فصلنامه سرامیک ایران

سنتز و مشخصه‌یابی کامپوزیت $CdS/g\text{-}C_3N_4/rGO$ و بررسی عملکرد فوتوکاتالیزوری آن از دیدگاه سینتیکی

محسن قراجه داغی[۱]، علی مهری‌زاد[۲*]، پروین غربانی[۳]، غلامحسین شاهوردی‌زاده[۲]

[۱]گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
[۲]گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران
[۳]گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده: *در این تحقیق، کامپوزیت سه‌تایی $CdS/g\text{-}C_3N_4/rGO$ به روش هیدروترمال تهیه شده است و با تکنیک‌های مختلف از جمله پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و اسپکتروفوتومتر فرابنفش- مرئی (UV-Visible) شناسایی شده است. فعالیت فوتوکاتالیزوری کامپوزیت تهیه شده با مطالعه حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین تحت نور مرئی از دیدگاه سینتیکی ارزیابی شده است. مطالعات سینتیکی بر پایه مدل لانگمویر- هینشل وود نشان داد که حذف فوتوکاتالیزوری سیپروفلوکساسین توسط $CdS/g\text{-}C_3N_4/rGO$ از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. از بررسی نقش متغیرهای عملیاتی بر سرعت فرآیند معلوم شد که سرعت حذف با افزایش غلظت دارو کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار کاتالیزور از ۰/۱ تا $0/7\ g\ L^{-1}$ سرعت افزایش یافته و افزایش بیش‌تر کاتالیزور منجر به کاهش سرعت می‌شود. بررسی اثر pH نشان داد که سرعت حذف فوتوکاتالیزوری سیپروفلوکساسین در محیط خنثی به مراتب بیش‌تر از محیط‌های اسیدی و قلیایی است.*

کلمات کلیدی: *$CdS/g\text{-}C_3N_4/rGO$، سیپروفلوکساسین، فوتوکاتالیزور، سینتیک.*

نویسنده مسئول:
دکتر علی مهری‌زاد
دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، گروه شیمی
mehrizad@iaut.ac.ir

نوع مقاله: پژوهشی
صفحه‌های: ۶۹ تا ۷۸
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱
شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۳۰۹۷
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی:
www.JICERS.ir
تاریخ دریافت:
۱۴۰۱/۰۱/۱۹
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۱/۰۲/۰۶
DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.12.1

۱- مقدمه

با گسترش روزافزون صنایع، ورود انواع آلاینده‌های آلی و معدنی به محیط زیست اجتناب‌ناپذیر شده است. حضور ترکیبات آلاینده در فاضلاب خروجی صنایع، نه تنها ظاهری ناخوشایند دارد، بلکه منجر به صدمات جبران‌ناپذیر در زندگی گیاهی و جانوری می‌شود [۱، ۲]. استفاده از روش‌های تصفیه متداول، از جمله فرآیند جذب سطحی و یا روش‌های بیولوژیکی از دیرباز مطرح بوده است. چنین روشهایی علی‌رغم کاهش میزان بار آلودگی، باعث انتقال آلاینده‌ها از فاز آبی به فاز جامد می‌شوند که موضوع حذف و تخریب آلاینده‌های ثانویه تجمیع شده از جمله مسائل چالش برانگیز است. حضور آلاینده‌های آلی نوظهور و مقاوم در پساب صنایع نیز منجر به ضعف روش‌های تصفیه بیولوژیکی شده است [۵-۳]. در سال‌های اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل توانایی برجسته‌شان در تخریب کامل ترکیبات آلی به محصولات بی‌ضرر، به عنوان فن‌آوری‌های جایگزین مطرح شده‌اند. فرآیندهای فوتوکاتالیزوری از جمله روش‌های اکسیداسیون پیشرفته هستند که لازمه عملکرد آن‌ها مبتنی بر حضور یک نیم‌رسانای

[Downloaded from jicers.ir on 2023-02-12]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.12.1]

