

بررسی تأثیر روش سنتز بر خواص ساختاری، رفتار فتوفیزیکی و عملکرد فتوکاتالیستی Bi_2WO_6 در حذف آنتی بیوتیک‌های مقاوم

روجیار اکبری سنه^{۱*}، روزین طراوتی^۲

^۱ استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، ایران، رایانامه: r.akbari@uok.ac.ir

^۲ کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، ایران، رایانامه: rozhin.taravati@uok.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات بیسموت تنگستات (Bi_2WO_6) به دو روش سنتز رسوبی و هیدروترمال تهیه و عملکرد آن‌ها در حذف فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی و نوری نمونه‌ها به کمک آنالیزهای XRD، FESEM/EDS، UV-Vis، PL و ارزیابی شد. نتایج XRD علاوه بر تایید تشکیل فاز خالص اورتورومبیک Bi_2WO_6 در هر دو نمونه، نشان داد که در نمونه رسوبی اندازه کریستالیت‌ها کوچک‌تر و سهم نواقص ساختاری و مرزدانه‌ها بیشتر است. به علاوه، تصاویر FESEM بیانگر مورفولوژی متخلخل‌تر حاوی نانوذرات خوشه‌ای با اندازه کوچک‌تر و یکنواختی بیشتر در نمونه بیسموت تنگستات رسوبی بود. نتایج آنالیزهای نوری، جذب نور بیشتر در ناحیه مرئی و کاهش چشمگیر شدت سیگنال PL را در نمونه رسوبی نسبت به نمونه هیدروترمال تایید نمود. ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی نشان داد که نمونه بیسموت تنگستات رسوبی راندمان حذف بالاتری برای هر دو آلاینده دارویی از خود نشان داد، به طوری که در انتهای تابش نور مرئی، راندمان حذف تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین توسط این نمونه به ترتیب به $83/8\%$ و 73% رسید، در حالی که مقادیر متناظر برای نمونه هیدروترمال برابر با $74/4\%$ و $44/8\%$ بود. نتایج نشان داد که سنتز رسوبی با ایجاد ساختار نانوذره‌ای متخلخل، کاهش گاف انرژی، افزایش جذب نور مرئی و بهبود جداسازی حامل‌های بار، نقش مؤثری در ارتقای عملکرد فتوکاتالیستی Bi_2WO_6 ایفا می‌کند. بر این اساس، فتوکاتالیست سنتز شده به روش رسوبی می‌تواند گزینه‌ای امیدبخش برای حذف آلاینده‌های دارویی مقاوم از محیط‌های آبی تحت تابش نور مرئی محسوب شود.

کلید واژه: فتوکاتالیست، تصفیه پساب دارویی، بیسموت تنگستات، روش رسوبی، روش هیدروترمال.

افزایش بی‌رویه فعالیت‌های صنعتی در سطح جهان، منجر به تولید حجم عظیمی از فاضلاب‌های حاوی ترکیبات آلی سمی و پایدار شده است که سالانه بالغ بر صدها میلیارد تن برآورد می‌شود. این فاضلاب‌ها که معمولاً فاقد تصفیه کافی هستند، طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های خطرناک نظیر رنگ‌ها، فنل‌ها، آفت‌کش‌ها، ترکیبات دارویی و مواد شوینده را شامل می‌شوند [۱]. ورود این آلاینده‌های آلی به اکوسیستم‌های آبی، پیامدهای زیست‌محیطی جبران‌ناپذیری از جمله اختلال در فرآیندهای تصفیه‌خانه‌های فاضلاب، آسیب به موجودات آبی، افزایش اکسیژن‌خواهی بیوشیمیایی (BOD) آب‌های پذیرنده و در نهایت تهدید سلامت انسان‌ها از طریق زنجیره غذایی را به دنبال دارد [۲]. از آنجا که بسیاری از این ترکیبات، به‌ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها و داروها، در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم بوده و حتی در غلظت‌های بسیار پایین نیز دارای اثرات مزمن بر موجودات زنده هستند، لزوم به‌کارگیری روش‌های پیشرفته و کارآمد برای حذف کامل آن‌ها از محیط‌های آبی، به یک چالش اساسی در مهندسی محیط زیست تبدیل شده است. علاوه بر این، آلاینده‌های آلی می‌توانند سلامت انسان را با بیماری‌های متفاوت به خطر بیندازند [۳]. از این رو، مدیریت و کنترل این ترکیبات آلی به یک مسئله حیاتی تبدیل شده است.

آلاینده‌های دارویی با وجود کاربرد درمانی، پس از ورود به محیط‌های آبی به آلاینده‌های پرخطری تبدیل می‌شوند که اکوسیستم‌ها و سلامت انسان را تهدید می‌کنند. فاضلاب شهری مهم‌ترین منبع انتشار این ترکیبات است که برخی از آن‌ها، به‌ویژه هورمون‌های استروئیدی، دارای اثرات مختل‌کننده غدد درون‌ریز بوده و با تخلیه مستمر در منابع آب، خطرات ژنتیکی و سمیت‌شناختی برای موجودات زنده به همراه دارند [۳]. با وجود غلظت بسیار پایین این ترکیبات (نانوگرم تا میکروگرم بر لیتر)، پایداری و فعالیت بیولوژیکی آن‌ها، اثرات جبران‌ناپذیری بر تعادل زیست‌بوم‌های آبی و سلامت انسان به دنبال دارد. همچنین از میان انواع آنتی‌بیوتیک‌ها می‌توان به سیپروفلوکساسین و تتراسایکلین اشاره کرد که امروزه در جهان، مصرف قابل توجهی دارند [۴].

به منظور پاک‌سازی منابع آبی از آلاینده‌های مختلف، فرآیندهای متعددی توسعه یافته‌اند که به‌طور کلی در سه دسته اصلی فرآیندهای بیولوژیکی، فیزیکی و شیمیایی طبقه‌بندی می‌شوند. در این میان، تکنیک‌های شیمیایی از جمله فناوری‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به دلیل تنوع و کارایی بالا در حذف آلودگی‌های مقاوم، جایگاه ویژه‌ای دارند [۵، ۶]. در میان فناوری‌های AOPs، فرآیندهای فتوکاتالیستی به دلیل قابلیت بالا در حذف کامل طیف وسیعی از آلاینده‌های آلی پایدار از محیط‌های آبی بدون نیاز به تصفیه تکمیلی و بدون تولید پسماند لجن، تبدیل آنها به محصولات بی‌خطر و غیرسمی و نیز بهره‌مندی از انرژی خورشیدی که منبعی پاک، ارزان و فراوان است از اهمیت بالایی برخوردار هستند. این ویژگی‌ها موجب می‌شوند که فناوری فتوکاتالیستی به عنوان یک روش کارآمد، دوستدار محیط زیست و اقتصادی برای تصفیه آب مطرح شود [۷-۹].

بسیاری از ترکیبات حاوی بیسموت، به دلیل هیبریداسیون اوربیتال‌های Bi_6s و O_2p در نوار ظرفیت، دارای یک شکاف نواری باریک هستند. این خصوصیت، آن‌ها را به فتوکاتالیست‌هایی با حساسیت به نور مرئی تبدیل کرده است، که نمونه‌هایی از آن شامل Bi_2S_3 ، $BiVO_4$ و Bi_2O_3 می‌باشند. در میان فتوکاتالیست‌های فعال‌شده با نور مرئی که بر پایه بیسموت هستند، بیسموت تنگستات (Bi_2WO_6) به عنوان یک نیمه‌رسانا با ساختار لایه‌ای اورویلوس^۱، به دلیل غیرسمی بودن، پایداری بالا (حرارتی و فتوشیمیایی) و فعالیت فتوکاتالیستی مؤثر تحت نور مرئی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. شکاف نواری مطلوب در کنار همین ساختار پایدار و لایه‌ای، این ماده را قادر ساخته تا نور مرئی را به خوبی جذب و آلاینده‌ها را تجزیه کند. شاید یکی از مهم‌ترین مزایای Bi_2WO_6 در مقایسه با سایر نیمه‌رساناها، همین گاف انرژی بسیار مناسب آن است که می‌تواند تعادل بهینه‌ای میان جذب نور مرئی و قدرت اکسایش-کاهش ایجاد کند [۱۳، ۱۵]. Bi_2WO_6 با روش‌های مختلفی نظیر سل-ژل، رسوبی، سالووترمال و هیدروترمال سنتز شده است [۱۱-۱۴]. روش سنتز نه‌تنها بر تشکیل فاز بلوری، بلکه به‌طور مستقیم بر اندازه بلورها، سطح ویژه، گاف انرژی و در نهایت بر عملکرد فتوکاتالیستی ماده اثرگذار است. به‌کارگیری هر یک از روش‌های سنتز، مسیر رشد بلور و تراکم نقص‌های ساختاری را به‌گونه‌ای متفاوت هدایت می‌کند. در پژوهشی، لیو و همکاران با استفاده از روش سل-ژل، Bi_2WO_6 را با مورفولوژی نانوصفحه‌ای سنتز کردند. نتایج نشان داد که این روش با ایجاد ساختار نانوصفحه‌ای، سطح ویژه را افزایش داده، گاف انرژی را کاهش داده و با

