

## Optimization of Operational Parameters Affecting Phenol Degradation in a Photocatalytic System under Visible Light Irradiation

Mehrazin Nikseresht<sup>1✉</sup>, Davood Iranshahi<sup>2</sup>, Alireza Badiiei<sup>3</sup>

1. Corresponding author, Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran.

E-mail: [mehrazin@aut.ac.ir](mailto:mehrazin@aut.ac.ir)

2. Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran. E-mail:

[iranshahi@aut.ac.ir](mailto:iranshahi@aut.ac.ir)

3. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tehran, Tehran, Iran. E-mail: [abadiei@ut.ac.ir](mailto:abadiei@ut.ac.ir)

### Article Info

### ABSTRACT

**Article type:** research paper

### Article history:

**Received** 26 June 2024

**Received in revised form**

9 September 2024

**Accepted** 1 October 2024

**Published online** 11 December 2024

### Keywords:

Phenol degradation,  
Photocatalytic process,  
Hexagonal photoreactor,  
TiO<sub>2</sub>/MIL88 composite,  
RSM

**Objective:** "Phenol and its water-soluble derivatives are among the most important toxic pollutants. In recent years, the use of MOFs as photocatalysts for wastewater treatment has attracted much attention. Combining a MOF with a semiconductor that can minimize electron-hole recombination can be very effective in photocatalytic reactions."

**Method:** In this research, TiO<sub>2</sub>/MIL88 composites with different percentages of titanium dioxide were synthesized using a one-pot hydrothermal method and investigated for phenol removal in a hexagonal photoreactor. The unique hexagonal design of the reactor increases the surface area available for radiation, resulting in more effective removal of contaminant. In order to achieve the highest degradation efficiency, the variables: amount of photocatalyst, reaction time, phenol concentration, pH, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration (ml/L) were selected as effective parameters on the photocatalytic degradation process. In order to design the experiments, Design Expert software was used, and among the RSM methods, Box Behnken method was selected.

**Results:** Catalyst characterization analyzes showed that TMA10 composite was correctly synthesized. Using this composite, the optimal conditions for the maximum efficiency of phenol degradation (95.96%) are as follows: initial concentration of phenol 58 mg/L, pH equal to 7.51, reaction time 68.61 minutes, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration equal to 0.18 mL/L, and the amount of catalyst equal to 0.4 g/L was obtained.

**Conclusions:** The results of photocatalytic experiments showed that TMA10 composite (10 molar ratio TiO<sub>2</sub>:MOF) has a better performance than other composites in phenol degradation. Photoluminescence (PL) analysis showed that the better performance of TMA10 composite is due to the reduction of electron-hole recombination in it. Also, analysis of variance showed that the quadratic model fits well with the data.

**Citation:** Nikseresht, Iranshahi, Badiiei, (2024). Optimization of Operational Parameters Affecting Phenol Degradation in a Photocatalytic System under Visible Light Irradiation, Journal of Separation Science and Engineering, 16 (2), 16-34. <http://doi.org/10.22103/jsse.2024.4472>



© The Author(s).

Publisher: Shahid Bahonar University of Kerman

## بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی مؤثر بر تخریب فنول در یک سیستم فتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی

مهراذین نیک‌سرشت<sup>۱</sup>، داود ایرانشاهی<sup>۲</sup>، علیرضا بدیعی<sup>۳</sup>

۱. نویسنده مسئول، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران. رایانامه: [mehrazin@aut.ac.ir](mailto:mehrazin@aut.ac.ir)

۲. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران. رایانامه: [iranshahi@aut.ac.ir](mailto:iranshahi@aut.ac.ir)

۳. گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران. رایانامه: [abadiei@ut.ac.ir](mailto:abadiei@ut.ac.ir)

### چکیده

### اطلاعات مقاله

#### نوع مقاله: علمی پژوهشی

**هدف:** فنول و مشتقات محلول آن در آب از مهم‌ترین آلاینده‌های سمی هستند. در سال‌های اخیر استفاده از MOF به عنوان فتوکاتالیست برای تصفیه پساب توجه زیادی را به خود جلب کرده است. ترکیب یک MOF با یک نیم‌رسانا که بتواند بازترکیب الکترون-حفره را به حداقل برساند می‌تواند در واکنش‌های فتوکاتالیستی بسیار مؤثر باشد.

**مواد و روش:** در این پژوهش کامپوزیت‌های  $TiO_2/MIL88$  با درصد‌های مختلف از تیتانیوم دی‌اکسید با استفاده از روش هیدروترمال تک‌مرحله‌ای سنتز شده و برای حذف فنول در یک فتوراکتور شش ضلعی مورد بررسی قرار گرفت. طراحی شش ضلعی منحصربه‌فرد راکتور، سطح در دسترس برای تابش را افزایش می‌دهد و منجر به حذف مؤثرتر آلاینده می‌شود. به منظور رسیدن به بالاترین راندمان تخریب متغیرهای: مقدار فتوکاتالیست، زمان واکنش، غلظت فنول، pH و غلظت هیدروژن پراکسید ( $ml/L$ ) به عنوان پارامترهای مؤثر بر فرآیند تخریب فتوکاتالیستی انتخاب شدند. به منظور طراحی آزمایش‌ها از نرم‌افزار DesignExpert استفاده شد و از میان روش‌های RSM روش باکس بنکن انتخاب گردید.

**نتایج:** نتایج آنالیزهای مشخصه یابی کاتالیست نشان داد که کامپوزیت  $TMA_{10}$  به‌درستی سنتز شده است. با استفاده از این کامپوزیت، شرایط بهینه برای حداکثر راندمان تخریب فنول (۹۵/۹۶ درصد) به صورت: غلظت اولیه فنول ۵۸ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر با ۷/۵۱، زمان واکنش ۶۸/۶۱ دقیقه، غلظت هیدروژن پراکسید برابر با  $0/18 ml/L$ ، و مقدار کاتالیست برابر  $0/4 g/L$  به دست آمد.

**نتیجه‌گیری:** نتایج آزمایش‌های فتوکاتالیستی نشان داد که کامپوزیت  $TMA_{10}$  (نسبت مولی  $TiO_2:MOF$ ) عملکرد بهتری نسبت به سایر کامپوزیت‌ها در تخریب فنول دارد. آنالیز فتولومینسانس (PL) نشان داد که عملکرد بهتر کامپوزیت  $TMA_{10}$  به علت کاهش بازترکیب الکترون حفره در آن است. همچنین تجزیه و تحلیل آنالیز واریانس نشان داد که مدل درجه دوم به خوبی با داده‌ها برازش داده می‌شود.

#### تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۴۰۳/۰۴/۰۶

دریافت فایل اصلاح شده نهایی:

۱۴۰۳/۰۶/۱۹

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۷/۱۰

انتشار: ۱۴۰۳/۰۹/۲۱

#### کلمات کلیدی:

تخریب فنول،

فرایند فتوکاتالیستی،

فتوراکتور شش‌وجهی،

کامپوزیت  $TiO_2/MIL88$

RSM

استناد: نیک سرشت، ایرانشاهی، بدیعی (۱۴۰۳). بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی مؤثر بر تخریب فنول در یک سیستم فتوکاتالیستی تحت تابش نور

مرئی. نشریه علوم و مهندسی جداسازی، (۲) ۱۶، ۳۴-۱۶، <http://doi.org/10.22103/jsse.2024.4472>



© نویسندگان

ناشر: دانشگاه شهید باهنر کرمان

آلودگی آب ناشی از ترکیبات آلی یک مشکل زیست‌محیطی جدی برای جامعه بشری است. از میان آلاینده‌های آلی موجود در پساب‌ها، فنول در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. فنول به دلیل پایداری بالا، سمی بودن و همچنین به دلیل سرطان‌زا بودن برای سلامتی انسان مضر است. سازمان بهداشت جهانی (WHO) حداکثر غلظت مجاز فنول در آب آشامیدنی را ۱ میلی‌گرم بر لیتر تعیین کرده است [۱]. بنابراین یک رویکرد مؤثر برای تصفیه پساب‌های صنعتی، شامل ترکیبات فنولی، موردنیاز است. روش‌های سنتی مانند جذب سطحی، استخراج با حلال، روش‌های بیولوژیکی و تکنیک‌های اکسیداسیون شیمیایی اغلب دارای مشکلاتی از جمله هزینه بالا، زمان طولانی، یا تولید محصولات جانبی خطرناک می‌باشند. همچنین این روش‌ها موجب انتقال فنول از فاز دیگر می‌شوند و یا با تولید فراورده‌های ثانویه که به‌طور عمده سمی هستند موجب بروز مشکلاتی می‌شوند، بنابراین نیازمند مراحل اضافه‌ای پس از تصفیه هستند که منجر به افزایش هزینه‌های عملیاتی می‌شود [۲، ۳]. با توجه به موارد گفته‌شده، روش‌های مرسوم تصفیه پساب نمی‌توانند در تخریب آلاینده‌های فنولی مؤثر واقع شوند، در این صورت استفاده از روش‌های تکمیلی دیگر مانند روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) پیشنهاد می‌گردد. در واقع، اساس این فرآیندها بر مبنای ایجاد رادیکال‌های آزاد است. در میان AOP‌های مختلف، تخریب فتوکاتالیستی ناهمگن با استفاده از نیمه‌رساناها یک تکنیک مؤثر برای تصفیه آلاینده‌های سمی است [۴].

