

Original Article



Pollution Removal and Enhanced Photocatalytic Degradation of the Ciprofloxacin Antibiotic in Aqueous Solutions Using a MXene/g-C₃N₄ Hybrid Nanocomposite

Received: 2024.10.03

Accepted: 2025.03.02

Mehran Bijari,¹ Afsaneh Shahbazi,^{1*}  Vahid Vatanpour², Habibullah Yunesi³

¹ Department of Environmental Technologies, Environmental Sciences Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

² Department of Analytical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran

³ Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

How to cite this article:

Bijari, M., Shahbazi, A., Vatanpour, V., and Yunesi, H. 2026. Pollution Removal and Enhanced Photocatalytic Degradation of the Ciprofloxacin Antibiotic in Aqueous Solutions Using a MXene/g-C₃N₄ Hybrid Nanocomposite. Adv. Environ. Sci. 23(4): 897-914.

EXTENDED ABSTRACT

Introduction: The contamination of water resources with antibiotics has emerged as a significant global challenge due to its detrimental effects on both the environment and human health. Photocatalytic processes have been recognized as an effective strategy for removing these hazardous contaminants. In this study, a novel nanocomposite based on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) and MXene (Ti₃C₂) nanosheets was synthesized and evaluated for the photocatalytic degradation of the antibiotic ciprofloxacin.

Material and methods: Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) was synthesized through the thermal polymerization of melamine at 550°C in a tube furnace. MXene (Ti₃C₂) nanosheets were prepared by chemically etching the AlC₂ MAX phase with a solution of HCl/LiF for 48 hours. MXene/g-C₃N₄ nanocomposites were synthesized using a simple self-assembly method that relies on the electrostatic attraction between the graphitic carbon nitride nanosheets and varying weight percentages of MXene nanosheets (0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7%, and 0.9% by weight). The synthesized nanomaterials were characterized using XRD, BET, DRS, and PL analyses.

Results and discussion: X-ray diffraction (XRD) analysis of the MXene/g-C₃N₄ nanocomposite revealed characteristic peaks at 13° and 27°, corresponding to graphitic carbon nitride, as well as peaks at 9° and 62°, attributable to MXene (Ti₃C₂) nanosheets. These findings indicate the preservation of the primary structures of both nanomaterials within the composite and confirm the successful synthesis of the nanocomposite. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis demonstrated that bulk Graphitic carbon nitride exhibited the lowest surface area of 6.3 m²/g among the samples, which resulted in negligible photocatalytic performance. Following protonation with hydrochloric acid and ultrasonic treatment, the surface area of the bulk sample increased to 25.6 m²/g for graphitic carbon nitride nanosheets. Furthermore, the specific surface areas of MXene nanosheets and the MXene/g-C₃N₄ nanocomposite with a 7 wt% MXene loading (CN/MX7) were measured at 20.2 m²/g and 18.3 m²/g, respectively. Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) analysis indicated that the bandgap energy of the photocatalysts decreased from 2.72 eV for the bulk sample to 2.47 eV for the CN/MX7 nanocomposite, which enhances charge carrier separation and improves photocatalytic activity. The reduced intensity of the photoluminescence (PL) spectra of the synthesized photocatalysts confirmed a lower rate of electron-hole recombination. Results from ciprofloxacin antibiotic removal experiments demonstrated that the photocatalyst synthesized with a 7 wt% MXene loading (CN/MX7) achieved the highest removal percentage of 94.02% at a ciprofloxacin concentration of 10 mg/L, a photocatalyst dosage of 1 g/L, a pH of 5, and under 50 W LED visible light irradiation for 120 minutes. Kinetic studies revealed that the photocatalytic degradation of ciprofloxacin by the CN/MX7 photocatalyst followed a pseudo-first-order kinetic model. Additionally, recyclability and stability tests indicated that the CN/MX7 photocatalyst retained 96% of its photocatalytic degradation capability after five cycles of antibiotic removal and photocatalyst regeneration.

Conclusion: This research demonstrated that the CN/MX7 nanocomposite, due to the unique properties of graphitic carbon nitride and MXene (Ti₃C₂) nanosheets, serves as a highly efficient photocatalyst. The nanocomposite effectively removed the antibiotic ciprofloxacin from aqueous solutions, thereby presenting itself as a viable option for purifying water contaminated with pharmaceutical substances.

Keywords: Graphitic carbon nitride, MXene, MXene/g-C₃N₄, Ciprofloxacin antibiotic, Photocatalytic degradation

* Corresponding Author Email Address: a_shahbazi@sbu.ac.ir

DOI: 10.48308/envs.2024.1444



حذف آلودگی و بهبود کارایی تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت هیبریدی MXene/g-C₃N₄

مهران بیجاری^۱، افسانه شهبازی^{۱*}، وحید وطن پور^۲، حبیب اله یونسی^۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۷/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۲/۱۲

چکیده مبسوط

سابقه و هدف: آلودگی منابع آبی به آنتی بیوتیک‌ها به دلیل اثرات مخرب زیست محیطی و سلامتی، به یکی از چالش‌های مهم تبدیل شده است. یکی از روش‌های موثر برای حذف این آلاینده‌های خطرناک، استفاده از فرآیندهای فتوکاتالیستی است. در این پژوهش، نانوکامپوزیتی نوین بر پایه کربن نیتريدگرافیتی (g-C₃N₄) و نانوصفحات مکسین (MXene) برای تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، سنتز و ارزیابی شده است.

مواد و روش‌ها: کربن نیتريدگرافیتی با استفاده از پیش ماده ملامین طی پلیمریزاسیون حرارتی در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد در کوره لوله‌ای، و نانوصفحات مکسین طی اچینگ شیمیایی مکس فاز Ti₃AlC₂ با محلول اچانت HCL/LiF طی ۴۸ ساعت سنتز شد. نانوکامپوزیت MXene/g-C₃N₄ طی یک روش خودآرایی ساده بر اساس جاذبه الکترواستاتیکی بین نانوصفحات کربن نیتريدگرافیتی و درصد وزنی‌های مختلف از نانوصفحات مکسین (۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۰/۹ درصد وزنی) سنتز شد. آنالیزهای دستگاهی XRD، BET، DRS و PL برای مشخصه‌یابی نانومواد سنتز شده انجام شد.

نتایج و بحث: آنالیز XRD نانوکامپوزیت MXene/g-C₃N₄ وجود قله‌های شاخص در زوایای ۱۳ و ۲۷ درجه مربوط به کربن نیتريدگرافیتی و قله‌های ۹ و ۶۲ درجه مربوط به نانوصفحات مکسین را نشان می‌دهد. این امر حاکی از حفظ ساختار اولیه هر دو نانوماده در کامپوزیت و موفقیت آمیز بودن فرایند سنتز نانوکامپوزیت است. نتایج آنالیز BET نشان داد نمونه کربن نیتريدگرافیتی بالک دارای کمترین مساحت سطح به مقدار ۳/۶ m²/g در بین نمونه‌ها بود. مساحت سطح پایین در نمونه‌های بالک باعث عملکرد فتوکاتالیستی ناچیز در نمونه‌ها می‌شود. در اثر پروتوناسیون با اسید هیدروکلریک و همچنین تیمار اولتراسونیک، مساحت سطح نمونه بالک به ۲۵/۶ m²/g در نمونه MXene/g-C₃N₄ nanosheet افزایش پیدا کرد. همچنین مساحت سطح ویژه نانو صفحات مکسین و نانوکامپوزیت MXene/g-C₃N₄ با نسبت وزنی ۷ درصد نانوصفحات مکسین (CN/MX7) به ترتیب ۲۰/۲ و ۱۸/۳ مترمربع بر گرم اندازه‌گیری شد. آنالیز DRS نشان داد که انرژی باند گپ فتوکاتالیست‌ها از ۲/۷۲ eV در نمونه بالک به ۲/۴۷ eV در نانوکامپوزیت CN/MX7 کاهش پیدا کرده است که موجب بهبود عملکرد جداسازی الکترون حفره‌ها و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت می‌شود. کاهش شدت طیف فوتولومینسانس فتوکاتالیست‌های سنتز شده در آنالیز PL کاهش نرخ بازترکیبی الکترون حفره‌ها را تایید می‌کند. نتایج آزمایش‌های حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین نشان داد از بین همه نمونه‌ها، فتوکاتالیست سنتز شده با نرخ ۷ درصد وزنی نانوصفحات مکسین (CN/MX7) دارای بالاترین درصد حذف به میزان ۹۴/۰۲ درصد، در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول آنتی بیوتیک، دوز ۱ g/L فتوکاتالیست، pH برابر ۵ و در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه تحت نور مرئی LED ۵۰ وات بود. مطالعات سینتیکی نشان داد، فرایند حذف فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط فتوکاتالیست CN/MX7 از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. همچنین آزمایش قابلیت بازیافت و پایداری نشان داد که فتوکاتالیست CN/MX7 پس از ۵ چرخه حذف آنتی بیوتیک و احیاء فتوکاتالیست، تنها ۴ درصد از توانایی تخریب فتوکاتالیستی خود را از دست می‌دهد.

نتیجه‌گیری: نتایج این پژوهش نشان داد که نانوکامپوزیت CN/MX7 با تلفیق خواص منحصربه‌فرد نانوصفحات کربن نیتريدگرافیتی و مکسین، به‌عنوان یک سیستم فتوکاتالیستی کارآمد عمل می‌کند. این نانوکامپوزیت قادر است به‌طور موثر آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین را از محلول‌های آبی حذف کند و این امر، این نانوکامپوزیت را به‌عنوان یک گزینه مناسب برای تصفیه آب‌های آلوده به ترکیبات دارویی معرفی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: کربن نیتريدگرافیتی، مکسین، MXene/g-C₃N₄، آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، تخریب فتوکاتالیستی

^۱ گروه فناوری‌های محیط زیست، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران
^۲ گروه شیمی تجزیه و کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

^۳ گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نوره، ایران

استناد به این مقاله: بیجاری، م، شهبازی، ا، وطن پور، و، و ح. یونسی، ۱۴۰۴. حذف آلودگی و بهبود کارایی تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت هیبریدی MXene/g-C₃N₄. فصلنامه علوم محیطی نوین. ۲۳(۴): ۸۹۷-۹۱۴.

