

# بکارگیری طراحی آزمایش تاگوچی در تعیین شرایط بهینه واکنش تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده آزویی Sunset Yellow FCF با استفاده از نانوذرات نقره در واکنشگاه نوری

رضا مرادی<sup>+</sup>\*

گروه شیمی، واحد تویسرکان، دانشگاه آزاد اسلامی، تویسرکان، ایران

**چکیده:** در این مطالعه نانوذرات نقره به عنوان کاتالیست در واکنش تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ آزویی Sunset Yellow FCF (SYF) در محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات نقره با استفاده از عصاره آبی برگ درخت گردو تهیه شد. سنتز نانوذرات نقره با استفاده از شیمی سبز که روشی سازگار با محیط زیست، کم هزینه، سریع و بی خطر می باشد، پرداخته شده است. عصاره گیری با روشی آسان و همچنین سنتز نانوذرات نقره در مدت زمان کم و با راندمان بالا انجام شد. خواص و ویژگی های نانو ذرات نقره به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی، تجزیه عنصری با روش طیف شناسی تفکیک انرژی، پراش اشعه ایکس و طیف سنجی فرسرخ تبدیل فوریه بررسی شد. شرایط بهینه تجزیه رنگ از روش طراحی آزمایش تاگوچی با آرایه متعامد ( $L_9(3^4)$ ) تعیین شد. تجزیه و تحلیل پاسخ هر آزمایش بر اساس نسبت سیگنال به نویز ( $S/N_L$ ) محاسبه شد. تاثیر فاکتورهای عملیاتی مانند مقدار کاتالیست،  $pH$ ، زمان تابش دهی و دما در سه سطح برای هر فاکتور مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه های تاگوچی نشان داد که مقدار کاتالیست ۲۰ میلی گرم بر لیتر (سطح ۲)،  $pH=4$  (سطح ۱)، زمان تابش دهی ۴۵ دقیقه (سطح ۳) و دما ۳۰ درجه سلسیوس (سطح ۳) شرایط بهینه برای این واکنش بود. بیشترین تاثیر هر فاکتور در واکنش از تحلیل آنالیز واریانس بدست آمد. موثرترین فاکتور،  $pH$  بود. برهمکنش بین دو فاکتور  $pH$  و مقدار کاتالیست بیشترین تاثیر را داشت. تحلیل آنالیز واریانس اولیه نشان داد که مقدار درصد  $p$  (فاکتورهای: مقدار کاتالیست (۱۲/۰۰۲٪)،  $pH$  (۴۶/۲۹۸٪)، زمان تابش دهی (۳۵/۳۱۱٪) و دما (۶/۳۸۳٪) بود. سهم هر فاکتور در تجزیه رنگ به ترتیب مقدار کاتالیست (۰/۱۴۲)،  $pH$  (۰/۴۳۱)، زمان تابش دهی (۰/۳۹۷) و دما (۰/۱۸) یافت شد. واکنش سینتیک شبه درجه اول با ثابت سرعت  $k=0.0721 \text{ min}^{-1}$  برای تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ مشاهده شد.

**واژه های کلیدی:** نانوذرات نقره، تجزیه فوتوکاتالیستی، طراحی آزمایش، واکنشگاه.

**KEYWORDS:** Ag-NPs, Photocatalytic degradation, Experimental design, Reactor.

+E- mail: Reza.Moradi@iau.ac.ir, reza.moradi\_bi@yahoo.com

\* عهده دار مکاتبات

## مقدمه

نانوذرات نقره، یکی از پرکاربردترین ذرات در حوزه نانو است که هر روزه بر کاربرد آن در دنیای نانو افزوده می‌شود. نانوذرات نقره از روش‌های: کاهش شیمیایی، احیا به کمک امواج اولتراسونیک، احیای فوتوکاتالیتیکی، سنتز به کمک امواج ریز موج، احیای تابشی، احیای الکتروشیمیایی، سنتز فاز بخار نانوذرات و شیمی سبز تولید می‌شود [۴-۱]. نانوذره نقره به دلیل فعالیت زیستی و ویژگی‌های فیزیوشیمیایی آن نسبت به فلز نقره متفاوت است چون نسبت سطح به حجم بالایی دارد و خصوصیات مثل پایداری شیمیایی، فعالیت ضدباکتریایی و کاتالیزوری و هدایت خوبی دارد. از کاربردهای نانوذره نقره می‌توان در سیستم تصفیه آب، صنایع رنگ، صنعت نساجی، صنایع غذایی، دارویی، آرایشی، کاتالیست در صنایع شیمیایی و ... را اشاره کرد [۵]. سنتز سبز نانوذرات با استفاده از گیاهان در مقایسه با روش‌هایی که از میکروارگانیزم‌ها استفاده می‌شود، معمولاً بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. تمام قسمت‌های یک گیاه (برگ، میوه‌ها، ریشه‌ها، دانه‌ها و ساقه‌ها) حاوی زیست مولکول‌ها هستند (به عنوان مثال آنزیم‌ها، آلکالوئیدها، پلی‌ساکاریدها، تانن‌ها، تریپونئیدها، فنل‌ها و ویتامین‌ها) که از ارزش درمانی بالایی برخوردار هستند و با وجود ساختارهای پیچیده آن‌ها، دوستدار با محیط زیست هستند. در شیمی سبز عصاره گیاهان جایگزین مواد شیمیایی سمی می‌شود. عصاره گیاهان به خوبی در سنتز نانوذرات، به دلیل وجود اجزا و ترکیبات گوناگون مانند فلاونوئید و تریپونئید در برگ گیاه نقش بارزی را دارند. عصاره آبی گیاه به عنوان عامل پایدار کننده و احیاء کننده برای تولید نانو ذرات نقره استفاده می‌شود. عوامل احیاء کننده موجود در عصاره گیاه باعث تبدیل یون مثبت نقره به نقره فلزی ( $Ag^+ \rightarrow Ag^0$ ) می‌شود [۹-۶].

رنگ‌ها ترکیبات آلی آروماتیک هستند که نور را در محدوده طول موج ۷۰۰-۳۵۰ نانومتر (ناحیه نور مرئی) جذب می‌کنند. بر اساس ساختار شیمیایی یا کروموفور، رنگ‌ها به تعداد زیادی گروه تقسیم می‌شوند. رنگ‌های آروبی دارای یک یا چند پیوند آروبی ( $N=N$ ) بوده که حتی در غلظت‌های خیلی کم نیز باعث ایجاد رنگ در آب می‌شوند. رنگ‌های آروبی بر حسب تعداد گروه‌های آروبی به دسته‌های مونو آروبی، دی آروبی، تری آروبی و پلی آروبی تقسیم بندی می‌شوند. انواع رنگ‌های مورد استفاده در جهان عبارتند از: رنگ‌های اسیدی، رنگ‌های بازی، رنگ‌های آروبی، رنگ‌های مستقیم، رنگ‌های دیسپرس، رنگ‌های غذایی، رنگ‌های گوگردی، رنگ‌های خمی و رنگ‌های واکنش پذیر [۱۲-۱۰]. یکی از روش‌های موثر برای تجزیه آلوده کننده‌های آلی موجود در آب استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد. فرآیندهای

اکسیداسیون پیشرفته از واکنش‌پذیری زیاد رادیکال‌های ناپایدار استفاده می‌شود. این رادیکال‌ها به صورت غیر انتخابی آلاینده‌ها را در سیستم‌های آبی تخریب می‌کنند. نتیجه فرآیند به ویژه به رادیکال هیدروکسیل نسبت داده می‌شود. این رادیکال یک جزء اکسند قوی می‌باشد که باعث می‌شود واکنش آن بسیار سریع‌تر از سایر اکسندها باشد. این حد واسط رادیکالی توسط اکسیژن مولکولی محلول به دام افتاده و سپس با ایجاد پراکسی و پراکسیدها باعث پیشرفت و کامل شدن فرآیند تجزیه می‌شوند. آلاینده‌های آلی در نهایت به مواد ساده-ای مانند آب، دی اکسید کربن و گاز نیتروژن و اسیدهای معدنی تجزیه می‌شوند [۱۴، ۱۳].

طراحی آزمایش‌ها مجموعه‌ای از آزمایش‌هاست که در آن‌ها با ایجاد تغییرات هدفمند در متغیرهای ورودی یک فرآیند، تغییرات ایجاد شده بر روی متغیر خروجی یا پاسخ ارزیابی می‌گردد. طرح تاگوچی نوعی طرح آزمایش فاکتوریل کسری است که می‌تواند برای بهینه سازی فرآیندها استفاده شود. طرح آزمایش تاگوچی با استفاده از آرایه‌های متعام تعداد آزمایش‌ها را کاهش می‌دهد. این آرایه‌ها با ویژگی‌های خاصی از بین تعداد کل آزمایش‌ها در روش فاکتوریل کامل انتخاب می‌شوند [۱۷-۱۵]. از مزایای روش تاگوچی می‌توان به کاهش تعداد آزمایش‌ها و هزینه‌ها، تعیین سهم فاکتورها، امکان تخمین نتیجه‌ها در شرایط بهینه، امکان تخمین نتیجه‌ها در سطوح دلخواه، تعیین سهم خطا، تعیین سهم اثرات متقابل در نظر گرفته شده و امکان به دست آوردن همزمان شرایط بهینه برای چندین پاسخ اشاره کرد. عیب این روش این است که فقط برای سیستم‌های خطی قابل استفاده می‌باشد.

