

تخریب پارانیتروفنل (PNP) در محیط آبی با استفاده از فوتوکاتالیست‌های پایه تنگستن اکسید فعال شده با نور مرئی

فاطمه هدایتی نسب^۱، علیرضا زارعی^{۲*} و هادی رضایی وحیدیان^۳

۱- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۲- دانشیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۳- دکتری شیمی کاربردی، پژوهشکده سامانه‌های حمل و نقل فضایی، پژوهشگاه فضایی ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۶، بازنگری: مرداد ۱۳۹۶، پذیرش: شهریور ۱۳۹۶

چکیده: پارانیتروفنل (PNP) به عنوان یک ماده نیتروآروماتیک، از آلاینده‌های سمی موجود در پساب‌های صنعتی است. در این مقاله تخریب این آلاینده به روش فوتوکاتالیستی با استفاده از کاتالیست‌های $\text{Na}_{0.01}\text{WO}_3$ ، WO_3 و CuWO_4/CuO تحت نور مرئی بررسی شده است. کاتالیست‌های مربوطه با روش آب‌گرمایی سنتز شده و فرایند در یک واکنشگاه تعلیق‌ای سوسپانسیونی مجهز به یک لامپ متال هالید W ۴۰۰ انجام شده است. کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس XRD، میکروسکوپ الکترونی روبشی FE-SEM و طیف‌سنجی بازتاب نفوذی DRS شناسایی شده‌اند. عامل‌های مؤثر بر فرایند مانند pH، دمای واکنش و شدت نور موردبررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که برای غلظت ppm ۲۰۰۰ از کاتالیست و ppm ۲۰ از PNP، دمای 25°C و pH برابر با ۱۱٫۵، پس از ۲۴۰ دقیقه، بازده تخریب با استفاده از کاتالیست‌های CuWO_4/CuO و $\text{Na}_{0.01}\text{WO}_3$ ، WO_3 به ترتیب ۴۰٪، ۳۰٪ و ۳۰٪ به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: تخریب پارانیتروفنل، فرایند اکسایش پیشرفته، فوتوکاتالیست تنگستن اکسید، سنتز آب گرمایی، نور مرئی

مقدمه

مشتقات نیتروآروماتیک استفاده‌های زیادی می‌شود. با توجه به سمیت این ترکیبات، ورود آن‌ها به محیط زیست منجر به آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی شده و زندگی موجودات آبی و انسان را با خطر مواجه می‌کند. پارانیتروفنل (PNP) از جمله مشتقات نیتروآروماتیک است که در دمای 25°C دارای حلالیت ۱۶ گرم بر لیتر است. پارانیتروفنل ترکیبی با رنگ زرد تا قهوه‌ای

با توجه به کمبود آب، تصفیه پساب‌های صنعتی و استفاده دوباره از پساب‌های تصفیه‌شده، لازم و ضروری است. بسته به نوع صنعت و نوع فرایند کاربردی آن، ترکیباتی که در پساب‌های صنعتی یافت می‌شوند نیز متفاوت است. در صنایع دفاعی و پژوهشگاه‌های وابسته به آن‌ها با توجه به فعالیتی که دارند، از

1. P-nitrophenol

برای فعال‌سازی فوتوکاتالیست‌ها یکی از محدودیت‌های این روش بوده که منجر به صرف هزینه نیز می‌شود، به همین دلیل استفاده از فوتوکاتالیست‌هایی که با نور مرئی فعال می‌شوند مورد توجه پژوهشگران این زمینه قرار گرفته است.

حدود ۵۰-۴۰٪ انرژی نور خورشید در ناحیه طول موج مرئی است و تنها ۶-۵٪ انرژی آن در ناحیه طول موج فرابنفش قرار دارد. تنگستن تری‌اکسید یک نیم‌رسانا اکسید فلزی فعال در ناحیه مرئی ($>420 \text{ nm}$) با انرژی نوار گاف $2.8-2.5 \text{ eV}$ است که به دلیل ویژگی‌هایی مانند پایداری شیمیایی، غیر سمی بودن، تهیه آسان با خلوص بالا، حساسیت بالا در جذب نور و سایر ویژگی‌های الکترونیکی آن پژوهش‌های زیادی روی آن انجام گرفته است. از توانایی فوتوکاتالیستی تنگستن تری‌اکسید در ناحیه مرئی برای تخریب آلاینده‌های محیط زیستی پایدار می‌توان استفاده کرد. همچنین، از خاصیت فوتوالکتروشیمیایی آن برای تولید سوخت پاک (هیدروژن)، از شکافت آب می‌توان بهره برد. این فوتوکاتالیست در حضور نور خورشید بازده بهتری نسبت به تیتانیم دی‌اکسید نشان می‌دهد. نیشیمو^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ با استفاده از اوزوناسیون فوتوکاتالیستی تنگستن اکسید (WO_3/O_3) تخریب فنل را مورد بررسی قرار دادند که در حضور اوزون توانستند فعالیت فوتوکاتالیستی تنگستن تری‌اکسید را به‌طور قابل توجهی افزایش دهند [۲۱]. به‌طور معمول سرعت واکنش به‌وسیله رادیکال هیدروکسیل برای واکنش‌های مشابه 10^6 تا 10^9 برابر سریعتر از مولکول‌های اوزون است. گروه پژوهشی لی^۲ از WO_3 و فنتون ($\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$) استفاده کردند که توانستند پاراکلروفنل را تخریب کنند [۲۲]. همچنین، در سال ۲۰۱۲ گروه پژوهشی پژوهشگاه مواد و انرژی ایران با استفاده از نانوذرات تنگستن اکسید به روش شیمیایی تحت پرتو فرابنفش، هیدروکربن نفتالی را حذف کردند [۲۳]. در سال ۲۰۱۵ کیم^۳ و همکارانش اثر اکسیدان‌های معدنی ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HSO_5^- , IO_4^-) را در میزان بازده تخریب پاراکلروفنل در حضور و عدم حضور تنگستن تری‌اکسید مورد مطالعه قرار دادند که نتایج سامانه ($\text{WO}_3/\text{IO}_4^-$) بیشترین عملکرد

بوده و دارای LD_{50} برابر با 250 mg/kg است که بیانگر سمیت این ماده است. بنابراین، حذف این ماده از محیط آبی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. روش‌های فیزیکی مانند جذب سطحی به‌وسیله کربن فعال مغناطیسی شده [۱]، زغال سنگ و خاک رس [۲ تا ۴] برای حذف آن استفاده شده است.

