

# اثر برهم کنشی پراکسید هیدروژن و نانوفوتوکاتالیست‌های احتراقی در حذف مواد رنگزا از محیط‌های آبی

ماهک آزادی<sup>۱</sup>، امیر حسام حسنی<sup>۱</sup>، محمد ابراهیم علیا<sup>۲\*</sup>، سید مهدی برقی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط‌زیست و منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران

<sup>۲</sup> گروه محیط زیست و رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

<sup>۳</sup> گروه مهندسی شیمی و نفت، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۸/۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۹

## چکیده

زمینه و هدف: نظر به آلودگی پساب‌های صنعت نساجی بعنوان یکی از بزرگترین مصرف‌کنندگان آب و بدلیل دارا بودن مواد رنگزای آلی زیست تخریب ناپذیر، در این پژوهش اثر برهم کنشی پراکسید هیدروژن و نانوفوتوکاتالیست‌ها در فرایند اکسیداسیون پیشرفته با بررسی پارامترهای موثر در تخریب آلاینده‌ها مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش به منظور بررسی اثر پراکسید هیدروژن بر رنگبری رنگزای اسید قرمز ۱۸ و تاثیر استفاده همزمان نانوفوتوکاتالیست، در ابتدا ذرات کاتالیست ZnO:Ag:Nd به روش احتراقی سنتز شد. آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) طیف سنجی پراش اشعه ایکس (EDS) پراش اشعه ایکس (XRD) برای شناسایی مشخصات کاتالیست انجام شد سپس تاثیر پارامترهای عملیاتی مهم از جمله غلظت رنگزا (۱۰-۳۰ ppm)، pH (۳-۹)، مقدار فتوکاتالیست ( $0.1 \text{ g.L}^{-1}$ ) - (۰/۰۲) دما ( $30^{\circ}\text{C}$ - $50^{\circ}\text{C}$ )، غلظت پراکسید هیدروژن ( $F=2-11$ ) مورد بررسی قرار گرفت. مدلسازی فرایند با استفاده از روش سطح پاسخ انجام شد.

یافته‌ها: نتایج این مطالعه نشان داد با افزودن پراکسید هیدروژن به ذرات فتوکاتالیست راندمان رنگبری افزایش یافته اما افزودن کاتالیست به مقدار بهینه پراکسید هیدروژن موجب کاهش راندمان رنگبری گردید. همچنین شرایط بهینه فرایند برای حذف ماده رنگزا بشرح (pH=۶/۲۱) و مقدار فتوکاتالیست  $0.08 \text{ g.L}^{-1}$ ،  $F=9$  بدست آمد. نتایج مطالعات ترمودینامیکی گرماگیر بودن فرایند را نشان داد و مدلسازی فرایند بیانگر انطباق مناسب نتایج تئوری و تجربی بود.

نتیجه‌گیری: بر اساس نتایج بدست آمده فرایند استفاده از کاتالیست و پراکسید هیدروژن تکنیک کارآمد جهت حذف رنگزا از منابع آبی می‌باشد.

کلمات کلیدی: نانوفوتوکاتالیست، پراکسید هیدروژن، روش سطح پاسخ

\* نویسنده مسئول: گروه محیط زیست و رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

ایمیل: olya-me@icrc.ac.ir - تلفن تماس: ۰۲۱-۲۲۹۶۹۷۷۷

## مقدمه

افزایش روز افزون جمعیت جهان و به دنبال آن رشد صنایع، موجب افزایش تقاضای آب و کاهش منابع آب شده است.<sup>۱</sup> از طرف دیگر توسعه صنعتی با رهاسازی آلاینده‌های سمی همچون رنگرها و ترکیبات فنلی، تهدیدی برای محیط زیست و سلامتی انسانها محسوب می‌شود.<sup>۲</sup> رنگرها دسته مهمی از مواد شیمیایی هستند که در صنایع نساجی، غذایی، چاپ، چرم، لوازم آرایشی و... کاربرد دارند.<sup>۳</sup> سالانه بیش از  $10^5$  تن مواد رنگی در جهان تولید شده و بیش از ۱۵-۱۰٪ مواد رنگزای مورد استفاده در کارخانجات تولید رنگ و صنایع نساجی، در طول فرآیندهای سنتز و رنگرزی، وارد محیط زیست می‌شوند.<sup>۴</sup> در میان رنگرها، رنگزای آزو که بیش از ۵۰ درصد رنگزاهای تجاری را تشکیل می‌دهند مهمترین گروه رنگزا محسوب می‌شوند که می‌توان آنها را با حضور یک باند  $N=N$ - یا بیشتر توصیف کرد.<sup>۵,۶</sup> رنگرها از ترکیبات حلقوی تشکیل شده اند که آثار نامطلوبی از جمله سمیت حاد و مزمن، سرطانزایی، جهش زاوی و حساسیت زاوی دارند و از سوی دیگر، رنگها می‌توانند به دلیل ممانعت از عبور نور بر فعالیت فتوسنتز موجودات آبی اثری گذار باشند و به جهت وجود ترکیبات آروماتیکی و سمی برای حیات آبیان خطرناک باشند. فاضلابهای رنگی، به دلیل وجود ساختارهای شیمیایی متنوع، مقاومت در برابر تصفیه بیولوژیکی و دامنه pH متغیر، جزء آلاینده‌های سخت تجزیه پذیر محسوب میشوند.<sup>۷,۸</sup> با توجه به اینکه رنگرها عمدتاً ماهیت سنتزی و ساختار مولکولی پیچیده ای دارند، آنها را پایدار و مقاوم در برابر تخریب می‌نماید.<sup>۹</sup> روش‌های معمول تصفیه فیزیکی و شیمیایی همانند انعقاد و یا جذب سطحی، قادر به تخریب مواد رنگزای آلی نبوده و فقط می‌توانند این ترکیبات را از یک

فاز به فاز دیگر منتقل نمایند، لذا در میان روشهای مختلف، روشهای بر پایه اکسایش پیشرفته (Advanced Oxidation Processes) (AOPs) که قادر به تخریب ساختار آلاینده‌های آلی و کانی سازی آنها می‌باشند، به طور گسترده ای بررسی شده اند.<sup>۱۰,۱۱</sup> اکسیداسیون پیشرفته دربرگیرنده مجموعه فرایندهایی است که برای حذف مواد آلی از آب و پساب طی واکنش‌های اکسایش با رادیکال‌های هیدروکسیل طراحی شده اند. در این روش به شیوه‌های مختلف، رادیکال‌های فعال هیدروکسیل، OH $\cdot$ ، تولید می‌شوند.<sup>۱۰,۱۲</sup> قدرت اکسید کنندگی بسیار بالای رادیکال‌های هیدروکسیل امکان حذف کامل بیشتر آلاینده ها، به ویژه آلاینده‌های آلی را فراهم می‌آورد.<sup>۱۳</sup> روش‌های زیادی در تعریف گسترده اکسایش پیشرفته طبقه بندی می‌شوند. بسیاری از این روشها، شامل ترکیبی از واکنشگرهای اکسید کننده قوی (همانند  $H_2O_2$  و  $O_3$ ) یا کاتالیست (همچون فلزات واسطه) و تابش (نور فرابنفش UV(Ultra violet) و یا مرئی) می‌باشند.<sup>۱۴</sup> از بین بسیاری از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از نانوفوتوکاتالیست‌ها به دلیل بالا بودن سطح ویژه، اندازه مناسب و خصوصیات نوری، الکتریکی و کاتالیستی وابسته به ساختارشان، پتانسیل زیادی بعنوان یکی از روشهای مناسب تصفیه آلاینده‌های سخت تجزیه پذیر مطرح هستند.<sup>۱۵,۱۶</sup> در میان انواع نانوفوتوکاتالیست‌ها مطالعات گسترده‌ای بر روی  $TiO_2, ZnO$  انجام گرفته که این ذرات فوتوکاتالیست را بعنوان روش کارآمد و ارزان، با قدرت اکسیداسیون بالا غیر سمی و با پایداری طولانی مدت برای تخریب آلاینده‌های پساب مطرح کرده است.<sup>۱۷,۱۸</sup>

