

تخریب فوتوکاتالیزوری ماده رنگزای ردامین ۶ جی با نانوذرات کادمیم سولفید دوپه شده با ساماریم تحت نور مرئی

علی مهریزاد^{۱*}، پروین غربانی^۲

۱- دانشیار، گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۵۴۷

۲- دانشیار، گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران، صندوق پستی: ۵۴۵۱۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۸/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۱۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۹/۱۶

چکیده

در تحقیق حاضر، نانوذرات کادمیم سولفید دوپه شده با ساماریم با روش رسوب‌دهی شیمیایی با کمک امواج فراصوت تهیه شدند. نمونه سنتز شده با روش‌های پراش پرتو ایکس، طیف‌سنج مرئی-فرابنفش، طیف‌نگار نشری پلاسمای جفت شده القایی و میکروسکوپ الکترونی عبوری شناسایی شد. عملکرد فوتوکاتالیزوری کادمیم سولفید دوپه شده با ساماریم از طریق تخریب ماده رنگزای ردامین ۶ جی تحت نور مرئی ارزیابی شد. تأثیر متغیرهای عملیاتی بر بازده تخریب با استفاده از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ مدل‌سازی و بهینه‌سازی شد. تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه ماده رنگزا برابر ۴ mg/l، مقدار کاتالیزور برابر ۰٫۶ g/l، pH برابر ۸ و زمان تابش دهی ۷۰ دقیقه) بیش از ۸۵٪ مولکول‌های ماده رنگزا تخریب شدند. نتایج حاصل از امکان استفاده مجدد از فوتوکاتالیزور نشان داد که پس از چهار مرتبه بازیابی، کارایی آن به مقدار اندکی کاهش یافته است. محصولات حاصل از تخریب فوتوکاتالیزوری ردامین ۶ جی با روش کروماتوگرافی گازی-طیف‌نگار جرمی شناسایی شدند.

واژه‌های کلیدی: فوتوکاتالیزور، کادمیم سولفید دوپه شده با ساماریم، ردامین ۶ جی، روش سطح پاسخ.

Photocatalytic Degradation of Rhodamine 6G by Sm Doped-CdS Nanoparticles Under Visible Light

A. Mehrizad^{*1}, P. Gharbani²

1- Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, P.O.Box: 1547, Tabriz, Iran

2- Department of Chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, P.O.Box: 54516, Ahar, Iran

Received: 10-11-2018

Accepted: 06-03-2019

Available online: 07-12-2019

Abstract

In this research, samarium doped cadmium sulfide (Sm-CdS) nanoparticles were prepared through an ultrasound-assisted coprecipitation method. The synthesized sample was characterized by XRD, UV-Vis, ICP-OES and TEM techniques. The photocatalytic performance of the Sm-CdS was evaluated through the degradation of Rhodamine 6G (Rh-6G) under visible light irradiation. The effect of operational parameters on the degradation efficiency was modeled and optimized using response surface methodology (RSM). Under the optimal conditions ($[Dye]_0 = 4 \text{ mg/l}$, $[Catalyst]_0 = 0.6 \text{ g/l}$, $pH = 8$ and $t = 70 \text{ min}$), more than 85% of the dye molecules were degraded. The results of the reusability of the photocatalyst showed that a negligible change in the photocatalytic activity was occurred after four reuses. Byproducts resulting from the photocatalytic degradation of Rh-6G were identified using the GC-MS technique. *J. Color Sci. Tech.* 13(2019), 201-210©. Institute for Color Science and Technology.

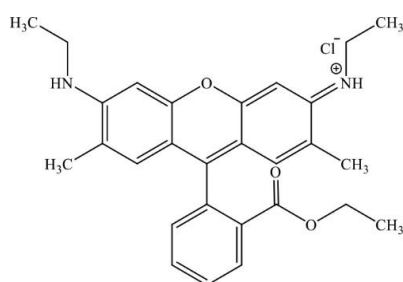
Keywords: Photocatalyst, Sm-doped CdS, Rhodamine 6G, Response surface methodology.

راهکار جدیدی است که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. در مطالعه حاضر از روش رسوب‌دهی شیمیایی با کمک امواج اولتراسونیک جهت سنتز CdS دوپه شده با ساماریم (Sm) استفاده شد. فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات Sm-CdS تهیه شده از طریق تخریب ماده رنگزای ردامین ۶^۲ (Rh-6G) که در صنایع نساجی و رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۱) به کمک طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ^۳ (RSM) ارزیابی شد. در ادامه، آزمایش امکان استفاده مجدد از فوتوکاتالیزور انجام شد. نهایتاً، محصولات حاصل از تخریب فوتوکاتالیزوری ماده رنگزا به کمک کروماتوگرافی گازی- طیف‌نگار جرمی^۴ (GC-MS) شناسایی شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی معدنی و آلی بکار رفته در این تحقیق از شرکت‌های شیمیایی مرک و سیگما تهیه شدند و بدون هیچگونه خلص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. الگوی پراش پرتو ایکس^۵ (XRD) با دستگاه X^۶ Pert Pro, Panalytical ثبت گردید. طیف مرئی-فرابنفش^۱ (UV-Vis) با طیف‌سنج نوری دو شعاعی Shimadzu UV-2550 تهیه شد. درصد ترکیب شیمیایی عناصر بوسیله طیف‌نگار نشری پلاسمای جفت شده القایی^۷ (ICP-OES) مدل SPECTRO ACROS تعیین شد. ویژگی‌های ریخت‌شناسی با میکروسکوپ الکترونی عبوری^۸ (TEM) مدل Leo 906, Zeiss, 100 kV به تصویر کشیده شد. محصولات حاصل از تخریب فوتوکاتالیزوری ماده رنگزای Rh-6G با کروماتوگراف گازی Agilent 6890 (ستون کاپیلاری HP-5MS EI mode در ۲۵mm × ۳۰m × ۰.۲۵mm) کوپل شده با طیف‌نگار جرمی Agilent 5973 (EI mode در ۷۰ eV) شناسایی شدند.



شکل ۱: ساختار شیمیایی ماده رنگزای Rh-6G.

