

Pollution removal and enhanced photocatalytic degradation of the ciprofloxacin antibiotic in aqueous solutions using a MXene/g-C₃N₄ hybrid nanocomposite

Mehran Bijari,¹ Afsaneh Shahbazi,^{1*} Vahid Vatanpour,² Habibullah Yunesi³

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

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

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

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

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

(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 (Ti_3C_2) 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- C_3N_4 , Ciprofloxacin antibiotic, Photocatalytic degradation

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

^۱ گروه فناوری های 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، مازندران، نور، ایران

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

مواد و روش ها: کربن نیترید گرافیتی با استفاده از پیش ماده ملامین طی پلیمریزاسیون حرارتی در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد در کوره لوله ای، 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 نیترید گرافیتی و درصد وزنی های 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 مشخصه یابی نانومواد سنتز شده انجام شد.

نتایج و بحث: آنالیز XRD نانوکامپوزیت MXene/g-C₃N₄، وجود قله های شاخص در زوایای ۱۳ و ۲۷ درجه مربوط به کربن نیترید گرافیتی و قله های ۹ و ۶۲ درجه مربوط به نانوصفحات مکسین را نشان می دهد. این امر حاکی از حفظ ساختار اولیه ی هر دو نانوماده در کامپوزیت و موفقیت آمیز بودن فرایند سنتز نانوکامپوزیت است. نتایج آنالیز BET نشان داد نمونه کربن نیترید گرافیتی بالک دارای کمترین مساحت سطح به مقدار ۳/۶ m²/g در بین نمونه ها بود. مساحت سطح پایین در نمونه های بالک باعث عملکرد فتوکاتالیستی ناچیز در نمونه ها می شود. 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. همچنین مساحت سطح ویژه نانو صفحات

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

مکسین و نانوکامپوزیت MXene/g-C₃N₄ با نسبت وزنی ۷٪ نانوصفحات مکسین (CN/MX7) به ترتیب ۲۰/۲ و ۱۸/۳ متر مربع بر گرم اندازه گیری شد. آنالیز DRS نشان داد که انرژی باند گپ فتوکاتالیست ها 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 حفره ها و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت می شود. کاهش شدت طیف فوتولومینسانس فتوکاتالیست های سنتز شده در آنالیز PL کاهش نرخ بازترکیبی الکترون حفره ها را تایید می کند. نتایج آزمایشات حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین نشان داد از بین همه نمونه ها، فتوکاتالیست سنتز شده با نرخ ۷ درصد وزنی نانوصفحات مکسین (CN/MX7) دارای بالاترین درصد حذف به میزان ۹۴/۰۲ درصد، در غلظت ۱۰ میلی گرم 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 سنتیکی نشان داد، فرایند حذف فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط فتوکاتالیست CN/MX7 از مدل سنتیکی شبه مرتبه اول پیروی می کند. 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 می دهد.

نتیجه گیری: نتایج این پژوهش نشان داد که نانوکامپوزیت CN/MX7، با تلفیق خواص منحصر به فرد نانوصفحات کربن نیتريد گرافیتی و مکسین، به عنوان یک سیستم فتوکاتالیستی گرامد عمل می کند. این نانوکامپوزیت قادر است به طور موثر آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین را از محلول های آبی حذف کند و این امر، این نانوکامپوزیت را به عنوان یک گزینه مناسب برای تصفیه آب های آلوده به ترکیبات دارویی معرفی می کند.

واژه های کلیدی: کربن نیتريد گرافیتی، مکسین، MXene/g-C₃N₄، آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، تخریب فتوکاتالیستی

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 از در منابع آبی شده است (Kamari et al., 2024). طبق گزارش سازمان خواربار و کشاورزی ملل متحد (FAO)[‡] 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)[§] در سال ۲۰۲۵ دوسوم جمعیت جهان در شرایط تنش آبی^{**} 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 انجام‌شده توسط مؤسسه تحقیقاتی منابع جهانی (WRI)^{††} 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, 2019). طبق مطالعات همین مؤسسه، 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 پیش بینی می‌شود تا سال ۲۰۵۰، این رقم می‌تواند به ۶۰ درصد افزایش یابد (Samantha Kuzma, 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 محیط زیست، اکوسیستم‌های آبی را آلوده کرده و بحران کمبود آب را تشدید می‌کنند (Bijari et al., 2018).