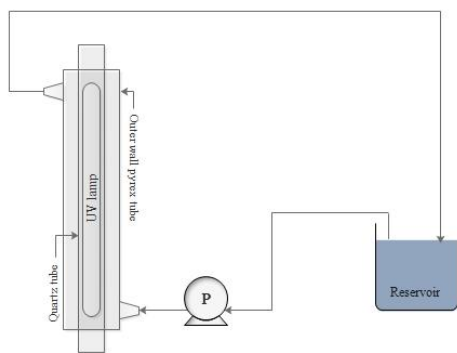
$ZnO$  یک فوتوکاتالیست نیمه رسانا است که با دریافت نور با انرژی مناسب (بزرگتر یا مساوی باند گپ)، یکی از الکترونهای خود را از لایه ظرفیت اوربیتال مولکولی، به لایه رسانش منتقل کرده، یک حفره،  $h^+$ ، در لایه ظرفیت و یک بار

مورد بررسی قرار گرفت.

### مواد و روش‌ها

این مطالعه بصورت تجربی در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد، از یک راکتور با جریان نیمه پیوسته از جنس کوارتز با حجم ۵۰۰ میلی لیتر مجهز به لامپ UV با قدرت ۹ وات برای آزمایش‌ها استفاده شد. تصویر راکتور در شکل ۱ آمده است.

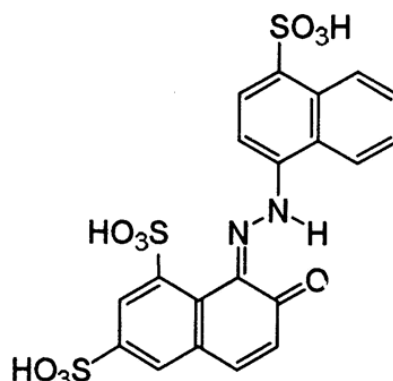
در این تحقیق از رنگزای AR18 محصولی از شرکت الوان ثابت استفاده شد. مشخصات کامل رنگزا در جدول او فرمول ساختمانی آن در شکل ۲ ارائه شد. به منظور تنظیم pH از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال استفاده گردید. همچنین هیدروژن پراکسید ۳۰٪ در مقادیر مشخص استفاده شد. برای تهیه نانو ذرات ZnO-Ag-Nd از نیترات نقره، نیترات نئودمیوم و نیترات روی استفاده شد همچنین از گلوکز به عنوان سوخت استفاده گردید.



شکل ۱: تصویر شماتیک فتوراکتور

منفی اضافه،  $e^-$ ، در لایه رسانش ایجاد می‌کند که می‌تواند به ترتیب، با اکسایش و کاهش در واکنش شرکت کنند.<sup>۱۹</sup> پس از برانگیخته شدن الکترون نیمه رسانا، حامل‌های بار می‌توانند به سطح کاتالیست رفته، واکنش‌های اولیه کاهش را با مواد جذب شده بر سطح کاتالیست آغاز نمایند.<sup>۱۹،۲۰</sup> الکترون‌های برانگیخته شده می‌توانند تنها در کسری از ثانیه در باند رسانش باقی بمانند. الکترون حفرات ایجاد شده در اثر برانگیختگی الکترون‌ها می‌توانند بازترکیب شوند. با اصلاح نیمه رسانا می‌توان حساسیت نوری آنرا افزایش داد و عملکرد فتوکاتالیست را به سوی نور با طول موج مرئی سوق داد. مهم ترین و متداول ترین روش اصلاح فتوکاتالیست، دوپ کردن آن با عناصر فلزی و یا نافلزات می‌باشد.<sup>۲۱،۲۲</sup> اگرچه برخی از فلزات مانند Ag بوسیله روش‌های مختلف همچون فتوشیمیایی، سل ژل، هم‌رسوبی و روش احتراقی محلول به کمک میکروویو سنتز و دوپ شده اند، اما در میان این روش‌ها روش احتراقی محلول به کمک میکروویو بهترین روش برای رنگبری رنگزای آزوئی شناخته شده است.<sup>۲۳</sup> علاوه بر این مطالعات نشان داد افزایش استفاده از لاتانیدها به عنوان دوپنت بر روی ذرات ZnO باعث افزایش رنگبری می‌گردد.<sup>۲۴</sup> همچنین مطالعات انجام شده نشان داد افزودن پراکسید هیدروژن به کاتالیست موجب افزایش رنگبری به میزان قابل توجهی می‌گردد.<sup>۲۵</sup> بدین منظور در این پژوهش به بررسی راندمان تخریب رنگزای اسید رد ۱۸ (AR18) با استفاده از فتوکاتالیست اصلاح شده با نقره و نئودمیوم بروش احتراقی محلول به کمک امواج ماکروویو، پرداخته شده است. سپس آزمایشات فتوکاتالیستی نمونه سنتز شده به منظور بررسی اثر دوز کاتالیست، pH محلول رنگزا، غلظت اولیه رنگزا و دمای محلول رنگزا در راکتور استوانه ای صورت گرفت. در ادامه با افزودن  $H_2O_2$  به ذرات نانوفتوکاتالیست میزان رنگبری رنگزای AR18 مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات رنگبری فتوکاتالیست سنتز شده و  $H_2O_2$  با استفاده از مدل سطح پاسخ

مختلف آنالیز مورد بررسی قرار گرفت. بررسی مورفولوژی و ویژگی‌های سطح نانوفتوکاتالیست و تخمین اندازه ذرات با استفاده از آنالیز ( FESEM ) با دستگاه مدل MIRA3 انجام شد. آنالیز (EDS) مقدار عناصر موجود در سطح فتوکاتالیست سنتز شده را نشان داد. که از دستگاه ساخت شرکت TESCAN مدل MIRA3 استفاده شد. همچنین بمنظور مشخص کردن توزیع یکنواخت ذرات در سطح کاتالیست از آنالیز MAP با دستگاه MIRA3 استفاده شد. تست (XRD) به منظور شناسایی ماده و ساختار کریستالی آن با دستگاه مدل X<sup>?</sup> Pert Pro Ultra violet-visible جذب طیف انجام شد. UV- Vis) توسط دستگاه اسپکتروفتومتر Perkin-Elmer lambda 25 انجام شد.



شکل ۲: ساختار رنگزای اسیدی قرمز

جدول ۱: مشخصات رنگزای AR18

خواص رنگزای اسیدی قرمز ۱۸	
۵۰۷ nm	$\lambda_{max}$
۶۰۴/۴۸ g/mol	جرم مولکولی
$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	فرمول مولکولی

## روش انجام آزمایش‌ها

عملکرد فتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده در فتوراکتور ساخته شده، جهت رنگبری رنگزا AR18 داخل راکتور معرفی شده مورد بررسی قرار گرفت. نمونه برداری در بازه زمانی مشخص از محلول در حال واکنش انجام گرفته و قبل از قرائت جذب نمونه‌ها توسط اسپکتروفتومتر، آماده سازی نمونه‌ها بوسیله سانتریفیوژ انجام شد و سپس راندمان رنگبری توسط رابطه ۱ محاسبه شد.

$$\text{رابطه (۱)} \quad Dec(\%) = \left( \frac{A_t - A_0}{A_0} \right) \times 100$$

که در آن  $A_0$  عدد جذب در زمان  $A_{t0}$  عدد جذب در زمان  $t$  می‌باشد.