۱- مقدمه

در جامعه مدرن امروزی یکی از اولویت‌های مهم، ذخیره و محافظت از منابع طبیعی می‌باشد. دسترسی به آب آشامیدنی سالم برای حفظ بهداشت و سلامت انسان و نیز توسعه پایدار جوامع ضروری است [۱]. صنایع نساجی و رنگرزی یکی از بزرگ‌ترین مصرف‌کنندگان آب به‌شمار می‌روند و از این‌رو مقدار قابل توجهی پساب در مراحل مختلف فرآیند در این صنایع تولید می‌شود. پساب اغلب واحدهای رنگرزی و نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی و سمی هستند که مستلزم حذف، قبل از ورود به محیط زیست می‌باشد [۲]. امروزه استفاده از فرآیندهای اکسایش پیشرفته در حذف آلاینده‌ها، بویژه در محیط‌های آبی از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است [۳]. آنچه که اهمیت استفاده از چنین فرآیندهایی را دو چندان می‌کند، قابلیت آنها در حذف گستره وسیعی از ترکیبات آلی و معدنی است که سایر روش‌های تصفیه از چنین ویژگی ممتازی برخوردار نیستند؛ چرا که روش‌های متداول فیزیکوشیمیایی تنها قادر به انتقال آلاینده‌ها از یک فاز به فاز دیگر می‌باشند، بدون اینکه قادر به تخریب ترکیبات آلاینده باشند [۴-۶]. از میان انواع روش‌های مختلف فرآیندهای اکسایش پیشرفته، اهمیت استفاده از فرآیندهای فوتوکاتالیزوری در تخریب آلاینده‌ها و تبدیل آنها به ترکیبات بی‌ضرر بر هیچ متخصص علم تصفیه پوشیده نیست. لازمه انجام چنین فرآیندهایی حضور یک نیمه‌رسانای مناسب در نقش کاتالیزور و پرتو تابش با انرژی مناسب (برابر یا بیشتر از شکاف انرژی نیمه‌رسانا) می‌باشد [۷]. کادمیم سولفید (CdS) از جمله نیمه‌رساناهای مناسب و متداول در زمینه فرآیندهای فوتوکاتالیزوری است که به دلیل ویژگی‌هایی همچون سازگاری زیست محیطی و غیرسمی بودن، حساسیت نوری بالا، پایداری زیاد و شکاف انرژی نسبتاً باریک (۲٫۴۲ eV) پتانسیل بالایی را در زمینه تخریب فوتوکاتالیزوری آلاینده‌ها می‌تواند داشته باشد [۸]. سازوکار فرآیندهای فوتوکاتالیزوری را می‌توان براساس سازوکار پیشنهاد شده توسط فوجی شیما و هوندا^۱ در سال ۱۹۷۲ به این صورت توضیح داد که برخورد فوتون‌های پرتو تابش با انرژی مناسب به ذرات نیمه‌رسانا منجر به تهییج الکترون لایه ظرفیت به لایه هدایت می‌شود که تحت چنین شرایطی اصطلاحاً یک حفره در لایه ظرفیت و یک الکترون در لایه هدایت ایجاد می‌شود که هر یک به نحوی می‌توانند از طریق تولید گونه‌های فعال ایفای نقش نمایند [۹]. اما آنچه که در انجام چنین فرآیندهایی مهم است، ممانعت یا تأخیر در بازگشت مجدد الکترون‌های تهییج شده از لایه هدایت به لایه ظرفیت و یا به عبارت بهتر، بازترکیبی الکترون- حفره می‌باشد. روش‌های مختلفی جهت مهار باز ترکیبی الکترون- حفره وجود دارد که از آن جمله می‌توان به دوپینگ یون‌های فلزی در ساختار نیمه‌رسانا اشاره کرد [۱۰]. استفاده از یون‌های فلزات واسطه و بویژه لانتانیدها

1- Fujishima and Honda

- 2- Rhodamine 6 G
- 3- Response surface methodology
- 4- Gas chromatograph- mass spectrometer
- 5- X-ray diffraction
- 6- Ultraviolet-Visible
- 7- Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
- 8- Transmission electron microscope

۲-۲- روش سنتز Sm-CdS

برای سنتز نانوذرات Sm-CdS از روش رسوبدهی شیمیایی با پروب فراصوت استفاده شد. ۰,۰۷۷ g (۰,۰۰۰۱۷ mol) از $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در داخل بالن ۱۰۰ ml حاوی ۱,۵۵ g (۰,۰۰۸۴ mol) از $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ اضافه شد (محلول ۱). ۰,۷۸ g (۰,۰۰۱ mol) از Na_2S به طور جداگانه در ۱۰۰ ml آب دیونیزه حل شد (محلول ۲) و محللول‌های حاصل به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی (IKA, RH Basic2) هم‌زده شدند. محللول ۱ به درون بالن ته‌گرد ریخته شد و درحالی که تحت امواج فراصوت حاصل از پروب (SONOPULS, HD 3200) با قدرت ۵۰ وات قرار گرفته بود، محللول ۲ قطره قطره بر روی آن اضافه شد. محللول غلیظ پرتقالی رنگ حاصل به مدت نیم ساعت دیگر، تحت امواج فراصوت قرار گرفت. رسوبات حاصل، توسط قیف بوختر با آب دیونیزه و استن چندین مرتبه شستشو داده شدند و در نهایت در دمای اتاق خشک شدند. نانوذرات CdS نیز مشابه روش فوق و در غیاب نمک ساماریم سنتز شدند.

۲-۳- آزمایش‌های فوتوکاتالیزوری

تمامی آزمایش‌ها در درون یک کریستالیزور بر روی هم‌زن مغناطیسی، با هم‌زدن ۱۰۰ ml از محللول ماده رنگزا با غلظت و pH مناسب به همراه مقدار معینی از نانوذرات انجام شد. pH محللول با افزودن مقادیر مناسبی از HCl و یا NaOH تنظیم شد. محتوای کریستالیزور به مدت نیم ساعت در تاریکی توسط هم‌زن مغناطیسی با شدت ثابت هم‌زده شد تا جذب سطحی ماده رنگزا بر روی کاتالیزور به تعادل برسد. تابش‌دهی با استفاده از لامپ مرئی ۳۰۰ W (آسرام آلمان) مجهز به فیلتر فرابنفش انجام شد. پس از مدت زمان‌های معین، مقدار مناسبی از محللول نمونه‌برداری شد و پس از عمل سانتریفیوژ، مقدار جذب محللول با استفاده از طیف‌سنج نوری مرئی-فرابنفش تک شعاعی (Shimadza UV-Mini-1240) در طول موج بیشینه ماده رنگزا (۵۲۴ nm) تعیین شد. برای تعیین درصد تخریب

از رابطه ۲ استفاده شد.

$$(2) \quad \text{درصد تخریب} = (C_0 - Ct) / C_0 \times 100$$

در رابطه ۲ C_0 و Ct به ترتیب، غلظت اولیه محللول ماده رنگزا و غلظت آن در لحظات مختلف (mg/l) می‌باشد.