در سال‌های اخیر توسعه گسترده‌ای در واکنش‌های فتوکاتالیستی ناهمگن برای تصفیه فاضلاب صورت گرفته است. هنگامی که یک نیمه‌رسانا در معرض نوری با انرژی بیشتر از گاف انرژی<sup>۲</sup> نیمه‌رسانا قرار می‌گیرد، یک الکترون برانگیخته‌شده از نوار ظرفیت به نوار رسانایی ارتقا می‌یابد و یک جای خالی یا حفره الکترونیکی در نوار ظرفیت باقی می‌گذارد [۵]. بخشی از الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده در داخل نیمه‌رسانا دوباره ترکیب می‌شوند، در حالی که بقیه به سطح نیمه‌رسانا می‌روند. الکترون‌ها و حفره‌های سطح به ترتیب با اهداکنندگان و گیرنده‌های الکترون برهمکنش خواهند داشت [۶].

چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF) نسل جدیدی از پلیمرهای کوئوردیناسیونی نانو متخلخل هستند که ساختار کریستالی آن‌ها از کنار هم قرارگیری واحدهای سازنده‌ی ثانویه (SBUs<sup>۳</sup>) آلی و معدنی تشکیل شده است. در حقیقت می‌توان این مواد را پلی بین شیمی آلی و شیمی معدنی دانست که انعطاف‌پذیری خود را مدیون لیگاند آلی هستند و ساختار منظم و کریستالی آن‌ها ناشی از حضور یون‌های فلزی است. این مواد به دلیل مزایایی مانند سطح بالا، ساختار الکترونیکی قابل تنظیم، جذب نور مرئی و غیره توجه زیادی را در زمینه فتوکاتالیستی به خود جلب کرده‌اند [۷، ۸]. در میان آن‌ها، MIL88 (Fe) یک MOF مبتنی بر Fe است که از اسید فوماریک و نمک آهن در آب سنتز می‌شود. در واقع، در میان انواع MOF‌های مورد استفاده برای تصفیه، MOF‌های مبتنی بر Fe به دلیل ترکیبی از ویژگی‌های نیمه‌رسانا و فرآیند فنتون، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال، فعالیت MOF‌ها ممکن است به دلیل بازترکیب سریع الکترون حفره محدود شود [۹، ۱۰]. یکی از روش‌های مؤثر برای کاهش بازترکیب حامل‌های بار و بهبود کارایی فتوکاتالیست ترکیب MOF‌ها با سایر نیمه‌رساناها است. سرور<sup>۴</sup> و همکاران از یک روش هیدروترمال

<sup>1</sup> World Health Organization

<sup>2</sup> Band gap

<sup>3</sup> Secondary Building Units

<sup>4</sup> Sarwar

تک مرحله‌ای برای ایجاد کامپوزیت MOF-5/BiCoO<sub>3</sub> استفاده کردند. کامپوزیت سنتز شده ظرفیت فتوکاتالیستی بالاتری نسبت به MOF5 نشان داد و نرخ تخریب آلاینده رنگ قرمز کنگو با این کامپوزیت ۹۹/۶ درصد به دست آمد. علت افزایش راندمان تخریب در این سیستم بهبود جدایش الکترون حفره در کامپوزیت MOF-5/BiCoO<sub>3</sub> است [۱۱]. در یک کار پژوهشی کامپوزیت MIL88A(Fe)/MoS<sub>2</sub> (MSMIL) برای تجزیه بیسفنول A (BPA) با کمک پراکسید مونو سولفات (PMS) به عنوان اکسیدکننده تحت تابش UV استفاده شد. نتایج نشان داد که MSMIL می تواند ۹۸/۲ درصد از BPA را در شرایط بهینه تجزیه کند [۱۲]. به طور کلی، عملکرد یک سیستم فتوکاتالیستی کاملاً به فتوکاتالیست، فتوراکتور و پارامترهای عملیاتی وابسته است. فتوراکتورها اجزای ضروری در سیستم‌های فتوکاتالیستی هستند که تعامل بین کاتالیزور و منبع نور را تسهیل می‌کنند. فتوراکتور شش ضلعی که دارای چندین منبع نوری است، چندین مزیت دارد. این راکتور به دلیل طراحی خاص خود، علاوه بر امکان استفاده از منابع نوری متعدد، سطح تماس فتوکاتالیست با نور را افزایش می‌دهد. زیلا<sup>۵</sup> و همکاران یک فتوراکتور چرخشی با استفاده از نانو مس/TiO<sub>2</sub> برای تجزیه اسید هیومیک در نور مرئی طراحی کردند. آن‌ها گزارش کردند که شار نور و سرعت چرخش دو پارامتری هستند که بر تخریب اسید هیومیک تأثیر می‌گذارند. بیشترین راندمان تخریب در چرخش ۱۵۰۰ دور در دقیقه رخ می‌دهد که برابر با ۶۹/۱۸ درصد است [۱۳]. هواری<sup>۶</sup> و همکاران تجزیه اسید هیومیک را با استفاده از فتوکاتالیست Cu-ZnO در یک فتوراکتور شش ضلعی با سرعت‌های مختلف هم زدن ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ دور در دقیقه و بدون هم زدن بررسی کرد. حداکثر غلظت تخریب در این مطالعه با سرعت هم زدن ۱۵۰۰ دور در دقیقه و زمان تابش ۵ ساعت به دست آمد [۱۴]. گروه چکیر<sup>۷</sup> تجزیه فتوکاتالیستی تارترازین را تحت نور خورشید و اشعه ماورا بنفش مصنوعی با استفاده از یک کاتالیزور بستر ثابت در فتوراکتور شیشه‌ای خورشیدی و شش ضلعی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که ترکیب بین این دو راکتور سرعت تجزیه تارترازین را بهبود می‌بخشد و راندمان تخریب پس از ۲۰۰ دقیقه به ۹۹ درصد می‌رسد [۱۵].

به طور کلی یکی از مهم‌ترین دلایل راندمان پایین MOFهای فتوکاتالیستی، باز ترکیبی الکترون-حفره است. در اینجا، ما توانستیم باز ترکیب الکترون-حفره فتوکاتالیست را با پراکندگی یکنواخت تیتانیوم دی‌اکسید بر روی سطح MIL88 کاهش دهیم. از آنجا که برای فعال سازی فتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید نیاز به منبع نور فرابنفش با طول موج کمتر از ۳۸۰ نانومتر است و فقط حدود ۵ درصد از پرتوهای نور خورشید را شامل می‌شوند، در نتیجه استفاده از این ماده که در پژوهش‌های مختلف بررسی شده است، محدودیت‌هایی به همراه دارد، و استفاده از اشعه فرابنفش در سطح حجیم برای تصفیه مقادیر زیادی پساب صنعتی چندان امکان‌پذیر و مقرون به صرفه نیست. نقطه قوت این کار، در این است که در اینجا کامپوزیت فتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی فعال می‌شود. در محصول حاضر فتوکاتالیست فعال، در واقع چارچوب آلی فلزی است و از تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان یک تله به منظور جدایش بهتر الکترون حفره‌ها و افزایش راندمان فتوکاتالیستی استفاده شده است. سپس برای اولین بار، تأثیر پنج پارامتر عملیاتی (مقدار فتوکاتالیست، غلظت فنول، زمان واکنش، pH و غلظت هیدروژن پراکسید) بر روی راندمان تخریب فنول در یک راکتور فتوکاتالیستی شش وجهی بررسی شد. معرفی یک فتوراکتور شش وجهی نشان‌دهنده یک رویکرد جدید و نوآورانه برای افزایش کارایی

<sup>5</sup> Zilla<sup>6</sup> Hawari<sup>7</sup> Chekir

فرآیندهای فتوکاتالیستی با توزیع بهتر نور است. به منظور بهینه‌سازی و رسیدن به بالاترین میزان تخریب از طراحی آزمایش و روش سطح پاسخ (RSM) استفاده شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (مرک<sup>۸</sup> آلمان، خلوص ۹۸٪)، لیگاند فوماریک اسید (مرک آلمان، خلوص ۹۸٪)،  $\text{TiO}_2$  (دگوسا<sup>۹</sup> آلمان، خلوص ۹۹٪/۵)، اتانول جهت شستشو (دکتر مجلی ایران، خلوص ۹۹٪) برای سنتز کامپوزیت می‌باشند. همچنین به منظور تعیین مقدار فنول با روش استاندارد ۴ آمینو آنتی پیرین از مواد: ۴ آمینو آنتی پیرین (مرک آلمان، خلوص ۹۸٪)، آمونیوم هیدروکسید  $\text{NH}_4\text{OH}$  (مرک آلمان، خلوص ۳۰٪)، بافر فسفات (آزمایشگاهی) و پتاسیم فری سیانید (مرک آلمان، خلوص ۹۸٪) استفاده شد.

