

# دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

بررسی حذف فوتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط آبی توسط نانوساختار g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  
دوپه شده با گوگرد

امیررضا معلمی<sup>۱</sup>، علی اکبر عمویی<sup>۲</sup>، شهرام قاسمی میر<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی و فناوری، دانشگاه مازندران، بابلسر amirreza.ml95@gmail.com

<sup>۲</sup> عضو هیئت علمی مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی و فناوری، دانشگاه مازندران، بابلسر aamooy@umz.ac.ir

<sup>۳</sup> عضو هیئت علمی نانو شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر sghasemi@umz.ac.ir

## چکیده

در پژوهش حاضر فوتوکاتالیست کربن نیتريد گرافیتی (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) با دو پیش ماده ملامین و تیوره به روش پلیمریزاسیون حرارتی سنتز شد. آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از خانواده فلئوروکینولون‌ها برای ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> دوپه شده با گوگرد انتخاب گردید. ویژگی های فیزیکی و شیمیایی آن با آنالیزهای XRD، FT-IR، DRS و EDX مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز FT-IR صحت تشکیل گروه‌های عاملی موجود در g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> را تایید نمود. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) ساختار کریستالی فوتوکاتالیست های تهیه شده را تایید نمود. همچنین راندمان حذف سیپروفلوکساسین در دمای محیط، pH=7 و با تابش نور SMD در مدت زمان 90 دقیقه از محیط آبی بررسی شد که نتایج نشان داد حضور گوگرد در ساختار کریستالی g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> سبب افزایش خواص فوتوکاتالیستی g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> شده که منجر به افزایش 1/5 برابری درصد حذف آلاینده در مدت زمان مشابه شده است.

## واژه‌های کلیدی

کربن نیتريد گرافیتی، سیپروفلوکساسین، دوپه شدن با گوگرد، تخریب فوتوکاتالیستی، نور مرئی

# دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

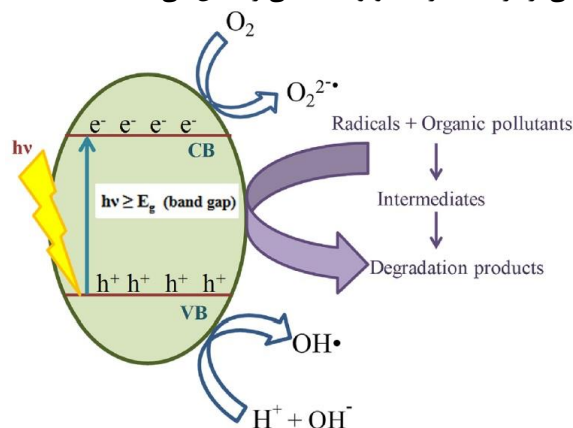
12<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

## ۱. مقدمه

آنتی بیوتیک ها به طور گسترده برای درمان بیماری های انسان و حیوان مانند عفونت های باکتریایی مجاری ادراری و یا تب حصبه استفاده می شوند که بسیاری از آنها پس از مصرف به طور کامل توسط موجودات زنده تجزیه نمی شوند. در این زمینه، سیپروفلوکساسین یک آنتی بیوتیک فلوروکینولون نسل دوم با ماهیت آمفوتریک و قطبی است که به دلیل فعالیت ضد باکتریایی خوب آن به صورت گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. وجود سیپروفلوکساسین در آب در غلظت های بالا (بیشتر از ۳۱ میلی گرم در لیتر) گزارش شده است [۱]. مقادیر بسیار کم از سیپروفلوکساسین در آب می تواند اثرات خطرناک ژنتیکی و مقاومت باکتریایی در موجودات زنده ایجاد کند. تکنیک های مختلف تصفیه مانند فرآیندهای شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی معمولاً برای حذف سیپروفلوکساسین در گذشته انجام شده است [۲]. اخیراً فرآیندهای فوتوکاتالیستی و اکسیداسیون پیشرفته نیز به دلیل مزایایی مانند واکنش های رادیکال آزاد، سرعت تخریب بالا، تخریب کامل آلاینده ها، قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست ها، کاهش تولید لجن، استفاده از نور مرئی و قدرت معدنی سازی بالا ناشی از تولید مداوم رادیکال فعال به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته اند [۳-۴].

