Journal of Water and Wastewater Science and Engineering (JWWSE)
DOI: 10.22112/jwwse.2026.583441.1484

نشریه علمی
علوم و مهندسی آب و فاضلاب

سنتز نانوذرات تری‌اکسید تنگستن به روش سل-ژل و کاربرد آن در تصفیه فوتوکاتالیستی پساب حاوی متیلن بلو: مشخصه‌یابی، بهینه‌سازی و مدل‌سازی سینتیکی

مسعود خواجه نوری *

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

* نویسنده مسئول، ایمیل: khajenoori@kashanu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۳/۱۶
تاریخ اصلاح: ۱۴۰۵/۰۶/۳۰
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۹/۰۱

چکیده

رنگ‌های آلی مانند متیلن بلو از آلاینده‌های رایج در پساب نساجی هستند که به دلیل پایداری شیمیایی و سمیت، تهدیدی جدی برای محیط‌زیست و سلامت انسان محسوب می‌شوند. در این پژوهش، نانوذرات تری‌اکسید تنگستن (WO_3) به روش ساده و کم‌هزینه سل-ژل سنتز شده و عملکرد فوتوکاتالیستی آن در تخریب متیلن بلو تحت نور مرئی ارزیابی شد. نانوذرات با XRD، FESEM و UV-Vis DRS مشخصه‌یابی شدند. XRD تشکیل فاز مونوکلینیک خالص با بلورینگی بالا را تأیید کرد. تصاویر FESEM نانوذرات شبه‌کروی با اندازه ۴۰-۳۵ نانومتر را نشان داد. گاف نواری محاسبه‌شده از آنالیز DRS برابر ۲/۸ الکترون‌ولت به‌دست آمد که قابلیت فعال‌شدن تحت نور مرئی را تأیید می‌کند. اثر مقدار کاتالیست، غلظت اولیه رنگ (۲۰-۵ میلی‌گرم در لیتر) و pH (۱۱-۳) بر راندمان حذف بررسی شد. شرایط بهینه در مقدار کاتالیست ۰/۰۷۵ گرم، غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و pH=۵ حاصل شد که در مدت ۶۰ دقیقه به راندمان حذف ۹۴ درصد انجامید. مدل‌سازی سینتیکی با مدل‌های شبه‌مرتبه اول، شبه‌مرتبه دوم و الوویچ انجام شد. مدل الوویچ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۱ بهترین برازش را با داده‌های تجربی نشان داد که بیانگر ناهمگنی سطح WO_3 و نقش فرآیندهای جذب سطحی در مکانیسم تخریب فوتوکاتالیستی است.

واژه‌های کلیدی: تری‌اکسید تنگستن، فوتوکاتالیست، متیلن بلو، مدل‌سازی سینتیکی، تصفیه پساب

Synthesis of Tungsten Trioxide Nanoparticles by the Sol-Gel Method and Their Application in the Photocatalytic Treatment of Wastewater Containing Methylene Blue: Characterization, Optimization and Kinetic Modeling

Masoud Khajenoori *

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kashan, Kashan, Iran

*Corresponding Author, Email: khajenoori@kashanu.ac.ir

Received: 06/06/2026
Revised: 21/09/2026
Accepted: 22/11/2026

Abstract

Organic dyes such as methylene blue are common pollutants in textile wastewater and pose a serious threat to the environment and human health due to their chemical stability and toxicity. In this study, tungsten trioxide (WO_3) nanoparticles were synthesized via a simple and low-cost sol-gel method, and their photocatalytic performance in

the degradation of methylene blue under visible light was evaluated. The nanoparticles were characterized by XRD, FESEM, and UV-Vis DRS. XRD confirmed the formation of a pure monoclinic phase with high crystallinity. FESEM images revealed quasi-spherical nanoparticles with a size of 35-40 nm. The band gap calculated from DRS analysis was found to be 2.8 eV, confirming the ability to be activated under visible light. The effects of catalyst dosage, initial dye concentration (5-20 mg/L), and pH (3-11) on removal efficiency were investigated. Optimal conditions were achieved at a catalyst dosage of 0.075 g, an initial concentration of 10 mg/L, and pH = 5, resulting in a removal efficiency of 94% within 60 minutes. Kinetic modeling was performed using pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich models. The Elovich model, with a correlation coefficient of 0.991, showed the best fit to the experimental data, indicating the heterogeneity of the WO_3 surface and the role of adsorption processes in the photocatalytic degradation mechanism.
Keywords: Tungsten trioxide, Photocatalyst, Methylene blue, Kinetic modeling, Wastewater treatment

۱- مقدمه

آلودگی منابع آبی ناشی از تخلیه پساب‌های صنعتی حاوی رنگ‌های آلی، یکی از چالش‌های زیست‌محیطی مهم در کشورهای در حال توسعه و توسعه‌یافته است. سالانه مقادیر قابل‌توجهی رنگ در صنایع مختلف نظیر نساجی، کاغذسازی، چرم‌سازی و صنایع غذایی تولید می‌شود که بخش قابل‌ملاحظه‌ای از آن از طریق پساب وارد منابع آبی می‌گردد. حضور رنگ‌ها در آب، حتی در غلظت‌های بسیار کم، به دلیل ایجاد رنگ نامطلوب، ممانعت از نفوذ نور خورشید و اختلال در فرآیند فتوسنتز گیاهان آبزی، می‌تواند آسیب‌های جدی به اکوسیستم‌های آبی وارد کند (Bansal et al., 2024). متیلن بلو (MB) با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{18}ClN_3S$، یک رنگ کاتیونی از خانواده تیازین است که به‌طور گسترده در صنعت نساجی برای رنگ‌ریزی الیاف پنبه، ابریشم و پارچه‌های سلولزی به‌کار می‌رود. این رنگ به‌دلیل پایداری شیمیایی بالا، مقاومت در برابر تجزیه زیستی و پتانسیل ایجاد عوارض حاد و مزمن، به‌عنوان یک آلاینده خطرناک شناخته است (Yifira et al., 2025). از این‌رو، حذف این رنگ از پساب‌های صنعتی پیش از تخلیه به محیط زیست، ضرورتی انکارناپذیر است. روش‌های متداول تصفیه فاضلاب‌های رنگی شامل فرآیندهای فیزیکی مانند جذب سطحی، انعقاد و لخته‌سازی شیمیایی، فیلتراسیون غشایی و روش‌های زیستی هستند (The et al., 2016). با این حال، فرآیندهای فیزیکی عمدتاً آلاینده را از فاز آبی به فاز جامد منتقل کرده و تخریب کامل را فراهم نمی‌کنند. روش‌های زیستی نیز به دلیل ماهیت مقاوم رنگ‌های سنتزی در برابر تخریب میکروبی، کارایی محدودی داشته و نیازمند زمان ماند طولانی هستند (Bharathi et al., 2024). دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) به‌عنوان یک حلال قطبی و مقاوم، در پساب‌های صنعتی به‌سختی تجزیه‌پذیر بوده و تصفیه بیولوژیکی آن نیز به دلیل تولید ترکیبات بدبو و سمی نظیر دی‌متیل سولفید با محدودیت مواجه است. در همین راستا، مروری بر پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد که فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) از جمله فنتون و مشتقات آن، ازن‌زنی و فرآیندهای فتوکاتالیستی، رویکردی کارآمد برای معدنی‌سازی کامل این آلاینده محسوب می‌شوند (بهروزه و همکاران، ۱۳۹۷). این محدودیت‌ها، توجه پژوهشگران را به سمت فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)به‌عنوان روشی مؤثر برای تخریب کامل آلاینده‌های آلی جلب کرده است (Miklos et al., 2018). در میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فوتوکاتالیست ناهمگن به دلیل قابلیت بهره‌گیری از منابع نور تجدیدپذیر، عدم نیاز به مواد شیمیایی اضافی و پتانسیل معدنی‌سازی کامل آلاینده‌ها، از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است (Wang and Wang, 2021). اساس این فرآیند