در سال‌های اخیر، روش‌های اکسایش پیشرفته (AOP) برای حذف آلاینده‌های سخت تجزیه پذیر و سمی از آب آشامیدنی و پساب‌های کارخانجات صنعتی، گسترش زیادی یافته است. اغلب روش‌های اکسایش پیشرفته بر اساس تولید یا استفاده از گونه‌های فعال، نظیر رادیکال هیدروکسیل است که دامنه وسیعی از آلاینده‌ها را به سرعت و به‌طور غیر انتخابی اکسید می‌کند [۵]. روش‌هایی مانند اکسایش کاتالیستی با استفاده از فنتون، پرسولفات و هیدروژن پراکسید نیز به عنوان روش اکسایش پیشرفته در حذف PNP استفاده شده است [۶ تا ۱۲]. در میان فرایندهای اکسایش پیشرفته، روش فوتوکاتالیستی ناهمگن به‌عنوان یک روش کم هزینه، بدون نیاز به مصرف مواد شیمیایی، توانایی معدنی‌سازی کامل آلاینده‌های آلی در دما و فشار محیط را دارد. واکنش‌های فوتوکاتالیستی از طریق تابش نور با انرژی کافی به یک اکسید فلزی نیم‌رسانا انجام می‌شوند که موجب انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌شود که منجر به تولید زوج الکترون و حفره می‌شود. زوج الکترون و حفره ایجاد شده می‌تواند به‌طور مستقیم مولکول‌های آلاینده را اکسید کرده و یا با مولکول‌های H_2O و OH^- واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل OH^\bullet تولید کند [۱۳]. در میان چندین نمونه نیم‌رسانا، TiO_2 برای محیط‌های مفاوت به کار می‌رود. این ترکیب غیر سمی است و در برابر فوتون و خوردگی شیمیایی، پایداری مطلوبی از خود نشان می‌دهد. انرژی نوار گاف آن حدود 3.2 eV است. بنابراین، فوتونی که جذب می‌کند نزدیک فرابنفش با طول موج کمتر از 387 nm است. تاکنون از کاتالیست‌های TiO_2 ، SnO_2 ، ZrO_2 و ZnO با روش فوتوکاتالیستی ناهمگن تحت فرابنفش برای حذف پارانیتروفنل استفاده شده است [۱۴ تا ۲۰]. استفاده از فرابنفش

1. Advance oxidation process

2. Nishimoto

3. Lee

4. Kim

نفوذی DRS (VASPEC-2048-TEC) برای تخمین انرژی نوار گاف اکسیدهای نیم رسانا استفاده شده است. همچنین، از طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS, American EDAX) برای تجزیه عنصری نمونه‌ها استفاده شده است.

سنتز کاتالیست‌ها

سنتز تنگستن تری‌اکسید (WO_3)

برای تهیه تنگستن تری‌اکسید از روش آب گرمایی در دما و فشار پایین استفاده شده است. ابتدا ۱٫۵ گرم $Na_2WO_4 \cdot H_2O$ در ۳۰۰ آب یون‌زدوده حل شد و ۹۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۶N به محلول سدیم تنگستات افزوده شد تا رسوب تنگستیک اسید تشکیل شود. سپس رسوب به دست آمده شسته شد تا pH محلول زیر صافی به ۶ رسید و در آن تحت دمای $60^\circ C$ خشک شد. در نهایت پودر تنگستیک اسید با کلسینه شدن به مدت ۹۰ دقیقه در کوره تحت هوا در دمای $300^\circ C$ به تنگستن تری‌اکسید (WO_3) تبدیل شد. در این روش سنتز، برای کنترل اندازه و ریخت نانوذرات از ماده فعال در سطح استفاده شد که بسته به نوع ماده فعال در سطح مورد استفاده ریخت‌های متفاوت نانوذرات (نانومیل، نانوکره، نانوصفحه، نانوسوزن و غیره) سنتز می‌شود. در این کار از اگزالیک اسید برای کنترل اندازه نانوصفحات استفاده شده است [۲۷].

سنتز سدیم تنگستن برنز $Na_{0.01}WO_3$

فوتوکاتالیست $Na_{0.01}WO_3$ به روش آب گرمایی سنتز شد. برای تهیه فوتوکاتالیست مورد نظر ابتدا رسوب تنگستیک اسید مشابه سنتز تنگستن تری‌اکسید تهیه شد و برای وارد کردن اتم سدیم در ساختار بلوری تنگستن تری‌اکسید مقدار محاسبه شده، 0.003 گرم سدیم کلرید به تعلیق افزوده شد. ساختار کلی سدیم تنگستن برنز به صورت Na_xWO_3 است که X نسبت جرمی اتم سدیم وارد شده به محلول است. رسوب به دست آمده شستشو داده

فوتوکاتالیستی را نشان داد [۲۴]. در همین سال، اسلام^۱ با سنتز نانودیسک‌هایی از تنگستن اکسید گروهی از ترکیبات آروماتیک را تخریب کردند [۲۵]. در سال ۲۰۱۷ نابی^۲ و همکارانش با استفاده از یک بستر جاذب یک سامانه سه‌تایی زئولیت / تنگستن تری‌اکسید / پلی‌آیلین (Zeolite-HX/ WO_3 /PANI) را سنتز کردند و تخریب پارانیتروفنل با اکسند هیدروژن پراکسید را مورد بررسی قرار دادند [۲۶].

در این پژوهش، تخریب پارانیتروفنل به عنوان آلاینده سخت تجزیه‌پذیر، با کاتالیست‌های فعال شده در نور مرئی و بدون استفاده از اکسند کمی انجام شده است. برای این منظور، از کاتالیست‌های WO_3 ، $Na_{0.01}WO_3$ و $CuWO_4/CuO$ که با روش آب گرمایی سنتز شده‌اند، استفاده شده و عملکرد آن‌ها در تخریب پارانیتروفنل (PNP) مورد ارزیابی قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد مصرفی و تجهیزات

سدیم تنگستات دو آبه ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) و مس نیترات پنج آبه ($Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$)، در سنتز تنگستن اکسید و مس اکسید استفاده شدند. اگزالیک اسید ($H_2C_2O_4$) به عنوان کاهنده استفاده شد. سدیم هیدروکسید (NaOH) و هیدروکلریک اسید برای تنظیم pH به کار گرفته شدند. اتانول (C_2H_5OH) برای شستشو کاتالیست‌های تهیه شده و پارانیتروفنل ($C_6H_5NO_3$) به عنوان آلاینده در نظر گرفته شده است. برای محلول‌سازی و سنتز از آب یون‌زدوده استفاده شد. تمامی مواد ساخت شرکت مرک بودند.

بررسی مقدار جذب نمونه‌ها با استفاده از یک دستگاه طیف‌نورسنج دوپرتویی هیتاچی (Shimadzu UV-3101PC) انجام شد. برای تأیید و تعیین ساختار بلوری نانوذرات اکسید فلزی و نوع فاز آن‌ها از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) (PW3040/60)، برای ریخت‌شناسی نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Hitachi S4160) FE-SEM و برای بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی در ناحیه مرئی از طیف‌سنجی بازتاب

1. Aslam 2. Nambi

شد تا pH محلول زیر صافی به ۶ رسید و در دمای °C ۶۰ در آن خشک و در نهایت کلسینه شد [۲۸].