سپس میزان رنگبری پراکسید هیدروژن بر محلول رنگزا در غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت در گام بعدی تاثیر رنگبری در استفاده همزمان پراکسید هیدروژن و فتوکاتالیست سنجیده شد. در ادامه طراحی مطالعه با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش (Design Expert) و به منظور تعیین فاکتورهای اصلی و اثر متقابل بین آن‌ها و اثرات مربعی، با هدف کمترین تعداد آزمایش و صرفه جویی در زمان و هزینه،

## روش سنتز فتوکاتالیست

برای تهیه ZnO-Ag-Nd از روش احتراقی محلول به کمک مایکروویو استفاده شد. برای ساخت نمونه به روش احتراقی مقدار ۵ گرم نیترات روی با خلوص بالا ساخت شرکت مرک به همراه ۱/۱۵ گرم گلوکز به عنوان سوخت به ۲۰ cc آب دی‌یونیزه اضافه گردید و مقادیر ثابت یک دهم گرم نیترات نقره و یک دهم گرم نیترات نودمیم به عنوان عامل دوپنت به نمونه افزوده شد. سپس نمونه در دمای ۸۰<sup>o</sup> حرارت داده شد با تبخیر آب نمونه، یک ژل زرد رنگ تشکیل شد. در ادامه ژل به دست آمده به مدت یک دقیقه تحت امواج ماکروویو با قدرت ۹۰۰ وات قرار داده شد تا احتراق در نمونه صورت پذیرد. نتیجه بدست آمده فومی متخلخل به رنگ بنفش بود. این فوم توسط آسیاب خرد شد.<sup>۲۶</sup>

## ساختار شناسی فتوکاتالیست سنتز شده

خصوصیات نانوفتوکاتالیست سنتز شده با روش‌های

از احتراق و سوختن سوخت نظیر ( $CO_2$ ,  $NO_2$ ,  $N_2$ ) نسبت داده می‌شود. با نگاهی دقیق به این فوم می‌توان دریافت که این فوم‌های متخلخل خود از به هم پیوستن نانو ذراتی کروی تشکیل شده‌اند که اندازه این ذرات در حدود ۲۰ نانومتر است و از یکنواختی و توزیع مناسبی نیز برخوردار هستند. برای شناسایی ترکیب عنصری مواد سنتز شده، از روش EDS استفاده شد نتایج حاصل از آنالیز در شکل ۳-ج نشان داده شد و درصد عناصر تشکیل دهنده در نمونه سنتز شده در جدول ۲ مشخص گردید. طیف بدست آمده نشان دهنده وجود اتم‌های روی، اکسیژن، نقره و نئودمیوم در نمونه می‌باشد. شدت پیک زیاد عنصر Zn را نشان می‌دهد که قریب به ۸۴/۵۱ درصد ساختار ترکیب نانو ذرات را اکسید روی تشکیل می‌دهد که به عنوان ساختار میزبان مطرح است. بر اساس نتایج به دست آمده از سه نقطه مختلف سطح نمونه، درصد وزنی متوسط دوپنت نقره و نئودمیوم، درصد وزنی ۳/۶۹ و ۲/۶۳ می‌باشد. همچنین شکل ۳-د توزیع و یکنواختی مناسب عناصر در سطح کاتالیست توسط آنالیز Map را تایید کرد.

### اثر پارامترهای موثر بر فرایند حذف

#### الف: اثر پرتو دهی نور ماورا بنفش بر فرایند

به منظور ارزیابی تاثیر تابش نور UV بدون حضور کاتالیست بر میزان رنگبری AR18، آزمایشاتی با محلولی به غلظت ۲۰ ppm در طی مدت ۱۸۰ دقیقه انجام شد و درصد رنگبری ماده‌ی رنگزا بر حسب زمان گزارش شد که نتایج در نمودار ۱-الف نشان داده شده است. همانطور که در شکل قابل ملاحظه است، حداکثر میزان رنگبری در طی مدت، ۱۶/۶۵٪ بدست آمد که مقداری مطلوبی نمی‌باشد.

از روش شناسایی سطح پاسخ (Response Surface Methodology (RSM)) استفاده شد. در این مطالعه با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش به بررسی تاثیر فاکتورهای و مقدار نانو فتوکاتالیست، pH نمونه رنگزا، غلظت پراکسید هیدروژن بر راندمان حذف رنگزا پرداخته شد.

## یافته‌ها

### آنالیز مشخصات نانو فتوکاتالیست

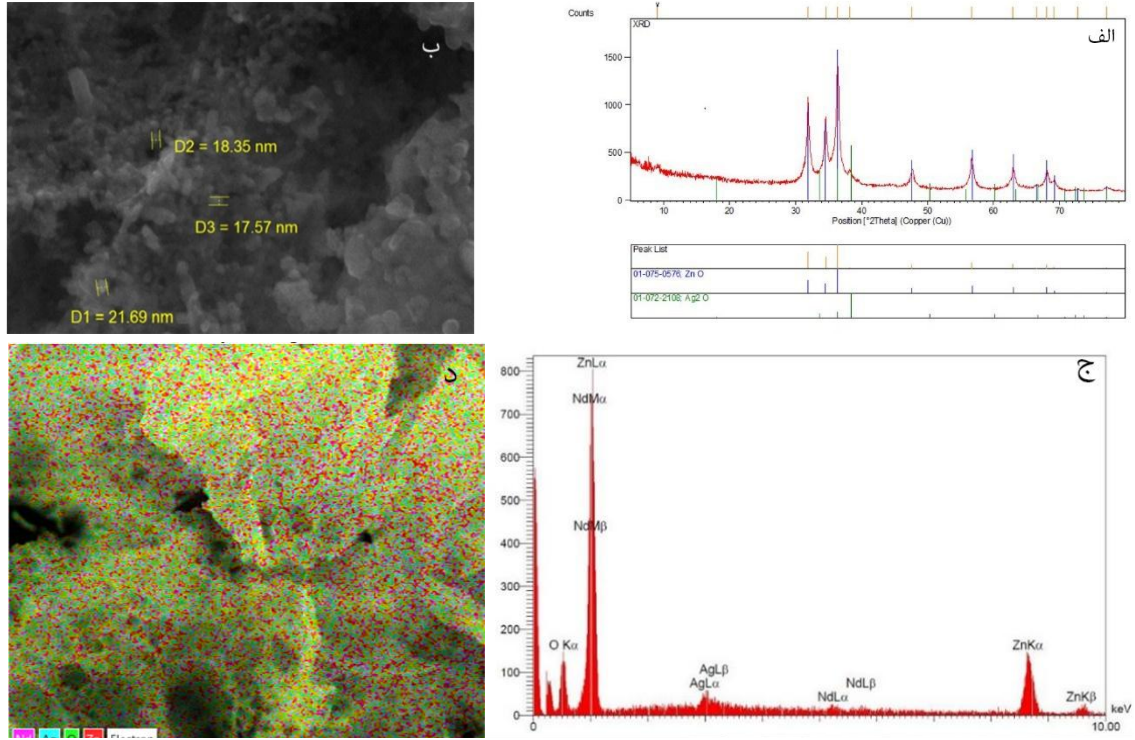
شناسایی ترکیبات شیمیایی و ساختار کریستالی کاتالیست توسط دستگاه XRD با تابش در محدوده زاویه شکست  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  انجام شد. شکل ۳-الف الگو پراش اشعه ایکس نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد. پیک‌های تیز و شاخص ZnO با ساختار هگزاگونال و ورتزیتی در موقعیت ۳۱ و ۳۴ و ۳۶ و ۴۷ و ۵۶ درجه مربوط به دسته صفحات (۱۰۰) (۱۰۲) (۱۰۱) (۱۱۰) هستند. اندازه شبکه کریستالی در این نمونه با استفاده از رابطه شرر در حدود ۴۲ نانومتر در نظر گرفته شد که مطابقت خوبی با کارت استاندارد اکسید روی دارد. این اندازه با افزودن دوپنت به نمونه اولیه دست‌خوش تغییر می‌شود اما این تغییرات چندان در پیک‌های پراش یافته نمود نداشت می‌توان گفت همه یون‌های نقره و نئودمیوم به صورت دوپنت در شبکه کریستالی میزبان قرار گرفته اند. شکل ۳-ب مورفولوژی نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد. تصاویر نمونه اکسید روی خوشه‌هایی از ذرات به هم چسبیده را نشان می‌دهد که با قرار گرفتن در کنار هم یک فوم توخالی را به وجود آورده‌اند. این فوم دارای تخلخل‌هایی با اندازه‌های متفاوت است که به نوع سنتز احتراقی و خروج گازهای ناشی