### ۲-۲- سنتز کامپوزیت

برای سنتز کامپوزیت فتوکاتالیستی از روش سنتز هیدروترمال استفاده شد. ابتدا مقدار مشخصی از  $\text{TiO}_2$  در ۳۵ میلی‌لیتر حلال آبی توسط پروب اولتراسونیک پراکنده شد. نتایج نشان داد که در پراکندگی الگومره‌های  $\text{TiO}_2$ ، پروب اولتراسونیک بهتر از حمام اولتراسونیک عمل می‌کند. سپس ۵ میلی‌مول  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و ۵ میلی‌مول اسید فوماریک تحت هم زدن به محلول اضافه شد. بعد از انحلال کامل مخلوط حاصل به اتوکلاو منتقل شد و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۸ ساعت، حرارت داده شد. پس از سرد شدن دوغاب حاصل و شستشو با آب و اتانول نمونه حاصل توسط دستگاه سانتریفیوژ جمع‌آوری شد. در نهایت نمونه‌ها در خلأ در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت خشک شدند. کامپوزیت‌های TMA در مقادیر مختلف  $\text{TiO}_2$  سنتز و برای آزمایش‌های فتوکاتالیستی استفاده شدند. محصولات نهایی به صورت TMA5، TMA10 و TMA15 نام‌گذاری شدند (اعداد نشان‌دهنده نسبت مولی  $\text{TiO}_2:\text{MOF}$  است).

### ۲-۳- طراحی آزمایش

در این پژوهش به منظور طراحی آزمایش‌ها از نرم‌افزار DesignExpert استفاده شد و از میان روش‌های RSM روش باکس بنکن انتخاب گردید. بدین منظور پارامترهای عملیاتی pH، غلظت اولیه فنول، مقدار کاتالیست، مقدار هیدروژن پراکسید و زمان در نظر گرفته شدند.

در مرحله بعد با استفاده از محدوده و مقدار بهینه پارامترهای عملیاتی مطرح شده در مقالات دیگر و با داشتن یک دید کلی از اثر عامل‌های طراحی بر فرآیند فتوکاتالیستی بازه‌ی عامل‌های متغیر تعیین شد. در جدول ۱ پارامترهای عملیاتی و محدوده آن‌ها مشخص شده است. مقدار پایین، مرکز و بالای هر متغیر طبق باکس بنکن به ترتیب در -۱، ۰، +۱ طراحی می‌شود.

<sup>۸</sup> Merck  
<sup>۹</sup> Degussa

جدول ۱. محدوده و سطوح پارامترهای عملیاتی  
Table 1. Range and levels of operational parameters

متغیرها (واحد) Factors (unit)	کد Code	مقدار سطح Level of value		
		-1	0	1
Time (min)	X <sub>1</sub>	10	50	90
pH	X <sub>2</sub>	3	7	11
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /PW (ml/lit)	X <sub>3</sub>	0.1	0.2	0.3
Photocatalyst dosage (gr/lit PW)	X <sub>4</sub>	0.1	0.3	0.5
Phenol concentration (ppm)	X <sub>5</sub>	10	55	100

به منظور بی بعد کردن واحدها در نرم افزار طراحی آزمایش، پنج متغیر مستقل به داده های کدگذاری شده بدون بعد تبدیل شدند.

$$X_i = (x_i - x_0) / \Delta X \quad (1)$$

که در آن مقدار بی بعد یک متغیر مستقل است، X<sub>i</sub> مقدار واقعی آن، X<sub>0</sub> مقدار واقعی آن در مرکز، و ΔX تفاوت بین X<sub>0</sub> و X<sub>i</sub> است. در انتها پاسخ خروجی فرایند به صورت درصد حذف فنول بیان شد که با استفاده از فرمول زیر قابل محاسبه است:

$$\text{Phenol removal\%} = ((C_0 - C_1) / C_0) \times 100 \quad (2)$$

که در آن C<sub>0</sub> و C<sub>1</sub> نشان دهنده غلظت اولیه و نهایی فنول است.

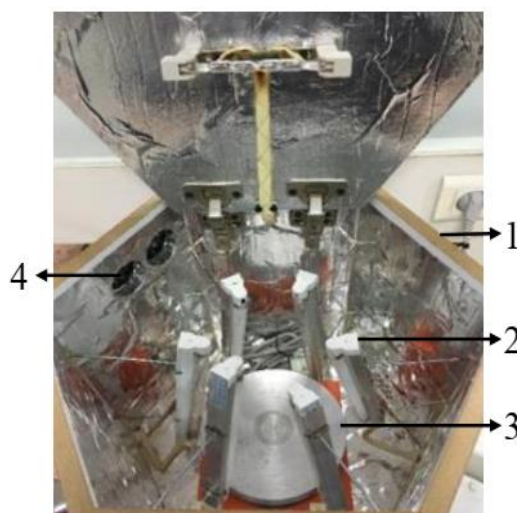
#### ۲-۴- آزمایش فتوکاتالیستی

تجزیه فتوکاتالیستی محلول آبی فنول با استفاده از کامپوزیت های سنتز شده تحت تابش نور مرئی انجام شد. ۱۰۰ میلی لیتر محلول آبی فنول با غلظت مشخص در یک بشر شیشه ای قرار داده شد و pH آن به کمک اسید نیتریک و سدیم هیدروکسید در مقدار مشخص تنظیم شد. سپس فتوکاتالیست به محلول اضافه شد و سوسپانسیون ها به مدت مشخص در تاریکی هم زده شدند تا تعادل جذب و دفع ایجاد شود. بعد از ایجاد تعادل، مقدار مشخص از هیدروژن پراکسید به محلول اضافه شده و تابش منبع نوری درون راکتور آغاز شد.

این راکتور به صورت یک محفظه شش وجهی از جنس MDF<sup>۱۰</sup> طراحی شد. جهت اختلاط محلول با ذرات کاتالیست همزن مغناطیسی درون محفظه قرار گرفت. روی هر وجه یک لامپ فلوروسنت قرار می گیرد که این لامپ ها قابلیت جابجایی دارند و می توان فاصله آن ها را تا محلول مورد نظر تغییر داد. دمای محیط درون راکتور توسط ترموکوپل اندازه گیری شده سپس به کمک یک کنترلر و میکروچیپ متصل به آن با تغییر ولتاژ ورودی فن های تعبیه شده بر روی دیواره های راکتور، دمای درون محفظه در دمای محیط کنترل می شود. برای به حداکثر رساندن راندمان فعالیت فتوکاتالیستی و کاهش بازتاب نور خروجی از راکتور، محفظه داخلی راکتور با پوشش آلومینیومی پیچیده شد. نمایی از سیستم در شکل ۱ نمایش داده شده است.

