اکسید زیرکونیوم	اثوزین Y	۳ ساعت	۸۷٪	-	(Haruna et al., 2024)
سولفید کادمیوم / دی اکسید قلع	متیلن بلو	۳ ساعت	۹۲٪	۵ چرخه ۸۳٪	(El-Katori et al., 2020)
اکسید روی	آزو B	۱ ساعت	۹۶٪	۳ چرخه ۸۱٪	(Rabieh et al., 2016)
کربن نیتريد گرافیتی	پساب واقعی نساجی	۱۰۰ دقیقه	۹۷٪	۱۰ چرخه ۹۷٪	مطالعه حاضر

بررسی های انجام شده از مطالعات مشابه نشان که فوتوکاتالیست سنتز شده در مطالعه حاضر با توجه به صرف زمان کمتر، درصد حذف بیشتر، قابلیت بازیابی در چرخه های بیشتر و نیز توانایی حذف رنگ از پساب واقعی که به مراتب نسبت پساب های سنتزی قابلیت تخریب و تجزیه پذیری کمتری را دارند عملکرد بهتری را نسبت به سایر فوتوکاتالیست ها از خود نشان داد و این برتری ها

¹¹Biochemical Oxygen Demand

¹²Chemical Oxygen Demand

را می‌توان توجهی در جهت به‌صرفه بودن فتوکاتالیست سنتز شده دانست. در نهایت با توجه به اینکه کربن نیتريد گرافیتی سنتز شده توانست مقادير قابل ملاحظه‌ای از رنگ و COD پساب را حذف نماید و سطح آنها را به کمتر از حد مجاز تعيين شده برای رهاسازی به آب‌های سطحی و استفاده در مصارف کشاورزی برساند و با استناد به نتایج موفقیت‌آمیز ارزیابی استفاده مجدد که نشان از پایداری فوتوکاتالیستی بالای آن دارد، ماده کربن نیتريد-گرافیتی سنتز شده می‌تواند به‌عنوان یک فوتوکاتالیست با کارایی بالا و دوستدار محیط‌زیست در حذف آلاینده‌های مقاوم رنگی از پساب‌های کارخانه‌های نساجی در مقیاس صنعتی بکار گرفته شود.

References

- Adane, T., Adugna, A.T., Alemayehu, E., 2021. Textile industry effluent treatment techniques. *Journal of Chemistry* 2021(1), 5314404.
- Aljuaid, A., Almeshmadi, M., Alsaiani, A.A., Allahyani, M., Abdulaziz, O., Alsharif, A., Alsaiani, J.A., Saih, M., Alotaibi, R.T., Khan, I., 2023. g-C₃N₄ based photocatalyst for the efficient photodegradation of toxic methyl orange dye: Recent modifications and future perspectives. *Molecules* 28(7), 3199.
- American Public Health Association, 1926. Standard methods for the examination of water and wastewater (Vol. 6). American Public Health Association..
- Amini, M., Younesi, H., 2009. Biosorption of Cd (II), Ni (II) and Pb (II) from aqueous solution by dried biomass of *Aspergillus niger*: Application of response surface methodology to the optimization of process parameters. *CLEAN–Soil, Air, Water* 37(10), 776-786.
- Asadi, F., Goharshadi, E.K., Sadeghinia, M., 2020. Highly Efficient Solar-Catalytic Degradation of Reactive Black 5 Dye Using Mesoporous Plasmonic Ag/g-C₃N₄ Nanocomposites. *ChemistrySelect* 5(9), 2735-2745.
- Azanaw, A., Birlie, B., Teshome, B., Jemberie, M., 2022. Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 6, 100230.
- Bai, S., Jiang, J., Zhang, Q. and Xiong, Y., 2015. Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations. *Chemical Society Reviews* 44(10), 2893-2939.
- Castillo-Suárez, L.A., Sierra-Sánchez, A.G., Linares-Hernández, I., Martínez-Miranda, V., Teutli-Sequeira, E.A., 2023. A critical review of textile industry wastewater: green technologies for the removal of indigo dyes. *International Journal of Environmental Science and Technology* 20(9), 10553-10590.
- Ceretta, M.B., Nercessian, D. and Wolski, E.A., 2021. Current trends on role of biological treatment in integrated treatment technologies of textile wastewater. *Frontiers in Microbiology* 12, 651025.
- Chang, C.Y., Lee, C.L., Pan, T.M., 2006. Statistical optimization of medium components for the production of *Antrodia cinnamomea* AC0623 in submerged cultures. *Applied Microbiology and Biotechnology* 72, 654-661.
- de los Milagros Ballari, M., Alfano, O.M., Cassano, A.E., 2010. Mass transfer limitations in slurry photocatalytic reactors: Experimental validation. *Chemical Engineering Science* 65(17), 4931-4942.
- Dihom, H.R., Al-Shaibani, M.M., Mohamed, R.M.S.R., Al-Gheethi, A.A., Sharma, A., Khamidun, M.H.B., 2022. Photocatalytic degradation of disperse azo dyes in textile wastewater using green zinc oxide nanoparticles synthesized in plant extract: A critical review. *Journal of Water Process Engineering* 47, p.102705.
- Dong, H., Guo, X., Yang, C., Ouyang, Z., 2018. Synthesis of g-C₃N₄ by different precursors under burning explosion effect and its photocatalytic degradation for tylosin. *Applied Catalysis B: Environmental* 230, pp.65-76.
- Dubsok, A., Khamdahsag, P., Kittipongvises, S., 2022. Life cycle environmental impact assessment of cyanate removal in mine tailings wastewater by nano-TiO₂/FeCl₃ photocatalysis. *Journal of Cleaner Production* 366, 132928.
- El-Katori, E.E., Ahmed, M.A., El-Bindary, A.A., Oraby, A.M., 2020. Impact of CdS/SnO₂ heterostructured nanoparticle as visible light active photocatalyst for the removal methylene blue dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 392, 112403.
- Fathi, E., Gharbani, P., 2021. Modeling and optimization removal of reactive Orange 16 dye using