¹Aurivillius

بهبود جدایش بار، راندمان تخریب رودامین B را به طور قابل توجهی افزایش داده است [۱۱]. در پژوهشی دیگر ژانگ و همکاران Bi_2WO_6 را به روش سالوترمال سنتز نموده و ساختار اتصال ناهمگونی از بیسموت تنگستات و فریت روی تشکیل دادند. نتایج نشان داد که با بکارگیری روش سنتز مناسب و ایجاد اتصال ناهمگون، نانوذرات فتوکاتالیستی با اندازه ذرات یکنواخت در محدوده ۱۰-۲۰ nm، سطح ویژه بالا، گاف انرژی کم و جدایش بار بهبودیافته به دست آمد که توانست راندمان تخریب تتراسایکلین را به ۹۶/۸۵٪ برساند [۱۲]. در تحقیق دیگری و به صورت مروری، وانگ و همکاران، اثر روش های سنتز متفاوت (هیدروترمال، سل-ژل و هم رسوبی) مورد مطالعه در پژوهش های مختلف را بر ویژگی های بیسموت تنگستات سنتزی، بررسی و ارزیابی نمودند. نتایج مطالعات نشان از اثرگذاری مستقیم و تعیین کننده روش سنتز بر خواص نهایی Bi_2WO_6 داشت. این مقاله نشان داد که روش سنتز می تواند، مورفولوژی، اندازه بلورها، سطح ویژه و میزان نقص های سطحی را کنترل کرده و در نتیجه، عملکرد فتوکاتالیستی را به طور قابل توجهی تحت تأثیر قرار دهد [۱۳]. از این رو، بکارگیری روش های سنتز متفاوت، منجر به ایجاد طیف وسیعی از فتوکاتالیست های مبتنی بر Bi_2WO_6 با خواص متفاوت شده است که در حوزه های مختلف زیست محیطی، انرژی و بیولوژیکی مورد مطالعه قرار گرفته اند. با وجود آنکه سنتز بیسموت تنگستات به روش های رسوبی و هیدروترمال در مطالعات پیشین گزارش شده است، اما تاکنون مقایسه ای نظام مند از تأثیر این دو روش سنتز بر ارتباط میان ویژگی های ساختاری، مورفولوژیکی، خواص نوری و عملکرد فتوکاتالیستی این ماده در حذف همزمان آنتی بیوتیک های تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین تحت شرایط یکسان آزمایشگاهی ارائه نشده است. از این رو، نوآوری پژوهش حاضر در ارزیابی مستقیم نقش روش سنتز در کنترل ویژگی های فیزیکی-شیمیایی Bi_2WO_6 و تبیین ارتباط این ویژگی ها با عملکرد فتوکاتالیستی آن است.

هدف از این پژوهش، سنتز نانوذرات بیسموت تنگستات به دو روش رسوبی و هیدروترمال و مقایسه تأثیر روش سنتز بر ویژگی های ساختاری، مورفولوژیکی و عملکرد فتوکاتالیستی این ماده بوده است. هدف اصلی، انتخاب روش سنتز مناسب تر برای تهیه بیسموت تنگستات با ویژگی های ساختاری مطلوب تر و کارایی فتوکاتالیستی است تا بتوان از آن به عنوان فتوکاتالیستی مؤثر در حذف آلاینده های آلی از محیط های آبی استفاده کرد. نتایج این پژوهش می تواند دیدگاه مناسبی برای انتخاب روش سنتز مؤثر در طراحی و توسعه فتوکاتالیست های Bi_2WO_6 با کارایی بالاتر در حذف آلاینده های دارویی از محیط های آبی ارائه دهد.

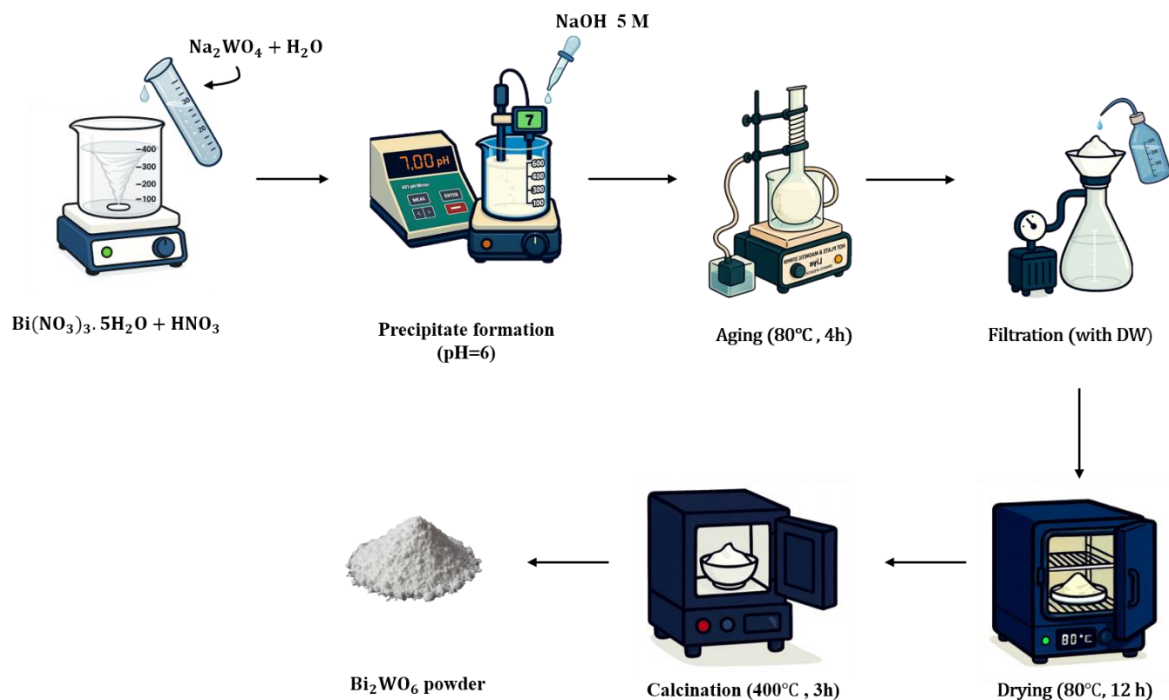
مواد

در این پژوهش، بیسموت نیترات پنج آبه ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 98%) و سدیم تنگستات (Na_2WO_4 , Sigma-Aldrich, 99%) به عنوان پیش ماده های سنتز بیسموت تنگستات، اسید نیتریک (HNO_3 , Merck, 65%) و آب مقطر به عنوان حلال در فرآیند سنتز و سدیم هیدروکسید (NaOH , Merck, 99.99%) به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده شدند. همچنین از قرص های تتراسایکلین حاوی ۲۵۰ mg ماده مؤثره (ایران دارو، $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$) و سیپروفلوکساسین حاوی ۵۰۰ mg ماده مؤثره (داروسازی فارابی، $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$) به عنوان آلاینده های هدف استفاده گردید.

سنتز به روش رسوبی

در سنتز به روش رسوبی، ابتدا بصورت جداگانه، ۲/۷۸ گرم از پیش ماده بیسموت نیترات در محلول اسید نیتریک ۲ M حل شده و بصورت همزمان مقدار ۰/۹۵ گرم سدیم تنگستات نیز در آب مقطر حل شده تا محلول هایی همگن به دست آیند. سپس محلول سدیم تنگستات به صورت قطره قطره به محلول بیسموت نیترات اضافه و به مدت یک ساعت همزده شد تا محلول شیری رنگ حاصل شود. در ادامه، عامل رسوب دهنده سدیم هیدروکسید ۵ M به صورت قطره قطره به محلول فوق اضافه شد تا تشکیل رسوب در pH برابر ۶ انجام شده و رسوب شیری رنگی حاصل گردد [۱۶]. در مرحله بعد، سوسپانسیون حاوی رسوب درون یک بالن ریخته شده و در یک سیستم رفلکس در دمای ۸۰ °C و به مدت ۴ h تحت اختلاط قرار گرفت تا فرآیند پیرسازی رسوب تشکیل شده، تکمیل گردد.