<sup>10</sup> Medium Density Fibreboard





شکل ۱. سیستم فتوکاتالیستی: (۱) محفظه شش ضلعی، (۲) لامپ، (۳) همزن مغناطیسی، (۴) فن  
 Figure 1. Photocatalytic system: 1- hexagonal chamber, 2- lamp, 3- magnetic stirrer, 4- fan

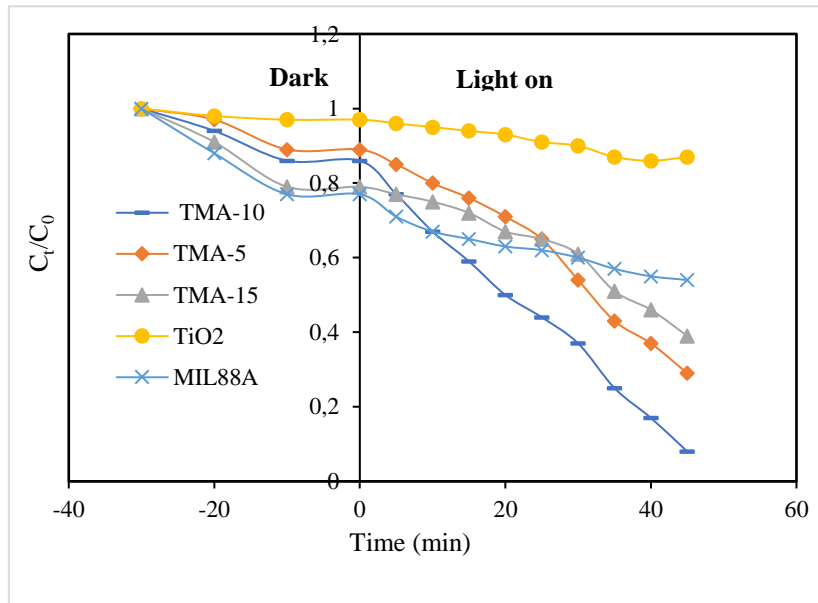
بعد از انجام واکنش در مدت زمان تعیین شده سوسپانسیون‌ها برای حذف ذرات با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند، پس از جدا کردن ذرات کاتالیست محلول‌ها به منظور بررسی مقدار فنول با استفاده از روش ۴-آمینوآنتی پیرین نگره‌داری شدند.

### ۳- بحث و نتایج

فعالیت فتوکاتالیستی کامپوزیت‌های TMA با درصدهای مختلف  $TiO_2$  برای تخریب فنول در شرایط یکسان در شکل ۲ مورد بررسی قرار گرفت.

در این سیستم سوسپانسیون‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی هم زده شدند تا تعادل جذب و دفع ایجاد شود. همان‌طور که در نمودار نشان داده شده است پس از گذشت زمان ۳۰ دقیقه مقدار غلظت به مقدار ثابتی رسیده است. با توجه به نمودار برای کامپوزیت TMA10 پس از گذشت زمان ۳۰ دقیقه مقدار جذب خیلی کم است و عمده راندمان تخریب مربوط به فرایند فتوکاتالیستی است. مقادیر کمی مربوط به هر یک از مکانیسم‌های تخریب برای همه‌ی فتوکاتالیست‌ها به منظور مقایسه در جدول ۲ آورده شده است.

سرعت واکنش فتوکاتالیستی به شرح زیر است:  $TMA10 > TMA5 > TMA15$ . همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، تحت تابش نور مرئی فعالیت فتوکاتالیستی ابتدا با افزایش مقدار  $TiO_2$  افزایش می‌یابد. این ممکن است به اثر هم‌افزایی  $TiO_2$  و MIL88 مرتبط باشد. اما با افزایش بیشتر محتوای  $TiO_2$  می‌توان گفت که تجمع  $TiO_2$  روی سطح MIL88 می‌تواند مکان‌های جدیدی را برای بازترکیب  $e^-h^+$  ایجاد کند و بازده را کاهش دهد. همچنین برای مقایسه کارایی کامپوزیت، فعالیت فتوکاتالیستی  $TiO_2$  و MIL88 به‌طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که وقتی  $TiO_2$  و MIL88 به‌تنهایی اضافه شدند، حتی پس از ۲ ساعت نیز تخریب آشکاری از فنول مشاهده نشد.



شکل ۲. کاهش فتوکاتالیستی فنول با استفاده از  $\text{TiO}_2$ ، MIL88، TMA5، TMA10، TMA15 (غلظت فنول: ۵۵ میلی گرم در لیتر، مقدار فتوکاتالیست: ۰/۳ گرم در لیتر، زمان: ۵۰ دقیقه، pH برابر با ۷ و  $\text{H}_2\text{O}_2$ /lit PW برابر با ۰/۲)

Figure 2. Photocatalytic degradation of phenol using  $\text{TiO}_2$ ، MIL88، TMA5، TMA10، TMA15 (phenol concentration: 55 mg/L, amount of photocatalyst: 0.3 g/L, time: 50 minutes, pH equal to 7 and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration (ml/L) equal to 0.2

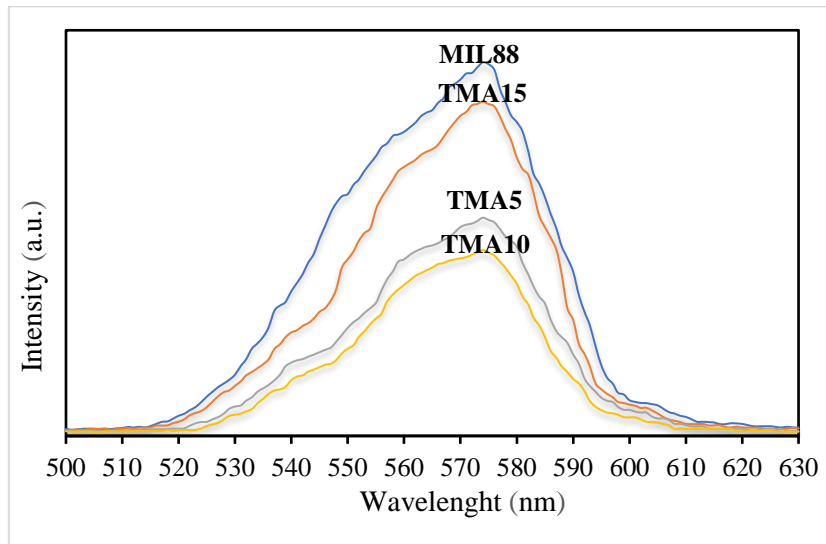
جدول ۲. مقایسه راندمان تخریب فتوکاتالیست‌ها

Table 2. Comparison of degradation efficiency of photocatalysts

فتوکاتالیست Photocatalyst	راندمان تخریب کلی (%) Overall degradation efficiency (%)	راندمان تخریب جذب بعد از 30 دقیقه تاریکی (%) Absorption degradation efficiency after 30 minutes of darkness (%)	راندمان تخریب فتوکاتالیستی بعد از 45 دقیقه تابش مرئی (%) Photocatalytic degradation efficiency after 45 minutes of visible radiation (%)
$\text{TiO}_2$	13	3	10
MIL88A	46	23	23
TMA5	71	11	60
TMA10	92	14	78
TMA15	61	21	40

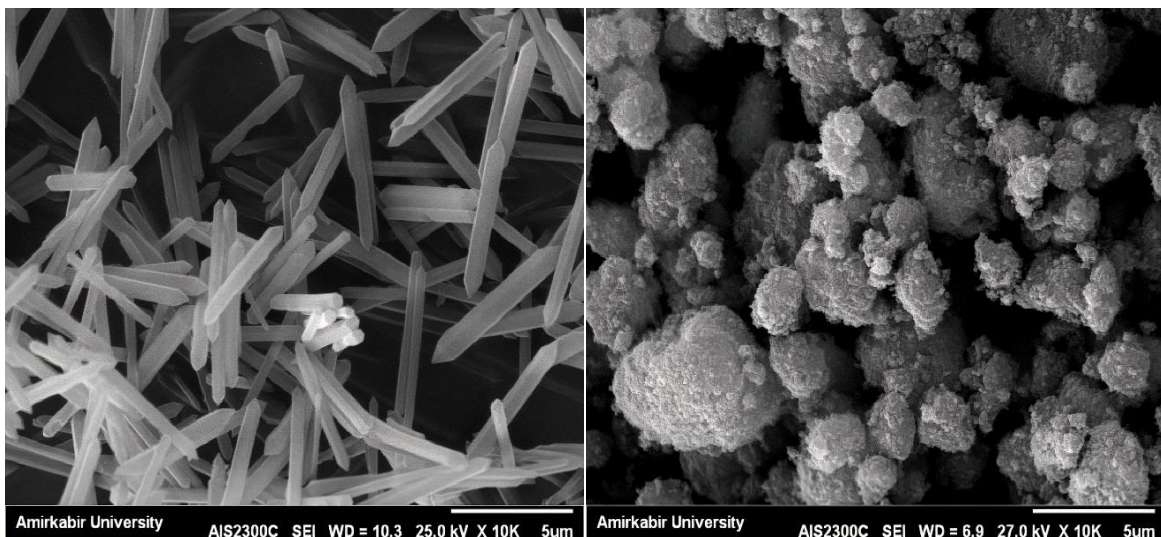
طیف‌سنجی فتولومینسانس PL برای بررسی راندمان جداسازی جفت‌های الکترون-حفره تولیدشده روی کامپوزیت‌ها استفاده شد. شدت پایین PL نشان‌دهنده طول عمر بالای جفت الکترون-حفره است. در این پژوهش، طیف‌سنجی PL مربوط به MIL88، TMA5، TMA10 و TMA15 با طول‌موج تحریک ۳۱۰ نانومتر در شکل ۳ مورد بررسی قرار گرفت [۱۷]. می‌توان دریافت که TMA10 کمترین شدت PL را دارد، در نتیجه می‌توان گفت که استفاده از  $\text{TiO}_2$  به‌طور مؤثر جداسازی جفت الکترون-حفره را افزایش داده و در نتیجه فعالیت فتوکاتالیستی را بهبود می‌بخشد.





