

ارزیابی روش‌های مختلف تثبیت نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ بر روی خاک کیزلگور جهت حذف فتوکاتالیستی علف کش کشاورزی

روجیار اکبری سنه*، فرهاد رحمانی و مریم مرادی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۱۲

چکیده

در پژوهش حاضر، مقایسه قابلیت فتوکاتالیست‌های کامپوزیتی $\text{TiO}_2\text{-WO}_3/\text{Kieselguhr}$ تولید شده به روش‌های مختلف جهت یافتن مؤثرترین روش بارگذاری نانو ذرات اتصال ناهمگون بر روی پایه کیزلگور در فرآیند حذف فتوکاتالیستی علف کش پاراکوات مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور، فتوکاتالیست‌های کامپوزیتی اتصال ناهمگون $\text{TiO}_2\text{-WO}_3/\text{Kieselguhr}$ به دو روش توزیع حالت جامد و رسوبی سنتز شدند و توسط آنالیزهای XRD ، FTIR ، FESEM ، EDX ، UV-Vis و PL مورد شناسایی قرار گرفتند. نتایج آنالیزهای مشخصه‌یابی در کنار تأیید صحت سنتز نمونه‌های، بیانگر پراکندگی بهتر نیمه‌رساناهای بارگذاری شده بر روی پایه، کاهش تعداد کلوخه‌ها در سطح کاتالیست با حداقل میزان مسدود نمودن حفرات کیزلگور و پایین‌تر بودن سرعت باز ترکیب جفت‌های الکترون-حفره در نمونه سنتزی به روش رسوبی می‌باشد که این امر توسط آنالیزهای XRD ، FESEM و PL قابل اثبات است. با بررسی عملکرد فتوکامپوزیت اتصال ناهمگون $\text{TiO}_2\text{-WO}_3/\text{Kieselguhr}$ سنتز شده به روش رسوبی تحت ۲ h تابش نور فرابنفش و در شرایط عملیاتی، غلظت آلاینده ppm ۵ و مقدار کاتالیست g/L ۱/۵ میزان حذف فتوکاتالیستی آلاینده پاراکوات به مقدار ۸۴٪ به‌دست آمد.

کلمات کلیدی: کیزلگور، اتصال ناهمگون $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ ، روش رسوبی، تجزیه نوری، علف کش پاراکوات

مقدمه

فتوکاتالیستی در حضور تیتانیوم دی اکسید به‌عنوان نیمه‌رسانایی با فعالیت فتوکاتالیستی بالا، پایداری شیمیایی و فتوشیمیایی مطلوب، عدم سمیت و امکان تولید صنعتی با هزینه مناسب، یکی از روش‌های مؤثر و مقرون به صرفه برای تخریب آلاینده‌های آلی، شناخته شده است.

در سال‌های اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته

ذرات فتوکاتالیست از محلول واکنش شود [۹-۱۱]. پژوهش‌های مختلفی در زمینه بارگذاری ساختار اتصال ناهمگون $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ بر روی مواد مختلفی چون گرافن اکسید، کربن فعال و زئولیت ZSM-5 جهت به‌کارگیری در فرآیند حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی مختلف صورت گرفته است که نتایج قابل قبولی را نیز ارائه داشته‌اند [۱۲-۱۵]. با این وجود، به‌نظر می‌رسد در مقایسه با ترکیبات سنتزی که آماده‌سازی آن‌ها پرهزینه و زمان‌بر است، استفاده از مواد معدنی طبیعی مانند ماده معدنی کیزلگور با دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فردی چون تخلخل و قدرت جذب بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی، قیمت پایین، در دسترس بودن معادن آن در ایران و دوستدار محیط زیست بودن می‌تواند یک راهکار مناسب باشد [۱۶-۱۸]. کیزلگور یک ماده معدنی سیلیکایی متخلخل است که عمدتاً شامل ترکیبات آمورف سیلیکا می‌باشد. این ماده با داشتن تعداد زیادی گروه‌های سیلیکون هیدروکسید، سایت‌های اسیدی و پیوندهای هیدروژنی در سطح خود به‌عنوان سایت‌های جذب آلاینده، می‌تواند در افزایش بازده عملکرد فتوکاتالیستی بسیار مثرتر باشد [۱۹ و ۲۰]. علاوه‌بر ماهیت پایه و ترکیب اتصال ناهمگون، روش تثبیت و بارگذاری فاز فعال بر روی پایه نیز از عوامل مهم و تأثیرگذار بر خصوصیات و عملکرد فتوکاتالیست نهایی می‌باشد. با توجه به مطالعات انجام شده، تاکنون پژوهشی در زمینه مطالعه و بررسی اثر روش بارگذاری اتصال ناهمگون $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ بر روی پایه کیزلگور انجام نشده است. بر این اساس و با توجه به مطالعات انجام شده، در این تحقیق، مقایسه قابلیت فتوکاتالیستی‌های تولید شده به‌روش‌های مختلف توزیع حالت جامد و رسوبی جهت یافتن مؤثرترین روش بارگذاری نانوذرات اتصال ناهمگون بر روی پایه کیزلگور در فرآیند حذف فتوکاتالیستی علف‌کش پاراکوات و همچنین اثر پارامترهای عملیاتی مختلف دوز جاذب و غلظت

با این حال، ویژگی‌هایی چون بازترکیب سریع جفت‌های الکترون-حفره، ظرفیت جذب پایین، تمایل به انباشتگی نانوذرات و نیز بازیابی دشوار فتوکاتالیست TiO_2 ، همچنان از مهم‌ترین چالش‌های پیش‌روی به‌کارگیری این ماده در فرآیندهای فتوکاتالیستی مختلف به‌شمار می‌روند. در میان استراتژی‌های اتخاذ شده، ایجاد ساختار اتصال ناهمگون بین TiO_2 با یک نیمه‌رسانای مناسب یکی از مؤثرترین راه‌کارها برای غلبه بر برخی از مشکلات فوق‌الذکر و بهبود ویژگی‌های نوری، بازده جدایش حامل‌های بار و در نهایت عملکرد فتوکاتالیستی می‌باشد [۱-۵]. به‌نظر می‌رسد، نیمه‌رسانای تنگستن تری اکسید با دارا بودن شکاف انرژی باریک و قدرت اکسیداسیون قوی می‌تواند یک انتخاب مناسب برای ترکیب با TiO_2 به منظور افزایش طول عمر الکترون‌ها در سطح تیتانیا و تشکیل یک ساختار اتصال ناهمگون مناسب با این ماده باشد. همچنین، حضور WO_3 به دلیل داشتن سایت‌های اسیدی برونشستد و لوئیس می‌تواند اسیدیته سطح فتوکاتالیست را افزایش دهد که این امر منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر و در نتیجه افزایش بازده حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی می‌گردد [۶-۸]. اگرچه تشکیل ساختار اتصال ناهمگون نانوذرات $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ بازده فتوکاتالیستی بیشتری نسبت به نیمه‌رسانای تیتانیا از خود نشان می‌دهد اما این نوع ساختارهای کامپوزیتی همچنان با مشکلات و محدودیت‌هایی همچون کلوخه شدن سریع کاتالیست در محلول واکنش، ظرفیت جذب پایین، بازیابی و جداسازی دشوار و هزینه‌های بالا مواجه هستند. یکی از روش‌های مؤثر جهت رفع و یا به حداقل رساندن این مشکلات، تثبیت ساختار اتصال ناهمگون $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ بر روی یک ماده میکروساختار متخلخل با مساحت سطح ویژه مناسب می‌باشد که می‌تواند منجر به کاهش میزان بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره، افزایش دسترسی به سایت‌های فعال و بهبود جداسازی و بازیابی

قرار گرفت.