*ابراهیمی و همکاران* [۱۸] تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده اسید رد ۲۰۶ از آب‌های آلوده به وسیله نانوفوتوکاتالیست  $Bentonite/ZnFe_2O_4$  در راکتور ناپیوسته با استفاده از طرح آزمایش تاگوچی را انجام دادند. در طراحی آزمایش تاگوچی از نرم افزار Qualitek-4 استفاده شد. برای شناسایی کاتالیست تهیه شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی و الگوی پراش اشعه ایکس استفاده گردید. تأثیر فاکتورهای عملیاتی در این واکنش مانند pH، غلظت هیدروژن پراکسید، مقدار نانوفوتوکاتالیست و دمای واکنش مورد بررسی قرار گرفت. هر فاکتور در چهار سطح با تعداد ۱۶ آزمایش انجام شد. واکنش تجزیه فوتوکاتالیستی از سینتیک درجه اول پیروی می‌کرد. در مطالعه دیگری *ادریسی و همکاران* [۱۹] تهیه نانوذرات مولیبدات کبالت و بهینه سازی تاگوچی و اکسیداسیون فوتوکاتالیستی رنگ راکتیو بلک ۸ از محلول آبی را مورد بررسی و مطالعه قرار دادند. راندمان حذف

آماده شده با موفقیت برای تصفیه زباله‌های زیستی خطرناک حاوی سلول‌های سرطانی U87- MG در زیر نور مرئی برای اولین بار استفاده شدند. مرتضوی و همکاران [۲۵] به سنتز سبز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره‌ی میوه *Crataegus pentagyna* پرداختند و نانوذراتی با اندازه متوسط ۲۵ تا ۴۵ نانومتر را گزارش کردند. خصوصیات نانوذرات با استفاده از تکنیک‌های مختلفی مشخص شد. نانوذرات نقره فعالیت فوتوکاتالیستی و ضدباکتریایی بالایی را در تجزیه آلاینده‌های آلی و باکتری‌های مختلف نشان دادند. نانوذرات در حضور نور خورشید، تخریب رنگ‌های آلی رودامین بی<sup>۲</sup>، ائوزین<sup>۳</sup> و متیلن بلو<sup>۴</sup> را به ترتیب با درصد تخریب ۸۵، ۷۰ و ۷۸ درصد کاتالیز کردند. در مطالعه دیگری ظاهر<sup>۵</sup> [۲۶] سنتز بیوژنیک، نوری، کاتالیزوری و پتانسیل ضد میکروبی نانوذرات نقره تهیه شده با استفاده از عصاره میوه خرما را انجام داد. اندازه ذرات، ماهیت بلوری و توزیع اندازه با تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری، تجزیه عنصری با روش طیف شناسی تفکیک انرژی، پراکندگی نور دینامیکی تایید شد. نتیجه‌ها نشان داد که نانوذرات نقره در احیای کاتالیستی در حضور احیا کننده سدیم بوروهیدرید و همچنین تجزیه نوری ۴-نیترو فنول بسیار موثر است. نتیجه‌ها نشان داد که احیای کاتالیستی ۴-نیترو فنول در مدت زمان ۸ دقیقه برابر با ۹۵ درصد در دمای اتاق بود. محمدی و همکاران [۲۷] سنتز سبز نانوذرات نقره توسط عصاره دارچین و بررسی خواص فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی در تخریب رنگ متیل نارنجی را مورد مطالعه و بررسی قرار دادند. سنتز نانوذرات در دمای اتاق و دماهای ۵۵ و ۷۵ درجه سلسیوس و با نسبت‌های وزنی ۱:۱ و ۱:۲ نمک نقره به عصاره صورت گرفت. نتیجه‌ها نشان داد با افزایش دما از دمای اتاق تا دمای ۷۵ درجه سلسیوس، اندازه متوسط نانوذرات از ۴۷/۷۸ به ۳۲/۱۲ نانومتر کاهش یافته است. مشاهدات نشان داد که این نانوذرات عملکرد فوتوکاتالیستی بالایی را دارا هستند به طوری که ۷۰ درصد آلاینده رنگی در مدت زمان تابش دهی ۶۰ دقیقه‌ای تخریب شد. همچنین تخریب نوری نانوذرات از واکنش سینتیک مرتبه اول پیروی نمود.

در این مطالعه با استفاده از روش شیمی سبز یا فیتوشیمی به سنتز سبز نانوذرات نقره که روشی سازگار با محیط زیست، کم هزینه، سریع و بی‌خطر می‌باشد، پرداخته شده است. عصاره‌گیری با روشی آسان و همچنین سنتز نانو ذرات در مدت زمان کم، با سرعت بالا،

فوتوکاتالیستی رنگ ۹۱/۴۷ درصد گزارش شد. نانوذرات با استفاده از دو روش رسوبی و میکرومولسیون تهیه شد. طراحی آزمایش تاگوچی برای تهیه نانوذرات به روش رسوبی با آرایه L<sub>۸</sub> با انجام هشت آزمایش در هفت فاکتور با دو سطح و در طراحی آزمایش برای روش میکرومولسیون با آرایه L<sub>۴</sub> با چهار آزمایش در سه فاکتور و در دو سطح اجرا شد. اربابی و همکاران [۲۰] به بهینه سازی حذف COD و رنگ حاصل از فاضلاب خمیر مایه با استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته فنتون با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی پرداختند. اثر زمان واکنش، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت یون آهن دو ظرفیتی برای حذف COD و رنگ فاضلاب خمیرمایه مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج حاصل از روش تاگوچی و آنالیز نسبت سیگنال به نویز، بهترین نسبت مقدار پراکسید هیدروژن به آهن دو ظرفیتی در pH برابر ۳ و زمان واکنش ۳۰ دقیقه بدست آمد. پادروند و همکاران [۲۱] به تهیه نانو ساختار جدید Ag@Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/polyoxomolybdate/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> به عنوان فوتوکاتالیست‌های موثر برای تصفیه پساب و کشتن سلول‌های سرطانی تحت نور مرئی پرداختند. این نانو ساختار با روش ترکیبی پیرولیز-هم رسوبی در دمای اتاق تهیه شدند. پادروند و همکاران [۲۲] نانو کامپوزیت چهارتایی BiOCl/AgCl-BiOI/AgI را تهیه کردند و از آن برای تجزیه نوری پساب‌های آلی اسید بلو ۹۲۱، ۳-متیل-۴-نیترو فنل و همچنین باکتری‌های بیماری‌زا تحت نور مرئی استفاده کردند. آزمایش‌های ضد باکتریایی نیز انجام شد و نتایج به دست آمده نشان داد که نانو ساختار تهیه شده ظرفیت بالایی برای کاهش غلظت باکتری‌های بیماری‌زای گرم منفی و گرم مثبت را داشت. در مطالعه دیگری پادروند و همکاران [۲۳] به منظور حذف و تجزیه نوری چندین ترکیبات رنگی آلی و ضایعات زیست پزشکی تحت نور مرئی، نانو ساختار لوله‌ای مانند g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> آرایش شده با Ag/AgCl با دو روش پیرولیز حرارتی و هم رسوبی را تهیه کردند. پادروند و همکاران [۲۴] به بررسی و تهیه ساختارهای چند منظوره حذف نیترو فنول‌ها، کاهش نوری CO<sub>2</sub>، تصفیه زباله‌های زیست پزشکی پرداختند. ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و خواص ریخت‌شناسی سازه‌ها با استفاده از یک رویکرد چند تکنیکی به طور جامع توصیف شد. پس از ۹۰ دقیقه تابش نور مرئی بیش از ۹۰ درصد نیترو فنول تجزیه شد. علاوه بر بررسی فعالیت ضد باکتریایی، فوتوکاتالیست‌های

(۱) Acid Blue 92

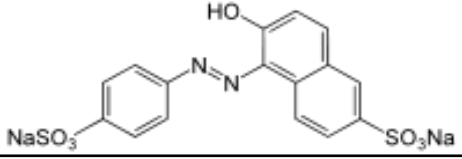
(۳) Eosin (EY)

(۵) Zaheer

(۲) Rhodmine b (RB)

(۴) Methylene blue (MB)

جدول ۱- مشخصات رنگ مورد استفاده در فرآیند تجزیه فوتوکاتالیستی

رنگزا	ساختار	طول موج ماکزیمم (نانومتر)	جرم مولکولی (گرم بر مول)	کلاس رنگزا
Sunset Yellow FCF (SYF)		۴۸۲	۴۵۲/۳۶	۱۵۹۸۵

### دستگاهها

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN چک مجهز به آنالیزور عنصری پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)<sup>۲</sup>، دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)<sup>۳</sup> مدل STADIP ساخت شرکت STOE آلمان، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)<sup>۴</sup> مدل Spectrum RX ساخت شرکت Perkin Elmer آمریکا و طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Visible)<sup>۵</sup> مدل ۶۵۰۵ ساخت شرکت Jenway انگلستان بود. واکنشگاه نوری<sup>۶</sup> که طرح شماتیک آن در شکل ۱ نشان داده شده است از جنس شیشه پیرکس و با حجم موثر ۰/۵ لیتر می باشد. لامپ مورد استفاده در این واکنشگاه از نوع UV-C با توان ۱۵ وات ساخت شرکت فیلیپس به قطر ۲/۵ سانتی متر و طول ۴۳ سانتی متر می باشد. این لامپ از نوع کم فشار جیوه‌ای است که پرتو فرابنفش تولید می کند. محدوده طول موج نشری ۲۳۰ نانومتر و شدت نور ۲۶۰ میلی وات بر سانتی متر مربع است. واکنشگاه مجهز به دستگاه کنترل کننده دمایی ساخت شرکت هانیونگ کشور ژاپن و پمپ هوادهی ساخت کشور ایران بود.