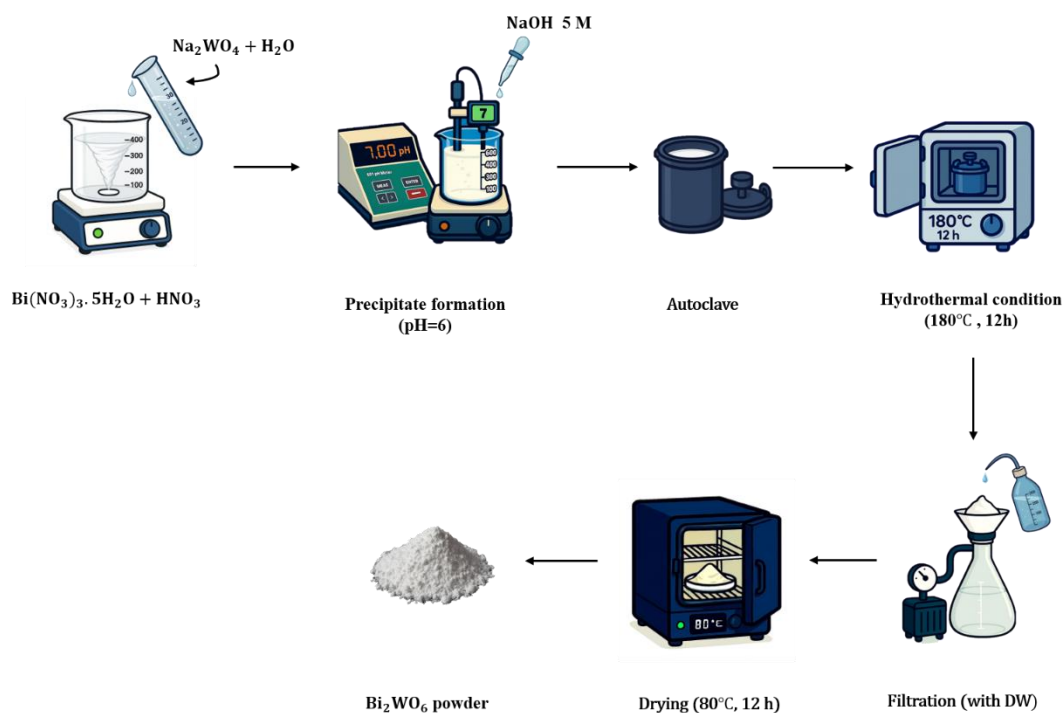
پس از آن، رسوب، فیلتر شده و چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد تا pH محلول زیر صافی به حالت خنثی برسد. در ادامه رسوب حاصل در دمای 80°C به مدت ۱۲ h خشک شده و در دمای 400°C به مدت ۳ h درون کوره کلسینه گردید و نمونه حاصل به این روش بصورت اختصاری با BWO(P) نمایش داده می‌شود. شکل ۱ شماتیکی از سنتز بیسموت تنگستات به روش رسوبی را نشان می‌دهد.



شکل ۱: سنتز بیسموت تنگستات به روش رسوبی

سنتز به روش هیدروترمال

در سنتز بیسموت تنگستات به روش هیدروترمال تمامی مراحل سنتز از جمله مقادیر پیش‌ماده‌ها و ترتیب اضافه نمودن آن‌ها کاملاً مشابه روش سنتز رسوبی می‌باشد و تفاوت دو روش از مرحله پیرسازی به بعد است. از اینرو مراحل تشکیل رسوب شیری رنگ مطابق روش توضیح داده شده در مرحله قبل بوده و جهت انجام مراحل تکمیل، رشد و پیرسازی هسته‌های اولیه، در این روش رسوب بیسموت تنگستات تحت فرآیند هیدروترمال قرار گرفت. به این منظور سوسپانسیون حاوی رسوب به جهت انجام فرآیند پیرسازی تحت شرایط هیدروترمال به اتوکلاو تفلونی با پوشش استیل ضدزنگ منتقل شده و در دمای 180°C و مدت زمان ۱۲ h درون کوره تحت حرارت قرار گرفت. پس از گذشت ۱۲ h اتوکلاو از کوره خارج شد و پس از رسیدن دمای آن به دمای محیط، رسوب حاصل فیلتر شده و با آب دیونیزه چندین مرتبه شستشو داده شد تا به pH محلول زیر صافی به حالت خنثی برسد. در نهایت رسوب حاصل در دمای 80°C به مدت ۱۲ h خشک گردید. در ادامه تحقیق، نمونه بیسموت تنگستات سنتز شده به این روش، بصورت اختصاری با BWO(H) نمایش داده می‌شود. شکل ۲ شماتیکی از سنتز بیسموت تنگستات به روش هیدروترمال را نمایش می‌دهد.



شکل ۲: سنتز بیسموت تنگستات به روش هیدروترمال

تست فتوکاتالیستی

آزمایش‌های تجزیه نوری آلاینده‌های دارویی تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین توسط فتوکاتالیست‌های سنتزی در این پژوهش در یک راکتور ناپیوسته شیشه‌ای با حجم ۶۰۰ mL و با استفاده از یک لامپ LED (سفید رنگ، توان ۱۲۰ W با شدت نور ۶۵۰۰ لوکس) به عنوان منبع نور مرئی انجام گرفت. برای تهیه محلول‌های مورد استفاده در آزمایش‌های فتوکاتالیستی، مقدار مناسبی از پودر حاصل از خرد کردن قرص‌ها، معادل غلظت نهایی ۱۰ ppm، در آب دیونیزه حل گردید. سپس محلول‌ها به‌منظور حذف ذرات نامحلول و مواد جانبی موجود در فرمولاسیون قرص، فیلتر شدند و ۲۰۰ mL از محلول شفاف حاصل در آزمایش‌های فتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفت. سپس فتوکاتالیست سنتز شده با دوز ۰/۵ g/L به محلول آلاینده درون راکتور افزوده شد و سوسپانسیون حاصل جهت جلوگیری از ته‌نشینی فتوکاتالیست و پراکندگی مناسب آن در محلول آلاینده، بصورت مداوم هم‌زده شد. کلیه آزمایش‌های فتوکاتالیستی در pH طبیعی محلول آلاینده و بدون تنظیم pH توسط اسید یا باز انجام شدند. مقدار pH اولیه محلول ۱۰ ppm تتراسایکلین برابر ۷ و برای محلول ۱۰ ppm سیپروفلوکساسین برابر ۷/۲ اندازه‌گیری شد. به‌منظور حذف اثرات ناشی از جذب سطحی و برقراری تعادل جذب-واجذب بین مولکول‌های آلاینده و سطح فتوکاتالیست، پیش از شروع فرآیند تابش، سوسپانسیون به مدت ۱۲۰ min در شرایط کاملاً تاریک و تحت هم‌زدن پیوسته قرار گرفت و در پایان زمان تاریکی از آن نمونه‌برداری شد. پس از دستیابی به تعادل جذب سطحی، فرآیند فتوکاتالیستی با روشن کردن منبع تابش آغاز گردید و واکنش به مدت ۱۸۰ min ادامه یافت. در طول فرآیند تابش و در فواصل زمانی معین (هر ۶۰ min)، از فاز مایع داخل راکتور نمونه‌برداری شد. به‌منظور حذف کامل ذرات فتوکاتالیست معلق و جلوگیری از ایجاد خطا در اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی، نمونه‌های برداشت‌شده بلافاصله به مدت ۲۰ min و با دور ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند و محلول زلال حاصل برای آنالیز مورد استفاده قرار گرفت. غلظت باقی‌مانده آلاینده‌ها در هر زمان با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین شد. برای این منظور، جذب نوری نمونه‌ها در طول موج بیشینه جذب هر آلاینده اندازه‌گیری گردید؛ به‌طوری‌که طول موج ۳۷۵ nm برای تتراسایکلین و ۲۷۵ nm برای سیپروفلوکساسین مورد

استفاده قرار گرفت. درصد تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌ها بر اساس تغییرات غلظت نسبت به غلظت اولیه با استفاده از فرمول ۱ و با استفاده از منحنی‌های کالیبراسیون مربوطه محاسبه شد.

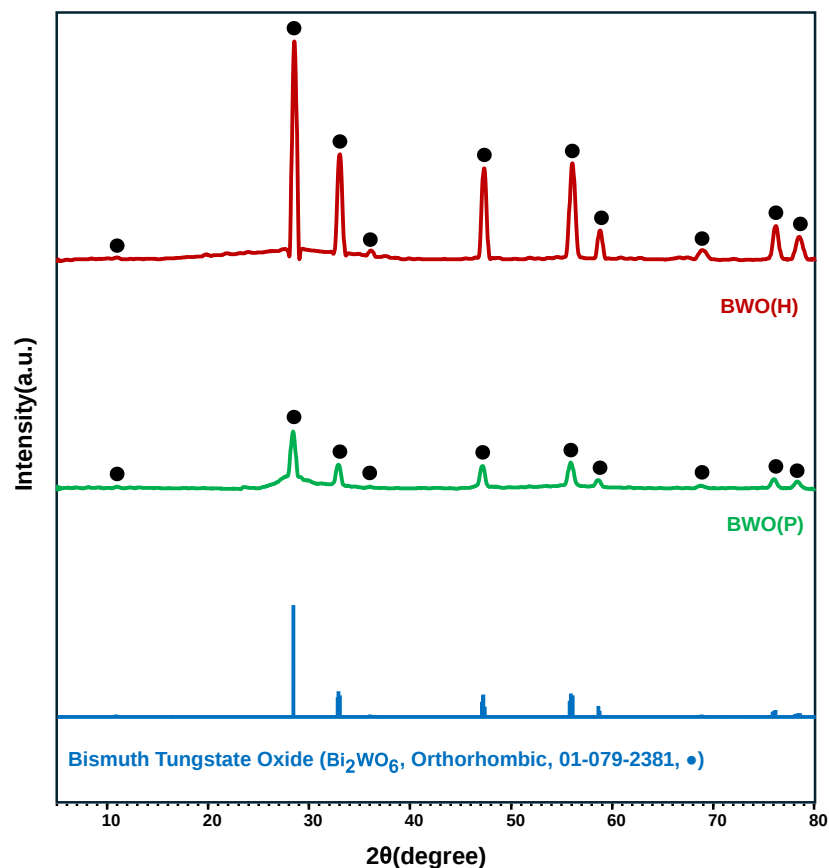
$$R(\%) = \frac{c_0 - c_i}{c_0} \quad (1)$$

