



دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز
فصلنامه آلودگی‌های محیطی و توسعه پایدار شهری

دوره ۱، شماره ۱، پیاپی ۱
بهار ۱۴۰۳، صفحات ۵۱-۴۳

"مقاله پژوهشی"

حذف فوتوکاتالیزوری رنگزای رودامین ب توسط SnIn_4S_8 : بهینه‌سازی فرآیند به روش سطح پاسخ

علی مهری‌زاد^{۱*}

^۱دانشیار گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

^۲مرکز تحقیقات نانو فناوری صنعتی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

*نویسنده مسئول مکاتبات: mehrizad@iaut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۳/۰۴، پذیرش نهایی: ۱۴۰۳/۰۳/۱۹)

چکیده

در این مطالعه، عملکرد قلع ایندیوم سولفید (SnIn_4S_8) در حذف فوتوکاتالیزوری رنگزای رودامین ب (RhB) به عنوان یک نمونه از آلاینده‌های محیط زیست، مورد بررسی قرار گرفت. از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM) جهت بهینه‌سازی متغیرهای عملیاتی (غلظت اولیه RhB، مقدار SnIn_4S_8 ، pH محلول و زمان تابش نور) استفاده شد. بر اساس نتایج، حداکثر راندمان حذف RhB به مقدار ۸۱/۱۵٪ در شرایط بهینه حاصل شد. راندمان تئوری حاصل از طراحی آزمایش به روش تجربی نیز تأیید شد (۷۸/۹۶٪) و از این طریق، دقت و صحت مدل پیشنهادی مورد تأیید واقع شد. مطالعه سینتیک حذف فوتوکاتالیزوری رنگزای RhB توسط SnIn_4S_8 نشان داد که فرآیند مذکور از مدل سینتیکی شبه درجه اول با ثابت سرعت 0.047 min^{-1} تبعیت می‌کند. در واقع، فعالیت فوتوکاتالیزوری چشمگیر SnIn_4S_8 ناشی از ساختار گل مانند آن است که باعث افزایش جذب فوتون‌های نور و جذب سطحی بیشتری از گونه آلاینده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: قلع ایندیوم سولفید، رودامین ب، فرآیند فوتوکاتالیزوری، روش سطح پاسخ، سینتیک

مقدمه

افزایش جمعیت جهانی و گسترش روزافزون صنعت، سبب ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی شده است که به عنوان یکی از چالش‌های مهم دنیای امروزی است. آلودگی‌های محیط زیست می‌تواند اثرات مخربی بر جوامع انسانی و اکوسیستم داشته باشد. در سال‌های اخیر مسائل مربوط به آب در کانون توجه همگان قرار گرفته است. تشدید فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی و دفع مواد شیمیایی به پهنه‌های آبی منجر به آلودگی سفره‌های آب‌های زیرزمینی، رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و اقیانوس‌ها شده است (۱). آلاینده‌های رنگی به عنوان اولین آلاینده قابل تشخیص توسط چشم انسان، یکی از چالش‌برانگیزترین مسائل زیست محیطی هستند. آلودگی محیط‌های آبی توسط مواد رنگزانه تنها منجر به چهره نازیبای محیط‌های آبی می‌شود، بلکه صدمات جبران‌ناپذیری بر اکوسیستم‌های آبی وارد می‌کند. کدورت ایجاد شده در اثر ترکیبات رنگی، مانع از نفوذ نور خورشید به درون آب شده و از این طریق منجر به ایجاد اختلال در عملکرد و فوتوسنتز گیاهان آبی می‌شود (۲). صنایع نساجی از عمده‌ترین مصرف‌کنندگان آب هستند که روزانه مقدار قابل توجهی پساب حاوی ترکیبات رنگی وارد محیط زیست می‌کنند. میزان مصرف مواد رنگزا در چنین صنایعی بیش از ۱۰۰۰۰ تن در سال تخمین زده می‌شود که با این میزان مصرف، سالانه ۱۰۰۰ تن از رنگزاهای مصرفی وارد پساب چنین صنایعی می‌شود (۳). رودامین ب^۱ (RhB) از جمله مواد رنگزای مورد استفاده در صنایع نساجی است. همچنین به دلیل خاصیت فلئورسانسی، به طور گسترده‌ای در