جدول ۲: درصد عناصر تشکیل دهنده در نمونه سنتز شده

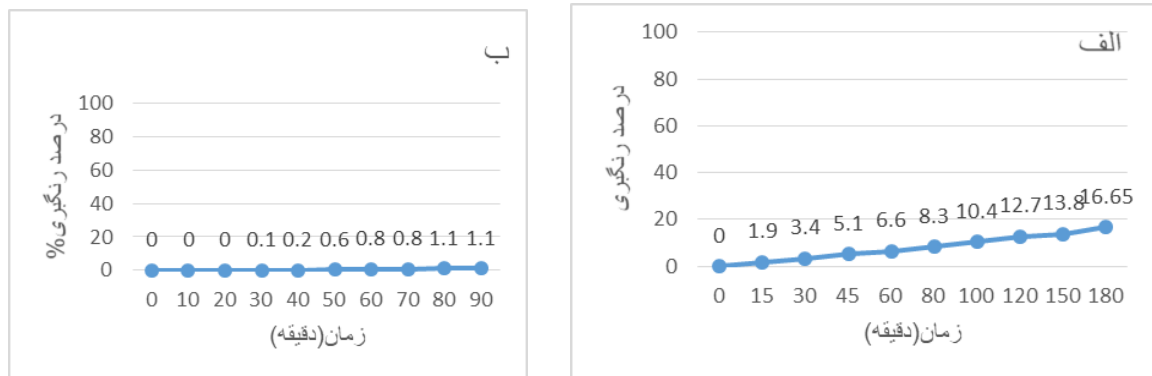
عناصر	درصد وزنی (%)
O	۹/۷
Zn	۸۴/۵۱

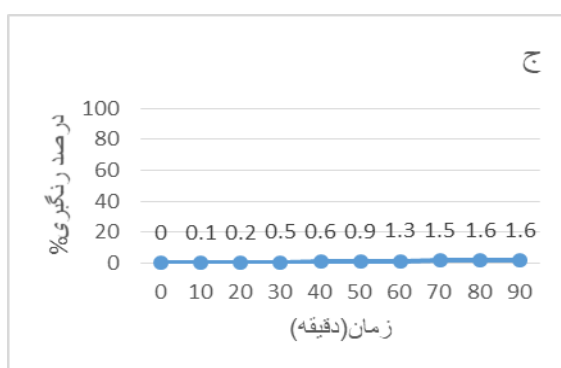
اثر برهم کنشی پراکسید هیدروژن و نانوفوتوکاتالیست‌های احتراقی در حذف مواد رنگزا از محیط‌های آبی

Ag ۳/۶۹  
Nd ۲/۶۳  
۱۰۰/۰۰



شکل ۳: تصاویر آنالیز نمونه سنتز شده الف: XRD ب: FESEM ج: EDS د: MAP





**نمودار ا:** الف) اثر میزان رنگبری در حضور نور UV به تنهایی ب) اثر فتوکاتالیست به تنهایی ج) اثر هیدروژن پر اکسید بدون حضور نور UV

### ب: اثر کاتالیست به تنهایی بر فرایند

حذف آلاینده‌ها توسط فتوکاتالیست (به تنهایی)، با مقدار ۰/۰۶ گرم بدون حضور نور UV انجام شد که نتایج آن در نمودار ۱-ب آمده است که راندمان پایین آن، ناشی از عدم وجود سایت‌های فعال در فتوکاتالیست می‌باشد.

### ج: اثر هیدروژن پر اکسید بر فرایند

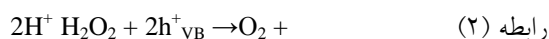
حذف آلاینده‌ها توسط هیدروژن پر اکسید بدون حضور نور UV به مدت ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۱-ج آمده است. نتایج حاکی از درصد بسیار پایین رنگبری بدلیل عدم تشکیل رادیکال پراکسید می‌باشد. نمودار ۱:الف) اثر میزان رنگبری برحسب زمان در حضور نور UV به تنهایی ب) اثر فتوکاتالیست به تنهایی ج) اثر هیدروژن پر اکسید بدون حضور نور UV

### بررسی پارامترهای کلیدی موثر بر فرایند

قبل از بررسی اثر پراکسید هیدروژن میبایست شرایط بهینه سایر پارامترها بدست آید. به این دلیل اثر پارامترهای کلیدی همچون مقدار کاتالیست، pH محلول رنگزا و غلظت اولیه محلول رنگزا مورد مطالعه قرار گرفت تا اثر پراکسید هیدروژن پس از دستیابی به نقاط بهینه فرایندی مورد بررسی قرار گیرد. دز ابتدایه منظور بررسی مقدار کاتالیست، از محلول‌هایی با میزان دوز کاتالیست  $0.02 \text{ g.L}^{-1}$  تا  $0.1 \text{ g.L}^{-1}$  و غلظت اولیه ماده‌ی رنگزای  $20 \text{ ppm}$  استفاده شد. در پی افزایش دوز کاتالیست تا مقدار  $0.08 \text{ g.L}^{-1}$ ، رنگبری روندی رو به افزایش

داشته است اما با ادامه افزودن دوز کاتالیست، میزان رنگبری دچار کاهش شده است. دلیل این امر این است که در پی افزایش مقدار کاتالیست، تعداد سایت‌های فعال در سطح کاتالیست افزایش یافته و این امر باعث افزایش رادیکال‌های  $\text{OH}^\circ$  می‌شود. همزمان با این اتفاق، افزایش بیش از حد فتوکاتالیست، موجب پراکنده کردن نور و کاهش نفوذ نور به داخل محلول می‌شود و در نتیجه تعداد کل فوتون‌هایی که به ذرات کاتالیستی می‌رسند و همچنین تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد که این خود اثر نامطلوبی بر رنگبری ماده‌ی رنگزا خواهد داشت<sup>۵</sup> طبق نتایج به دست آمده، حداکثر میزان رنگبری در غلظت  $20 \text{ ppm}$  در مقدار کاتالیست  $0.08 \text{ g.L}^{-1}$  با راندمان رنگبری  $98.35\%$  بدست آمد. در بعدی برای بدست آوردن pH بهینه، آزمایش‌ها در مقدار کاتالیست  $0.08 \text{ g.L}^{-1}$  و غلظت اولیه‌ی رنگزای  $20 \text{ ppm}$  در بازه  $3-9 \text{ pH}$  مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد در pH بالا عملکرد فتوکاتالیستی تحت تاثیر نیروی دافعه الکتروستاتیکی بین کاتالیست و رنگ قرار می‌گیرد که موجب کاهش راندمان رنگبری میگردد.<sup>۱۷</sup> همچنین راندمان رنگبری در pH پایین بدلیل تمایل ZnO به حل شدن کاهش می‌یابد.<sup>۵</sup> بدین ترتیب  $6/21 \text{ pH}$  به عنوان pH بهینه باراندمان رنگبری  $98.35\%$  انتخاب شد. در ادامه اثر غلظت اولیه‌ی رنگزا بر سرعت رنگبری در غلظت‌های  $10 \text{ ppm}$ ،  $20$  و  $30$  در حضور