بر پایه برانگیختگی یک نیمه‌رسانا تحت تابش نور با انرژی فوتونی برابر یا بیشتر از انرژی گاف نواری آن استوار است که منجر به تولید جفت‌های الکترون-حفره و به‌دنبال آن، تشکیل گونه‌های فعال اکسیژن با قابلیت اکسیدکنندگی بالا می‌شود (Schneider et al., 2014). تاکنون نیمه‌رساناهای مختلفی برای فرآیندهای فوتوکاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در این میان، دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2) به دلیل فعالیت فوتوکاتالیستی عالی، پایداری شیمیایی بلندمدت، غیرسمی بودن و هزینه نسبتاً پایین، پرکاربردترین فوتوکاتالیست بوده است (Iyer et al. 2023). با این وجود، گاف نواری نسبتاً پهن TiO_2 (حدود ۲/۳ الکترون‌ولت) استفاده از این ماده را به ناحیه فرابنفش طیف خورشیدی محدود می‌کند (Etacheri et al., 2015). این محدودیت ذاتی، محققان را به سمت توسعه فوتوکاتالیست‌های نسل جدید با قابلیت فعال‌سازی در ناحیه نور مرئی سوق داده است. در همین راستا، کارایی نانوجاذب مزومتخلخل SBA-15 نشانده‌شده بر روی کیتوسان را در حذف رنگ متیل اورانژ از محلول‌های آبی مورد ارزیابی قرار دادند (مهری و همکاران، ۱۴۰۵). نتایج این مطالعه نشان داد که نانوجاذب سنتز شده با ساختار مزومتخلخل و گروه‌های عاملی کیتوسان، قادر به حذف مؤثر متیل اورانژ در شرایط بهینه (pH ، زمان تماس و دوز جاذب مشخص) است و ایزوترم‌های جذب و سینتیک واکنش نیز بررسی شد. همچنین، در مطالعه‌ای به بهینه‌سازی حذف متیل اورانژ از محلول آبی با استفاده از نانوفتوکاتالیست TiO_2-ZnO سنتز شده به روش سل-ژل پرداختند (شهسواری و شفیعیان، ۱۴۰۵). آن‌ها با به‌کارگیری روش سطح پاسخ (RSM) و طرح مرکب مرکزی، تأثیر پارامترهای مؤثر نظیر pH، دوز فتوکاتالیست، غلظت اولیه رنگ و زمان تابش را بررسی و شرایط بهینه را تعیین کردند. یافته‌ها نشان داد که نانوفتوکاتالیست TiO_2-ZnO سنتز شده به روش سل-ژل، کارایی بالایی در حذف متیل اورانژ تحت نور فرابنفش دارد و مدل ارائه‌شده توسط RSM قادر به پیش‌بینی مطلوب رفتار حذف است. تری‌اکسید تنگستن (WO_3) یکی از نیمه‌رساناهای اکسید فلزی با گاف نواری متوسط (۲/۲-۸/۶ الکترون‌ولت) است که به دلیل قابلیت جذب بخش قابل توجهی از طیف مرئی، پایداری شیمیایی بالا در محیط‌های اسیدی، مقاومت خوب در برابر خوردگی نوری، فراوانی نسبی در طبیعت و غیرسمی بودن، به عنوان یک فوتوکاتالیست امیدوارکننده برای کاربردهای زیست محیطی مطرح شده است (Samuel et al., 2022). ساختار بلوری WO_3 در دمای اتاق از نوع مونوکلینیک است که از اتم‌های تنگستن با آرایش هشت‌وجهی تشکیل شده و خواص نوری و الکترونیکی مطلوبی برای فرآیندهای فوتوکاتالیستی فراهم می‌کند (Wang et al., 2020). روش‌های مختلفی برای سنتز نانوذرات WO_3 گزارش شده است، از جمله هیدروترمال، سونوشیمیایی، رسوب‌دهی شیمیایی و سل-ژل (Sun et al., 2019). در میان این روش‌ها، فرآیند سل-ژل به دلیل سادگی، هزینه پایین مواد اولیه و تجهیزات، دمای عملیاتی نسبتاً پایین، قابلیت کنترل مطلوب بر خلوص، اندازه ذرات، تخلخل و مورفولوژی محصول نهایی، یکی از پرکاربردترین روش‌های سنتز نانوذرات اکسید فلزی به‌شمار می‌رود (Pinto et al., 2024). عوامل عملیاتی متعددی بر کارایی فرآیند فوتوکاتالیستی تأثیرگذارند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به مقدار کاتالیست، غلظت اولیه آلاینده و pH محلول اشاره کرد (Reza et al., 2017). یکی دیگر از جنبه‌های ضروری در مطالعه فرآیندهای فوتوکاتالیستی، بررسی سینتیک واکنش و مدل‌سازی

ریاضی آن است. در این راستا، رویکردهای نوین مدل‌سازی سینتیکی با در نظر گرفتن عدم قطعیت‌های موجود در داده‌های تجربی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار شده‌اند. چارچوب‌های مبتنی بر بازنمونه‌گیری (Bootstrap) برای تفکیک مدل‌های سینتیکی و کمی‌سازی عدم قطعیت در طراحی راکتورهای فوتوکاتالیستی، رویکردی است که اخیراً مورد توجه قرار گرفته و می‌تواند به انتخاب دقیق‌تر مدل سینتیکی مناسب و طراحی مطمئن‌تر راکتورها کمک کند (Khajenoori, 2026).

هدف اصلی این پژوهش، سنتز نانوذرات WO_3 به روش ساده و کم‌هزینه سل-ژل، مشخصه‌یابی کامل آن با تکنیک‌های XRD، FESEM و UV-Vis DRS و بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی آن در تخریب رنگ متیلن بلو تحت تابش نور مرئی می‌باشد. در این راستا، اثر سه پارامتر عملیاتی کلیدی (مقدار کاتالیست، غلظت اولیه رنگ و pH) به‌صورت سیستماتیک مطالعه شده و مدل‌سازی سینتیکی فرآیند با استفاده از سه مدل شبه‌مرتبه اول، شبه‌مرتبه دوم و الویچ انجام شده است. همچنین به‌منظور اطمینان از صحت و دقت مدل‌سازی، از چارچوب‌های نوین تحلیل عدم قطعیت مبتنی بر بازنمونه‌گیری برای تفکیک مدل‌های سینتیکی بهره گرفته شده است. یافته‌های این پژوهش می‌تواند به درک بهتر رفتار فوتوکاتالیستی WO_3 و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی برای تصفیه پساب‌های حاوی رنگ‌های آلی کمک نماید.

۲-مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

تمامی مواد شیمیایی به‌کار رفته در این پژوهش دارای خلوص آزمایشگاهی بوده و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی اضافی استفاده شدند. سدیم تنگستات دی‌هیدرات ($Na_2WO_4.2H_2O$, Merck, ≥99%) به‌عنوان منبع یون تنگستات، هیدروکلریک اسید (HCl, Merck, 37%) برای هیدرولیز و تشکیل ژل، متیلن بلو ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, Merck, λ_{max} = 664 nm) به‌عنوان آلاینده مدل، هیدروکسید سدیم (NaOH, Merck, ≥97%) و هیدروکلریک اسید رقیق برای تنظیم pH محلول‌ها به کار گرفته شدند. آب مقطر دوبار تقطیر برای تهیه تمامی محلول‌ها استفاده گردید.

۲-۲- سنتز نانوذرات WO_3 به روش سل-ژل

نانوذرات WO_3 با استفاده از روش سل-ژل اسیدی سنتز شدند. به این منظور، ابتدا ۳ گرم از پودر $Na_2WO_4.2H_2O$ در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و به‌مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلولی شفاف و یکنواخت حاصل گردد. در مرحله بعد، هیدروکلریک اسید با غلظت ۲ مولار به‌صورت قطره‌قطره و تحت هم‌زدن مداوم به محلول اضافه شد تا pH به حدود ۱ برسد. با ادامه افزودن اسید و هم‌زدن، ژلی به رنگ زرد کمرنگ تشکیل گردید. ژل حاصل به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و در ظرف دربسته برای تکمیل فرآیند پیرسازی نگهداری شد. سپس، ژل در آون با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس

به‌مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. ماده خشک شده پس از آسیاب ملایم در هاون چینی، در یک کوره الکتریکی با سرعت گرمایش ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه تا دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد و به‌مدت ۳ ساعت در این دما کلسینه گردید. محصول نهایی به‌صورت پودر زرد رنگ WO_3 برای انجام آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳-مشخصه‌یابی نانوذرات

برای شناسایی فازهای کریستالی و بررسی خلوص نانوذرات سنتز شده، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Philips PW1730 (با تابش Cu Kα طول موج $\lambda = 1.5406$ Å) در محدوده زاویه ۱۰ تا ۸۰ درجه و سرعت اسکن ۰/۰۵ درجه بر دقیقه ثبت گردید. برای بررسی ریخت‌شناسی، اندازه و توزیع ذرات، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی(FESEM) با دستگاه TESCAN MIRA3 در ولتاژهای ۵ و ۱۵ کیلوولت و بزرگنمایی‌های مختلف تهیه شد. به‌منظور تعیین گاف نواری نوری، طیف بازتاب نفوذی UV-Vis با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu UV-2600 مجهز به لوازم جانبی بازتاب نفوذی (ISR-2600Plus) در محدوده طول موج ۲۰۰ تا ۱۷۰۰ نانومتر ثبت گردید. گاف نواری با استفاده از تابع Kubelka-Munk و نمودار Tauc برای انتقال غیرمستقیم مجاز محاسبه شد.