سنتز فتوکاتالیست

با توجه به اهداف تعیین شده در این تحقیق و به منظور دستیابی به بهترین روش سنتز، فتوکاتالیست‌های اتصال ناهمگون $\text{TiO}_2\text{-WO}_3/\text{Kieselguhr}$ با یک ترکیب درصد مشخص شامل wt.٪ ۵۰ خاک کیزلگور و نسبت وزنی برابر از TiO_2 و WO_3 به روش‌های توزیع حالت جامد و رسوبی سنتز شدند. بدین منظور، ابتدا کیزلگور خریداری شده طی مراحل اولیه الک گردید. پودر کیزلگور به دست آمده با اندازه ذرات $53-63 \mu\text{m}$ ، به منظور حذف مواد محلول در آب و سایر مواد نامطلوب موجود در آن، چندین مرتبه با آب شستشو داده شد و قبل از استفاده از آن به عنوان پایه، در دمای 100°C به مدت ۲۴ h در آون خشک گردید. در روش توزیع حالت جامد (روش اول)، ابتدا مقادیر مورد نیاز از پودر تیتانیوم دی اکسید (P25 Degussa) و تنگستن اکسید در حضور اتانول به عنوان عامل توزیع کننده، به همراه پایه کیزلگور در هاون قرار گرفته و سپس اتانول در حین همزدن، تبخیر گردید. نمونه‌های به دست آمده از این روش، در دمای 110°C به مدت ۱۲ h خشک و سپس در دمای 500°C به مدت ۶ h کلسینه شد که به صورت اختصاری با $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr}$ (SSD) نمایش داده شد. در روش رسوبی (روش دوم) محلول شماره ۱ حاوی پیش ماده تترا ایزوپروپوکسید تیتانیوم در حلال ایزوپروپانول با غلظت مناسب تهیه شد. محلول شماره ۲ نیز شامل پیش ماده سدیم تنگستنات دی هیدراته در حلال آب با غلظت مشخص آماده گردید. سپس محلول‌های شماره ۱ و ۲ به اضافه مقدار مناسب از پایه کیزلگور با یکدیگر مخلوط شده و به مدت ۱ h با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای محیط همزده شد. در ادامه به منظور تشکیل رسوب، محلول ۱ M هیدروکلریک اسید به صورت قطره قطره و تا رسیدن به pH برابر ۲ و تشکیل رسوب به مخلوط فوق اضافه گردید.

آلاینده بر روی بازده این فرآیند برای اولین بار مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت. به این منظور، فتوکاتالیست‌های کامپوزیتی اتصال ناهمگون $\text{TiO}_2\text{-WO}_3/\text{Kieselguhr}$ به روش‌های مختلف توزیع حالت جامد و رسوبی سنتز شدند و توسط آنالیزهای UV-Vis ، EDX، FESEM، FTIR، XRD و PL مورد شناسایی قرار گرفتند. در نهایت عملکرد، نمونه‌های سنتزی تحت نور فرابنفش برای تخریب آلاینده کشاورزی پاراکوات مقایسه و ارزیابی شدند.

مواد و روش‌ها

مواد

در این مطالعه، کیزلگور خام از معدنی در ایران (بیرجند) تهیه شده که به عنوان پایه فتوکاتالیست به کار گرفته شد. براساس ترکیب شیمیایی کیزلگور (SiO_2 : ۹۱/۸۵، Al_2O_3 : ۲/۸۷، Fe_2O_3 : ۱/۲۹، MgO : ۰/۱۷، CaO : ۰/۷۳، Na_2O : ۰/۱، TiO_2 : ۰/۲۳ و L.O.I : ۲/۷۶٪) می‌توان دریافت که جزء اصلی این ماده SiO_2 آمورف می‌باشد. از تیتانیوم دی اکسید تجاری (Degussa P-25) دارای ۸۰٪ فاز آناز و ۲۰٪ فاز روتایل و مساحت سطح $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و تنگستن تری اکسید تجاری خالص (WO_3 , Merck) به عنوان فازهای فعال و از اتانول به عنوان عامل توزیع کننده در روش توزیع حالت جامد استفاده شد. تیتانیوم ایزوپروپوکسید با خلوص ۹۷٪ (TTIP, Sigma-Aldrich) و تنگستات سدیم دو آبه با خلوص ۹۸٪ ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck) به عنوان پیش ماده‌های فاز فعال در روش رسوبی انتخاب شدند. آب دوبار تقطیر و ایزوپروپانول ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$, Merck) به ترتیب به عنوان حلال پیش ماده‌های تنگستن و تیتانیوم مورد استفاده قرار گرفت. هیدروکلریک اسید با خلوص ۳۷٪ (HCl , Merck) و سدیم هیدروکسید (NaOH , Merck) به منظور تنظیم pH در آزمایشات مختلف بکار گرفته شد. علف کش پاراکوات تجاری (SL, Daroogostar، ۲۰٪) مورد استفاده در صنایع کشاورزی ایران نیز به عنوان منبع آلاینده آلی کشاورزی در این تحقیق مورد ارزیابی و آزمایش

مجهز به لامپ زنون به عنوان منبع تحریک با طول موج برانگیختگی ۲۸۰ nm انجام گرفت.

آزمایش فتوکاتالیستی

برای ارزیابی عملکرد و انجام آزمایش‌های تجزیه نوری آلاینده پاراکوات از سامانه آزمایشگاهی مجهز به یک لامپ جیوه‌ای ۱۲۵ W فشار متوسط به عنوان منبع نور UV استفاده شد. جهت انجام آزمایش‌ها، مقدار ۲۰۰ mL از محلول آلاینده پاراکوات با غلظت ۱۰ ppm درون فتوراکتور با حجم ۶۰۰ mL ریخته شد، سپس مقدار ۰/۵ g/L از فتوکاتالیست مورد نظر به محلول آلاینده افزوده شد. طی فرآیند، محلول توسط همزن مغناطیسی با یک سرعت مشخص درون محلول پخش شده و ته نشین نشود. قبل از شروع فرآیند تابش، ابتدا محلول به مدت ۲ h در تاریکی قرار گرفت تا تعادل جذب-دفع انجام گیرد. پس از اتمام زمان تاریکی، منبع تابش روشن شده و در فواصل زمانی ۶۰ و ۱۲۰ min نمونه‌گیری جهت بررسی میزان حذف فتوکاتالیستی انجام گرفت. میزان غلظت آلاینده پاراکوات در محلول اولیه و نمونه‌های مختلف در حین آزمایش راکتوری با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۷ nm اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث‌ها

آنالیز XRD

نمودارهای XRD ترکیبات سه‌تایی از پایه کیزلگور و نیمه‌رساناهای تیتانیوم دی اکسید و تنگستن اکسید در شکل ۱ نشان داده شده است. بررسی اجمالی الگوهای XRD تمامی نمونه‌ها نشان می‌دهد که تمامی پیک‌های مربوط به کیزلگور، تیتانیوم دی اکسید و تنگستن اکسید در فتوکاتالیست‌های سنتزی حاوی این ترکیبات مشاهده می‌شوند.

مخلوط حاوی رسوب به‌دست آمده از مرحله قبل با استفاده از سیستم رفلکس به مدت ۴ h در دمای ثابت ۷۵ °C تحت اختلاط قرار گرفت. پس از گذشت این مدت زمان مشخص، مخلوط فیلتر شده و با آب دوبار تقطیر تا رسیدن به pH خنثی شستشو داده شد. در ادامه، فتوکاتالیست‌ها در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۱۲ h خشک و در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۶ h در کوره در محیط هوا کلسینه گردید که به‌صورت اختصاری با $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr (P)}$ نمایش داده شد.

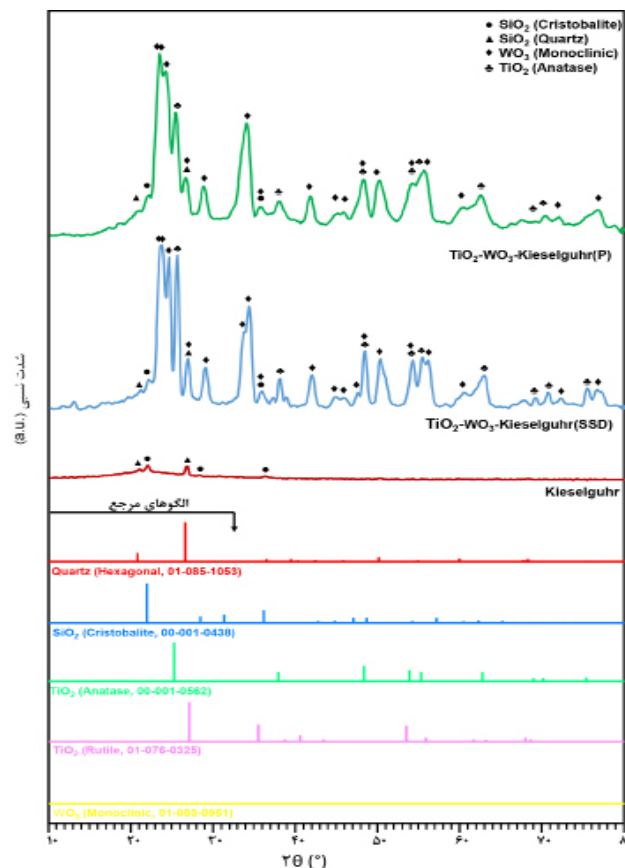
روش‌های تعیین خصوصیات فتوکاتالیست

آنالیز پراش اشعه X^۱ (XRD) برای تعیین ساختار کریستالی فتوکاتالیست‌ها توسط دستگاه D-5000 شرکت زیمنس با استفاده از تابش $\text{Cu-K}\alpha$ و ولتاژ ۳۰ kV و جریان انتشار ۴۰ mA در محدوده ۲ θ از ۲ تا ۹۰° انجام شد. از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (FESEM) جهت مطالعه مورفولوژی سطح فتوکاتالیست‌های سنتزی و به کمک دستگاه MIRA3 ساخت کشور چک کمپانی TSCAN استفاده گردید. به‌منظور ارزیابی ترکیب عنصری سطح، آنالیز EDX با به‌کارگیری دستگاه VEGA-TESCAN ساخت کشور چک انجام گرفت. گروه‌های عاملی نمونه‌ها به‌روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و با استفاده از طیف‌سنج ساخت شرکت Bruker در محدوده طیفی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1} تعیین و شناسایی شدند. جهت بررسی ویژگی‌های نوری فتوکاتالیست‌های سنتزی، از آنالیز طیف اشعه ماوراء بنفش انعکاسی (-UV-DRS) با کمک دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis (مدل V-۶۷۰) استفاده شد. انرژی شکاف باند (Eg) بر اساس اندازه‌گیری بازتاب منتشر شده و با به‌کارگیری تابع Kubelka-Munk و تئوری Tauc تعیین می‌شود. ارزیابی و مقایسه میزان سرعت باز ترکیبی جفت‌های الکترون-حفره در نمونه‌های سنتزی با استفاده از آنالیز فتولومینسانس^۳ (PL) با به‌کارگیری دستگاه اسپکتروفتومتر فلورسانس Avaspec 2048 TEC (شرکت Avantes کشور هلند)