* Corresponding Author Email Address: a_shahbazi@sbu.ac.ir

DOI: 10.48308/envs.2024.1444



مقدمه

امروزه یکی از مشکلات اصلی در سطح جهانی دسترسی محدود به آب سالم است (Malik *et al.*, 2024). در حال حاضر تأمین آب مورد نیاز در بخش‌های مصرف خانگی، صنعت و کشاورزی به یکی از چالش‌های پیش روی بسیاری از کشورهای دنیا بدل شده است (Alotaibi *et al.*, 2023). همچنین توسعه روزافزون جوامع شهری و فعالیت‌های صنعتی در سال‌های اخیر باعث تولید و انتشار انواع آلاینده‌های زیست‌محیطی در منابع آبی شده است (Kamari *et al.*, 2024). طبق گزارش سازمان خواربار و کشاورزی ملل متحد (FAO)^۱ در حدود ۱/۲ میلیارد نفر از مردم جهان در مناطق کم آب زندگی می‌کنند و ۱/۶ میلیارد نفر دیگر با مشکل کمبود امکانات و زیرساخت‌ها برای انتقال و استفاده از آب در دسترس مواجه هستند. همچنین بر اساس تخمین برنامه عمران ملل متحد (UNDP)^۲ در سال ۲۰۲۵ دوسوم جمعیت جهان در شرایط تنش آبی^۳ بوده و تا سال ۲۰۳۰ تقریباً ۳/۹ میلیارد نفر از جمعیت دنیا در مناطق یا کشورهای با کمبود آب زندگی خواهند کرد (Dousti *et al.*, 2024). کشور ما ایران نیز از این قاعده مستثنا نیست. بر اساس مطالعات انجام شده توسط موسسه تحقیقاتی منابع جهانی (WRI)^۴ در سال ۲۰۱۹، کشور ایران در بین ۱۷ کشور دارای شدیدترین حد تنش آبی، در رتبه چهارم و بالاتر از کشورهایی همچون عربستان و لیبی قرار گرفته بود (Hofste *et al.*, 2019). طبق مطالعات همین موسسه، ایران در سال ۲۰۲۳ همچنان در لیست ۲۵ کشور دارای بیشترین تنش آبی قرار دارد. در حال حاضر، در سطح جهانی، حدود ۴ میلیارد نفر، یعنی نیمی از جمعیت جهان حداقل یک ماه در سال در معرض تنش آبی هستند که پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۵۰، این رقم می‌تواند به ۶۰ درصد افزایش یابد (Kuzma *et al.*, 2023). در این میان، آلودگی منابع آبی ناشی از فعالیت‌های صنعتی مختلف یکی از عوامل اصلی تشدید تنش آبی در سطح جهانی و ایران شناخته شده‌اند. این صنایع نه تنها حجم قابل توجهی آب

مصرف می‌کنند، بلکه با تخلیه فاضلاب‌های حاوی مواد آلاینده به محیط‌زیست، اکوسیستم‌های آبی را آلوده کرده و بحران کمبود آب را تشدید می‌کنند (Bijari *et al.*, 2018). آلودگی دارویی و به‌طور خاص آنتی‌بیوتیکی یک تهدید بزرگ جهانی ایجاد کرده است. آنتی‌بیوتیک‌ها و متابولیت‌های آنها در محیط آبی تأثیر منفی بر همه موجودات می‌گذارند. ورود آسان آنتی‌بیوتیک‌ها در آب آشامیدنی باعث مقاومت جدی به دارو می‌شود که خطر زیست‌محیطی را از نظر باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک‌های آزاد شده در اکوسیستم به همراه می‌آورد. آلودگی آب و خاک به‌طور حیاتی بر ساختار و عملکرد اکوسیستم تأثیر می‌گذارند. منابع اصلی آلودگی آب با آنتی‌بیوتیک‌ها صنعت تولید دارو، پسماندهای حیوانی از پرورش دام و پسماندهای انسانی از بیمارستانها و فعالیت‌های خانگی هستند. مقدار کمی آنتی‌بیوتیک در سیستم آبی به دلیل تأثیر سمی آنها بر موجودات غیرهدف، یک چالش بزرگ برای ارزیابی کیفیت آب است. وجود آنتی‌بیوتیک‌ها در پساب‌های بیمارستانی، لجن تصفیه‌خانه فاضلاب، آب‌های سطحی و زیرزمینی، آب آشامیدنی، رسوبات و نمونه‌های جانوری گزارش شده است. به دلیل تهدید آنها برای سلامت عمومی، سازمان جهانی بهداشت (WHO) گسترش این مساله را به‌عنوان یکی از سه تهدید جدی برای سلامت عمومی در قرن ۲۱ طبقه‌بندی کرده است. آنتی‌بیوتیک‌ها در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب به‌طور کامل حذف نمی‌شوند. از این‌رو تحقیقات در ارتباط با حذف کارآمد این آلاینده‌های نوظهور از فاضلاب ضروری است (N. Das *et al.*, 2020). امروزه فرایندهای تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌ها تحت نور مرئی مورد توجه محققان قرار گرفته است. کربن‌نیتريدگرافیتی (g-C₃N₄) به‌عنوان یک کاتالیست نوری، به دلیل قابلیت فعال شدن در نور مرئی و تجزیه آلاینده‌ها به مواد بی‌ضرر همچون آب و دی‌اکسیدکربن، مورد توجه ویژه قرار گرفته است. این ماده با داشتن باند گپ مناسب، می‌تواند

هیبریدی، سیپروفلوکساسین تا ۹۰/۱۷ تجزیه شد. عملکرد بهتر فتوکاتالیستی کامپوزیت $g-C_3N_4$ نسبت به V_2O_5 عمدتاً به دلیل افزایش ظرفیت جذب نور، افزایش سطح ویژه، انتقال بار مؤثر و ترازبندی بهینه باند بین $g-C_3N_4$ و V_2O_5 است (Sohaimi et al., 2024).

در این پژوهش، برای اولین بار تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین به‌عنوان یک آلاینده دارویی با استفاده از نانوکامپوزیت فتوکاتالیستی $MXene/g-C_3N_4$ مورد مطالعه قرار گرفته است. در این نانوکامپوزیت کربن‌نیتريدگرافیتی ($g-C_3N_4$) به‌عنوان فتوکاتالیست اصلی و مکسین ($MXene$) به‌عنوان کمک کاتالیست برای اصلاح و ارتقاء عملکرد فتوکاتالیست اصلی مورد استفاده قرار گرفته است. برای این منظور علاوه بر تعیین نسبت بهینه اختلاط دو نانوماده کربن‌نیتريدگرافیتی و مکسین برای کسب بالاترین عملکرد تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین، پارامترهای مؤثر بر کیفیت فرایند تخریب فتوکاتالیستی همچون pH، دوز فتوکاتالیست و غلظت آنتی‌بیوتیک بررسی شد. همچنین مطالعات مربوط به سنتیک واکنش تخریب فتوکاتالیستی و آزمایش‌های پایداری فتوکاتالیست پس از پنج چرخه حذف آنتی‌بیوتیک انجام شد.

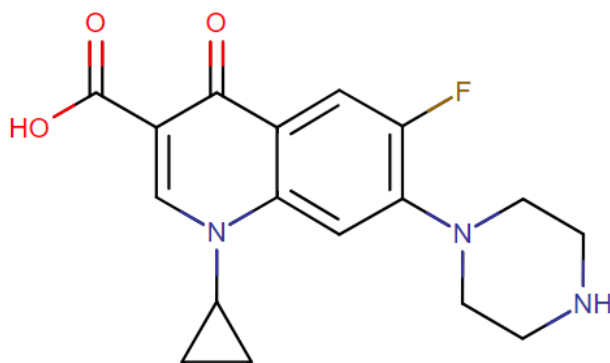
مواد و روش‌ها

مواد

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق از درجه آنالیز بودند، بنابراین نیازی به تصفیه بیشتر نبود. پودر ملامین از شرکت مرک به‌عنوان پیش‌ماده برای سنتز کربن‌نیتريدگرافیتی خریداری شد. پودر فاز MAX کاربید آلومینیوم تیتانیوم (Ti_3AlC_2) از شرکت ردوکس کالا، خریداری شد. آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با وزن مولکولی $331/3$ گرم بر مول و ساختار مولکولی خطی $C_{17}H_{18}F_1N_3O_3$ ، از شرکت اکسیر خریداری شد. ساختار مولکولی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در شکل ۱ نشان داده شده است.

نور مرئی را جذب کرده و واکنش‌های فتوکاتالیستی را آغاز کند. با این حال، کربن‌نیتريدگرافیتی در حالت توده‌ای، محدودیت‌هایی از جمله سطح فعال پایین، جذب نور محدود و نرخ بالای ترکیب مجدد حامل‌های بار را دارد که کارایی آن را کاهش می‌دهد (Hao et al., 2024; Hayat et al., 2024). برای غلبه بر این چالش‌ها، استراتژی‌های مختلف مهندسی شکاف باند گپ مانند تنظیم ابعاد، حساس‌سازی سطح و ساخت اتصالات ناهمسان معرفی شده‌اند. در روش اتصالات ناهمسان با استفاده از ایجاد میدان الکتریکی بین فتوکاتالیست اصلی همچون کربن‌نیتريدگرافیتی و یک نانوماده دیگر که نقش کمک کاتالیست را ایفا می‌کند عملکرد انتقال الکترون حفره‌ها در نانوکامپوزیت سنتز شده بهبود پیدا کرده و کارایی تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌ها ارتقاء می‌یابد (Zhang et al., 2023).