برنامه‌های زیست‌فناوری مانند میکروسکوپ فلئورسانسی از آن استفاده می‌گردد. از این ماده رنگزا غالباً به عنوان ردیاب برای تعیین جهت و مقدار جریان آب استفاده شده است و به عنوان ردیاب آب در صنایع سدسازی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. رودامین ب بسیار محلول در آب است و در گروه رنگ‌های بازی از نوع زانتان قرار می‌گیرد. سمیت این رنگزا برای انسان و حیوانات به اثبات رسیده است و اگر بلعیده شود باعث تحریک پوست، چشم و دستگاه تنفسی می‌شود و به عنوان ماده سرطان‌زا برای جانداران به ویژه انسان محسوب می‌شود (۴-۵). با توجه به چنین آسیب‌های جدی، لزوم حذف ترکیبات رنگزا قبل از ورود به محیط زیست، امری اجتناب‌ناپذیر است. تاکنون روش‌های سنتی و تکنیک‌های مدرن مختلفی برای از بین بردن چنین آلاینده‌هایی پیشنهاد و اجرا شده است. فرآیندهای انعقاد، فیلتراسیون و روش‌های بیولوژیکی از جمله روش‌های مورد استفاده در حذف مواد رنگزا هستند، ولی به دلیل برخی معایب از جمله سرعت حذف ناقص، آلودگی ثانویه یا تولید لجن سمی رضایت بخش نیستند (۶-۹). در سال‌های اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، به ویژه فرآیند فوتوکاتالیزوری به دلیل توانایی تبدیل آلاینده‌های آلی و معدنی به محصولات بی‌ضرر، به عنوان فناوری‌های جایگزین امیدوارکننده در نظر گرفته شده‌اند. اساس کار فرآیندهای فوتوکاتالیزوری بر تابش فوتون‌های نور با انرژی مناسب بر سطح نیم‌رسانا و متعاقب آن، برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی و تولید جفت‌های الکترون - حفره و گونه‌های فعال

¹ Rhodamine B

محلول‌های آبی تحت تابش نور مرئی است. برای ارزیابی نقش متغیرهای عملیاتی و بهینه‌سازی فرآیند از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ^۳ (RSM) استفاده شد. همچنین، سینتیک فرآیند فوتوکاتالیزوری نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

روش تحقیق

مواد

رنگزای رودامین ب ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) از شرکت مرک آلمان خریداری شد. پودر قلع ایندیوم سولفید ($SnIn_4S_8$) با ساختار گل مانند طی تحقیق جداگانه‌ای سنتز شد (۱۴).

روش‌ها

آزمایش‌های فوتوکاتالیزوری در درون یک کریستالیزور بر روی همزن مغناطیسی با همزدن mL ۱۰۰ از محلول RhB با غلظت و pH مناسب به همراه مقدار معینی از کاتالیزور ($SnIn_4S_8$) انجام شد. ابتدا سوسپانسیون حاصل در تاریکی به مدت یک ساعت همزده شد تا تعادل جذب-واجذب بررسی شود. سپس، تابش‌دهی با استفاده از لامپ مرئی اوسرام (W ۳۰۰) مجهز به فیلتر حذف کننده نور UV که در قسمت بالای یک محفظه چوبی نصب شده بود انجام شد. پس از مدت زمان‌های معین، مقدار مناسبی از محلول، نمونه‌برداری شد و پس از عمل سانتیفریوژ، مقدار جذب محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر تک شعاعی در طول موج جذب ماکزیمم رنگزای RhB (۵۵۳ nm) تعیین شد. جهت بدست آوردن آثار اصلی و متقابل متغیرهای