سنتز کامپوزیت مس تنگستات/مس اکسید $CuWO_4/CuO$ سنتز این کامپوزیت به روش آب گرمایی انجام شد. به این ترتیب که به‌طور هم‌زمان در یک مرحله مس اکسید و مس تنگستات تشکیل شد. ابتدا مقدار ۱٫۶ گرم از سدیم تنگستات دو آبه و مقدار ۱٫۴ گرم نمک مس نیترات پنج آبه هر کدام در ۵۰ میلی لیتر آب یون‌زدوده حل شدند. در مرحله بعد محلول سدیم تنگستات قطره قطره به محلول مس نیترات افزوده شد و پس از چند دقیقه با افزودن محلول سدیم هیدروکسید، pH محلول روی ۹ تنظیم و به مدت نیم ساعت هم‌زده شد. سپس محلول به اتوکلاو منتقل و به مدت ۲۰ ساعت در دمای °C ۱۷۰ در آن قرار داده شد. پس از خنک شدن اتوکلاو، رسوب به‌دست آمده شسته و به مدت ۱۰ ساعت در دمای °C ۶۰ در آن خشک شد. در نهایت کامپوزیت به‌دست آمده در دمای °C ۵۰۰ به مدت ۳ ساعت در کوره تحت هوا کلسینه شد [۲۹].

واکنشگاه تخریب فوتوکاتالیستی

فرایند مورد نظر در یک واکنشگاه با حجم ۲۵۰ میلی لیتر مجهز به یک لامپ متال هالید ۴۰۰ وات با فاصله ۲۰ سانتی‌متر از سطح محلول در بالای واکنشگاه قرار داشت، انجام گرفت. برای کنترل دمای واکنش، از جریان آب استفاده شد. همچنین، برای پخش شدن کامل کاتالیست از همزن مغناطیسی استفاده شد و به‌منظور عدم کاهش شدت نور لامپ، سامانه در یک محفظه با پوشش دیواره بازتابان قرار گرفت.

آزمایش فوتوکاتالیستی

برای بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی، محلولی از پارانیتروفنل با غلظت ۲۰ ppm تهیه شد و pH آن تنظیم شده و به واکنشگاه منتقل شد. سپس به مقدار مشخص از کاتالیست‌های سنتز شده

به محلول افزوده شده و به مدت یک ساعت بدون روشن کردن لامپ هم زده شد تا تعادلات جذب-واجذب انجام شود. سپس لامپ متال هالید روشن شد و محلول به مدت ۴ ساعت تحت نور قرار گرفت. در طی فرایند از محلول نمونه برداری می‌شد و پس از جداسازی کاتالیست به‌وسیله دستگاه گریزان، میزان جذب نمونه‌ها با طیف‌نورسنج UV-Vis در طول موج ۴۰۰ نانومتر مورد بررسی قرار می‌گرفت. بازده تخریب براساس رابطه ۱ محاسبه شد.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن R بازده تخریب، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت PNP پس از تخریب است.

نتیجه‌ها و بحث

در این بخش به مشخصه‌یابی هر یک از کاتالیست‌های سنتز شده پرداخته شده است. و اثر عامل‌های مؤثر بر عملکرد فوتوکاتالیستی آن‌ها در تخریب PNP تحت نور مرئی مورد بررسی قرار گرفته است. در سال‌های اخیر، استفاده از کاتالیست‌های فعال در نور مرئی برای تخریب آلاینده‌ها در سطح وسیع مانند رودخانه‌ها، دریاچه و اقیانوس و محدودیت کمتر در صنعت گسترش زیادی یافته است. راهبرد تهیه کاتالیست پایدار و فعال در نور مرئی برای تخریب آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است که در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است.

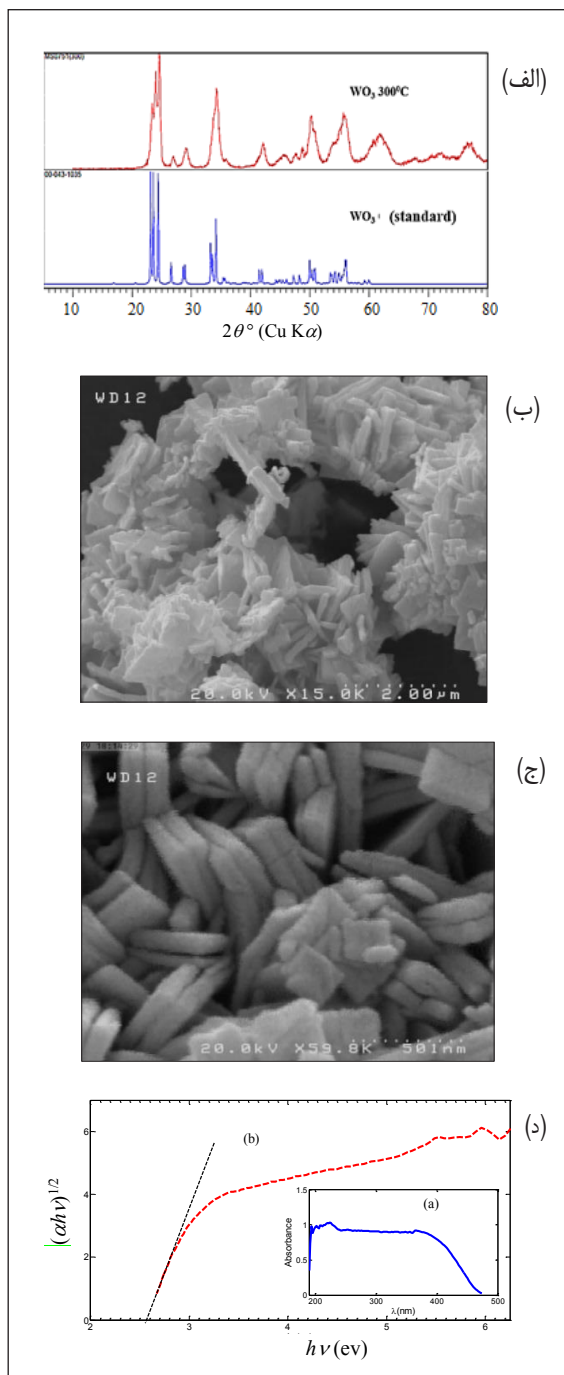
مشخصه‌یابی کاتالیست‌های سنتز شده

تنگستن تری‌اکسید (WO_3)

برای بررسی ویژگی‌های فوتوکاتالیستی تنگستن تری‌اکسید از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) و طیف‌سنجی بازتاب نفوذی (DRS) استفاده شده است.

برای تعیین فاز و اندازه بلورهای نانوذرات اکسید فلزی از پراش

1. Diffuse reflection spectroscopy (DRS)



شکل ۱ (الف) الگوی XRD نمونه WO₃ کلسینه شده در دمای ۳۰۰°C در مدت ۹۰ دقیقه، (ب) و (ج) تصویرهای FE-SEM نانو صفحات WO₃ طیف بازتاب نفوذی شامل (a) طیف جذبی UV-Vis و (b) انرژی نوار گاف WO₃

پرتو ایکس استفاده شد که در شکل ۱-الف نشان داده شده است. اندازه ذرات بلوری (D، بر حسب نانومتر) با استفاده از رابطه شرر تعیین شد. رابطه شرر، وابستگی اندازه ذرات به گستردگی و پهن شدن خطوط پراش را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۱-الف نشان داده شده است، همخوانی پیک‌های ساختار بلوری تنگستن تری‌اکسید با پیک‌های نمونه استاندارد (JCPDS No.: 43-1035) تشکیل ساختار بلوری مونوکلینیک می‌شود. شدت پیک در زاویه‌های 2θ برابر با ۲۳٫۱°، ۲۳٫۷° و ۲۴٫۵° در الگوی پراش پرتو ایکس، مربوط به صفحات (۲۰۰)، (۰۲۰) و (۰۰۲) در ساختار مونوکلینیک است که بیشینه شدت پیک مربوط به صفحه (۲۰۰) در زاویه 2θ برابر با ۲۴٫۵° است. براساس رابطه شرر و زاویه ۲۴٫۵° میانگین اندازه بلورهای نانوذرات ۱۶٫۶ nm محاسبه شد.