۲-۴-آزمایش‌های فوتوکاتالیستی

کلیه آزمایش‌های تخریب فوتوکاتالیستی در یک راکتور شیشه‌ای استوانه‌ای با حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر و در دمای محیط انجام شده است. منبع نور مورد استفاده یک لامپ زنون ۳۰۰ وات (CEL-HXF300) مجهز به فیلتر قطع ۴۲۰ نانومتر برای حذف بخش فرابنفش طیف بود که در فاصله ۱۵ سانتی‌متری از سطح محلول نصب گردیده است. شدت نور در سطح راکتور با استفاده از رادیومتر برابر با ۱۵۰ وات بر متر مربع اندازه‌گیری شده است. در یک آزمایش نمونه، مقدار مشخصی از کاتالیست WO_3 به ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول متیلن بلو با غلظت معلوم اضافه شد. پیش از تابش نور، سوسپانسیون به‌مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی و تحت هم‌زدن مغناطیسی قرار داده شد تا تعادل جذب-دفع بین کاتالیست و مولکول‌های رنگ برقرار گردد. پس از آن، لامپ روشن شده و در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه (تا مجموعاً ۶۰ دقیقه)، ۴ میلی‌لیتر از محلول برداشت گردید. نمونه‌ها بلافاصله با استفاده از سانتریفیوژ (دور ۶۰۰۰ در دقیقه، ۱۰ دقیقه) از ذرات کاتالیست جدا شده و غلظت باقی‌مانده متیلن بلو با اندازه‌گیری میزان جذب نور در طول موج ۶۶۴ نانومتر (پیک بیشینه جذب) MB با اسپکتروفوتومتر UV-Vis تعیین گردید. درصد حذف متیلن بلو با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شده است:

$$\text{Removal } (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \qquad (۱)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه و C_t غلظت باقی‌مانده (mg/L) در زمان t می‌باشد.

۲-۵- بررسی پارامترهای عملیاتی

برای تعیین شرایط بهینه عملکرد فوتوکاتالیستی WO_3، اثر سه پارامتر عملیاتی کلیدی به روش تغییر یک فاکتور در هر مرحله (One Factor at a Time) بررسی شده است. در هر سری آزمایش، تنها یک پارامتر تغییر داده شده و سایر پارامترها ثابت نگه داشته شدند. جزئیات هر سری آزمایش به شرح زیر است:

الف) اثر مقدار کاتالیست: در این مرحله، مقادیر مختلف کاتالیست شامل ۰/۰۲۵، ۰/۰۵۰، ۰/۰۷۵ و ۰/۱۰ گرم (معادل g/L ۰/۲۵ تا ۱/۰) در محلولی با غلظت ثابت mg/L ۱۰ متیلن بلو و pH طبیعی محلول (۶/۸) مورد آزمایش قرار گرفتند.

ب) اثر غلظت اولیه متیلن بلو: غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر از متیلن بلو با استفاده از مقدار بهینه کاتالیست (تعیین‌شده از مرحله قبل) و pH طبیعی بررسی شده است.

ج) اثر pH اولیه محلول: pH محلول‌های حاوی غلظت بهینه متیلن بلو و مقدار بهینه کاتالیست با استفاده از محلول‌های رقیق HCl و NaOH در مقادیر ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ تنظیم و آزمایش شده است.

تمامی آزمایش‌ها حداقل در دو تکرار انجام شده و مقادیر میانگین برای تحلیل به کار گرفته شده است.

۲-۶- مدل‌سازی سینتیکی

برای بررسی کمّی سینتیک فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی، داده‌های تجربی به‌دست آمده در شرایط بهینه با سه مدل سینتیکی متداول برازش داده شده است: مدل شبه‌مرتبه اول (Pseudo-First-Order) (Lagergren, 1898)، مدل شبه‌مرتبه دوم (Pseudo-Second-Order) (Ho and McKay, 1999) و مدل الوویچ (Elovich)(Chien and Clayton, 1980). معادلات خطی شده این مدل‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- معادلات خطی مدل‌های سینتیکی

مدل سینتیکی	شکل خطی معادله	پارامترهای قابل محاسبه
شبه‌مرتبه اول	$\ln(C_0/C_t) = k_1 t$	k_1: ثابت سرعت (min^{-1})

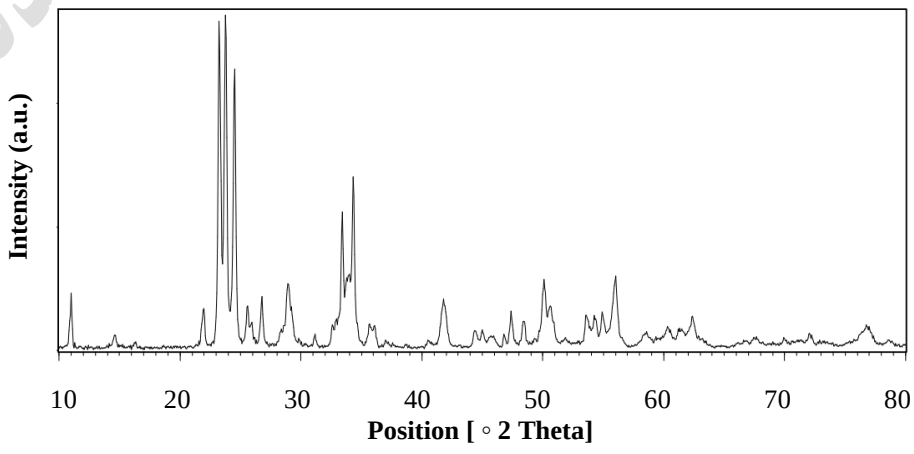
مدل سینتیکی	شکل خطی معادله	پارامترهای قابل محاسبه
شبه‌مرتبه دوم	$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$	k_2: ثابت سرعت ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) q_e: ظرفیت تعادلی ($mg\ g^{-1}$)
الوویچ	$q_t = (1/\beta)\ \ln(\alpha\beta) + (1/\beta)\ \ln(t)$	α: ثابت سرعت اولیه ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$) β: ثابت دفع ($g\ mg^{-1}$)

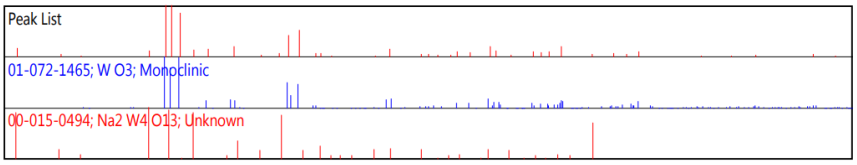
در این معادلات، q_t ($mg\ g^{-1}$) میزان رنگ حذف‌شده به ازای واحد جرم کاتالیست در زمان t است. مناسب‌ترین مدل سینتیکی بر اساس بالاترین ضریب همبستگی (R^2) و تطابق بین مقادیر q_e محاسباتی و تجربی انتخاب شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی نانوذرات WO_3

نتایج حاصل از مشخصه‌یابی نانوذرات سنتز شده با استفاده از تکنیک‌هایXRD، FESEM و UV-Vis DRS به‌صورت یکپارچه در این بخش ارائه می‌شود. الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات WO_3 سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های پراش اصلی در زوایای °۲۳/۲۷، °۲۳/۷۴ و °۲۴/۴۹ مشاهده می‌شوند که به‌ترتیب به صفحات کریستالی (۰۰۲)، (۰۲۰) و (۲۰۰) فاز مونوکلینی γ-WO_3 اختصاص دارند. سایر پیک‌های شاخص در زوایای °۲۶/۷۷، °۲۸/۹۱، °۳۳/۴۴ و °۳۴/۳۰ به صفحات (۱۲۰)، (۱۱۲)، (۰۲۲) و (۲۰۲) مربوط می‌شوند. عدم مشاهده هرگونه پیک اضافی در الگوی پراش، بیانگر خلوص فازی بالای محصول سنتز شده است. همچنین، باریک و تیز بودن پیک‌ها نشان‌دهنده بلورینگی مطلوب نانوذرات WO_3 می‌باشد که در نتیجه کلسیناسیون در دمای مناسب حاصل شده است.