توانمند و منبع تابش مناسب است. با توجه به اینکه بخش اعظم نور خورشید متشکل از نور مرئی است (تقریباً ۴۳ الی ۴۵ درصد)، لذا استفاده از نیم‌رساناهایی که تحت نور مرئی تهییج می‌شوند از نظر کاربردی حائز اهمیت است [۸-۶]. کادمیوم سولفید (CdS) و کربن نیترید گرافیتی ($g\text{-}C_3N_4$) از جمله نیم‌رسانای فعال تحت نور مرئی هستند که بازترکیبی سریع الکترون- حفره تولید شده، فعالیت فوتوکاتالیزوری آن‌ها را با محدودیت‌هایی همراه کرده است. به منظور بهبود عملکرد فوتوکاتالیزوری چنین نیم‌رساناهای بالقوه‌ای راهکارهای سودمندی نظیر جفت کردن دو نیم‌رسانا با یکدیگر و قرار دادن آن‌ها بر روی یک بستر مناسب صورت گرفته است [۱۲-۹]. گرافن اکسید (GO) و نوع کاهش یافته آن (rGO)، از جمله بسترهای مناسب در تهیه کامپوزیت‌های فوتوکاتالیزوری هستند که به دلیل قابلیت انتقال الکترون در لایه‌های آن، نقش بسزایی در کاهش سرعت بازترکیبی الکترون- حفره ایفا می‌کنند. شیانگ و همکارانش طی پژوهشی کامپوزیت دوتایی $g\text{-}C_3N_4/GO$ را به روش احیاء شیمیایی تهیه کردند و خواص فوتوکاتالیزوری آن را تحت نور مرئی بررسی کردند. نتایج نشان داد که فعالیت فوتوکاتالیزوری کامپوزیت دوتایی بسیار بیش‌تر از $g\text{-}C_3N_4$ است [۱۳]. در پژوهشی دیگر، احتشام‌خان و همکاران به بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری کامپوزیت CdS/GO پرداختند و به این نتیجه دست یافتند که عملکرد CdS/GO تحت نور مرئی بالاتر از نانوذرات خالص CdS است [۱۴]. از بررسی چنین تحقیقاتی می‌توان دریافت که استفاده همزمان از CdS، $g\text{-}C_3N_4$ و rGO در تهیه کامپوزیت سه‌تایی می‌تواند با بهره گیری از نقش هم‌افزایی آن‌ها تأثیر بسزایی در رفع محدویت‌های مربوط به فعالیت فوتوکاتالیزوری گونه‌های انفرادی (CdS و $g\text{-}C_3N_4$) و یا کامپوزیت دوتایی آن‌ها داشته باشد. به همین دلیل، هدف از پژوهش حاضر، سنتز کامپوزیت سه‌تایی $CdS/g\text{-}C_3N_4/rGO$ به روش هیدروترمال و ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیزوری آن می‌باشد. برای این منظور، آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین به عنوان مدل آلاینده انتخاب شده است و فعالیت فوتوکاتالیزوری کامپوزیت سه‌تایی از جنبه سینتیکی ارزیابی و مطالعه شده است.

۲- فعالیت آزمایشگاهی

۲-۱- مواد شیمیایی و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد استفاده در سنتز کامپوزیت از شرکت مرک تهیه شده است و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است. ویال تزریقی محتوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول سیپروفلوکساسین (CIP) ۰/۲ درصد از شرکت داروسازی شهید قاضی تبریز خریداری شده است.

جهت شناسایی مواد سنتز شده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Panalytical- X'Pert Pro با تیوپ Cu (λ= 1.5405 Å, 40 kV, 40 mA)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Zeiss-Sigma VP با ولتاژ 10 kV و اسپکتروفوتومتر فرابنفش-مرئی (UV-Visible) مدل Shimadzu UV-2550 استفاده شده است.

۲-۲-سنتز کامپوزیت سه‌تایی

نخست اجزای تشکیل‌دهنده کامپوزیت شامل CdS، $g\text{-}C_3N_4$ و GO طبق گزارش‌های قبلی‌مان سنتز شدند [۱۵، ۱۶]. برای تهیه کامپوزیت دوتایی $CdS/g\text{-}C_3N_4$، ۰/۱ گرم از پودر $g\text{-}C_3N_4$ در ۲۰ میلی‌لیتر محلول متانول- آب دیونیزه با نسبت حجمی ۱:۱ به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک (Elma D-38687) دیسپرس شده است و سپس ۰/۰۱۵ گرم از پودر CdS به آن اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه دیگر تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفته است. سوسپانسیون حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی (IKA-RH Basic2) همزده شده است. رسوبات پس از جمع‌آوری توسط سانتریفیوژ (Hettich EBA 8S)، در دمای ۸۰ درجه سلسیوس توسط آون (شرکت پارس‌آزما) خشک شده است و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس در کوره الکتریکی (شرکت فن‌آزما گستر) کلسینه شده است.

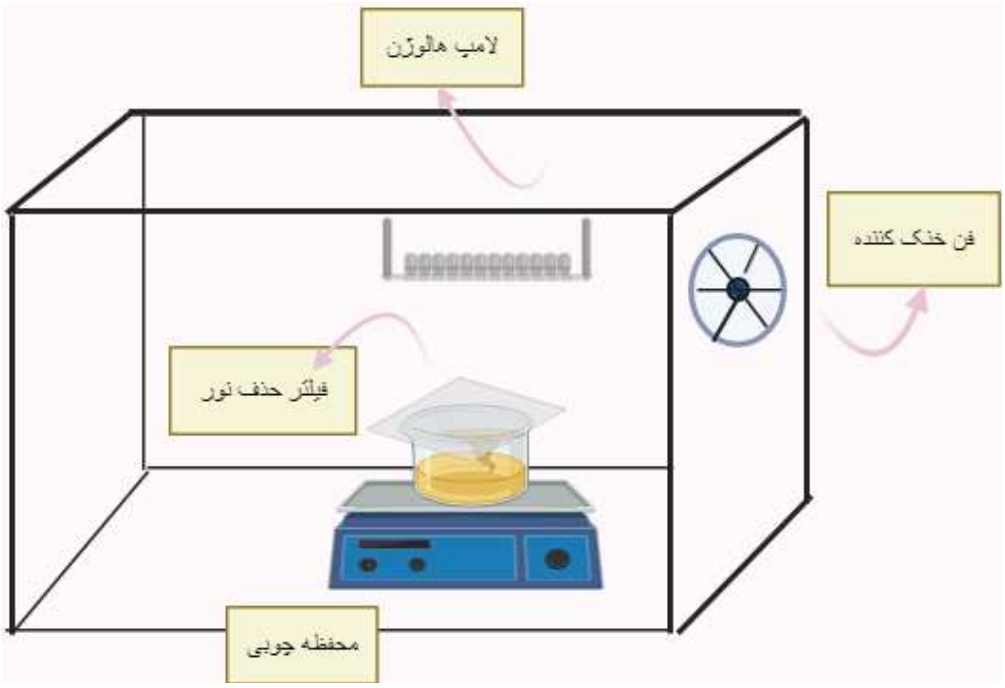
کامپوزیت سه‌تایی $CdS/g\text{-}C_3N_4/rGO$ به روش هیدروترمال سنتز شده است. ابتدا ۰/۵ گرم از $CdS/g\text{-}C_3N_4$ به همراه ۰/۰۴ گرم از GO در ۱۲۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه به مدت ۴۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک دیسپرس شده است. مخلوط حاصل به اتوکلاو هیدروترمال ۲۵۰ میلی‌لیتری با پوشش تفلونی منتقل شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس حرارت داده شده است. کامپوزیت $CdS/g\text{-}C_3N_4/rGO$ پس از عبور مخلوط از صافی و خشک کردن در دمای ۸۰ درجه سلسیوس حاصل شد.