باند ظرفیت و رادیکال‌های هیدروکسیل عمل می‌کنند. رادیکال  $\text{HO}_2$  که طی واکنش‌های زنجیره‌ای ایجاد می‌شود اکسیدکننده خوبی است اما پتانسیل اکسندگی آن بسیار کمتر از رادیکال هیدروکسیل است بنابراین رادیکال هیدروژن پراکسید اضافی تأثیر مثبتی بر رنگبری نخواهد داشت.<sup>۲۸</sup>



### اثر هیدروژن پراکسید و کاتالیست بطور همزمان

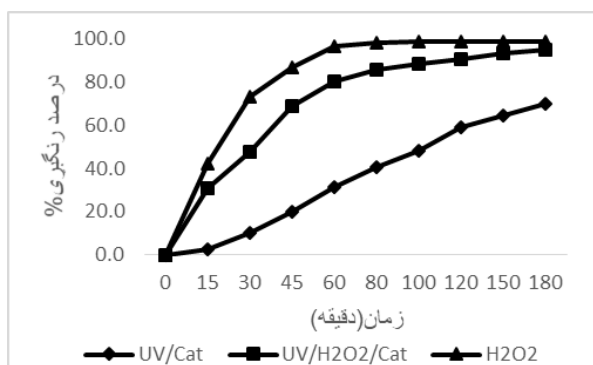
با توجه به نتایج بدست آمده در نمودار ۳ میتوان دریافت افزودن مقدار بهینه پراکسید هیدروژن به کاتالیست بهینه، باعث افزایش راندمان رنگبری کاتالیست خواهد شد اما افزودن کاتالیست به مقدار بهینه پراکسید هیدروژن راندمان رنگبری را افزایش نداده و مدت زمان رنگبری برای رسیدن به میزان مطلوب در مقایسه با پراکسید هیدروژن بتنهایی افزایش یافته است که این امر حاکی از ایجاد کدورت به دلیل وجود ذرات کاتالیست می‌باشد که مانع از پرتودهی کامل به هیدروژن پراکسید و تجزیه آن به رادیکال‌های فعال می‌شود.

فوتوکاتالیست با دوز  $0.08$  گرم بر لیتر و  $\text{pH} = 7/21$  مورد بررسی قرار گرفت نتایج نشان داد زمانیکه غلظت ماده‌ی رنگزا افزایش یابد، درصد رنگبری کاهش می‌یابد این امر بدین دلیل است که در پی افزایش غلظت رنگزا، مولکول‌های رنگ بیشتری بر روی سطح کاتالیست جذب شده و از این رو نور کمتری می‌تواند به سطح کاتالیست برسد و سایت‌های فعال کمتری از کاتالیست برای تولید هیدروکسیل در دسترس می‌باشند.<sup>۱۹</sup> از طرف دیگر با افزایش غلظت رنگزا، نور کمتری می‌تواند از میان محلول نفوذ کرده و به سطح کاتالیست برسد.<sup>۲۷</sup> بدین ترتیب حداکثر میزان رنگبری در غلظت  $10 \text{ ppm}$  با راندمان  $99/73\%$  بدست آمد.<sup>۲۶</sup>

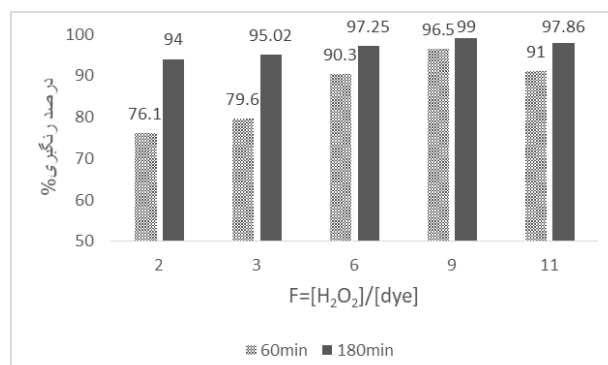
### اثر هیدروژن پراکسید با حضور نور UV بر فرایند رنگبری

در این بخش تاثیر پراکسید هیدروژن به تنهایی در غلظت‌های متفاوت بر رنگبری رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در نمودار ۲ مشاهده می‌شود، اثر تغییر غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  با پارامتر  $F$  به صورت  $F = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{dye}]$  آورده شده است. با افزایش میزان  $F$  ابتدا شیب رنگبری مثبت بوده سپس خطی می‌شود و تغییر محسوسی در درصد رنگبری رخ نمی‌دهد. وقتی میزان غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  از میزان بهینه فراتر می‌رود،  $\text{H}_2\text{O}_2$  مطابق رابطه ۴-۲ بعنوان مصرف‌کننده حفره‌های





نمودار ۳: اثر هیدروژن پراکسید و کاتالیست بطور همزمان



نمودار ۲: اثر غلظت‌های متفاوت هیدروژن پراکسید در رنگبری

قرار گرفت که در روابط ۷-۵ آورده شده است.<sup>۲۸،۲۹</sup>

$$\Delta G = -RT \ln(K) \quad \text{رابطه (۵)}$$

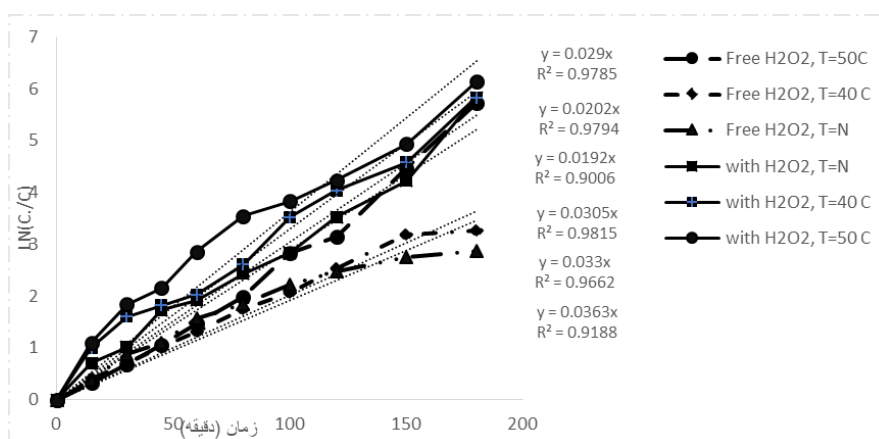
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{رابطه (۶)}$$