1. X-ray Diffraction Spectroscopy

2. Field Emission Scanning Electron Microscope

3. Photoluminescence



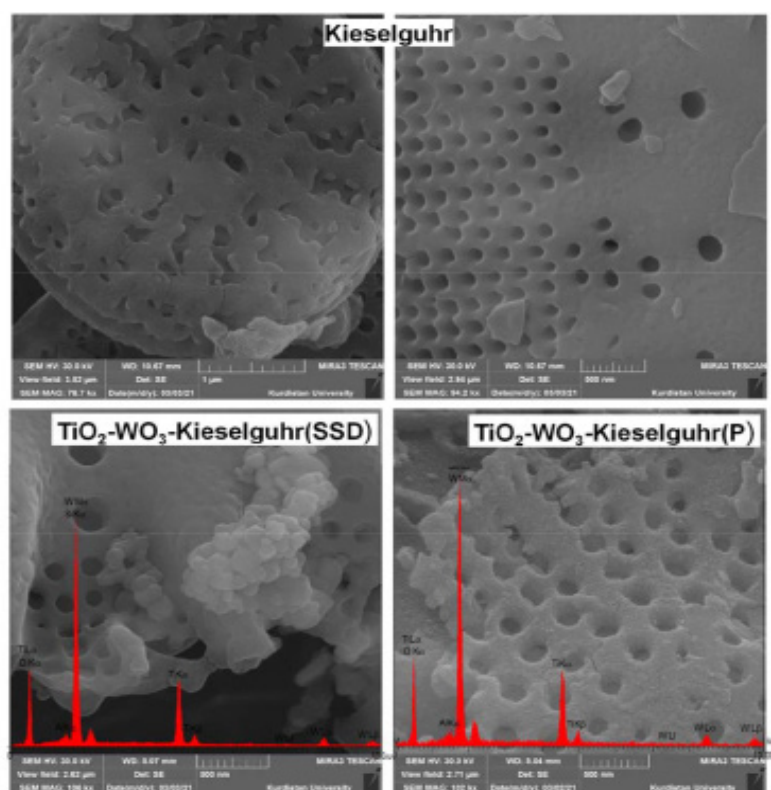
شکل ۱ الگوی XRD فتوکاتالیست‌های سنتزی به روش‌های مختلف

در الگوی XRD نمونه کیزلگور خالص و تا حدودی در سایر نمونه‌های فتوکاتالیستی ساختار آمورف و غیرکریستالی SiO_2 که فاز اصلی تشکیل دهنده کیزلگور است، تأیید می‌گردد (وجود برآمدگی در $2\theta = 20^\circ - 25^\circ$). پیک‌های قابل رویت در زوایای 26.7° و 21.9° به ترتیب مربوط به ناخالصی‌های کریستوبالیت (JCPDS: 00-001-0438) و کوارتز (JCPDS: 01-085-1053) بوده که عموماً در ترکیب ماده معدنی کیزلگور مشاهده می‌شود [۲۳ و ۲۴]. همان‌طور که مشخص است در نمونه‌های حاوی TiO_2 ، فاز آناتاز به‌وضوح قابل شناسایی و مشاهده می‌باشد و پیک‌های اصلی مشاهده شده در زوایای 35.1° ، 37.9° ، 48.3° ، 53.8° ، 55.3° ، 62.7° و 25.2° 2θ تأییدی بر وجود فاز آناتاز TiO_2 (JCPDS: 00-001-0562) است، این در حالی است که فاز روتایل این ماده در نمونه‌های حاوی اتصال ناهمگون TiO_2 به سختی قابل تشخیص است (JCPDS: 01-076-0325).

آنالیز FESEM/EDX

تصاویر حاصل از آنالیز FESEM کیزلگور و فتوکاتالیست‌های سنتزی $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr}$ به روش‌های مختلف در شکل ۲ آورده شده است.

در الگوی XRD نمونه کیزلگور خالص و تا حدودی در سایر نمونه‌های فتوکاتالیستی ساختار آمورف و غیرکریستالی SiO_2 که فاز اصلی تشکیل دهنده کیزلگور است، تأیید می‌گردد (وجود برآمدگی در $2\theta = 20^\circ - 25^\circ$). پیک‌های قابل رویت در زوایای 26.7° و 21.9° به ترتیب مربوط به ناخالصی‌های کریستوبالیت (JCPDS: 00-001-0438) و کوارتز (JCPDS: 01-085-1053) بوده که عموماً در ترکیب ماده معدنی کیزلگور مشاهده می‌شود [۲۳ و ۲۴]. همان‌طور که مشخص است در نمونه‌های حاوی TiO_2 ، فاز آناتاز به‌وضوح قابل شناسایی و مشاهده می‌باشد و پیک‌های اصلی مشاهده شده در زوایای 35.1° ، 37.9° ، 48.3° ، 53.8° ، 55.3° ، 62.7° و 25.2° 2θ تأییدی بر وجود فاز آناتاز TiO_2 (JCPDS: 00-001-0562) است، این در حالی است که فاز روتایل این ماده در نمونه‌های حاوی اتصال ناهمگون TiO_2 به سختی قابل تشخیص است (JCPDS: 01-076-0325).



شکل ۲ آنالیز FESEM/EDX فتوکاتالیست‌های سنتزی به روش‌های مختلف

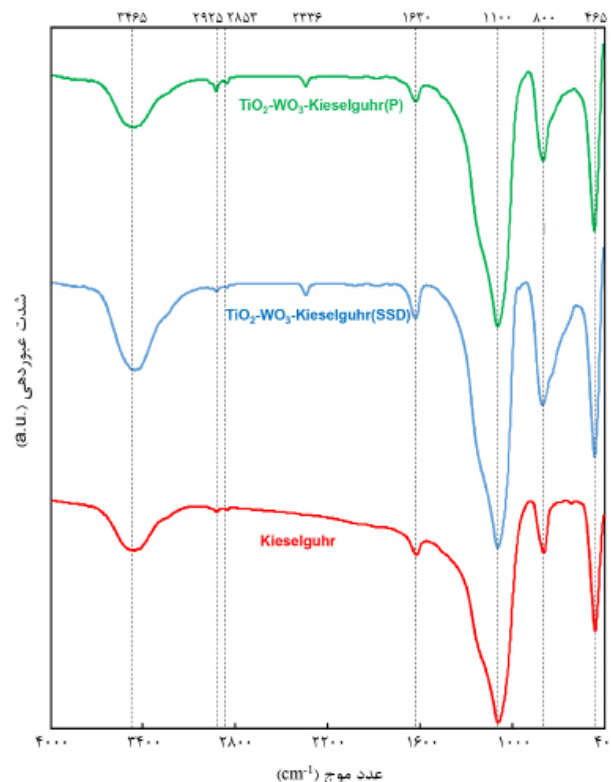
ذرات سطحی توزیع بهتری بر روی آن داشته و ظاهر یکنواخت‌تر با میزان کلوخه‌های کمتر را از خود نشان می‌دهد. کاهش کلوخه‌ها در سطح کاتالیست و افزایش تعداد سایت‌های در دسترس برای واکنش‌دهنده‌ها بسیار مطلوب می‌باشد. با توجه به تصاویر ظاهری فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr (P)}$ پیش‌بینی می‌شود که این نمونه، عملکرد بهتری را در فرآیند حذف و تخریب آلاینده آلی نسبت به سایر نمونه‌ها داشته باشد. به‌منظور آگاهی از ماهیت و کمیت عناصر مورد استفاده در سنتز فتوکاتالیست‌های $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Di-atomate}$ به دو روش توزیع حالت جامد و رسوبی، از آنالیز EDX استفاده شد که نتایج حاصل از آن به‌صورت اسپکتروم به تصاویر FESEM الحاق شده و در شکل ۲ ارائه شده است. نتایج آنالیز عنصری نمونه‌های سنتزی، حضور تمامی عناصر ادعا شده و مورد استفاده در سنتز و همچنین عدم وجود ناخالصی در ساختار هر دو نمونه $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr(SSD)}$ و $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr (P)}$ را نشان می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، کیزلگور خام ساختاری کاملاً متخلخل و دیسک مانند دارد که با ساختار توصیف شده در مراجع مختلف برای کیزلگور تطابق دارد [۲۸-۳۰]. این ساختار، ظرفیت جذب مطلوبی را برای این ماده به‌عنوان پایه فتوکاتالیست فراهم می‌سازد. با توجه به تصاویر ظاهری ذرات TiO_2 خالص به‌صورت نانوذرات کروی شکل و ذرات WO_3 به شکل نانوصفحه هستند. تصاویر نمونه‌های سنتزی، به‌وضوح نشان می‌دهند که به‌کارگیری پایه کیزلگور منجر به کاهش تعداد کلوخه‌ها و جلوگیری از انباشتگی نانوذرات TiO_2 و WO_3 می‌گردد که این امر برهم‌کنش بهتر بین پایه و نانوذرات فعال سطحی را موجب می‌گردد. مقایسه تصاویر ظاهری نمونه‌های سنتزی به دو روش توزیع حالت جامد و رسوبی بیانگر آن است که روش SSD منجر به ایجاد ساختاری متراکم و تشکیل کلوخه‌های بیشتر شده که تا حدودی حفرات پایه کیزلگور را مسدود می‌نماید. در مقابل در نمونه سنتز شده به‌روش رسوبی حفرات پایه کاملاً مشهود بوده و