واکنش های فوتوکاتالیستی با جذب یک فوتون با انرژی گاف نواری برابر یا بیشتر از انرژی گاف نواری فوتوکاتالیست، آغاز می شود که در ادامه فوتون جذب شده یک برانگیختگی ایجاد می کند که باعث بالا رفتن یک الکترون از نوار ظرفیت نیمه هادی به نوار هدایت آن و ایجاد یک حفره خالی در نوار ظرفیت می شود. این الکترون برانگیخته شده می تواند هر بستری را کاهش دهد و یا با پذیرنده های الکترون از قبیل  $O_2$  حاضر در سطح نیمه هادی یا حل شده در آب واکنش دهد و آن را به آنیون رادیکال سوپراکسید ( $O_2^-$ ) کاهش دهد. از سوی دیگر، حفره ایجاد شده می تواند مولکول های آلی را به شکل  $R^+$  اکسید کند یا با  $OH^-$  یا  $H_2O$  واکنش دهد و آن ها را به رادیکال های هیدروکسیل ( $OH^\bullet$ ) اکسید کند. شکل ۱ نمایی کلی از فرایند تخریب فوتوکاتالیستی را نشان می دهد [۵].



شکل ۱. مکانیزم حذف فوتوکاتالیستی آلاینده های آلی [۶]

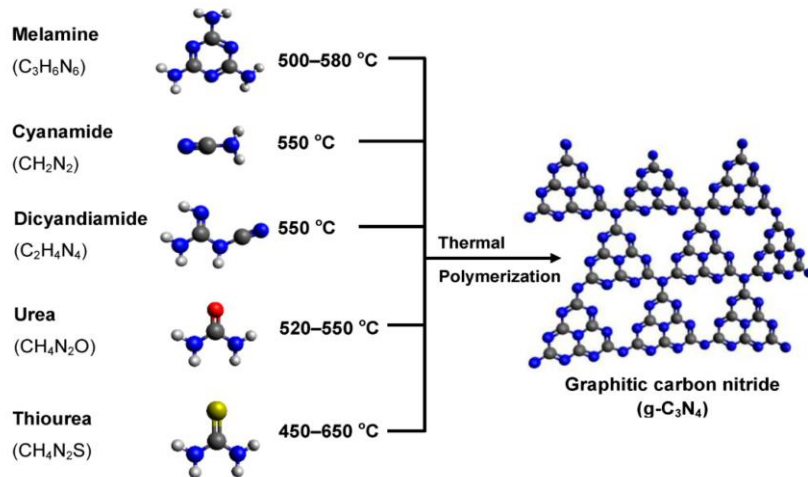
$g-C_3N_4$  به دلیل انرژی گاف نواری مناسب (حدود ۲٫۷ الکترون ولت)، قیمت پایین و پایداری شیمیایی خوب، یک فوتوکاتالیست فوق العاده برای آلاینده زدایی زیست محیطی است. بالا بودن نرخ بازترکیب اجفت الکترون-حفره ها یکی از مشکلات فعالیت فوتوکاتالیستی  $g-C_3N_4$  می باشد که برای رفع این مشکل از ابزارهای زیادی مانند ساختار ناهمگن نوع دو، طرح Z-مستقیم، دوپه کردن با فلز و غیرفلز جهت افزایش نرخ جدایش الکترون-حفره استفاده شده است [۷].

فوتوکاتالیست  $g-C_3N_4$  توسط بسیاری از پیش ماده ها نظیر سیانامید، دی سیانامید، اوره، تیو اوره و ملامین با روش پلیمریزاسیون حرارتی در دما های متفاوت سنتز می شود (شکل ۲) که در این پژوهش دو پیش ماده ملامین و تیوره برای سنتز  $g-C_3N_4$  انتخاب شده و پس از مشخصه یابی فیزیکی و شیمیایی آن، فرایند حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با هر دو فوتوکاتالیست بررسی و تاثیر پارامترهای موثر در راندمان حذف، نوع فوتوکاتالیست و زمان مورد بررسی قرار گرفته شد.

# دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir



شکل ۲. پیش ماده‌های متفاوت برای سنتز کربن نیتريد و رنج دمایی مناسب هر پیش ماده [۸]

## ۲. مواد و روش‌ها

در این بخش روش‌ها و مواد مورد نیاز که برای سنتز فوتوکاتالیست<sup>۱</sup> MCN و TCN به منظور حذف آلاینده دارویی سیپروفلوکساسین استفاده گردیده، معرفی خواهد شد.

### ۱.۲. مواد

کلید مواد شیمیایی در این پژوهش از برند مرک آلمان و سیپروفلوکساسین از برند BioBasic کانادا تهیه شد. مواد خریداری شده برای این پژوهش شامل تیوره، ملامین، آب دیونیزه و سیپروفلوکساسین هیدروکلراید می‌باشند.

### ۲.۲. سنتز فوتوکاتالیست‌ها

در این بخش مراحل تهیه فوتوکاتالیست‌ها شرح داده می‌شود.

#### ۱.۲.۲. سنتز MCN

MCN خالص از طریق کلسینه کردن ۲ گرم ملامین در یک بوتله سرپوشیده در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت با نرخ حرارتی ۲ درجه سانتیگراد بر دقیقه سنتز شد و پس از آن ۳ مرحله با آب دیونیزه و اتانول شستشو داده شد و پس از جدانمودن آن از محلول شستشو از آن به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط در محفظه ی تاریک قرار داده شد تا خشک شود.

#### ۲.۲.۲. سنتز TCN

۱ گرم تیواوره به ۵ میلی لیتر آب دیونیزه در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد روی همزن مغناطیسی اضافه شد تا کامل حل شود. پس از حل شدن کامل به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت. پس از بخار شدن کامل آب نمونه، به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۳۵ درجه سانتی گراد درون کوره قرار گرفت. بعد از گذشت زمان ذکر شده، ماده از کوره خارج شد تا به دمای محیط برسد. ماده زرد رنگ کمی مایل به نارنجی کربن نیتريد دوپه شده با گوگرد (S-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) می‌باشد [۹].

## ۳. مشخصه یابی فیزیکی و شیمیایی فوتوکاتالیست

### ۱.۳. طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)

الگوهای XRD برای هر دو نمونه در شکل ۵ نشان داده شده است. دیده می‌شود که در هر دو نمونه دو پیک یافت می‌شود. با توجه به مطالعات پیشین پذیرفته شده است که ساختار g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> بر اساس بلوک های ساختاری تری-s-تریازین است [۱۰]. قوی ترین پیک در

1) Mlamin-Carbon Nitride (MCN)  
2) Thiourea-Carbon Nitride (TCN)

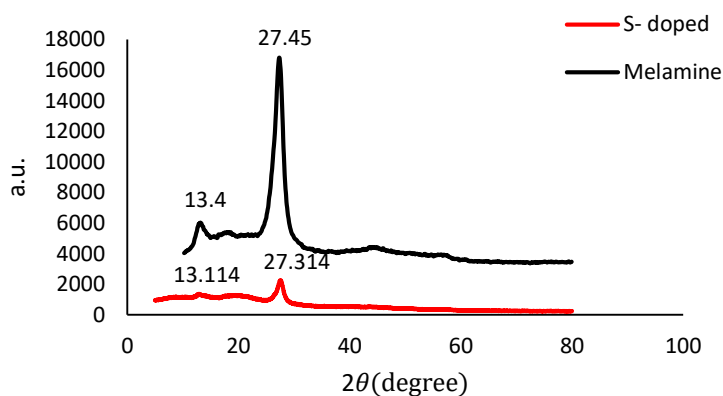
# دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

زاویه  $27.45^\circ$  برای MCN و در  $27.314^\circ$  برای TCN می باشد که یک پیک انباشته بین لایه ای مشخصه از سیستم های آروماتیک است که برای مواد گرافیتی به عنوان صفحه بلوری ( $002$ ) نمایه شده است. پیک زاویه  $2\theta$  کوچک در  $13.4^\circ$  برای MCN و در  $13.114^\circ$  برای TCN، به عنوان ( $100$ ) نمایه می شود که با انباشته شدن بین لایه ها مرتبط است.