استوار است. در این چشم انداز، انتخاب یک نیم-رسانای مناسب و کم هزینه و فعال تحت نور مرئی بسیار حائز اهمیت است. با توجه به خواص ویژه مواد سولفیدی سه‌تایی، تحقیقات زیادی در زمینه استفاده از این ترکیبات به عنوان فوتوکاتالیزورهای نور مرئی گزارش شده است (۱۱-۱۰). قلع ایندیوم سولفید ($SnIn_4S_8$) یک کالکوژنید سه‌تایی با دو ساختار بلوری مکعبی و شش ضلعی است که با توجه به شکاف نواری نسبتاً باریک، پایداری بالا و ظرفیت جذب قوی نور مرئی، کاربردهای بالقوه‌ای در فوتوکاتالیز دارد. پینگفان^۱ و همکارانش (۲۰۱۸) کامپوزیت دوتایی قلع ایندیوم سولفید و گرافن اکسید کاهش یافته ($rGO/SnIn_4S_8$) را به روش هیدروترمال سنتز کردند و کاربرد آن در حذف یون Cr(VI) از محلول‌های آبی را بررسی کردند. مشخصه‌یابی کامپوزیت سنتز شده نشان داد که نانوصفحات $SnIn_4S_8$ به طور یکنواخت بر روی سطح rGO توزیع شده‌اند و کامپوزیت سنتز شده فعالیت فوتوکاتالیزوری بسیار خوبی را تحت نور مرئی از خود نشان داد (۱۲). در سال ۲۰۲۱ زانگ^۲ و همکارانش تخریب فوتوکاتالیزوری رنگزای متیل اورانژ و فلز سنگین Cr(VI) را در حضور کاتالیزور $CdS/SnIn_4S_8$ و تحت نور مرئی مورد بررسی قرار دادند. نتایج داد که بیش از ۹۸/۸٪ از فلز سنگین (۲۰ میلی گرم بر لیتر) و تقریباً تمام ماده رنگزا (۱۵ میلی گرم بر لیتر) در مدت زمان کمتر از ۲۴ دقیقه تخریب شدند (۱۳). هدف از تحقیق حاضر، ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیزوری قلع ایندیوم سولفید ($SnIn_4S_8$) با ساختار ویژه گل مانند در حذف رنگزای RhB از

¹ Pingfan

² Zhang

³ Response surface methodology

در این رابطه y پاسخ، β_0 ضریب ثابت، β_i ضریب اثرات خطی، β_{ii} ضریب اثرات مربعی، β_{ij} ضریب اثرات متقابل، x_i و x_j متغیرها و ε مقدار باقی مانده است. مطالعه از نوع طراحی ترکیب مرکزی¹ (CCD) و مدل مرتبه دوم بود. در این روش تأثیر چهار متغیر مستقل، شامل غلظت اولیه RhB، مقدار کاتالیزور، pH و مدت زمان تابش دهی بر میزان پاسخ (راندمان حذف RhB) بررسی شد که حدود و سطوح این متغیرها در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱): متغیرها و سطوح آن‌ها در طراحی آزمایش به روش RSM

متغیر	محدوده و سطوح متغیرها				
	$+\alpha$ (+۲)	+۱	۰	-۱	$-\alpha$ (-۲)
[RhB] ₀ (mg L ⁻¹)	۱۰	۸	۶	۴	۲
[Catalyst] ₀ (g L ⁻¹)	۱/۵	۱/۲۵	۱	۰/۷۵	۰/۵
pH	۱۱	۹	۷	۵	۳
Time (min)	۱۵۰	۱۲۰	۹۰	۶۰	۳۰

نتایج و بحث

طراحی آزمایش و بهینه‌سازی فرآیند حذف فوتوکاتالیزوری رنگزای RhB توسط SnIn₄S₈ تحت تابش نور مرئی با استفاده از طراحی ترکیب مرکزی (CCD) بر پایه RSM انجام شد. با توجه به حدود و سطوح متغیرهای عملیاتی مندرج در جدول (۱)، آزمایش‌های فوتوکاتالیزوری با نرم‌افزار DX-7 مطابق جدول (۲) طراحی شد.

مستقل تأثیرگذار بر میزان پاسخ در بررسی حذف RhB توسط فرآیند فوتوکاتالیزوری از طراحی آزمایش استفاده شد.