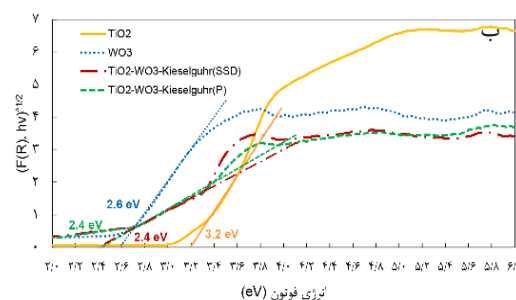
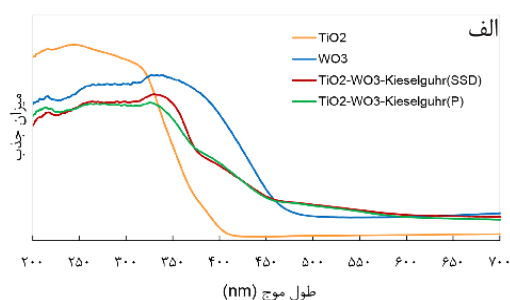
آنالیز FTIR

طول موج 2336 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاشات پیوند $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ناشی از مولکول‌های دی اکسید کربن اتمسفر مربوط دانست. حضور پیک‌هایی در فرکانس‌های پایین (زیر 1000 cm^{-1}) که در طیف FTIR نمونه‌های کامپوزیتی با وضوح و شدت بیشتری قابل مشاهده است، بیانگر ارتعاشات کششی پیوندهای $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ و یا $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ می‌باشند [۳۱ و ۳۲]. افزون بر این، پیک‌های رویت شده در طول موج‌های 1100 و 800 cm^{-1} را می‌توان به کشش متقارن، کشش نامتقارن و تغییر شکل $\text{O}-(\text{Si}, \text{Al})-\text{O}$ مرتبط دانست. ظهور ارتعاشات ساختاری خاک معدنی کیزلگور در فتوکاتالیست‌های سنتزی، مؤید این مطلب است که پس از بارگذاری نیمه‌رساناهای TiO_2 و WO_3 ساختار کیزلگور تخریب نشده است که این امر با نتایج حاصل از آنالیز XRD نیز مطابقت دارد [۳۳ و ۳۴]. عدم ظهور پیک IR در طول موج 960 cm^{-1} ، که بیانگر ارتعاش کششی غیرمتقارن پیوندهای $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ می‌باشد، نشان‌دهنده عدم جایگزینی سایت‌های Si با اتم‌های Ti در طول فرآیند سنتز است.

نتایج حاصل از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) نمونه‌های کیزلگور و فتوکاتالیست‌های سه‌تایی $\text{TiO}_2-\text{WO}_3\text{-Kieselguhr}$ سنتز شده به روش‌های مختلف در محدوده طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ در شکل ۳ ارائه شده است. بررسی اجمالی طیف‌های IR برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد که با توجه به ماهیت یکسان گروه‌های عاملی، تقریباً نوارهای جذب مشابهی در تمامی طیف‌ها قابل مشاهده است. پیک‌های مشخص شده در طول موج‌های 3465 ، 2925 ، 1630 ، 1100 ، 800 و 465 cm^{-1} برای تمامی نمونه‌ها قابل تشخیص می‌باشد. پیک‌های مشاهده شده در طول موج‌های 3465 و 1630 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی و خمشی پیوند $\text{O}-\text{H}$ می‌باشد، که ناشی از آب جذب شده به صورت فیزیکی است. در تمامی نمونه‌ها، نوار جذبی در طول موج 2925 cm^{-1} ظاهر می‌شود که به حالت کششی پیوند $\text{C}-\text{H}$ نسبت داده می‌شود. شایان ذکر است که پیک نسبتاً ضعیف مشاهده شده در



شکل ۳ آنالیز FTIR فتوکاتالیست‌های سنتزی به روش‌های مختلف



شکل ۴ الف) آنالیز UV-vis-DRS و ب) نمودار انرژی شکاف باند فتوکاتالیست‌های سنتزی به‌روش‌های مختلف

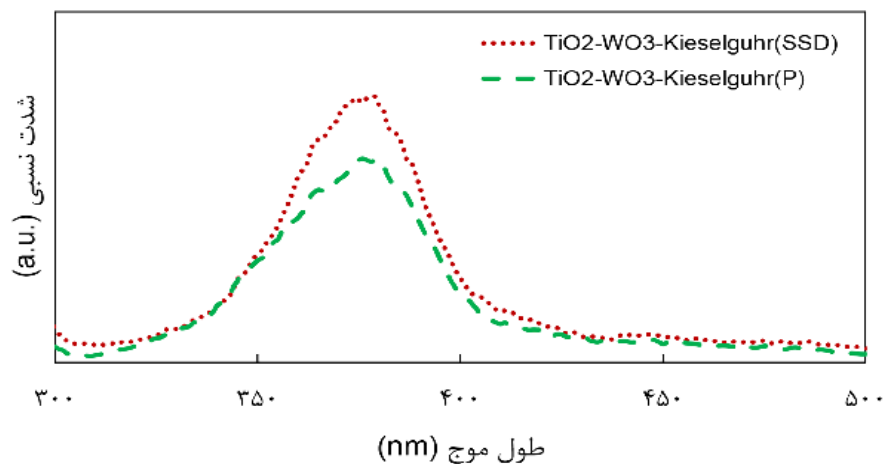
فتوکاتالیست‌های کامپوزیتی $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr}$ می‌گردد. این امر علاوه بر دریافت و جذب انرژی فوتون بیشتر و فعال‌سازی در نور مرئی، منجر به افزایش بازده جدایش حامل‌های بار در ترکیبات فتوکاتالیستی سه تایی $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr}$ شده که افزایش عملکرد فتوکاتالیستی این ترکیبات را موجب خواهد شد.

آنالیز PL

طیف‌های نشر فتولومینسانس (PL)، اطلاعاتی دربارهٔ میزان بازده جداسازی حامل‌های بار را در نیمه‌هادی‌ها ارائه می‌دهند. شدت کمتر در آنالیز PL نشان‌دهنده کاهش سرعت بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره و در نتیجه افزایش بازده جدایش حامل‌های بار تولیدشده، می‌باشد. شکل ۵ طیف‌های PL را برای فتوکاتالیست‌های سنتز شده به‌روش‌های مختلف که تحت شرایط یکسان در طول موج ۳۸۰ nm برانگیخته شده‌اند را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار می‌توان دریافت که در هر دو نمونه، سیگنال PL در حدود ۳۸۰ nm ظاهر می‌شود. همان گونه که مشاهده می‌شود شدت سیگنال PL در نمونه $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr(P)}$ سنتز شده به‌روش رسوبی کمتر از نمونه $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr(SSD)}$ سنتز شده به‌روش توزیع حالت جامد است. شدت کمتر سیگنال در نمونه رسوبی را می‌توان در نتیجه توزیع بهتر نانوذرات فتوکاتالیستی TiO_2 و WO_3 روی پایه کیزلگور دانست که این امر توسط آنالیزهای EDX و XRD نیز تأیید شد و بیانگر برهم‌کنش بسیار قوی بین پایه و فلز می‌باشد.