برای ریخت‌شناسی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FE-SEM با ولتاژ ۲۰ KV استفاده شد. تصویر مربوط در شکل ۱-ب و ۱-ج نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که ذرات به صورت نانوصفحات تشکیل شده‌اند که ضخامت صفحات از ۷۳ تا ۱۰۰ نانومتر متغیر است.

طیف DRS بر اساس تاباندن نور به سطح یک ماده جامد و اندازه‌گیری میزان بازتاب پخشی یا جذب نمونه بر حسب طول موج و مقایسه با یک نمونه استاندارد (بدون جذب با پراکندگی زیاد، به‌طور معمول باریم سولفات) به‌دست می‌آید. اندازه‌گیری بازتاب پخشی به ویژه برای ارزیابی ویژگی نوری مواد پودری مناسب است. محاسبه انرژی نوار گاف از طیف بازتاب نفوذی از معادله ۲ به‌دست آمد.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (2)$$

که α ، $h\nu$ ، A ، E_g به ترتیب انرژی نوار گاف نوری، ثابت تناسب، فرکانس نور و ضریب جذب هستند. n نیز به نوع انتقالات الکترونی مجاز و ممنوع در سطوح انرژی نوار ظرفیت (VB) و نوار رسانایی (CB) اکسید فلزی نیم‌رسانا وابسته است.

منجر به متفاوت شدن تراز انرژی نوار رسانایی، نسبت به ترازهای انرژی موجود در تنگستن تری اکسید می شود. در واقع با افزایش سطح تراز فرمی در بالای نوار رسانایی، ترازهای پایینی (3d) پر می شوند و ترازهای بالاتر اتم تنگستن به عنوان عامل گیرانداز، حامل های بار (الکترون) عمل می کنند [۲۹]. هدف از سنتز این کاتالیست بهبود بازده فوتوکاتالیستی با کاهش دادن سرعت باز ترکیبی حفره-الکترون است. اتم سدیم موجب انتقال چگالی بار به ترازهای سطوح نوار رسانایی شده و با افزایش سرعت نفوذ بار به سطح ذره فرصت بیشتری برای زمان ماند بار در سطح دارد و گیراندازی بار توسط یک اکسنده یا کاهنده بیشتر شده و باز ترکیبی کاهش می یابد. از طرف دیگر وارد شدن اتم سدیم در ساختار تنگستن تری اکسید انرژی نوار گاف را افزایش می دهد که تا حدی از فعالیت فوتوکاتالیستی آن در ناحیه نور مرئی می کاهد. برای بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی مشابه کاتالیست WO_3 انرژی نوار گاف $Na_{0.01}WO_3$ ، حدود 2.79 eV معادل طول موج 450 nm تخمین زده شد. نتایج مربوط در شکل (۲-د) ارائه شده است.

مس تنگستات / مس اکسید ($CuWO_4/CuO$)

کامپوزیت مس تنگستات/اکسید مس نیز در راستای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی تنگستن تری اکسید در نور مرئی با کاهش انرژی نوار گاف و سرعت بازترکیبی کمتر با استفاده از نشانندن مس اکسید روی فیلم نازک مس تنگستات سنتز شده است. فعالیت فوتوکاتالیستی این کاتالیست مطابق گزارش چن^۴ و همکارانش [۳۰] تاکنون برای تخریب فنل و رنگ های آزو در حضور لامپ زنون 150 W و ات به کار برده شده است. در این پژوهش از این کاتالیست برای تخریب پارانیتروفنل در حضور نور مرئی استفاده شد که نتایج این بررسی ها در بخش های بعدی ارائه شده است. برای تأیید ساختار بلوری و سایر ویژگی های فوتوکاتالیستی در ناحیه مرئی از طیف پراش پرتو ایکس XRD و طیف بازتاب نفوذی DRS استفاده شده است.

طیف XRD مربوط به کاتالیست $CuWO_4/CuO$ به همراه طیف های استاندارد مربوط در شکل ۳-الف نشان داده

در صورتی که سازوکار انتقالات الکترونی مجاز یا ممنوع مستقیم^۱ باشند، n برابر با 0.5 و 1.5 ، و در صورتی که غیر مستقیم^۲ باشند، n برابر با 1 ، 2 و 3 است. با در نظر گرفتن $ahv = 0$ خط مماس بر شیب منحنی رسم شد و $E_g = hv$ به دست آمد. همچنین، برای تخمین انرژی نوار گاف ابتدا نمودار جذب بر حسب طول موج رسم شد و سپس با استفاده از معادله ۳ محاسبات مربوطه انجام شد و طیف $(ahv)^{1/2}$ بر حسب hv به دست آمد. با رسم خط مماس بر شیب منحنی به دست آمده و تقاطع آن با محور x ها مقدار انرژی نوار گاف، E_g ، برابر 2.55 eV ، معادل 470 nm تخمین زده شد. نتایج در شکل ۱-د آورده شده است.

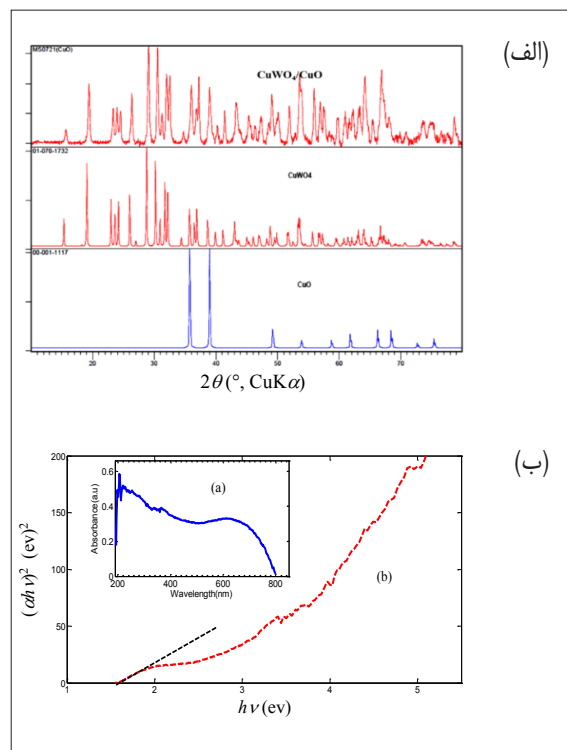
سدیم تنگستن برنز ($Na_{0.01}WO_3$)