- MgO/g-C₃N₄/zeolite nanocomposite in coupling with LED and ultrasound by response surface methodology. *Diamond and Related Materials* 115, 108346.
- Gürses, A., Güneş, K., Şahin, E., Açıkıldız, M., 2024. Technological Applications for Green and Sustainable Production and Elimination of Environmental Pollution. In *Green Chemistry, its Role in Achieving Sustainable Development Goals, Volume1* (pp. 81-128). CRC Press.
- Haruna, M., Bandoh, C.K., Agorku, E.S., Opoku, F., Asare-Donkor, N.K., Adimado, A.A., 2024. Synthesis of La-doped ZrO₂/g-C₃N₄ nanocomposite for eosin yellow photodegradation: a combined experimental and theoretical studies. *Catalysis Communications* 187, 106852.
- He, F., Wang, Z., Li, Y., Peng, S., Liu, B., 2020. The nonmetal modulation of composition and morphology of g-C₃N₄-based photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 269, 118828.
- Hmamouchi, S., El Yacoubi, A., El Hezzat, M., Sallek, B., El Idrissi, B.C., 2023. Optimization of photocatalytic parameters for MB degradation by g-C₃N₄ nanoparticles using Response Surface Methodology (RSM). *Diamond and Related Materials* 136, 109986.
- Jadhav, A.C., Jadhav, N.C., 2021. Treatment of textile wastewater using adsorption and adsorbents. In *Sustainable technologies for textile wastewater treatments* (pp. 235-273). Woodhead Publishing.
- Kim, K.S., Choi, S.Y., Kim, T.W., Kang, M.J., 2024. Recycling Waste Melamine-Formaldehyde Resin as a Photocatalytic Enhancer for g-C₃N₄ Photocatalysts and Application in Photoelectrochemical (PEC) Reactions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 12(18), 7083-7091.
- Mahendran, V., Gogate, P.R., 2021. Degradation of Acid Scarlet 3R dye using oxidation strategies involving photocatalysis based on Fe doped TiO₂ photocatalyst, ultrasound and hydrogen peroxide. *Separation and Purification Technology* 274, 119011.
- Malik, S.N., Ghosh, P.C., Vaidya, A.N., Mudliar, S.N., 2020. Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications: A review. *Journal of Water Process Engineering* 35, 101193.
- Masunga, N., Mamba, B.B., Kefeni, K.K., 2020. Trace samarium doped graphitic carbon nitride photocatalytic activity toward metanil yellow dye degradation under visible light irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 602, p.125107.
- Masunga, N., Mamba, B.B., Kefeni, K.K., 2020. Trace samarium doped graphitic carbon nitride photocatalytic activity toward metanil yellow dye degradation under visible light irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 602, 125107.
- Munagapati, V.S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K.M., Kim, D.S., 2018. Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148, 601-607.
- Nabi, G., Malik, N., Raza, W., 2020. Degradation effect of temperature variation and dye loading g-C₃N₄ towards organic dyes. *Inorganic Chemistry Communications* 119, 108050.
- Nagajyothi, P.C., Pandurangan, M., Vattikuti, S.V.P., Tettey, C.O., Sreekanth, T.V.M., Shim, J., 2017. Enhanced photocatalytic activity of Ag/g-C₃N₄ composite. *Separation and Purification Technology* 188, 228-237.
- Ngullie, R.C., Alaswad, S.O., Bhuvaneswari, K., Shanmugam, P., Pazhanivel, T., Arunachalam, P., 2020. Synthesis and characterization of efficient ZnO/g-C₃N₄ nanocomposites photocatalyst for photocatalytic degradation of methylene blue. *Coatings* 10(5), 500.
- Pan, H., Gu, J., Hou, K., Li, J., Wang, Y., Yue, Y., 2022. High-efficiency, compressible, and recyclable reduced graphene oxide/chitosan composite aerogels supported g-C₃N₄/BiOBr photocatalyst for adsorption and degradation of rhodamine B. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10(2), 107157.
- Rabieh, S., Nassimi, K., Bagheri, M., 2016. Clew-like hierarchical ZnO nanostructure assembled by nanosheets as an efficient photocatalyst for degradation of azure B. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27, 10052-10058.
- Rauf, M.A. and Ashraf, S.S., 2009. Radiation induced degradation of dyes—an overview. *Journal of Hazardous Materials* 166(1), 6-16.
- Rosa, D., Lattanzio, S., Bavasso, I., Di Palma, L., 2023. Investigation of the synergistic effect of hydrogen peroxide and ultrasound on the photocatalytic treatment under visible light of dyes wastewater. *Chemical Engineering Science* 282, 119290.
- Sajid, M., Ahmad, M.I., Shafqat, S.S., Pasha, M.K., Asim, M., 2020. De-colorization of azo dyes CB-

