

حذف متیلن بلو در واکنشگاه ناپیوسته با نانوذره‌های کادمیم اکسید تهیه شده

کسری بهزاد^{۱*}، پریسا عطارزاده^۲ و آفرین بهرامی^۳

۱. استادیار گروه فیزیک، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۳. استادیار گروه فیزیک، واحد اسلامشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اسلامشهر، ایران

دریافت: آذر ۹۸ بازنگری: اردیبهشت ۹۹ پذیرش: خرداد ۹۹

چکیده

در این پژوهش، نانوذره‌های CdO با روش کاهش شیمیایی در شش دمای متفاوت تهیه شده‌اند. به دلیل تغییر دمای کلسینه‌شدن، نانوذره‌های CdO در شش اندازه متفاوت تهیه شده‌اند. ویژگی‌های ساختاری و نوری نانوذره‌ها با پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) بررسی شده‌اند. برپایه تجزیه‌های انجام‌شده، نانوذره‌های کادمیم اکسید دارای ساختار مکعبی بوده و میانگین اندازه ذره‌ها ۲۷ الی ۶۰ نانومتر محاسبه شده است. برای بررسی رفتار فوتوکاتالیستی نانوذره‌ها، تخریب رنگ و رنگبری متیلن بلو در حضور نانوذره‌های کادمیم اکسید تحت تابش فرابنفش به صورت تابعی از زمان با pH های متفاوت در یک واکنشگاه ناپیوسته بررسی شده است. بررسی طیف‌های جذب نوری مرئی-فرابنفش نشان داد که میزان جذب نوری محلول در معرض پرتو فرابنفش به صورت تابعی از زمان کاهش یافته است. واکنش فوتوکاتالیستی نشان داد که تخریب رنگ و نرخ رنگ‌بری با افزایش سطح pH شتاب می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: نانوذره‌های کادمیم اکسید، متیلن بلو، واکنشگاه ناپیوسته، حذف رنگ، فرابنفش

مقدمه

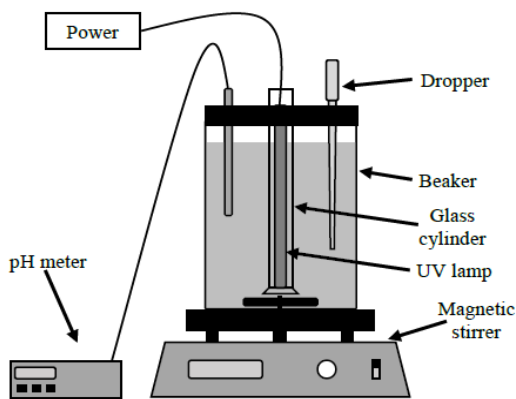
غیراستوکیومتری، کاربردهای فراوانی در ساخت حسگر [۲]، فوتودیود، آشکارساز فروسرخ [۳] و الکتروود باتری‌های قوی [۴] دارد. به دلیل رسانش الکتریکی بالا و جذب اپتیکی کم در ناحیه مرئی، نانوذره‌های کادمیم اکسید قابلیت بالایی برای استفاده در سلول‌های خورشیدی [۵]، نمایشگرها و دیودهای نوری آلی (OLED) [۶] دارند. نانوذره‌های اکسید کادمیم به روش‌های متفاوتی مانند سل-ژل [۷]، کندو سوز لیزری [۸]،

نانوذره‌ها، نسبت سطح به حجم و انرژی سطح بالایی دارند. نانوذره‌های نیم‌رسانا به دلیل ویژگی اپتیکی و الکتریکی بی‌همتا، موضوع پژوهش‌های فراوانی در سال‌های اخیر بوده‌اند. کادمیم اکسید یکی از نیم‌رساناهای نوع n گروه II-VI با ساختار مکعبی است که شکاف انرژی مستقیم در حدود ۲/۵ الکترون ولت دارد [۱]. کادمیم اکسید با ترکیب

تخریب متیلن‌بلو با نانوذره تهیه‌شده کادمیم اکسید در محیط‌هایی با pH های متفاوت انجام شده است.