آنالیز UV-vis-DRS

طیف‌های جذب UV-Vis و نمودار تاوک برای نمونه‌های TiO_2 خالص، WO_3 خالص و فتوکاتالیست‌های $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr}$ سنتز شده به روش‌های مختلف به ترتیب در شکل‌های ۴ الف و ب نشان داده شده است. مقایسه نتایج طیف‌های آنالیز UV-Vis نشان از جابه‌جایی قرمز به سمت طول موج‌های بیشتر در فتوکاتالیست‌های کامپوزیتی حاوی تنگستن اکسید می‌باشد که امکان فعال‌سازی فتوکاتالیست در نور مرئی را سبب می‌شود. میزان شکاف انرژی (E_g) نمونه‌ها براساس نمودار تاوک و تابع کوبلکا-مانک در مقابل انرژی فوتون، محاسبه گردید. همان‌گونه که در شکل ۴-ب مشخص است، شکاف انرژی محاسبه شده برای نمونه‌های TiO_2 خالص و WO_3 خالص به ترتیب برابر 3.2 eV و 2.6 eV می‌باشد. همچنین شکاف انرژی نمونه‌های $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr}$ سنتز شده با ترکیب درصد مشابه، تقریباً یکسان و برابر 2.4 eV به دست آمد. بارگذاری و حضور WO_3 در ساختار نمونه‌ها، شکاف انرژی ترکیبات اتصال ناهمگون را کاهش می‌دهد که این امر به دلیل شکاف انرژی باریک نیمه‌رسانای تنگستن اکسید می‌باشد. به این ترتیب می‌توان گفت با توجه به اینکه نیمه‌رسانای WO_3 خالص دارای محدوده جذب بالاتر و شکاف انرژی باریک‌تر نسبت به نیمه‌رسانای TiO_2 خالص می‌باشد، بارگذاری WO_3 و تشکیل ساختار اتصال ناهمگون منجر به افزایش محدوده جذب و کاهش شکاف انرژی



شکل ۵ طیف فوتولومینسانس فتوکاتالیست‌های سنتزی به روش‌های مختلف

بر روی پایه متخلخل کیزلگور دانست. همچنین براساس نتایج، واضح است که عملکرد فتوکاتالیستی به میزان زیادی به روش سنتز وابسته است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، نمونه سنتز شده به روش رسوبی، فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری را در حذف علف‌کش پاراکوات از خود نشان می‌دهد. این امر را می‌توان به خصوصیات ساختاری و سطحی بهبود یافته مانند مورفولوژی یکنواخت، پراکندگی خوب سایت‌های فعال و برهم‌کنش قوی بین فلز و پایه مرتبط دانست که با نتایج آنالیزهای FE-SEM و PL نیز هم‌خوانی دارد. به عنوان مثال درصد حذف فتوکاتالیستی پاراکوات توسط فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr(P)}$ بعد از گذشت زمان ۲ h تحت تابش نور UV به مقدار ۶۲٪ رسیده است که این میزان در مقایسه با میزان حذف نمونه مرجع TiO_2 خالص تقریباً سه برابر افزایش داشته است. تمامی نتایج به دست آمده در نمودار شکل ۶ تکرار و مورد بررسی آماری قرار گرفت که مقادیر $p\text{-value}$ اختلاف معنادار را نشان داد و اعتبار داده‌ها را تایید نمود. توزیع همگن حاصل از به کارگیری روش سنتز رسوبی منجر به کاهش تعداد کلوخه‌ها و در نتیجه آن برهم‌کنش قوی بین پایه و فلز و طول عمر بیشتر حاملان بار می‌گردد.

براساس نمودارهای به دست آمده از نتایج آنالیز PL، فتوکاتالیست سنتز شده به روش رسوبی، بازده جداسازی الکترون-حفره را بهبود بخشیده و انتظار می‌رود که راندمان بهتری نیز داشته باشد.

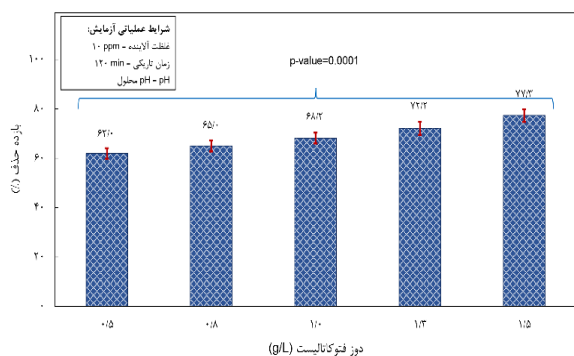
ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی در تخریب آلاینده کشاورزی پاراکوات

میزان فعالیت فتوکاتالیست‌های $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr}$ سنتز شده به روش‌های مختلف و TiO_2 خالص در فرآیند تصفیه پساب پاراکوات نسبت به زمان در شکل ۶ ارائه شده است. به منظور رسیدن به تعادل جذب و دفع، پیش از شروع تابش همه نمونه‌ها به مدت ۲ h تحت تاریکی مورد آزمایش قرار گرفتند که در این میان نمونه‌های سه تایی $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr}$ به میزان تقریبی ۱۰٪ از خود حذف نشان دادند که این مقدار برای نمونه TiO_2 خالص بسیار ناچیز بوده است. نتایج نشان می‌دهد که تثبیت نیمه‌رسانای تیتانیا بر روی پایه و همچنین تشکیل ساختار اتصال ناهمگون منجر به افزایش بازده حذف در هر دو فتوکاتالیست سنتزی $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr(SSD)}$ و $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr(P)}$ شده است. این امر را می‌توان ناشی از توزیع بهتر ذرات نیمه‌رساناها و وجود کلوخه‌های کمتر به واسطه بارگذاری آن‌ها

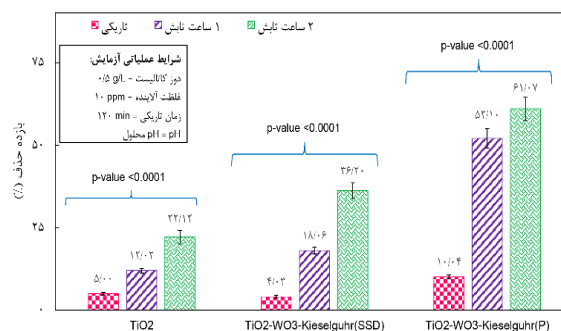
نمودار شکل ۷ ارائه شده است. با توجه به نتایج می‌توان دریافت که با افزایش دوز کاتالیست از ۰/۵ تا ۱/۵ حذف فتوکاتالیستی از ۶۲٪ تا ۷۷٪ افزایش می‌یابد چراکه با افزایش مقدار فتوکاتالیست، تعداد سایت‌های فعال افزایش می‌یابد که این امر منجر به افزایش تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید فعال به‌منظور تجزیه نوری آلاینده پاراکوات می‌گردد. شایان ذکر است که تمامی نتایج به‌دست آمده در نمودار شکل ۷ چندین بار تکرار و مورد بررسی آماری قرار گرفت که با توجه به مقادیر $p\text{-value} < 0/05$ اختلاف معنادار مشاهده و اعتبار داده‌ها تایید گردید.

بررسی اثر غلظت آلاینده پاراکوات

غلظت اولیه آلاینده یکی دیگر از فاکتورهای مؤثر بر میزان بازدهی فرآیند فتوکاتالیستی است که با ایجاد نیرو محرکه برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فتوکاتالیست و محلول حاوی آلاینده پاراکوات و سپس جذب مولکول‌های آن بر روی سایت‌های فعال فتوکاتالیست، می‌تواند بر میزان تخریب این علف‌کش تاثیرگذار باشد. از این‌رو، مطالعات با مقادیر متفاوتی از غلظت پاراکوات بر روی فتوکاتالیست منتخب $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr(P)}$ تحت شرایط یکسان (دوز کاتالیست: ۱/۵ g/L و زمان تابش: ۲ h) از ۵ ppm تا ۲۰ ppm انجام شد که نتایج حاصل از آن در شکل ۸ ارائه شده است.



شکل ۷ بررسی اثر دوز فتوکاتالیست در میزان تخریب نوری آلاینده پاراکوات



شکل ۶ میزان درصد حذف آلاینده پاراکوات توسط فتوکاتالیست‌های سنتزی به‌روش‌های مختلف

این برهم‌کنش قوی، منجر به کاهش سرعت بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره و افزایش سایت‌های فعال در دسترس و در نهایت افزایش بازده حذف فتوکاتالیستی علف‌کش پاراکوات می‌شود.