آلودگی دارویی و بطور 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

[‡] Food and Agriculture Organization of the United Nations

[§] United Nations Development Program

^{**} Water Stress

^{††} World Resources Institute, 2019

جدی به دارو می‌شود که خطر زیست محیطی را از نظر باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک‌های آزاد شده در اکوسیستم به همراه می‌آورد. آلودگی آب و خاک به طور 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 غیر هدف، 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 به عنوان یکی از سه تهدید جدی برای سلامت عمومی در قرن ۲۱ طبقه‌بندی کرده است. آنتی‌بیوتیک‌ها در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب به طور 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. کربن نیتريد گرافیتی ($g-C_3N_4$) به عنوان یک کاتالیست نوری، به دلیل قابلیت فعال شدن در نور مرئی و تجزیه آلاینده‌ها به مواد بی‌ضرر همچون آب و دی‌اکسید کربن، مورد توجه ویژه قرار گرفته است. این ماده با داشتن باند گپ مناسب، می‌تواند نور مرئی را جذب کرده و واکنش‌های فتوکاتالیستی را آغاز کند. با این حال، کربن نیتريد گرافیتی 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 کربن نیتريد گرافیتی و یک نانوماده که 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 به دست 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 توسط Sohaimi و همکاران، (۲۰۲۴) انجام شد،

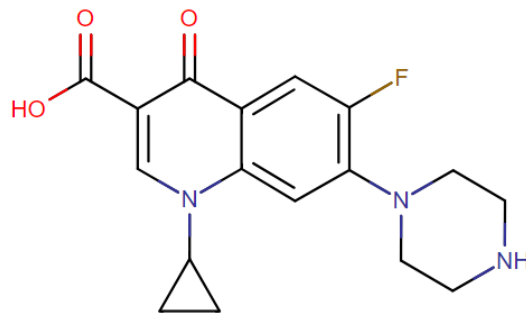
فتوکاتالیست بر پایه پنتا اکسید وانادیم (V_2O_5) و نیتريد کربن گرافیتی با استفاده از روش حرارتی سنتز شد و عملکرد فتوکاتالیستی آن برای تخریب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین مورد ارزیابی قرار گرفت. این ساختار اصلاح شده، سطح ویژه و حجم حفره‌های بالایی را براساس تئوری BET نشان داد، که موجب جداسازی و انتقال بهتر بارهای حامل می‌شود. با استفاده از این فتوکاتالیست 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 آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین به عنوان یک آلاینده دارویی با استفاده از نانوکامپوزیت فتوکاتالیستی $MXene/g-C_3N_4$ مورد مطالعه قرار گرفته است. در این نانوکامپوزیت کربن نیتريد گرافیتی ($g-C_3N_4$) به عنوان فتوکاتالیست اصلی و مکسین ($MXene$) به عنوان 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 کربن نیتريد گرافیتی و مکسین برای کسب بالاترین عملکرد تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، پارامترهای مؤثر بر کیفیت فرایند تخریب فتوکاتالیستی همچون pH، دوز فتوکاتالیست و غلظت آنتی بیوتیک بررسی شد. همچنین مطالعات مربوط به سنتتیک واکنش تخریب فتوکاتالیستی و آزمایش‌های پایداری فتوکاتالیست پس از پنج چرخه حذف آنتی بیوتیک 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 به عنوان پیش ماده برای سنتز کربن نیتريد گرافیتی خریداری شد. پودر فاز MAX کاربید آلومینیوم تیتانیوم (Ti_3AlC_2) از شرکت ردوکس کالا، خریداری شد. آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با وزن مولکولی ۳۳۱.۳ گرم بر مول و ساختار مولکولی خطی $C_{17}H_{18}F_1N_3O_3$ ، از شرکت اکسیر خریداری شد. ساختار مولکولی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار مولکولی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین

Fig. 1. Molecular structure of Ciprofloxacin antibiotic

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 میلی لیتر محلول HCl ۹ مولار، مخلوط به مدت پنج دقیقه هم زده شد. سپس، محلول فوق به تدریج با ۰/۵ گرم پودر Ti_3AlC_2 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 ۵ قرار گرفت. پس از ده تکرار این چرخه، ۱۰۰ میلی لیتر محلول کلونیدی نانوصفحات تک لایه MXene ساخته شد. باقیمانده لایه برداری 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 فریر درایر برای خشک کردن محلول کلونیدی، که دارای غلظت ۱/۸ میلی گرم بر میلی لیتر 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 کربن نیتريد گرافیتی (g-C₃N₄)

کربن نیتريد گرافیتی (g-C₃N₄) از طریق پیرولیز حرارتی ملامین در یک کوره لوله‌ای در دمای ۵۵۰ درجه 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 کربن نیتريد گرافیتی، ابتدا ۱ گرم نانوماده کربن نیتريد گرافیتی حجم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ M 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 کربن نیتريد گرافیتی حجم و پروتوناسیون صفحات انجام شد تا اتصال بهتر گروه‌های عاملی با بارهای مخالف روی سطوح کربن نیتريد گرافیتی و مکسین تسهیل شود. سپس پودر کربن نیتريد گرافیتی با آب دیونیزه شسته شد و

در آون 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 کربن نیتريد گرافیتی با نسبت وزنی مشخصی از MXene (۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۰/۹ درصد وزنی) در ۵۰ میلی لیتر 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 آون خلاء به مدت ۱۲ ساعت خشک شد (Nasri et al., 2022). پودرهای بدست آمده با نامهای CN/MX9 تا CN/MX1 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 بکار 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 آن ها به دست آید. طیفسنجی 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. طیفسنجی 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 آن ها 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 آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، ابتدا جذب محلول سیپروفلوکساسین با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis در بازدهی ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر اسکن و طول موج ۲۷۳ nm به عنوان طول موج بیشینه (λ_{max}) تعیین شد. به این ترتیب راندمان حذف آنتی بیوتیک

سیپروفلوکساسین با استفاده از اسپکتروفتومتر Hack dr6000 در طول موج حداکثر جذب ۲۷۳ نانومتر، مطابق با معادله ۱ تعیین شد. در این معادله، C_i و C_f به ترتیب غلظت اولیه آنتی بیوتیک و غلظت نهایی آنتی بیوتیک را در یک نقطه زمانی مشخص برحسب میلی گرم بر لیتر نشان می دهد.