[Downloaded from jicers.ir on 2023-02-12]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.12.1]

۲-۳- آزمایش‌های فوتوکاتالیزوری

مطابق شکل ۱، آزمایش‌های فوتوکاتالیزوری در درون کریستالیزور بر روی همزن مغناطیسی و تحت تابش نور مرئی (لامپ ۳۰۰ وات اُسرام به همراه فیلتر حذف طول موج‌های فرابنفش) در جعبه چوبی مجهز به فن خنک‌کننده با تغییر متغیرهای عملیاتی شامل غلظت اولیه دارو ($mg\ L^{-1}$ ۱۰-۲)، مقدار کاتالیزور ($g\ L^{-1}$ ۰/۹-۰/۱) و pH محلول (۱۱-۳) مطالعه شده است. در هر آزمایش، pH محلول با استفاده از محلول‌های ۰/۱ مولار HCl و یا NaOH به کمک pH متر WTW-inolab تنظیم گردیده است. نمونه‌برداری در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه انجام شد و غلظت باقی‌مانده محلول با اسپکتروفوتومتر تک‌شعاعی (UV mini-1240 Shimadzu) در طول موج جذب ماگزیمم سیپروفلوکساسین (۲۷۶ nm) تعیین شده است.



شکل ۱- شمای ساده‌ای از فوتوراکتور به‌کار رفته در آزمایش‌های فوتوکاتالیزوری

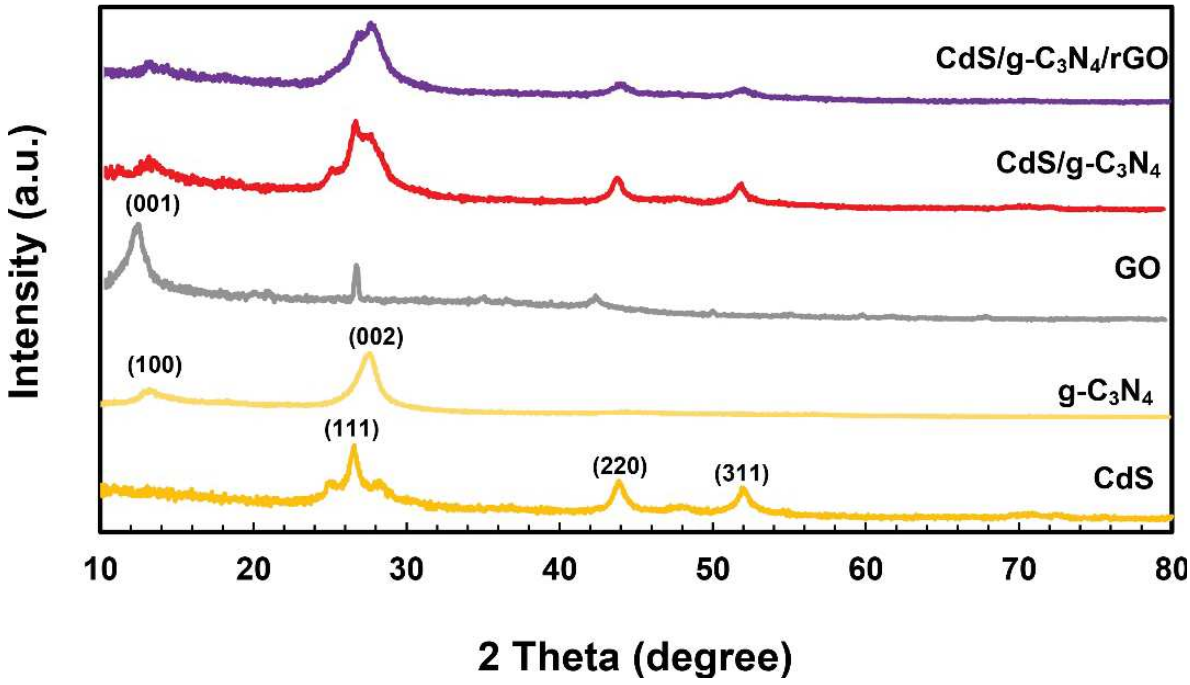
۳-نتایج و بحث

۳-۱-شناسایی مواد سنتز شده

از الگوهای XRD شکل ۲ برای شناسایی ساختار کریستالی مواد استفاده شده است. برای نمونه CdS سه پیک شاخص در ۲۶/۵۷، ۴۳/۸۳ و $۵۱/۹۹^{\circ}$ منطبق بر کارت مرجع (JCPDS) شماره ۰۴۵۴-۱۰ است که حاکی از سنتز کادمیوم سولفید با ساختار بلوری مکعبی زینک بلاند است. همچنین ظهور پیک‌های ضعیف در ۲۵ و ۲۸° را می‌توان به کادمیوم سولفید با ساختار بلوری شش گوشه‌ای ورتزیت نسبت داد [۱۷]. پیک شاخص برای نمونه $g\text{-}C_3N_4$ دو پیک مشخص در ۱۳/۴۹ و $۲۷/۵۸^{\circ}$ به ترتیب مربوط به واحدهای