### روش تهیه نانوذره نقره با استفاده از عصاره برگ درخت گردو

برای تهیه نانوذره نقره [۴،۲۸] ابتدا باید عصاره آبی برگ درخت گردو تهیه شود. برای این منظور در مرحله اول، مقدار ۱۰ گرم از برگ خشک شده را وزن کرده و به ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر دوبار تقطیر اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه در روی هیتر استیر در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا عصاره گیری انجام شود. عصاره حاصل پس از سرد شدن با کاغذ صافی صاف شد. محلول زیر صافی که همان عصاره است در یخچال در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شد. در مرحله دوم محلول نقره نیترات با غلظت ۶ میلی مولار تهیه شد. به ۵ میلی لیتر از محلول نقره نیترات

در دما و غلظت بسیار مناسب از لحاظ مقرون به صرفه بودن انجام شده است. بررسی مطالعات قبل نشان می دهد که تاکنون نانوذرات نقره به عنوان کاتالیست در فرآیند تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ آزوپی Sunset Yellow FCF (SYF) مورد بررسی قرار نگرفته است. از این رو، در این مطالعه ابتدا سنتز سبز و مقرون به صرفه نانوذرات نقره با استفاده از عصاره آبی انجام شد و در مرحله بعدی از این نانوذرات به عنوان کاتالیست در واکنش تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ آزوپی در واکنشگاه نوری بکارگیری شد. خواص و ویژگی های نانوذرات نقره سنتز شده با استفاده از عصاره به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی، تجزیه عنصری با روش طیف شناسی تفکیک انرژی، پراش اشعه ایکس و طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه بررسی شد. سینتیک واکنش تخریب رنگ مورد مطالعه قرار گرفت. تجزیه و تحلیل و اثرات پارامترهای عملیاتی مقدار کاتالیست، pH، زمان تابش دهی و دما بر روی فرآیند با استفاده از طرح آزمایش آرایه متعام تاگوچی (L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)) مورد مطالعه و بهینه سازی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل داده ها بر اساس نسبت سیگنال به نویز (S/NL) برای حالتی که پاسخ، بزرگتر - بهتر مد نظر است مورد ارزیابی قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### مواد

رنگ آزوپی Sunset Yellow FCF ساخت شرکت سیگما آلدریج بدون هیچ گونه خالص سازی بعدی تهیه گردید. مشخصات رنگ مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است. اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید جهت تنظیم pH محلول ها به کار رفت. بقیه مواد مورد استفاده شامل نقره نیترات ساخت شرکت آلمانی مرک بود. از برگ های درخت گردو از باغات شهرستان تویسرکان واقع در استان همدان جهت تهیه عصاره استفاده شد. برای محلول سازی از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد.

(۱) Scanning electron microscopy

(۳) X-ray diffraction

(۵) UV-Visible spectroscopy

(۲) Energy dispersive X-ray

(۴) Fourier transform infrared spectroscopy

(۶) Photo reactor

جدول ۲- سطوح پارامترهای عملیاتی آزمایش در تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ

فاکتورها	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
A) (دقیقه) زمان تابش دهی	۱۵	۳۰	۴۵
B) pH	۴	۷	۱۰
C) (میلی گرم بر لیتر) مقدار کاتالیست	۱۶	۲۰	۲۴
D) (درجه سلسیوس) دما	۲۰	۲۵	۳۰

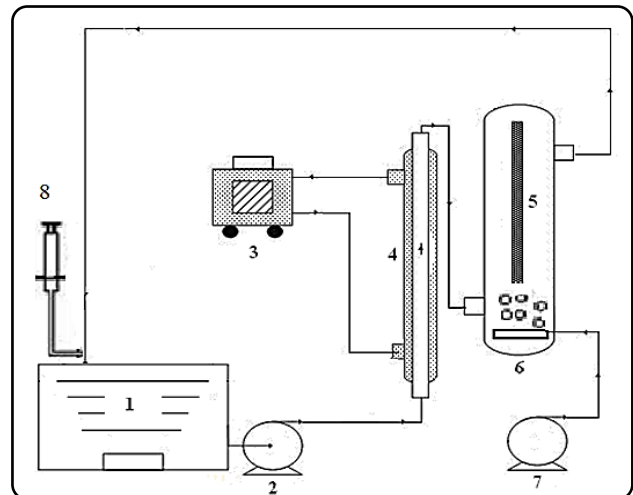
جدول ۳- طرح آزمایش تاگوچی در تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ

شماره آزمایش	A	B	C	D	درصد تجزیه محلول رنگ		
					I	II	نسبت سیگنال به نویز (دسی بل)
۱	۱	۱	۱	۱	۷۱/۴۲	۷۱/۴۵	۳۷/۰۷۸
۲	۱	۲	۲	۲	۶۸/۹۴	۶۹/۹۸	۳۶/۸۳۳
۳	۱	۳	۳	۳	۶۳/۹۷	۶۳/۹۴	۳۶/۱۱۷
۴	۲	۱	۲	۳	۷۷/۸۷	۷۷/۸۰	۳۷/۸۲۳
۵	۲	۲	۳	۱	۶۸/۳۲	۶۸/۳۱	۳۶/۶۹
۶	۲	۳	۱	۲	۶۸/۳۵	۶۸/۳۴	۳۶/۶۹۴
۷	۳	۱	۳	۲	۷۵/۵۴	۷۶/۳۲	۳۷/۶۰۷
۸	۳	۲	۱	۳	۷۷/۹۲	۷۷/۵۹	۳۷/۸۱۴
۹	۳	۳	۲	۱	۷۰/۰۷	۷۱/۲۸	۳۶/۹۸۴
					(۳۷/۰۷۱) <sup>a</sup>		

I: نتیجه تجزیه یک بار آزمایش، II: نتیجه تجزیه دو بار آزمایش  
<sup>a</sup>(۳۷/۰۷۱) میانگین نسبت سیگنال به نویز

تنظیم شد. در فواصل زمانی منظم نمونه‌گیری انجام شد و بعد از سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها (جهت جداسازی ذرات کاتالیست) با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis در طول موج  $\lambda_{max} = 482$  نانومتر اندازه‌گیری جذب صورت گرفت و بر اساس روش طرح آزمایش تاگوچی، آزمایش‌های متعددی انجام و عوامل موثر در تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ (مقدار کاتالیست، pH، زمان تابش دهی و دما) مورد بررسی قرار گرفت.

سطوح پارامترهای عملیاتی آزمایش و شرایط انجام طرح آزمایش تاگوچی در جدول ۳ آورده شده است. لازم به ذکر است که هر آزمایش دوبار تکرار شده است. طرح آزمایش‌های تاگوچی در این مطالعه در سه سطح و چهار فاکتور صورت گرفته است. در این طراحی مبنای محاسبات شرایط بهینه تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ از نوع پاسخ بزرگتر- بهتر و آنالیز داده‌ها بر مبنای نسبت سیگنال به نویز (S/N<sub>L</sub>) انجام شده است. در تمام مراحل آزمایش برای محاسبه میزان درصد تجزیه X(%) از رنگ با توجه به غلظت اولیه آن از معادله ۱ استفاده شده است [۱۳]:



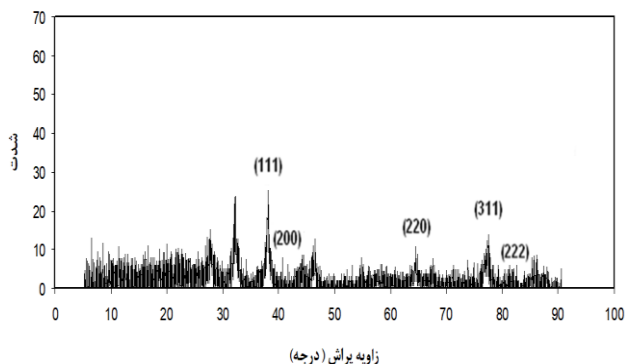
شکل ۱- طرح شماتیک واکنشگاه نوری

۱) مخزن خوراک (شیشه پیرکس)، ۲) پمپ، ۳) کنترل کننده دما (کنترلر)، ۴) کندانسور، ۵) لامپ UV، ۶) واکنشگاه (شیشه پیرکس)، ۷) پمپ هوادهی، ۸) سیستم نمونه‌گیری

با غلظت ۶ میلی مولار، ۲۰۰ میکرولیتر از عصاره اضافه شد. محلول حاصله به مدت زمان ۴۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سلسیوس روی هیتر استیرر با همزن مغناطیسی قرار داده شد. محلول بدست آمده سانتریفیوژ شد و رسوبات حاصله را با آب مقطر چندین بار شستشو داده و با کاغذ صافی صاف گردید و به مدت ۲ ساعت در آن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا خشک گردد. رسوبات بدست آمده را ساییده و از الک ASTM مش ۱۰۰ عبور داده شد.

## روش کار

جهت انجام فرآیند فوتوکاتالیستی طبق جدول ۲، ابتدا کاتالیست (نانوذره نقره) تهیه شده با مقادیر جرمی متفاوت (برحسب میلی‌گرم بر لیتر) به محلول رنگ با غلظت ثابت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر اضافه گردید و سپس با افزودن سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال و یا سولفوریک اسید ۰/۱ نرمال، pH های مورد نظر محلول تنظیم شد. محلول به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی قرار داده شد تا با کاتالیست به حالت تعادل برسد. محلول حاصل بوسیله پمپ ساده با شدت جریان حجمی ثابت به درون واکنشگاه وارد و تحت تابش پرتو UV-C قرار داده شد. استفاده از این پمپ در واکنشگاه یک جریان برگشتی را ایجاد می‌کرد که از پایین واکنشگاه وارد و از بالای آن خارج می‌شد و بدین صورت عمل همزدن و یکنواخت شدن محلول نیز میسر شد. عملیات هوادهی به درون واکنشگاه از طریق پمپ هوا با شدت جریان حجمی ثابت صورت گرفت. دمای فرایند با استفاده از دستگاه کنترل کننده دما



شکل ۲- الگوی XRD نانوذرات نقره سنتز شده

انجام شد و با استفاده از pH متر، pH محلول‌ها نیز تنظیم شد. سپس محلول‌ها به درون واکنشگاه انتقال داده شد و عملیات هوادهی از طریق پمپ هوا صورت گرفت. محلول‌ها تحت تابش پرتو فرابنفش، تابش‌دهی شدند. در فواصل زمانی منظم از محلول‌ها نمونه‌گیری شد. سپس نمونه‌ها سانتیفریوژ شده و جذب محلول‌ها به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ماکزیمم اندازه‌گیری و سپس میزان تجزیه از محلول رنگ محاسبه و برای تعیین مقدار بهینه فاکتورها از نرم افزار Qualitek-4 استفاده شد.