- 10X blue and CBM-10X blue by ozonation for wastewater treatment. University of Wah Journal of Science and Technology (UWJST) 4, 1-7.
- Salamat, S., Younesi, H., Bahramifar, N., 2017. Synthesis of magnetic core-shell Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles from electric arc furnace dust for photocatalytic degradation of steel mill wastewater. RSC Advances 7(31), 19391-19405.
- Samarghandi, M.R., Siboni, M., Maleki, A., Jafari, S.J., Nazemi, F., 2011. Kinetic determination and efficiency of titanium dioxide photocatalytic process in Removal of Reactive Black 5 (RB5) dye and cyanide from aquatic solution. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences 21(81), 44-52.
- Sharma, S., Aygun, A., Simsek, H., 2020. Electrochemical treatment of sunflower oil refinery wastewater and optimization of the parameters using response surface methodology. Chemosphere 249, 126511.
- Shen, H., López-Guerra, E.A., Zhu, R., Diba, T., Zheng, Q., Solares, S.D., Zara, J.M., Shuai, D., Shen, Y., 2018. Visible-light-responsive photocatalyst of graphitic carbon nitride for pathogenic biofilm control. ACS Applied Materials & Interfaces 11(1), 373-384.
- Sheng YuQiang, S.Y., Wei Zhen, W.Z., Miao Hong, M.H., Yao WenQing, Y.W., Li HuiQuan, L.H., Zhu YongFa, Z.Y., 2019. Enhanced organic pollutant photodegradation via adsorption/photocatalysis synergy using a 3D g-C₃N₄/TiO₂ free-separation photocatalyst.
- Solayman, H.M., Hossen, M.A., Abd Aziz, A., Yahya, N.Y., Leong, K.H., Sim, L.C., Monir, M.U., Zoh, K.D., 2023. Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering 11(3), 109610.
- Stylianou, S.K., Kostoglou, M., Zouboulis, A.I., 2016. Ozone mass transfer studies in a hydrophobized ceramic membrane contactor: experiments and analysis. Industrial & Engineering Chemistry Research 55(28), 7587-7597.
- Sudarshan, S., Harikrishnan, S., RathiBhuvaneswari, G., Alamelu, V., Aanand, S., Rajasekar, A., Govarthan, M., 2023. Impact of textile dyes on human health and bioremediation of textile industry effluent using microorganisms: current status and future prospects. Journal of applied microbiology 134(2), 1xac064.
- Venkatesh, S., Venkatesh, K., 2020. Ozonation for degradation of acid red 14: effect of buffer solution. Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences 90, 209-212.
- Wei, X., Xu, X., Yang, X., Li, J., Liu, Z., 2020. Visible light degradation of reactive black-42 by novel Sr/Ag-TiO₂@ g-C₃N₄ photocatalyst: RSM optimization, reaction kinetics and pathways. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 228, 117870.
- Wu, M., Yan, J.M., Zhang, X.W., Zhao, M., 2015. Synthesis of g-C₃N₄ with heating acetic acid treated melamine and its photocatalytic activity for hydrogen evolution. Applied Surface Science 354, 196-200.
- Yaghoubi, A., Ramazani, A. and Taghavi Fardood, S., 2020. Synthesis of Al₂O₃/ZrO₂ nanocomposite and the study of its effects on photocatalytic degradation of reactive blue 222 and reactive yellow 145 dyes. ChemistrySelect 5(32), 9966-9973.
- ZA Warshagha, M., Muneer, M., 2022. Synthesis of ZnO Co-doped Ph-g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic organic pollutants removal under visible light. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 102(18), 6339-6358.
- Zhou, X., Jin, B., Chen, R., Peng, F., Fang, Y., 2013. Synthesis of porous Fe₃O₄/g-C₃N₄ nanospheres as highly efficient and recyclable photocatalysts. Materials Research Bulletin 48(4), 1447-1452.