در این خصوص، Torres و همکاران (۲۰۲۴)، سنتز موفق فتوکامپوزیت با ترکیب $TiO_2/SnO_2/g-C_3N_4$ را برای تجزیه سیپروفلوکساسین در آب گزارش کردند. نانوذرات SnO_2 با استفاده از روش sol-gel سنتز شدند، و $g-C_3N_4$ از طریق حرارت دادن ملامین به‌دست آمد. فتوکاتالیست سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. آزمایش‌های فتوکاتالیستی تجزیه آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین (CIP) تحت تابش UV انجام شد. محققان در این تحقیق با استفاده از فتوکاتالیست سنتز شده، موفق به تجزیه بیش از ۸۹ درصد آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول آبی شدند (Escareño-Torres et al., 2024). در پژوهشی دیگر که توسط Sohaimi و همکاران، (۲۰۲۴) انجام شد، فتوکاتالیست بر پایه پنتا اکسید وانادیم (V_2O_5) و نیتريدکربن‌گرافیتی با استفاده از روش حرارتی سنتز شد و عملکرد فتوکاتالیستی آن برای تخریب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین مورد ارزیابی قرار گرفت. این ساختار اصلاح شده، سطح ویژه و حجم حفره‌های بالایی را براساس تئوری BET نشان داد، که موجب جداسازی و انتقال بهتر بارهای حامل می‌شود. با استفاده از این فتوکاتالیست



شکل ۱- ساختار مولکولی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین
Fig. 1. Molecular structure of Ciprofloxacin antibiotic

سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت با استفاده از سرعت گرمایش ۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه سنتز شد. پس از خنک شدن کوره، توده‌های زرد روشن حاصل به پودر تبدیل شدند (Chen *et al.*, 2020). برای سنتز نانوصفحات کربن‌نیتريدگرافیتی، ابتدا ۱ گرم نانوماده کربن‌نیتريدگرافیتی حجیم در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول M ۰/۵ اسید هیدروکلریک حل شد و تحت سونیکاسیون به مدت ۱ ساعت قرار گرفت. سپس، آن را به مدت ۱۲ ساعت روی یک همزن مغناطیسی هم زده شد. این فرآیند برای لایه‌برداری کربن‌نیتريدگرافیتی حجیم و پروتوناسیون صفحات انجام شد تا اتصال بهتر گروه‌های عاملی با بارهای مخالف روی سطوح کربن‌نیتريدگرافیتی و مکسین تسهیل شود. سپس پودر کربن‌نیتريدگرافیتی با آب دیونیزه شسته شد و در آن خلاء در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

سنتز نانو کامپوزیت MXene/g-C₃N₄

نانوکامپوزیت MXene/g-C₃N₄ از طریق روش خود مونتاژ سنتز شدند. به این منظور، پودر نانوصفحات کربن‌نیتريدگرافیتی با نسبت وزنی مشخصی از MXene (۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۰/۹ درصد وزنی) در ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه مخلوط شد، سپس به مدت ۱ ساعت سونیک شد و پس از آن به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. رسوب حاصل با سانتریفیوژ جدا شد و در یک آن خلاء به مدت ۱۲ ساعت خشک شد (Nasri *et al.*, 2022). پودرهای

سنتز نانوصفحات MXene

برای این منظور، روش MILD برای ایجاد نانوصفحات تک لایه MXene اصلاح شد. پس از افزودن ۰/۸ گرم LiF به ۱۰ میلی‌لیتر محلول HCl ۹ مولار، مخلوط به مدت پنج دقیقه هم زده شد. سپس، محلول فوق به تدریج با ۰/۵ گرم پودر Ti₃AlC₂ طی ۵ دقیقه مخلوط شد. سپس مخلوط به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. سپس رسوب با استفاده از سانتریفیوژ با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه جمع‌آوری شد و تحت شستشو با آب دیونیزه تا رسیدن به pH 5 قرار گرفت. پس از ده تکرار این چرخه، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول کلونیدی نانوصفحات تک لایه MXene ساخته شد. باقیمانده لایه‌برداری نشده از محلول فوق با سانتریفیوژ کردن آن به مدت یک ساعت با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه استخراج شد. پس از آن، محلول فوق تحت گاز آرگون به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد سونیک شد تا صفحات مکسین با ابعاد کوچک‌تر تولید شود. از دستگاه فریز درایر برای خشک کردن محلول کلونیدی، که دارای غلظت ۱/۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر بود، استفاده شد. برای جلوگیری از اکسیداسیون، پودر تولید شده پس از پرچ گاز آرگون در یخچال نگه داشته شد (Downes *et al.*, 2024).

سنتز کربن‌نیتريدگرافیتی (g-C₃N₄)

کربن‌نیتريدگرافیتی (g-C₃N₄) از طریق پیرولیز حرارتی ملامین در یک کوره لوله‌ای در دمای ۵۵۰ درجه

آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، ابتدا جذب محلول سیپروفلوکساسین با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis در بازدهی ۴۰۰-۲۰۰ نانومتر اسکن و طول موج ۲۷۳nm به عنوان طول موج بیشینه (λ_{max}) تعیین شد. به این ترتیب راندمان حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از اسپکتروفتومتر Hack 6000 در طول موج حداکثر جذب ۲۷۳ نانومتر، مطابق با معادله ۱ تعیین شد. در این معادله، C_f و C_i به ترتیب غلظت اولیه آنتی بیوتیک و غلظت نهایی آنتی بیوتیک را در یک نقطه زمانی مشخص بر حسب میلی گرم بر لیتر نشان می دهد.

$$\frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

همچنین مطالعات مربوط به سنتیک واکنش تخریب فتوکاتالیستی با استفاده از غلظت های مختلف آنتی بیوتیک و آزمایش پایداری فتوکاتالیست پس از پنج چرخه حذف آنتی بیوتیک و ریکاوری فتوکاتالیست و حذف مجدد انجام شد. برای بررسی سینتیک تخریب آنتی بیوتیک، از معادله سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم (رابطه های ۲ و ۳)، استفاده شد. در این روابط k : ثابت سرعت شبه مرتبه اول و دوم، C : غلظت ثانویه آنتی بیوتیک، C_0 : غلظت اولیه آنتی بیوتیک است.

$$-Kt = \ln(C/C_0) \quad (2)$$

$$Kt = 1/[C] - 1/[C_0] \quad (3)$$

نتایج و بحث

مشخصه یابی نانومواد سنتز شده

نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) در شکل ۲ نشان داد که قله های شدت بالا در نمونه فاز مکس Ti_3AlC_2 ، پس از فرایند اچینگ شیمیایی با محلول اچانت HCl/LiF، به زوایای پایین تر شیفیت پیدا کرده اند.

به دست آمده با نام های CN/MX1 تا CN/MX9 نامگذاری شدند.

روش های مشخصه یابی نانومواد سنتز شده

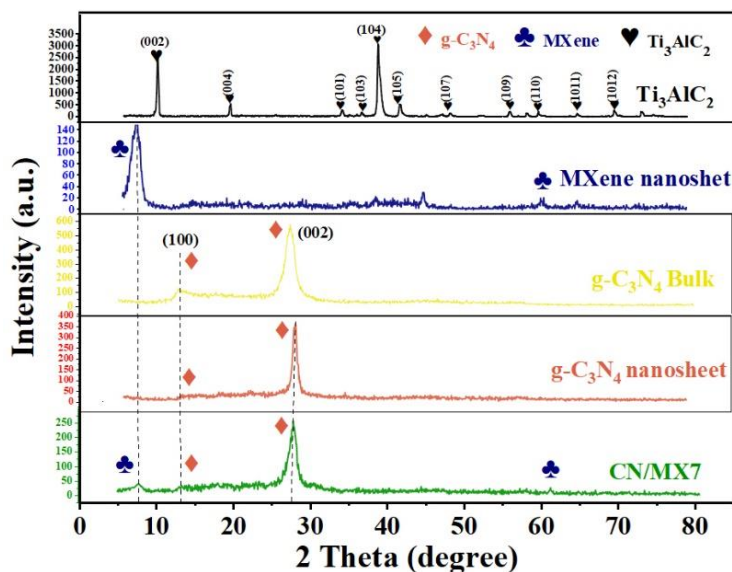
برای بررسی جامع خواص فیزیکی و شیمیایی نانومواد سنتز شده، از طیف گسترده ای از تکنیک های آنالیزی استفاده شده است. پراش پرتو ایکس (XRD) برای شناسایی فازهای بلوری و ساختار کریستالی نمونه ها به کار گرفته شد. مساحت سطح ویژه و تخلخل فتوکاتالیست ها با استفاده از روش BET تعیین گردید. مورفولوژی سطح فتوکاتالیست ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) بررسی شد تا اطلاعات دقیق تری از ساختار سطحی آنها به دست آید. طیف سنجی DRS برای بررسی خواص نوری نمونه ها، از جمله تعیین لبه جذب و اندازه باند گپ، مورد استفاده قرار گرفت. این اطلاعات به منظور درک مکانیسم جذب نور و تولید حامل های بار در فتوکاتالیست ها ضروری است. طیف سنجی فتولومینسانس (PL) نیز برای ارزیابی بازده جداسازی و انتقال جفت الکترون-حفره تولید شده تحت تابش نور، به کار گرفته شد. کاهش شدت نشر نور در طیف PL نشان دهنده افزایش بازده جداسازی و انتقال حامل های بار و در نتیجه بهبود عملکرد فتوکاتالیستی است. در نهایت، برای اندازه گیری غلظت و راندمان حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول آبی، از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-vis مدل DR6000 استفاده شد.

ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی

برای ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت های MXene/g-C₃N₄، فعالیت فتوکاتالیستی آنها تحت شرایط یکسان، از جمله حجم محلول آنتی بیوتیک ۵۰ میلی لیتر، غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر، pH محلول ۵، دوز فتوکاتالیست ۲۵ میلی گرم و یک لامپ LED ۵۰ وات شرکت گلنور به عنوان منبع نور ارزیابی شد. این آزمایش برای تأیید سنتز موفقیت آمیز کامپوزیت ها و تعیین نسبت بهینه سنتز انجام شد. به منظور بررسی میزان حذف

شدت پراش در زاویه $13/2$ درجه در نمونه nanosheet $g-C_3N_4$ نسبت به نمونه $g-C_3N_4$ Bulk نشان‌دهنده افزایش فاصله بین لایه‌ای و تشکیل نانوصفحات کربن‌نیتريدگرافیتی از نمونه بالک یا توده‌ای است (Kumar *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2019). طیف XRD نمونه $MXene/g-C_3N_4$ (CN/MX7) در زوایای $27/6$ و 62 درجه، دارای قله‌های شاخص متمایز و در 13 درجه دارای پراش ضعیف است. قله‌های 13 و 27 درجه، به کربن‌نیتريدگرافیتی و قله‌های 9 و 62 درجه به نانوصفحات مکسین مربوط است. ظهور قله‌های شاخص در طیف XRD نمونه $MXene/g-C_3N_4$ مطابق با قله‌های مشخصه دو ماده خالص نشان می‌دهد که ساختار دو نانوماده تغییر نیافته و نانوصفحات کامپوزیتی $MXene/g-C_3N_4$ با موفقیت سنتز شده است (Qiao *et al.*, 2023).

همچنین حذف کامل شدیدترین قله در 39 درجه، مؤید حذف موفق آلومینیوم از ساختار Ti_3AlC_2 و تبدیل آن به نانوصفحات مکسین است. این تغییر در الگوی پراش، کاهش ضخامت لایه‌ها در ساختار مکسین را تأیید می‌کند، که منجر به پهن‌تر و ضعیف‌تر شدن قله‌های پراش شده است (Cai *et al.*, 2018). پراش قوی از صفحه (002) نانوصفحات $MXene$ در زاویه $\theta = 6.5^\circ$ قرار داشت، که نسبت به فاز مکس Ti_3AlC_2 به زاویه پایین‌تر منتقل شده است. به این ترتیب سنتز موفق نانوصفحات مکسین تک‌لایه تأیید می‌شود (Zeng *et al.*, 2022). طیف XRD نمونه $g-C_3N_4$ نشان از دو قله پراش شاخص در زوایای $27/2$ درجه و $13/2$ درجه دارند، که به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (002) و (100) نسبت داده می‌شود، و با کارت استاندارد شماره JCPDS 87-1526 برای کربن‌نیتريدگرافیتی مطابقت دارد. همچنین کاهش



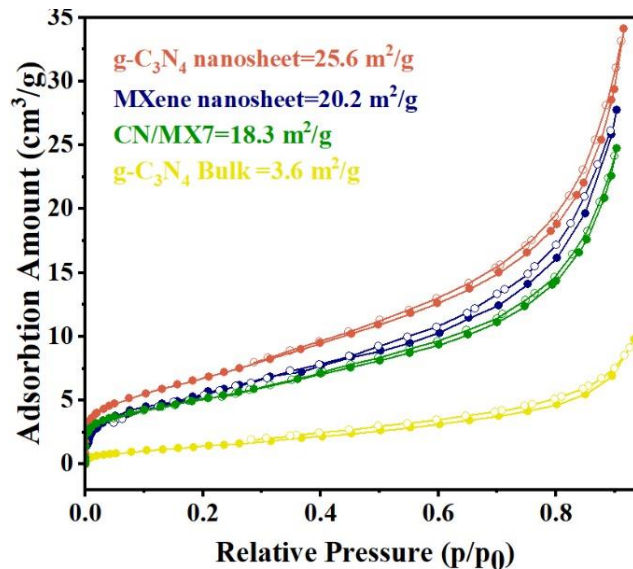
شکل ۲- الگوی XRD فتوکاتالیست‌های سنتز شده
Fig. 2. XRD pattern of synthesized photocatalysts

(al., 2020). بررسی داده‌ها نشان داد نمونه کربن‌نیتريدگرافیتی بالک دارای کمترین مساحت سطح به مقدار $3/6 \text{ m}^2/\text{g}$ در بین نمونه‌ها بود. مساحت سطح پایین در نمونه‌های بالک باعث عملکرد فتوکاتالیستی ناچیز در نمونه‌ها می‌شود. در اثر پروتوناتسیون، همچنین

آنالیز جذب و واجذب گاز برای نمونه‌های سنتز شده نیتروژن در شکل ۴ نشان داده شده است. نمونه‌های سنتز شده دارای ساختار متخلخل هستند. این نتیجه از تطابق شکل منحنی جذب و واجذب با ایزوترم نوع IV با حلقه هیستریزس نوع H3 حاصل شده است (K. K. Das *et al.*

مترمربع بر گرم اندازه‌گیری شد. به‌طور کلی افزایش مساحت سطح و حجم منافذ می‌تواند باعث افزایش سایت‌های فعال فتوکاتالیست جهت جذب نور و متعاقباً افزایش عملکرد فتوکاتالیستی نیمه هادی‌ها شود (Feng *et al.*, 2017).

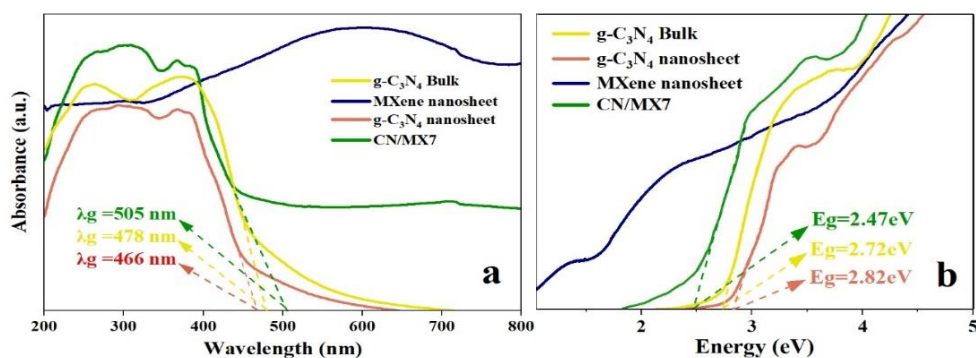
تیمار اولتراسونیک مساحت سطح این نمونه به $25.6 \text{ m}^2/\text{g}$ در $25/6$ در نمونه $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet افزایش پیدا کرد. همچنین مساحت سطح ویژه نانوصفحات مکسین و نانوکامپوزیت $\text{MXene/g-C}_3\text{N}_4$ با نسبت وزنی ۷ درصد نانوصفحات مکسین (CN/MX7) به ترتیب $20/2$ و $18/3$ و $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$ است.



شکل ۳- نمودار ایزوترم های جذب- واجذب گاز نیتروژن و مساحت سطح ویژه فتوکاتالیست‌های سنتز شده
Fig. 3- N_2 Adsorption-Desorption isotherms and specific surface area of synthesized photocatalysts

باندگپ در نمونه CN/MX7 و توانایی آن در جذب فوتون‌های با انرژی کمتر است. کاهش انرژی باندگپ در کامپوزیت CN/MX7، منجر به افزایش احتمال جداسازی جفت الکترون- حفره و بهبود راندمان فتوکاتالیستی می‌شود. کاهش انرژی باندگپ در نمونه CN/MX7 نسبت به نمونه بالک با محاسبه انرژی باندگپ به روش کوبلکا- مونک، تایید شد. نتایج این محاسبات نشان داد که کربن‌نیتريدگرافیتی بالک مطابق مطالعات پیشین دارای باندگپ به اندازه $2/72 \text{ eV}$ است، که پس از سنتز نانوکامپوزیت اندازه باندگپ در نمونه CN/MX7 به $2/47 \text{ eV}$ کاهش می‌یابد (شکل ۴b). به‌طور کلی ثابت شده است کاهش اندازه در مقدار انرژی باندگپ موجب افزایش دامنه جذب نور در فتوکاتالیست‌ها و در پی آن افزایش عملکرد فتوکاتالیستی نمونه سنتز شده می‌شود (Zhao *et al.*, 2024).

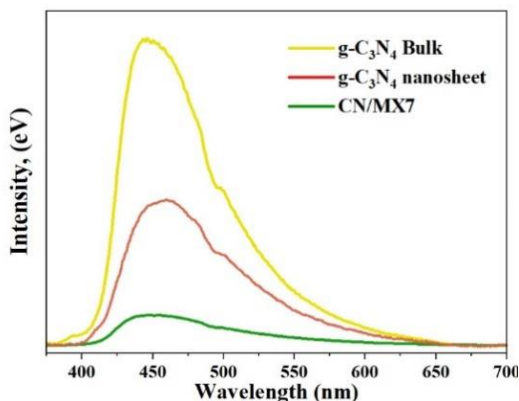
مطابق آنالیز DRS که نتایج آن در شکل ۴ آورده شده است، تمامی نمونه‌های فتوکاتالیست تولید شده، توانایی جذب نور مرئی را دارا هستند. همچنین مشخص شد نمونه اصلاح شده CN/MX7 دارای بالاترین لبه جذب و کمترین میزان انرژی باندگپ در میان نمونه‌های سنتز شده است. کاهش انرژی باندگپ در فتوکاتالیست‌ها منجر به تسهیل فرایند برانگیختگی الکترون‌ها از باند ظرفیت به باند هدایت می‌شود. این کاهش انرژی، طیف جذب نوری فتوکاتالیست را به سمت طول موج‌های بلندتر سوق می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴a نشان داده شده است، ترکیب نانومواد کربن‌نیتريدگرافیتی (CN) و مکسین (MXene) منجر به بهبود قابل توجهی در جذب نور مرئی شده است. نتایج نشان داد جذب حداکثری نور مرئی از 466 نانومتر در نمونه CN بالک به 505 نانومتر در نمونه CN/MX7 افزایش یافته است. این امر نشان‌دهنده کاهش موثر انرژی



شکل ۴- طیف جذبی UV-visible فتوکاتالیست‌های سنتز شده (a)، نمودار کوبلکا-مونک نمونه‌ها (b)
 Fig. 4- UV-visible absorption spectrum of the synthesized photocatalysts (a), Kubelka-Munk diagram of the samples (b)

الکترواستاتیکی، نیروی محرکه‌ای برای جداسازی موثر الکترون-حفره‌ها ایجاد می‌کند. این جداسازی موثر، احتمال بازترکیبی الکترون-حفره‌ها را به شدت کاهش داده و در نتیجه، راندمان کوانتومی فرایندهای فوتوکاتالیستی را به‌طور قابل توجهی بهبود می‌بخشد (Hu *et al.*, 2021). برای بررسی این موضوع، طیف فوتولومینسانس نمونه‌های سنتز شده اندازه‌گیری شد (شکل ۵). نتایج نشان داد که نمونه CN/MX7 کمترین میزان بازترکیب مجدد الکترون و حفره را دارد. کاهش نرخ بازترکیبی بارها به معنای افزایش عمر متوسط الکترون‌ها و حفره‌ها است. این افزایش عمر باعث می‌شود که احتمال حضور الکترون‌ها و حفره‌ها در سطح فوتوکاتالیست و شرکت در واکنش‌های شیمیایی افزایش یابد. در نتیجه، فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. (Kusumah *et al.*, 2024).