نتایج و بحث ها

آنالیز XRD

شکل ۳ آنالیز XRD مربوط به دو نمونه BWO(H) و BWO(P) را نشان می‌دهد که به ترتیب به دو روش هیدروترمال و رسوبی سنتز شدند. این آنالیز یکی از روش‌های متداول در شناسایی و بررسی ساختار بلوری مواد است و برای تعیین فازهای موجود، بررسی میزان بلورینگی و شناسایی ترکیبات کریستالی به کار می‌رود. الگوی XRD هر دو نمونه بیسموت تنگستات سنتزی، نشان‌دهنده تشکیل فاز کریستالی اورتورومبیک^۱ Bi₂WO₆ بوده و فاز ناخالصی قابل توجهی در هیچ‌یک از نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود. پیک‌های مشاهده شده در زوایای ۱۰°، ۲۸°، ۳۳°، ۳۶°، ۴۷°، ۵۵°، ۵۸°، ۶۸°، ۷۶°، ۷۸° نیز منطبق بر همین ساختار است که با پیک‌های مشخصه این ماده در مراجع نیز مطابقت دارد (JCPDS number ۷۹-۲۳۸۱) [۱۷]. مقایسه میان الگوهای XRD این دو نمونه نشان می‌دهد که در نمونه هیدروترمال BWO(H) پیک‌ها باریک‌تر و بلندتر هستند که نشان‌دهنده بلورینگی بالاتر و رشد بهتر کریستال‌ها در این نمونه می‌باشد. این موضوع را می‌توان به شرایط عملیاتی فرآیند هیدروترمال نسبت داد. در این روش، دما و فشار بالا و زمان واکنش طولانی‌تر، امکان رشد تدریجی بلورها و بازآرایی مناسب شبکه بلوری را فراهم می‌کند؛ بنابراین بلورینگی بیشتری حاصل شده، نقص‌های شبکه‌ای کاهش یافته، رشد بلورها تسهیل شده و کریستالیت‌هایی با اندازه بزرگ‌تر و نظم بلوری بیشتر تشکیل می‌شوند. در مقابل در نمونه رسوبی BWO(P) پیک‌ها پهن‌تر و از شدت کمتری برخوردار هستند که بیانگر کوچک‌تر شدن اندازه کریستالیت‌ها است چراکه در روش رسوبی سرعت بلورینگی بیشتر بوده و فرصت رشد کامل بلورها کمتر است که منجر به تشکیل کریستالیت‌های کوچک‌تر و افزایش نقص‌های ساختاری می‌شود. این نقص‌ها می‌توانند به‌عنوان مراکز به‌دام‌اندازی حامل‌های بار عمل کرده و بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره را کاهش دهند که در نهایت موجب افزایش عملکرد فتوکاتالیستی می‌شود. با وجود بلورینگی بالاتر نمونه هیدروترمال، این ویژگی لزوماً به معنای فعالیت فتوکاتالیستی بیشتر نیست. فعالیت فتوکاتالیستی حاصل برآیند عوامل مختلفی از جمله بلورینگی، اندازه کریستالیت، مورفولوژی، نقص‌های ساختاری و ویژگی‌های نوری است و تنها به بلورینگی وابسته نیست.

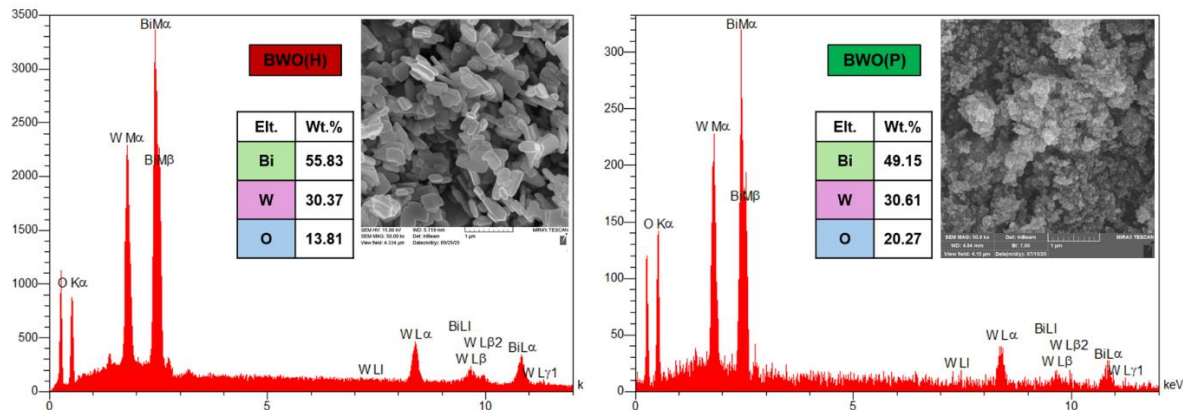
¹ Orthorhombic



شکل ۳: آنالیز XRD نمونه‌های Bi_2WO_6 سنتزی به روش‌های هیدروترمال و رسوبی

آنالیز FESEM/EDS

نتایج آنالیز FESEM/EDS برای نمونه‌های BWO(H) و BWO(P) در شکل ۴ ارائه شده است که این نتایج برای تعیین ویژگی‌های مورفولوژی و ماهیت عناصر سطحی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. مورفولوژی در نمونه BWO(H) به شکل نانوصفحات تیغه‌ای و در نمونه BWO(P) به شکل نانوذرات خوشه‌ای است [۱۸، ۱۹]. در مقایسه با نمونه BWO(H)، نمونه BWO(P) دارای اندازه ذرات کوچک‌تر و یکنواخت‌تر با مورفولوژی متخلخل‌تر است. همچنین این نتیجه را می‌توان با توجه به بلورینگی و اندازه کریستالیت‌ها در آنالیز XRD نیز تطابق داد. همچنین در نمودار و نتایج آنالیز EDS به وضوح می‌توان دریافت که تمامی عناصر Bi، W و O در ساختار Bi_2WO_6 شناسایی شدند و عنصر مزاحمی شناسایی نشد. در شکل ۴ جدول نتایج درصد وزنی برای هر عنصر ارائه شد. طبق نتایج درصدهای اسمی با درصدهای واقعی این آنالیز به یکدیگر نزدیک هستند (اختلاف در درصد بیان شده به دلیل سطحی بودن و موضعی بودن این آنالیز است). این نتایج در کنار نتایج آنالیز XRD، آنالیز صحت هر دو نوع سنتز رسوبی و هیدروترمال را نشان می‌دهد.



شکل ۴: آنالیز FESEM/EDS نمونه‌های Bi₂WO₆ سنتزی به روش‌های هیدروترمال و رسوبی

آنالیز UV-Vis

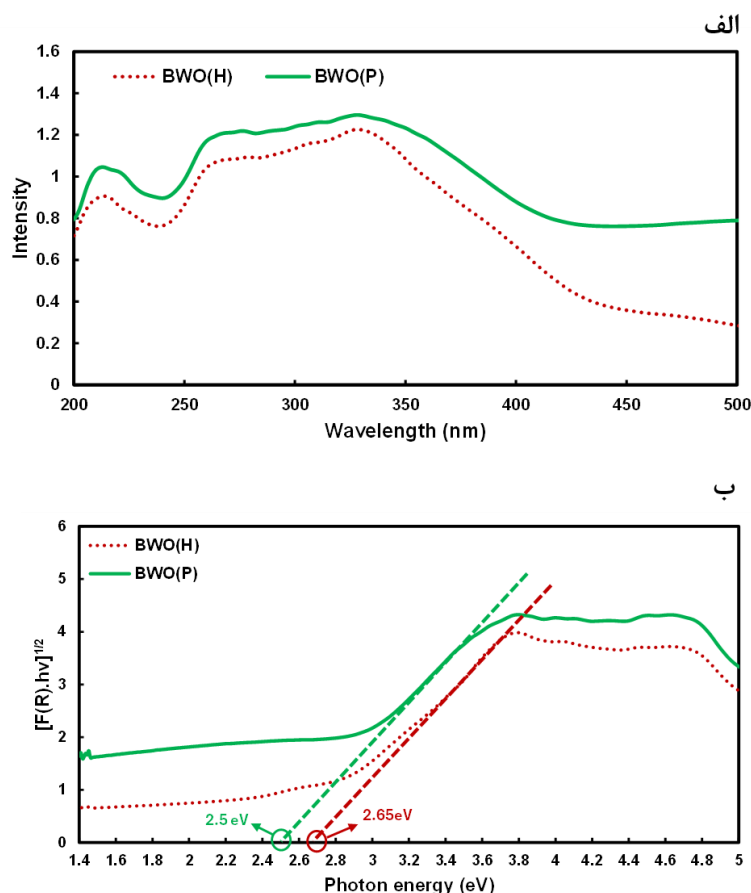
نتایج آنالیز UV-Vis به منظور بررسی ویژگی‌های نوری و تعیین گاف انرژی اپتیکی نمونه‌های BWO(H) و BWO(P) مورد مطالعه قرار گرفت و در شکل ۵ ارائه شده است. طیف‌ها نشان می‌دهند که هر دو نمونه توانایی جذب نور در ناحیه مرئی را دارند که این رفتار ناشی از انتقال الکترونی بین نوار ظرفیت و نوار رسانش در ساختار نیمه رسانای Bi₂WO₆ است. با این حال نمونه رسوبی در مقایسه با نمونه هیدروترمال شدت جذب بیشتری را در گستره ۳۵۰ تا ۵۰۰ nm از خود نشان داده است. همچنین مشاهده می‌شود که لبه جذب این نمونه به سمت طول موج‌های بالاتر انتقال یافته است که بیانگر جابه‌جایی قرمز و بهبود پاسخ نوری در ناحیه مرئی می‌باشد که نشان از توانایی بیشتر نمونه رسوبی در بهره‌برداری از فوتون‌های ناحیه مرئی و تولید حامل‌های بار نوری است. انرژی شکاف باند (E_g) بر اساس اندازه‌گیری بازتاب منتشر شده با استفاده از تابع کوبلکا-مانک^۱ و نظریه تاوک^۲ تعیین می‌شود. میزان شکاف انرژی از رابطه ۲ به دست می‌آید:

$$[F(R) \cdot h\nu]^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

که در آن h ثابت پلانک، ν فرکانس ارتعاش، $F(R) = (1-R)^2/4R$ ، که در آن R درصد بازتاب، E_g شکاف انرژی و A ثابت تناسب است. شکاف انرژی با رسم $[F(R) \cdot h\nu]^{1/2}$ در مقابل hν (eV) محاسبه می‌شود. خط مماس با نقطه عطف منحنی رسم شده در $[F(R) \cdot h\nu]^{1/2} = 0$ برای بدست آوردن شکاف انرژی استفاده می‌شود [۲۰]. نتایج در شکل ۵ قسمت ب نشان داد که مقدار گاف انرژی برای نمونه BWO(H) برابر با ۲/۶۵ eV و برای نمونه BWO(P) برابر با ۲/۵ eV است. کاهش مقدار گاف انرژی موجب انتقال لبه جذب به سمت طول موج‌های بلندتر شده و دامنه پاسخ نوری فتوکاتالیست سنتزی به روش رسوبی را در ناحیه مرئی گسترش می‌دهد. این رفتار را می‌توان به کاهش اندازه کریستالیت‌ها، افزایش تعداد نواقص سطحی و تغییرات ساختاری و مورفولوژی ناشی از سنتز رسوبی دانست که پیش‌تر در نتایج آنالیزهای XRD و FESEM نیز تایید گردید. بنابراین، بر اساس نتایج به دست آمده از این آنالیز، انتظار می‌رود که نمونه BWO(P) در مقایسه با نمونه BWO(H) تحت تابش نور مرئی می‌تواند تعداد بیشتری زوج الکترون-حفره تولید کرده و عملکرد فتوکاتالیستی بهتری در تخریب آلاینده‌های دارویی سیپروفلوکساسین و تتراسایکلین از خود نشان دهد.

¹ Kubelka-Munk

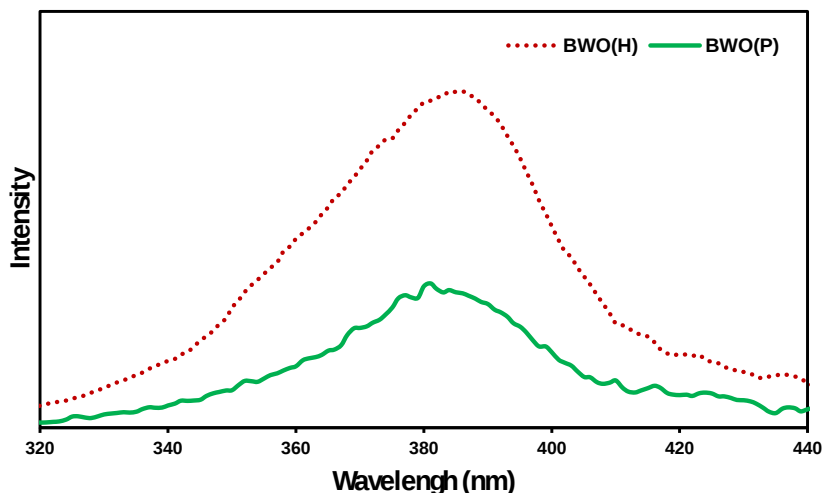
² Tauc



شکل ۵: الف) آنالیز UV-Vis برای دو نمونه BWO(H) و BWO(P) و ب) نمودار انرژی شکاف باند دو نمونه BWO(H) و BWO(P)

آنالیز PL

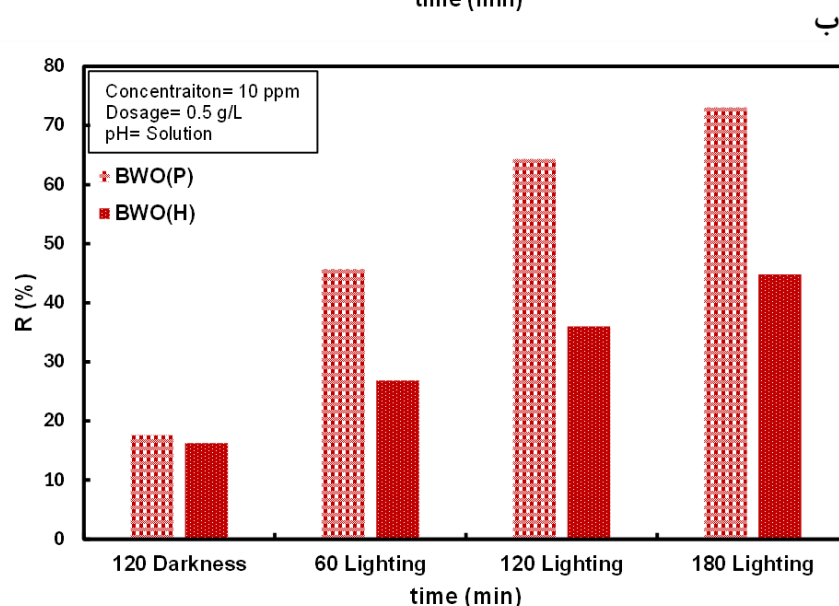
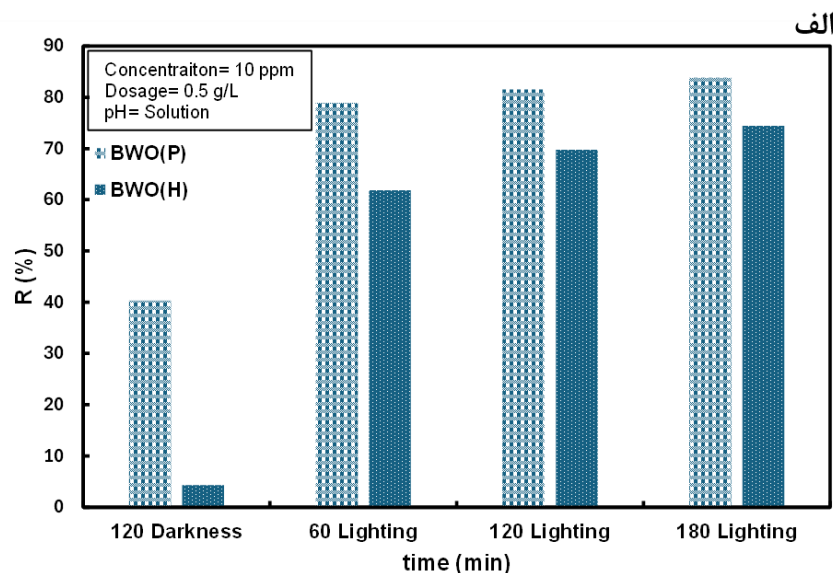
نتایج آنالیز فوتولومینسانس (PL) به منظور بررسی رفتار بازترکیب زوج‌های الکترون-حفره و ارزیابی کارایی جداسازی حامل‌های بار در نمونه‌های BWO(H) و BWO(P) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۶ ارائه شده است. هر دو نمونه در شرایط یکسان و در طول موج ۲۸۰ nm برانگیخته شده‌اند و دارای یک پیک شاخص در حدود طول موج ۳۸۵ nm می‌باشند که به بازترکیب الکترون‌های نوار هدایت با حفره‌های نوار ظرفیت و یا تله‌های سطحی موجود در ساختار Bi_2WO_6 نسبت داده می‌شود. با توجه به شکل، کاهش چشمگیر شدت نشر نمونه BWO(P) نسبت به نمونه BWO(H) به وضوح قابل مشاهده است. از آنجا که شدت سیگنال PL رابطه مستقیمی با میزان بازترکیب زوج‌های الکترون-حفره دارد، شدت کمتر سیگنال PL در نمونه رسوبی بیانگر کاهش نرخ بازترکیب حامل‌های بار و افزایش طول عمر الکترون‌ها و حفره‌های فوتولیدی است. در نتیجه، بخش بیشتری از حامل‌های بار در این نمونه قادر خواهند بود که در تولید گونه‌های فعال اکسیدکننده نظیر $\cdot\text{OH}$ و $\cdot\text{O}^\ominus$ مشارکت کنند. این رفتار را می‌توان به کاهش اندازه کریستالیت‌ها و تشکیل نانوذرات یکنواخت در نمونه رسوبی مرتبط دانست که باعث کوتاه‌تر شدن مسیر مهاجرت حامل‌های بار تا سطح فتوکاتالیست می‌شود و احتمال بازترکیب را کاهش می‌دهد. همچنین مورفولوژی متخلخل‌تر و اندازه ذرات کوچک‌تر، که بر اساس تصاویر FESEM مشاهده شد، احتمالاً موجب افزایش تعداد مراکز فعال برای انتقال بار در این نمونه می‌شود. بنابراین نمونه BWO(P) نه تنها جذب نوری بیشتری در ناحیه مرئی دارد، بلکه جداسازی مؤثرتری از حامل‌های بار را نیز نشان می‌دهد.