## نتیجه‌ها و بحث

### شناسایی و بررسی نانوذرات نقره

در شکل ۲ الگوی XRD برای نانوذرات نقره نشان داده شده است. الگوی XRD در محدوده ۲θ از ۱۰° تا ۹۰° رسم شده است. برای بررسی

بیشتر و مطالعه ساختار بلوری نانوذرات نقره سنتز شده از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد. همان‌طور که شکل ۲ نشان می‌دهد اندیس‌های میلر<sup>۱</sup> در سطوح (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) که به ترتیب مربوط به زاویه‌های ۳۸/۰۷°، ۴۴/۳۰°، ۶۴/۵۶°، ۷۷/۲۳°، ۸۲/۴۶° بوده به وضوح تایید می‌کند که شکل هندسی نانوذرات سنتزی به صورت ساختار مکعبی می‌باشد [۳۳]. وجود قله‌های تیز در الگو نشان دهنده درجه بالایی از بلورینگی برای نانوذرات نقره می‌باشد. هم‌چنین شدت پیک‌ها دلالت بر ساختار منظم و بلوری نانوذرات نقره دارد [۳۴]. اندازه متوسط نانوذرات نقره با استفاده از رابطه دبای و شرر در حدود ۳۰ نانومتر محاسبه شد.

طیف‌های FT-IR مربوط به عصاره برگ درخت گردو و نانوذرات نقره سنتز شده با استفاده از عصاره با عدد موجی از

$$X(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله  $C_0$  و  $C$  به ترتیب غلظت رنگ در زمان‌های  $t=0$  و  $t$  بوده است.

### آرایه متعامد طراحی آزمایش تاگوچی و تحلیل نسبت سیگنال به نویز

در طراحی آزمایش تاگوچی [۲۹] از مجموعه خاصی از آرایه‌ها به نام آرایه‌های متعامد استفاده می‌شود. این آرایه استاندارد روش انجام حداقل تعداد آزمایش را مشخص می‌کند که می‌تواند اطلاعات کاملی از تمام عوامل مؤثر بر عملکرد هر پارامتر را ارائه دهد. طرح آزمایش با استفاده از یک آرایه متعامد استاندارد ( $L_9$ ) با چهار فاکتور سه سطحی در جدول ۲ نشان داده شده است. آرایه متعامد روش طراحی آزمایش برای تعیین طرح آزمایشات انتخاب شده است که در جدول ۳ ارائه شده است. در هر رویکرد آماری، بسته به مشخصات کیفی خروجی مطلوب، سه نوع نسبت سیگنال به نویز موجود است: (۱) کوچکتر- بهتر است، (۲) اسمی بهترین است و (۳) بزرگتر- بهتر است [۳۰، ۳۱]. در این مطالعه از تابع آماری بزرگتر- بهتر است برای تعریف شرایط بهینه استفاده شده است. برای تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از آزمایش‌های چند نمونه، استفاده از نسبت سیگنال به نویز به جای نتایج تجزیه و تحلیل نتایج طراحی آزمایش را بسیار آسان‌تر می‌کند. علاوه بر این، تبدیل لگاریتمی نتایج بر حسب نسبت S/N، پیش‌بینی بهبود عملکرد از تحلیل را توانمند می‌سازد. نسبت سیگنال به نویز برای تابع آماری بزرگتر- بهتر است در معادله (۲) آورده شده است [۱۲]:

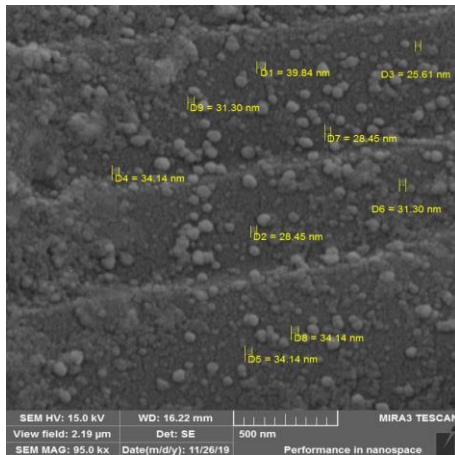
$$SN_L = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right) \quad (2)$$

که در آن  $SN_L$  تابع آماری است،  $n$  تعداد تکرار انجام شده برای یک ترکیب آزمایشی و  $Y_i$  مقدار تابع از آزمایش  $i$  ام است. در این مطالعه، مقدار میانگین نسبت سیگنال به نویز هر پارامتر ارزیابی شده است. برای طراحی آزمایش‌ها، تحلیل و بهینه‌سازی فرآیند از نرم‌افزار Qualitek-4 (QT-4) [۳۲] استفاده شد. لازم به یادآوری است که تعیین شرایط بهینه در فرآیند تجزیه محلول رنگ با سطح اطمینان ۹۰٪ صورت گرفته است.

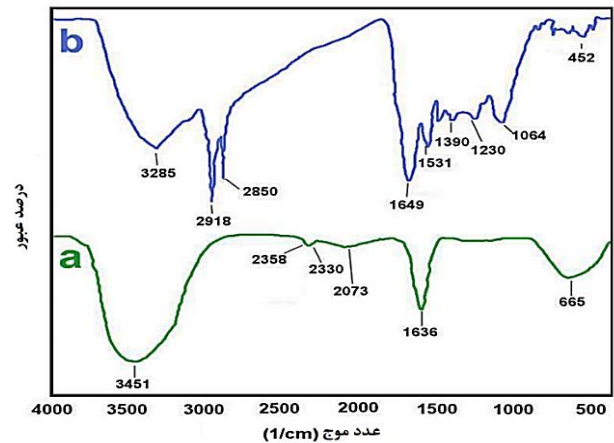
### روش بررسی تاثیر فاکتورهای عملیاتی در تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ

جهت بررسی تاثیر فاکتورهای عملیاتی در فرآیند تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ طبق جدول‌های ۲ و ۳ تعداد ۹ آزمایش

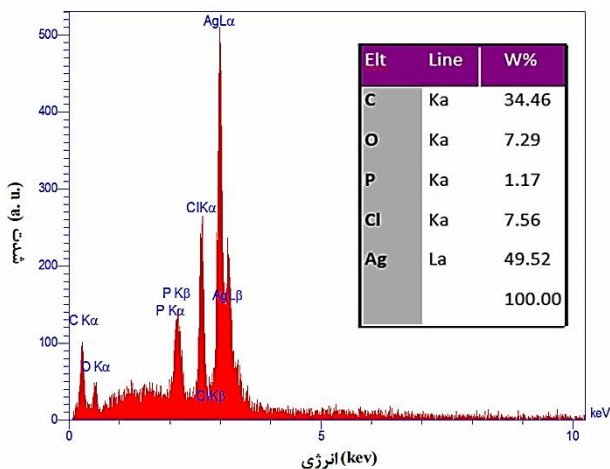
(۱) Miller



شکل ۴- تصویر SEM نانوذرات نقره سنتز شده



شکل ۳- طیف FT-IR مربوط به (a) عصاره برگ درخت گردو (b) نانوذرات نقره سنتز شده با استفاده از عصاره



شکل ۵- آنالیز EDS نانوذرات نقره سنتز شده

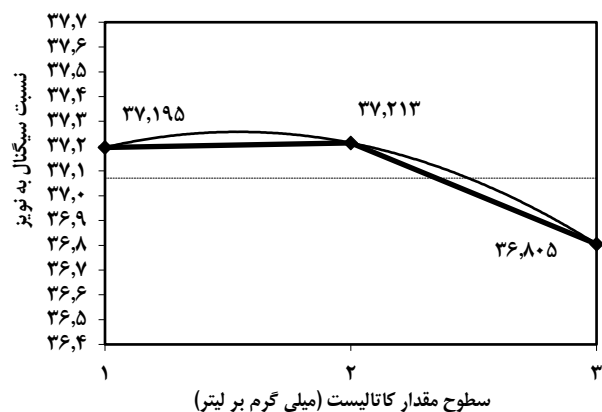
نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود درصد حضور ذرات نقره مقدار چشم گیری دارد که دقیقاً با هدف این مطالعه مطابقت می کند. عناصر دیگری از جمله کربن، فسفر، اکسیژن و کلر هم دیده می شود که مربوط به عصاره برگ درخت گردو می باشد.

#### بررسی طیف های UV-Vis محلول رنگ در شرایط بهینه

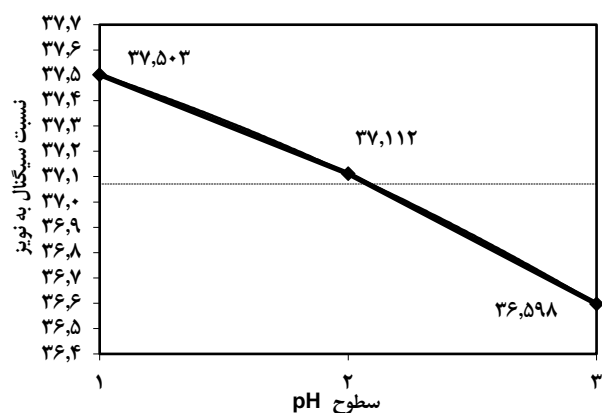
جهت بررسی تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ بر اثر تابش پرتو فرابنفش در واکنشگاه نوری پس از گذشت زمان های تابش ۱۵ دقیقه ای از محلول های رنگ مورد تجزیه، نمونه گیری شد و طیف جذبی آن ها ثبت گردید. طیف های مذکور در شکل ۶ آورده شده است. طیف های حاصل در ناحیه مرئی دارای طول موج ماکزیمم در ۴۸۲ نانومتر می باشند. بر اساس این نتیجه ها، می تواند به این دلیل باشد که بر اثر تابش پرتو فرابنفش در واکنشگاه، ساختار مولکول رنگ شکسته شده و باعث کاهش شدت جذب می گردد.

در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک های جذبی به همراه عدد موجی در هر طیف مشخص شده است. عصاره برگ درخت گردو دارای ترکیبات احیا کننده و پایدار کننده حاوی گروه های عاملی مختلفی مانند آلکن ها می باشد. همانطور که در طیف FT-IR عصاره مشاهده می شود، پیک های موجود در محدوده  $3450\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه OH کششی در الکل و ترکیبات فنولیک اسید و پیک  $2358\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{CO}_2$  هوا است. پیک جذبی در ناحیه  $1636\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه عاملی آلکن (C=C) می باشد که از ترکیباتی مانند فلاونوئید و ترپنوئید موجود در عصاره مشتق می شود. پیک جذبی در محدوده  $665\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های آلکیل هالید C-Cl می باشد [۳۵]. در طیف FT-IR نانو ذرات نقره نیز پیک های موجود در محدوده  $3285\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه OH کششی، پیک های موجود در محدوده  $2918\text{ cm}^{-1}$  و  $2850\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه آلکان (C-H)،  $1649\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی گروه (C=C)، حلقه بنزنی در ناحیه  $1531\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ترکیبات فنولی و فلاونوئیدها، ناحیه  $1064\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه C-O ترکیبات فنولیک و پیک جذبی در محدوده  $452\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های آلکیل هالید می باشد [۳۹-۳۶].