یکی از عوامل کلیدی در بهبود عملکرد نیمه‌رساناها، توانایی آنها در جداسازی و انتقال موثر جفت‌های الکترون-حفره‌ای است که در اثر جذب نور ایجاد می‌شوند. در فرایند فوتوکاتالیز، جذب یک فوتون با انرژی بیشتر از باند گپ نیمه‌رسانا، منجر به برانگیختگی الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت و ایجاد یک جفت الکترون-حفره می‌شود. این جدایی فضایی بار، اساس واکنش‌های اکسیداسیون-کاهش روی سطح فوتوکاتالیست را فراهم می‌کند. با این حال، احتمال بازترکیبی الکترون و حفره قبل از رسیدن به سطح و مشارکت در واکنش‌های سطحی وجود دارد. این پدیده، که به‌عنوان بازترکیبی الکترون-حفره شناخته می‌شود، منجر به اتلاف انرژی جذب شده و کاهش بازده کوانتومی فرایند می‌شود. در ساختارهای هیبریدی مانند MXene/g-C₃N₄ میدان داخلی ایجاد شده در فصل مشترک دو ماده، به واسطه اختلاف پتانسیل



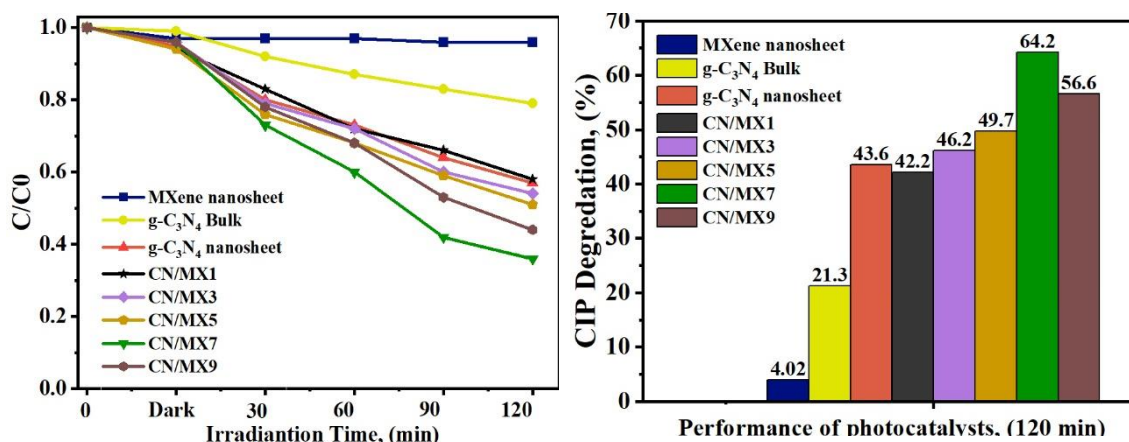
شکل ۵- طیف فوتولومینسانس (PL) فتوکاتالیست‌های سنتز شده
 Fig. 5- Photoluminescence (PL) spectrum of the synthesized photocatalysts

نتایج حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین

به منظور مقایسه کارایی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده تحت تابش نور مرئی در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر، آزمایشاتی با شرایط یکسان شامل: غلظت محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز فوتوکاتالیست ۰/۵ گرم بر لیتر، حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر و pH محلول برابر ۴ تحت تابش نور مرئی LED ۵۰ وات انجام شد. نتایج مطابق شکل ۶ نشان داد که کمترین میزان حذف آنتی بیوتیک متعلق به نمونه بالک به مقدار ۲۱/۳ درصد بود. نتایج نشان می‌دهد که افزایش مساحت سطح ویژه در نمونه g-C₃N₄ nanosheet به خوبی باعث بهبود کارایی حذف آنتی بیوتیک به مقدار ۴۶/۳ درصد شده است. افزایش مساحت سطح در فوتوکاتالیست‌ها همواره با افزایش سایت‌های فعال جذب جدید و در پی آن افزایش عملکرد فتوکاتالیستی همراه است. بهترین عملکرد فتوکاتالیستی مربوط به نانوکامپوزیت MXene/g-C₃N₄ با درصد وزنی ۷ درصد از نانوصفحات مکسین (CN/MX7) به مقدار ۶۴/۲ درصد بود. نتایج نشان داد که ترکیب نانوصفحات مکسین با کربن‌نیتريدگرافیتی، منجر به بهبود قابل توجه در جداسازی جفت‌های الکترون-حفره و کاهش سرعت بازترکیب آنها شده است. این امر به طور مستقیم بر افزایش راندمان فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی آنتی بیوتیک‌ها توسط این نانوکامپوزیت

تأثیرگذار است. از این رو این نمونه به عنوان نانوکامپوزیت بهینه در این مطالعه انتخاب شد.

مکانیسم تخریب فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین را می‌توان به این نحو شرح داد که نانوکامپوزیت فتوکاتالیستی MXene/g-C₃N₄ ابتدا با جذب نور با انرژی مناسب، الکترون‌هایی را از باند ظرفیت به باند هدایت منتقل می‌کند. این الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده جفت الکترون-حفره نامیده می‌شوند. میدان الکتریکی داخلی ایجاد شده در ساختارهای ناهمسان مثل نانوکامپوزیت MXene/g-C₃N₄، الکترون‌ها و حفره‌ها را از هم جدا می‌کنند. این جداسازی از اهمیت بالایی برخوردار است زیرا از ترکیب مجدد آنها جلوگیری کرده و به آنها اجازه می‌دهد در واکنش‌های شیمیایی شرکت کنند. الکترون‌های آزاد در باند هدایت می‌توانند با اکسیژن مولکولی (O₂) واکنش داده و رادیکال‌های سوپراکسید (O₂⁻) را تولید کنند. همچنین حفره‌های آزاد می‌توانند با مولکول‌های آب واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسیل (OH•) را تولید کنند. رادیکال‌های آزاد تولید شده در مرحله قبل، با مولکول‌های سیپروفلوکساسین واکنش داده و پیوندهای آنها را می‌شکنند. در نتیجه این واکنش‌ها، مولکول‌های سیپروفلوکساسین به ترکیبات ساده‌تر و بی‌ضرری مانند CO₂ و H₂O تبدیل می‌شوند (Zhu et al., 2021).



شکل ۶- نتایج آزمایش حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از فتوکاتالیست‌های سنتز شده در شرایط یکسان (pH محلول

رنگ برابر ۵، غلظت ۱۰ ppm، دوز فتوکاتالیست ۰/۵ g/l، منبع نور لامپ ۵۰ W LED)

Fig. 6- The results of rhodamine CIP degradation with synthesized photocatalysts under the same conditions (CIP concentration 10 ppm, pH =5, photocatalyst dosage 0.5 g/l, light source 50 W LED lamp)

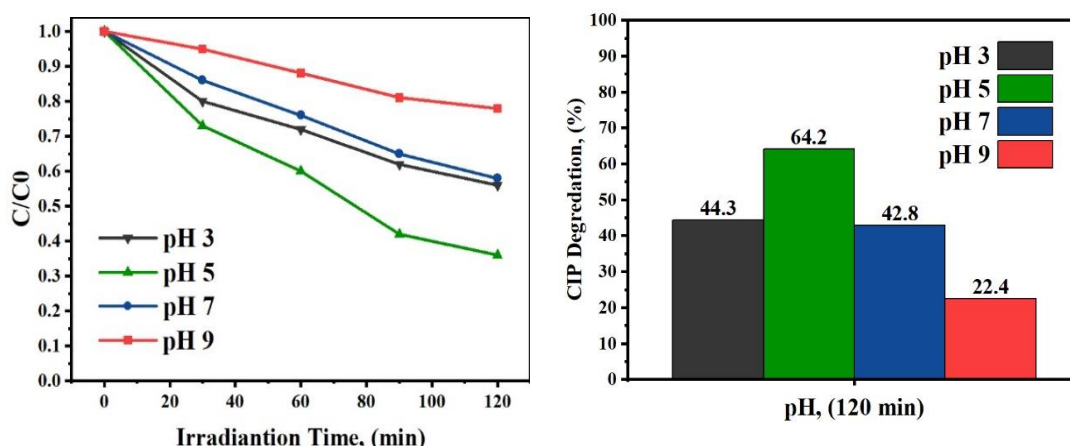
برای تخریب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که راندمان حذف آنتی‌بیوتیک با مقدار دوز فتوکاتالیست نسبت مستقیم دارد. افزایش دوز فتوکاتالیست CN/MX7 از ۰/۵ g/L به ۱ g/L باعث افزایش میزان تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک از ۶۴/۲ به ۹۴/۰۲ درصد شد. افزایش راندمان حذف آنتی‌بیوتیک در اثر افزایش دوز فتوکاتالیست را می‌توان به افزایش سایت‌های فعال جذب نور در نتیجه افزایش دوز فتوکاتالیست مرتبط دانست. از این رو دوز ۱ g/L به‌عنوان دوز بهینه برای پارامترهای بعدی در نظر گرفته شد.