۲-۴- طراحی آزمایش‌ها

جهت کاهش تعداد آزمایش‌ها و در نتیجه صرفه‌جویی در وقت و هزینه‌ها و به دست آوردن آثار اصلی و متقابل متغیرهای مستقل تأثیرگذار بر میزان پاسخ و نیز به منظور دستیابی به شرایط بهینه از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM) و از نوع طراحی ترکیب مرکزی^۱ (CCD) به کمک نرم‌افزار Design-Expert® 11 (DX-11) استفاده شد. پس از انجام آزمایش‌های اولیه، تأثیر چهار متغیر مؤثر بر تخریب فوتوکاتالیزوری ماده رنگزا در پنج سطح مختلف مطالعه شد که فهرست سطوح متغیرها در جدول ۱ دیده می‌شود. آزمایش‌های تجربی بر اساس پیشنهاد نرم‌افزار انجام شد (جدول ۲) و پس از وارد کردن نتایج (درصد تخریب) در نرم افزار، یک مدل ریاضی به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل و متغیر وابسته با فرمول کلی مطابق رابطه ۳ حاصل شد:

$$(3) \quad y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j$$

در رابطه ۳ y پاسخ پیش‌بینی شده برای بازده تخریب (نتایج تئوری)، β_0 ضریب ثابت، β_i ضریب اثرات خطی، β_{ii} ضریب اثرات مربعی، β_{ij} ضریب اثرات متقابل و x_i و x_j متغیرها هستند [۱۱].

1- Central composite design

جدول ۱: متغیرهای مستقل به همراه سطوح آنها.

سطح متغیر					نماد	متغیر مستقل
+۲	+۱	۰	-۱	-۲		
۱۰	۸	۶	۴	۲	x_1	غلظت اولیه ماده رنگزا (mg/l)
۱	۰,۸	۰,۶	۰,۴	۰,۲	x_2	مقدار فوتوکاتالیزور (g/l)
۱۰	۸	۶	۴	۲	x_3	pH
۹۰	۷۰	۵۰	۳۰	۱۰	x_4	زمان (min)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی Sm-CdS سنتز شده

مطابق الگوی XRD نمونه Sm-CdS سنتز شده (شکل ۲)، تمامی پیکها بر ساختار بلوری شش‌وجهی (ورتزیت) سولفید کادمیم منطبق هستند (کارت استاندارد به شماره ۰۴۵۴-۱۰ از مجموعه اطلاعات^۱ JCPDS) [۸]. نتایج نشان می‌دهد که توزیع یون‌های Sm^{3+} در ساختار بلوری CdS به خوبی انجام شده است، به طوری که هیچ تغییر قابل ملاحظه‌ای در ساختار بلوری CdS رخ نداده است که ممکن است به نفوذ کامل ساماریم در ساختار CdS و یا غلظت کم ساماریم نسبت داده شود [۱۲].

پس از انجام آزمون طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش نمونه‌ها، مقدار شکاف انرژی^۲ آنها با استفاده از رابطه تاج-موت^۳ رابطه ۱ محاسبه شد.

$$(Ah\nu)^2 = B(h\nu - E_{bg}) \quad (1)$$

در رابطه ۱ مقدار جذب طیف، $h\nu$ مقدار انرژی فوتون (eV)، E_{bg} مقدار شکاف انرژی نمونه (eV) و B ثابت تناسب می‌باشد [۱۳].

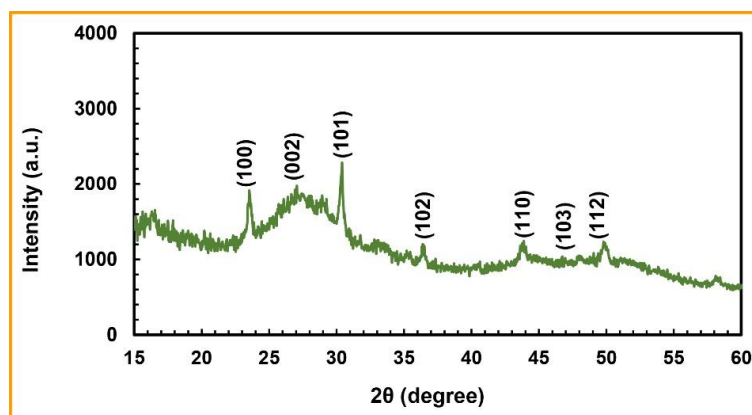
مطابق شکل ۳، شکاف انرژی ذرات سولفید کادمیم و سولفید کادمیم دوپه شده با ساماریم از طریق برون‌یابی نمودار $(Ah\nu)^2$ برحسب $h\nu$ به ترتیب ۲،۲ eV و ۲،۰۲ eV حاصل شد. این مقادیر نشان می‌دهد که اولاً ذرات سنتز شده دارای فعالیت فوتوکاتالیزوری در محدوده نور مرئی هستند و ثانیاً نفوذ یون‌های Sm^{3+} در ساختار CdS منجر به کاهش شکاف انرژی می‌شود. در حقیقت، عمل دوپه کردن منجر به ایجاد یک لایه کم عمق در نزدیکی لایه هدایت نیمه‌رسانا می‌شود که از این طریق انتقال الکترون از حالت پایه به حالت برانگیخته آسان‌تر شده و لذا شکاف انرژی کاهش می‌یابد [۱۲].

درصد ترکیب شیمیایی عناصر موجود در نمونه سنتز شده با روش ICP-OES تعیین شد. براساس نتایج این آزمون، حضور عناصر شیمیایی S، Cd و Sm به ترتیب با مقادیر ۷۶،۳۷، ۲۲،۳۱ و ۱،۳۰٪ گزارش شد.