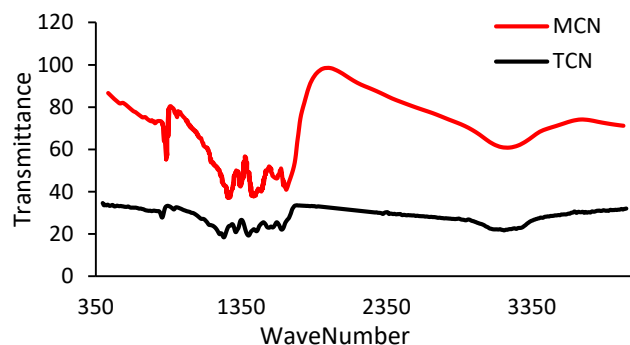
همانطور که در شکل ۳ پیداست، با اضافه شدن گوگرد به فوتوکاتالیست TCN پیک های موجود در آنالیز MCN به خوبی ظاهر شدند که نشان از حفظ شدن ساختار کریستالی  $g-C_3N_4$  خالص است. همچنین جا به جایی زاویه پیک در TCN نشان دهنده این است که گوگرد وارد ساختار  $g-C_3N_4$  شده است.



شکل ۳. طیف سنجی پراش اشعه ایکس برای دو فوتوکاتالیست MCN و TCN

## ۲.۳. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) دو نمونه در شکل ۴ نشان داده شده است. چندین نوار قوی در ناحیه  $1650-1200\text{ cm}^{-1}$  یافت شد که با حالت های کششی معمولی هتروسیکل های  $CN^1$  مطابقت دارد [۱۱]. علاوه بر این، حالت تنفسی مشخصه واحدهای تریازین در  $801\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد. لازم به ذکر است که نوارهای پهن در حدود  $3000\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده حالت های ارتعاش کششی NH هستند [۱۲]. این نشان می دهد که گروه عاملی آمین هنوز در فوتوکاتالیست ها با حرارت دادن مستقیم ملامین یا تیواوره وجود دارد.



شکل ۴. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه MCN و TCN

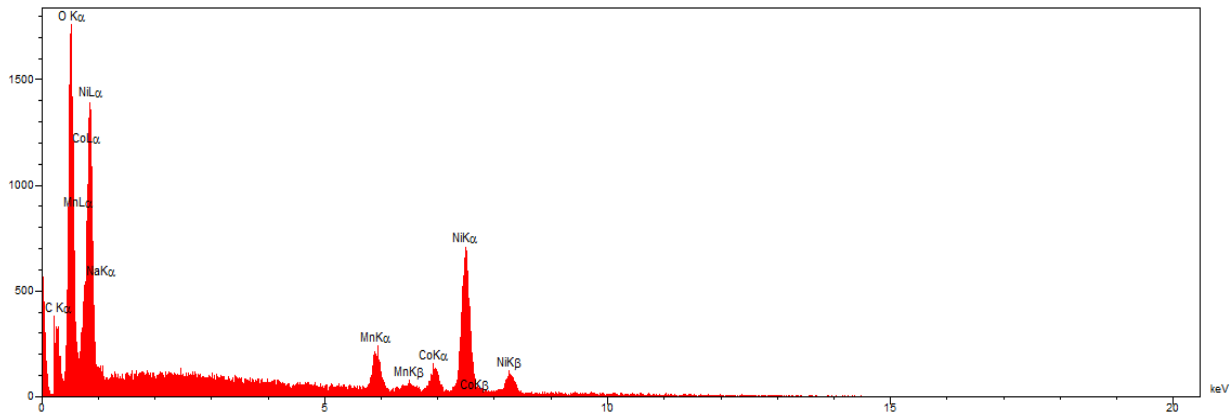
# دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