نتایج تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با غلظت‌های مختلف در شکل شماره ۹ نشان داده شده است. نتایج نشان داد میزان تخریب آنتی‌بیوتیک توسط فتوکاتالیست CN/MX7 به شدت به غلظت محلول آنتی‌بیوتیک وابسته است. از این رو با افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک سرعت تخریب آنتی‌بیوتیک کاهش می‌یابد. این امر را می‌توان با جذب مقدار زیادی مولکول آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین روی سطح فتوکاتالیست و بی‌اثر شدن سایت‌های فعال جذب نور و اصطلاحاً مسموم شدن سطح فتوکاتالیست مرتبط دانست (Hasanah *et al.*, 2024). از این رو در این تحقیق غلظت ۱۰ ppm به‌عنوان غلظت بهینه برای تخریب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین انتخاب شد.

تأثیر پارامترهای مختلف بر تخریب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین

به‌منظور بررسی پارامترهای موثر بر تخریب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط نانوکامپوزیت CN/MX7 پارامترهای مختلف از قبیل pH، دوز فتوکاتالیست و غلظت محلول رنگ مورد بررسی قرار گرفت. pH محلول پارامتری کلیدی در فرآیندهای فتوکاتالیستی است. تغییر مقادیر pH بر بار سطحی جاذب و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین سطح و مکانهای فعال فتوکاتالیست تأثیر می‌گذارد. نتایج حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در pH های مختلف در شکل شماره ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان داد بهترین عملکرد حذف آنتی‌بیوتیک در pH برابر ۵ رخ می‌دهد. آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در pH برابر ۵ دارای بار سطحی مثبت است. از طرفی نانوکامپوزیت CN/MX7 در این pH دارای بار سطحی منفی است. از این رو در اثر جاذبه الکترواستاتیکی مولکول‌های آنتی‌بیوتیک بر روی سطح نانوکامپوزیت جذب شده و کارایی تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک ارتقاء می‌یابد. از این رو pH برابر ۵ به‌عنوان pH بهینه برای ادامه مراحل انتخاب شد. (Alhaddad & Amin, 2022).

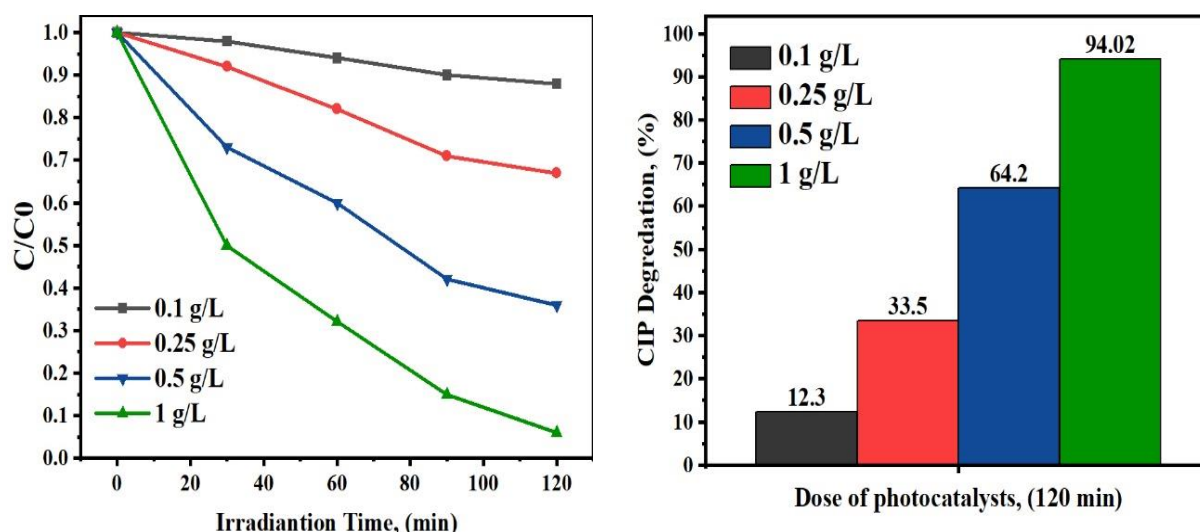
نتایج تأثیر دوز فتوکاتالیست در شکل ۸ نشان داده شده است. مطابق شکل مقادیر مختلف نانوکامپوزیت CN/MX7



شکل ۷- تأثیر pH اولیه محلول بر میزان تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین (غلظت آنتی‌بیوتیک ۱۰ ppm، دوز

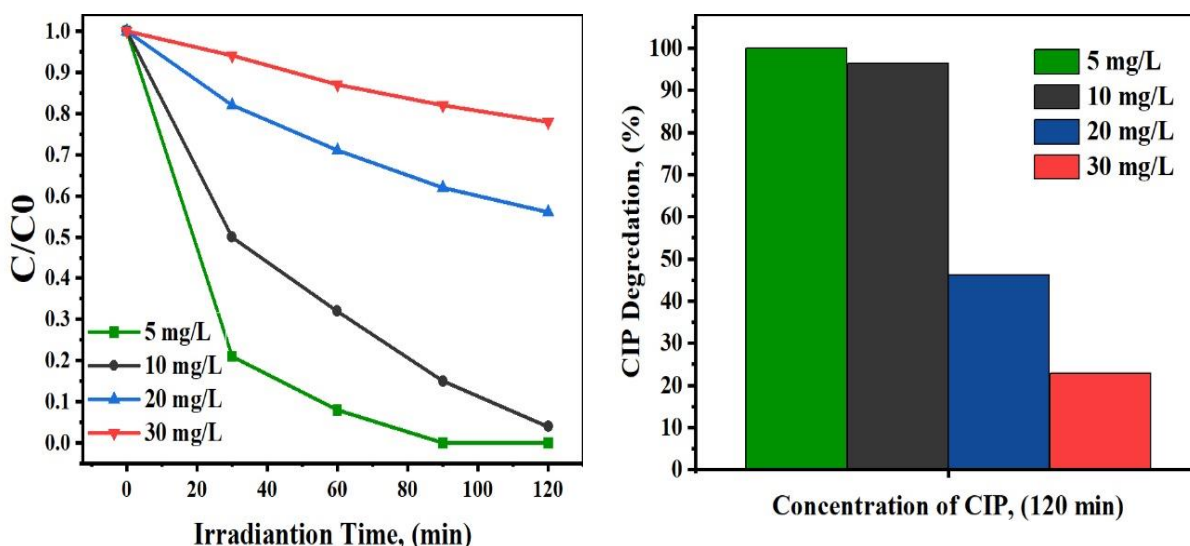
فتوکاتالیست، ۰/۵ g/L، منبع نور لامپ ۵۰ W LED)

Fig. 7- The effect of the initial pH of the solution on the photocatalytic degradation rate of CIP antibiotic (CIP concentration 10ppm, photocatalyst dose 0.5g/l, light source of 50 W LED lamp)



شکل ۸- نتایج تاثیر دوز فتوکاتالیست بر میزان تخریب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین (pH محلول برابر ۵، غلظت ۱۰ ppm، منبع نور لامپ ۵۰ W LED)

Fig. 8- The results of the photocatalyst dosage effect on the photocatalytic degradation rate of CIP antibiotic (pH = 5, CIP concentration 10 ppm, light source of 50 W LED lamp)



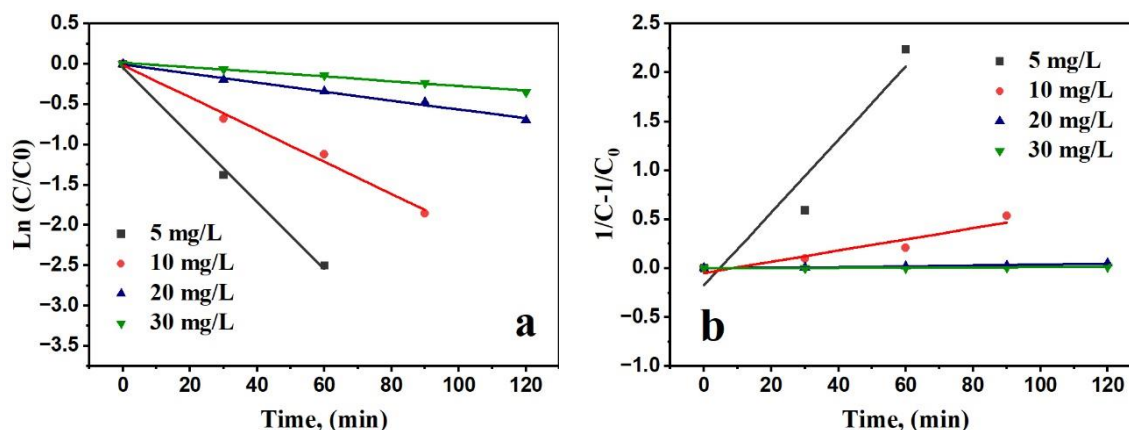
شکل ۹- تاثیر غلظت اولیه محلول بر تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با فتوکاتالیست‌های سنتز شده در شرایط یکسان (pH محلول برابر ۵، غلظت آنتی‌بیوتیک ۱۰ ppm، دوز فتوکاتالیست ۱ g/L، منبع نور لامپ ۵۰ W LED)

Fig. 9- The effect of the initial concentration of CIP degradation with synthesized photocatalysts under the same conditions (CIP concentration 10 ppm, pH = 5, photocatalyst dosage 1 g/L, light source 50 W LED lamp)

آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از نانوکامپوزیت CN/MX7 در شکل ۱۰ و جدول ۱ آورده شده است. با ترسیم نمودارهای سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم، مشخص گردید که مدل شبه مرتبه اول توصیف بهتری از داده‌های تجربی ارائه می‌دهد. همچنین، مشاهده شد که با کاهش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، سرعت واکنش حذف افزایش می‌یابد.