طراحی آزمایش دانشی است که به کمک آن می‌توان اثرپذیری هر یک از عوامل موثر بر فرآیند را بر مشخصه‌های خروجی به شکل یک معادله بیان نمود. از اهداف طراحی آزمایش می‌توان به کاهش تعداد آزمایش‌ها، کاهش هزینه‌ها و ارزیابی برهکمنش متقابل بین متغیرها اشاره کرد. حذف فاکتورهای غیرضروری، تعیین میزان خطا و تعیین شرایط بهینه از دیگر اهداف طراحی آزمایش می‌باشد. از جمله روش‌های پرکاربرد طراحی آزمایش می‌توان به روش سطح پاسخ اشاره کرد. روش سطح پاسخ یا روش رویه پاسخ که به اختصار RSM نامیده می‌شود، مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری است که در بهینه‌سازی فرآیندهایی بکار می‌رود که پاسخ مورد نظر تحت تأثیر تعدادی از متغیرهاست. شمای گرافیکی مدل ریاضی سبب تعریف واژه سطح یا رویه پاسخ شده است. با کمک این طرح آماری، تعداد آزمایش‌ها کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها قابل برآورد هستند. روش سطح پاسخ کمکی مضاعف برای یافتن حالت بهینه فاکتورها می‌کند و نشان‌دهنده چگونگی تأثیر فاکتورها بر نتایج آزمایش است. در این روش، پاسخ به صورت یک سطح یا رویه ارائه می‌شود و از یک چند جمله‌ای برای مدل‌سازی پاسخ استفاده می‌گردد. مدل مرتبه دوم به صورت رابطه (۱) است:

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

¹ Central composite design

جدول (۲): آزمایشات طراحی شده به همراه نتایج تجربی و

تئوری

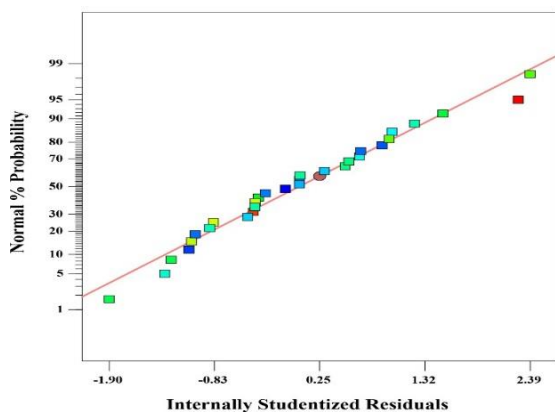
شماره آزمایش	پارامترهای عملیاتی		راندمان حذف (%)	
	[RhB] ₀ (mg L ⁻¹)	[Catalyst] ₀ (g L ⁻¹)	pH	Time (min)
۱	۴	۰/۷۵	۵	۶۰
۲	۸	۰/۷۵	۵	۶۰
۳	۴	۱/۲۵	۵	۶۰
۴	۸	۱/۲۵	۵	۶۰
۵	۴	۰/۷۵	۹	۶۰
۶	۸	۰/۷۵	۹	۶۰
۷	۴	۱/۲۵	۹	۶۰
۸	۸	۱/۲۵	۹	۶۰
۹	۴	۰/۷۵	۵	۱۲۰
۱۰	۸	۰/۷۵	۵	۱۲۰
۱۱	۴	۱/۲۵	۵	۱۲۰
۱۲	۸	۱/۲۵	۵	۱۲۰
۱۳	۴	۰/۷۵	۹	۱۲۰
۱۴	۸	۰/۷۵	۹	۱۲۰
۱۵	۴	۱/۲۵	۹	۱۲۰
۱۶	۸	۱/۲۵	۹	۱۲۰
۱۷	۲	۱/۰۰	۷	۹۰
۱۸	۱۰	۱/۰۰	۷	۹۰
۱۹	۶	۰/۵۰	۷	۹۰
۲۰	۶	۱/۵۰	۷	۹۰
۲۱	۶	۱/۰۰	۳	۹۰
۲۲	۶	۱/۰۰	۱۱	۹۰
۲۳	۶	۱/۰۰	۷	۳۰
۲۴	۶	۱/۰۰	۷	۱۵۰
۲۵	۶	۱/۰۰	۷	۹۰
۲۶	۶	۱/۰۰	۷	۹۰
۲۷	۶	۱/۰۰	۷	۹۰
۲۸	۶	۱/۰۰	۷	۹۰
۲۹	۶	۱/۰۰	۷	۹۰
۳۰	۶	۱/۰۰	۷	۹۰