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{رابطه (۷)}$$

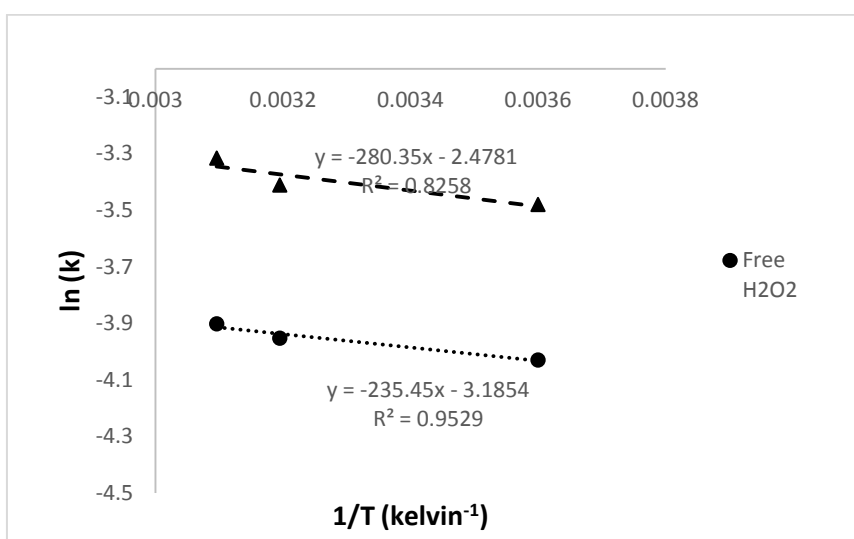
در این روابط،  $\Delta G$  انرژی آزاد گیبس بر حسب J/mol،  $\Delta H$  آنتالپی بر حسب J/mol،  $\Delta S$  آنتروپی بر حسب J/mol، R ثابت جهانی گاز، T دمای اولیه محلول بر حسب کلوین و K ثابت واکنش است.

### مطالعات ترمودینامیکی

به منظور بررسی بیشتر اثر هیدروژن پراکسید و کاتالیست در فرآیند رنگبری، مطالعات ترمودینامیکی در سه دمای نرمال ۵۰ و ۴۰ درجه سانتی گراد در حضور کاتالیست بتیهای مطالعه قرار گرفت.<sup>۲۶</sup> در ادامه به بررسی پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند اعم از انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و تغییرات آنها در اثر اضافه شدن هیدروژن پراکسید به فرآیند پرداخته شد. در همین راستا، برای محاسبات پارامترهای مذکور، اثر دما مورد مطالعه



نمودار ۴: سینتیک درجه اول فرآیند در اثر دما



نمودار ۵: نمودار Van't Hof

نرم افزار Design Expert صورت گرفت. واکنش تخریب رنگزا، به عنوان تابعی از فاکتورهای دوز کاتالیست، pH محلول رنگزا و غلظت پراکسید هیدروژن توسط مدل محاسبه شد (جدول ۴). در این جدول با توجه به نتایج تجربی بدست آمده، مقادیر سطوح مختلف فاکتورهای انتخاب شده تعیین گردیده است. در مورد مقادیر پراکسید هیدروژن با توجه به نزدیکی نتایج و راندمان بالای بخش تجربی و برای لحاظ نمودن شرایط واکنش بدون حضور پراکسید، مقادیر موجود در جدول انتخاب گردید. آزمایشات طراحی شده توسط مدل، مطابق جدول ۵ در زمان واکنش ۱۸۰ دقیقه و در غلظت ۳۰ ppm انجام شد و نتایج تجربی به دست آمد.

با مطابقت ثابت سینتیک درجه اول با فرآیند و محاسبات اثر دما بر فرآیند، نمودار Van't Hoff برای بدست آوردن ثوابت ترمودینامیکی رسم گردید.

با توجه به نمودارهای رسم شده و معادلات مربوط به روابط ترمودینامیکی، ثوابت ترمودینامیکی بدست آمد نتایج ارائه شده در جدول ۳ بیان کننده افزایش انرژی آزاد گیبس در حضور هیدروژن پراکسید می باشد که عامل افزایش رنگبری می باشد. همچنین نتایج بدست آمده گرماگیر بودن واکنش‌ها را نشان داد.

### مدل سازی به روش سطح پاسخ

مدلسازی این پروژه با روش طراحی ترکیب مرکزی و در

جدول ۳: پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند در حضور و عدم حضور هیدروژن پراکسید

فرآیند	$\Delta G$ (kJ/mol)			$\Delta S$ (kJ/mol.k)	$\Delta H$ (kJ/mol)
	T=normal	T=۴۰ °C	T=۵۰ °C		
بدون هیدروژن پراکسید	۱۰/۴۹۱	۱۰/۸۸۷	۱۱/۱۵۱	-۰/۰۲۶۴۳	۱/۹۵
در حضور هیدروژن پراکسید	۲۲/۴۱۵	۲۳/۲۳۱	۲۳/۷۷۳	-۰/۰۲۰۵۶	۲/۳۲۶

**جدول ۴:** مقادیر حقیقی و کدگذاری شده فاکتورها و سطوح

متغیرها	فاکتورهای کد شده	سطوح و محدوده‌ها	
		۰	-۱
دوز کاتالیست ( $\text{mg/L}^{-1}$ )	A	۰/۰۸	۰/۰۶
pH	B	۶	۳
$\text{H}_2\text{O}_2$	C	۳	۱

**جدول ۵:** طراحی آزمایشات لازم به منظور مدل سازی فرآیند

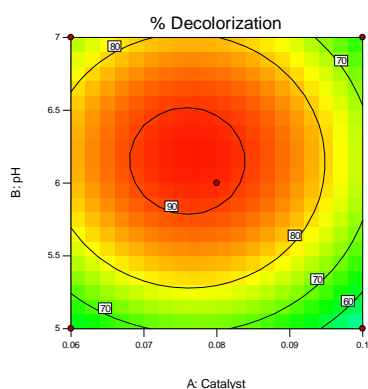
Runs	A	B	C	Decolorization (%)
۱	۰/۰۶	۷	۶	۷۱/۶۳۵
۲	۰/۰۸	۵	۳	۶۰/۷
۳	۰/۰۸	۶	۳	۸۲/۱۹۵
۴	۰,۰۸	۶	۰	۷۰/۲۷۵
۵	۰,۱	۷	۶	۵۹/۸۹۱
۶	۰/۰۶	۵	۰	۴۱/۲۶۸
۷	۰/۰۸	۶	۳	۸۳/۰۷۴
۸	۰/۰۸	۶	۶	۹۳/۵۴
۹	۰/۰۸	۷	۳	۷۱/۸۴
۱۰	۰/۰۶	۵	۶	۶۲/۰۸۱
۱۱	۰,۱	۷	۰	۴۲/۴۸
۱۲	۰/۰۸	۶	۳	۷۹/۳
۱۳	۰/۰۸	۶	۳	۸۱/۹۶۲
۱۴	۰/۰۸	۶	۳	۸۲/۳۴۷
۱۵	۰,۰۶	۶	۳	۷۲/۳۷۱
۱۶	۰,۱	۵	۰	۳۳/۲۵۴
۱۷	۰,۰۶	۷	۰	۵۲/۶۹۱
۱۸	۰/۰۸	۶	۳	۷۹/۵
۱۹	۰,۱	۵	۳	۶۴/۸۱۵
۲۰	۰,۱	۵	۶	۵۰/۹۲۹

سنجش اعتبار داده‌ها یکی از شرایط بهینه ارائه شده توسط نرم افزار بدون حضور پراکسید (pH=۶/۲۱) و کاتالیست  $gL^{-1}$  (۰/۰۷۷) با راندمان ۷۳/۲۱ به صورت تجربی نیز مورد بررسی قرار گرفت که تکرار آزمایشات و حصول راندمان ۷۱/۹۷ و ۷۱/۶۲ نزدیکی داده‌های تجربی و تئوری را تایید نمود.

al	0				
Lack of Fit	14.43	5	2.89	1.14	0.445
Pure Error	12.67	5	2.53		0
Cor Total	5028.69	19			