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

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 ریکآوری 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.

$$-Kt = \ln(C/C_0) \quad \text{رابطه (2)}$$

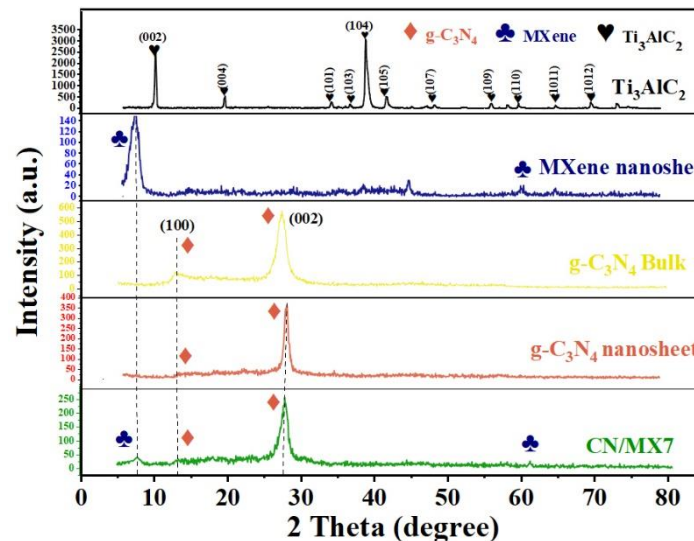
$$Kt = 1/[C] - 1/[C_0] \quad \text{رابطه (3)}$$

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. همچنین حذف کامل شدیدترین قله در ۳۹ درجه، مؤید حذف موفق آلومینیوم از ساختار Ti_3AlC_2 و تبدیل آن به نانوصفحات مکسین است. این تغییر در الگوی پراش، کاهش ضخامت لایه ها در ساختار مکسین را تأیید می کند، که منجر به پهن تر و ضعیف تر شدن قله های پراش شده است (Cai et al., 2018). پراش قوی از صفحه (۰۰۲) نانوصفحات MXene در زاویه $\theta = 6.5^\circ$ قرار داشت، که نسبت به فاز مکس Ti_3AlC_2 به زاویه پایین تر منتقل شده است. به این ترتیب سنتز موفق نانوصفحات مکسین تک لایه تأیید می شود (Zeng et al., 2022). طیف XRD نمونه $g-C_3N_4$ نشان از دو قله پراش شاخص در زوایای $27/2^\circ$ و $13/2^\circ$ درجه دارند، که به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۰۰۲) و (۱۰۰) نسبت داده می شود، و با کارت استاندارد شماره JCPDS 87-1526 برای کربن نیتريد گرافیتی مطابقت دارد. همچنین کاهش شدت پراش در زاویه 13.2° درجه در نمونه $g-C_3N_4$ nanosheet نسبت به نمونه $g-C_3N_4$ Bulk نشان دهنده افزایش فاصله بین لایه ای و تشکیل نانوصفحات کربن نیتريد گرافیتی از نمونه بالک یا توده ای است (Kumar et al., 2016; Yang et al., 2019). طیف XRD نمونه $MXene/g-C_3N_4$ (CN/MX7) در زوایای $27/6^\circ$ و 62° درجه، دارای قله های شاخص متمایز، و در 13°

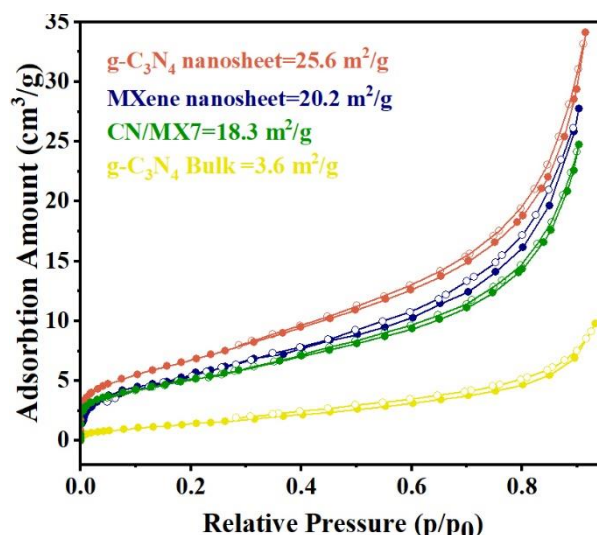
درجه دارای پراش ضعیف است. قله‌های ۱۳ و ۲۷ درجه، به کربن نترید گرافیتی و قله‌های ۹ و ۶۲ درجه به نانوصفحات مکسین مربوط است. ظهور قله‌های شاخص در طیف XRD نمونه MXene/g-C₃N₄ مطابق با قله‌های مشخصه دو ماده خالص نشان می‌دهد که ساختار دو نانوماده تغییر نیافته و نانوصفحات کامپوزیتی MXene/g-C₃N₄ با موفقیت سنتز شده است (Qiao *et al.*, 2023).