بررسی اثر پارامترهای عملیاتی در حذف فتوکاتالیستی پاراکوات

فرآیند تخریب و حذف فتوکاتالیستی سموم کشاورزی همچون پاراکوات یک فرآیند پیچیده بوده و علاوه بر نوع و ترکیب فتوکاتالیست مورد استفاده به شرایط عملیاتی واکنش نیز به شدت وابسته است. میزان فتوکاتالیست مورد استفاده در راکتور و همچنین غلظت آلاینده پاراکوات از جمله مهم‌ترین فاکتورهای تاثیرگذار در میزان عملکرد نهایی فتوکاتالیست در حذف آلاینده کشاورزی است. براین اساس در این بخش اثر دوز فتوکاتالیست و همچنین اثر غلظت آلاینده پاراکوات مورد بررسی قرار می‌گیرد.

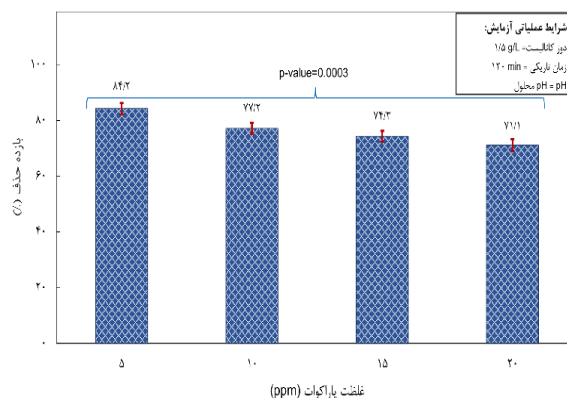
بررسی اثر دوز فتوکاتالیست

مقدار فتوکاتالیست مورد استفاده یکی از پارامترهای تاثیرگذار در میزان بازدهی حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی از جمله سموم کشاورزی می‌باشد. به این منظور مقادیر متفاوتی از فتوکاتالیست منتخب $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr(P)}$ در محدوده ۰/۵ تا ۱/۵ در فرآیند حذف فتوکاتالیستی محلول ۱۰ ppm از آلاینده پاراکوات در مدت زمان ۲ h تابش نور مورد آزمایش قرار گرفتند که نتایج حاصل در

پاراکوات کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

براساس نتایج به‌دست آمده در این تحقیق، می‌توان گفت روش بارگذاری نانوذرات اتصال ناهمگون TiO_2 - WO_3 روی پایه کیزلگور به‌شدت بر میزان عملکرد فتوکاتالیستی تأثیرگذار است. در میان روش‌های بارگذاری توزیع حالت جامد و رسوبی مورد آزمایش، نمونه سنتزی به‌روش رسوبی، فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری را در حذف پاراکوات از خود نشان داد، به‌طوری‌که این نمونه در شرایط عملیاتی غلظت محلول پاراکوات ۵ ppm و دوز فتوکاتالیست ۱/۵ g/L توانست به‌میزان ۸۴٪ پاراکوات را حذف نماید. این افزایش عملکرد فتوکاتالیستی را می‌توان به‌دلیل بهبود خصوصیات فتوکاتالیستی مانند مورفولوژی یکنواخت‌تر، پراکندگی بهتر سایت‌های فعال و برهم‌کنش قوی‌تر فلز-پایه و در نتیجه سرعت بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره کمتر در نمونه سنتزی به روش رسوبی در مقایسه با روش توزیع حالت جامد مرتبط دانست که توسط نتایج آنالیزهای FESEM و PL نیز تأیید شدند.



شکل ۸ بررسی اثر غلظت آلاینده بر میزان تخریب نوری آلاینده پاراکوات

لازم به ذکر است که تمامی نتایج به‌دست آمده در این نمودار، چندین بار تکرار و مورد بررسی آماری قرار گرفت که با توجه به مقادیر $p\text{-value} < 0/05$ اختلاف معنادار مشاهده و اعتبار داده‌ها تایید شد. با توجه به نمودار می‌توان دریافت که با افزایش غلظت آلاینده، بازده حذف پاراکوات کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه مقدار فتوکاتالیست مورد استفاده و در نتیجه سایت‌های فعال برای واکنش ثابت است، با افزایش غلظت آلاینده، تعداد گونه‌های فعال تشکیل شده برای تجزیه نوری مولکول‌های آلاینده، کافی نبوده و به همین دلیل در غلظت‌های بالا درصد حذف

مراجع

- [1]. Riboni F., Bettini L.G., Bahnemann D. W. and Selli E. (2013) WO_3 - TiO_2 vs. TiO_2 photocatalysts: effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides, *Catalysis Today*, 209: 28-34. doi.org/10.1016/j.cattod.2013.01.008.
- [2]. Jiang X.H., Zhang L.S., Liu H.Y., Wu D.S., Wu F.Y., Tian L., Liu L.L., Zou J.P., Luo S.L. and Chen B.B. (2020) Silver single atom in carbon nitride catalyst for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution, *Angewandte Chemie*, 132: 23312-23316. doi.org/10.1002/ange.202011495.
- [3]. Zhang B., He X., Ma X., Chen Q., Liu G., Zhou Y., Ma D., Cui C., Ma J. and Xin Y. (2020) In situ synthesis of ultrafine TiO_2 nanoparticles modified g- C_3N_4 heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic activity, *Separation and Purification Technology*, 247: 116932. doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116932.
- [4]. Vilé G. (2021) Photocatalytic materials and light-driven continuous processes to remove emerging pharmaceutical pollutants from water and selectively close the carbon cycle, *Catalysis Science & Technology*, 11: 43-61.

- [5]. Tahir M.B., Sagir M. and Shahzad K. (2019) Removal of acetylsalicylate and methyl-theobromine from aqueous environment using nano-photocatalyst $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ @g- C_3N_4 composite, *Journal of Hazardous Materials*, 363: 205-213. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.055.
- [6]. Belder C., Bedia J., Gómez-Avilés A., Peñas-Garzón M. and Rodríguez J. J. (2019) Semiconductor photocatalysis for water purification, *Nanoscale Materials in Water Purification: Elsevier*, 581-651. doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8.
- [7]. Jing H., Ou R., Yu H., Zhao Y., Lu Y., Huo M., Huo H. and Wang X. (2021) Engineering of g- C_3N_4 nanoparticles/ WO_3 hollow microspheres photocatalyst with Z-scheme heterostructure for boosting tetracycline hydrochloride degradation, *Separation and Purification Technology*, 255: 117646. doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117646.
- [8]. Mohd Razali N.A., Wan Salleh W.N., Aziz F., Jye L.W., Yusof N., and Ismail A.F. (2021) Review on tungsten trioxide as a photocatalysts for degradation of recalcitrant pollutants, *Journal of Cleaner Production* 309: 127438. doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127438.
- [9]. Haounati R., El Guerdaoui A., Ouachtak H., El Haouti R., Bouddouch A., Hafid N., Bakiz B., Santos D.M.F., Labd Taha M., Jada A. and Ait Addi A. (2021) Design of direct Z-scheme superb magnetic nanocomposite photocatalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ @Sep for hazardous dye degradation, *Separation and Purification Technology*, 277: 119399. doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119399.
- [10]. Kovalevskiy N.S., Lyulyukin M.N., Selishchev D.S. and Kozlov D.V. (2018) Analysis of air photocatalytic purification using a total hazard index: Effect of the composite TiO_2 /zeolite photocatalys, *Journal of Hazardous Materials*, 358: 302-309. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.035.
- [11]. Zhang Y., Xiong M., Sun A., Shi Z., Zhu B., Macharia D.K., Li F., Chen Z., Liu J. and Zhang L. (2021) MIL-101(Fe) nanodot-induced improvement of adsorption and photocatalytic activity of carbon fiber/ TiO_2 -based weavable photocatalyst for removing pharmaceutical pollutants, *Journal of Cleaner Production*, 290: 125782. doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125782.
- [12]. Iliev V., Tomova D. and Bilyarska L. (2018) Promoting the oxidative removal rate of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on gold-doped WO_3/TiO_2 /reduced graphene oxide photocatalysts under UV light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 351: 69-77. doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.10.022.
- [13]. Sun J-h., Wang Y-k., Sun R-x. and Dong S-y. (2009) Photodegradation of azo dye Congo Red from aqueous solution by the $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ /activated carbon (AC) photocatalyst under the UV irradiation, *Materials Chemistry and Physics*, 115: 303-308. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.12.008.
- [14]. Rangkooy H.A., Ghaedi H. and Jahani F. (2019) Removal of xylene vapor pollutant from the air using new hybrid substrates of $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ nanoparticles immobilized on the ZSM-5 zeolite under UV radiation at ambient temperature: Experimental towards modeling, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7: 103247. doi.org/10.1016/j.jece.2019.103247.
- [۱۵]. زندی اوین، اکبری سنه روجیار. و رحمانی چپانه فرهاد. (۱۴۰۱) تأثیر رئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت بر خواص و عملکرد فتوکاتالیستی نیمه‌رسانای BiOI در تخریب نوری پساب رنگی، مجله پژوهش نفت، ۳۲، ۴۸-۶۵. doi: 10.22078/pr.2022.4669.3099
- [16]. Amini A., Rahmani F., Kkamforoush M. and Akbari Sene R (2023) Bentonite nanoparticles-incorporated ZnO nanofiber mats assembly by electro-centrifuge spinning for efficient photo-degradation of bentazon herbicide: Tuning composition and process optimization, *Journal of Cleaner Production*, 414: 137652. doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137652.
- [17]. Akbari Sene R., Moradi G., Sharifnia S. and Rahmani F. (2020) Hydrogen evolution via water splitting using TiO_2 nanoparticles immobilized on aluminosilicate mineral: synergistic effect of porous mineral and TiO_2 content, *Desalination And Water Treatment*, 208: 273-286. doi.org/10.5004/dwt.2020.26403.
- [۱۸]. اکبری سنه روجیار، رحمانی چپانه فرهاد، مرادی غلامرضا. و شریفنیا شهرام. (۱۳۹۹) تثبیت نانوذرات TiO_2 بر روی آلومینا سیلیکات طبیعی فرآوری شده جهت تولید هیدروژن: ارزیابی اثر فرآوری شیمیایی پایه و شرایط عملیاتی فرآیند، مجله پژوهش نفت، ۳۰، ۱۴-۳۰. doi: 10.22078/pr.2020.3827.2743
- [19]. Moradi M., Akbari Sene R., Rahmani F. and Rezakazemi M. (2023) Efficient photodegradation of paraquat herbicide over $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ heterojunction embedded in diatomite matrix and process optimization, *Environmental Science and Pollution Research*, 30: 99675-99693.
- [20]. Zhang G., Liu Y., Hashisho Z., Sun Z., Zheng S. and Zhong L. (2020): Adsorption and photocatalytic degradation performances of TiO_2 /Kieselguhr composite for volatile organic compounds: Effects of key parameters, *Applied Surface Science*, 525: 146633. doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146633.
- [21]. Marien C.B.D., Le Pivert M., Azais A., M'Bra I.C., Drogui P., Dirany A. and Robert D. (2019) Kinetics and mechanism of Paraquat's degradation: UV-C photolysis vs UV-C photocatalysis with TiO_2/SiC foams, *Journal of*