بررسی ریخت شناسی سطح نانوذرات نقره از دستگاه SEM استفاده شد. تصویر SEM به دست آمده از نانوذرات نقره در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به تصویر، اندازه ذرات نیز با ابعاد مورد انتظار جهت انجام فرآیند سازگاری مطلوبی دارد و با توجه به مقیاس مشخص شده در تصویر، اندازه ذرات در ابعاد نانومتر می باشد. با توجه به تصویر اندازه ذرات در این شکل دارای میانگین اندازه در محدوده ۳۵ نانومتر می باشند. تصویر مربوط به آنالیز EDS در شکل ۵

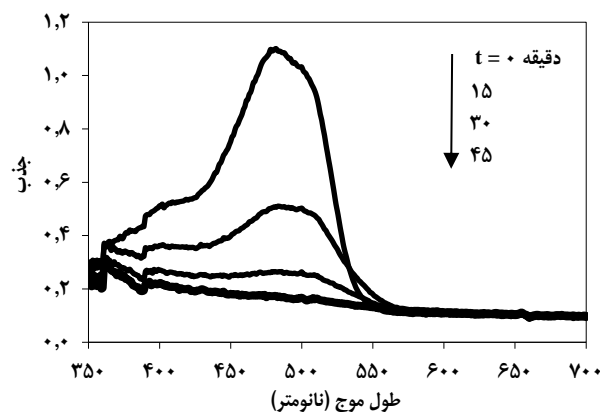
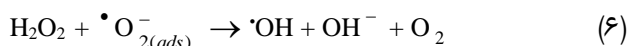
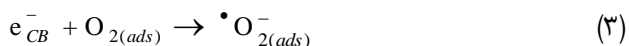


شکل ۷- تاثیر مقدار کاتالیست در تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ



شکل ۸- تاثیر pH در تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ

میزان تجزیه رنگ کاهش یافته است، که علت آن را می‌توان به انجام واکنش‌های زیر در محیط اسیدی نسبت داد [۴۱]. دلیل آن می‌تواند این باشد که در محیط اسیدی‌تر مطابق واکنش‌های زیر رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تشکیل شده که باعث افزایش میزان تجزیه رنگ می‌شود و در محیط قلیایی تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کمتر شده و در نهایت منجر به کاهش میزان تجزیه رنگ می‌شود. بنابراین مقدار بهینه pH از نرم افزار در سطح اول یعنی pH = ۴ به دست آمد.



شکل ۶- طیف UV-Vis محلول رنگ

غلظت رنگ ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار کاتالیست ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تابش دهی ۴۵ دقیقه، pH=۴، دما ۳۰ درجه سلسیوس)

### تاثیر مقدار کاتالیست در تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ

در این مرحله تاثیر مقادیر مختلف کاتالیست در سه سطح از ۱۶ تا ۲۴ میلی‌گرم بر لیتر از محلول رنگ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده براساس نرم افزار Qualitek-4 در شکل ۷ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کاتالیست تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر سرعت واکنش افزایش و با افزایش بیش از این مقدار، سرعت واکنش کاهش یافته است. علت کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی در مقادیر بیشتر از ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش مقدار فوتوکاتالیست، پدیده پخش نور در اثر برخورد پرتوهای نور با ذرات کاتالیست در محلول اتفاق افتاده و تعدادی از فوتون‌های نور انرژی خود را از دست داده و به این ترتیب میزان واکنش‌های فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد [۴۰]. بنابراین مقدار بهینه مقدار کاتالیست از نرم افزار در سطح دوم یعنی ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. لازم به ذکر است که مقدار جذب سطحی محلول رنگ به وسیله کاتالیست قبل از انجام فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت و پس محاسبات، نتایج نشان داد که این مقدار بسیار کم و ناچیز بود. بنابراین از پدیده جذب سطحی صرف نظر شد.

### تاثیر pH در تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ

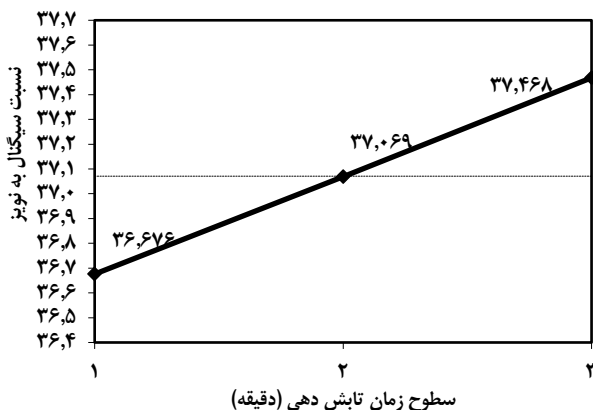
pH یکی از فاکتورهای مهم در فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی است. در این مرحله تاثیر مقدارهای مختلف pH در سه سطح از ۱۰-۴ از محلول رنگ مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه به دست آمده براساس نرم افزار Qualitek-4 در شکل ۸ نشان داده شده است. همان طوری که در شکل مشخص است از محیط اسیدی به قلیایی،



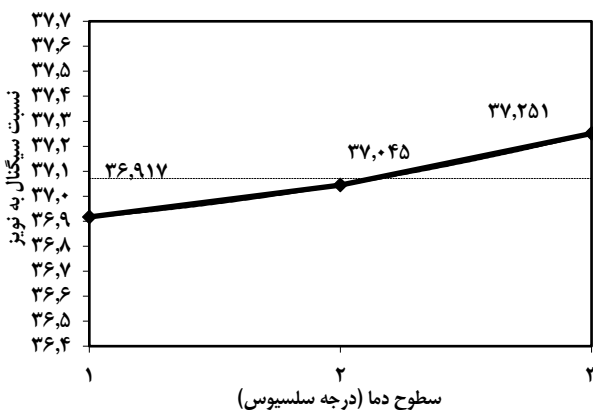
جدول ۴- شرایط و سطوح بهینه در تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ

فاکتورها	شرح سطح	سطح	سهام
A	۴۵	۳	۰/۳۹۷
B	۴	۱	۰/۴۳۱
C	۲۰	۲	۰/۱۴۲
D	۳۰	۳	۰/۱۸

سهام کل از همه فاکتورها: ۱/۱۵      میانگین کل از عملکرد: ۳۷/۰۷۱  
نتیجه مورد انتظار در شرایط بهینه: ۳۸/۲۲۱



شکل ۹- تاثیر زمان تابش دهی در تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ



شکل ۱۰- تاثیر دما در تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ

برهمکنش بین جفت فاکتورها در جدول ۵ فهرست شده است. تا آنجایی که به نمودارهای برهمکنش مربوط می‌شود، برآورد یک برهمکنش به معنای تعیین عدم موازی بودن اثرات فاکتورها است. بنابراین، اگر خطوط در نمودارهای برهمکنش غیر موازی باشند، برهمکنش رخ می‌دهد و اگر خطوط متقاطع باشند، برهمکنش قوی بین فاکتورها رخ می‌دهد. شکل ۱۳ برهمکنش بین دو فاکتور را بر میانگین نسبت سیگنال به نویز در این فرآیند نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۱۳ نشان داده شده است، برهمکنش بین مقدار کاتالیست  $\text{pH} \times$  و دما  $\times$  مقدار کاتالیست به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار هستند.

### تاثیر زمان تابش دهی در تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ

در این مرحله تاثیر زمان تابش دهی در سه سطح از ۴۵ - ۱۵ دقیقه از محلول رنگ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده براساس نرم افزار Qualitek-4 در شکل ۹ نشان می‌دهد که با افزایش زمان تابش دهی تا ۴۵ دقیقه سرعت واکنش افزایش یافته است. دلیل این امر می‌تواند افزایش زمان کافی برای تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل و انجام واکنش‌ها باشد و همچنین رادیکال‌های فعال هیدروکسیل فرصت کافی برای واکنش و حمله به محلول رنگ را دارند [۴۲]. بنابراین مقدار بهینه زمان تابش دهی از نرم افزار در سطح سوم یعنی ۴۵ دقیقه به دست آمد. لازم به ذکر است که زمان‌های تابش دهی بیشتر از ۴۵ دقیقه تاثیر چشمگیری بر روی تجزیه محلول رنگ را نداشت و از طرفی دیگر کوتاه بودن زمان تابش از نظر توجیه اقتصادی فرایند، پارامتری تاثیر گذار است، بنابراین مدت زمان بهینه انجام واکنش همان ۴۵ دقیقه انتخاب شد و از زمان‌های تابش دهی بیشتر خودداری گردید.

### تاثیر دما در تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ

شکل ۱۰ نشان می‌دهد که میانگین نسبت سیگنال به نویز با افزایش دما از ۲۰ تا ۳۰ درجه سلسیوس افزایش یافته است. اگرچه با افزایش دما سرعت فرآیند جذب در سطح کاتالیزور کاهش یافته است، اما به دلیل تسریع در تجزیه پراکسید هیدروژن، افزایش می‌یابد و رادیکال‌های هیدروکسیل به سرعت تشکیل می‌شوند. علاوه بر این، با افزایش دما، انرژی فعال‌سازی واکنش کاهش یافته و سرعت واکنش افزایش می‌یابد. دمای بهینه از نرم افزار برابر ۳۰ درجه سلسیوس (سطح ۳) به دست آمد.

### شرایط بهینه در تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ

جدول ۴ شرایط و سطوح بهینه در تجزیه محلول رنگ را نشان می‌دهد. طبق جدول ۴ سطوح بهینه برای فاکتورهای pH (سطح ۱)، مقدار کاتالیزور (سطح ۲)، زمان تابش دهی (سطح ۳) و دما (سطح ۳) تعیین شد. سهم فاکتورها در این فرآیند به ترتیب: pH (۰/۴۳۱)، مقدار کاتالیزور (۰/۱۴۲)، زمان تابش دهی (۰/۳۹۷) و دما (۰/۱۸) تعیین شد.