در این بخش به بررسی ویژگی های فوتوکاتالیستی سدیم تنگستن تری اکسید پرداخته شده است. بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی کاتالیست $Na_{0.01}WO_3$ (برای غلظت 2000 ppm از کاتالیست و 20 ppm از PNP، دمای 25°C و pH برابر با 11.5) مشابه کاتالیست WO_3 انجام شد. در شکل ۲-الف الگوی XRD کاتالیست $Na_{0.01}WO_3$ نشان داده شده است. با توجه به همخوانی پیک های الگوی پراش $Na_{0.01}WO_3$ کلسینه شده با الگوی استاندارد (JCPDS No.: 43-1035)، فاز بلوری مونوکلینیک آن تأیید می شود. تصویر FE-SEM این کاتالیست در شکل ۲-ب نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود ذرات به صورت نانوصفحات با ضخامت بیشتر از 40 nm سنتز شده است. همچنین، طیف آنالیز عنصری EDS کاتالیست $Na_{0.01}WO_3$ در شکل ۲-ج، حضور اتم های (Na و O، W) را تأیید می کند. با توجه به اینکه طیف بازتاب نفوذی (DRS) تأییدی بر تشکیل فاز بلوری اکسید فلزی مورد نظر است، طیف DRS ترکیب سنتز شده و انرژی نوار گاف آن به طور کامل مشابه گزارش آقای ونگ^۳ و همکارانش است [۲۸].

در طی مراحل تهیه و آماده سازی کاتالیست، ریخت سطح و اندازه آن تغییر می کند، این تغییرات با وارد شدن اتم سدیم

1. Direct 2. Indirect 3. Wang 4. Chen

بخش‌های قبلی، DRS مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مربوط در شکل ۳-ب ارائه شده است. با توجه به طیف‌های به دست آمده انرژی نوار گاف CuWO_4/CuO ، حدود 1.55 eV معادل طول موج 830 nm تخمین زده شد.

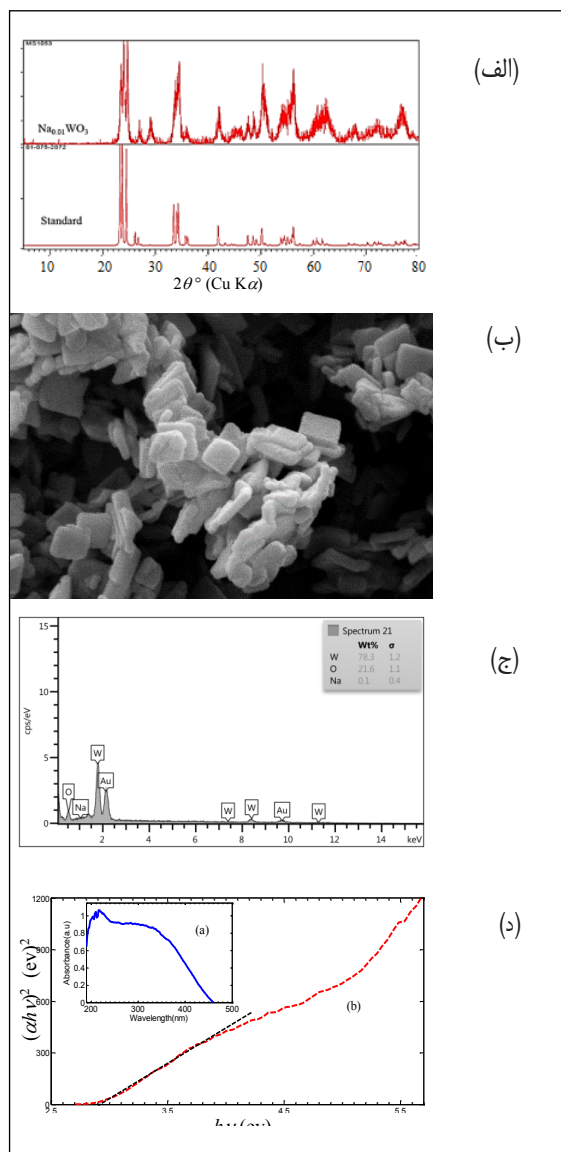


شکل ۳ (الف) الگوی XRD کاتالیست CuWO_4/CuO ، (ب) طیف بازتاب نفوذی، طیف جذبی (a) UV-Vis و انرژی نوار گاف (b) CuWO_4/CuO

اثر عامل‌ها بر فرایند اکسایش با WO_3

بررسی اثر pH و دما در فعالیت فوتوکاتالیستی WO_3 در تخریب PNP بررسی شد که نتایج مربوط در جدول ۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که برای pH های ۴، ۵، ۷، ۹ و ۱۱، به ترتیب مقدار تخریب ۱۴٪، ۲۲٪، ۲۳٪، ۳۰٪ و ۴۲٪ پس از ۲۴۰ دقیقه تابش با لامپ متال هالید به دست آمده است. در pH بازی یون هیدروکسید به عنوان پیش ماده تولید گونه اکسنده در سطح کاتالیست عمل کرده و در واکنش با حفره، رادیکال هیدروکسید تشکیل می‌شود [۳۱]. با توجه به بازده

شده است. با توجه به همخوانی پیک‌ها با نمونه استاندارد (JCPDS No.: 21-0307) مشخص شد که ساختار بلوری مس تنگستات تریکلینیک است و مس اکسید نیز ساختار مونوکلینیک دارد. به منظور بررسی گاف انرژی کاتالیست CuWO_4/CuO مشابه



شکل ۲ (الف) الگوی XRD نمونه $\text{Na}_{0.01}\text{WO}_3$ کلسینه شده در مدت ۹۰ دقیقه، (ب) تصویر FE-SEM نانو صفحات $\text{Na}_{0.01}\text{WO}_3$ ، (ج) طیف EDS کاتالیست $\text{Na}_{0.01}\text{WO}_3$ و (د) طیف بازتاب نفوذی شامل طیف جذبی (a) UV-Vis و انرژی نوار گاف (b) $\text{Na}_{0.01}\text{WO}_3$

تخریب بیشتر در pH برابر با ۱۱٫۵ و جلوگیری از افزایش بیشتر pH، این pH به عنوان pH بهینه انتخاب شد. برای بررسی اثر دما، فرایند مورد نظر در دو دمای °C ۲۵ و °C ۶۰ بررسی شد. با افزایش دما از ۲۵ به ۶۰ °C میزان تخریب کاهش یافته است. روند مشاهده شده می‌تواند به این دلیل باشد که افزایش دما سرعت ترکیب زوج الکترون-حفره تشکیل شده را بالا برده و اثر منفی بر فرایند اکسایشی خواهد داشت [۳۲].