شکل ۳. طیف‌سنجی فتولومینسانس PL  
Figure 3. PL photoluminescence spectroscopy

تصاویر SEM مربوط به MIL88،  $TiO_2$  و کامپوزیت بهینه TMA-10 در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود ذرات  $TiO_2$  بدون هیچ‌گونه تجمعی روی سطح MIL88 قرار گرفته‌اند. نتایج SEM و PL برای کامپوزیت TMA10 تأییدکننده راندمان بالای این کامپوزیت است.



(a)

(b)



(c)

شکل ۴. تصاویر SEM: (a) MIL88، (b)  $\text{TiO}_2$  و (c) TMA10

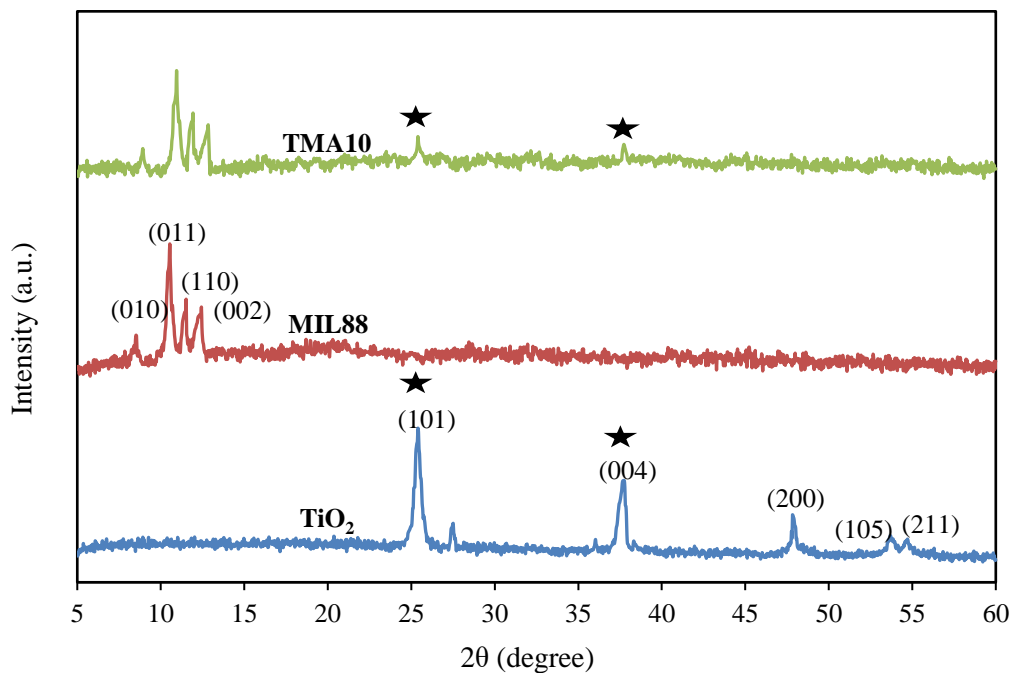
Figure 4. SEM images: (a) MIL88, (b)  $\text{TiO}_2$  and (c) TMA10

شکل ۵ الگوهای پراش اشعه ایکس  $\text{TiO}_2$  (P25)، MIL88 و TMA10 را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در شکل تأیید کننده ساختار جامد کریستالی محصولات است. برای  $\text{TiO}_2$  خالص، پیک‌های موجود در  $25/3$  درجه،  $37/7$  درجه،  $47/8$  درجه،  $53/6$  درجه و  $54/7$  درجه را می‌توان به صفحات کریستالی  $(101)$ ،  $(004)$ ،  $(200)$ ،  $(105)$  و  $(211)$  که مربوط به فاز آناتاز  $\text{TiO}_2$  (p25) می‌باشد نسبت داد [۱۸]. پیک‌های اصلی MIL88 در  $10/5$ ،  $11/5$  و  $12/4$  مطابق با گزارش‌های قبلی است که تأیید می‌کند نمونه با موفقیت سنتز شده است [۱۹، ۲۰]. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، پیک‌های کوچک در  $25/3$  و  $37/7$  مربوط به  $\text{TiO}_2$  در کامپوزیت وجود دارند که تشکیل مؤثر کامپوزیت TMA10 را تأیید می‌کنند. اما همان‌طور که از این شکل مشاهده می‌شود، پیک‌های  $\text{TiO}_2$  در کامپوزیت ضعیف هستند که می‌توان آن را به محتوای کم  $\text{TiO}_2$  و کریستالیزاسیون بالای MIL88 نسبت داد. همچنین هیچ پیک اضافی در کامپوزیت وجود نداشت که نشان‌دهنده خلوص بالای نمونه‌ها است. در کامپوزیت TMA10 اندازه بلورک طبق رابطه دبای شرر<sup>۱۱</sup> (معادله ۳) برای پیک شاخص با شدت بیشتر حدود  $42\text{nm}$  به دست آمد.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

در رابطه بالا  $D$  اندازه بلور برحسب نانومتر،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\beta$  پهناي پیک در نصف ارتفاع برحسب رادیان و  $\theta$  زاویه پراش (برآگ) برحسب درجه می‌باشد.