تعداد ۳۰ آزمایش بر اساس پیشنهاد نرم افزار انجام شد که پس از وارد کردن نتایج تجربی در نرم افزار، معادله چند جمله‌ای برای پیش‌بینی مقادیر راندمان حذف RhB پیشنهاد شد:

$$R(\%) = 70.47 - 5.73 [RhB]_0 + 3.74 [Catalyst]_0 + 5.55 pH + 4.88 Time + 2.02 Time^2 \quad (2)$$

برای تجزیه و تحلیل مدل از روش تحلیل واریانس استفاده شد که بر اساس این تحلیل مشخص شد که معادله پیشنهاد شده از صحت و دقت مناسبی برخوردار است (مقدار F: ۵۶/۲۹؛ مقدار p: کمتر از ۰/۰۰۰۱).

همچنین به منظور ارزیابی اعتبار مدل، مقادیر باقیمانده (اختلاف بین پاسخ‌های تجربی و تئوری) محاسبه شد. در شکل (۱) توزیع مقادیر باقیمانده بر حسب درصد فراوانی حاصل (توزیع نرمال) رسم شده است. خطی بودن منحنی توزیع نرمال برای باقیمانده‌ها بیانگر صحیح بودن مدل ارائه شده است.



شکل (۱): منحنی فراوانی توزیع نرمال بدست آمده از روش RSM

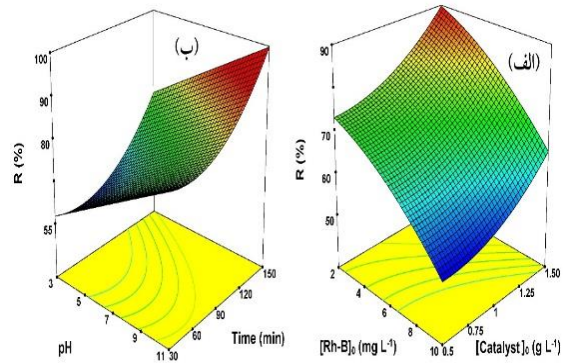
پس از مطالعات آماری مبنی بر بررسی دقت و صحت مدل ارائه شده توسط RSM، نمودارهای سه

تعداد فوتون‌های نور مرئی جذب شده و در نتیجه تعداد الکترون-حفره‌های تولید شده افزایش می‌یابد (۱۷).

با توجه به شکل (۲-ب) راندمان حذف RhB با افزایش pH محلول و مدت زمان تابش‌دهی افزایش می‌یابد. دلیل اصلی افزایش راندمان حذف رنگزا با افزایش مقدار pH محلول را می‌توان به برهمکنش‌های الکترواستاتیکی میان مولکول‌های رنگزا و سطح کاتالیزور نسبت داد. در حالی که رنگزای RhB یک ترکیب کاتیونی است؛ برهمکنش‌های جاذبه الکترواستاتیکی میان مولکول‌های رنگزا و سطح پوشیده شده کاتالیزور با یون‌های هیدروکسید در محیط‌های قلیایی منجر به افزایش جذب سطحی مولکول‌های رنگزا بر روی سطح SnIn_4S_8 می‌شود و بدین ترتیب با افزایش فرصت حمله گونه‌های فعال به مولکول‌های رنگزا راندمان حذف افزایش می‌یابد. این نتایج در توافق خوبی با یافته‌های تحقیقات دیگر است (۱۸-۱۹). همچنین از شکل (۲-ب) ملاحظه می‌شود هنگامی که محلول سوسپانسیون رنگزا و پودر SnIn_4S_8 در مدت زمان‌های طولانی‌تر در معرض تابش مرئی قرار می‌گیرند، راندمان حذف افزایش می‌یابد. در حقیقت با افزایش مدت زمان تابش‌دهی، قدرت نفوذ فوتون‌های نور مرئی افزایش یافته در نتیجه تولید گونه‌های فعال افزایش می‌یابد (۲۰).