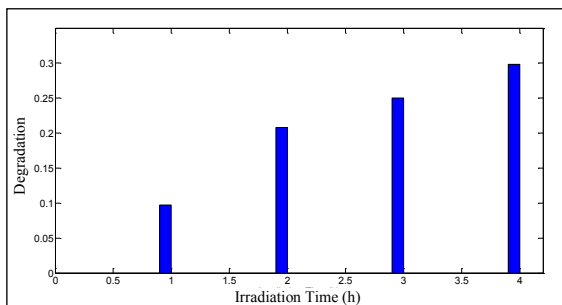
جدول ۱ تأثیر pH و دما در تخریب PNP با کاتالیست WO₃

pH	دما (°C)	درصد تخریب
۴٫۰	۲۵	٪۱۴
۷٫۵	۲۵	٪۲۳
۹٫۰	۲۵	٪۳۰
۱۱٫۵	۲۵	٪۴۲
۱۱٫۵	۶۰	٪۲۸

فعالیت فوتوکاتالیستی مؤثر با اندازه‌گیری بازده کوانتومی (Q) به دست می‌آید؛ که به معنی تعداد واکنش‌هایی است که یک فوتون جذب شده می‌تواند انجام دهد. نباید فراموش شود که جذب سطحی فوتون‌ها با نیم‌رسانا، مرحله اولیه فوتوکاتالیستی ناهمگن است. به‌طور آشکارا، فوتون‌هایی کارآمد هستند که قابلیت جذب به‌وسیله نیم‌رسانا را دارند. به همین دلیل نوع لامپ در فرایند فوتوکاتالیستی نقش مهمی دارد. لامپ‌های UV تابش نوری با طول موج کمتر از ۳۰۰ نانومتر دارند که جذب این محدوده از طول موج برای سلامتی انسان مضر است و انرژی مصرفی آن‌ها نیز بالاست. لامپ‌های LED در مقایسه با لامپ UV طول عمر بالاتری دارند و انرژی خیلی کمتری مصرف می‌کنند. همچنین، به تقریب طول موج‌های نور لامپ LED در ناحیه مرئی است. بنابراین، استفاده طولانی مدت از آن برای سلامتی انسان مشکلی ایجاد نمی‌کند و از لحاظ اقتصادی در مقیاس وسیع مقرون به صرفه است. در لامپ متال هالید یک جداره کوارتزی داخلی تعبیه شده است که به عنوان فیلتر

UV عمل می‌کند و از نشر این ناحیه جلوگیری می‌کند. در این پژوهش برای بررسی شدت لامپ به جای استفاده از توان بالاتر لامپ LED از لامپ متال هالید ۴۰۰ وات که شدتی ۱۳٫۳ برابر لامپ LED ۱۸ وات دارد استفاده شد. در اینجا قیمت به ازای هر لومن بر وات از نور لامپ مطرح است. هزینه هر لومن به ازای یک وات از نور لامپ متال هالید ۰٫۱ لامپ LED است و تهیه یک پرژکتور LED معادل شدت نور لامپ متال هالید هزینه بر است. به همین دلیل در بررسی شدت نور از دو نوع لامپ متال هالید ۴۰۰ وات و LED ۱۸ وات استفاده شد. در شدت نور بالا سرعت انتقال بار به نفوذ حامل‌های بار به سطح بیشتر شده و بازده تخریب افزایش می‌یابد که با افزایش توان لامپ متال هالید شدت نور در طول موج ۴۷۰ nm بیشتر شده و بازده تخریب افزایش می‌یابد. تأثیر شدت نور لامپ متال هالید و LED در میزان بازده فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به این که لامپ متال هالید شدت نور بیشتری نسبت به لامپ LED دارد، بازده فوتوکاتالیستی بهتری از آن انتظار می‌رود. اما نتایج نشان داد که تخریب PNP برای غلظت ppm ۲۰۰۰ از کاتالیست و ۲۰ ppm از PNP، دمای °C ۲۵ و pH برابر با ۱۱٫۵ با لامپ متال هالید و LED به ترتیب ۴۲٫۳٪ و ۴۳٫۴٪ است، با این تفاوت که سرعت تخریب با لامپ LED کمی بیشتر است. کاتالیست Na_{0.01}WO₃ که انرژی نوار گاف آن ۲٫۹ eV است در طول موج‌های ۴۵۰ نانومتر و کمتر از آن فعال است که بیشینه شدت لامپ LED نیز در طول موج ۴۵۰ nm قرار دارد. مقایسه نتایج در شکل ۴ آمده است. برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی CuWO₄/CuO، حذف PNP (برای غلظت ppm ۲۰۰۰ از کاتالیست و ۲۰ ppm از PNP، دمای °C ۲۵ و pH برابر با ۱۱٫۵) مورد آزمایش قرار گرفت. بازده تخریب PNP با استفاده از لامپ متال-هالید، ۳۰٪ به دست آمد که نتایج این بررسی در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به پایین بودن شدت طول موج ۸۳۰ نانومتر در محدوده طول موج لامپ LED و متال هالید، عملکرد فوتوکاتالیستی آن تنها با لامپ متال هالید که شدت بالاتری داشت بررسی شد.

۲۵ °C و pH برابر با ۱۱٫۵، ۳۰٪ است.

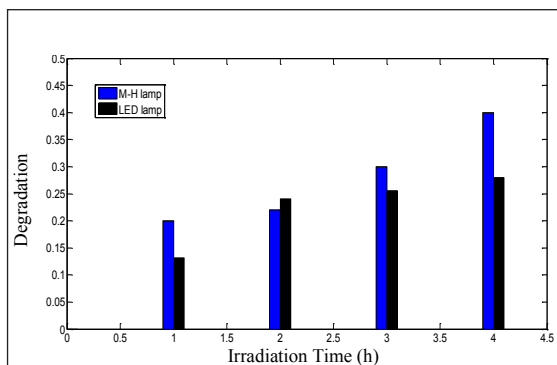


شکل ۵ تخریب PNP برای غلظت ۲۰۰۰ ppm از کاتالیست و ۲۰ ppm از Cu₂WO₄/CuO، دمای ۲۵ °C و pH برابر با ۱۱٫۵ با استفاده از کاتالیست

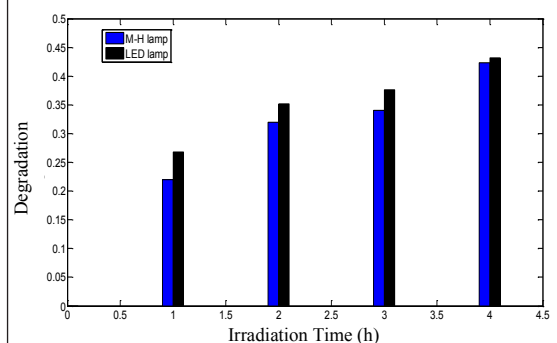
مطالعه مقایسه‌ای

به منظور مقایسه نتایج این کار با کارهای مشابه در تخریب آلاینده PNP با استفاده از فوتوکاتالیست‌های پایه اکسید تنگستن مطالعه مقایسه‌ای انجام شد که به طور خلاصه در جدول ۲ ارائه شده است. به این منظور مشخصات کلی فرایندها مانند انرژی نوار شکاف، نوع لامپ استفاده شده، غلظت اولیه آلاینده، زمان تخریب، بازده تخریب و نوع اکسیدان کمی ارائه شده است. گروه پژوهشی لئو^۱ در سال ۲۰۱۳ با استفاده از کاتالیست PNP، TiO₂/WO₃ را تخریب کردند. این کامپوزیت به دلیل حضور اکسید نیم‌رسانا TiO₂ که سطح تراز انرژی نوار رسانایی آن منفی‌تر از تنگستن اکسید است، آماده دریافت انرژی پرتو UV و تولید الکترون و حفره است که حامل‌های بار تولید شده را به تنگستن اکسید منتقل کند. این گروه پژوهشی توانستند PNP را با غلظت اولیه ۱۰ ppm در مدت ۱۰۰ دقیقه در حضور نور لامپ زنون ۳۰۰ W تخریب کنند. لامپ‌های زنون (۳۰۰۰ h) به دلیل طول عمر کوتاه‌تری که نسبت به لامپ متال هالید (۲۰۰۰۰ h) و (۶۰۰۰۰ h) LED دارند برای استفاده طولانی مدت در چرخه فرایندهای صنعتی مناسب نیستند. در سال ۲۰۱۴ سین^۲ و همکارانش با استفاده از کامپوزیت TiO₂/WO₃ در حضور فنتون (Fe(III)/H₂O₂) آلاینده مذکور را با غلظت اولیه ۲۰۰۰ ppm تخریب کردند. در این کار غلظت آلاینده در حد بسیار کمی