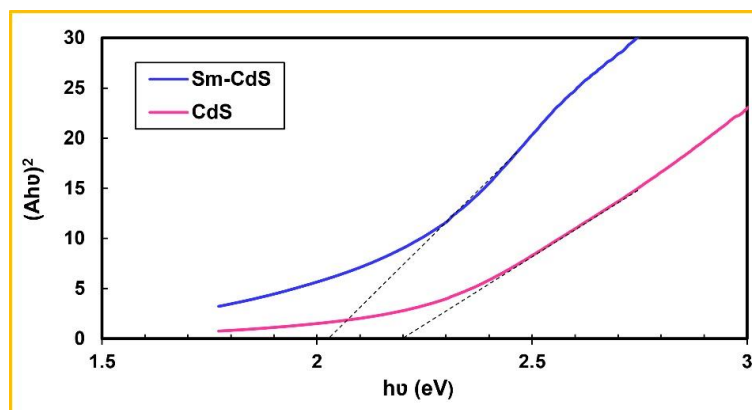
1- Joint committee on powder diffraction standards

2- Band gap energy

3- Tauc-Mott



شکل ۲: الگوی XRD نمونه Sm-CdS سنتز شده.



شکل ۳: منحنی تاج - موت نمونه‌های CdS و Sm-CdS سنتز شده.

$$\begin{aligned}
 &+0.93x_7 - 1.33x_1 - 6.06 = \text{درصد تخریب} \\
 &+0.26x_7^2 - 29.72x_7 + 0.19x_1^2 + 2.02x_7x_1 \\
 &+0.2x_1x_7 - 0.46x_1x_7 - 1.77x_1x_7 - 0.01x_7^2 \\
 &+0.32x_7x_7 - 0.16x_7x_7 + 0.01x_7x_7
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

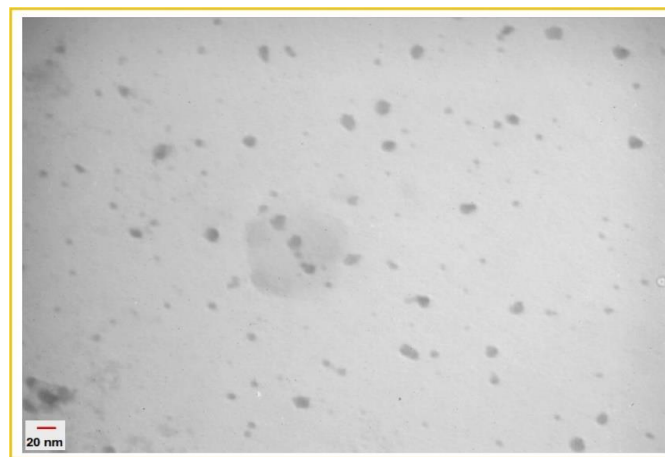
به منظور ارزیابی صحت مدل ارائه شده از آنالیز واریانس^۱ (ANOVA) استفاده شد که نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است.

1- Analysis of variance

ویژگی‌های ریخت‌شناسی نمونه سنتز شده با آزمون TEM به تصویر کشیده شد. با توجه به شکل ۴، نمونه Sm-CdS از نانوذرات کروی شکل با اندازه متوسط کمتر از ۵،۵±۲۰ نانومتر سنتز شده است. موفقیت در سنتز چنین نانوذرات ریز و کاملاً مستقل از هم را می‌توان به شرایط منحصربفرد ایجاد شده توسط امواج فراصوت ساطع شده از پروب فراصوت نسبت داد.

۳-۲- تخریب فوتوکاتالیزوری ماده رنگزا

تعداد ۳۰ آزمایش تجربی بر اساس پیشنهاد نرم‌افزار DX-11 انجام شد (جدول ۲) و یک مدل ریاضی به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل و وابسته (رابطه ۴) حاصل شد.



شکل ۴: تصویر TEM نمونه Sm-CdS سنتز شده.

جدول ۲: آزمایش‌های طراحی شده به همراه نتایج تجربی و تئوری.

شماره آزمایش	متغیر مستقل				درصد تخریب	
	x_1 (mg/l)	x_2 (g/l)	x_3 (min)	تجربی	تئوری	
۱	۴	۰,۴	۴	۴۶,۴۳	۴۸,۸۴	
۲	۸	۰,۴	۴	۳۹,۰۵	۳۹,۶۶	
۳	۴	۰,۸	۴	۵۵,۵۳	۵۵,۰۲	
۴	۸	۰,۸	۴	۴۰,۱۷	۴۲,۹۹	
۵	۴	۰,۴	۸	۴۸,۹۶	۵۰,۹۴	
۶	۸	۰,۴	۸	۳۴,۰۲	۳۴,۲۸	
۷	۴	۰,۸	۸	۵۹,۱۴	۵۷,۶۵	
۸	۸	۰,۸	۸	۳۷,۰۸	۳۸,۱۴	
۹	۴	۰,۴	۷۰	۷۹,۹۴	۸۱,۰۱	
۱۰	۸	۰,۴	۷۰	۶۵,۵۷	۶۷,۹۴	
۱۱	۴	۰,۸	۷۰	۸۳,۹۰	۸۴,۵۱	
۱۲	۸	۰,۸	۷۰	۶۸,۴۵	۶۸,۶۰	
۱۳	۴	۰,۴	۸	۸۵,۲۴	۸۳,۳۳	

جدول ۲: ادامه.