بهینه‌سازی فرآیند حذف فوتوکاتالیزوری RhB با SnIn_4S_8 تحت تابش نور مرئی نشان داد که حدود ۸۱/۱۵٪ از رنگزا تحت شرایط بهینه (4 mg L^{-1} غلظت اولیه RhB، $1/25 \text{ g L}^{-1}$ کاتالیزور، $\text{pH}=9$ و مدت زمان تابش‌دهی ۱۱۵ دقیقه) حذف می‌شود. انجام آزمایش‌های تجربی تحت شرایط بهینه نیز نشان داد که

بعدی (سطح پاسخ) ناشی از اثرات متقابل متغیرهای عملیاتی بررسی شد.



شکل (۲): سطوح پاسخ تأثیر متغیرهای عملیاتی مؤثر بر حذف فوتوکاتالیزوری RhB

مطابق شکل (۲-الف) راندمان حذف رنگزا با افزایش غلظت اولیه رنگزا کاهش یافته است. چندین دلیل قانع‌کننده برای این پدیده می‌توان بیان کرد. اولاً افزایش غلظت اولیه رنگزا منجر به تشدید پراکندگی نور و کدورت محلول می‌شود و بنابراین نفوذ نور مرئی به درون محلول و به تبع آن جذب فوتون‌ها به وسیله سطح کاتالیزور کاهش می‌یابد. ثانیاً در غلظت بالای رنگزا تشکیل گونه‌های اکسیدکننده به دلیل پوشیده شدن سطح فعال کاتالیزور با مولکول‌های رنگزا کاهش می‌یابد. ثالثاً حضور تعداد محدودی از گونه‌های اکسیدکننده نظیر رادیکال‌های هیدروکسیل نمی‌تواند پاسخگوی تعداد زیادی از مولکول‌های رنگزا باشد (۱۶-۱۵). همچنین مطابق شکل (۲-ب) راندمان حذف رنگزا با افزایش مقدار کاتالیزور افزایش یافته است. در واقع افزایش مقدار کاتالیزور موجب افزایش تعداد جایگاه‌های فعال موجود و به تبع آن افزایش تعداد مولکول‌های رنگزای جذب سطحی شده می‌شود. به همین ترتیب با افزایش مقدار کاتالیزور،

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، فعالیت فوتوکاتالیزوری قلع ایندیوم سولفید (SnIn_4S_8) در حذف رنگزای رودامین ب (RhB) تحت تابش نور مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای عملیاتی، نظیر غلظت اولیه RhB، مقدار کاتالیزور، pH محلول و مدت زمان تابش دهی با طراحی آزمایش به روش RSM در ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیزوری SnIn_4S_8 مورد بررسی قرار گرفت و فرآیند بهینه‌سازی توسط طراحی ترکیب مرکزی نشان داد که تحت شرایط بهینه (4 mg L^{-1} غلظت اولیه RhB، $1/25 \text{ g L}^{-1}$ از SnIn_4S_8 ، $\text{pH} = 9$ و مدت زمان تابش دهی ۱۱۵ دقیقه) بیش از ۸۱٪ از رنگزا حذف شد. این نتیجه تئوری از راه آزمایش تجربی با راندمان حذف ۷۸/۹۶٪ به اثبات رسید که تأکید بر دقت و صحت مدل ارائه شده است. مطالعات سینتیکی بر پایه رابطه لانگمویر - هینشل‌وود صورت پذیرفت و بر اساس نتایج مشخص شد که فرآیند مذکور از مدل سینتیکی شبه درجه اول با مقدار ثابت ظاهری $0/047 \text{ min}^{-1}$ پیروی می‌کند.