tri-s-triazine و گروه‌های آروماتیک مزدوج لایه‌های $g\text{-}C_3N_4$ ظاهر شده است که با کارت مرجع ۱۵۲۶-۸۷: JCPDSمطابقت دارد [۱۵]. گرافن اکسید خالص پیک شاخصی در $۲\theta= ۱۲/۲۱^{\circ}$ دارد (کارت مرجع ۲۰۷۸-۷۵ :JCPDS) [۱۶]. کامپوزیت دوتایی $CdS/g\text{-}C_3N_4$ تمامی پیک‌های مربوط به گونه‌های خالص CdS و $g\text{-}C_3N_4$ را شامل است که حاکی از سنتز موفقیت‌آمیز آن است. از سوی دیگر، کامپوزیت سه‌تایی $CdS/g\text{-}C_3N_4/rGO$ دارای پیک‌های مشابه کامپوزیت دوتایی است. همپوشانی پیک مشخصه گرافن اکسید کاهش یافته ($۲\theta= ۲۵/۸^{\circ}$) با پیک پهن مربوط به $CdS/g\text{-}C_3N_4$ در محدوده ۲۶ تا ۲۸° می‌تواند منجر به چنین نتیجه‌ای شود. عدم ظهور پیک شاخص گرافن اکسید ($۲\theta= ۱۲/۲۱^{\circ}$) در الگوی XRD کامپوزیت سه‌تایی می‌تواند تاییدی بر تبدیل GO به rGO در ادغام با $CdS/g\text{-}C_3N_4$ به روش هیدروترمال تحت دما و فشار بالا باشد که در توافق با

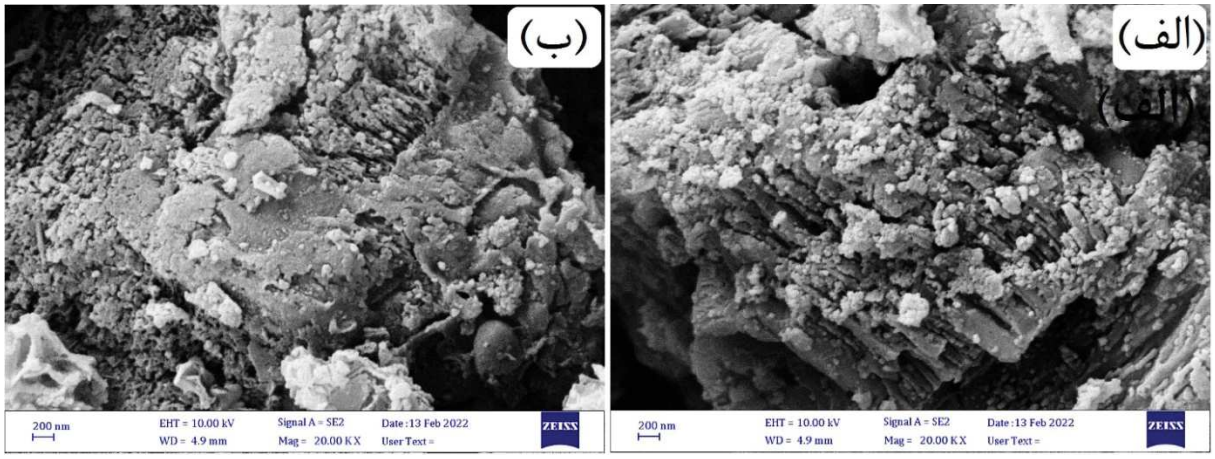
[Downloaded from jicers.ir on 2023-02-12]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.12.1]

نتایج حاصل از گزارش‌های قبلی است [۱۸، ۱۹].



شکل ۲- الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده

تصاویر FE-SEM کامپوزیت‌های دوتایی و سه‌تایی در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳- الف توزیع نانوذرات CdS بر روی صفحات لایه‌ای $g\text{-}C_3N_4$ در ساختار کامپوزیت $CdS/g\text{-}C_3N_4$ مشخص است. از شکل ۳- ب نیز معلوم است که سطح $CdS/g\text{-}C_3N_4$ در ساختار کامپوزیت سه‌تایی توسط صفحات rGO پوشیده شده است.