شکل ۶: طیف فتولومینسانس نمونه‌های Bi_2WO_6 سنتزی به روش‌های هیدروترمال و رسوبی

ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست‌ها در تصفیه پساب دارویی

به منظور بررسی تأثیر روش سنتز بر عملکرد فتوکاتالیستی، نمونه‌های بیسموت تنگستات سنتز شده به روش‌های رسوبی BWO(P) و هیدروترمال BWO(H) در حذف دو آلاینده دارویی تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین تحت تابش نور مرئی مورد ارزیابی قرار گرفتند. این بررسی، تحت شرایط عملیاتی ثابت (غلظت آلاینده ۱۰ ppm، دوز فتوکاتالیست ۵ g/L، pH محلول) انجام شد. همچنین در هر تست انجام شده، به منظور برقراری تعادل جذب و دفع، سوسپانسیون حاوی فتوکاتالیست و آلاینده قبل از تابش نور به مدت ۱۲۰ min در تاریکی، مورد آزمایش قرار گرفته و هم زده شد. با توجه به نتایج تست راکتوری که نمودارهای مربوط به آن در شکل ۷ ارائه شده است، می‌توان دریافت که نمونه بیسموت تنگستات سنتزی به روش رسوبی، بازده حذف فتوکاتالیستی بسیار بالاتری را برای هر دو آلاینده نسبت به نمونه سنتزی به روش هیدروترمال از خود نشان داد. همان‌گونه که در شکل ۷-الف مشاهده می‌شود، در فرآیند حذف تتراسایکلین، نمونه BWO(P) عملکرد بسیار بهتری نسبت به BWO(H) از خود نشان داد. در مرحله تاریکی، راندمان حذف تتراسایکلین توسط BWO(P) به حدود ۴۰/۳٪ رسید، در حالی که این مقدار برای نمونه هیدروترمال تنها حدود ۴/۳٪ بود. این اختلاف چشمگیر نشان‌دهنده ظرفیت جذب سطحی بالاتر نمونه سنتز شده به روش رسوبی است. پس از آغاز تابش نور، راندمان حذف توسط نمونه BWO(P) پس از گذشت مدت زمان ۱۸۰ min به ۸۳/۸٪ رسید در حالی که مقدار متناظر آن برای نمونه BWO(H) برابر با ۷۴/۴٪ بود. با توجه به شکل ۷-ب رفتار مشابهی در حذف سیپروفلوکساسین نیز مشاهده شد. نمونه BWO(P) در مرحله تاریکی حدود ۱۷/۶٪ از آلاینده را جذب کرد، در حالی که این مقدار برای BWO(H) حدود ۲/۲٪ بود. با اعمال تابش نور، راندمان حذف سیپروفلوکساسین توسط BWO(P) پس از ۱۸۰ min به حدود ۷۳٪ رسید، در حالی که این مقادیر برای نمونه هیدروترمال در زمان تابش مشابه ۴۴/۸٪ به دست آمد. اختلاف قابل توجه عملکرد دو نمونه در تخریب سیپروفلوکساسین نشان می‌دهد که ویژگی‌های ساختاری و سطحی فتوکاتالیست نقش تعیین‌کننده‌ای در حذف این آنتی‌بیوتیک داشته است.



شکل ۷: تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده‌های الف) تتراسایکلین و ب) سیپروفلوکساسین توسط نمونه‌های Bi_2WO_6 سنتزی به روش‌های

هیدروترمال و رسوبی

همچنین به منظور تحلیل دقیق‌تر نتایج تست‌های راکتوری و تفکیک نقش جذب سطحی و تخریب فتوکاتالیستی در حذف آلاینده‌ها، سهم هر یک از این دو مکانیسم بر اساس نتایج مرحله تاریکی و راندمان حذف نهایی محاسبه و نتایج آن در جدول ۱ ارائه شد. نتایج نشان داد که در نمونه BWO(P)، جذب سطحی سهم قابل توجهی در حذف اولیه آلاینده‌ها، به‌ویژه تتراسایکلین، داشته؛ به‌طوری‌که حدود ۴۰/۳٪ از حذف تتراسایکلین پیش از شروع تابش نور و تنها در اثر جذب سطحی رخ داد. این رفتار را می‌توان به ساختار نانوذره‌ای، اندازه کوچک‌تر ذرات، یکنواختی بیشتر و وجود فضاهای بین‌ذره‌ای بیشتر در نمونه رسوبی نسبت داد که موجب افزایش تعداد سایت‌های فعال قابل دسترس برای جذب مولکول‌های آلاینده می‌شود. با این حال، پس از آغاز تابش نور، سهم فرآیند فتوکاتالیستی در هر دو نمونه غالب بوده و افزایش راندمان حذف ناشی از تولید گونه‌های فعال اکسیدکننده و تخریب آلاینده‌ها بوده است. نمونه BWO(P) علاوه بر برخورداری از ظرفیت جذب اولیه بیشتر، به دلیل جذب مؤثرتر نور مرئی، گاف انرژی

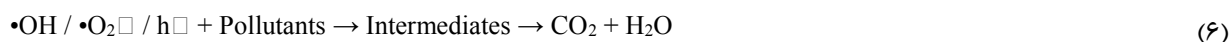
کمتر و جدایش کارآمدتر حامل‌های بار که توسط نتایج آنالیزهای نوری DRS و PL تأیید شد، فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری نیز از خود نشان داد. بنابراین، عملکرد برتر این نمونه تنها ناشی از افزایش جذب سطحی نبوده، بلکه حاصل اثر هم‌افزایی ظرفیت جذب اولیه و فعالیت فتوکاتالیستی بیشتر است. در مقابل، نمونه BWO(H) اگرچه در حذف تتراسایکلین عمدتاً از طریق فرآیند فتوکاتالیستی عمل کرده است، اما به دلیل ظرفیت جذب پایین‌تر، اندازه بزرگ‌تر ساختارهای بلوری و بازترکیب بیشتر حامل‌های بار، راندمان نهایی آن کمتر از نمونه رسوبی بوده است. این نتایج نشان می‌دهد که برای دستیابی به راندمان بالای حذف، وجود ظرفیت جذب مناسب در کنار فعالیت فتوکاتالیستی مؤثر ضروری است و هر یک به تنهایی تضمین‌کننده عملکرد مطلوب نخواهند بود.

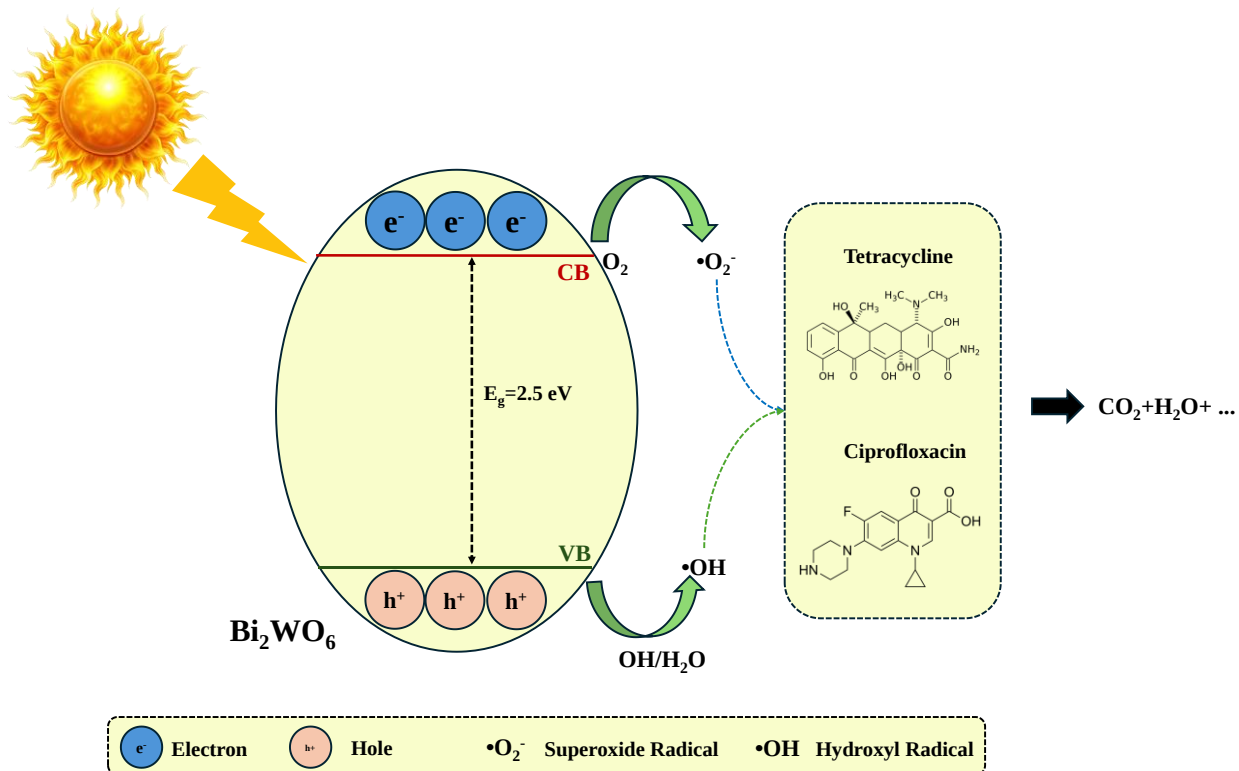
جدول ۱: ارزیابی نقش جذب سطحی و تخریب فتوکاتالیستی در حذف نهایی تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین توسط نمونه‌های سنتزی