شکل ۲- الگوی XRD فتوکاتالیست‌های سنتز شده

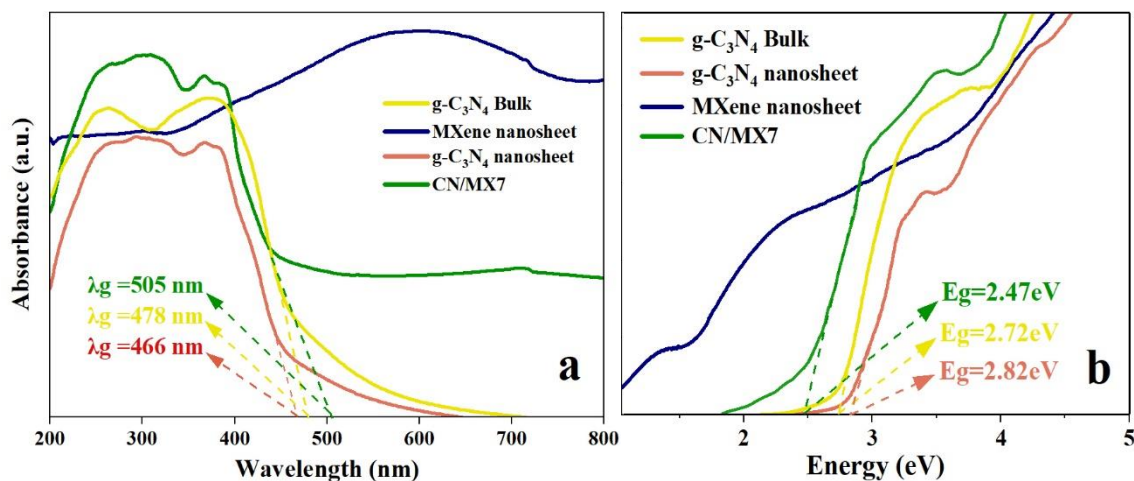
Fig. 2. XRD pattern of synthesized photocatalysts

آنالیز جذب و واجذب گاز برای نمونه‌های سنتز شده نیترژن 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.*, 2020). بررسی داده‌ها نشان داد نمونه کربن نترید گرافیتی 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، همچنین تیمار اولتراسونیک مساحت سطح این نمونه به ۲۵/۶ m²/g در نمونه g-C₃N₄ nanosheet افزایش پیدا کرد. همچنین مساحت سطح ویژه نانوصفحات مکسین و نانوکامپوزیت MXene/g-C₃N₄ با نسبت وزنی ۷٪ نانوصفحات مکسین (CN/MX7) به ترتیب ۲۰/۲ و ۱۸/۳ متر مربع بر گرم اندازه گیری شد. به طور 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).



شکل ۳. نمودار ایزوترم های جذب- واجذب گاز نیتروژن و مساحت سطح ویژه فتوکاتالیست های سنتز شده
Fig. 3. N₂ Adsorption-Desorption isotherms and specific surface area of synthesized photocatalysts