مواد و روش‌ها

در فرایند تهیه نانوذره‌های کادمیم اکسید و بررسی اثر فوتوکاتالیستی آن از کادمیم نیترات به‌عنوان نمک کادمیم، اتیلن گلايکول به‌عنوان حلال و سدیم هیدروکسید به‌عنوان کاهنده و از کوره لوله‌ای برای کلسینه‌کردن در مرحله تهیه نانوذره‌ها استفاده شده است. در بررسی اثر فوتوکاتالیستی، از واکنشگاه ناپیوسته متیلن‌بلو به‌عنوان رنگ، سولفوریک اسید به‌عنوان عامل اسیدی و سدیم هیدروکسید به‌عنوان عامل قلیایی استفاده شده است. در این پژوهش، برای تهیه نانوذره‌های CdO از روش تهیه شیمیایی استفاده.



شکل ۱ واکنشگاه ناپیوسته مورد استفاده برای بررسی ویژگی فوتوکاتالیستی نانوذره‌های کادمیم اکسید

در این روش، ابتدا محلول یک مولار کادمیم نیترات در اتیلن گلايکول تهیه شد سپس با همزن مغناطیسی به مدت نود دقیقه هم‌زده شد. در پایان مرحله هم‌زدن، محلول ده دقیقه تحت گاز آرگون قرار گرفت تا اکسیژن آن خارج شود.

لایه نشانی بخار شیمیایی، کاهش شیمیایی [۹] و ریزنامیزه [۱۰] تهیه شده‌اند. یکی از کاربردهای مهم نانوذره‌ها حذف آلاینده‌های رنگی است که در پساب کارخانه‌ها یافت می‌شود [۱۱ تا ۱۳]. در این فرایند مولکول‌های رنگ که ساختار آلی دارند، شکسته شده و به موادی تبدیل می‌شوند که ویژگی آلاینده‌گی ندارند [۱۴ و ۱۵]. یکی از مهم‌ترین رنگ‌های موجود در پساب کارخانه‌های صنعتی متیلن‌بلو است که در مورد حذف این آلاینده با به‌کارگیری از نانوذره‌ها در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی انجام شده است [۱۶ تا ۱۸]. در یکی از پژوهش‌ها از نانوجندساز کادمیم اکسید و گرافن اکسید در مجاور لامپ فرابنفش استفاده شده که موجب تخریب حدود هشتاد درصد از متیلن‌بلو شده است [۱۹]. پژوهشی دیگر در سال ۲۰۱۷ که با نانومیله کادمیم اکسید برای تخریب متیلن‌بلو در مجاور لامپ فرابنفش انجام شده، موید تخریب پنجاه و پنج درصدی آن است [۲۰]. یکی از محدود پژوهش‌های در مورد تخریب متیلن‌بلو با نانوذره کادمیم اکسید تنها که در محیط خنثی انجام شده، میزان تخریب را حداکثر هفتاد و یک درصد پس از پنج ساعت، اعلام شده است [۲۱].