### بررسی تاثیر فاکتورها و برهمکنش آن‌ها

در شکل ۱۱ نشان داده شده است که بر اساس طرح آزمایشی تاگوچی، موثرترین فاکتور در این فرآیند pH بود. در شکل ۱۲ تاثیر هر فاکتور بر روی فاکتور دیگر تعریف شده است. بر اساس نتایج آزمایش، تاثیر بین دو فاکتور مقدار کاتالیست  $\text{pH} \times$  بیشترین مقدار را دارد.

جدول ۵ - برهمکنش بین جفت فاکتورها

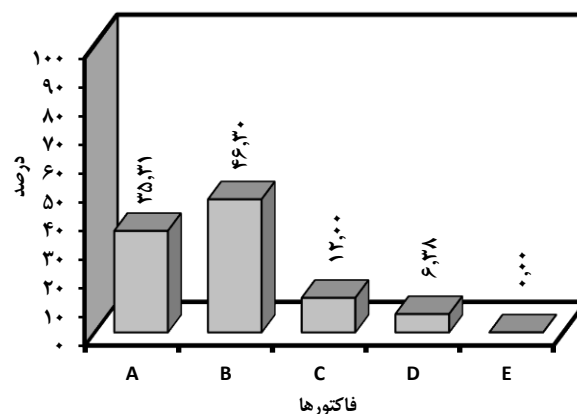
شماره	برهمکنش	ستون ها <sup>۱</sup>	درصد شاخص شدت برهمکنش <sup>۲</sup>
۱	مقدار کاتالیست $\times$ pH	۲ $\times$ ۳	۵۰/۵۸
۲	مقدار کاتالیست $\times$ زمان تابش دهی	۱ $\times$ ۳	۴۰/۲۵
۳	pH $\times$ زمان تابش دهی	۱ $\times$ ۲	۲۶/۰۵
۴	pH $\times$ دما	۲ $\times$ ۴	۱۱/۳۱
۵	دما $\times$ زمان تابش دهی	۱ $\times$ ۴	۷/۲۷
۶	دما $\times$ مقدار کاتالیست	۳ $\times$ ۴	۶/۸۴

## تحلیل آنالیز واریانس

آنالیز واریانس یک تکنیک آماری است که می‌تواند بر اساس تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی نتایج مهمی را استنتاج کند. تاثیر و نسبت هر کدام از فاکتورها در فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی به طور کمی به وسیله آنالیز واریانس داده شده است. جدول آنالیز واریانس، مجموع مربعات<sup>۳</sup>، درجه آزادی<sup>۴</sup>، واریانس<sup>۵</sup>، مجموع خالص مربعات<sup>۶</sup> و درصد سهم هر فاکتور برای پاسخ را نشان می‌دهد که به عنوان یک فاکتور موثر روی کل واریانس مشاهده شده در آزمایش، تعریف می‌شود [۳۳]. با توجه به نتایج آنالیز واریانس<sup>۷</sup> در جدول ۶ بیشترین واریانس مربوط به فاکتور pH و سپس فاکتور زمان تابش دهی در جایگاه دوم قرار دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که بیشترین تاثیر را فاکتور pH دارد. از طرف دیگر، درجه آزادی هر فاکتور ۲ و درجه آزادی کل ۸ بود، بنابراین درجه آزادی برای عبارت خطا صفر بود که محاسبه مقدار F غیر ممکن بود.

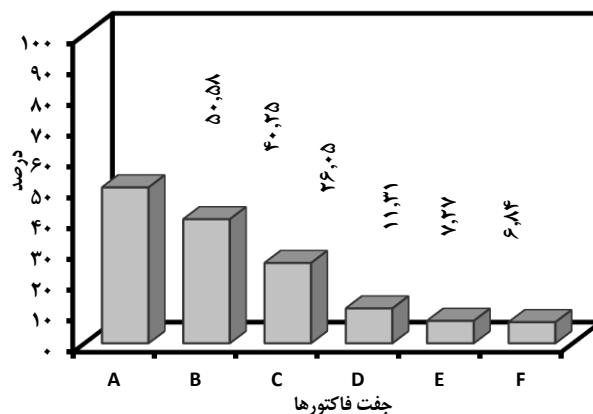
برای رفع این مشکل یک آنالیز واریانس ادغام شده<sup>۸</sup> بکارگیری شد که برای این منظور فاکتور دما که درصد سهم و مجموع مربعات کمتری داشت ادغام شد و درجه آزادی آن به خطا اختصاص داده شد. بنابراین نتایج آنالیز واریانس ادغام شده در جدول ۷ فهرست شده است. مطابق جدول ۶ درصد (p(%)) هر فاکتور در تجزیه محلول رنگ به ترتیب: pH (۴۶/۲۹۸٪)، مقدار کاتالیست (۱۲/۰۰۲٪)، زمان تابش دهی (۳۵/۳۱۱٪) و دما (۶/۳۸۳٪) تعیین شد.

ردیفی که در جدول به عنوان خطا/دیگر (Other/Error) نشان داده شده است، خطاهایی هستند که توسط فاکتورهای غیر قابل کنترل (نویز) ایجاد شده‌اند و فاکتورهایی می‌باشند که خطای آزمایش را شامل نمی‌شوند. در آنالیز واریانس، اگر درصد خطا به واریانس کل



شکل ۱۱- تاثیر فاکتورها در تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ

خطا E) دما، D) دما، C) مقدار کاتالیست، B) pH، A) زمان تابش دهی



شکل ۱۲- تاثیر هر فاکتور بر روی فاکتور دیگر در تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ

pH  $\times$  زمان تابش دهی، C) مقدار کاتالیست  $\times$  زمان تابش دهی، B) مقدار کاتالیست  $\times$  pH، A) pH  $\times$  دما، D) دما  $\times$  زمان تابش دهی، E) دما  $\times$  مقدار کاتالیست، F)

(۱) Columns: Represent the column locations to which the interacting factors are assigned

(۴) Degree of freedom

(۶) Pure sum

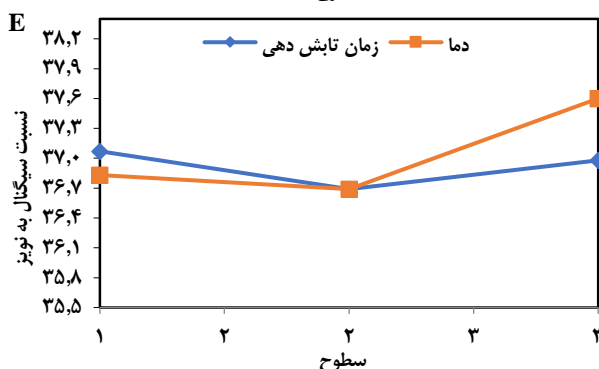
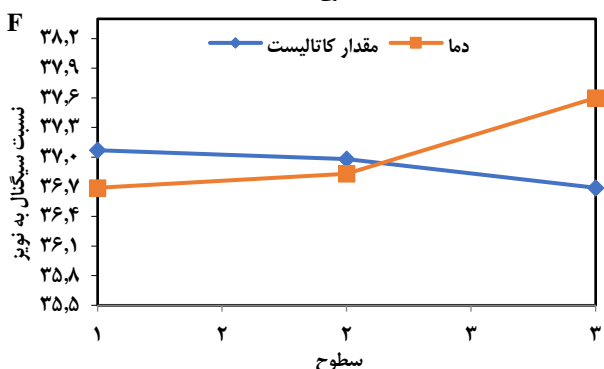
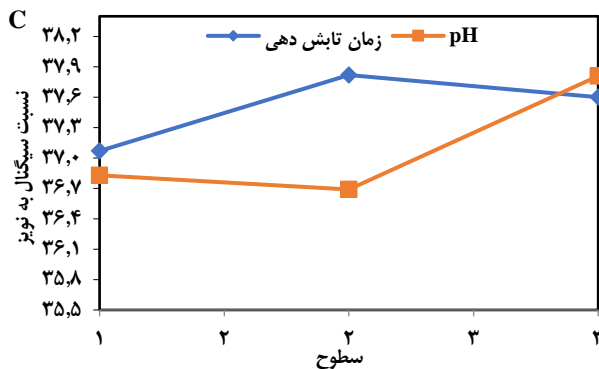
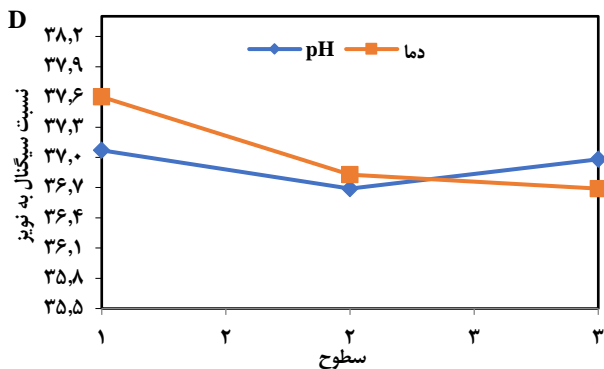
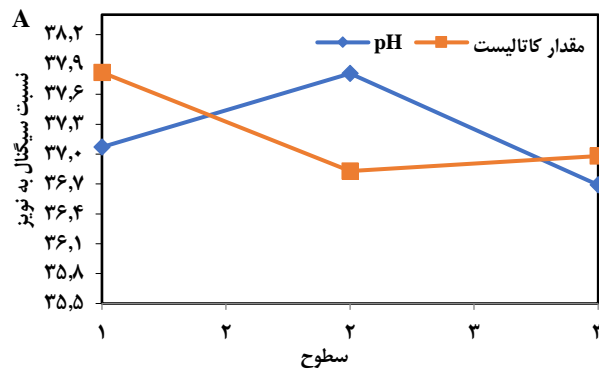
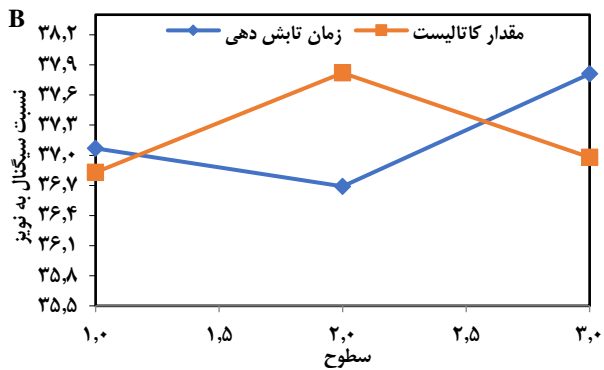
(۸) Pooled Anova