شماره آزمایش	متغیر مستقل					درصد تخریب
	x_1 (mg/l)	x_2 (g/l)	x_3	x_4 (min)	تجربی	
۱۴	۸	۰٫۴	۸	۷۰	۶۰٫۱۳	۶۲٫۷۷
۱۵	۴	۰٫۸	۸	۷۰	۸۵٫۸۳	۸۷٫۳۵
۱۶	۸	۰٫۸	۸	۷۰	۶۵٫۴۹	۶۳٫۹۶
۱۷	۲	۰٫۶	۶	۵۰	۸۳٫۷۸	۸۳٫۴۶
۱۸	۱۰	۰٫۶	۶	۵۰	۵۳٫۵۶	۵٫۸۸
۱۹	۶	۰٫۲	۶	۵۰	۵۸٫۷۹	۵۵٫۶۰
۲۰	۶	۱	۶	۵۰	۶۲٫۷۷	۶۲٫۹۶
۲۱	۶	۰٫۶	۲	۵۰	۷۲٫۷۷	۶۹٫۵۱
۲۲	۶	۰٫۶	۱۰	۵۰	۶۶٫۷۳	۶۶٫۹۸
۲۳	۶	۰٫۶	۶	۱۰	۲۰٫۱۳	۱۸٫۰۶
۲۴	۶	۰٫۶	۶	۹۰	۷۹٫۹۹	۷۹٫۰۵
۲۵	۶	۰٫۶	۶	۵۰	۶۲٫۲۵	۶۴٫۰۳
۲۶	۶	۰٫۶	۶	۵۰	۶۲٫۷۸	۶۴٫۰۳
۲۷	۶	۰٫۶	۶	۵۰	۶۵٫۲۹	۶۴٫۰۳
۲۸	۶	۰٫۶	۶	۵۰	۶۳٫۴۵	۶۴٫۰۳
۲۹	۶	۰٫۶	۶	۵۰	۶۱٫۴۹	۶۴٫۰۳
۳۰	۶	۰٫۶	۶	۵۰	۶۸٫۹۴	۶۴٫۰۳

جدول ۳: نتایج آنالیز واریانس مدل پیشنهادی.

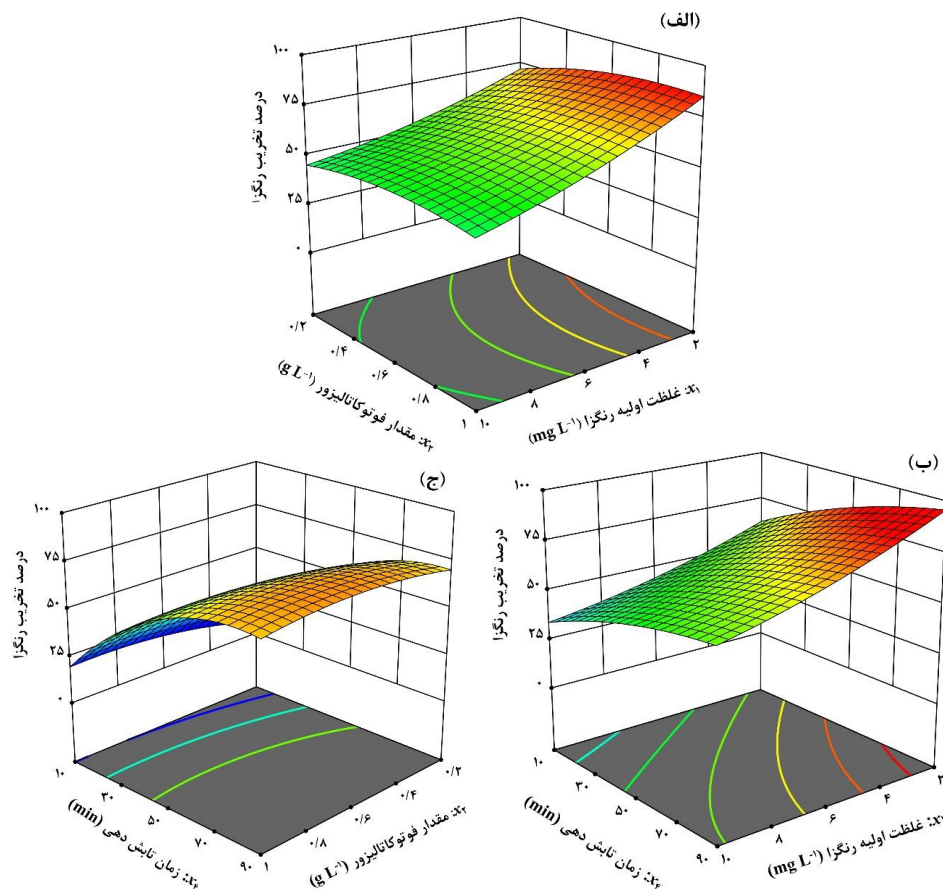
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F مقدار	p مقدار
مدل	۷۴۴۸٫۸۸	۱۴	۵۳۲٫۰۶	۶۹٫۴۶	<۰٫۰۰۰۱
x_1	۱۵۹۲٫۱۸	۱	۱۵۹۲٫۱۸	۲۰۷٫۸۳	<۰٫۰۰۰۱
x_2	۸۱٫۳۳	۱	۸۱٫۳۳	۱۰٫۶۲	۰٫۰۰۵۳
x_3	۹٫۶۳	۱	۹٫۶۳	۱٫۲۶	۰٫۲۷۹۹
x_4	۵۰۴۳٫۶۸	۱	۵۰۴۳٫۶۸	۶۵۸٫۳۵	<۰٫۰۰۰۱
$x_1 x_2$	۸٫۰۹	۱	۸٫۰۹	۱٫۰۶	۰٫۳۲۰۲
$x_1 x_3$	۵۵٫۹۵	۱	۵۵٫۹۵	۷٫۳۰	۰٫۰۶۶۴
$x_1 x_4$	۱۵٫۱۳	۱	۱۵٫۱۳	۱٫۹۸	۰٫۱۸۰۳
$x_2 x_3$	۰٫۲۷۵۶	۱	۰٫۲۷۵۶	۰٫۰۳۶۰	۰٫۸۵۲۱
$x_2 x_4$	۷٫۱۶	۱	۷٫۱۶	۰٫۹۳۴۰	۰٫۳۴۹۱
$x_3 x_4$	۰٫۴۴۱	۱	۰٫۴۴۱	۰٫۰۵۸	۰٫۹۴۰۵
x_1^2	۱۶٫۸۳	۱	۱۶٫۸۳	۲٫۲۰	۰٫۱۵۹۰
x_2^2	۳۸٫۷۹	۱	۳۸٫۷۹	۵٫۰۶	۰٫۰۳۹۹
x_3^2	۳۰٫۴۳	۱	۳۰٫۴۳	۳٫۹۷	۰٫۰۶۴۸
x_4^2	۴۹۴٫۰۷	۱	۴۹۴٫۰۷	۶۴٫۴۹	<۰٫۰۰۰۱
باقیمانده	۱۱۴٫۹۲	۱۵	۷٫۶۶		
فقدان برازش	۷۷٫۷۰	۱۰	۷٫۷۷	۱٫۰۴	۰٫۵۱۳۶