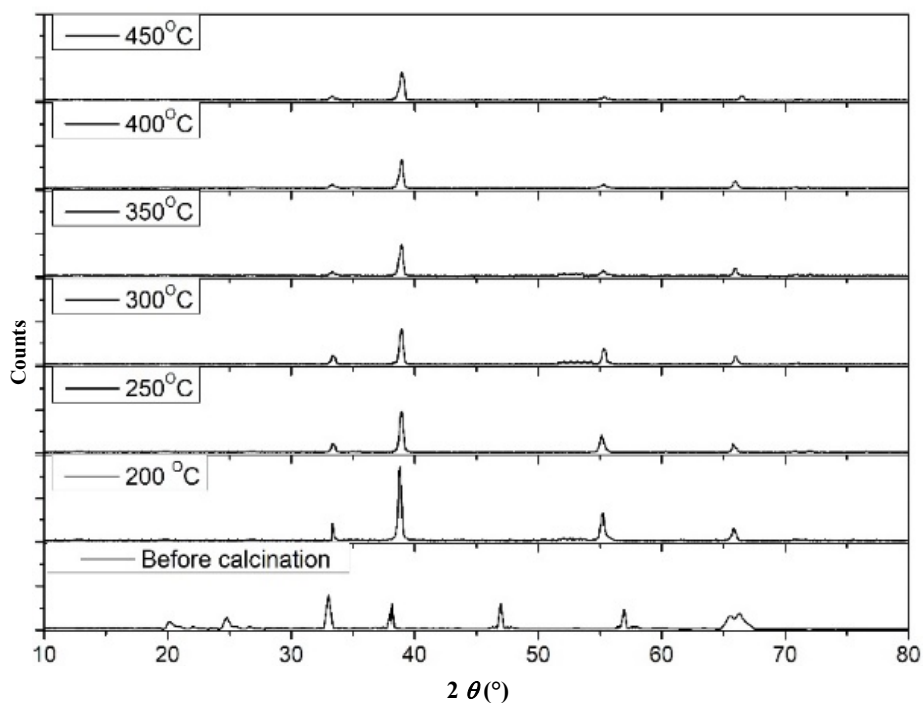
در این پژوهش نانوذره‌های کادمیم اکسید با روش شیمیایی تهیه و در دماهای متفاوت کلسینه شده، سپس اثر فوتوکاتالیستی نانوذره‌ها در حضور نور فرابنفش و متیلن‌بلو در یک واکنشگاه ناپیوسته^۲ بررسی شده است. با هدف بررسی اثر pH محیط بر فرایند فوتوکاتالیستی، این فرایند در سه محیط خنثی، اسیدی و قلیایی انجام و نتیجه‌های آن‌ها گزارش شده است. در اکثر پژوهش‌های نمایه‌شده، از نانوجندسازها و یا ترکیب‌های کادمیم اکسید برای تخریب متیلن‌بلو در محیط خنثی استفاده شده ولی در این پژوهش

متر و قطره چکان برای نمونه برداری قرارداد شده است. برای محافظت در برابر نور فرابنفش، دورتادور واکنشگاه با فویل آلومینیمی پوشانده شده و مجموعه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. ترکیب نانوذره کادمیم اکسید، متیلن بلو و آب مقطر در واکنشگاه ناپیوسته قرار گرفت و پس از روشن شدن لامپ فرابنفش و آغاز فرایند تخریب رنگ، هر پانزده دقیقه یک بار نمونه‌ای از داخل واکنشگاه، با طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش بررسی و نمودار جذب ثبت شد. این فرایند در pH های خنثی، اسیدی و بازی تکرار شد.

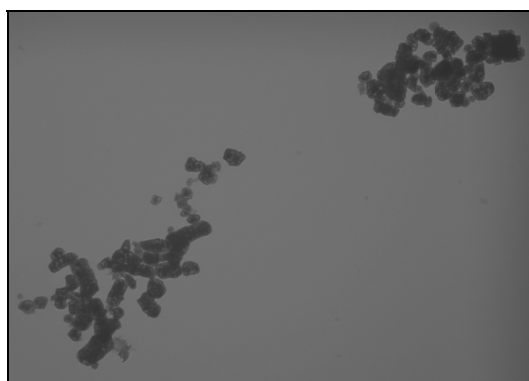
نتیجه‌ها و بحث

با هدف مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها در فرایند تهیه و کلسینه‌شدن نانوذره‌ها، نمونه‌ها با دستگاه پراش پرتو ایکس بررسی شدند. همچنین، اندازه ذره‌ها با رابطه دبی شر تعیین شدند [۲۲]. شکل الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها پیش و پس از کلسینه‌شدن در شش دمای متفاوت را نشان می‌دهد. این شکل نشانگر تغییر واضح ساختار نمونه‌ها پس از کلسینه‌شدن در دماهای متفاوت و ایجاد نانوذره کادمیم اکسید است. پیک اصلی CdO در تمام الگوها پس از کلسینه‌شدن آشکار شده است. عرض میانه پیک‌های شاخص در الگوی XRD نمونه کلسینه‌شده در دمای ۲۰۰°C نسبت به نمونه‌های کلسینه‌شده در دماهای بالاتر کمتر است که نشانگر دستیابی به بلورینگی بهتر در دمای پایین‌تر است.