فتوکاتالیست	آلاینده	میزان جذب سطحی (%)	میزان تخریب فتوکاتالیستی (%)	میزان حذف کلی (%)
BWO(P)	تتراسایکلین	۴۰/۳	۴۳/۵	۸۳/۸
BWO(P)	سیپروفلوکساسین	۱۷/۶	۵۵/۴	۷۳
BWO(H)	تتراسایکلین	۴/۳	۷۰/۱	۷۴/۴
BWO(H)	سیپروفلوکساسین	۱۶/۲	۲۸/۶	۴۴/۸

مکانیسم پیشنهادی تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک‌های سیپروفلوکساسین و تتراسایکلین با استفاده از Bi_2WO_6 تحت تابش نور مرئی

همان‌گونه که در شکل ۸ نشان داده شده و در معادلات ۳ تا ۶ نیز ارائه شده است، با تابش نور مرئی به فتوکاتالیست Bi_2WO_6 ، الکترون‌ها از نوار ظرفیت (VB) به نوار رسانش (CB) منتقل شده و زوج‌های الکترون-حفره (e^-/h^+) تولید می‌شوند. الکترون‌های برانگیخته‌شده با اکسیژن محلول واکنش داده و رادیکال‌های سوپراکسید ($\bullet\text{O}_2^-$) را تشکیل می‌دهند، در حالی که حفره‌های ایجادشده با مولکول‌های آب یا یون‌های هیدروکسید واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسیل ($\bullet\text{OH}$) تولید می‌کنند. علاوه بر این، حفره‌های فوتوتولیدی (h^+) نیز می‌توانند به‌طور مستقیم در اکسیداسیون مولکول‌های آلاینده مشارکت داشته باشند. گونه‌های فعال تولیدشده شامل $\bullet\text{OH}$ ، $\bullet\text{O}_2^-$ و h^+ با حمله به مولکول‌های تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین، موجب شکسته شدن پیوندهای شیمیایی و تشکیل ترکیبات واسطه می‌شوند و در ادامه، این ترکیبات طی واکنش‌های اکسیداسیون متوالی به CO_2 و H_2O و سایر گونه‌های معدنی ساده تبدیل می‌شوند [۲۱].





شکل ۸: مکانیسم پیشنهادی تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک‌های سیپروفلوکساسین و تتراسایکلین با استفاده از Bi_2WO_6 تحت تابش نور

مقایسه عملکرد فتوکاتالیست‌های مختلف مبتنی بر Bi_2WO_6 در حذف آلاینده‌های دارویی:

به منظور ارزیابی جایگاه پژوهش حاضر، عملکرد فتوکاتالیست سنتز شده به روش رسوبی با نتایج گزارش شده برای سایر فتوکاتالیست‌های مبتنی بر Bi_2WO_6 در حذف آلاینده‌های دارویی مقایسه شد که خلاصه آن در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در بسیاری از مطالعات پیشین، افزایش فعالیت فتوکاتالیستی از طریق ایجاد ساختار اتصال ناهمگون، دوپینگ عناصر فلزی یا غیرفلزی و یا اصلاح ساختار Bi_2WO_6 حاصل شده است. اگرچه این راهکارها در برخی موارد موجب دستیابی به راندمان‌های بالاتر شده‌اند، اما معمولاً مستلزم مراحل سنتز متعدد، استفاده از پیش‌ماده‌های بیشتر و کنترل دقیق شرایط فرآیند هستند که پیچیدگی و هزینه تولید را افزایش می‌دهند. در مقابل، در پژوهش حاضر بدون استفاده از هرگونه عامل دوپ‌کننده یا تشکیل ساختار اتصال ناهمگون، تنها از طریق انتخاب روش سنتز مناسب، امکان بهبود قابل توجه عملکرد فتوکاتالیستی Bi_2WO_6 فراهم شد. نتایج آنالیزهای XRD، FESEM، DRS و PL نشان داد که روش رسوبی موجب کاهش اندازه کریستالیت‌ها، ایجاد مورفولوژی نانوذره‌ای یکنواخت، افزایش جذب نور مرئی و کاهش نرخ بازترکیب حامل‌های بار شده است؛ مجموعه این عوامل در نهایت منجر به افزایش راندمان حذف تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین گردید. همچنین بررسی جدول ۲ نشان می‌دهد که بسیاری از مطالعات پیشین برای دستیابی به راندمان‌های بالا از دوزهای بیشتر فتوکاتالیست یا ساختارهای کامپوزیتی استفاده کرده‌اند، در حالی که در این پژوهش راندمان حذف قابل توجه با دوز نسبتاً پایین 0.5 g/L و با استفاده از Bi_2WO_6 خالص حاصل شده است. از سوی دیگر، اغلب نمونه‌های گزارش شده در منابع با روش هیدروترمال و در دماهای بالا (حدود 180 تا 200 درجه سانتی‌گراد) سنتز شده‌اند، در حالی که روش رسوبی مورد استفاده در این پژوهش در فشار اتمسفری و با تجهیزات ساده‌تر انجام می‌شود که از دیدگاه توسعه صنعتی و کاهش هزینه‌های تولید یک مزیت مهم محسوب می‌شود. اگرچه برخی ساختارهای اتصال ناهمگون گزارش شده در منابع راندمان تخریب بیشتری نسبت به نمونه حاضر نشان داده‌اند، اما این افزایش عملکرد عمدتاً ناشی از استفاده از اجزای اضافی و

فرآیندهای سنتزی پیچیده‌تر است. در مقابل، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که تنها با کنترل شرایط سنتز و مهندسی ویژگی‌های ساختاری و الکترونی Bi_2WO_6 می‌توان بدون نیاز به اصلاحات شیمیایی، به عملکرد فتوکاتالیستی رقابت‌پذیری دست یافت. این موضوع بیانگر آن است که انتخاب روش سنتز می‌تواند به اندازه تشکیل ساختارهای اتصال ناهمگون در بهبود عملکرد فتوکاتالیستی مؤثر باشد.

جدول ۲: مقایسه عملکرد فتوکاتالیست‌های مبتنی بر Bi_2WO_6 در حذف آلاینده‌های دارویی با مطالعات مشابه

مرجع	راندمان تخریب نوری (%)	شرایط عملیاتی				روش سنتز	آلاینده هدف	فتوکاتالیست
		زمان تابش (min)	غلظت آلاینده (ppm)	نوع تابش	مقدار فتوکاتالیست (g/L)			
[۲۲]	۹۸/۷۶	۱۸۰	۲۰	نور مرئی	۰/۴	هیدروترمال	آموکسی‌سیلین	BWO-Based Composites
[۲۳]	۹۴/۹۲	۳۰	۱۰	لامپ زنون	۰/۷۵	هیدروترمال	سیپروفلوکسازین	C/Fe-BVO/BWO
[۱۷]	۹۲/۲۲	۹۰	۲۰	نور مرئی	۰/۸	سالووترمال	تتراسایکلین	AgI/BWO/ZNFe ₂ O ₄
[۲۴]	۸۰	۱۵۰	۱۰	نور مرئی	۰/۷۵	هیدروترمال	لووفلوکسازین	BWO nano cuboids
[۲۵]	۸۳/۳	۸۰	۲۰	نور مرئی	۱	هیدروترمال	سیپروفلوکسازین	Bi-BWO/BiOI
[۲۵]	۹۶/۰	۶۰	۲۰	نور مرئی	۰/۸	هیدروترمال	لووفلوکسازین	Bi-BWO/BiOI
[۲۶]	۹۵/۸۲	۹۰	۲۰	لامپ زنون	۰/۵	هیدروترمال	تتراسایکلین	MgFe ₂ O ₄ /BWO
پژوهش حاضر	۸۳/۸	۱۸۰	۱۰	نور مرئی	۰/۵	رسوبی	تتراسایکلین	BWO(P)
پژوهش حاضر	۷۳	۱۸۰	۱۰	نور مرئی	۰/۵	رسوبی	سیپروفلوکسازین	BWO(P)