(۲) SI: Interaction severity index

(۳) Sum of squares

(۵) Variance

(۷) Analysis of variance (ANOVA)



شکل ۱۳- نمودارهای اثرات برهمکنش بر میانگین نسبت سیگنال به نویز در فرآیند

جدول ۶- نتایج آنالیز واریانس در تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ

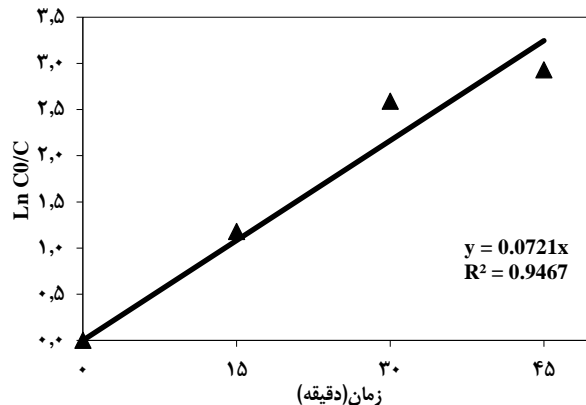
فاکتورها	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	نسبت F	مجموع خالص مربعات	درصد سهم
A	۲	۰/۹۴۲	۰/۴۷۱	-----	۰/۹۴۲	۳۵/۳۱۱
B	۲	۱/۲۳۵	۰/۱۱۷	-----	۱/۲۳۵	۴۶/۲۹۸
C	۲	۰/۳۲	۰/۱۶	-----	۰/۳۲	۱۲/۰۰۲
D	۲	۰/۱۷	۰/۰۸۵	-----	۰/۱۷	۶/۳۸۳
Other/error	۰	-----				-----
Total	۸	۲/۶۶۸				٪۱۰۰

جدول ۷- نتایج آنالیز واریانس ادغام شده در تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ

فاکتورها	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	نسبت F	مجموع خالص مربعات	درصد سهم
A	۲	۰/۹۴۲	۰/۴۷۱	۵/۵۳۱	۰/۷۷۲	۲۸/۹۳۵
B	۲	۱/۲۳۵	۰/۱۱۷	۷/۲۵۳	۱/۰۶۵	۳۹/۹۲۶
C	۲	۰/۳۲	۰/۱۶	۱/۸۸	۰/۱۴۹	۵/۶۲۱
D	(۲)	(۰/۱۷)		ادغام شده		
Other/error	۲	۰/۱۶۹	۰/۰۸۴			۲۵/۵۱۸
Total	۸	۲/۶۶۸				٪۱۰۰

در سنتز نانوذرات نقره را انجام دهند. احیای یون‌های  $Ag^+$  با عصاره، ترکیب مواد شیمیایی سازگار با محیط‌اند. با توجه به کمبود منابع آب شیرین و وجود مشکلات زیست محیطی به دلیل آلودگی این منابع در سال‌های اخیر، لازم است حداکثر استفاده از منابع موجود آب انجام گیرد و از آلوده شدن این منابع پر ارزش و حیاتی جلوگیری شود. تجزیه پساب‌های صنایع مختلف از جمله مناسب‌ترین و کاربردی‌ترین روش‌های مؤثر در این زمینه محسوب می‌گردد. از جمله صنایعی که گستردگی وسیعی دارند، صنایع رنگرزی و نساجی می‌باشند، این صنایع از جمله بزرگترین مصرف‌کنندگان آب هستند و از این رو مقدار قابل توجهی پساب که بخش اصلی تشکیل دهنده آن‌ها باقیمانده رنگ‌ها می‌باشند، نیز در این صنایع تولید می‌گردد.

خواص و ویژگی‌های نانو ذرات نقره به وسیله تکنیک‌های XRD، EDS، SEM و FT-IR شناسایی و بررسی شد. در این مطالعه نانو ذرات نقره سنتز شده به عنوان کاتالیست در واکنش تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ مونو آزویی Sunset Yellow FCF در محلول آبی توسط طراحی آزمایش تاگوچی در سه سطح و چهار فاکتور جهت تعیین شرایط بهینه واکنش تجزیه محلول رنگ مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌های تاگوچی نشان داد که مقدار کاتالیست ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر،  $pH=4$ ، زمان تابش‌دهی ۴۵ دقیقه و دما ۳۰ درجه سلسیوس شرایط بهینه برای این واکنش بود. مؤثرترین فاکتور در این فرایند، فاکتور  $pH$  بود. برهمکنش بین دو فاکتور  $pH$  و مقدار کاتالیست بیشترین تاثیر را داشت. تحلیل آنالیز واریانس نشان داد که مقدار درصد  $p$  (۱۲/۰۰۲٪)،  $pH$  (۴۶/۳۹۸٪)، زمان تابش‌دهی (۳۵/۳۱۱٪) و دما (۶/۳۸۳٪) بود. سهم هر فاکتور در تجزیه رنگ به ترتیب مقدار کاتالیست (۰/۱۴۲)،  $pH$  (۰/۴۳۱)، زمان تابش‌دهی (۰/۳۹۷) و دما (۰/۱۸) یافت شد. واکنش سینتیک شبه درجه اول با ثابت سرعت  $k=0.0721 \text{ min}^{-1}$  برای تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ مشاهده شد.



شکل ۱۴- نمودار سینتیک تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ در شرایط بهینه واکنش (غلظت رنگ ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار کاتالیست ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تابش‌دهی ۴۵ دقیقه،  $pH=4$ ، دما ۳۰ درجه سلسیوس)

کمتر از ۱۵ درصد باشد، همه فاکتورها در طراحی آزمایش در نظر گرفته شده‌اند. در مقابل، اگر درصد سهم خطا از ۵۰ درصد بیشتر شود، حتما فاکتورهای مهم دیگری وجود داشته که نادیده گرفته شده‌اند و آزمایش‌ها باید دوباره طراحی شوند [۴۴]. همانطور که در جدول ۷ نشان داده شده است، درصد خطا کمتر از ۵۰ درصد است که نشان دهنده این است که هیچ فاکتور قابل توجهی در طراحی آزمایش نادیده گرفته نشده است.

#### بررسی سینتیک واکنش تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ

نمودار سینتیک واکنش تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ در شکل ۱۴ رسم شده است. با توجه به کارهای سینتیکی قبلی که بر روی تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ‌ها انجام شده است، مناسب‌ترین فرض آن است که تجزیه رنگ مذکور از نوع واکنش شبه درجه اول در نظر گرفته شود [۴۵]. در این صورت معادله سینتیکی واکنش را می‌توان به صورت  $\ln \frac{C_0}{C} = kt$  نوشت، که در آن  $C_0$  غلظت اولیه محلول رنگ و  $C$  غلظت محلول رنگ پس از گذشت زمان  $t$  از شروع تابش و  $k$  ثابت سرعت واکنش می‌باشد. بنابراین ثابت سرعت درجه اول برای واکنش تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رنگ،  $k=0.0721 \text{ min}^{-1}$  در شرایط بهینه به دست آمد. نتیجه‌های این بخش با پژوهش محمدی و همکاران [۲۷] همخوانی دارد.

#### نتیجه‌گیری

روش زیستی در ساخت نانو مواد فلزی، عصاره‌های گرفته شده از ارگانسیم‌های زیستی می‌توانند هر دو عمل احیاء و عامل پوشش دهنده

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۰۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۲۲

## مراجع

- [1] Galdiero S., Falanga A., Vitiello M., Cantisani M., Marra V., Galdiero M., [Silver Nanoparticles as Potential Antiviral Agents](#), *Molecules*, **16(10)**: 8894-8918 (2011).
- [2] Mittal A.K., Bhaumik J., Kumar S., Banerjee U.C., [Biosynthesis of Silver Nanoparticles: Elucidation of Prospective Mechanism and Therapeutic Potential](#), *J. Coll. Interface Sci.*, **415**: 39-47 (2014).
- [3] Jung J.H., Oh H.C., Noh H.S., Ji J.H., Kim S.S., [Metal Nanoparticle Generation Using a Small Ceramic Heater with a Local Heating Area](#), *J. Aerosol Sci.*, **37(12)**: 1662-1670 (2006).
- [4] Bayat M., Moradi R., Bodaghi A., [Using Aqueous Extract of Walnut \(\*Juglans Regia L.\*\) Leaf in Preparation of Silver Nanoparticles and Characterization of the Nanoparticles](#), *J. Appl. Res. Chem.*, **1**: 102-111 (2022).
- [5] Tamasa P., Suman J., ["Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles using Leaf Extract of Azadirachta Indica"](#), Rourkela, Orissa, India, (2013).
- [6] Waksmundzka-Hajnos M., Sherma J., Kowalska T., ["Thin Layer Chromatography in Phytochemistry"](#), 1nd Edition, CRC Press, Boca Raton, (2008).
- [7] Sharma V.K., Yngard R.A., Lin Y., [Silver Nanoparticles: Green Synthesis and Their Antimicrobial Activities](#), *Advances Coll. Interface Sci.*, **145(1-2)**: 83-96 (2009).
- [8] Karpudewan M., Ismail Z., Roth W.M., [Ensuring Sustainability of Tomorrow Through Green Chemistry Integrated with Sustainable Development Concepts \(SDCs\)](#), *Chem. Educ. Res. Pract.*, **13(2)**: 120-127 (2012).
- [9] Karpudewan M., Ismail Z.H., Mohamed N., ["Enhancing The Acquisition of Concepts Central To Sustainable Development Through Green Chemistry"](#), In The Second International Conference On Science And Mathematics Education, Seameo Recsam, Penang, Malaysia, (2007).
- [10] Zollinger H., ["Color Chemistry Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments"](#), third revised Edition, Wiley-VCH, (2003).
- [11] Waring D.R., Hallas G., ["The Chemistry and Application of Dyes"](#), Plenum Press, New York, (1990).
- [12] Moradi R., Ganjali A., [Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Their Application in Photo-Fenton Degradation of Direct Red 23 Dye in Aqueous Solutions](#), *Russian J. Phys. Chem. A.*, **93**: 2789–2797 (2019).
- [13] Moradi R., [Full Factorial Experimental Design Based Yates' Algorithm for Photodegradation of Anionic Dye Using CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocatalyst](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **40**: 1083-1094 (2021).
- [14] Mosayebian M.E., Moradi R., Mahanpoor, K., [Modeling the Degradation of SUNSET Yellow FCF Azo Dye by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bentonite Catalyst using Artificial Neural Networks](#), *J. Nanoanalysis.*, **8**: 209-220 (2021).