در مرحله بعد محلول ساخته‌شده با محلول دو نرمال سدیم هیدروکسید کاهش یافت. در این مرحله محلول سدیم هیدروکسید قطره‌قطره به محلول نمک کادمیم در حال هم‌زدن، افزوده شد. پس از این مرحله، محلول به مدت یک ساعت هم‌زده شد تا به‌طور کامل یکنواخت شود. در مرحله بعد، رسوب محلول با قیف بوختر جدا و با آب مقطر در چند مرحله شسته شد. ماده باقی‌مانده بر کاغذ صافی در آون با دمای ۸۰°C به مدت پنج ساعت قرار گرفت، تا به‌طور کامل خشک شود. پس از این مرحله، پودر به‌دست آمده به هفت قسمت مساوی تقسیم شد. بوته‌های چینی پس از تمیزشدن با الکل و استون و شستشو با آب مقطر با پودر خشک‌شده پر شدند و شش بوته حاوی پودر به صورت مجزا درون کوره لوله‌ای به مدت پنج ساعت در شش دمای متفاوت ۲۰۰°C، ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ قرار گرفتند تا مرحله کلسینه‌کردن مواد انجام پذیرد. یک قسمت از پودر نیز برای انجام تجزیه‌های مقایسه‌ای استفاده شد. ویژگی فوتوکاتالیستی نانوذره‌ها در واکنشگاهی ناپیوسته که در نمایش داده‌شده، بررسی شد. این واکنشگاه شامل یک بشر ۱۰۰۰ میلی‌لیتر است که درپوشی از اسفنج فشرده دارد. لامپ فرابنفش میله‌ای درون یک استوانه مدرج قرار گرفته و در وسط با فاصله اندکی از کف بشر معلق می‌شود تا امکان چرخش مگنت همزن در زیر استوانه مدرج میسر شود. بر روی درپوش بشر سوراخ‌هایی برای قرارگیری الکتروود pH



شکل ۲ الگوی XRD نمونه‌ها پیش و بعد از کلسینه‌شدن در دماهای متفاوت



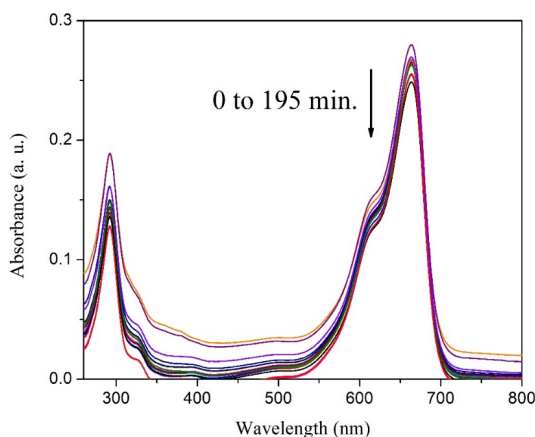
100 nm

Mag: 30000 X

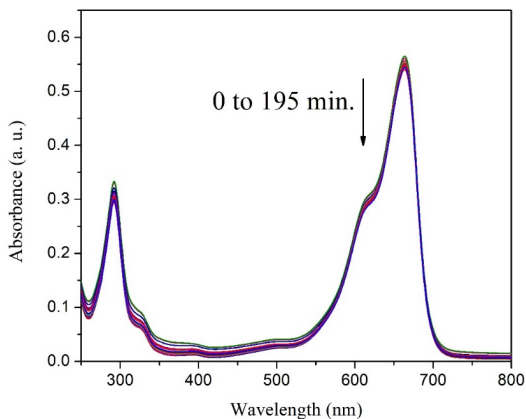
شکل ۱ تصویر TEM از نانوذره‌های CdO کلسینه‌شده در دمای

۲۵۰°C

برای مشاهده نانوذره‌ها و همچنین، مقایسه اندازه ذره‌ها، نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شدند. یکی از تصاویر گرفته شده از نانوذره کلسینه‌شده در دمای ۲۵۰ °C در نمایش داده شده است. این تصویر نشانگر توزیع ذره‌ها با اندازه‌های به تقریب یکسان در بزرگمایی ۳۰ هزار برابر است. بررسی اندازه ذره‌ها نشانگر این است که اندازه ذره‌های کلسینه‌شده در ۲۰۰ °C حدود ۴۰ نانومتر است. مقایسه اندازه ذرات محاسبه‌شده با روش دبی شرر و میکروسکوپ الکترونی عبوری نشانگر تغییر اندازه ذره‌ها بین ۲۷ الی ۶۰ نانومتر است که با افزایش دما اندازه ذره‌ها نیز افزایش یافته است.