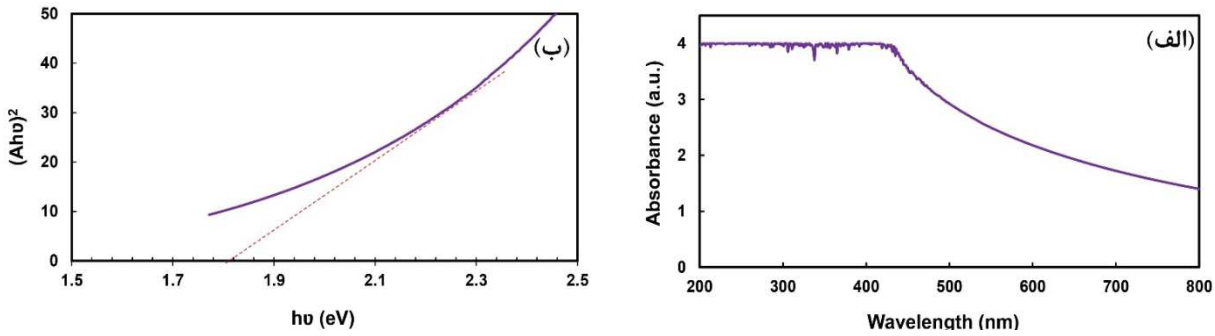
شکل ۳- تصویر FE-SEM (الف) کامپوزیت دوتایی $CdS/g\text{-}C_3N_4$ و (ب) کامپوزیت سه‌تایی $CdS/g\text{-}C_3N_4/rGO$

برای تعیین انرژی باند ممنوعه کامپوزیت سه‌تایی، طیف UV-Visible نمونه در محدوه طول موج nm ۸۰۰-۲۰۰ مطابق شکل ۴- الف رسم شده است و مقدار انرژی باند ممنوعه توسط معادله تاک[1]، یعنی: $(Ahv)^2 = B(hv - E_g)$ تخمین زده شده است که در این رابطه A مقدار جذب طیف، hv مقدار انرژی فوتون (eV)، E_g مقدار انرژی باند ممنوعه (eV) و B ثابت تناسب می‌باشد [۲۰]. مطابق شکل ۴- ب، انرژی باند ممنوعه از طریق برونیابی نمودار $(Ahv)^2$ برحسب hv مقدار ۱/۸ eV به دست آمده است که حاکی از قابلیت استفاده از $CdS/g\text{-}C_3N_4/rGO$ تحت نور مرئی است.

[1] Tauc equation

[Downloaded from jicers.ir on 2023-02-12]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.12.1]



شکل ۴- (الف) طیف UV-Visible و (ب) نمودار تاک کامپوزیت CdS/g-C3N4/rGO

۳-۲- ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیزوری از دیدگاه سینتیکی

حذف فوتوکاتالیزوری آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط کامپوزیت سه‌تایی CdS/g-C3N4/rGO تحت نور مرئی با بررسی نقش متغیرهای عملیاتی از دیدگاه سینتیکی مطالعه و بررسی شده است.

مدل سینتیکی لانگمویر- هینشل وود[1] یکی از مدل‌های سینتیکی متداول در بررسی سینتیک سیستم‌های هتروژن نظیر فرآیندهای فوتوکاتالیزوری است. این مدل سینتیکی که فرمول عمومی آن به صورت زیر است توسط اولیس و تورچی[2] در سال ۱۹۹۰ برای سیستم‌های فوتوکاتالیزوری هتروژن تعمیم داده شد.

$$-\frac{dC}{dt}=\frac{kKC}{1+KC} \quad (۱)$$

در این رابطه، k ثابت سرعت واکنش با واحد $min^{-1}mgL^{-1}$، K ثابت تعادل جذب سطحی با واحد Lmg^{-1} و C غلظت آلاینده با واحد mgL^{-1} است.

ال کابی و سرپون[3] در سال ۱۹۸۸ و همچنین چان[4] و همکارانش در سال ۲۰۰۱ نشان دادند که جذب سطحی رقابتی حد واسطها نیز باید در معادله سرعت وارد شود. تحت این شرایط رابطه ۱ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$-\frac{dC}{dt}=\frac{kKC}{1+KC+\Sigma K_iC_i} \quad (۲)$$

بلترن- هردیا[5] و همکارانش در سال ۲۰۰۱ نیز بیان کردند که $KC+\Sigma K_iC_i$ برابر KC_0 است (C_0 برابر غلظت اولیه می‌باشد). با جای گذاری این فرض در رابطه ۲ خواهیم داشت:

$$\frac{dC}{dt}=\frac{kKC}{1+KC_0} \quad (۳)$$

با در نظر گرفتن ثابت سرعت ظاهری[6] k_{ap} ($k_{ap}=\frac{kK}{1+KC_0}$) خواهیم داشت:

$$-\frac{dC}{dt}=kapC \rightarrow \ln(\frac{C_0}{C})=k_{ap}t \quad (۴)$$

رابطه ۴ بیانگر معادله سرعت شبه مرتبه اول است که در آن ثابت سرعت واکنش با غلظت اولیه آلاینده مرتبط می‌باشد [۲۴-۲۱].

برای مطالعه نقش متغیرهای عملیاتی بر سینتیک فرآیند فوتوکاتالیزوری، تعداد ۱۵ آزمایش طبق شرایط مندرج در جدول ۱ انجام شده است و نمودار $\ln(C_0/C)$ برحسب t نسبت به هر یک از متغیرها رسم گردیده است (شکل ۵).