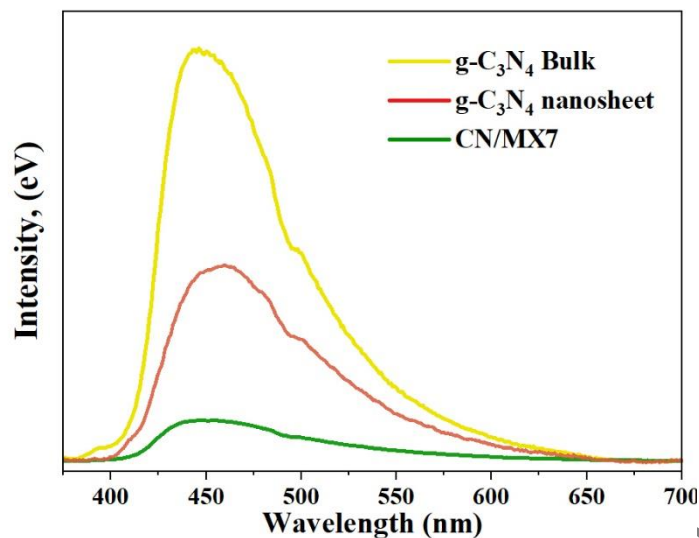
مطابق آنالیز DRS که نتایج آن در شکل ۴ آورده شده است، تمامی نمونه های فتوکاتالیست تولید شده، توانایی جذب نور مرئی را دارا هستند. همچنین مشخص شد نمونه اصلاح شده CN/MX7 دارای بالاترین لبه جذب و کمترین میزان انرژی باند گپ در میان نمونه های سنتز شده است. کاهش انرژی باندگپ در فتوکاتالیست ها منجر به تسهیل فرایند برانگیختگی الکترون ها از باند ظرفیت به باند هدایت می شود. این کاهش انرژی، طیف جذب نوری فتوکاتالیست را به سمت طول موج های بلندتر سوق می دهد. همان طور که در شکل ۴a نشان داده شده است، ترکیب نانومواد کربن نیترید گرافیتی (CN) و مکسین (MXene) منجر به بهبود قابل توجهی در جذب نور مرئی شده است. نتایج نشان داد جذب حداکثری نور مرئی از ۴۶۶ نانومتر در نمونه ی CN بالک به ۵۰۵ نانومتر در نمونه CN/MX7 افزایش یافته است. این امر نشان دهنده ی کاهش مؤثر انرژی باندگپ در نمونه ی CN/MX7 و توانایی آن در جذب فوتون های با انرژی کمتر است. کاهش انرژی باندگپ در کامپوزیت CN/MX7، منجر به افزایش احتمال جداسازی جفت الکترون-حفره و بهبود راندمان فتوکاتالیستی می شود. کاهش انرژی باند گپ در نمونه CN/MX7 نسبت به نمونه بالک با محاسبه انرژی باندگپ به روش کوبلکا-مونک، تایید شد. نتایج این محاسبات نشان داد که کربن نیترید گرافیتی بالک مطابق مطالعات پیشین دارای باند گپ به اندازه ۲/۷۲ eV است، که پس از سنتز نانوکامپوزیت اندازه باند گپ در نمونه CN/MX7 به ۲/۴۷ eV کاهش می یابد (شکل ۴b). بطور کلی ثابت شده است کاهش اندازه در مقدار انرژی باند گپ موجب افزایش دامنه جذب نور در فتوکاتالیست ها و در پی آن افزایش عملکرد فتوکاتالیستی نمونه سنتز شده می شود (Zhao et al., 2024).



شکل ۴- طیف جذبی UV-visible فوتوکاتالیست‌های 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)

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 باندگپ نیمه‌رسانا، منجر به برانگیختگی الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت و ایجاد یک جفت الکترون-حفره می‌شود. این جدایی فیزیکی 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 به عنوان 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 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 به طور 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).



شکل ۵- طیف فتولومینسانس (PL) فتوکاتالیست‌های سنتز شده

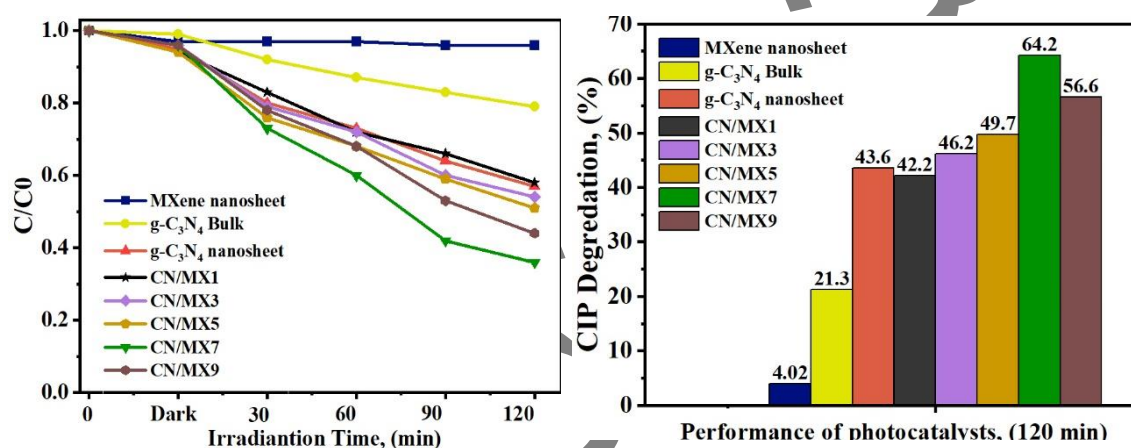
Fig. 5. Photoluminescence (PL) spectrum of the synthesized photocatalysts

نتایج حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین

به منظور مقایسه کارایی فتوکاتالیست‌های سنتز شده تحت تابش نور مرئی در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر، آزمایشاتی با شرایط یکسان شامل: غلظت محلول ۱۰ میلی گرم بر لیتر، دوز فتوکاتالیست ۰/۵ گرم بر لیتر، حجم محلول ۵۰ میلی لیتر و pH محلول برابر ۴ تحت تابش نور مرئی LED ۵۰ وات انجام شد. نتایج مطابق شکل ۶ نشان داد که کمترین میزان حذف آنتی‌بیوتیک متعلق به نمونه بلالک 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 آنتی‌بیوتیک به مقدار ۴۶/۳ درصد شده است. افزایش مساحت سطح در فتوکاتالیست‌ها 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 کربن نیتريد گرافیتی، 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 فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک‌ها توسط این نانوکامپوزیت تاثیرگذار است. از اینرو این نمونه به عنوان نانوکامپوزیت بهینه در این مطالعه انتخاب شد.