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر روش‌های سنتز رسوبی و هیدروترمال بر ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی و عملکرد فتوکاتالیستی بیسموت تنگستات در حذف آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین و سیپروفلوکسازین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD نشان داد که هر دو روش سنتز منجر به تشکیل موفق فاز خالص اورتورومبیک Bi_2WO_6 شدند، اما نمونه سنتز شده به روش هیدروترمال از بلورینگی بالاتری برخوردار بود. با این وجود، نتایج FESEM بیانگر آن بود که روش رسوبی ساختاری با مورفولوژی متخلخل‌تر و اندازه ذرات کوچک‌تر ایجاد کرده است که می‌تواند موجب افزایش تعداد سایت‌های فعال سطحی و بهبود عملکرد فتوکاتالیستی شود. بررسی ویژگی‌های نوری نشان داد که نمونه BWO(P) دارای جذب قوی‌تر در ناحیه مرئی، جابه‌جایی قرمز لبه جذب و گاف انرژی کمتر (۲/۵ eV) نسبت به نمونه BWO(H) است. همچنین کاهش قابل توجه شدت نشر در طیف PL این نمونه، بیانگر کاهش بازترکیب زوج‌های الکترون-حفره و افزایش کارایی جداسازی حامل‌های بار بود. این ویژگی‌ها موجب افزایش تعداد گونه‌های فعال اکسیدکننده تولید

شده در فرآیند فتوکاتالیستی و در نتیجه بهبود عملکرد حذف آلاینده‌ها شد. نتایج آزمایش‌های راکتوری نشان داد که نمونه سنتز شده به روش رسوبی در حذف هر دو آنتی‌بیوتیک عملکرد بهتری نسبت به نمونه هیدروترمال دارد. راندمان حذف تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین پس از ۱۸۰ min تابش نور مرئی به ترتیب به ۸۳/۸٪ و ۷۳٪ برای BWO(P) رسید، در حالی که این مقادیر برای نمونه BWO(H) به ترتیب ۷۴/۴٪ و ۴۴/۸٪ بود. همچنین ظرفیت جذب اولیه بالاتر در نمونه BWO(P) نقش مؤثری در افزایش راندمان کلی حذف، به ویژه در مورد سیپروفلوکساسین، ایفا کرد. به طور کلی، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که عملکرد فتوکاتالیستی Bi_2WO_6 بیش از آنکه به بلورینگی بالا وابسته باشد، تحت تأثیر ویژگی‌هایی نظیر مورفولوژی ذرات، جذب بهتر نور مرئی، کاهش گاف انرژی و جداسازی مؤثرتر حامل‌های بار قرار دارد. اگرچه نمونه سنتز شده به روش هیدروترمال از بلورینگی بالاتری برخوردار بود، اما فعالیت فتوکاتالیستی تنها به میزان بلورینگی وابسته نیست. نمونه سنتز شده به روش رسوبی به دلیل برخورداری از ذرات ریزتر، مورفولوژی متخلخل‌تر و تعداد بالاتر سایت‌های فعال سطحی، عملکرد فتوکاتالیستی بهتری از خود نشان داد. همچنین، اندازه کوچک‌تر کریستالیت‌ها و تراکم بیشتر نقص‌های ساختاری در این نمونه می‌تواند موجب به‌دام‌اندازی حامل‌های بار و کاهش بازترکیب الکترون-حفره شود. این موضوع با نتایج آنالیز PL نیز مطابقت داشت؛ به گونه‌ای که شدت کمتر نشر فوتولومینسانس در نمونه رسوبی بیانگر جدایش مؤثرتر حامل‌های بار و کاهش نرخ بازترکیب آن‌ها است. بنابراین، عملکرد برتر نمونه رسوبی را می‌توان به اثر هم‌زمان افزایش تعداد مراکز فعال سطحی، بهبود جدایش حامل‌های بار و کاهش بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره و نه صرفاً میزان بلورینگی نسبت داد. از این رو، روش سنتز رسوبی به عنوان روشی ساده، کم‌هزینه و کارآمد می‌تواند گزینه مناسبی برای تولید فتوکاتالیست‌های Bi_2WO_6 با کارایی بالا در تصفیه پساب‌های دارویی تحت تابش نور مرئی باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت دانشگاه کردستان در اجرای پروژه قدردانی می‌نمایند.

- [1] Chao, L., H. Shilong, and J. Hu, *Combining advanced oxidation processes with biological processes in organic wastewater treatment: Recent developments, trends, and advances*. Desalination and Water Treatment, 2025. **323**: p. 101263.
- [2] Zhu, D. and Q. Zhou, *Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2019. **12**: p. 100255.
- [3] Arumugam, A., et al., *Pharmaceuticals in water: fate, health risks, treatment and governance for sustainable management*. Water, Air, & Soil Pollution, 2026. **237**(14): p. 828.
- [4] Kovalakova, P., et al., *Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review*. Chemosphere, 2020. **251**: p. 1263.
- [5] Kanakaraju, D., B.D. Glass, and M. Oelgemöller, *Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment*. Environmental chemistry letters, 2014. **12**(1): p. 27–47.
- [6] Huang, S., et al., *The effect review of various biological, physical and chemical methods on the removal of antibiotics*. Water, 2022. **14**(19): p. 3138.
- [7] Xia, T., et al., *Photocatalytic degradation of organic pollutants by MOFs based materials: A review*. Chinese Chemical Letters, 2021. **32**(10): p. 2975–2984.
- [8] Moradi, M., et al., *Efficient photodegradation of paraquat herbicide over TiO_2 - WO_3 heterojunction embedded in diatomite matrix and process optimization*. Environmental Science and Pollution Research, 2023. **30**(44): p. 99675–99693.
- [9] Hama Aziz, K.H., et al., *Pharmaceutical pollution in the aquatic environment: advanced oxidation processes as efficient treatment approaches: a review*. Materials Advances, 2025. **6**(11): p. 3433–3454.
- [10] Chen, T., et al., *Recent advances on Bi_2WO_6 -based photocatalysts for environmental and energy applications*. Chinese Journal of Catalysis, 2021. **42**(9): p. 1413–1438.
- [11] Liu, Y., et al., *Synthesis and characterization of Bi_2WO_6 nanoplates using egg white as a biotemplate through sol-gel method*. Materials Letters, 2015. **139**: p. 401–404.
- [12] Zhong, S., et al., *Synthesis of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ magnetic composite photocatalyst and degradation of tetracycline hydrochloride under visible light*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017. **28**(8): p. 6262–6271.
- [13] Wang, K., et al., *Structure-property engineering of Bi_2WO_6 photocatalysts: A comprehensive review on synthesis, modulation, and applications in solar energy conversion and environmental remediation*. Journal of Alloys and Compounds, 2026: p. 189127.
- [14] Hu, S.-P., C.-Y. Xu, and L. Zhen, *Solvothermal synthesis of Bi_2WO_6 hollow structures with excellent visible-light photocatalytic properties*. Materials Letters, 2013. **95**: p. 117–120.
- [15] Yuan, Z., et al., *Recent advances, modification strategies and perspectives of Bi_2WO_6 in photocatalytic CO_2 reduction reaction*. Journal of Environmental Sciences, 2025. **156**: p. 157–172.

- [16] El Aouni, A., et al., *Design of bismuth tungstate Bi_2WO_6 photocatalyst for enhanced and environmentally friendly organic pollutant degradation*. Materials, 2024. **17**: p. 1029.
- [17] Li, X., et al., *Performance and mechanism of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{AgI}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ double Z-scheme heterojunction photocatalyst for tetracycline hydrochloride degradation under visible light*. Optical Materials, 2025. **158**: p. 116407.
- [18] Nagyné-Kovács, T., et al., *Effect of pH in the hydrothermal preparation of Bi_2WO_6 nanostructures*. Materials, 2019. **12**(11): p. 1728.
- [19] Alfaro, S.O. and A. Martínez-De La Cruz, *Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic properties of Bi_2WO_6 and $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ obtained by co-precipitation method*. Applied Catalysis A: General, 2010. **383**(1-2): p. 128–133.
- [20] زندی اوین، اکبری سنه روجیار. و رحمانی چپانه فرهاد، تأثیر زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت بر خواص و عملکرد فتوکاتالیستی نیمه رسانای BiOI در تخریب نوری پساب رنگی، مجله پژوهش نفت، ۱۴۰۱. ۳۲: p. ۴۸–۶۵.
- [21] Zhou, K., et al., *Highly efficient photocatalytic performance of $\text{BiI}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ for degradation of tetracycline hydrochloride in an aqueous phase*. RSC Advances, 2020. **10**: p. 12068–12077.
- [22] Yaghoobi-Rahni, S., et al., *Preparation and characterization of flower-like Bi_2WO_6 -based composites for enhanced visible light photodegradation of amoxicillin: A study of pathway degradation*. Water and Environment Journal, 2026. **40**(1): p. 76–92.
- [23] Chen, S., et al., *Photocatalytic removal of ciprofloxacin using synthesized of $\text{C}/\text{Fe}-\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ photocatalysts: Optimization and modeling of process by RSM and ANN*. Desalination and Water Treatment, 2024. **320**: p. 100745.
- [24] Kaur, A. and S.K. Kansal, *Bi_2WO_6 nanocuboids: An efficient visible light active photocatalyst for the degradation of levofloxacin drug in aqueous phase*. Chemical engineering journal, 2016. **302**: p. 194–203.
- [25] Zou, X., et al., *Bi-Modified $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOI}$ Heterojunction with Enhanced Visible-Light-Driven Photoactivity for Antibiotic Degradation*. Journal of Nanomaterials, 2022. **2022**(1): p. 5771628
- [26] Zhang, H., et al., *Novel Z-scheme $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunction for efficient photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride: Mechanistic insight, degradation pathways and density functional theory calculations*. Journal of Colloid and Interface Science, 2023. **652**: p. 1282–1296.