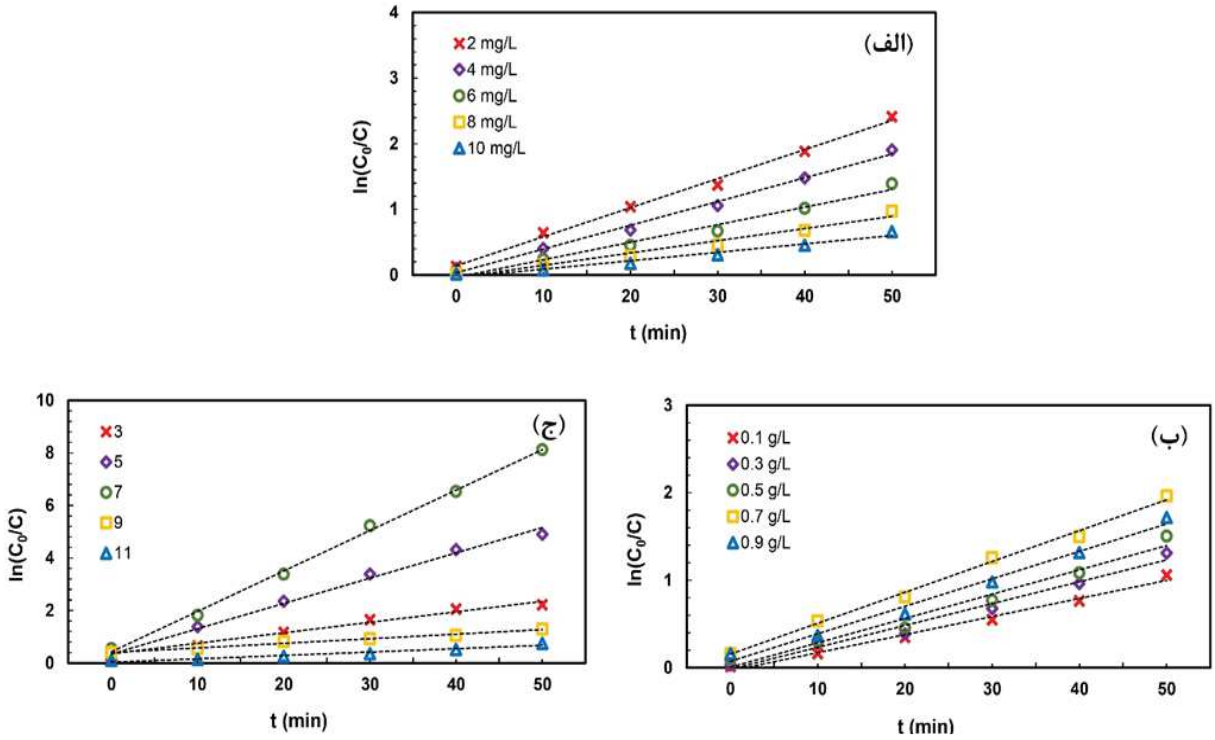
[1] Langmuir–Hinshelwood
[2] Ollis & Turchi
[3] Al-Ekabi & Seropone
[4] Chan
[5] Beltran- Heredia
[6] Apparent rate constant

[Downloaded from jicers.ir on 2023-02-12]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.12.1]

جدول ۱- آزمایش‌های طراحی شده در مطالعه سینتیک فرآیند فوتوکاتالیزوری

آزمایش / متغیر	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵
$[CIP]_0$ (mgL^{-1})	۲	۴	۶	۸	۱۰	۶	۶	۶	۶	۶	۶	۶	۶	۶	۶
$[Catalyst]_0$ (gL^{-1})	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۱	۰/۳	۰/۵	۰/۷	۰/۹	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵
pH	۶	۶	۶	۶	۶	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۳	۵	۷	۹	۱۱



شکل ۵- نمودار $\ln(C_0/C)$ برحسب t به ازاء مقادیر مختلف (الف) غلظت اولیه دارو، (ب) مقدار کاتالیزور و (ج) pH

از بررسی هر یک از نمودارهای رسم شده در شکل ۵ چنین نتیجه می‌شود که تغییرات لگاریتم طبیعی نسبت غلظت اولیه سیپروفلوکساسین به غلظت آن در لحظات مختلف ($\ln(C_0/C)$) به ازاء مقادیر مختلف پارامترهای عملیاتی در طول مدت زمان فرآیند فوتوکاتالیزوری خطی است. با توجه به اینکه در واکنش‌های مرتبه اول، سرعت واکنش به طور مستقیم با غلظت واکنش‌دهنده متناسب است، لذا پیروی سینتیک فرآیند از مدل شبه مرتبه اول به معنی وابستگی مستقیم سرعت واکنش حذف فوتوکاتالیزوری آنتی بیوتیک به غلظت آن است. در شکل ۶ اثر متغیرهای عملیاتی بر ثابت سرعت نشان داده شده است.

همانطور که از شکل ۶- الف ملاحظه می‌شود، سرعت حذف فوتوکاتالیزوری دارو با افزایش غلظت اولیه آن کاهش می‌یابد. در حقیقت، افزایش غلظت اولیه دارو منجر به کاهش نفوذ فوتون‌های پرتو تابش به درون محلول شده و لذا با کاهش تولید الکترون- حفره، سرعت کاهش می‌یابد. چنین نتیجه‌ای در توافق با سایر گزارش‌ها است [۷].