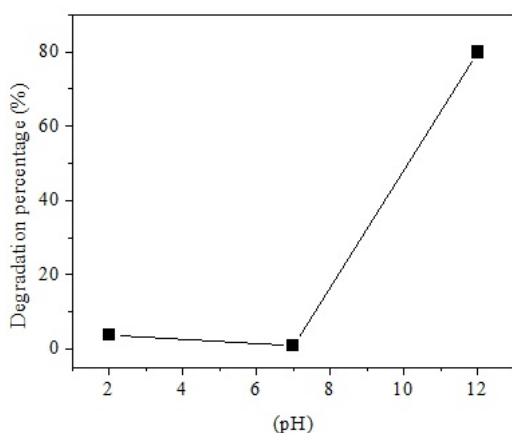


شکل ۴ طیف جذبی برای محلول اسیدی در فرایند تخریب با نانوذره های CdO کلسینه شده در دمای ۲۰۰ °C

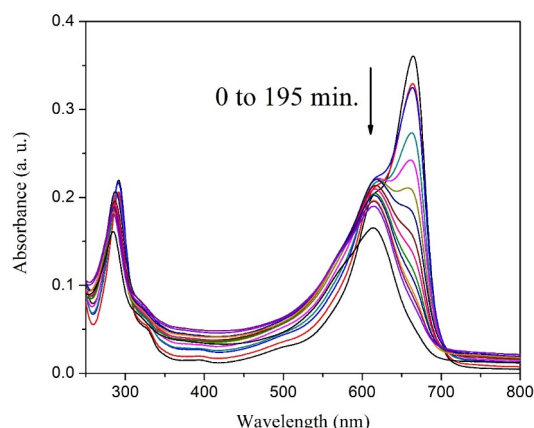


شکل ۲ طیف جذبی برای محلول خنثی در فرایند تخریب با نانوذره های CdO کلسینه شده در دمای ۲۰۰ °C

پس از تایید ویژگی ساختاری نانوذره های CdO با پراش پرتو ایکس و تصاویر TEM و اطمینان از تشکیل نانوذرات ذره های کادمیم اکسید، ویژگی های فوتوکاتالیستی نانوذرات تهیه شده در دمای ۲۰۰ °C که برپایه نتایج XRD بلورینگی بهتری داشت، مورد بررسی قرار گرفت. نانوذره مورد نظر با متیلن بلو و آب در واکنشگاه ناپیوسته مخلوط شد و تحت تاثیر نور فرابنفش قرار گرفت. این آزمایش سه بار در pH های متفاوت تکرار شد. pH محلول با افزودن عوامل مناسب در مقادیر ۲، ۷ و ۱۲ ثابت شدند. در هر آزمایش، طیف جذبی هر ۱۵ دقیقه یک بار اندازه گیری شد. شکل ۳ تاشکل ۳ تغییرات جذبی طیف UV-Vis محلول های شامل نانوذره های CdO در محیط های اسیدی (pH=۲)، خنثی (pH=۷) و قلیایی (pH=۱۲) را در مدت ۱۹۵ دقیقه نشان می دهد. در هر سه حالت مقدار جذب نوری محلول ها به صورت تابعی از زمان کاهش می یابد. تخریب رنگ محلول پس از ۱۹۵ دقیقه تابش نور فرابنفش انجام شده است. مقایسه تخریب رنگ در pH های متفاوت حاکی از آن است که تغییر مقدار pH از حالت خنثی موجب افزایش سرعت واکنش تخریب رنگ شده است. در مقایسه بین محلول اسیدی و قلیایی، بازده رنگبری و تخریب رنگ با افزایش pH و قرارگیری در حالت قلیایی به شدت افزایش یافته، که تاییدکننده نتایج ارایه شده در دیگر گزارش ها است [۲۳]. مقادیر بالاتر pH تراکم یون های هیدروکسیل بیشتری را برای واکنش با حفره ها و تشکیل رادیکال های هیدروکسیل فراهم می کند. بنابراین، این رادیکال ها موجب افزایش نرخ رنگبری و تخریب رنگ می شوند [۲۴].