مطالعات سینتیکی

در این مطالعه، سینتیک حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین تحت شرایط مشخص در غلظت‌های مختلف (pH=5، دوز کاتالیست ۱ g/L گرم بر لیتر، منبع نور ۵۰ W LED و زمان تابش ۱۲۰ دقیقه) بررسی شد (شکل ۱۰). نتایج مطالعات سینتیکی تخریب فتوکاتالیستی



شکل ۱۰- مطالعات سینتیکی نمونه CN/MX7 در تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین
Figure 10- Kinetic studies of the CN/MX7 sample for CIP photodegradation

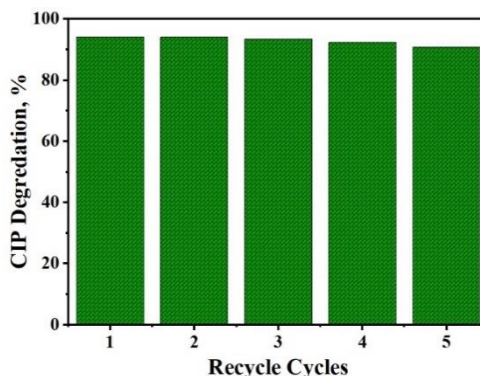
جدول ۱- پارامترهای مدل های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین نمونه CN/MX7
Table 1- Parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order models for photocatalytic degradation process of CIP with CN/MX7 sample

شبه مرتبه دوم		شبه مرتبه اول		غلظت سیپروفلوکساسین (mg/L)
R ²	K ₂	R ²	K ₁	
۰/۹۳۱۵	۰/۰۳۷۳	۰/۹۹۶۵	۰/۰۴۱۷	۵
۰/۹۴	۰/۰۰۵۷	۰/۹۹۱۷	۰/۰۲	۱۰
۰/۹۷۳۱	۰/۰۰۰۴	۰/۹۹۲۱	۰/۰۰۵۶	۲۰
۰/۹۷۴	۰/۰۰۰۱	۰/۹۸۷۱	۰/۰۰۲۹	۳۰

به نحوی که میزان حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین طی ۵ چرخه تنها ۴ درصد کاهش یافته است که تقریباً مشابه نتایج محققان پیشین است (Muthukumar *et al.*, 2024; Rajiv *et al.*, 2023). نتایج حاکی از آن است که فتوکاتالیست سنتز شده از پایداری بسیار خوبی برخوردار بوده و می تواند به عنوان یک کاتالیست کارآمد و پایدار برای تصفیه آب های آلوده به آنتی بیوتیک مورد استفاده قرار گیرد.

قابلیت بازیابی

پایداری و قابلیت بازیافت فتوکاتالیست ها یکی از عوامل کلیدی در ارزیابی عملکرد آنها است. در این مطالعه، ما پایداری نمونه بهینه CN/MX7 را در طی ۵ چرخه استفاده مجدد بررسی کردیم (شکل ۱۱). نتایج نشان داد که این فتوکاتالیست توانایی خود را برای حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین تقریباً به طور کامل حفظ کرده است.



شکل ۱۱- قابلیت بازیافت و پایداری فتوکاتالیست سنتز شده طی ۵ چرخه حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین
Fig. 11- The recyclability and stability of the synthesized photocatalyst were evaluated over five consecutive cycles of ciprofloxacin antibiotic

مقایسه نتایج با مطالعات پیشین

مقایسه نتایج به دست آمده در این مطالعه با نتایج محققان قبلی نشان از قابلیت بالای فتوکاتالیست اصلاح شده در این تحقیق دارد (جدول ۲). مرور منابع مطالعات مشابه حاکی از آن است که اغلب محققان از منابع نوری پر قدرت و پرمصرف برای فعال سازی فتوکاتالیست‌ها بهره جسته‌اند

در مقابل، در مطالعه حاضر با حفظ کارایی حذف آنتی‌بیوتیک، از یک منبع نوری LED کم‌مصرف استفاده شده است. این امر نشان‌دهنده مزیت قابل توجه روش پیشنهادی در کاهش مصرف انرژی فرایند حذف فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین نسبت به مطالعات قبلی است.

جدول ۲- مقایسه نتایج مطالعه حاضر با مطالعات پیشین

Table 2- Comparison of the results of the present study with previous studies

مرجع	دوز نانوماده (g/L)	آنتی‌بیوتیک	غلظت آنتی‌بیوتیک (ppm)	منبع نور	درصد حذف (%)	زمان حذف (دقیقه)	فتوکاتالیست
(Mao <i>et al.</i> , 2016)	۱	Ciprofloxacin	۱۰	Xe lamp	۹۱/۵	۶۰	BiOCl
(Costa <i>et al.</i> , 2018)	۱	Ciprofloxacin	۱۰	لامپ رشته ای	۷۸/۵	۲۱۰	Ag ₃ PO ₄ / SBA-15
Chuaicham <i>et al.</i> ,) (2022)	۱	Ciprofloxacin	۱۰	Xe lamp	۹۰	۶۰	ZnCr-MMO-/Fly ash
(Zhu <i>et al.</i> , 2016)	۱	Ciprofloxacin		Xe lamp	۹۰	۶۰	Ppy@Ag/ g-C ₃ N ₄
Escareño-Torres <i>et al.</i> , (2024)	۱	Ciprofloxacin	۱۰	لامپ UV	۸۹	۳۰۰	TiO ₂ /SnO ₂ /g-C ₃ N ₄
Balamurugan <i>et al.</i> ,) (2024)	۱	chloramphenicol	۱۰	لامپ تنگستن ۳۰۰ وات	۹۳/۹۵	۱۵۰	g-C ₃ N ₄ -NiO
این مطالعه	۱	Ciprofloxacin	۱۰	لامپ LED ۵۰ وات	۹۴/۰۲	۱۲۰	MXene/ g-C ₃ N ₄

نتیجه گیری

در این تحقیق از نانوکامپوزیت MXene/g-C₃N₄ برای حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی استفاده شد. برای این منظور کربن‌نیتريدگرافیتی با استفاده از پیش ماده ملامین طی پلیمریزاسیون حرارتی در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد در کوره لوله‌ای، و نانوصفحات مکسین طی اچینگ شیمیایی مکس فاز Ti₃AlC₂ با محلول اچانت HCL/LiF طی ۴۸ ساعت سنتز شد. نانوکامپوزیت MXene/g-C₃N₄ طی یک روش خودآرایی ساده بر اساس جاذبه الکترواستاتیکی بین دو نانوماده سنتز شد. آنالیزهای دستگاهی BET، XRD، DRS و PL برای مشخصه‌یابی نانومواد سنتز شده انجام شد. ظهور قله‌های شاخص در طیف

XRD نمونه MXene/g-C₃N₄ مطابق با قله‌های مشخصه دو ماده اولیه (قله‌های ۱۳ و ۲۷ درجه، به کربن‌نیتريدگرافیتی و قله‌های ۹ و ۶۲ درجه به نانوصفحات مکسین مربوط است) نشان می‌دهد که ساختار دو نانوماده تغییر نیافته و نانوصفحات کامپوزیتی MXene/g-C₃N₄ با موفقیت سنتز شده است. نتایج آنالیز BET نشان داد نمونه کربن‌نیتريدگرافیتی بالک دارای کمترین مساحت سطح به مقدار ۳/۶ m²/g در بین نمونه‌ها بود. مساحت سطح پایین در نمونه‌های بالک باعث عملکرد فتوکاتالیستی ناچیز در نمونه‌ها می‌شود. در اثر پروتوناسیون با اسید هیدروکلریک و همچنین تیمار اولتراسونیک، مساحت سطح نمونه بالک به ۲۵/۶ m²/g در نمونه g-C₃N₄ nanosheet افزایش پیدا کرد.

فتوکاتالیست CN/MX7 از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. همچنین آزمایش قابلیت بازیافت و پایداری نشان داد که فتوکاتالیست CN/MX7 پس از ۵ چرخه حذف آنتی‌بیوتیک و احیاء فتوکاتالیست، تنها ۴ درصد از توانایی تخریب فتوکاتالیستی خود را از دست می‌دهد. نتایج این تحقیق حاکی از آن است که نانوکامپوزیت CN/MX7 پتانسیل بسیار بالایی برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محلول‌های آبی دارد و می‌تواند به‌عنوان یک روش مؤثر برای تصفیه این نوع آلودگی‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت و پشتیبانی دانشگاه شهید بهشتی قدردانی می‌کنند.

پی‌نوشت‌ها

¹ Food and Agriculture Organization of the United Nations

² United Nations Development Program

³ Water Stress

⁴ World Resources Institute, 2019

References

Alhaddad, M., & Amin, M. (2022). Removal of ciprofloxacin applying Pt@ BiVO₄-g-C₃N₄ nanocomposite under visible light. *Optical Materials*, 124, 111976.

Alotaibi, B. A., Baig, M. B., Najim, M. M., Shah, A. A., & Alamri, Y. A. (2023). Water scarcity management to ensure food scarcity through sustainable water resources management in Saudi Arabia. *Sustainability*, 15(13), 10648.

Balamurugan, K., Rohini, V., Minnam Reddy, V. R., Kim, W. K., & Afzal, M. (2024). Effective photocatalytic degradation of antibiotic chloramphenicol and anionic direct violet 51 dye using g-C₃N₄ embedded NiO nanocomposite. *Ionics*, 30(7), 4245-4255.

Bijari, M., Younesi, H., & Bahramifar, N. (2018). Optimization of activated carbon production by using K₂CO₃ at different temperatures for the removal of Reactive Black 5 dye from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*, 10(4), 483-500.