- Hazardous Materials, 370: 164-171. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.009.
- [22]. Nguyen C.T., Nguyen T.H.H., Van Tung T., Tungtakanpoung D., Sac T.C., Vo T.K.Q. and Kaewlom P. (2023) Paraquat removal by free and immobilized cells of *Pseudomonas putida* on corn cob biochar, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 8: 100376. doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100376.
- [23]. Ao M., Liu K., Tang X., Li Z., Peng Q. and Huang J. (2019) BiOCl/TiO₂/Kieselguhr composites with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B, *Beilstein journal of nanotechnology*, 10: 1412-1422. doi.org/10.3762/bjnano.10.139.
- [24]. Wu Q. and Zhang Z. (2019) The preparation of self-floating Sm/N co-doped TiO₂/Kieselguhr hybrid pellet with enhanced visible-light-responsive photoactivity and reusability, *Advanced Powder Technology*, 30: 415-422. doi.org/10.1016/j.appt.2018.11.020.
- [25]. Akbari Sene R., Moradi G., Sharifnia S. and Rahmani F. (2020) Hydrogen evolution via water splitting using TiO₂ nanoparticles immobilized on aluminosilicate mineral: synergistic effect of porous mineral and TiO₂ content, *Desalination and water treatment*, 208: 273-286. doi.org/10.5004/dwt.2020.26403.
- [26]. Akbari Sene R., Sharifnia S. and Moradi G. (2018) On the impact evaluation of various chemical treatments of support on the photocatalytic properties and hydrogen evolution of sonochemically synthesized TiO₂/Clinoptilolite, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43: 695-707. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.099.
- [27]. Guo H., Jiang N., Wang H., Lu N., Shang K., Li J. and Wu Y. (2019) Degradation of antibiotic chloramphenicol in water by pulsed discharge plasma combined with TiO₂/WO₃ composites: mechanism and degradation pathway, *Journal of hazardous materials*, 371: 666-676. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.051.
- [28]. Cherrak R., Hadjel M., Benderdouche N., Adjdir M., Mokhtar A., Khaldi K., Sghier A. and Weidler P.G. (2020) Preparation of Nano-TiO₂/Kieselguhr Composites by Non-hydrolytic Sol-Gel Process and its Application in Photocatalytic Degradation of Crystal Violet, *Silicon*, 12: 927-935.
- [29]. Hua C., Liu X., Ren S., Zhang C. and Liu W. (2020) Preparation of visible light-responsive photocatalytic paper containing BiVO₄@Kieselguhr/MCC/PVBCFs for degradation of organic pollutants, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 202: 110897. doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110897.
- [30]. Jia Z., Li T., Zheng Z., Zhang J., Liu J., Li R., Wang Y., Zhang X., Wang Y. and Fan C. (2020) The BiOCl/Kieselguhr composites for rapid photocatalytic degradation of ciprofloxacin: Efficiency, toxicity evaluation, mechanisms and pathways, *Chemical Engineering Journal*, 380: 122422. doi.org/10.1016/j.cej.2019.122422.
- [31]. Balta Z. and Simsek E.B. (2020) Insights into the photocatalytic behavior of carbon-rich shungite-based WO₃/TiO₂ catalysts for enhanced dye and pharmaceutical degradation, *New Carbon Materials*, 35: 371-383. doi.org/10.1016/S1872-5805(20)60495-4.
- [32]. Khan H., Rigamonti M.G., Patience G.S. and Boffito D.C. (2018) Spray Dried TiO₂/WO₃ Heterostructure for Photocatalytic Applications with Residual Activity in the Dark, *Applied Catalysis B: Environmental*, 226: 311-323. doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.049.
- [33]. Sun Z., Bai C., Zheng S., Yang X. and Frost R.L. (2013) A comparative study of different porous amorphous silica mineralssupported TiO₂ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 458: 103-110. doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.035.
- [34]. Barbosa I.A., Zanatta L.D., Espimpolo D.M., Silva D.L., Nascimento L.F., Zanardi F.B., Sousa Filho P.C., Serra O.A. and Iamamoto Y. (2017) Magnetic diatomite(Kieselguhr)/Fe₂O₃/TiO₂ composite as an efficient photo-Fenton system for dye degradation, *Solid State Sciences*, 72: 14-20. doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.08.007.



Investigation of Different Immobilization Methods of $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ Nanocomposite over Kieselguhr for Photocatalytic Removal of Agricultural Herbicide

Rojiar Akbari Sene*, Farhad Rahmani and Maryam Moradi

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

r.akbari@uok.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2025.5464.3433

Received: May 29, 2024

Accepted: January 01, 2025

Introduction

In recent years, photocatalytic processes using titanium dioxide as a high-activity semiconductor have been established as an effective and cost-efficient method for organic pollutants degradation. However, several limitations including the rapid recombination rate of electron-hole pairs, low adsorption capacity, tendency to agglomeration of nanoparticles and difficult recovery of TiO_2 nanoparticles are still considered the most important challenges for the application of this material [1]. Among the various strategies, the formation of a heterojunction structure between TiO_2 and a suitable semiconductor is one of the most effective approaches to overcome some of the aforementioned limitations [2]. Tungsten trioxide (WO_3), with its narrow band gap and strong oxidation power, appears to be a promising choice for combination with TiO_2 . In addition, this combination could enhance electron lifetime on the titania surface and facilitate the formation of a suitable heterojunction [3]. Although the formation of a $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ heterojunction shows improved photocatalytic efficiency compared to pure titania, this composite still faces some challenges such as rapid catalyst agglomeration in the reaction solution, low adsorption capacity, difficult recovery and separation and high costs. Immobilizing the $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ heterojunction over a cheap and readily available porous mineral support with high adsorption capacity can lead to reduced electron-hole recombination, increased accessibility to active sites, and improved separation and recovery of photocatalyst particles from the reaction solution

[4]. Kieselguhr is a porous siliceous mineral with a large number of silicon hydroxide groups, acidic sites and hydrogen bonds on its surface as adsorption sites, which can significantly enhance the photocatalytic performance [5]. In addition to the nature of the support and the composition of the heterojunction, the immobilization method of the active phases on the support is also an important factor influencing the properties and performance of the final photocatalyst. According to the existing literature, no study has yet investigated the effect of the loading method of the $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ heterojunction on a kieselguhr support. Based on studies, herbicides present in agricultural wastewater are recognized as significant organic pollutants in groundwater and surface water, which can have detrimental effects on living organisms. Considering the extensive application and usage of paraquat in Iran, especially in the western region, it is considered a prominent pollutant in that area and therefore, its effective removal from water and soil seems to be essential [6]. Accordingly, in this research the photocatalytic performance and properties of photocatalysts prepared via different synthesis methods (solid state dispersion and precipitation) to find the most effective method of loading heterojunction nanoparticles onto the kieselguhr support were compared and evaluated for the first time.