$$R^2 = ۰٫۹۸۴۸$$

$$R^2 = ۰٫۹۷۰۶ \text{ تصحیح شده}$$

زمان تابش دهی بر فرآیند تخریب فوتوکاتالیزوری ماده رنگزای Rh-6G با نانوذرات Sm-CdS به کمک نمودارهای سه بعدی (سطوح پاسخ) مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۵). مطابق شکل ۵، بازده تخریب ماده رنگزا با افزایش غلظت اولیه آن، کاهش و برعکس با افزایش مقدار فوتوکاتالیزور و زمان تابش دهی افزایش یافته است. در توجیه کاهش بازده تخریب با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا چندین دلیل قانع کننده می توان بیان کرد. با افزایش مقدار ماده رنگزا، محلول کدرتر شده و در نتیجه پراکندگی فوتون های نور افزایش یافته و توانایی و قابلیت نفوذ نور برای عبور از میان ملکول های ماده رنگزا برای رسیدن به سطح فوتوکاتالیزور و در نتیجه تولید رادیکال های فعال کاهش می یابد. افزون بر این، مقدار ثابت و معین ذرات فوتوکاتالیزور، قادر به پاسخ گویی تخریب خیل عظیمی از مولکول های ماده رنگزا نخواهد بود که نتیجه آن کاهش بازده تخریب می باشد. این نتایج در توافق خوبی با یافته های سایر پژوهش گران می باشد [۱۴، ۱۵].

در ارزیابی تحلیل واریانس، هر اندازه مقدار F مدل بیشتر و مقدار p آن کمتر باشد به همان میزان، تطابق پذیری مدل بیشتر خواهد بود [۱۱]. بر اساس مقادیر مندرج در جدول ۳، مقدار F مدل برابر ۶۹,۴۵ و مقدار p مدل کمتر از ۰,۰۰۱ بیانگر درجه اطمینان بالای مدل است. مقدار فقدان برازش F کوچک (۱,۰۴) نیز نشان می دهد که مدل، داده ها را به خوبی پوشش می دهد. همچنین، ضریب همبستگی (R^2) برابر با ۰,۹۸۴۸ و انطباق مناسب آن با R^2 تصحیح شده (۰,۹۷۰۶) نشان دهنده همبستگی مناسب بین نتایج تجربی و تئوری است که از جدول ۲ نیز به وضوح قابل مشاهده شد. براساس قوانین آماری، متغیرهایی که مقدار p آنها کمتر از ۰,۰۵۰۰ باشد حائز اهمیت می باشند که در این مطالعه x_1 (غلظت اولیه رنگزا)، x_2 (مقدار فوتوکاتالیزور)، x_4 (مدت زمان تابش دهی)، x_2^2 (مربع مقدار فوتوکاتالیزور) و x_4^2 (مربع زمان تابش دهی) بیشترین تأثیر را بر متغیر وابسته (درصد تخریب) دارند. بر همین اساس، تأثیر سه متغیر غلظت اولیه رنگزا، مقدار فوتوکاتالیزور و مدت



شکل ۵: سطوح پاسخ برهم کنش های متقابل متغیرها (الف) x_1, x_2 ، (ب) x_1, x_4 و (ج) x_2, x_4

۴-۳- سازوکار فرآیند فوتوکاتالیزوری و شناسایی محصولات

حاصل از تخریب ماده رنگزا

در حالت کلی، سازوکار فرآیندهای فوتوکاتالیزوری را می‌توان در چهار مرحله خلاصه کرد: (۱) جذب نور توسط نیمه‌رسانا و تشکیل جفت الکترون-حفره، (۲) جذب سطحی مولکول‌های آلاینده بر روی سطح کاتالیزور (نیمه‌رسانا)، (۳) واکنش‌های اکسایش-کاهش و (۴) رهاسازی فرآورده‌ها. در حقیقت، حفره‌های تولید شده در مرحله (۱) با تجزیه مولکول‌های آب، رادیکال‌های هیدروکسیل ($^{\circ}\text{OH}$) تولید می‌کنند و الکترون‌ها با کاهش مولکول‌های اکسیژن حل شده در محلول، آنها را به رادیکال‌های آنیونی سوپر اکسید ($^{\circ}\text{O}_2^-$) تبدیل می‌نمایند. پس از جذب آلاینده بر روی سطح کاتالیزور (مرحله ۲)، رادیکال‌های $^{\circ}\text{OH}$ و $^{\circ}\text{O}_2^-$ از طریق واکنش‌های اکسایش-کاهش منجر به تخریب مولکول‌های آلاینده می‌شوند. مهم‌ترین چالش در این فرآیند، مهار بازترکیبی الکترون-حفره تولید شده است. در واقع، دوپه کردن یون‌های Sm^{3+} در ساختار بلوری CdS منجر به انتقال الکترون‌های لایه هدایت CdS به سمت یون‌های Sm^{3+} شده و به این ترتیب با تأخیر در فرآیند نوترکیبی الکترون-حفره و تسهیل در افزایش تولید گونه‌های رادیکالی، میزان حمله رادیکال‌های $^{\circ}\text{OH}$ و $^{\circ}\text{O}_2^-$ به ساختار شیمیایی ماده رنگزای Rh-6G افزایش می‌یابد [۱۹، ۲۰].

در پایان، به منظور بررسی محصولات حاصل از تخریب فوتوکاتالیزوری ماده رنگزای Rh-6G توسط نانوذرات Sm-CdS تحت نور مرئی از روش GC-MS استفاده شد. ساختار شیمیایی ترکیبات شناسایی شده بر اساس کتابخانه مؤسسه ملی استاندارد و فناوری^۱ (NIST) همراه با طیف جرمی آنها در شکل ۷ ارائه شده است. محصولات حاصل، تقسیمات حلقه‌های آروماتیکی در ساختمان شیمیایی ماده رنگزای Rh-6G تحت فرآیند فوتوکاتالیزوری را نشان می‌دهد.