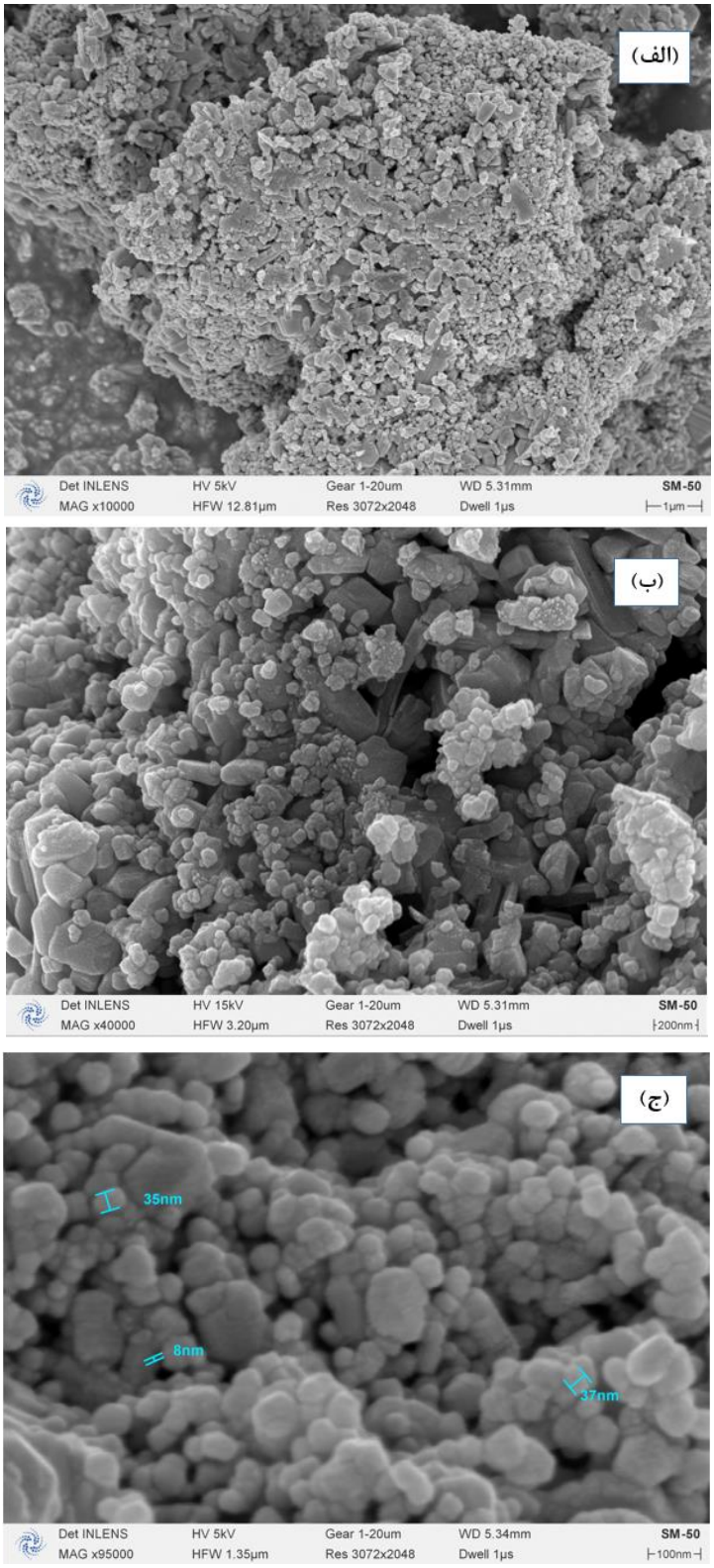




شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات WO_3 سنتز شده به روش سل-ژل و کلسینه شده در دمای ۴۵۰ °C

تصاویر FESEM نانوذرات WO_3 در بزرگنمایی‌های مختلف در شکل ۲ ارائه شده است. در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر (شکل ۲-الف)، ذرات به‌صورت توده‌های نسبتاً یکنواخت با مورفولوژی شبه‌کروی دیده می‌شوند. تصویر در بزرگنمایی ۴۰۰۰۰ برابر (شکل ۲-ب) نشان می‌دهد که این توده‌ها از نانوذرات اولیه ریزتر تشکیل شده‌اند. در بزرگنمایی ۹۵۰۰۰ برابر (شکل ۲-ج)، نانوذرات منفرد با مورفولوژی شبه‌کروی و اندازه اولیه در محدوده ۳۵ تا ۴۰ نانومتر به‌وضوح قابل تشخیص هستند. توزیع نسبتاً یکنواخت اندازه ذرات و مورفولوژی همگن، حاکی از کنترل مطلوب پارامترهای فرآیند سل-ژل و شرایط کلسیناسیون است. وجود تخلخل بین ذره‌ای مشاهده‌شده در تصاویر می‌تواند برای عملکرد فوتوکاتالیستی مطلوب باشد، زیرا سطح در دسترس برای جذب مولکول‌های آلاینده و جذب فوتون‌های نور را افزایش می‌دهد.

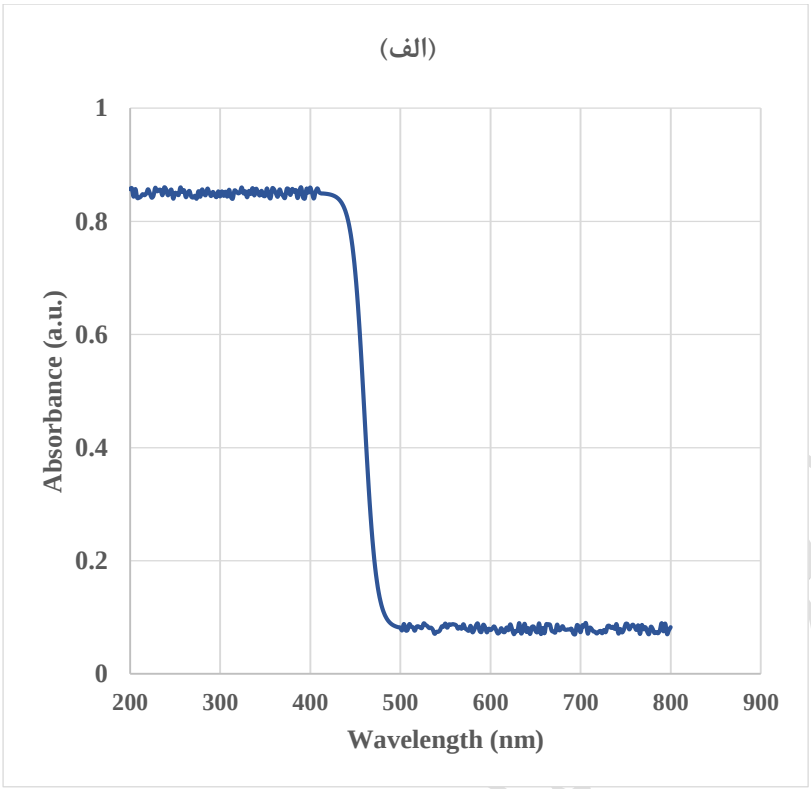
پذیرفته شده / ویرایش نشده

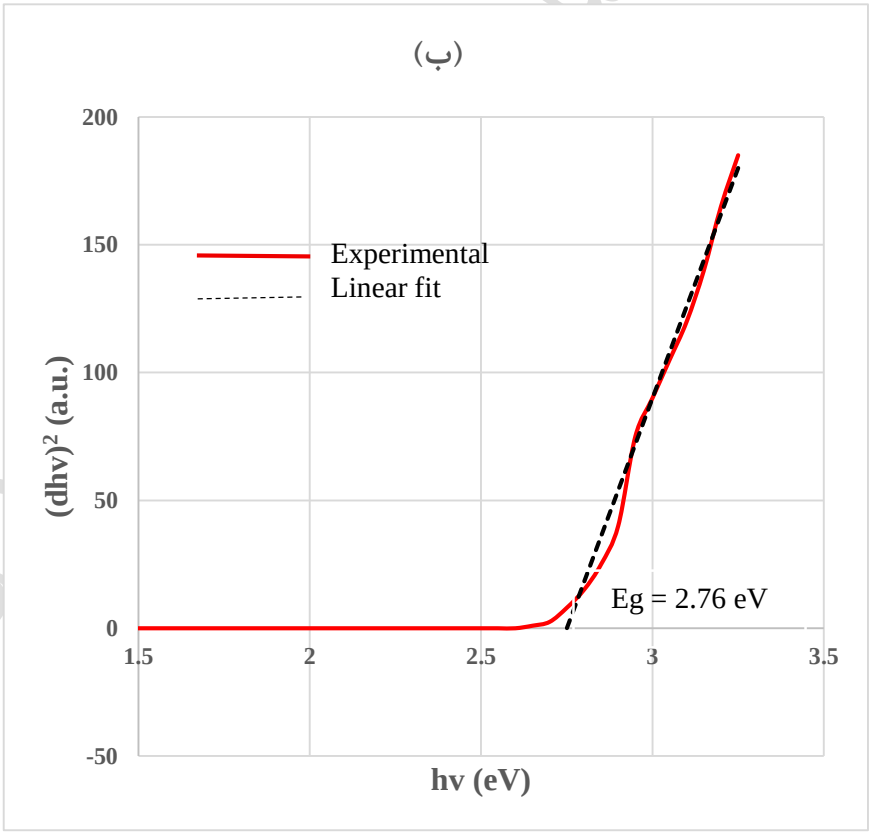


شکل ۲-تصاویر FESEM نانوذرات WO_3 سنتز شده: (الف) در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰، (ب) در بزرگنمایی ۴۰۰۰۰ و (ج) در بزرگنمایی ۹۵۰۰۰.