مکانیسم تخریب فتوکاتالیستی سیروفلوکساسین 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

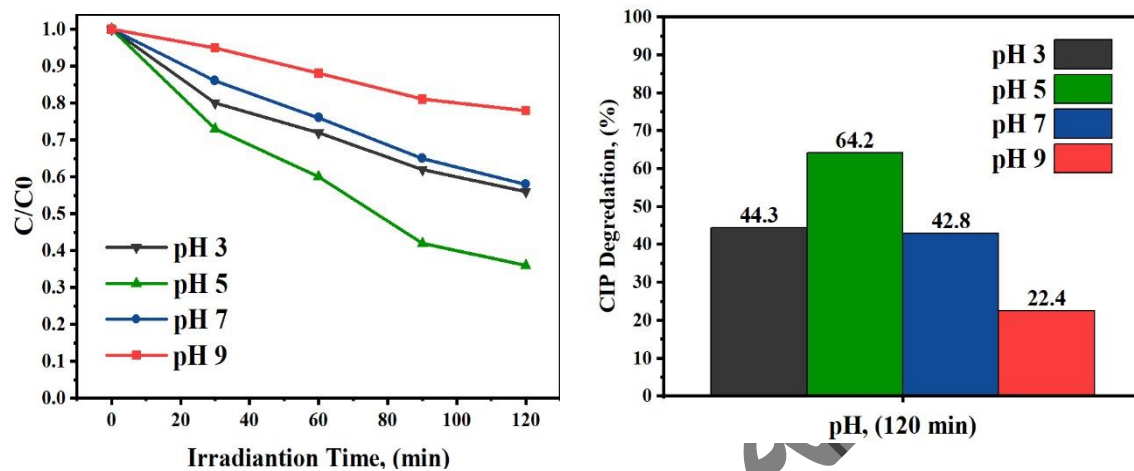
(pH محلول رنگ برابر ۵، غلظت ۱۰ ppm، دوز فتوکاتالیست ۰.۵ g/l، منبع نور لامپ ۵۰ W LED)

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)

تأثیر پارامترهای مختلف بر تخریب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین

به منظور بررسی پارامترهای موثر بر تخریب آنتی بیوتیک 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 آنتی بیوتیک 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

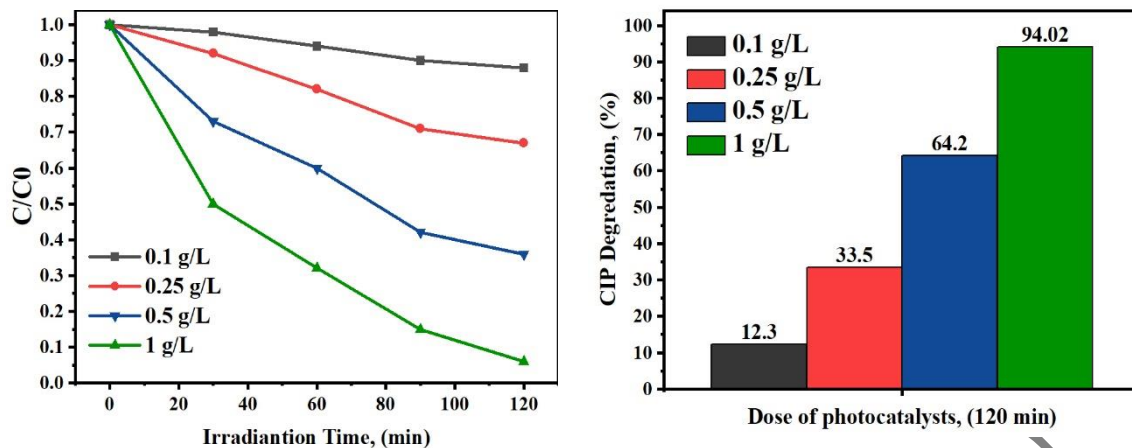
سطحی منفی است. از اینرو در اثر جاذبه الکترواستاتیکی مولکول‌های آنتی‌بیوتیک بر روی سطح نانوکامپوزیت جذب شده و کارایی تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک ارتقاء می‌یابد. از اینرو pH برابر ۵ به عنوان pH بهینه برای ادامه مراحل انتخاب شد. (Alhaddad & Amin, 2022).