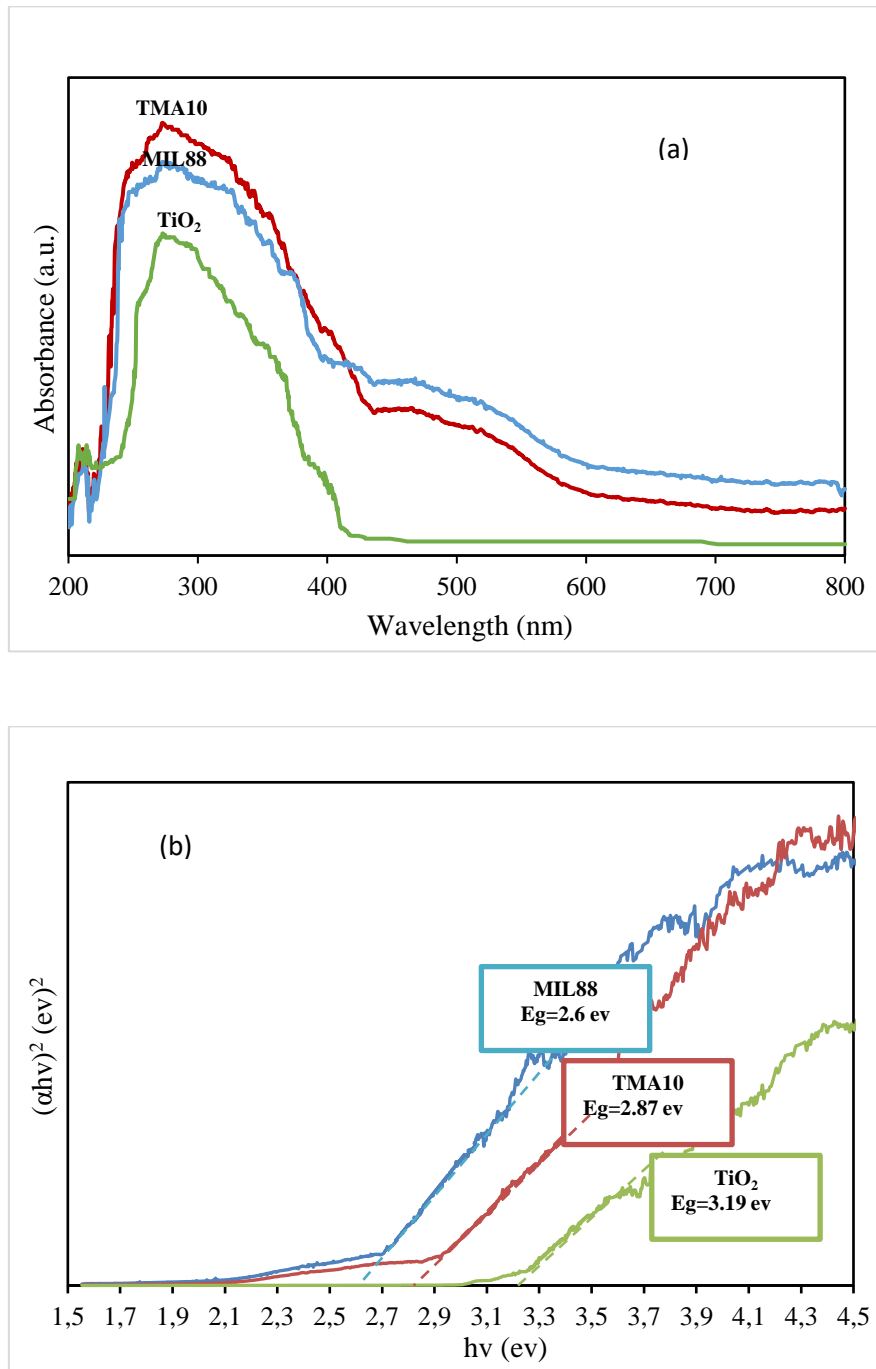
<sup>11</sup> Debye-Scherrer



شکل ۵. آنالیز XRD  
Figure 5. XRD analysis

برای بررسی ویژگی‌های نوری اندازه‌گیری UV-Vis DRS انجام شد (شکل ۶ (a)). P25 جذب نور بالایی را در طول‌موج‌های کمتر از ۴۰۰ نانومتر نشان می‌دهد، که نشان‌دهنده این است که P25 به‌طور کلی نور UV را جذب می‌کند در حالی که MIL88 و TMA10 یک باند جذب قوی در ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر نشان دادند. باند جذب در ناحیه نور مرئی را می‌توان به وجود خوشه‌های Fe-O در MIL88 نسبت داد.

برای محاسبه گاف انرژی نیم‌رسانا می‌توان از نمودار تاوک استفاده کرد. همان‌طور که در نمودار  $\alpha h\nu^2$  در مقابل انرژی فتون نشان داده شده است، با برون‌یابی قسمت خطی نمودار، مقادیر محاسبه‌شده گاف‌های انرژی MIL88، P25 و TMA10 به ترتیب ۳/۱۹، ۲/۶۰ و ۲/۸۷ الکترون‌ولت است (شکل ۶ (b)).



شکل ۶. (a) نمودار DRS، (b) نمودار تاوک برای کامپوزیت TMA10  
Figure 6. (a) DRS diagram, (b) Tauc diagram for TMA10 composite

در مرحله بعد آزمایش‌های طراحی‌شده توسط نرم‌افزار، در سیستم فتوراکتور با استفاده از کامپوزیت TMA10 انجام گردید و میزان راندمان تخریب به‌عنوان پاسخ آزمایش‌های طراحی‌شده وارد نرم‌افزار گردید. نتایج حاصل از آزمایش‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳. نتایج حاصل از آزمایشات انجام شده

Table 3. The results of the experiments

شماره No	زمان، (min) Time	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /PW (ml/L)	مقدار فتوکاتالیست، (g/L) Amount of photocatalyst	غلظت فنول، (ppm) Phenol concentration	درصد تخریب فنول Phenol degradation percentage
1	10	3	0.2	0.3	55	51.58
2	90	3	0.2	0.3	55	41.36
3	10	11	0.2	0.3	55	28.27
4	90	11	0.2	0.3	55	85.82
5	50	7	0.1	0.1	55	72.28
6	50	7	0.3	0.1	55	49.98
7	50	7	0.1	0.5	55	80.36
8	50	7	0.3	0.5	55	78.89
9	50	3	0.2	0.3	10	39.98
10	50	11	0.2	0.3	10	42.35
11	50	3	0.2	0.3	100	40.23
12	50	11	0.2	0.3	100	68.24
13	10	7	0.1	0.3	55	40.85
14	90	7	0.1	0.3	55	88.32
15	10	7	0.3	0.3	55	53.67
16	90	7	0.3	0.3	55	60.49
17	50	7	0.2	0.1	10	50.35
18	50	7	0.2	0.5	10	55.47
19	50	7	0.2	0.1	100	56.24
20	50	7	0.2	0.5	100	75.98
21	50	3	0.1	0.3	55	68.28
22	50	11	0.1	0.3	55	62.89
23	50	3	0.3	0.3	55	30.23
24	50	11	0.3	0.3	55	68.59
25	10	7	0.2	0.1	55	46.32
26	90	7	0.2	0.1	55	70.98
27	10	7	0.2	0.5	55	58.36
28	90	7	0.2	0.5	55	84.68
29	50	7	0.1	0.3	10	65.78
30	50	7	0.3	0.3	10	35.34
31	50	7	0.1	0.3	100	59.36
32	50	7	0.3	0.3	100	65.91
33	10	7	0.2	0.3	10	27.97
34	90	7	0.2	0.3	10	58.35
35	10	7	0.2	0.3	100	46.67
36	90	7	0.2	0.3	100	70.98
37	50	3	0.2	0.1	55	28.36
38	50	11	0.2	0.1	55	75.84
39	50	3	0.2	0.5	55	73.83
40	50	11	0.2	0.5	55	52.28
41	50	7	0.2	0.3	55	95.23
42	50	7	0.2	0.3	55	94.96
43	50	7	0.2	0.3	55	95.08
44	50	7	0.2	0.3	55	94.84

45	50	7	0.2	0.3	55	94.93
46	50	7	0.2	0.3	55	95.04

آنالیز واریانس که دربرگیرنده آزمون برازش است، برای ارزیابی اثرات معنادار متغیرهای فرآیند به روی پاسخ انجام شد. جدول ۴ نتایج آنالیز واریانس را نشان می‌دهد. مقدار P-value کمتر از ۰/۰۵ است که نشان‌دهنده این است که مدل از نظر آماری معنادار است. همچنین تمام متغیرهای عملیاتی معنادار بوده و شدت تأثیر آن‌ها متفاوت است.

جدول ۴. نتایج آنالیز واریانس

Table 4. Results of analysis of variance

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-Value	p-Value
Model	18238.66	20	911.93	168.52	< 0.0001
A-Reaction time	2685.57	1	2685.57	496.27	< 0.0001
B-pH	762.17	1	762.17	140.84	< 0.0001
C-ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /lit PW	564.30	1	564.30	104.28	< 0.0001
D-photo catalyst	749.39	1	749.39	138.48	< 0.0001
E- phenol concentration	729.27	1	729.27	134.76	< 0.0001
AB	1148.19	1	1148.19	212.18	< 0.0001
AC	413.11	1	413.11	76.34	< 0.0001
AD	0.69	1	0.69	0.13	0.7242
AE	9.21	1	9.21	1.70	0.2039
BC	478.52	1	478.52	88.43	< 0.0001
BD	1191.29	1	1191.29	220.14	< 0.0001
BE	164.35	1	164.35	30.37	< 0.0001
CD	108.47	1	108.47	20.04	0.0001
CE	342.07	1	342.07	63.21	< 0.0001
DE	53.44	1	53.44	9.87	0.0043
A <sup>2</sup>	3299.78	1	3299.78	609.77	< 0.0001
B <sup>2</sup>	5092.66	1	5092.66	941.08	< 0.0001
C <sup>2</sup>	1685.94	1	1685.94	311.55	< 0.0001
D <sup>2</sup>	1150.96	1	1150.96	212.69	< 0.0001
E <sup>2</sup>	5055.14	1	5055.14	934.15	< 0.0001
Residual	135.29	25	5.41		
Lack of Fit	135.20	20	6.76	367.65	< 0.0001
Pure Error	0.092	5	0.018		

در جدول ۵ نتایج آنالیز آماری مدل برازش یافته بر پاسخ گزارش شده است. مقادیر  $R^2$  و  $R^2$  adjusted،  $R^2$  predicted به ترتیب برابر ۰/۹۹۲۶، ۰/۹۸۶۷ و ۰/۹۷۰۶ می‌باشند. این مقادیر قابل قبول هستند و نشان می‌دهند که

مدل رگرسیونی واکنش را بسیار خوب توصیف می‌کند. با توجه به ضرایب به‌دست‌آمده از آنالیز واریانس، معادله‌ی نهایی درصد تخریب فنول طبق رابطه‌ی ۴ بیان می‌شود:

$$\begin{aligned} \text{Phenol removal (\%)} &= 95.01 + 13.67A + 7.60B - 5.97C + 6.22D + 6.60E + 16.94AB - 10.16AC + 0.42AD \\ &- 1.52AE + 10.94BC + 17.26BD + 6.41BE + 5.21CD + 9.25CE + 3.66DE - 19.44A^2 \\ &- 24.16B^2 - 13.90C^2 - 11.48D^2 - 24.07E^2 \end{aligned} \quad (4)$$

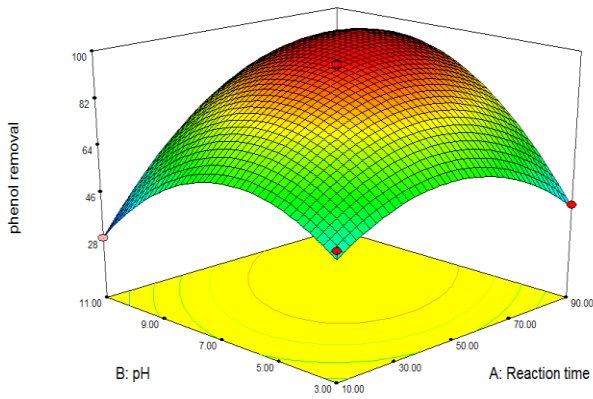
ضریب واریانس CV به‌عنوان نسبت خطای استاندارد تخمین به مقدار متوسط پاسخ مشاهده شده، معیاری برای قابلیت تکثیر مدل است. وقتی که CV از ۱۰ درصد کمتر باشد مدل قابل تکثیر است. در اینجا مقدار CV برابر با ۳/۷۱ شد. همچنین AP بیانگر نسبت سیگنال به نویز است و برای مقادیر بالاتر از ۴ مطلوب و قابل قبول است که در اینجا مقدار ۴۲/۴ محاسبه شد.