طیف بازتاب نفوذی UV-Vis نانوذرات WO_3 در شکل ۳ (الف) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، لبه جذب اصلی در محدوده طول موج ۴۷۰ تا ۴۸۰ نانومتر قرار دارد که ناشی از انتقال الکترون از نوار ظرفیت (عمدتاً اوربیتال‌های O 2p) به نوار رسانش (عمدتاً اوربیتال‌های W 5d) می‌باشد (Bamwenda et al., 1999). منحنی جذب دارای شیب ملایمی در ناحیه لبه بوده و پس از آن تا ناحیه مرئی و نزدیک فروسرخ، جذب کاهش می‌یابد که رفتاری مشخص برای نیمه‌رساناهای اکسید فلزی با گاف نواری متوسط است .به منظور تعیین کمی گاف نواری، از نمودار Tauc با فرض انتقال غیرمستقیم مجاز استفاده گردید. شکل ۳ (ب) داده‌های تجربی (منحنی قرمز) در ناحیه انرژی بالاتر از ۲/۷ الکترون‌ولت رشد خطی نشان می‌دهند. با برازش خطی بر روی ناحیه خطی (۳/۲-۲/۷ الکترون‌ولت) و استخراج مقطع با محور انرژی، گاف نواری نوری برابر با ۲/۸۰ الکترون‌ولت محاسبه شد. این مقدار در محدوده گزارش‌شده برای فاز مونوکلینیک WO_3 (۲/۵ تا ۲/۸ الکترون‌ولت) قرار داشته (Santato et al., 2001) و بیانگر قابلیت فعال‌سازی این فوتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی است .علاوه بر این، موقعیت لبه نوار رسانش WO_3 نسبت به پتانسیل استاندارد احیای اکسیژن به گونه‌ای است که الکترون‌های برانگیخته شده در نوار رسانش، توانایی ترمودینامیکی لازم برای احیای اکسیژن مولکولی و تولید رادیکال‌های سوپراکسید ($\bullet O_2^-$) را دارا می‌باشند (Miyauchi et al., 2009). این ویژگی‌ها، WO_3را به عنوان یک فوتوکاتالیست کارآمد در ناحیه مرئی برای تخریب آلاینده‌های آلی مطرح می‌کند.

ویرایش نشده



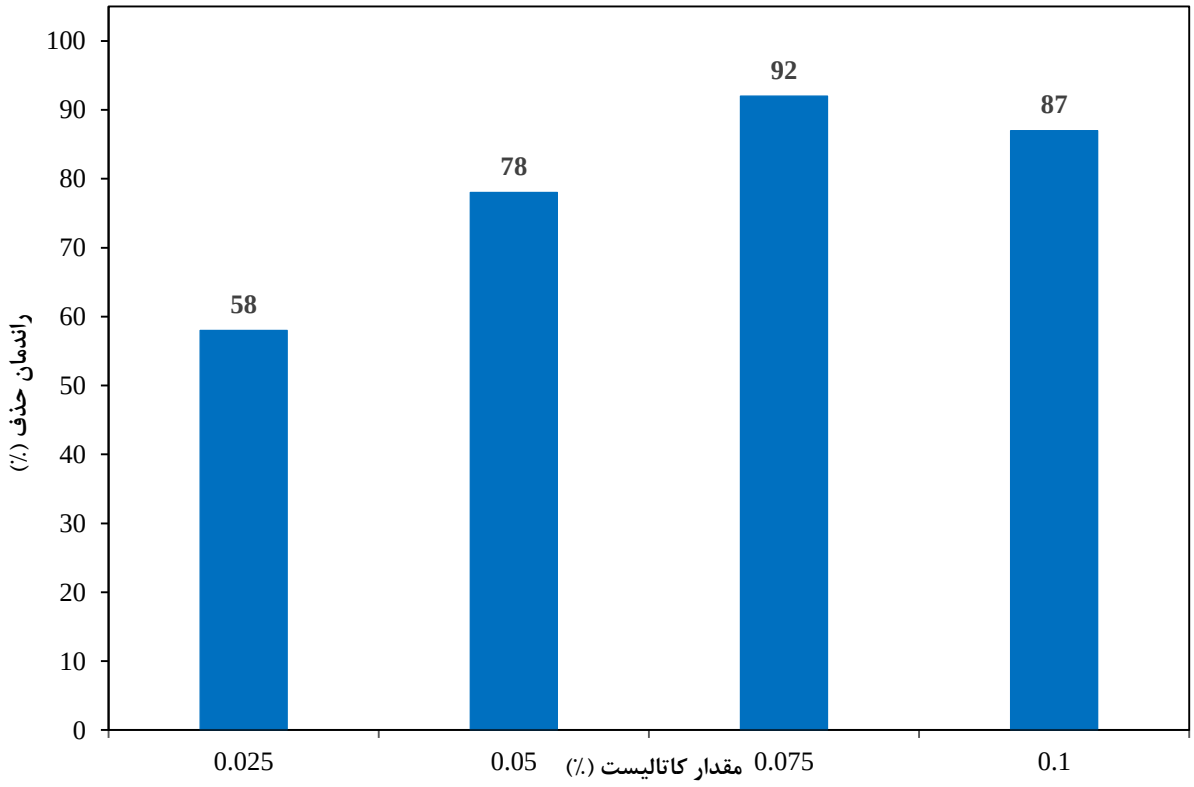


شکل ۳ – (الف) طیف بازتاب نفوذی UV-Vis (DRS) نانوذرات WO_3 سنتز شده به روش سل–ژل و (ب) نمودار Taucمربوط به تعیین گاف نواری

۳-۲- بررسی پارامترهای عملیاتی

۳-۲-۱- اثر مقدار کاتالیست

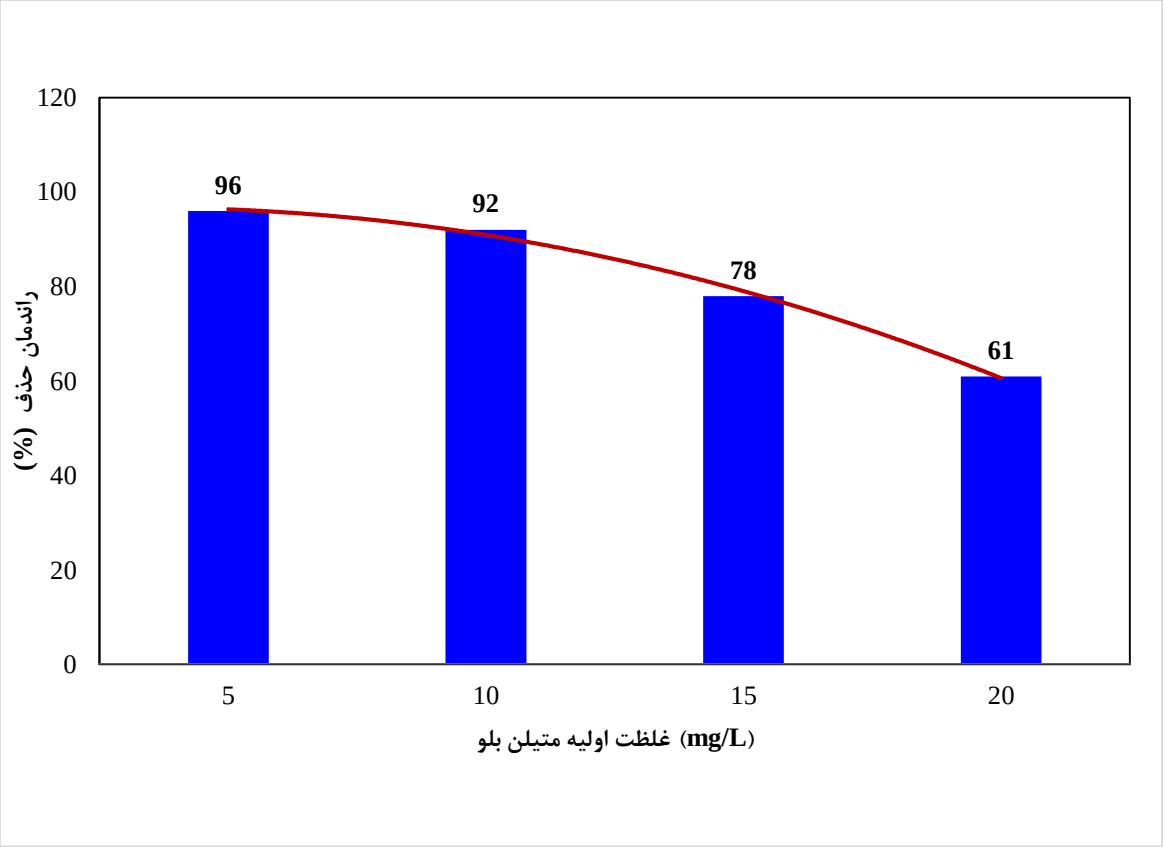
مقدار کاتالیست یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار در فرآیندهای فوتوکاتالیستی است، زیرا تعداد سایت‌های فعال در دسترس برای جذب فوتون و مولکول‌های آلاینده را تعیین می‌کند. اثر مقدار WO_3 بر راندمان حذف متیلن بلو در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش مقدار کاتالیست از ۰/۰۲۵ به ۰/۰۷۵ گرم (در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول)، راندمان حذف پس از ۶۰ دقیقه تابش نور از ۵۸ درصد به ۹۲ درصد افزایش یافت. این روند افزایشی را می‌توان به افزایش تعداد سایت‌های فعال سطحی و در نتیجه افزایش نرخ تولید گونه‌های فعال اکسیدکننده نسبت داد (Behnajady et al., 2006). با این حال، افزایش بیشتر مقدار کاتالیست به ۰/۱۰ گرم منجر به کاهش جزئی راندمان به ۸۷ درصد گردید. این پدیده که در منابع مختلف گزارش شده است، به اثر کدورت و پراکندگی نور ناشی از حضور ذرات جامد اضافی نسبت داده می‌شود که مانع از نفوذ مؤثر فوتون‌ها به عمق محلول می‌گردد (Daneshvar et al., 2004). بر اساس این نتایج، مقدار ۰/۰۷۵ گرم به‌عنوان مقدار بهینه کاتالیست برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.