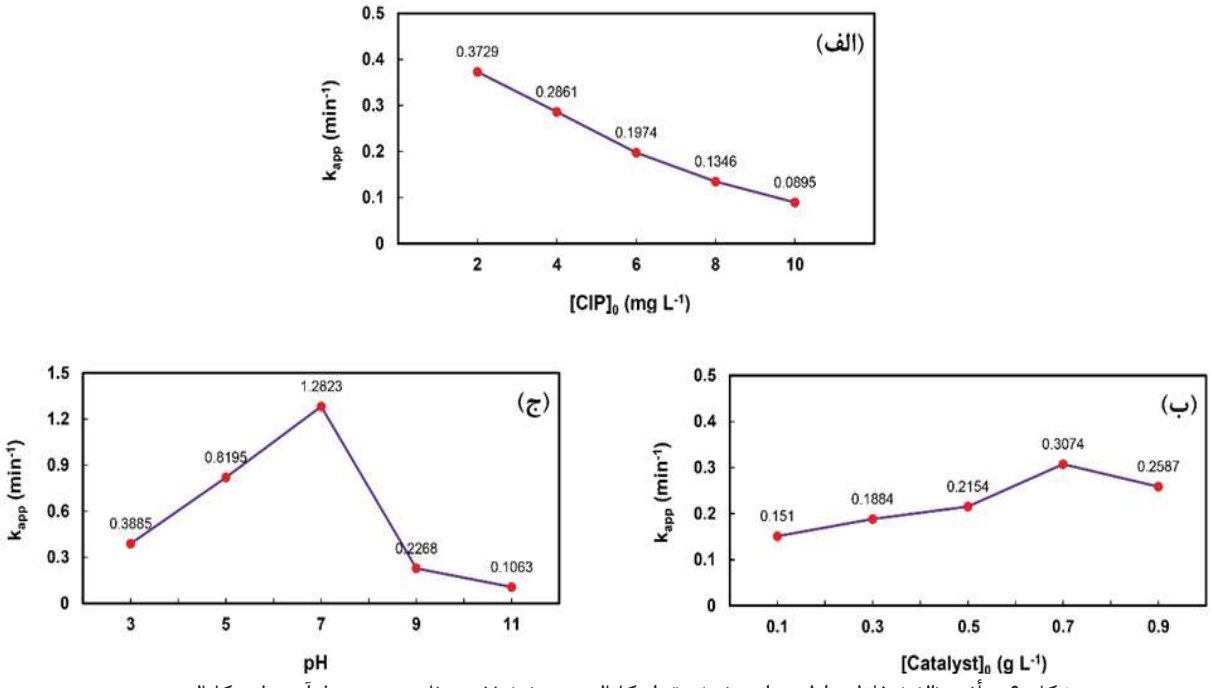
مطابق شکل ۶- ب ملاحظه می‌شود که افزایش مقدار کاتالیزور از ۰/۱ تا ۰/۷ گرم بر لیتر موجب افزایش سرعت می‌شود، ولی افزایش بیش‌تر مقدار کاتالیزور منجر به کاهش سرعت شده است. دلیل اصلی افزایش سرعت با افزایش مقدار کاتالیزور، افزایش تعداد جایگاه‌های فعال بر روی سطح کاتالیزور و افزایش جذب تعداد فوتون‌های پرتو تابش است که در نتیجه، با افزایش تعداد الکترون- حفره تولید شده، میزان حذف ترکیب دارویی افزایش می‌یابد. افزایش بیش‌تر در مقدار کاتالیزور منجر به کاهش راندمان حذف سیپروفلوکساسین شده است که دلیل آن را می‌توان به کلوخه‌ای شدن ذرات کاتالیزور و انسداد جایگاه‌های فعال و در نتیجه کاهش تولید گونه‌های فعال نسبت داد [۱۵].

بر اساس شکل ۶- ج، ثابت سرعت فرآیند فوتوکاتالیزوری در محیط خنثی نسبت به pHهای دیگر به مراتب بیش‌تر است. دلیل

[Downloaded from jicers.ir on 2023-02-12]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.12.1]

اصلی چنین رخدادی تأثیر pH محلول بر سطح کامپوزیت (pH_{PZC}) و مولکولهای آنتی‌بیوتیک (pK_a) است. از اندازه‌گیری pH نقطه بار صفر کامپوزیت CdS/g-C_3N_4/rGO معلوم شده است که pH_{PZC}= ۷/۱ است. بدین معنی که بار الکتریکی سطح کامپوزیت در محیط‌های اسیدی و قلیایی به ترتیب مثبت و منفی است. از آنجایی که مقدار pK_a سیپروفلوکساسین برابر ۶ است [۲۵]، دافعه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های پروتونه شده سیپروفلوکساسین و سطح مثبت کامپوزیت، مانع از نزدیک شدن مولکول‌های دارو بر سطح کاتالیزور در محیط‌های اسیدی می‌شود. همچنین، دافعه الکترواستاتیکی بین سطح منفی کامپوزیت و مولکول‌های دپروتونه شده دارو در محیط‌های قلیایی مانع از جذب مولکول‌های دارو بر سطح کاتالیزور می‌شود. این درحالی است که نیروی جاذبه الکترواستاتیکی موجب جذب حداکثری مولکول‌های دپروتونه شده سیپروفلوکساسین در سطح مثبت کامپوزیت در محیط خنثی می‌شود. نتایج مشابهی در حذف فوتوکاتالیزوری سیپروفلوکساسین با کاتالیزورهای دیگر گزارش شده است [۲۶، ۲۷].