- [۱۵] عیدی زاده، منا؛ آذری، احمد؛ بهینه‌سازی پارامترهای جذب همزمان کروم (III) و مس (II) از پساب به‌وسیله کیتوزان با استفاده از طراحی آزمایش تاگوچی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳): ۳۶: ۱۱۵ تا ۱۲۴ (۱۳۹۶).
- [16] Elizalde-Gonzalez M.P., Hernandez-Montoya V., Removal of Acid Orange 7 by Guava Seed Carbon: A Four Parameter Optimization Study, *J. Hazard. Mater.*, **168**: 515-522 (2009).
- [17] Balavi H., Samadani-Isfahani S., Mehrabani-Zeinabad M., Edrissi M., Preparation and Optimization of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles and Its Application in Photocatalytic Degradation of Reactive Orange 16 Dye, *Powder Technol.*, **249**: 549-555 (2013).
- [18] Bayat Bid koopeh R., Ebrahimi M., Keyvani B., Removal of Acid red 206 Dye in Pollutant Water by ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bentonite as a Nanophotocatalyst in Batch Reactor Using Taguchi Method, *J. Water and Wastewater*, **24**: 128-136 (2013).
- [19] Edrissi M., Samadani-Isfahani S., Soleymani M., Preparation of Cobalt Molybdate Nanoparticles; Taguchi Optimization and Photocatalytic Oxidation of Reactive Black 8 Dye, *Powder Technol.*, **249**: 378-385 (2013).
- [20] Arbabi M., Ahmadi M.A., Sedehi M., Optimization of Removal of COD and Color from Baker's Yeast Wastewater by FENTON OXIdation, *Iran. J. Health and Environ.*, **7**: 375-384 (2014).
- [21] Padervand M., Nasiri F., Hajiahmadi S., Bargahi A., Esmaeili S., Amini M., Nami R.K., Shahsavari Z., Karima S., Ag@Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> Decorated Polyoxomolybdate/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanostructures as Highly Efficient Photocatalysts for the Wastewater Treatment and Cancer Cells Killing Under Visible Light, *Inorganic Chem. Communications*, **141**: 109500 (2022).
- [22] Padervand M., Jalilian E., Majdani R., Goshadezahn M., BiOCl/AgCl-BiOI/AgI Quaternary Nanocomposite for the Efficient Photodegradation of Organic Wastewaters and Pathogenic Bacteria Under Visible Light, *J. Water Process Eng.*, **29**: 100789 (2019).
- [23] Padervand M., Hajiahmadi S., Ag/AgCl@ Tubular g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanostructure as an Enhanced Visible Light Photocatalyst for the Removal of Organic Dye Compounds and Biomedical Waste Under Visible Light, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **425**: 113700 (2022).
- [24] Padervand M., Ghasemi S., Hajiahmadi S., Rhimi B., Nejad Z.G., Karima S., Shahsavari Z., Wang C., Multifunctional Ag/AgCl/ZnTiO<sub>3</sub> Structures as Highly Efficient Photocatalysts for the Removal of Nitrophenols, CO<sub>2</sub> Photoreduction, Biomedical Waste Treatment, and Bacteria Inactivation, *Applied Catalysis A: General*, **643**: 118794 (2022).
- [25] Ebrahimzadeh M.A., Naghizadeh A., Amiri O., Shirzadi-Ahodashi M., Mortazavi-Derazkola S., Green and Facile Synthesis of Ag Nanoparticles Using Crataegus Pentagyna Fruit Extract (CP-AgNPs) for Organic Pollution Dyes Degradation and Antibacterial Application, *Bioorganic Chem.*, **94**: 103425 (2020).
- [26] Zaheer Z., Biogenic Synthesis, Optical, Catalytic, and in Vitro Antimicrobial Potential of Ag-Nanoparticles Prepared using Palm Date Fruit Extract, *J. Photochem. Photobiology B: Biology.*, **178**: 584-592 (2018).

- [27] Shekari-Moghaddam R., Mohammadi M., Hekmatara S.H., Darehkordi A., Salarizadeh P., [Green Synthesis of Silver Nanoparticles by Cinnamon Extract and Evaluation of Their Photocatalytic Properties under Visible Light for Degradation of Methyl Orange Dye](#), *J. Nanomater.*, **13**: 49-58 (2021).
- [28] Sreemanti D., Jayeeta D., Asmita S., Soumya Sundar B.C., Durba D., Anisur R., Khuda-Bukhsh A.R., [Biosynthesized Silver Nanoparticles by Ethanolic Extracts of \*Phytolacca Decandra\*, \*Gelsemium Sempervirens\*, \*Hydrastis Canadensis\* and \*Thuja Occidentalis\* Induce Differential Cytotoxicity Through G2/M Arrest in A375 Cells](#), *Coll. Surf. B: Biointerfaces*, **101**: 325-336 (2013).
- [29] Foster W.T., "Basic Taguchi Design of Experiments", National Association of Industrial Technology Conference, Pittsburgh, PA, (2000).
- [30] Pundir R., Chary G.H.V.C., Dastidar M.G., [Application of Taguchi Method for Optimizing the Process Parameters for the Removal of Copper and Nickel by Growing Aspergillus sp.](#) *Water Res. Ind.*, **20**: 83-92 (2018).
- [31] Atil H., Unver Y., [A Different Approach of Experimental Design: Taguchi Method](#), *Pakistan j. Biol. Sci.*, **3**: 1538-1540 (2000).
- [32] Ranjit K., ["Qualitek-4, Software for Automatic Design and Analysis of TAGUCHI Experiments"](#), Bloomfield Hills, Mich.: Nutek, Inc. Limited-capability working copy downloadable from [www.Nutek-us.com/wp-q4w.html](http://www.Nutek-us.com/wp-q4w.html) (1996).
- [33] Hussain I., Singh N.B., Singh A., Singh H., Singh, S.C., [Green Synthesis of Nanoparticles and Its Potential Application](#), *Biotechnology lett.*, **38**: 545-560 (2016).
- [34] Shahverdi A.R., Minaeian S., Shahverdi H.R., Jamalifar H., Nohi A.A., [Rapid Synthesis of Silver Nanoparticles Using Culture Supernatants of Enterobacteria: A Novel Biological Approach](#), *Process Biochem.*, **42**: 919-923 (2007).
- [35] Darvishi E., Kahrizi D., Arkan E., [Comparison of Different Properties of Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized by the Green \(Using \*Juglans Regia\* L. Leaf Extract\) and Chemical Methods](#), *J. Molecular Liquids*, **286**: 110831 (2019).
- [36] Sellmann D., Nakamoto K., ["Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"](#), Second Edition, John Wiley & Sons, New York, (1971).
- [37] Izadiyan Z., Shameli K., Miyake M., Hara H., Eva Binti Mohamad Sh., Kalantari K., Husnaa Mohd Taib S., Rasouli E., [Cytotoxicity Assay of Plant-Mediated Synthesized Iron Oxide Nanoparticles Using \*Juglans Regia\* Green Husk Extract](#), *Arab. J. Chem.*, **13**: 2011-2023 (2020).
- [38] Seifipour R., Nozari M., Pishkar L., [Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using \*Tragopogon Collinus\* Leaf Extract and Study of Their Antibacterial Effects](#), *J. Inorg. Organometallic Polym. Mater.*, **30**: 2926-2936 (2020).

- [39] Jebiril S., Khanfir Ben Jenana R., Dridi Ch., [Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Melia Azedarach Leaf Extract and Their Antifungal Activities: In Vitro and in Vivo](#), *Mater. Chem. Phys.*, **248**: 122898 (2020).
- [40] Goncalves M.S.T., Oliveira-Campos A.M.F., Pinto E.M.M.S., Plasencia P.M.S., Queiroz M.J.R.P., [Photochemical Treatment of Solutions of Azo Dyes Containing TiO<sub>2</sub>](#), *Chemosphere*, **39**: 781-786 (1999).
- [41] Saien J., Asgari M., Soleymani A.R., Taghavinia N., [Photocatalytic Decomposition of Direct Red 16 and Kinetics Analysis in a Conic Body Packed Bed Reactor with Nanostructure Titania Coated Raschig Rings](#), *Chem. Eng. J.*, **151**: 295-301 (2009).
- [42] Zhang T., Oyama T., Aoshima A., Hidaka H., Zhao J., Serpone N., [Photooxidative N-Demethylation of Methylene Blue in Aqueous TiO<sub>2</sub> Dispersions under UV Irradiation](#), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **140**: 163-172 (2001).
- [43] Ross P.J., "[Taguchi Techniques for Quality Engineering](#)", Second Edition, McGraw Hill, New York, (1996).
- [44] Ma Y., Nie X., Northwood D.O., Hu H., [Systematic Study of the Electrolytic Plasma Oxidation Process on a Mg Alloy for Corrosion Protection](#), *Thin Solid Films*, **494**: 296-301(2006).
- [45] Baouali N.Y., Nibou D., Amokrane S., [NaY Zeolite and TiO<sub>2</sub> Impregnated NaY Zeolite for the Adsorption and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under Sunlight](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **41**: 1907-1920 (2022).