شکل ۴- اثر مقدار کاتالیست WO_3 بر راندمان حذف متیلن بلو (غلظت اولیه ۱۰ mg/L، pH طبیعی ۶/۸، زمان واکنش ۶۰ دقیقه).

۳-۲-۲- اثر غلظت اولیه متیلن بلو

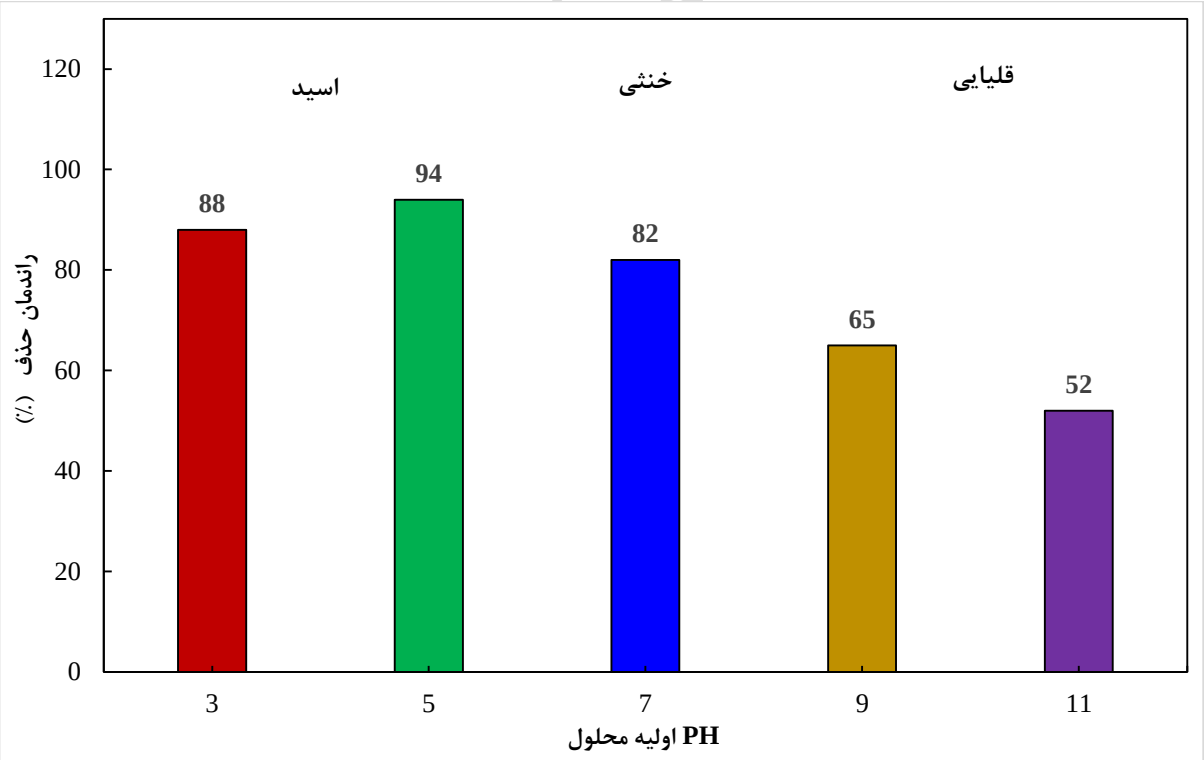
غلظت اولیه آلاینده نقش تعیین‌کننده‌ای در سینتیک واکنش‌های فوتوکاتالیستی دارد. نتایج بررسی اثر غلظت اولیه متیلن بلو در محدوده ۵ تا ۲۰ میلی‌گرم در لیتر بر راندمان حذف در شکل ۵ نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه از ۵ به ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، درصد حذف پس از ۶۰ دقیقه از ۹۶ درصد به ۶۱ درصد کاهش یافت. این رفتار را می‌توان با دو عامل اصلی توضیح داد: اولاً، در غلظت‌های بالای رنگ، تعداد مولکول‌های آلاینده نسبت به سایت‌های فعال سطحی و گونه‌های اکسیدکننده تولید شده به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد، که این امر منجر به کاهش نسبی کارایی می‌شود. ثانیاً، در غلظت‌های بالا، مولکول‌های رنگ بخش قابل توجهی از فوتون‌های تابشی را جذب کرده و از رسیدن نور به سطح کاتالیست جلوگیری می‌کنند (پدیده غربال‌گری نوری) (Wang et al., 2008). با توجه به اینکه غلظت ۱۰ mg/L هم از نظر راندمان حذف (۹۲ درصد) و هم از نظر قابلیت کاربرد عملی برای پساب‌های رقیق صنعتی موقعیت مناسبی دارد، این غلظت به‌عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.



شکل ۵- اثر غلظت اولیه متیلن بلو بر راندمان حذف (مقدار کاتالیست ۰/۰۷۵ g، pH طبیعی ۶/۸، زمان واکنش ۶۰ دقیقه)

۳-۲-۳- اثر pH اولیه محلول

pH محلول از جمله پارامترهای کلیدی در فرآیندهای فوتوکاتالیستی است که از طریق تأثیر بر بار سطحی کاتالیست، وضعیت یونیزاسیون مولکول‌های آلاینده و پایداری گونه‌های فعال اکسیدکننده، فرآیند را تحت تأثیر قرار می‌دهد. اثر pH اولیه محلول بر راندمان تخریب متیلن بلو در محدوده pH ۳ تا ۱۱ در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، بیشترین راندمان حذف در محیط اسیدی و در pH = ۵ با ۹۴ درصد حذف به‌دست آمد. با افزایش pH به سمت مقادیر خنثی و قلیایی، راندمان کاهش یافت به‌گونه‌ای که در pH =۱۱ به ۵۲ درصد رسید. این رفتار را می‌توان بر اساس نقطه ایزوالکتریک WO_3 و ماهیت یونی متیلن بلو تفسیر کرد. نقطه ایزوالکتریک برای WO_3 در محدوده ۱ تا ۲ گزارش شده است (Anpo and Kamat, 2010). بنابراین، در pH بالاتر از این مقدار (شامل تمام pH های مورد مطالعه در این پژوهش)، سطح WO_3 دارای بار منفی خواهد بود. از سوی دیگر، متیلن بلو یک رنگ کاتیونی است که در محلول به‌صورت یون‌های دارای بار مثبت حضور دارد. در pH های اسیدی (۵-۳)، جاذبه الکترواستاتیک قوی بین سطح منفی WO_3 و مولکول‌های کاتیونی MB وجود دارد که منجر به جذب سطحی بهتر و در نتیجه تخریب فوتوکاتالیستی مؤثرتر می‌شود. در pHهای قلیایی، رقابت بین یون‌های هیدروکسید (OH^-) اضافی و سطح کاتالیست برای برهمکنش با مولکول‌هایMB، به‌همراه کاهش پایداری رادیکال‌های هیدروکسیل، می‌تواند منجر به کاهش راندمان تخریب گردد (Sakthivel et al., 2003).