تعارض منافع

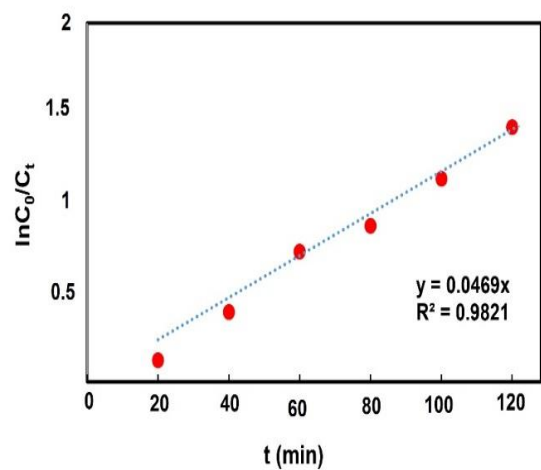
نویسنده هیچگونه تعارض منافی برای اعلام ندارد.

منابع

- [1] Sharma, V.K., Feng, M., 2019, Water depollution using metal-organic frameworks-catalyzed advanced oxidation processes: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 372, 3.
- [2] Aksu, Z., 2005, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review, *Process Biochemistry*, 40, 997.
- [3] Forgacs, E., Cserháti, T., Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review, *Environment International*, 30, 953.

راندمان حذف بیش از ۷۸٪ می‌باشد که نزدیکی مقادیر تجربی و تئوری راندمان حذف، تأکیدی دوباره بر دقت و صحت مدل ارائه شده می‌باشد.

مدل سینتیکی لانگمویر - هینشل‌وود^۱ از جمله مدل‌های سینتیکی متداول در بررسی سینتیک سیستم‌های ناهمگن نظیر فرآیندهای فوتوکاتالیزوری است. در این تحقیق نیز از این مدل برای مطالعه سینتیک حذف RhB توسط فرآیند فوتوکاتالیزوری استفاده شد. برای این منظور، آزمایش‌ها در شرایط بهینه پیشنهاد شده RSM در محدوده زمانی ۱۲۰ دقیقه انجام شد. از رسم نمودار $\ln C_0/C_t$ برحسب تغییرات زمان (شکل ۳)، ضریب همبستگی (R^2) برابر ۰/۹۸۲ حاصل شد که حاکی از پیروی فرآیند مورد مطالعه از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول لانگمویر-هینشل‌وود با ثابت سرعت $0/047 \text{ min}^{-1}$ است.