رابطه (۸)

$$Y = 81.716 - 4.867A + 5.035B + 9.81C - 0.348AB - 0.583AC + 0.266BC - 13.603A^2 - 15.962B^2 - 0.288C^2$$

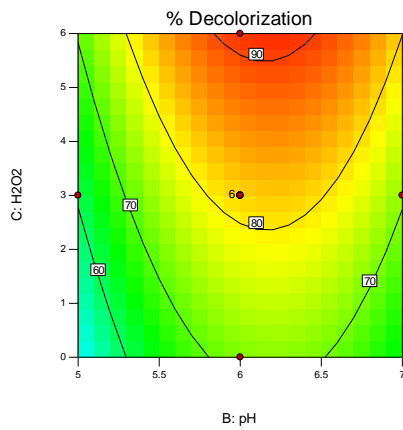
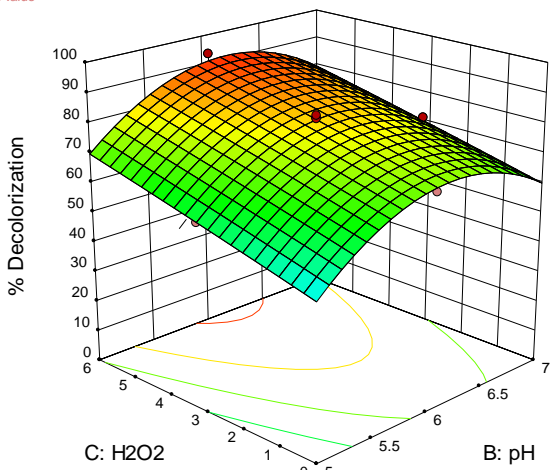


با وارد کردن نتایج آزمایش مد نظر نرم افزار و در نظر گرفتن مدل quadratic جزئیات مدل محاسبه شده و در جدول آنالیز واریانس ANOVA آورده شده است. با توجه به مقادیر مختلف p-value که در محدوده کمتر از ۰/۰۵ قرار دارند این پارامترها، پارامترهای موثر بر روند انجام فرایند می‌باشند.

نمودار تقابلی فاکتورها در شرایط مختلف به صورت ۳ بعدی و گراف کانتور در نمودار ۶ آورده شده است. همچنین معادله مدل (رابطه ۸) از نرم افزار استخراج شد در ادامه برای

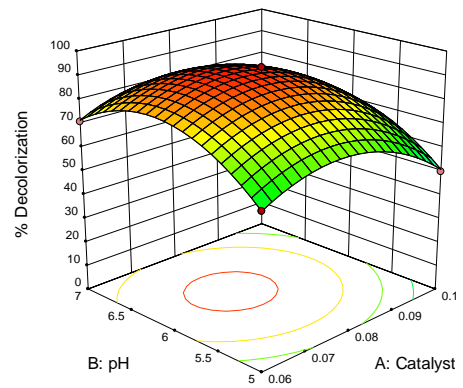
جدول ۶: آنالیز مشخصات مدل Quadratic

Source	Sum of Squares	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	5001.59	555.73	205.13	< 0.0001
A-Catalyst	236.95	236.95	87.46	< 0.0001
B-pH	253.06	253.06	93.41	< 0.0001
C-H2O2	962.52	962.52	355.28	< 0.0001
AB	0.97	0.97	0.36	0.5624
AC	2.73	2.73	1.01	0.3394
BC	0.57	0.57	0.21	0.6566
A <sup>2</sup>	508.87	508.87	187.83	< 0.0001
B <sup>2</sup>	697.51	697.51	257.46	< 0.0001
C <sup>2</sup>	0.23	0.23	0.085	0.7772
Residual	27.09	2.71		

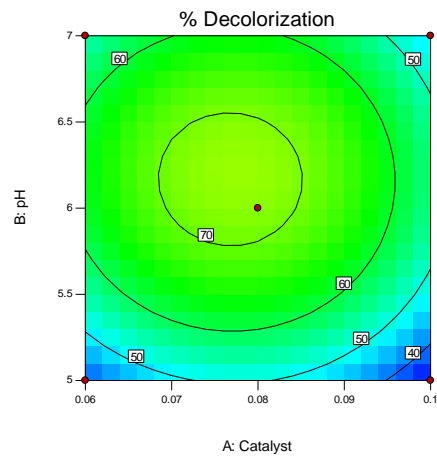
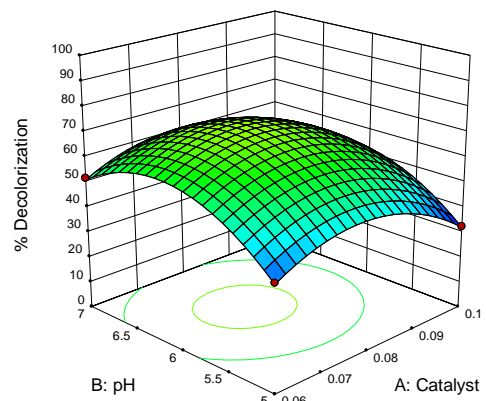


(ج)

**نمودار ۶:** الف) در شرایط غلظت بیشینه هیدروژن پراکسید (ب) در شرایط بدون غلظت هیدروژن پراکسید (ج) در شرایط بهینه کاتالیست (۰/۰۸ گرم بر لیتر)



(الف)



(ب)

## نتیجه گیری

در این مطالعه بمنظور تعیین اثر برهم کنشی پراکسید هیدروژن و نانوفوتوکاتالیست‌های احتراقی در حذف مواد رنگزا آزمایشات تجربی انجام شد که نتایج حاصل از این

مطالعات نشان داد حداکثر میزان رنگبری در زمان استفاده از پراکسید هیدروژن بتنهایی و در غلظت  $F=9$  به میزان ۹۹ درصد می‌باشد. در گام بعدی نتایج عملکرد فتوکاتالیست در حذف آلاینده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و شرایط بهینه

نشان داد واکنش گرماگیر بوده و هنگام استفاده از پراکسید هیدروژن مقدار  $\Delta H$  و  $\Delta G$  افزایش یافته که نشان دهنده فاکتور تاثیر گذار و مهم رادیکال‌های آزاد در طول تابش اشعه می‌باشد همچنین مدلسازی فرایند انجام شد که نتایج بدست آمده بیانگر انطباق مناسب نتایج تئوری و تجربی بود.

### تقدیر و تشکر

نویسندگان از همکاری پژوهشگاه رنگ و همچنین آقای مهندس علیرضا نعیمی در راستای انجام این پروژه پژوهشی کمال سپاس را دارند.

### References

1. Agorku ES, Mamo MA, Mamba BB, Pandey AC, Mishra AK. Palladium-decorated zinc sulfide/reduced graphene oxide nanocomposites for enhanced visible light-driven photodegradation of indigo carmine. *Mater Sci Semicond Process* 2015;33:119-26.
2. Olya ME, Pirkarami A, Soleimani M, Bahmaei M. Photoelectrocatalytic degradation of acid dye using Ni-TiO<sub>2</sub> with the energy supplied by solar cell: mechanism and economical studies. *J Environ Manag* 2013;121:210-9.
3. Hadjitaief HB, Zina MB, Galvez ME, Da Costa P. Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO-TiO<sub>2</sub> catalysts. *J Photochem Photobiol Chem* 2016;315:25-33.
4. Kong J-Z, Li A-D, Zhai H-F, Gong Y-P, Li H, Wu D. Preparation, characterization of the Ta-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic activity under visible-light illumination. *J Solid State Chem* 2009;182(8):2061-7.
5. Mohammadzadeh S, Olya M, Arabi A, Shariati A, Nikou MK. Synthesis, characterization and application of ZnO-Ag as a nanophotocatalyst for organic compounds degradation, mechanism and economic study. *J Environ Sci* 2015;35:194-207.