شکل ۶- اثر pH اولیه محلول بر راندمان حذف متیلن بلو (مقدار کاتالیست g ۰/۰۷۵، غلظت اولیه mg/L ۱۰ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه)

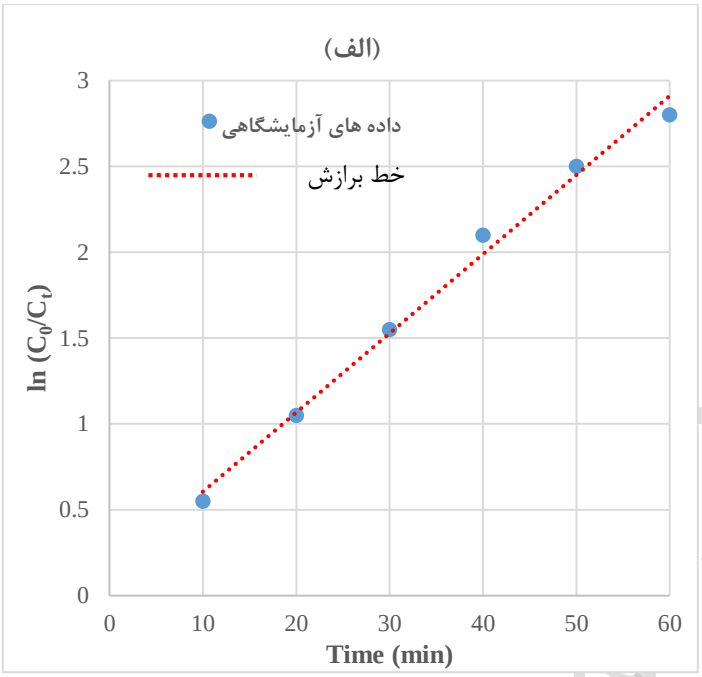
۳-۳- مدل‌سازی سینتیکی

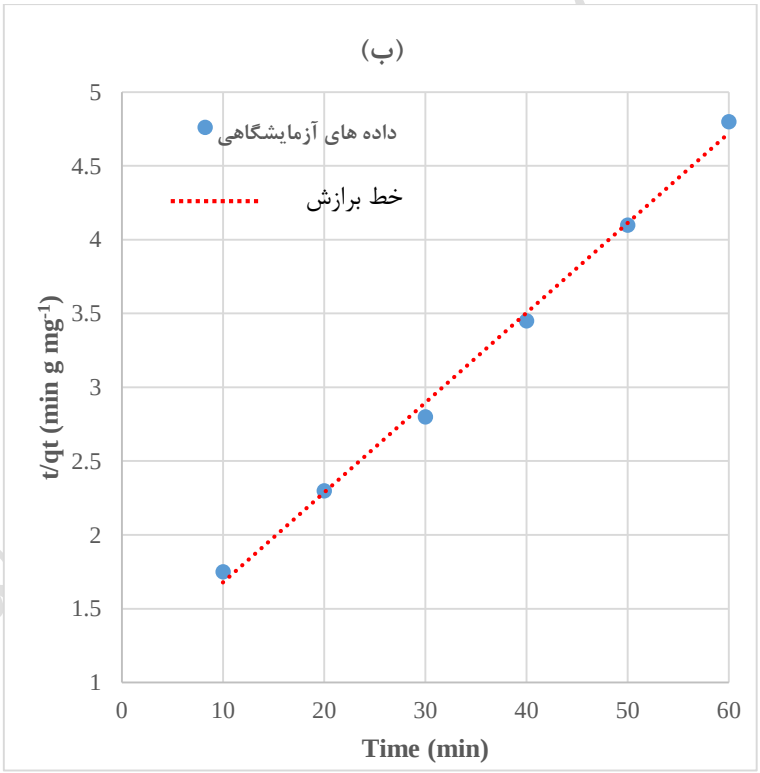
برای کمی‌سازی سینتیک فرایند تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو توسط WO_3، داده‌های تجربی به‌دست آمده در شرایط بهینه (مقدار کاتالیست ۰/۰۷۵ g، غلظت اولیه ۱۰ mg/L، pH=۵) با سه مدل سینتیکی شبه‌مرتبه اول، شبه‌مرتبه دوم و الوویچ برازش داده شده است. پارامترهای محاسبه‌شده برای هر مدل به‌همراه ضرایب همبستگی در جدول ۲ ارائه شده است. همچنین، نمودارهای برازش مدل‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است.

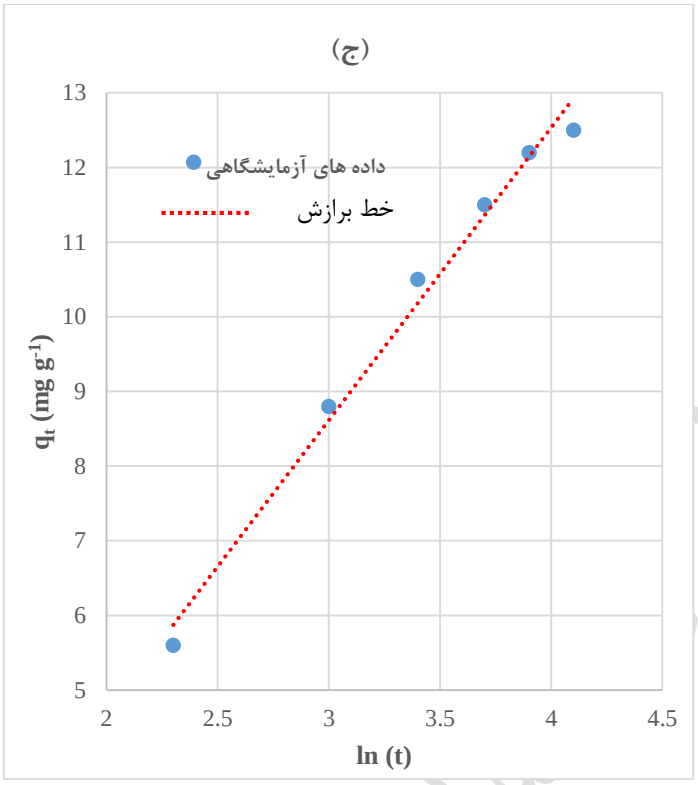
جدول ۲- پارامترهای سینتیکی محاسبه‌شده از برازش مدل‌ها بر داده‌های تجربی در شرایط بهینه

مدل سینتیکی	پارامتر اول	پارامتر دوم	R^2
شبه‌مرتبه اول	k_1 = ۰/۰۴۲ min^{-1}	-	۰/۹۵۶
شبه‌مرتبه دوم	k_2 = ۰/۰۰۸۳ g mg^{-1} min^{-1}	q_e = ۱۲/۸ mg g^{-1}	۰/۹۷۴
الوویچ	α = ۲/۱۵ mg g^{-1} min^{-1}	β = ۰/۳۸ g mg^{-1}	۰/۹۹۱

نتایج نشان می‌دهد که مدل الوویچ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۱ بهترین برازش را با داده‌های تجربی دارد. برتری مدل الوویچ نسبت به مدل‌های شبه‌مرتبه اول و دوم، یک یافته مهم است که دلالت بر ناهمگنی سطح WO_3 از نظر انرژی سایت‌های فعال دارد (Wu et al., 2009). در واقع، مدل الوویچ برای سیستم‌هایی مناسب است که سطح جاذب یا کاتالیست دارای توزیعی از سایت‌های فعال با انرژی‌های متفاوت باشد. این ویژگی با ساختار WO_3 که دارای وجوه بلوری مختلف، نقص‌های سطحی و مکان‌های جذب با انرژی‌های گوناگون است، همخوانی دارد. پارامتر α در مدل الوویچ که به ثابت سرعت اولیه جذب/واکنش معروف است، مقدار ۲/۱۵ mg g^{-1} min^{-1} را نشان می‌دهد. این مقدار نسبتاً بالا، گویای سرعت قابل توجه فرآیند در مراحل اولیه است که به فراوانی سایت‌های فعال در دسترس در ابتدای واکنش نسبت داده می‌شود. پارامتر β نیز که ثابت دفع یا پوشش سطحی است با مقدار ۰/۳۸ g mg^{-1}، نشان‌دهنده کاهش تدریجی سرعت واکنش با افزایش پوشش سطحی توسط مولکول‌های رنگ و محصولات حدواسط است. مدل شبه‌مرتبه دوم نیز با ضریب همبستگی ۰/۹۷۴ برازش نسبتاً مناسبی ارائه داد که می‌تواند نشان‌دهنده نقش مؤثر فرآیندهای جذب سطحی در مکانیسم کلی تخریب باشد. مدل شبه‌مرتبه اول با ضریب همبستگی ۰/۹۵۶ کمترین برازش را داشت که این امر نشان می‌دهد فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو توسط WO_3 از یک سینتیک ساده مرتبه اول پیروی نکرده و متأثر از پدیده‌های پیچیده‌تری مانند جذب سطحی، نفوذ و واکنش‌های سطحی است.