شکل (۳): نمودار سینتیک حذف فوتوکاتالیزوری RhB توسط SnIn_4S_8 تحت تابش نور مرئی

¹ Langmuir-Hinshelwood

- SnIn_4S_8 -CdS core-shell heterostructure as a direct Z-scheme photocatalyst with enhanced photocatalytic oxidation and reduction capabilities, *Applied Surface Science*, 542, 148618.
- [14] Asoubar, S., Mehrizad, A., Behnajady, M.A., Ramazani, M.E., Gharbani, P., 2023, Hexavalent chromium reduction and Rhodamine B degradation by visible-light-driven photocatalyst of stannum indium sulfide-samarium vanadate, *npj Clean Water*, 27.
- [15] Rajabi, H.R., Khani, O., Shamsipur, M., Vatanpour, V., 2013, High-performance pure and Fe^{3+} -ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 250, 370.
- [16] Rajabi, H.R., Farsi, M., 2015, Effect of transition metal ion doping on the photocatalytic activity of ZnS quantum dots: Synthesis, characterization, and application for dye decolorization, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 399, 53.
- [17] Zhao, X., Su, S., Wu, G., Li, C., Qin, Z., Lou, X., Zhou, J., 2017, Facile synthesis of the flower-like ternary heterostructure of Ag/ZnO encapsulating carbon spheres with enhanced photocatalytic performance, *Applied Surface Science*, 406, 254.
- [18] Allahveran, S., Mehrizad, A., 2017, Polyaniline/ZnS nanocomposite as a novel photocatalyst for removal of Rhodamine 6G from aqueous media: Optimization of influential parameters by response surface methodology and kinetic modeling, *Journal of Molecular Liquids*, 225, 339.
- [19] Mehrizad, A., Gharbani, P., 2017, Novel ZnS/carbon nanofiber photocatalyst for degradation of Rhodamine 6G: Kinetics tracking of operational parameters and development of a kinetics model, *Photochemistry and Photobiology*, 93, 1178.
- [20] Ran, R., Meng, X., Zhang, Z., 2016, Facile preparation of novel graphene oxide-modified $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{AgVO}_3$ composites with high photocatalytic activities under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 196, 1.
- [4] Lim, L.B.L., Priyantha, N., Fang, X.Y., Zaidi, N.M., 2017, *Artocarpus odoratissimus* peel as a potential adsorbent in environmental remediation to remove toxic Rhodamine B dye, *Journal of Materials and Environmental Science*, 8, 494.
- [5] Zheng, H., Chen, Y., Sun, X., Zheng, X., Zhang, X., Guan, X., 2024, Enhanced photocatalytic performance and mechanism of N-deficiently porous g-C₃N₄ in organic pollutant degradation, *Materials Research Bulletin*, 169, 112510.
- [6] Adeyemo, A.A., Adeoye, I.O., Bello, O.S., 2017, Adsorption of dyes using different types of clay: A review. *Applied Water Science*, 7, 543.
- [7] Kasperchik, V.P., Yaskевич, A.L., Bil'Dyukevich, A.V., 2012, Wastewater treatment for removal of dyes by coagulation and membrane processes, *Petroleum Chemistry*, 52, 545.
- [8] Kumar, A.N., Reddy, C.N., Mohan, S.V., 2015, Biomineralization of azo dye bearing wastewater in periodic discontinuous batch reactor: Effect of microaerophilic conditions on treatment efficiency, *Bioresource Technology*, 188, 56.
- [9] Khan, M.A., Ahmad, A., Umar, K., Nabi, S.A., 2015, Synthesis, characterization, and biological applications of nanocomposites for the removal of heavy metals and dyes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 76.
- [10] Zhang, G., Wu, H., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., He, J., Lu, J., 2022, A mini-review on ZnIn_2S_4 -based photocatalysts for energy and environmental application, *Green Energy & Environment*, 7, 176.
- [11] Lei, Z., You, W., Liu, M., Zhou, G., Takata, T., Hara, M., Domen, K., Li, C., 2003, Photocatalytic water reduction under visible light on a novel ZnIn_2S_4 catalyst synthesized by hydrothermal method, *Chemical Communications*, 17, 2142.
- [12] Xu, P., Huang, S., Lv, Y., Chen, Y., Liu, M., Fan, H., 2018, Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of rGO/ SnIn_4S_8 nanosheets and their application in complete removal of Cr (VI), *RSC Advances*, 8, 5749.
- [13] Zhang, S., Zhang, B., Jiang, Y., Xiao, Y., Zhang, W., Xu, H., Yang, X., Liu, Z., Zhang, J., 2021, In-situ constructing of one-dimensional

“Research article”

Photocatalytic removal of Rhodamine B dye by SnIn₄S₈: Optimization of process by response surface methodology

Ali Mehrizad^{1,2*}

¹Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

²Industrial Nanotechnology Research Center, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

*Corresponding author: mehrizad@iaut.ac.ir

(Received: 24 May 2024, Accepted: 8 June 2024)

Abstract

In this study, the performance of stannum indium sulfide (SnIn₄S₈) was evaluated for photocatalytic degradation of Rhodamine B dye (RhB) as an environmental pollutant. Response surface methodology (RSM) was utilized to optimize the effective operating variables (initial RhB concentration, SnIn₄S₈ amount, solution pH, and irradiation time). Maximum removal efficiency of 81.15% was achieved under optimum conditions. This predicted result was confirmed experimentally (78.96%). The kinetics study of photocatalytic RhB removal by SnIn₄S₈ showed adherence to the pseudo-first-order kinetic model with a rate constant of 0.047 min⁻¹. The outstanding performance of SnIn₄S₈ originated from its flowerlike hierarchical structure, which enhances light photon absorption, and increases pollutant adsorption.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Stannum indium sulfide, Rhodamine B, Photocatalytic process, Response surface methodology, Kinetics