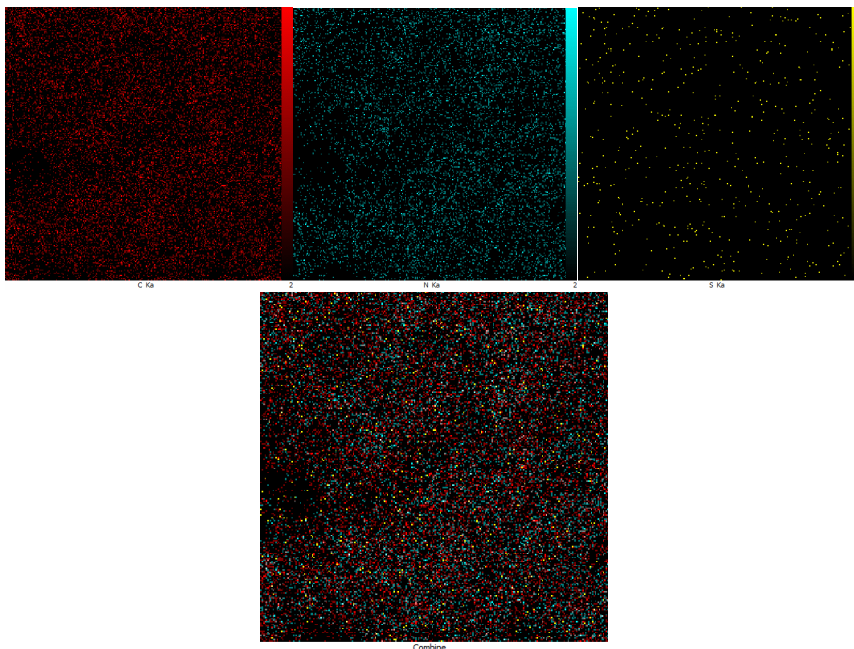
senaconf.ir

## ۳.۳. آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و (Mapping)

به منظور مشخص کردن انواع اتم های موجود در S-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و مقدار هر یک در کامپوزیت از آنالیز EDS استفاده شد. شکل ۵ نتیجه این آنالیز را نشان می دهد. در شکل ۵، هر قله نشان دهنده یک عنصر در ماده است. همانطور که انتظار می رود تمامی عناصر کربن، نیتروژن و گوگرد در کامپوزیت شناسایی شدند.



شکل ۵. نمودار آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس



شکل ۶. تصاویر EDS-Mapping نانو کربن نیتريد گرافیتی دوپه شده با گوگرد

آنالیز مپ (شکل ۶) برای نشان دادن توزیع عناصر مختلف در فوتوکاتالیست انجام شد. شکل توزیع عناصر گوگرد، نیتروژن، کربن و ترکیب کلی عناصر را بطور یکنواخت نشان میدهد.

## ۳.۴. طیف سنجی بازتابی (DRS)

خواص جذب نوری S-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> توسط روش DRS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت (شکل ۷) که ناحیه جذب با شدت بالا با لبه