(الف)
داده های آزمایشگاهی
خط برازش
ln (C0/Ct)
Time (min)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
0
10
20
30
40
50
60


(ب)
داده های آزمایشگاهی
خط برازش
t/qt (min g mg-1)
Time (min)
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
0
10
20
30
40
50
60



شکل ۷- نمودارهای برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های تجربی: (الف) شبه‌مرتبه اول، (ب) شبه‌مرتبه دوم، (ج) الوویچ

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات تری‌اکسید تنگستن (WO_3) با موفقیت به روش ساده، کم‌هزینه و قابل اعتماد سل-ژل سنتز شدند و عملکرد فوتوکاتالیستی آن‌ها برای حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی تحت تابش نور مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج مشخصه‌یابی نشان داد که نانوذرات سنتز شده دارای فاز کریستالی مونوکلینیک خالص با بلورینگی بالا، مورفولوژی شبه‌کروی با اندازه اولیه ۳۵-۴۰ نانومتر، و گاف نواری ۲/۸۰ الکترون‌ولت هستند. بررسی پارامترهای عملیاتی مشخص کرد که بیشترین راندمان حذف (۹۴ درصد در ۶۰ دقیقه) در مقدار کاتالیست ۰/۰۷۵ گرم، غلظت اولیه متیلن بلو ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و pH= ۵ حاصل می‌شود. مطالعات سینتیکی نشان داد که فرآیند تخریب از مدل الوویچ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۱ پیروی می‌کند که دلالت بر ناهمگنی سطح کاتالیست و اهمیت فرآیندهای جذب سطحی دارد. یافته‌های این پژوهش نشان می‌دهد که نانوذرات WO_3سنتز شده به روش سل-ژل، پتانسیل بالایی برای کاربرد در تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی رنگ‌های آلی تحت تابش نور مرئی دارند.

۵- قدردانی

بدین وسیله نویسنده از دانشگاه کاشان که شرایط و امکانات لازم برای پیشبرد این پروژه تحقیقاتی را فراهم ساخت، مراتب قدردانی خود را اعلام می‌دارد.

۶- منابع

مهری، س.، شفیعیان، محمد صالح.، حبیبی جویباری، م.، (۱۴۰۵)، "بررسی کارایی نانوجاذب مزومتخلخل SBA-15 نشانده‌شده بر روی کیتوسان در حذف رنگ متیل اورانژ از محلول‌های آبی"، *نشریه علوم و مهندسی آب و فاضلاب*، ۱۱(۲)، ۷۶-۹۸. https://doi.org/10.22112/jwwse.2026.566249.1475

شهسواری، س.، شفیعیان، محمد صالح.، (۱۴۰۵)، "بهینه‌سازی حذف متیل اورانژ از محلول آبی با استفاده از نانو فتوکاتالیست TiO_2-ZnO سنتز شده به روش سل-ژل: کاربرد روش سطح پاسخ (RSM)"، *نشریه علوم و مهندسی آب و فاضلاب*، ۱۱(۱)، ۷۵-۹۱.

https://doi.org/10.22112/jwwse.2026.540204.1459

بهروزه، م.، عباسی،م.، عصفوری، ش.، (۱۳۹۷)، "مروری بر تصفیه پساب‌های حاوی دی‌متیل سولفوکسید با استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته"، *نشریه علوم و مهندسی آب و فاضلاب*، ۳(۱)، ۲۱-۱۳.

https://doi.org/10.22112/jwwse.2018.94833.1041

Reza, K. M., Kurny, A. and Gulshan, F. (2017), "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2: a review", *Applied Water Science*, 7(4), 1569-1578. https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y

Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E. and Hübner, U. (2018), "Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment-A critical review", *Water Research*, 139, 118-131. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042

Anpo, M. and Kamat, P. V. (2010), *Environmentally benign photocatalysts: applications of titanium oxide-based materials*", Springer Science and Business Media. https://doi.org/10.1007/978-0-387-48444-0

Samuel, O., Othman, M. H. D., Kamaludin, R., Sinsamphanh, O., Abdullah, H., Puteh M. H., Kurniawan, T. A. (2022), "WO_3-based photocatalysts: A review on synthesis, performance enhancement and photocatalytic memory for environmental applications", *Ceramics International*, 48(5), 5845-5875. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.158

Bamwenda, G. R., Sayama, K. and Arakawa, H. (1999), "The effect of selected reaction parameters on the photoproduction of oxygen and hydrogen from a WO_3–Fe^{2+}–Fe^{3+} aqueous suspension", *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 122(3), 175-183. https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00026-X

Behnajady, M., Modirshahla, N. and Hamzavi, R. (2006), "Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst", *Journal of hazardous materials*, 133(1-3), 226-232. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.022

Pinto, O. M., Toledo, R. P., Barros, H. E. S., Gonçalves, R. A., Nunes, R. S., Joshi, N. and Berengue, O. M. (2024), "Advances and Challenges in WO_3 Nanostructures' Synthesis", *Processes*, 12(11), 2605. https://doi.org/10.3390/pr12112605

Chien, S. and Clayton, W. (1980), "Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils", *Soil Science Society of America Journal*, 44(2), 265-268. https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x

Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N. and Behnajady, M. (2004), "Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of CI Acid Red 27 (AR27)", *Chemosphere*, 56(10), 895-900. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.001

Iyer, N. V., Kher, J. A. and Bhame, S. D. (2023), "Photocatalytic dye degradation using novel Polypyrrole-Tungsten Oxide hybrid nanocomposite system", *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 8(4), 334-356. https://doi.org/10.22090/jwent.2023.04.002

Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M. and Bahnemann, D. W. (2014), "Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials", *Chemical Reviews*, 114(19), 9919-9986. https://doi.org/10.1021/cr5001892

Ho, Y.-S. and McKay, G. (1999), "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process biochemistry*, 34(5), 451-465. https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5

Wang, J. and Wang, S. (2021), "Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism", *Chemical Engineering Journal*, 401, 126158. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158

Yifira, M. T., Gebreslassie, G., Mersha, A. K. and Mekonnen, K. N. (2025), "Cellulose nanofiber-scaffolded rGO/WO_3 membrane for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation", *RSC Advances*, 15, 22649-22660. https://doi.org/10.1039/d5ra03227j

Bansal, P., Kumari, A. and Parmar, M. S. (2024), "Textile Wastewater Treatment through AOPs with Special Focus on Fixed-Bed Approach: A Review", *Journal of Water Chemistry and Technology*, 46(3), 292-301. https://doi.org/10.3103/S1063455X24030020

Khajenoori, M. (2026), "Uncertainty-Quantified Kinetic Model Discrimination for Photocatalytic Reactor Design: A Bootstrap Based Framework", *Chemical Process Design*, 5(2), 89-109. https://doi.org/10.22111/CPD.2026.55388.1088

Lagergren, S. (1898), "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe", *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*, 24, 1-39.

Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. and Pillai, S. C. (2015), "Visible-light activation of TiO_2 photocatalysts: Advances in theory and experiments", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 1-29. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003

Miyauchi, M., Shibuya, M., Zhao, Z.-G. and Liu, Z. (2009), "Surface wetting behavior of a WO_3 electrode under light-irradiated or potential-controlled conditions", *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(24), 10642-10646. https://doi.org/10.1021/jp901097b

Bharathi, A. M., Neppolian, B. and Krishnamurthi, T. (2026), "Exploring Photocatalytic Techniques for Wastewater Treatment: Strategic Sustainability Initiatives for Future Prosperity", *Water, Air, & Soil Pollution*, 237(5). 283. https://doi.org/10.1007/s11270-025-08978-w

Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M., Arabindoo, B., Palanichamy, M. and Murugesan, V. (2003), "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO_2", *Solar energy materials and solar cells*, 77(1), 65-82. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00255-6

Santato, C., Odziemkowski, M., Ulmann, M., & Augustynski, J. (2001), "Crystallographically oriented mesoporous WO_3 films: synthesis, characterization, and applications", *Journal of the American Chemical Society*, 123(43), 10639-10649. https://doi.org/10.1021/ja011315x

Sun, Y., Murphy, C. J., Reyes-Gil, K. R., Reyes-Garcia, E. A., Thornton, J. M., Morris, N. A. and Raftery, D. (2019), "Photoelectrochemical and structural characterization of carbon-doped WO_3 films prepared via spray pyrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(36), 19913-19921. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.207

Teh, C. Y., Budiman, P. M., Shak, K. P. Y. and Wu, T. Y. (2016), "Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(16), 4363-4389. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703

Wang, C.-C., Lee, C.-K., Lyu, M.-D. and Juang, L.-C. (2008), "Photocatalytic degradation of CI Basic Violet 10 using TiO_2 catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters", *Dyes and Pigments*, 76(3), 817-824. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.02.004

Wang, Y., Liu, J., Wang, Y., Pei, Y. and Liu, B. (2020), "Recent progress in the synthesis and applications of tungsten oxide nanostructures", *Crystal Growth & Design*, 20(3), 1915-1932. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01353

Wu, F.-C., Tseng, R.-L. and Juang, R.-S. (2009), "Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems", *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 366-373. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014