جدول ۵. نتایج آنالیز آماری مدل برازش یافته بر پاسخ  
Table 5. The results of the statistical analysis of the fitted model on the response

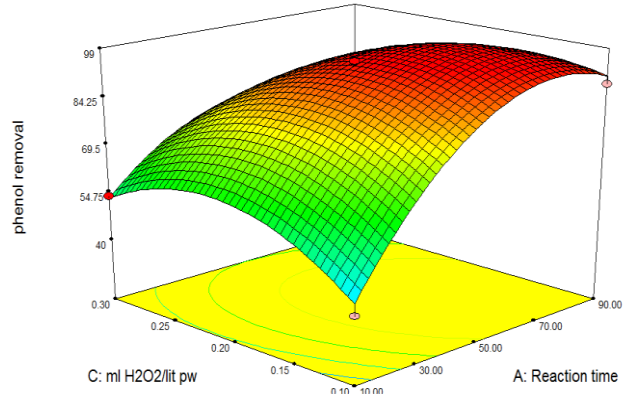
متغیر Variable	تخریب فنول Phenol removal
standard deviation	2.33
Mean	62.65
coefficient of variance	3.71
R <sup>2</sup>	0.9926
R <sup>2</sup> Adjusted	0.9867
R <sup>2</sup> predicted	0.9706
Adequate precision	42.400

استفاده از نمودارهای سه‌بعدی بهترین راه برای درک اثرات متقابل بین عامل‌هاست. نمودارهای سه‌بعدی تأثیر هم‌زمان دو پارامتر را بر میزان حذف فنول نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل ۷ (a) نشان داده شده است، حذف فنول با افزایش زمان واکنش در شرایط اسیدی افزایش می‌یابد در حالی که در شرایط قلیایی کاهش می‌یابد. شکل ۷ (b)، نمودار سه‌بعدی راندمان حذف فنول در طول زمان واکنش در نسبت حجمی مختلف H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> را نشان می‌دهد حذف فنول زمانی افزایش می‌یابد که mlH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/lit PW از ۰/۱ به ۰/۱۸ افزایش می‌یابد و پس از نقطه بهینه افزایش بیشتر در H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> منجر به واکنش‌های رقابتی می‌شود که مانع واکنش‌های اصلی می‌شود. همان‌طور که در شکل‌های ۷ (c) و ۷ (d) نشان داده شده است، برهمکنش بین مقدار فتوکاتالیست با pH و mlH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/lit PW ضعیف است، در حالی که مطابق شکل‌های ۷ (e) و ۷ (f)، برهمکنش بین pH با mlH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/lit PW و غلظت فنول قوی است. شکل ۷ (g) و ۷ (h) برهمکنش غلظت فنول با مقدار فتوکاتالیست و نسبت حجمی mlH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/lit PW را در حذف فنول نشان می‌دهد. حذف فنول با افزایش این پارامترها (تا مقدار بهینه) افزایش می‌یابد.

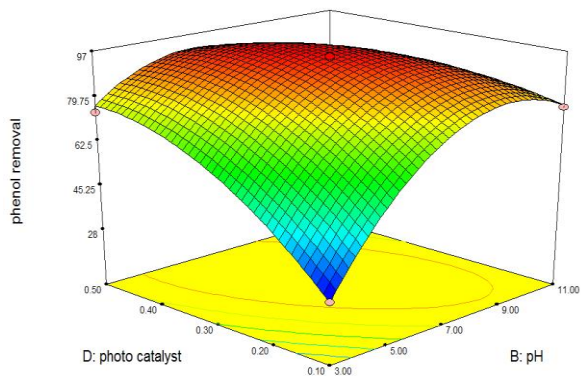




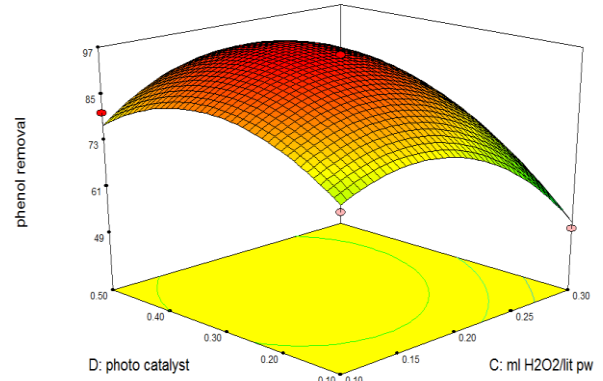
(a)



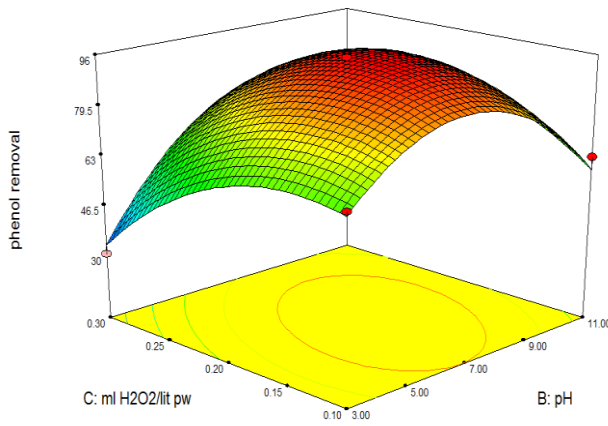
(b)



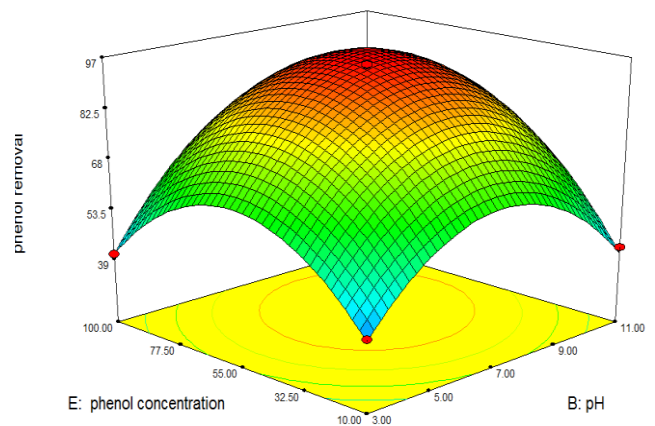
(c)



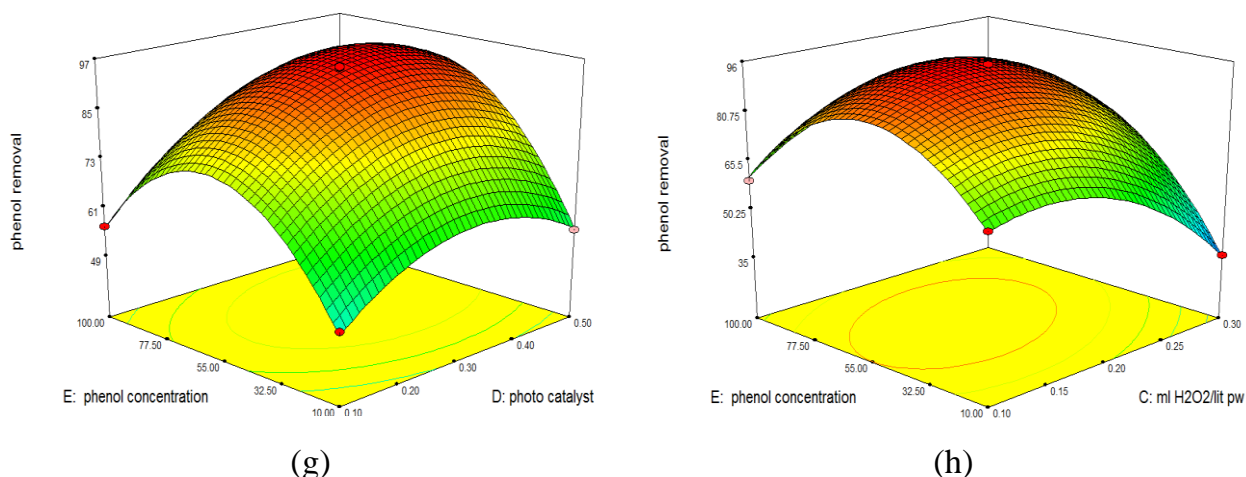
(d)