بدست آمده برای تخریب ماده رنگزا در مقدار فتوکاتالیست ۰/۰۸ گرم بر لیتر و  $pH=6/21$  گزارش شد. همچنین نانوفتوکاتالیست سنتز شده توسط تجهیزات آنالیز EDS, XRD, FESEM، مشخصه یابی شد که نتایج کریستالی بودن ذرات سنتز شده توسط آنالیز XRD تایید شد. آنالیز FESEM مورفولوژی سطح را به صورت خوشه‌های به هم چسبیده که با قرار گرفتن کنار هم فوم تو خالی را نشان داد. نتایج حاصل از آنالیز EDS وجود عناصر دوپت شده را تایید کرد. در ادامه با افزودن پراکسید هیدروژن به کاتالیست بهینه شده راندمان رنگبری به میزان قابل ملاحظه ای افزایش یافت. اما افزودن کاتالیست به پراکسید هیدروژن بهینه شده باعث کاهش راندمان آن بدلیل ایجاد کدورت گردید. نتایج مطالعات ترمودینامیکی بدست آمده از نمودار وانت هوف

6. Zhou Y, Lu S, Xu W. Photocatalytic activity of Nd-doped ZnO for the degradation of CI Reactive Blue 4 in aqueous suspension. *Environmental Progress & Sustainable Energy: An Official Publication of the American Institute of Chemical Engineers*. 2009;28(2):226-33.
7. Goncalves MS, Oliveira-Campos AM, Pinto EM, Plasencia PM, Queiroz MJR. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO<sub>2</sub>. *Chemosphere* 1999;39(5):781-6.
8. YU C-L, YANG K, YU J, Peng P, CAO F-F, LI X, et al. Effects of rare earth Ce doping on the structure and photocatalytic performance of ZnO. *Wu Li Hua Xue Xue Bao* 2011;27(2):505-12.
9. Chandrasekharan N, Kamat PV. Improving the photoelectrochemical performance of nanostructured TiO<sub>2</sub> films by adsorption of gold nanoparticles. *J Phys Chem B* 2000;104(46):10851-7.
10. Choi H, Al-Abed SR, Dionysiou DD, Stathatos E, Lianos P. TiO<sub>2</sub>-based advanced oxidation nanotechnologies for water purification and reuse. *Sustain Sci Eng* 2010;2:229-54.
11. Saritha P. Degradation of some USEPA listed recalcitrant compounds using Advanced Oxidation Processes (AOPS). 2011.
12. Kommineni S, Zoekler J, Stocking A, Liang P, Flores A, Rodriguez R, et al. 3.0 Advanced oxidation processes. center for groundwater

restoration and protection national water research institute. 2000.

13. Mota A, Albuquerque L, Beltrame LC, Chiavone-Filho O, Machulek Jr A, Nascimento C. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. *Brazilian J Petrol Gas* 2009;2(3).

14. Sivakumar A, Murugesan B, Loganathan A, Sivakumar P. A review on decolourisation of dyes by photodegradation using various bismuth catalysts. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2014;45(5):2300-6.

15. Teh CM, Mohamed AR. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: a review. *J Alloy Comp* 2011;509(5):1648-60.

16. Zheng Y, Zheng L, Zhan Y, Lin X, Zheng Q, Wei K. Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalysis. *Inorg chem* 2007;46(17):6980-6.

17. De Lasa HI, Serrano B, Salaices M. *Photocatalytic reaction engineering*: Springer; 2005.

18. Hong R, Li J, Chen L, Liu D, Li H, Zheng Y, et al. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Tech* 2009;189(3):426-32.

19. Akyol A, Yatmaz H, Bayramoglu M. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. *Appl Catal B Environ* 2004;54(1):19-24.

20. Bera D, Qian L, Tseng T-K, Holloway PH. Quantum dots and their multimodal applications: a review. *Materials* 2010; 345-2260:(4)3.

21. Georgekutty R, Seery MK, Pillai SC. A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis,

properties, and mechanism. *J Phys Chem* 2008;112(35):13563-70.

22. Xie W, Li Y, Sun W, Huang J, Xie H, Zhao X. Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability. *J Photochem Photobiol Chem* 2010;216(2-3):149-55.

23. Khodadadi MR, Olya ME, Naeimi A. Highly efficient Al-doped ZnO: Ag catalyst for RB19 photocatalytic degradation: Microwave-assisted synthesis and characterization. *Korean J Chem Eng* 2016;33(7):2018-26.

24. Ghalebizade M, Ayati B. Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 with ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite coated on stainless steel electrode. *Process Saf Environ Protect* 2016;103:192-202.

25. Salem IA. Catalytic decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over supported ZnO. *Monatsh Chem Chem Mon* 2000;131(11):1139-50.

26. Azadi M, Hasani AH, Olya ME, Borghei SM. Application of ZnO-Ag-Nd Nanocomposite as a New Synthesized Nanophotocatalyst for Degradation of the Organic Compounds: Kinetic, Thermodynamic and Economic Study. *Toxic Ind Health* 2019;35(1):1-10.

27. Olya ME, Pirkarami A. Cost-effective photoelectrocatalytic treatment of dyes in a batch reactor equipped with solar cells. *Separ Purif Tech* 2013;118:557-66.

28. Basturk E, Karatas M. Decolorization of anthraquinone dye reactive blue 181 solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J Photochem Photobiol Chem* 2015;299:67-72.

29. Mahmoodi NM, Hayati B, Arami M. Textile dye removal from single and ternary systems using date stones: Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *J Chem Eng Data* 2010;55(11):4638-49.

# Interaction of Hydrogen Peroxide and Nanophotocatalysts Produced Via Combustion Method; Its Influence on Dye Removal of Aquatic Environments

Mahak Azadi<sup>1</sup>, Amir Hesam Hassani<sup>1</sup>, Mohammad Ebrahim Olya<sup>2\*</sup>, Seyed Mehdi Borghei<sup>1,3</sup>

1. Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. Environmental research department, Institute for color science and technology, Tehran, Iran

3. Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

\* E-mail: olya-me@icrc.ac.ir

Received: 31 Oct 2018; Accepted: 30 Jan 2019

## ABSTRACT

**Background:** Due to the large volume of water consumed in textile industry and producing the colored wastewater containing non-biodegradable organic dyes, in the present study the interaction of hydrogen peroxide and nanophotocatalyst in the advanced oxidation process was investigated.

**Methods:** In this research, after synthesizing of nanophotocatalyst (ZnO:Ag:Nd) the effect of hydrogen peroxide on dye removal process, and its interaction with the catalyst was investigated. photocatalyst was characterize by (FESEM) Field-emission Scanning Electron (EDS) Energy-dispersive X-ray spectroscopy (XRD) X-ray diffraction methods. Then, the effect of important operating parameters such as dye concentration (10-30 ppm), pH (3-9), The amount of photocatalyst (0.02-0.1g.L<sup>-1</sup>) temperature (30-50°C), hydrogen peroxide concentration (F=2-11) was evaluated in AOPs process. Process modeling was done by using the response surface methodology.

**Results:** The results showed that by adding hydrogen peroxide to photocatalyst particles, the efficiency of decolorization was increased, but the addition of catalyst to the optimum amount of hydrogen peroxide reduced the efficiency of decolorization. Also, the optimum conditions for the removal of dye matter (pH=6.21) and the amount of photocatalyst 0.08g.L<sup>-1</sup>, F=9 was achieved. The results of the thermodynamic studies showed the endothermic reaction of the process, and process modeling indicated that the theoretical result were in accord with the experimental results.

**Conclusion:** Based on the results, combination of using catalysts and hydrogen peroxide is an effective technique for dye removal of aqueous solution.

**Keywords:** Nanophotocatalyst, Hydrogen peroxide, Response surface methodology