1. Luo 2. Xin



(الف)



(ب)

شکل ۴ مقایسه شدت نور در تخریب PNP با استفاده از (الف) کاتالیست

WO₃ (ب) کاتالیست Na_{0.01}WO₃

در اکثر پژوهش‌های انجام شده در زمینه حذف آلودگی از پساب‌ها یک آلوده‌کننده مشخص به عنوان الگو انتخاب می‌شود. انتخاب این آلودگی الگو باید به نحوی باشد که آلوده‌کننده انتخاب شده نماینده آلودگی‌های مدنظر باشد. هدف از این پژوهش تخریب مشتقات نیتروآروماتیک به عنوان آلاینده سمی و سخت تجزیه‌پذیر در پساب‌های صنعتی است که پارانیتروفنل PNP به عنوان آلاینده الگو بررسی شد و تری‌نیتروتولون TNT در شرایط بهینه به دست آمده به عنوان نماینده‌ای از ترکیبات نیتروآروماتیک بررسی شد. نتایج نشان داد که بازده تخریب TNT با کاتالیست WO₃ برای غلظت ۲۰۰۰ ppm از کاتالیست و ۲۰ ppm از PNP، دمای

به‌عنوان عامل جاذب سطح، تشکیل شده است که عملکرد فوتوکاتالیستی آن در حضور اکسیدان H_2O_2 بررسی شده است. در این شرایط بازده تخریب PNP با غلظت اولیه 20 ppm پس از 240 دقیقه 89% گزارش شده است. در جدول ۲ کاتالیست‌های شماره ۵، ۶ و ۷ در این پژوهش بررسی شدند که بدون استفاده از اکسیدان یا جاذب کمکی در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی مورد آزمایش قرار گرفتند که نتایج آن‌ها نیز در جدول ۲ ارائه شده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، هدف تخریب آلاینده PNP به‌عنوان نمونه‌ای از گروه آلاینده‌های نیتروآروماتیک است. به‌منظور تخریب این آلاینده با استفاده از فرایند فوتوکاتالیستی، از کاتالیست‌های سنتز شده بر پایه تنگستن اکسید استفاده شد و کارایی فوتوکاتالیستی آن‌ها در تخریب PNP با استفاده از نور مرئی بدون افزودن هیچ‌گونه

در نظر گرفته شده و درصد بیشتر بارده تخریب به دلیل فرایند فوتون بوده است. آقای یونا^۱ و همکارانش با استفاده از کامپوزیت $g-C_3N_4/WO_3$ توانستند PNP را با غلظت اولیه 10 ppm در مدت زمان 240 دقیقه تخریب کنند. در این کامپوزیت از نانوصفحات گرافیتی کربن‌نیتريد استفاده شده است که خود این نانوصفحات در نور مرئی فعال بوده و با داشتن تخلخل بالا میزان زیادی از مولکول‌های آلاینده در آن جذب سطحی می‌شوند. این گروه پژوهشی اثر هیدروژن پراکسید H_2O_2 به‌عنوان اکسیدان کمکی را بررسی کردند که در غیاب H_2O_2 بازده تخریب PNP با غلظت اولیه 10 ppm پس از 240 دقیقه 45% گزارش شده است. همچنین، پژوهش‌هایی که آقای نابی در این زمینه انجام دادند که در مقدمه هم به آن اشاره شد، با استفاده از کامپوزیت $WO_3/Zelite-HX/PANI$ این کامپوزیت از پلیمرهای (پلی آنیلین) جاذب نور مرئی و بستر متخلخل ژئولیتی

جدول ۲ مقایسه نتایج کارهای مشابه با کار حاضر در تخریب PNP

ردیف	مرجع/سال	نوع اکسیدان کمکی در فرایند تخریب	کاتالیست	زمان تخریب (min)	غلظت اولیه (C_0) ppm	نوع لامپ (W)	نوار شکاف (ev)	درصد تخریب (D%)
۱	2013/[33]	-	TiO_2/WO_3	۱۰۰	۱۰	۳۰۰ زنون	۲٫۸۵	۳۵
۲	2014/[34]	$Fe(III)/H_2O_2$	WO_3/TiO_2	۱۲۰	۲	۷۵ زنون	۳٫۲۰	۹۰
۳	2017/[35]	H_2O_2	$g-C_3N_4/WO_3$	۲۴۰	۱۰	۳۰۰ زنون	۲٫۵۰	۹۰
۴	2017/[26]	H_2O_2	$WO_3/Zelite-HX/PANI$	۲۴۰	۲۰	۶۰ تنگستن	۱٫۶۰	۸۹
۵	کار حاضر	-	WO_3	۲۴۰	۲۰	۴۰۰ متال هالید	۲٫۵۰	۴۰
۶	کار حاضر	-	$CuWO_4/CuO$	۲۴۰	۲۰	۴۰۰ متال هالید	۱٫۵۵	۴۲
۷	کار حاضر	-	$Na_{0.01}WO_3$	۲۴۰	۲۰	۴۰۰ متال هالید	۲٫۹۰	۳۰

1. Yoon

آمد. بر اساس عامل‌های بررسی شده بازده فرایند تخریب با استفاده از کاتالیست $\text{Na}_{0.01}\text{WO}_3$ با نور لامپ متال هالید و LED حدود ۴۲٪ مشاهده شد. همچنین، بازده تخریب با استفاده از کامپوزیت CuWO_4/CuO حدود ۳۰٪ به‌دست آمد. نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهد که کاتالیست‌های بر پایه تنگستن اکسید توانایی فعالیت کاتالیستی در نور خورشید را دارند.