شکل ۷- تاثیر 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)

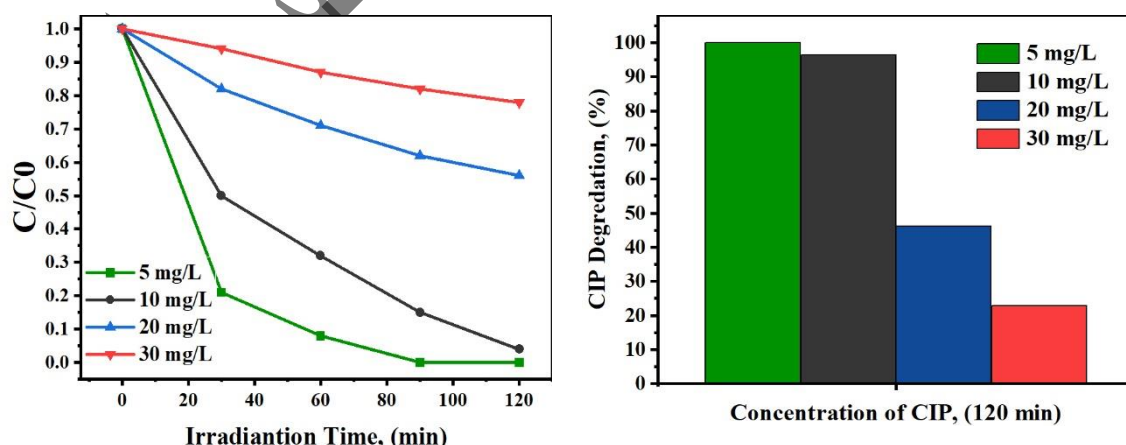
نتایج تاثیر دوز فتوکاتالیست در شکل ۸ نشان داده شده است. مطابق شکل مقادیر مختلف نانوکامپوزیت CN/MX7 برای تخریب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که راندمان حذف آنتی‌بیوتیک با مقدار دوز فتوکاتالیست نسبت مستقیم دارد. افزایش دوز فتوکاتالیست CN/MX7 از ۰/۵ g/L به ۱ g/L باعث 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 اینرو دوز ۱ g/L به عنوان دوز بهینه برای پارامترهای بعدی در نظر گرفته شد.



شکل ۸- نتایج تاثیر دوز فتوکاتالیست بر میزان تخریب آنتی بیوتیک 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)

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

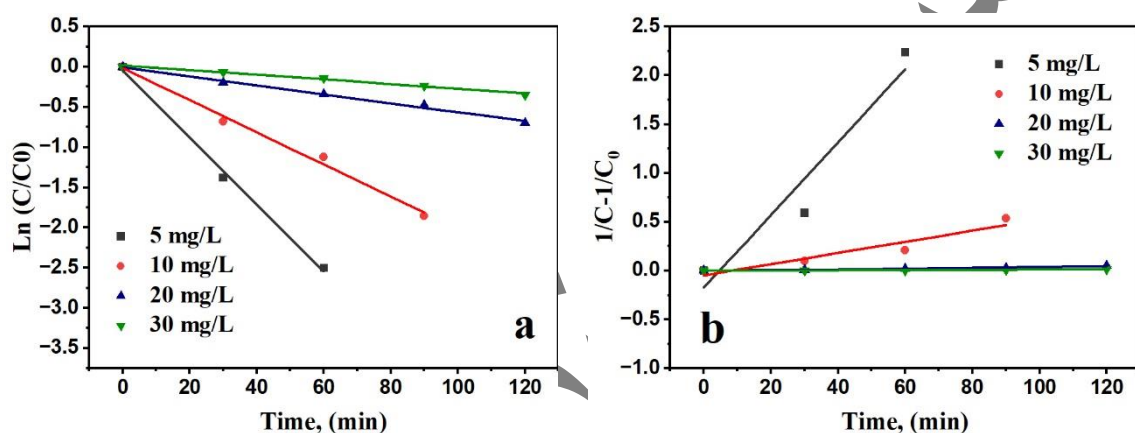


شکل ۹- تاثیر غلظت اولیه محلول بر تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با فتوکاتالیست‌های سنتز شده در شرایط یکسان (pH محلول برابر ۵، غلظت آنتی بیوتیک ۱۰ ppm، دوز فتوکاتالیست ۱ g/L، منبع نور لامپ ۵۰ W LED)

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)

مطالعات سینتیکی

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



شکل ۱۰- مطالعات سینتیکی نمونه CN/MX7 در تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین

Figure10- Kinetic studies of the CN/MX7 sample for CIP photodegradation

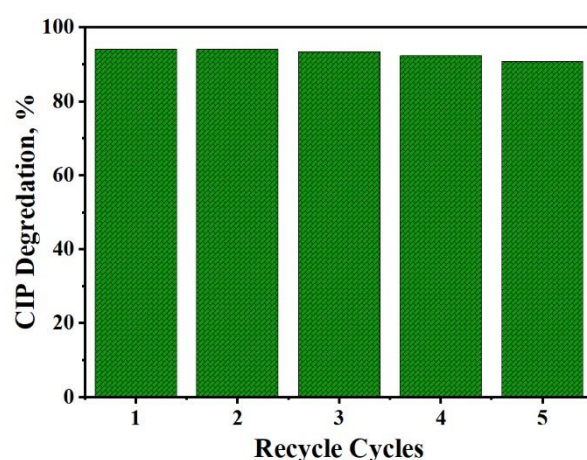
جدول ۱- پارامترهای مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین نمونه CN/MX7

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

قابلیت بازیابی

پایداری و قابلیت بازیافت فتوکاتالیست‌ها یکی از عوامل کلیدی در ارزیابی عملکرد آن‌ها است. در این مطالعه، ما پایداری نمونه‌ی 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. 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 می‌تواند به عنوان یک کاتالیست کارآمد و پایدار برای تصفیه آب‌های آلوده به آنتی بیوتیک مورد استفاده قرار گیرد.