Cai, T., Wang, L., Liu, Y., Zhang, S., Dong, W.,

همچنین مساحت سطح ویژه نانو صفحات مکسین و نانوکامپوزیت MXene/g-C₃N₄ با نسبت وزنی ۷ درصد نانوصفحات مکسین (CN/MX7) به ترتیب ۲۰/۲ و ۱۸/۳ مترمربع بر گرم اندازه‌گیری شد. آنالیز DRS نشان داد که انرژی باند گپ فتوکاتالیست‌ها از ۲/۷۲ در نمونه بالک به ۲/۴۷ در نانوکامپوزیت CN/MX7 کاهش پیدا کرده است که موجب بهبود عملکرد جداسازی الکترون حفره‌ها و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نمونه می‌شود. کاهش شدت طیف فوتولومینسانس فتوکاتالیست‌های سنتز شده در آنالیز PL کاهش نرخ بازترکیبی الکترون حفره‌ها را تایید می‌کند. نتایج آزمایشات حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین نشان داد از بین همه نمونه‌ها، فتوکاتالیست سنتز شده با نرخ ۷ درصد وزنی نانوصفحات مکسین (CN/MX7) دارای بالاترین درصد حذف به میزان ۹۴/۰۲ درصد، در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول آنتی‌بیوتیک با دوز ۱ g/L فتوکاتالیست در pH برابر ۵ و در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه بود. مطالعات سینتیکی نشان داد، فرایند حذف فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط

منابع

Chen, H., Yi, X., Yuan, J., Xia, X., & Liu, C. (2018). Ag₃PO₄/Ti₃C₂ MXene interface materials as a Schottky catalyst with enhanced photocatalytic activities and anti-photocorrosion performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 239, 545-554.

Chen, Z., Zhang, S., Liu, Y., Alharbi, N. S., Rabah, S. O., Wang, S., & Wang, X. (2020). Synthesis and fabrication of g-C₃N₄-based materials and their application in elimination of pollutants. *Science of the Total Environment*, 731, 139054.

Chuaicham, C., Inoue, T., Balakumar, V., Tian, Q., & Sasaki, K. (2022). Fabrication of visible-light-active ZnCr mixed metal oxide/fly ash for photocatalytic activity toward pharmaceutical waste ciprofloxacin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 108, 263-273.

Costa, T. M., Lima, M. S., Cruz Filho, J. F., Silva, L. J., Santos, R. S., & Luz Jr, G. E. (2018). Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Ag₃PO₄/SBA-15 in ciprofloxacin degradation under polychromatic irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 364, 461-471.

- Das, K. K., Patnaik, S., Mansingh, S., Behera, A., Mohanty, A., Acharya, C., & Parida, K. (2020). Enhanced photocatalytic activities of polypyrrole sensitized zinc ferrite/graphitic carbon nitride nm heterojunction towards ciprofloxacin degradation, hydrogen evolution and antibacterial studies. *Journal of colloid and interface science*, 561, 551-567.
- Das, N., Madhavan, J., Selvi, A., & Das, D. (2020). An overview of cephalosporin antibiotics as emerging contaminants: a serious environmental concern. *3 Biotech*, 9(6), 231.
- Dousti, S., Mahmoodi, B., Bijari, M., & Shahbazi, A. (2024). Investigating the effect of various precursors in the synthesis and improvement of the photocatalytic performance of graphite carbon nitride in the degradation of Rhodamine B dye under visible light. *Journal of Color Science and Technology*, 18(2), 135-150.
- Downes, M., Shuck, C. E., McBride, B., Busa, J., & Gogotsi, Y. (2024). Comprehensive synthesis of Ti₃C₂T_x from MAX phase to MXene. *Nature protocols*, 19(6), 1807-1834.
- Escareño- Torres, G. A., Pinedo- Escobar, J. A., De Haro- Del Río, D. A., Becerra- Castañeda, P., Araiza, D. G., Inchaurregui- Méndez, H., Carrillo-Martínez, C. J., & González- Rodríguez, L. M. (2024). Enhanced degradation of ciprofloxacin in water using ternary photocatalysts TiO₂/SnO₂/g-C₃N₄ under UV, visible, and solar light. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(28), 40174-40189.
- Feng, D., Cheng, Y., He, J., Zheng, L., Shao, D., Wang, W., Wang, W., Lu, F., Dong, H., & Liu, H. (2017). Enhanced photocatalytic activities of g-C₃N₄ with large specific surface area via a facile one-step synthesis process. *Carbon*, 125, 454-463.
- Hao, P., Chen, Z., Yan, Y., Shi, W., & Guo, F. (2024). Recent advances, application and prospect in g-C₃N₄-based S-scheme heterojunction photocatalysts. *Separation and Purification Technology*, 330, 125302.
- Hasanah, A. U., Ikbali, M. S., & Tahir, D. (2024). Advances in rare earth-doped ZnO photocatalysts: Enhancing photogenerated electron-hole pairs for radical atom generation. *ChemBioEng Reviews*, 11(3), 595-612.
- Hayat, A., Sohail, M., Ajmal, Z., Abd El- Gawad, H. H., Ghernaout, D., Al- Hadeethi, Y., Raza, S., & Orooji, Y. (2024). Advances/Scope and prospects of g-C₃N₄ derived fascinating photocatalyst as a leading route towards solar energy adaption. *Journal of Cleaner Production*, 140568.
- Hofste, R. W., Reig, P., & Schleifer, L. (2019). countries, home to one-quarter of the world's population, face extremely high water stress. *World Resources Institute*.
- Hu, C., Tu, S., Tian, N., Ma, T., Zhang, Y., & Huang, H. (2021). Photocatalysis enhanced by external fields. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(30), 16309-16328.
- Kamari, S., Shahbazi, A., & Ghorbani, F. (2024). Adsorption optimization and modeling of Hg²⁺ ions from aqueous solutions using response surface methodology by SNPs-CS bionanocomposite produced from rice husk agro-industrial waste as a novel environmentally-friendly bionanoadsorbent. *Chemosphere*, 351, 141279.
- Kumar, A., Kumar, P., Joshi, C., Manchanda, M., Boukherroub, R., & Jain, S. L. (2016). Nickel decorated on phosphorous-doped carbon nitride as an efficient photocatalyst for reduction of nitrobenzenes. *Nanomaterials*, 6(4), 59.
- Kusumah, A. D., Yulizar, Y., Apriandanu, D. O. B., & Surya, R. M. (2024). Fabrication of ZnO and ZnO/CuMoO₄ for the improvement of photocatalytic performance. *Vacuum*, 222, 113034.
- Kuzma, S., Saccoccia, L., & Chertock, M. (2023). Countries, housing one-quarter of the population, face extremely high water stress. *World Resources Institute*. <https://www.wri.org/insights/highest-water-stressed-countries>.
- Malik, S., Khyalia, P., & Laura, J. S. (2024). Conventional methods and materials used for water treatment in rural areas. In *Water Resources Management for Rural Development* (pp. 79-90). Elsevier.
- Mao, D., Yu, A., Ding, S., Wang, F., Yang, S., Sun, C., He, H., Liu, Y., & Yu, K. (2016). One-pot synthesis of BiOCl half-shells using microemulsion droplets as templates with highly photocatalytic performance for the degradation of ciprofloxacin. *Applied Surface Science*, 742-750.
- Muthukumar, C., Panchal, J., Reddy, K., & BG, P. K. (2024). Synergistic photocatalytic degradation of ciprofloxacin under natural sunlight using hot dip galvanization and medical incineration waste residues. *Environmental Pollution*, 360, 124. 692.
- Nasri, M. S. I., Samsudin, M. F. R., Tahir, A. A., & Sufian, S. (2022). Effect of MXene loaded on g-C₃N₄ photocatalyst for the photocatalytic degradation of methylene blue. *Energies*, 15(3), 955.
- Qiao, L.-L., Zhang, F.-J., Kai, C.-M., Liu, C., Wang, Y.-R., & Oh, W.-C. (2023). Preparation of 2D/2D g-C₃N₄/Ti₃C₂ MXene composites by calcination synthesis method for visible light photocatalytic degradation of tetracycline. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 60(5), 790-797.
- Rajiv, P., Mengelizadeh, N., McKay, G., & Balarak, D. (2023). Photocatalytic degradation of ciprofloxacin with Fe₂O₃ nanoparticles loaded on graphitic carbon nitride: mineralisation, degradation mechanism and toxicity assessment. *International*

Journal of Environmental Analytical Chemistry, 103(10), 2193-2207.

Sohaimi, K. S. A., Jaafar, J., Dharma, H. N. C., Samuel, O., Ismail, A., Othman, M., Rahman, M. A., Aziz, F., & Salleh, W. (2024). Synthesis and characterisation of dual Z-scheme V₂O₅/g-C₃N₄ photocatalysts for degrading ciprofloxacin antibiotics under visible light. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 41(3), 893-907.

Yang, Y., Zeng, Z., Zeng, G., Huang, D., Xiao, R., Zhang, C., Zhou, C., Xiong, W., Wang, W., & Cheng, M. (2019). Ti₃C₂ MXene/porous g-C₃N₄ interfacial Schottky junction for boosting spatial charge separation in photocatalytic H₂O₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 258, 117956.

Zeng, G., He, Z., Wan, T., Wang, T., Yang, Z., Liu, Y., Lin, Q., Wang, Y., Sengupta, A., & Pu, S. (2022). A self-cleaning photocatalytic composite membrane based on g-C₃N₄@ MXene nanosheets for the removal of dyes and antibiotics from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 292, 121037.

Zhang, X., Li, C., Dai, L., Si, C., Shen, Z., Qiu, Z., & Wang, J. (2023). Graphite carbon nitride photocatalytic materials: A roadmap to modification

for current and future water purification. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110869.

Zhao, Y., Zhang, Y., Xu, Q., Gong, H., Yan, M., Feng, K., Zhou, X., Zhou, X., & Zhang, D. (2024). Enhanced piezoelectricity and spectral absorption in Nd-doped bismuth titanate hierarchical microspheres for efficient piezo-photocatalytic H₂ production and pollutant degradation. *Journal of Materials Chemistry A*, 12(3), 1753-1763.

Zhu, H., Yang, B., Yang, J., Yuan, Y., & Zhang, J. (2021). Persulfate-enhanced degradation of ciprofloxacin with SiC/g-C₃N₄ photocatalyst under visible light irradiation. *Chemosphere*, 276, 130217.

Zhu, Z., Tang, X., Ma, C., Song, M., Gao, N., Wang, Y., Huo, P., Lu, Z., & Yan, Y. (2016). Fabrication of conductive and high-dispersed Ppy@ Ag/g-C₃N₄ composite photocatalysts for removing various pollutants in water. *Applied Surface Science*, 387, 366-374.



*This page is intentionally
left blank.*