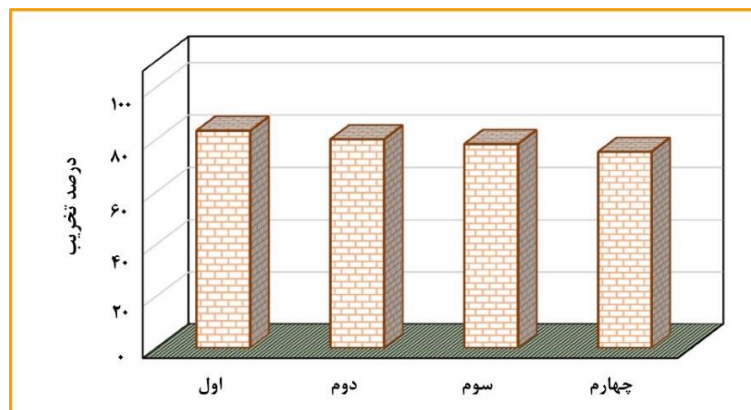
1- National institute of standards and technology

با افزایش مقدار فوتوکاتالیزور، تعداد جایگاه‌های فعال در دسترس فوتوکاتالیزور و به تبع آن تعداد فوتون‌های جذب شده افزایش یافته و به این ترتیب با تولید الکترون-حفره بیشتر، گونه‌های فعال بیشتری جهت تخریب مولکول‌های ماده رنگزا تولید می‌شود. از طرف دیگر با افزایش مقدار فوتوکاتالیزور در محلول، مساحت سطحی بیشتری برای جذب بیشینه مولکول‌های ماده رنگزا در دسترس خواهد بود [۱۶، ۱۷]. مدت زمان تابش‌دهی نقش بسزایی در تخریب فوتوکاتالیزوری ماده رنگزا ایفا می‌نماید. در واقع، افزایش زمان فرآیند فوتوکاتالیزوری از یکطرف منجر به جذب سطحی هر چه بیشتر مولکول‌های ماده رنگزا بر روی سطح فوتوکاتالیزور می‌شود و از طرف دیگر با تولید بیشتر گونه‌های فعال نظیر رادیکال‌های هیدروکسیل، فرصت بیشتری برای حمله آنها به مولکول‌های هدف (ماده رنگزا) ایجاد می‌نماید [۱۸].

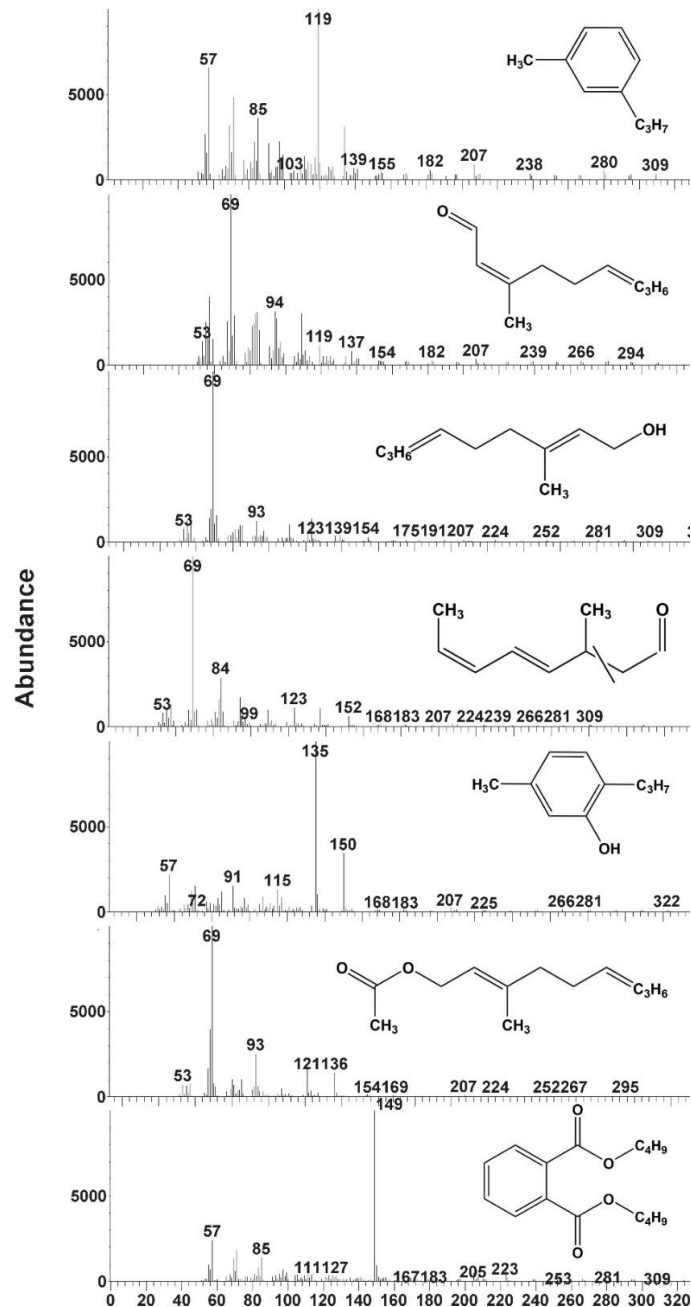
پس از ارزیابی نقش مهم‌ترین متغیرهای عملیاتی بر بازده تخریب، بهینه‌سازی متغیرها با استفاده از نرم‌افزار انجام شد. نتایج نشان داد که تحت شرایط بهینه شامل: غلظت اولیه Rh-6G برابر 4 mg/l ، مقدار Sm-CdS برابر 0.6 g/l ، pH برابر ۸ و زمان تابش‌دهی ۷۰ دقیقه، بیش از ۸۵٪ مولکول‌های ماده رنگزا تخریب می‌شوند. انجام آزمایش‌های تجربی تحت شرایط بهینه نیز نشان داد که بازده تخریب بیش از ۸۳٪ می‌باشد که نزدیکی مقادیر تئوری و تجربی بازده تخریب، تأییدی دوباره بر دقت و صحت مدل ارائه شده می‌باشد.