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 فتوکالیست اصلاح شده در این تحقیق دارد (جدول ۲). مرور منابع مطالعات مشابه حاکی از آن است که اغلب محققان از منابع نوری پرقدرت و پرمصرف برای فعال سازی فتوکاتالیست‌ها بهره جسته‌اند در مقابل، در مطالعه حاضر با حفظ کارایی حذف آنتی بیوتیک، از یک منبع نوری LED کم مصرف استفاده شده است. این امر نشان دهنده مزیت قابل توجه روش پیشنهادی در کاهش مصرف انرژی فرایند حذف فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک 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)	آنتی بیوتیک	غلظت آنتی بیوتیک (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 آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول های آبی استفاده شد. برای این منظور کربن نیتريد گرافیتی با استفاده از پيش ماده ملامین طی پلیمریزاسیون حرارتی در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد در کوره لوله ای، 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 XRD, BET, DRS و PL برای مشخصه یابی نانومواد سنتز شده انجام شد. ظهور قله های شاخص در طیف XRD نمونه MXene/g-C₃N₄ مطابق با قله های مشخصه دو ماده اولیه (قله های ۱۳ و ۲۷ درجه، به کربن نیتريد گرافیتی و قله های ۹ و ۶۲ درجه به نانوصفحات مکسین مربوط است) نشان می دهد که ساختار دو نانوماده تغییر نیافته و نانوصفحات کامپوزیتی MXene/g-C₃N₄ با موفقیت سنتز شده است. نتایج آنالیز BET نشان داد نمونه کربن نیتريد گرافیتی بالک دارای کمترین مساحت سطح به مقدار ۳/۶ m²/g در بین نمونه ها بود. مساحت سطح پایین در نمونه های بالک باعث عملکرد فتوکاتالیستی ناچیز در نمونه ها می شود. 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. همچنین مساحت سطح ویژه نانو صفحات مکسین و نانوکامپوزیت MXene/g-C₃N₄ با نسبت وزنی ۷٪ نانوصفحات مکسین (CN/MX7) به ترتیب ۲۰/۲ و ۱۸/۳ متر

مربع بر گرم اندازه گیری شد. آنالیز DRS نشان داد که انرژی باند گپ فتوکاتالیست ها از ۲/۷۲ در نمونه بالک به ۲/۴۷ در نانوکامپوزیت CN/MX7 کاهش پیدا کرده است که موجب بهبود عملکرد جداسازی الکترون حفره ها و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نمونه می شود. کاهش شدت طیف فوتولومینسانس فتوکاتالیست های سنتز شده در آنالیز PL کاهش نرخ بازترکیبی الکترون حفره ها را تایید می کند. نتایج آزمایشات حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین نشان داد از بین همه نمونه ها، فتوکاتالیست سنتز شده با نرخ ۷ درصد وزنی نانوصفحات مکسین (CN/MX7) دارای بالاترین درصد حذف به میزان ۹۴/۰۲ درصد، در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر محلول آنتی بیوتیک با دوز ۱ g/L فتوکاتالیست در pH برابر ۵ و در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه بود. مطالعات سنتیکی نشان داد، فرایند حذف فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط فتوکاتالیست CN/MX7 از مدل سنتیکی شبه مرتبه اول پیروی می کند. 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 می دهد. نتایج این تحقیق حاکی از آن است که نانوکامپوزیت CN/MX7 پتانسیل بسیار بالایی برای حذف آنتی بیوتیک ها از محلول های آبی دارد و می تواند به عنوان یک روش مؤثر برای تصفیه این نوع آلودگی ها مورد استفاده قرار گیرد.

منابع و مراجع

- Alhaddad, M., & Amin, M. S. (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. S., 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*.
- 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*, Vol. 10,(4), 483-500 .
- Cai, T., Wang, L., Liu, Y., Zhang, S., Dong, W., 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 .٢٧٣-٢٦٣ ,
- 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 nn 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*, 1-28 .
- 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., Ikbal, M. S., & Tahir, D. (2024). Advances in Rare Earth-Doped ZnO Photocatalysts: Enhancing Photogenerated Electron-Hole Pairs for Radical Atom Generation. *ChemBioEng Reviews* .
- 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). *17 Countries, Home to One-Quarter of the World's Population, Face Extremely High Water Stress*. WRI .
- 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, 1412 .^{٧٩}
- 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 .
- 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*, 389, 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, 124692 .
- 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 .
- Samantha Kuzma, L. S., Marlana Chertock (2023). *25 Countries, Housing One-quarter of the Population, Face Extremely High Water Stress*, World Resources Institute (WRI) .
- Sohaimi, K. S. A., Jaafar, J., Dharma, H. N. C., Samuel, O., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., Aziz, F., & Salleh, W. N. 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*, 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 .