Materials and Methods

In the SSD method, the required amounts of TiO_2 powder (P25 Degussa) and WO_3 nanoparticles were

initially placed in a mortar in the presence of ethanol as a dispersing agent and kieselguhr as support. Furthermore, the ethanol was evaporated while stirring and obtained sample was dried at 110 °C for 12 h and then calcined at 500 °C for 6 h, which is abbreviated as $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr}$ (SSD). In the precipitation method, the titanium tetraisopropoxide was dissolved in isopropanol and named as solution 1. Solution 2 was also prepared by solving the sodium tungstate dihydrate in distilled water. Then, solutions 1 and 2 with the appropriate amount of kieselguhr were mixed together and stirred for 1h. Next, 1 M HCl solution was added dropwise to the above mixture until a pH of 2 was reached and a precipitate was formed. In following, the obtained suspension was stirred under a reflux system for 4 h at a constant temperature of 75 °C. Then, the suspension was filtered and washed with deionized water until a neutral pH was achieved. Finally, the photocatalysts were dried at 110 °C for 12 h and calcined at 500 °C for 6 h, which is abbreviated as $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr}$ (P).

To evaluate the photocatalytic performance for paraquat degradation, a batch system including a 600 ml pyrex reactor and 125 W medium pressure Hg lamp as a UV light source was used. During each experiment, the photocatalyst was uniformly distributed in the paraquat-contaminated water (10 ppm) with a dosage of 0.5 g/L. The solution undergoes a two-hour

testing period in the absence of light to determine the equilibrium between absorption-desorption. Then, the light source is turned on and the photocatalytic process begins. During designated intervals, sampling is done from the reaction solution, and the concentration of paraquat in the samples is determined using a spectrophotometer at 225 nm.

Results and Discussion

Photocatalyst Characterization

To investigate the physical and chemical properties of photocatalysts, analyses such as XRD, FESEM/EDX, FTIR, DRS, and PL were used, and the results of the FESEM/EDX and PL analyses are presented in Figs. 1 and 2. An overview of the FESEM images showed a better distribution of surface particles and a more uniform morphology with less agglomeration in the sample prepared by the precipitation method compared to SSD method. On the basis of photoluminescence analysis, the PL signal intensity in the $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr}$ (P) photocomposite was lower than that in the $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr}$ (SSD) sample. Moreover, the lower PL signal intensity in the sample synthesized by the precipitation method attributed to the better dispersion of WO_3 and TiO_2 nanoparticles on the kieselguhr support, which it leads to a decrease in the recombination rate of electron-hole pairs.

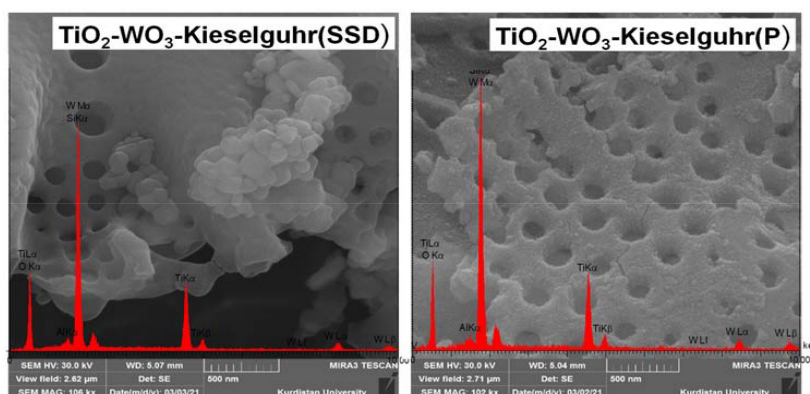


Fig. 1 FESEM/EDX analysis of the synthesized samples.

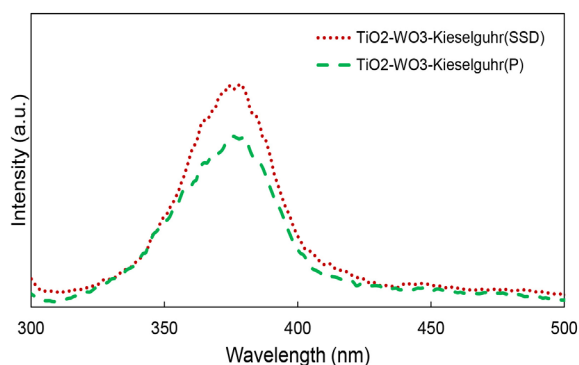


Fig. 2 PL analysis of the synthesized samples.

Photocatalytic Performance

The paraquat removal efficiency of pure TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Kieselguhr}$ photocatalysts synthesized by different methods were investigated, and the results are shown in Fig. 3. The findings demonstrated that the photocatalytic performance is highly dependent on the synthesis method and the sample synthesized by the precipitation method exhibited higher photocatalytic activity in the removal of paraquat herbicide. The enhanced efficiency may be due to the improved structural and surface properties such as more uniform morphology, better distribution of active sites, stronger metals-support interaction and lower recombination rate of electron-hole pairs in this sample, which it was also consistent with the results of FESEM and PL analyses.

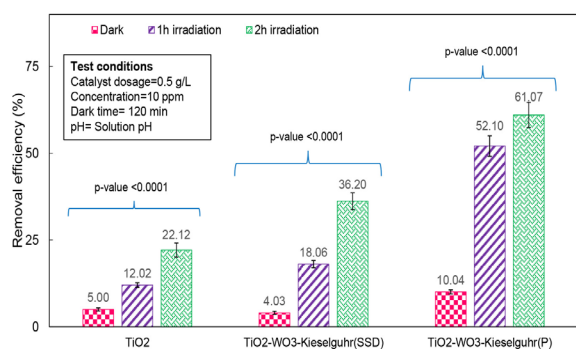


Fig. 3 Removal efficiency of paraquat by the synthesized samples.

The photocatalytic removal efficiency of paraquat by the TiO₂-WO₃-Kieselguhr (P) photocatalyst reached 62% after 2h of UV irradiation which was almost three times higher than the removal rate of the pure TiO₂ as a reference sample. Under 2h UV irradiation and optimal operation conditions (5 ppm pollutant concentration and 1.5 g/L photocatalyst dosage), 84% of paraquat photocatalytic removal was obtained over precipitation synthesized sample.

Conclusions

According to the obtained results, it can be concluded that utilizing inexpensive kieselguhr as a mineral support, coupled with the optimized precipitation method for loading the TiO₂-WO₃ heterojunction, significantly improves the photocatalytic degradation of paraquat. superior photocatalytic activity observed in the synthesized sample via the precipitation method can be attributed to improved photocatalytic properties, such as more uniform morphology, better dispersion of active sites and stronger metal-support interaction, resulting in a lower electron-hole pairs recombination rate compared to the solid-state distribution method, which was also confirmed by characterization results.

References

1. Riboni F., Bettini L.G., Bahnemann D. W. and

Selli E. (2013). WO₃-TiO₂ vs. TiO₂ photocatalysts: effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides, *Catalysis Today*, 209: 28-34, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.01.008>.

2. Tahir M.B., Sagir M. and Shahzad K. (2019). Removal of acetylsalicylate and methyl-theobromine from aqueous environment using nano-photocatalyst WO₃-TiO₂ @g-C₃N₄ composite, *Journal of Hazardous Materials*, 363: 205-213, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.055>.
3. Mohd Razali N.A., Wan Salleh W.N., Aziz F., Jye L.W., Yusof N., and Ismail A.F. (2021). Review on tungsten trioxide as a photocatalysts for degradation of recalcitrant pollutants, *Journal of Cleaner Production*, 309: 127438, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127438>.
4. Zhang Y., Xiong M., Sun A., Shi Z., Zhu B., Macharia D.K., Li F., Chen Z., Liu J. and Zhang L. (2021). MIL-101(Fe) nanodot-induced improvement of adsorption and photocatalytic activity of carbon fiber/TiO₂-based weavable photocatalyst for removing pharmaceutical pollutants, *Journal of Cleaner Production*, 290: 125782, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125782>.
5. Zhang G., Liu Y., Hashisho Z., Sun Z., Zheng S. and Zhong L. (2020). Adsorption and photocatalytic degradation performances of TiO₂/Kieselguhr composite for volatile organic compounds: Effects of key parameters, *Applied Surface Science*, 525: 146633, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146633>.
6. Marien C.B.D., Le Pivert M., Azaïs A., M'Bra I.C., Drogui P., Dirany A. and Robert D. (2019). Kinetics and mechanism of Paraquat's degradation: UV-C photolysis vs UV-C photocatalysis with TiO₂/SiC foams, *Journal of Hazardous Materials*, 370: 164-171, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.009>.