شکل ۴ درصد حذف متیلن بلو در مجاور آب، نانوذره‌های کادمیم اکسید و تابش پرتو فرابنفش در واکنشگاه ناپیوسته برای محیط‌های با pH متفاوت



شکل ۳ طیف جذبی برای محلول قلیایی در فرایند تخریب با نانوذره‌های CdO کلسینه‌شده در دمای ۲۰۰ °C

نتیجه‌گیری

در این پژوهش روش کاهش شیمیایی برای تهیه نانوذره‌های کادمیم اکسید با موفقیت انجام شده است. آنالیزهای ساختاری نشانگر تشکیل نانوذره‌های CdO در اندازه ۲۷ الی ۶۰ نانومتر هستند. واکنش تخریب رنگ با استفاده از نانوذره‌های CdO، متیلن بلو و آب حین تابش پرتو فرابنفش در یک واکنشگاه ناپیوسته و در سه pH متفاوت انجام شده است. جذب نوری محلول هر ۱۵ دقیقه یک بار و تا ۱۹۵ دقیقه با طیف‌سنجی مرئی فرابنفش اندازه‌گیری شده است. طیف‌سنجی نشان می‌دهد که جذب نوری به صورت تابعی از زمان کاهش می‌یابد که نشانگر تخریب ساختار متیلن بلو است. این نتایج نشان می‌دهند که آهنگ تخریب رنگ و رنگبری با افزایش مقدار pH افزایش قابل توجهی از خود نشان می‌دهد و تا رقم هشتاد درصد می‌رسد.

نتیجه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش برای ترکیب نانوذره‌های کادمیم اکسید، متیلن بلو و آب در مجاور پرتو فرابنفش، نشانگر تخریب رنگ و رنگ‌زدایی است که آهنگ این فرایند در محلول قلیایی افزایش قابل توجهی از خود نشان می‌دهد. درصد حذف متیلن بلو در پایان زمان ۱۹۵ دقیقه برای محیط‌های متفاوت با pH اسیدی، خنثی و قلیایی در شکل ۴ نشان داده شده است. این نتیجه تایید می‌کند که نرخ رنگ‌زدایی با تغییر مقدار pH قابل تغییر یا تنظیم است. همچنین، مقدار تخریب متیلن بلو در محیط قلیایی تا حدود هشتاد درصد افزایش می‌یابد که در مقایسه با مقادیر اعلامی در مقالات، درصد قابل توجهی است.

مراجع

- [1] Permana, Y.; Yulizar, Y.; IOP conference series: Materials science and engineering, IOP Publishing, Bali - Indonesia, 2017.
 [2] Pahlavan, A.; Karimi-Maleh, H.; Karimi, F.; Amiri, M.A.; Khoshnama, Z.; Shahmiri,

- M.R.; Keyvanfard, M.; Materials Science and Engineering: C, 45, 210-215, 2014.
 [3] Ravikumar, M.; Ganesh, V.; Shkir M.; Chandramohan, R.; Kumar K.D.A.;