۳-۳- ارزیابی استفاده مجدد فوتوکاتالیزور

به منظور بررسی امکان استفاده مجدد از فوتوکاتالیزور، تکرارپذیری آن در شرایط عملیاتی بهینه ارزیابی گردید. برای استفاده مجدد از Sm-CdS، پودر استفاده شده در مرحله قبلی، صاف شسته و خشک شد. مطابق شکل ۶، نتایج نشان داد که کارایی کاتالیزور سنتز شده پس از ۴ مرتبه بازیابی و استفاده مجدد به مقدار اندکی کاهش یافته است که این نتایج حاکی از مقرون‌به‌صرفه بودن کاتالیزور سنتز شده در فرآیندهای تخریب فوتوکاتالیزوری آلاینده‌ها است.



شکل ۶: استفاده مجدد از فوتوکاتالیزور طی چهار مرحله متوالی.



شکل ۷: طیف جرمی محصولات حاصل از تخریب فوتوکاتالیزوری Rh-6G

همچنین معلوم شد که در شرایط بهینه، بیش از ۸۵٪ ماده رنگزا تخریب می‌شود که محصولات حاصل از تخریب فوتوکاتالیزوری با روش GC-MS شناسائی شدند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز و از مرکز تحقیقات کاربردی دارویی تبریز، به جهت تهیه تصویر TEM کمال تشکر و قدردانی را می‌نمایند.

۴- نتیجه گیری

با توجه به مطالعه انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات کروی شکل Sm-CdS با اندازه متوسط کمتر از 20 ± 5 nm بصورت ذرات کاملاً مستقل با روش رسوبدهی شیمیایی با کمک امواج فراصوت سنتز شدند. ارزیابی کارائی نانوذرات سنتز شده در تخریب فوتوکاتالیزوری رنگزای Rh-6G با طراحی آزمایش به روش RSM بر پایه CCD نشان داد که غلظت اولیه ماده رنگزا، مقدار فوتوکاتالیزور و مدت زمان تابش‌دهی بیشترین تأثیر را بر بازده تخریب دارند.

۵- مراجع

1. M. F. Chaplin, Water: its importance to life. *Biochem. Mol. Biol. Edu.* 29 (2001), 54-59.
2. E. Hu, S. Shang, X. M. Tao, S. Jiang, K. L. Chiu, Regeneration and reuse of highly polluting textile dyeing effluents through catalytic ozonation with carbon aerogel catalysts. *J. Clean Prod.* 137 (2016), 1055-1065.
3. M. I. Litter, N. Quici, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Recent Pat. Eng.* 4 (2010) 217-241.
4. P. Denyer, L. Shu, V. Jegatheesan, Evidence of changes in membrane pore characteristics due to filtration of dye bath liquors. *Desalination.* 204 (2007), 296-306.
5. Y. Y. Lau, Y. S. Wong, T. T. Teng, N. Morad, M. Rafatullah, S.A. Ong, Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil. *Chem. Eng. J.* 246 (2014), 383-390.
6. W. Liu, X. Jiang, X. Chen, Synthesis and utilization of a novel carbon nanotubes supported nanocables for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. Solid State Chem.* 229 (2015), 342-349.
7. N. M. Gupta, Factors affecting the efficiency of a water splitting photocatalyst: A perspective, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 71 (2017), 585-601.
8. F. A. Mir, I. Chattarjee, A. A. Dar, K. Asokan, G. Bhat, Preparation and characterizations of cadmium sulfide nanoparticles. *Optik*, 126 (2015), 1240-1244.
9. A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature.* 238 (1972), 37-38.
10. X. Song, W. Yao, B. Zhang, Y. Wu, Application of Pt/CdS for the photocatalytic flue gas desulfurization, In. *J. Photoenergy.* 2012 (2012), 1-5.
11. M. A. Bezerra, R.E. Santelli, E. P. Oliveiraa, L. S. Villar, L. AL. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta.* 76 (2008) 965-977.
12. P. Bakhtkhosh, A. Mehrizad, Sonochemical synthesis of Sm-doped ZnS nanoparticles for photocatalytic degradation of Direct Blue 14: experimental design by response surface methodology and development of a kinetics model. *J. Mol. Liq.* 240 (2017), 65-73.
13. M. S. Dorraji, A. Amani-Ghadim, M. Rasoulifard, S. Taherkhani, H. Daneshvar, The role of carbon nanotube in zinc stannate photocatalytic performance improvement: experimental and kinetic evidences. *Appl. Catal. B: Environ.* 205 (2017), 559-568.
14. H. R. Rajabi, M. Farsi, Effect of transition metal ion doping on the photocatalytic activity of ZnS quantum dots: synthesis, characterization, and application for dye decolorization. *J. Mol. Catal. A* 399 (2015), 53-61.
15. J. C. Sin, S. M. Lam, K. T. Lee, A. R. Mohamed, Preparation and photocatalytic properties of visible light-driven samarium-doped ZnO nanorods. *Ceram. Int.* 39 (2013) 5833-5843.
16. A. Mehrizad, P. Gharbani, Removal of methylene blue from aqueous solution using nano-TiO₂/UV process: optimization by response surface methodology. *Prog. Color Colorants Coat.* 9 (2016), 135-143.
17. A. Mehrizad, P. Gharbani, Synthesis of ZnS decorated carbon fibers nanocomposite and its application in photocatalytic removal of Rhodamine 6G from aqueous solutions. *Prog. Color Colorants Coat.* 10 (2017), 13-21.
18. N. Ertugay, F. Nuran Acar, The degradation of Direct Blue 71 by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation in the presence of ZnO nanocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* 318 (2014), 121-126.
19. J. C. Sin, S. M. Lam, K. T. Lee, A.R. Mohamed, Preparation and photocatalytic properties of visible light-driven samarium-doped ZnO nanorods. *Ceram. Int.* 39 (2013), 5833-5843.
20. H. Eskandarloo, A. Badiei, M. A. Behnajady, G. M. Ziarani, Ultrasonic-assisted degradation of phenazopyridine with a combination of Sm-doped ZnO nanoparticles and inorganic oxidants. *Ultrason. Sonochem.* 28 (2016), 169-177.
21. M. Faraz, F. K. Naqvi, M. Shakir, N., Khare, Synthesis of samarium-doped zinc oxide nanoparticles with improved photocatalytic performance and recyclability under visible light irradiation. *New J. Chem.* 42 (2018), 2295-2305.