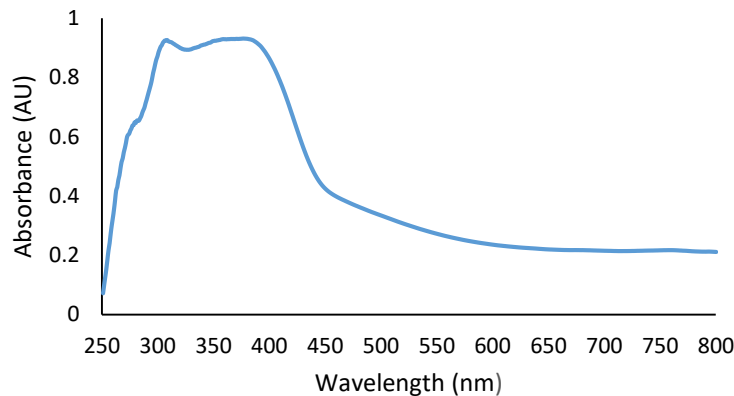


# دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

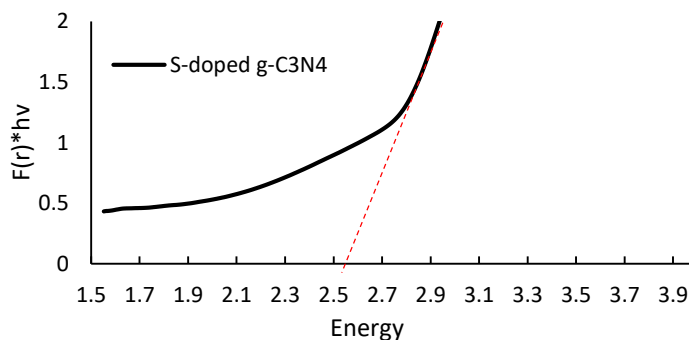
12<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

جذبی حدود ۴۲۰ nm را نشان میدهد که بیانگر پاسخ دهی مناسب به نور مرئی است. همچنین شکاف نواری کاتالیست با استفاده از رابطه  $E_g = 1240/\lambda$  (ل به باند جذب می باشد)، ۲/۵۵ eV بدست می آید (شکل ۸).



شکل ۷. نمودار جذب کربن نیتريد گرافیتی دوپه شده با گوگرد بر حسب طول موج



شکل ۸. نمودار محاسبه شکاف نواری کربن نیتريد دوپه شده با گوگرد

#### ۴. حذف آلاینده با فرایند فوتوکاتالیستی

برای انجام فرایند فوتوکاتالیستی تخریب سیپروفلوکسازین از محیط آبی، از یک سیستم ناپیوسته در اتاق تاریک طراحی شده استفاده شد. در ابتدا مقداری از فوتوکاتالیست به محلول آب و آلاینده اضافه شد و در اتاق تاریک به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد تا به تعادل جذب و واجذب برسد. پس از اندازه گیری میزان جذب آلاینده توسط دستگاه UV-Visible، محلول به مدت ۹۰ دقیقه تحت تابش نور SMD ۱۰۰ وات با طول موج ۴۵۰nm قرار گرفت و هر ۳۰ دقیقه یک نمونه جهت اندازه گیری درصد حذف آلاینده با استفاده از معادله ۱، از راکتور برداشته شد. فرایند در دمای محیط و در pH=۷ و در غلظت ۱۰ ppm سیپروفلوکسازین با اضافه کردن ۰/۰۵ گرم فوتوکاتالیست انجام شد.

$$Removal(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{معادله ۱})$$

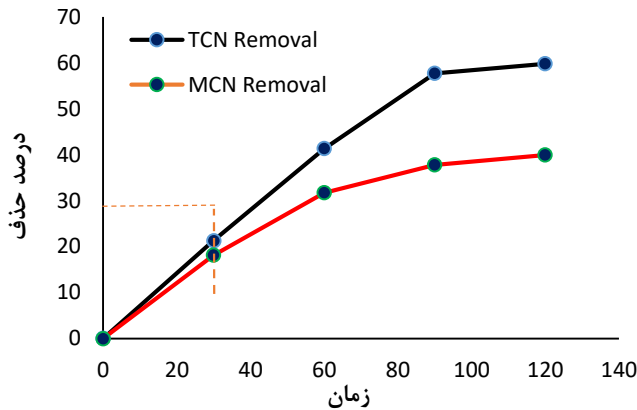
شکل ۹ درصد حذف سیپروفلوکسازین از محیط آبی توسط هر دو فوتوکاتالیست را در زمان ها متفاوت نشان می دهد که همانطور که مشاهده می شود با اضافه شدن گوگرد به ساختار g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>، درصد حذف در زمان یکسان افزایش پیدا کرده که این نمایش فوق العاده از TCN را می توان به کاهش نرخ بازترکیب الکترون-حفره ها و افزایش جداسازی الکترون از فوتوکاتالیست و در نتیجه تولید رایکال های

# دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

واکنش دهنده بیشتر نسبت داد. مشاهده می شود که پس از ۹۰ دقیقه از انجام واکنش فوتوکاتالیستی درصد حذف TCN نسبت به MCN حدود ۱/۵ برابر (از ۳۹/۹٪ به ۵۹/۸٪) افزایش یافت



شکل ۹. نمودار حذف سیپروفلوکساسین نسبت به زمان در ۹۰ دقیقه پس از روشن شدن لامپ

## ۵. نتیجه گیری

در این مطالعه پس از مشخصه یابی فیزیکی و شیمیایی  $S-g-C_3N_4$  توسط آنالیزهای XRD, FT-IR, EDS-mapping و DRS، آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰ ppm در محیط آبی در زمان ۹۰ دقیقه توسط تابش نور مرئی (۴۵۰ nm) در pH=۷ به میزان ۵۹/۸٪ حذف شد. با توجه به نتایج حاصل شده در این پژوهش،  $S-g-C_3N_4$  به دلیل سنتز آسان، زیست تخریب پذیر بودن و عملکرد فوتوکاتالیستی خوب می تواند به عنوان یک فوتوکاتالیست قابل قبول جهت حذف آلاینده در سیستم های تصفیه معرفی شود. قابل ذکر است که از طریق استراتژی هایی نظیر دوپه کردن با هزینه بسیار کم می توان کارایی فوتوکاتالیستی  $g-C_3N_4$  را افزایش داد و نتایج بسیار بهتری دریافت کرد.

## منابع

- [1] Balakrishna, K., et al., *A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies*. Ecotoxicology and environmental safety, 2017. **137**: p. 113-120.
- [2] Li, N., et al., *Precisely controlled fabrication of magnetic 3D  $\gamma-Fe_2O_3@ZnO$  core-shell photocatalyst with enhanced activity: ciprofloxacin degradation and mechanism insight*. Chemical Engineering Journal, 2017. **308**: p. 377-385.
- [3] Majumder, A., B. Gupta, and A.K. Gupta, *Pharmaceutically active compounds in aqueous environment: A status, toxicity and insights of remediation*. Environmental research, 2019. **176**: p. 108542.
- [4] Singh, J., et al., *Biogenic synthesis of copper oxide nanoparticles using plant extract and its prodigious potential for photocatalytic degradation of dyes*. Environmental research, 2019. **177**: p. 108569.
- [5] Ameta, R. and S.C. Ameta, *Photocatalysis: principles and applications*. 2016: Crc Press.
- [6] Barman, S. and S. Basu, *Complete removal of endocrine disrupting compound and toxic dye by visible light active porous  $g-C_3N_4/H-ZSM-5$  nanocomposite*. Chemosphere, 2020. **241**: p. 124981.
- [7] Hu, B., et al., *Hydrothermal synthesis  $g-C_3N_4/Nano-InVO_4$  nanocomposites and enhanced photocatalytic activity for hydrogen production under visible light irradiation*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. **7**(33): p. 18247-18256.
- [8] Mun, S.J. and S.-J. Park, *Graphitic Carbon Nitride Materials for Photocatalytic Hydrogen Production via Water Splitting: A Short Review*. Catalysts, 2019. **9**(10): p. 805.

دوازدهمین کنگره ملی سراسری  
فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

- [9] Jourshabani, M., Z. Shariatinia, and A. Badiei, *In situ fabrication of SnO<sub>2</sub>/S-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites and improved visible light driven photodegradation of methylene blue*. Journal of Molecular Liquids, 2017. **248**: p. 688-702.
- [10] Thomas, A., et al., *Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(41): p. 4893-4908.
- [11] Yan, S., Z. Li, and Z. Zou, *Photodegradation performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fabricated by directly heating melamine*. Langmuir, 2009. **25**(17): p. 10397-10401.
- [12] Bojdys, M.J., et al., *Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride*. Chemistry–A European Journal, 2008. **14**(27): p. 8177-8182.