- Valanarasu, S.; Kathalingam, A.; Alfaify, S.; J. Mol. Struct. 1160, 311-318, 2018.
- [4] Moreira, T.; Santana, I.; Moura, M.; Ferreira, S.; Lelis, M.; Freitas, M.; Materials Chemistry and Physics 195, 19-27, 2017.
- [5] Mohanraj, K.; Balasubramanian D.; Chandrasekaran J.; J. Alloy Compd. 779, 775-762, 2019.
- [6] Vidyasagar, C.; Flores, B.M.; Jiménez-Pérez, V.; Gurubasavaraj, P.; Materials Today Chemistry 11, 133-155, 2019.
- [7] Rajput, J.K.; Pathak, T.K.; Kumar, V.; Kumar, M.; Purohit, L.P.; Surfaces and Interfaces 6, 11-17, 2017.
- [8] Mwafy, E.A.; Mostafa, A.M.; Optics & Laser Technology 111, 249-254, 2019.
- [9] Shit, S.; Layek, A.; J Mater Sci-Mater El, 27, 3435-3442, 2016.
- [10] Khalili, E.; Hassanzadeh-Tabrizi, S.A.; Journal of Sol-Gel Science and Technology, 81, 475-482, 2017.
- [11] Maiti, M.; Sarkar, M.; Xu, S.; Das, S.; Adak, D.; Maiti, S.; Environmental Progress & Sustainable Energy, 38, S15-S23, 2019.
- [12] Vasantharaj, S.; Sathiyavimal, S.; Saravanan, M.; Senthilkumar, P.; Gnanasekaran, K.; Shanmugavel, M.; Manikandan, E.; Pugazhendhi, A.; Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 191, 143-149, 2019.
- [13] Li, Q.; Zhao, T.; Li, M.; Li, W.; Yang, B.; Qin, D.; Lv, K.; Wang, X.; Wu, L.; Wu, X.; Applied Catalysis B: Environmental; 249, 1-8, 2019.
- [14] Kush, P.; Deori, K.; Kumar, A.; Deka, S.; Journal of Materials Chemistry A, 3, 8098-8106, 2015.
- [15] da Silva, G.T.; Carvalho, K.T.; Lopes, O.F.; Gomes, E.S.; Malagutti, A.R.; Mastelaro, V.R.; Ribeiro, C.; Mourão, H.A.; ChemCatChem 9, 3795-3804, 2017.
- [16] Varmazyar, A.; Sedaghat, S.; Khalaj, M.; RSC Advances, 7, 37214-37219, 2017.
- [17] Satdeve, N.; Ugwekar, R.; Bhanvase, B.; Journal of Molecular Liquids 291, 111313, 2019.
- [18] Bishnoi, S.; Kumar, A.; Selvaraj, R.; Mater. Res. Bull. 97, 121-127, 2018.
- [19] Kumar, S.; Ojha, A.K.; Walkenfort, B.; Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 159, 111-119, 2016.
- [20] Kumar, S.; Ahmed, B.; Ojha, A.K.; Das, J.; Kumar, A.; Mater. Res. Bull. 90, 224-231, 2017.
- [21] Jeejamol, D.; Raj, A.M.E.; Jayakumari, K.; Ravidhas, C.; Asian J. Chem. 9, 66-73, 2017.
- [22] Bhargava, R.; Khan, S.; Ansari, M.M.N.; Ahmad, N.; Materials Today: Proceedings, 5, 17636-17640, 2018.
- [23] Sushma, C.; Kumar, S.G.; Chemical Papers 71, 2023-2042, 2017.
- [24] Anwar, H.; Rana, B.; Javed, Y.; Mustafa, G.; Ahmad, M.R.; Jamil, Y.; Akhtar, H.; Russian Journal of Applied Chemistry 91, 143-149, 2018.

Methylene blue removal in a batch reactor using synthesized CdO nanoparticles

Kasra Behzad^{1,*}, Parisa Attarzade², Afarin Bahrami³

1. Assistant Prof. in Department of Physics, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. M.Sc. student in Department of Chemical Engineering, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. in Department of Physics, Islamshahr Branch, Islamic Azad University, Islamshahr, Iran.

Abstract: In the present research, CdO nanoparticles were synthesized using the chemical reduction method at six different temperatures. Due to have different calcination temperature, the nanoparticles were synthesized in different sizes. Structural and optical properties of nanoparticles were characterized using XRD and UV-Vis spectroscopy. Based on the results, the CdO nanoparticles have cubic structure with the particles size of 27 – 60 nanometer. To investigate the photocatalytic properties of CdO nanoparticles, dye degradation effect in the presence of CdO nanoparticles and UV beam was studied in a batch reactor as a function of time at three different pH values. Studies showed that the optical absorption was decreased as a function of time. The photocatalytic reaction revealed that the dye degradation in methylene blue was speeded up with increasing the pH value.

Keywords: CdO nanoparticles, Methylene blue, Batch reactor, Dye degradation, UV beam.