اکسنده کمکی در یک واکنشگاه تعلیقه‌ای موردبررسی قرار گرفت. بازده فرایند فوتوکاتالیستی ناهمگن با تنگستن تری‌اکسید WO_3 سنتز شده با استفاده از لامپ متال-هالید ۴۰۰ وات و LED ۱۸ وات ارزیابی شد که به‌ترتیب حدود ۴۰ درصد و ۲۸ درصد بازده تخریب (برای غلظت ۲۰۰۰ ppm از کاتالیست و ۲۰ ppm از PNP، دمای 25°C و pH برابر با ۱۱/۵) پس از ۴ ساعت به‌دست

مراجع

- [1] Bastam, T.R.; Entezari, M.H.; Chem. Eng. J. 210, 510-519, 2012.
- [2] Alinnor, I.-J. and Nwachukwu, M.-A.; J. Environ. Chem. Ecotoxicol. 2, 32-36, 2011.
- [3] Nwokem, C.O.; Gimba, C.E.; Ndukw, G.I.; Abechi, S.E.; Adv. Appl. Sci. Res. 2, 268-278, 2014.
- [4] Nayak, P.S.; Singh, B.K.; Ind. J. Chem. 46, 620-623, 2007.
- [5] Saien, J.; Soleymani, A.R.; J. Hazard. Mater. 144, 506-512, 2007.
- [6] Wang, N.; Zheng, T.; Jiang, J.; Lung, W.S.; Miao, X.; Wang, P.; Chem. Eng. J. 239, 351-359, 2014.
- [7] Herrera-Melian, J.A.; Martin-Rodriguez, A.J.; Ortega-Mendez, A.; Arana, J.; Dona-Rodriguez, J.M.; Perez-Pena, J.; J. Environ. Manag. 105, 53-60, 2012.
- [8] Liou, M.J.; Lu, M.C.; Chen, J.N.; Water Res. 37, 3172-3179, 2003.
- [9] Zhang, M.; Chen, X.; Zhou, H.; Murugananthan, M.; Zhang, Y.; Chem. Eng. J. 264, 39-47, 2015.
- [10] Zhang, W.; Xiao, X.; An, T.; Song, Z.; Fu, J.; Sheng, G.; Cui, M.; J. Chem. Technol. Biotechnol. 78, 788-794, 2003.
- [11] Kiwi, J.; Pulgarin, C.; Peringer, P.; Appl. Catal. B.: Environ. 3, 335-350, 1994.
- [12] MA, O.; Peiroten, J.; Chartrain, P.; Acher, A.J.; Environ. Sci. Technol., 34, 3474-3479, 2000.
- [13]*
حمیدرضا، پوراعتدال؛ محمدحسین، کشاورز؛ «تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های شیمیایی»، انتشارات دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۹۱.
- [14] Tang, J.; Zou, Z.; Ye, J.; Angew. Chem. Int. Edition. 43, 4463-4466, 2004.
- [15] Konstantinou, I.K.; Albanis, T.A.; A review. Appl. Catal. B.: Environ. 49, 1-14, 2004.
- [16] Melghit, K.M.; Rubaei, S.A.; Al-Amri, I.; J. Photochem. Photobiol. A. 181, 137-141, 2006.
- [17] Gaffour, H.; Mokhtar, M.; Res. Chem. Int. 42, 6025-6038, 2016.
- [18] Basahel, S.N.; Mokhtar, M.; Alshareah, E.H.; Katabathini, N.; Nanosci. Nanotechnol. Lett. 8, 448-457, 2016.
- [19] Sugiyama, M.; Salehi, Z.; Tokumura, M.; Kawase, Y.; Water Sci. Technol. 65, 1882-6, 2012.
- [20] Kuzhalosai, V.; Subash, B.; Senthilraja, A.; Dhatshanamurthi, P.; Shanthi, M.; Spectrochim. Act. Part A 115, 876-882, 2013.
- [21] Nishimoto, S.; Mano, T.; Kameshima, Y.; Miyake, M.; Chem. Phys. Lett. 500, 86-89, 2010.
- [22] Lee, H.; Choi, J.; Lee, S.; Yun, S.T.; Lee, C.; J. Appl. Catal. B.: Environ. 138, 311-317, 2013.
- [23]*
فرهادیان، موسی؛ سنگ‌پور، پروانه؛ رئیس، بابک؛ سومین همایش ملی

- مدیریت پساب و پسماند در صنایع نفت و انرژی، ۸-۱، ۱۳۹۱
- [24] Kim, H.; Yoo, H.Y.; Hong, S.; Lee, S.; Lee, S.; Park, B.S.; Park, H.; Lee, C.; Lee, J.; Appl. Catal.: B. Environ. 162, 515–523, 2015.
- [25] Aslama, M.; qbal, I.; Ismaila, M.I.; Chandrasekarana, S.; Hameeda, A.; J. Hazard. Mater. 276, 120–128, 2014.
- [26] Nambi, A.B.; Anusha, J.V.; Subramanian, E.; J. Environ. Biotechnol. Res. 6, 157-167, 2017.
- [27] Ahmadi, M.; Younesi, R.; Guinel, M.J.F.; J. Mater. Res. 29, 1424-1430, 2014.
- [28] Wang, X.; Pang, L.; Hu, X.; Han, N.; J. Environ. Sci. 35, 76–82, 2015.
- [29] Wang, L.; Zhan, J.; Fan, W.; Cui, G.; Sun, H.; Zhuo, L.; Zhaoc, X.; Tang, B.; J. RSC. 46, 8833-8835, 2010.
- [30] Chen, H.; Leng, W.; Xu, Y.; J. Phys. Chem. 118, 9982–9989, 2014.
- [31] Vamvasakis, I.; Georgaki, I.; Vernardou, D.; Kenanakis, G.; Katsarakis, N.; J. Sol-Gel Sci. Technol. 76, 120-128, 2015.
- [32] Liu, B.; Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 11520-11527, 2016.
- [33] Luo, X.; Deng, F.; Min, L.; Luo, S.; Guo, B.; Zeng, G.; AU, C; Environ. Sci. Technol. 47, 7404-7412, 2013.
- [34] Xin, Y.; Gao, M.; Wang, Y.; Ma, D.; J. Chemi. Engin. 242, 162–169, 2014.
- [35] Yoona, M.; Ohb, Y.; Hongd, S.; Sang Leea, J.; Boppellaa, R.; Kimd, S.H.; Motaa, F.M.; Kimb, S.O.; Kim, D.H.; Appl. Catal. B.: Environ. 206, 263–270, 2017.

Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous media by tungsten oxide-based photocatalyst using visible light

Fatemeh Hedayatinasab¹, Alireza Zarei^{2*}, Hadi Rezaei Vahidian³

1. M.Sc. of analytical chemistry, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran
2. Associate Professor of analytical chemistry, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran
3. Ph.D of applied chemistry, Space Transportation Research Institute, Iranian Space Research Center, Tehran, Iran

Received: April 2017, Revised: July 2017, Accepted: August 2017

Abstract: Para-Nitrophenol (PNP) as a nitroaromatic matter is a hazardous pollutant in industrial wastewaters. In this paper degradation of the pollutant was performed by the catalysts of CuWO_4/CuO , $\text{Na}_{0.01}\text{WO}_3$, and WO_3 under visible light. The catalysts were synthesized by hydrothermal method and the process was performed in a suspension reactor equipped with a metal halid lamp (400 W). The synthesized catalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and Diffuse reflection spectroscopy (DRS). The effective parameters of pH, reaction temperature, and light intensity have been studied. The results showed that using $[\text{Catalyst}] = 2000 \text{ ppm}$, $[\text{PNP}] = 20 \text{ ppm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, and $\text{pH} = 12$ after 240 min, the degradation efficiency for WO_3 , $\text{Na}_{0.01}\text{WO}_3$, and CuWO_4/CuO obtained about 40%, 42.3%, and 30%, respectively.

Keywords: Para-Nitrophenol Degradation, Advanced Oxidation Process, Tungsten Oxide Photocatalyst, Hydrothermal Synthesis, Visible Light