(e)



(f)



شکل ۷. نمودارهای سه‌بعدی حذف فنول: (a) برهمکنش میان pH و زمان واکنش، (b)  $\text{mlH}_2\text{O}_2/\text{lit PW}$  و زمان واکنش، (c) مقدار فتوکاتالیست و pH، (d) مقدار فتوکاتالیست و  $\text{mlH}_2\text{O}_2/\text{lit PW}$ ، (e)  $\text{mlH}_2\text{O}_2/\text{lit PW}$  و pH، (f) غلظت فنول و pH، (g) غلظت فنول و مقدار فتوکاتالیست، (h) غلظت فنول و  $\text{mlH}_2\text{O}_2/\text{lit PW}$

Figure 7. 3D plots of phenol removal: (a) interaction between pH and reaction time, (b)  $\text{mlH}_2\text{O}_2/\text{lit PW}$  and reaction time, (c) photocatalyst amount and pH, (d) photocatalyst amount and  $\text{mlH}_2\text{O}_2/\text{lit PW}$ , (e)  $\text{mlH}_2\text{O}_2/\text{lit PW}$  and pH, (f) phenol concentration and pH, (g) phenol concentration and amount of photocatalyst, (h) phenol concentration and  $\text{mlH}_2\text{O}_2/\text{lit PW}$

#### ۴- نتیجه‌گیری

هدف از انجام این پژوهش ابتدا ساخت کاتالیست‌های  $\text{MIL88}/\text{TiO}_2$  به روش هیدروترمال و تعیین شرایط بهینه سنتز و در مرحله بعد مشخصه‌یابی کاتالیست و استفاده از آن در تجزیه فتوشیمیایی فنول در یک فتوراکتور شش ضلعی و بررسی عوامل مؤثر بر این فرآیند است. نتایج نشان داد که کامپوزیت‌های TMAX عملکرد فتوکاتالیستی بهتری نسبت به MIL88 خالص دارند. افزایش در خواص فتوکاتالیستی کامپوزیت نسبت به MIL88 خالص به افزایش جداسازی الکترون-حفره به دلیل انتقال مؤثر الکترون-حفره بین پتانسیل نوار رسانایی و نوار ظرفیت  $\text{TiO}_2$  و MIL88 نسبت داده شد. RSM برای ارزیابی اثر پارامترهای عملیاتی از جمله مقدار فتوکاتالیست، زمان واکنش، غلظت فنول، pH و  $\text{mlH}_2\text{O}_2/\text{litPW}$  بر عملکرد فرآیند مورد استفاده قرار گرفت. در شرایط بهینه: مقدار فتوکاتالیست  $0.4 \text{ g}$  در لیتر، غلظت فنول ۵۸ میلی‌گرم در لیتر، زمان واکنش ۶۸/۶۱ دقیقه، pH برابر با ۷/۵۱ و  $\text{mlH}_2\text{O}_2/\text{lit PW}$  برابر با ۰/۱۸، راندمان تخریب فنول به ۹۵/۹۶ درصد رسید. بهترین مدل آماری مدل درجه دوم انتخاب شد و نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آنالیز واریانس نشان داد که مدل از نظر آماری معنادار است.

#### تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله از حمایت مالی دانشگاه صنعتی امیرکبیر و صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوان کشور (INSF) با کد طرح ۹۹۰۲۱۳۳۵ تشکر و قدردانی می‌شود.

## References

- [1] Wang, K.-H., et al., *Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution*. Applied Catalysis B: Environmental, 1999. **21**(1): p. 1-8, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00116-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00116-7).
- [2] Pouloupoulos, S., F. Arvanitakis, and C. Philippopoulos, *Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide*. Journal of hazardous materials, 2006. **129**(1-3): p. 64-68, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.044>.
- [3] Luenloi, T., et al., *Photodegradation of phenol catalyzed by TiO<sub>2</sub> coated on acrylic sheets: Kinetics and factorial design analysis*. Desalination, 2011. **274**(1-3): p. 192-199, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.011>.
- [4] Calvete, M.J., et al., *Hybrid materials for heterogeneous photocatalytic degradation of antibiotics*. Coordination Chemistry Reviews, 2019. **395**: p. 63-85, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.05.004>.
- [5] Hashimoto, K., H. Irie, and A. Fujishima, *TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects*. Japanese journal of applied physics, 2005. **44**(12R): p. 8269, <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>.
- [6] Chiou, C.-H., C.-Y. Wu, and R.-S. Juang, *Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO<sub>2</sub> process*. Chemical Engineering Journal, 2008. **139**(2): p. 322-329, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.002>.
- [7] Batten, S.R., et al., *Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)*. Pure and Applied Chemistry, 2013. **85**(8): p. 1715-1724, <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>.
- [8] Yuan, Y.-P., et al., *Improving photocatalytic hydrogen production of metal-organic framework UiO-66 octahedrons by dye-sensitization*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **168**: p. 572-576, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.007>.
- [9] Horcajada, P., et al., *Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging*. Nature materials, 2010. **9**(2): p. 172-178, <https://doi.org/10.1038/nmat2608>.
- [10] Chalati, T., et al., *Optimisation of the synthesis of MOF nanoparticles made of flexible porous iron fumarate MIL-88A*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(7): p. 2220-2227, <https://doi.org/10.1039/C0JM03563G>.
- [11] Sarwar, B., et al., *Synthesis of novel MOF-5 based BiCoO<sub>3</sub> photocatalyst for the treatment of textile wastewater*. Sustainability, 2022. **14**(19): p. 12885, <https://doi.org/10.3390/su141912885>.
- [12] Roy, D., S. Neogi, and S. De, *Mechanistic investigation of photocatalytic degradation of Bisphenol-A using MIL-88A (Fe)/MoS<sub>2</sub> Z-scheme heterojunction composite assisted peroxy monosulfate activation*. Chemical Engineering Journal, 2022. **428**: p. 131028, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131028>.
- [13] Zilla, R., D. Purnamasari, and R. Zainul. *Design of rotary photoreactor using nano Cu/TiO<sub>2</sub> for degradation humic acid in outdoor visible light*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. IOP Publishing, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1481/1/012039>.
- [14] Hawari, F.Y., et al., *PROTOTYPE OF HEXAGONAL PHOTO-REACTOR FOR DEGRADATION HUMIC ACID USING CU-ZNO AS A CATALYST IN VISIBLE LIGHTS*. ELECTROLYTE, 2022. **1**(01): p. 31-40, <https://doi.org/10.54482/electrolyte.v1i01.92>.
- [15] Chekir, N., et al., *A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors*. International journal of hydrogen energy, 2017. **42**(13): p. 8948-8954, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.057>.
- [16] Kwak, J.-S., *Application of Taguchi and response surface methodologies for geometric error in surface grinding process*. International journal of machine tools and manufacture, 2005. **45**(3): p. 327-334, <https://doi.org/10.1016/j.ijmactools.2004.08.007>.

- [17] Liu, N., et al., *Ultrathin graphene oxide encapsulated in uniform MIL-88A (Fe) for enhanced visible light-driven photodegradation of RhB*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **221**: p. 119-128, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.020>.
- [18] Jamil, T.S., et al., *Enhancement of TiO<sub>2</sub> behavior on photocatalytic oxidation of MO dye using TiO<sub>2</sub>/AC under visible irradiation and sunlight radiation*. Separation and purification technology, 2012. **98**: p. 270-279, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.018>.
- [19] Xu, W.-T., et al., *Metal-organic frameworks MIL-88A hexagonal microrods as a new photocatalyst for efficient decolorization of methylene blue dye*. Dalton transactions, 2014. **43**(9): p. 3792-3798, <https://doi.org/10.1039/C3DT52574K>.
- [20] Tran, D.-T., A.-T. Phan, and T.-B. Pham, *Boosting tetracycline degradation by integrating MIL-88A (Fe) with CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> persulfate activators*. Environmental Technology & Innovation, 2023: p .103502, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103502>.