شکل ۶- تأثیر (الف) غلظت اولیه دارو، (ب) مقدار کاتالیزور و (ج) pH بر ثابت سرعت فرآیند فوتوکاتالیزوری

۴- نتیجه‌گیری

کامپوزیت سه‌تایی CdS/g-C_3N_4/rGO به روش هیدروترمال تهیه شده است و پس از شناسایی با تکنیک‌های مختلف، نقش فوتوکاتالیزوری آن در حذف سیپروفلوکساسین تحت نور مرئی بررسی شده است. به منظور ارزیابی نقش متغیرهای عملیاتی بر سرعت فرآیند کاتالیزوری، مطالعات سینتیکی بر پایه مدل لانگمویر- هینشل وود انجام شده است. نتایج نشان داده است که حذف فوتوکاتالیزوری سیپروفلوکساسین توسط CdS/g-C_3N_4/rGO از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. مشخص شده است که سرعت حذف دارو با افزایش غلظت اولیه آن نسبت معکوس دارد که دلیل آن را می‌توان به کاهش نفوذ فوتون‌های پرتو تابش به درون محلول و در نتیجه، کاهش تولید الکترون- حفره نسبت داد. همچنین معلوم شده است که افزایش مقدار کاتالیزور از ۰/۱ تا ۰/۷ g L^{-1} به دلیل افزایش سرعت تولید الکترون- حفره، منجر به افزایش سرعت حذف می‌شود و افزایش مجدد در مقدار کاتالیزور به دلیل احتمال کلوخه‌ای شدن ذرات کاتالیزور باعث کاهش سرعت می‌شود. بررسی اثر pH نشان داده است که سرعت حذف فوتوکاتالیزوری سیپروفلوکساسین در محیط خنثی به دلیل جذب حداکثری مولکول‌های دپروتونه شده سیپروفلوکساسین در سطح مثبت کامپوزیت به مراتب بیش‌تر از محیط‌های اسیدی و قلیایی است.

سرعت بالای حذف فوتوکاتالیزوری سیپروفلوکساسین توسط کامپوزیت سنتز شده و تحت نور مرئی، نوید بخش تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات آلی با استفاده از یک روش کارآمد و مقرون به صرفه می‌باشد.

[Downloaded from jicers.ir on 2023-02-12]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.12.1]

قدردانی

نویسندگان، مراتب قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات و همچنین واحد تبریز برای فراهم نمودن امکانات علمی و آزمایشگاهی اعلام می‌نمایند.

مراجع

[1] M.F. Chaplin, Water: its importance to life, Biochem. Mol. Biol. Educ. 2001, 29:54–59.
[2] Tijani JO, Fatoba OO, Petrik L. A review of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: sources, effects, removal, and detections. Water, Air, & Soil Pollution. 2013, 224:1-29.
[3] S. Bhatia, S. Devraj, Pollution Control in Textile Industry, WPI Publishing, New York, 2018.
[4] Song Q, Liang J, Fang Y, Cao C, Liu Z, Li L, Huang Y, Lin J, Tang C. Selective adsorption behavior/mechanism of antibiotic contaminants on novel boron nitride bundles. Journal of hazardous materials. 2019, 15:654-62.
[5] Hernández FE, Calısto-Ulloa N, Gómez-Fuentes C, Gómez M, Ferrer J, González-Rocha G, Bello-Toledo H, Botero-Coy AM, Boıx C, Ibáñez M, Montory M. Occurrence of antibiotics and bacterial resistance in wastewater and sea water from the Antarctic. Journal of hazardous materials. 2019, 363:447-56.
[6] Poyatos JM, Muñio MM, Almecija MC, Torres JC, Hontoria E, Osorio F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. Water, Air, and Soil Pollution. 2010, 205:187-204.
[7] Bora LV, Mewada RK. Visible/ solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017, 1:1393-421.
[8] Xu Q, Zhang L, Yu J, Wageh S, Al-Ghamdi AA, Jaroniec M. Direct Z-scheme photocatalysts: principles, synthesis, and applications. Materials Today. 2018, 21:1042-63.
[9] Fu J, Chang B, Tian Y, Xi F, Dong X. Novel C_3N_4–CdS composite photocatalysts with organic–inorganic heterojunctions: in situ synthesis, exceptional activity, high stability and photocatalytic mechanism. Journal of Materials Chemistry A. 2013, 1:3083-90.
[10] Cao SW, Yuan YP, Fang J, Shahjamali MM, Boey FY, Barber J, Loo SC, Xue C. In-situ growth of CdS quantum dots on g-C3N4 nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation. International Journal of Hydrogen Energy. 2013, 38:1258-66.
[11] Qian L, Hou Y, Yu Z, Li M, Li F, Sun L, Luo W, Pan G. Metal-induced Z-scheme CdS/Ag/g-C_3N_4 photocatalyst for enhanced hydrogen evolution under visible light: the synergy of MIP effect and electron mediator of Ag. Molecular Catalysis. 2018, 458:43-51.
[12] Tong H, Zhan X, Tian X, Li J, Qian D, Wu D. Understanding the energy level matching relationships between semiconductor photocatalysts and organic pollutants for effective photocatalytic degradations. Journal of colloid and interface science. 2018, 526:384-91.
[13] Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H2-production activity of graphene/C3N4 composites. The Journal of Physical Chemistry C. 2011, 115:7355-63.
[14] Khan ME, Khan MM, Cho MH. CdS-graphene nanocomposite for efficient visible-light-driven photocatalytic and photoelectrochemical applications. Journal of colloid and interface science. 2016, 482:221-32.
[15] AttariKhasraghi N, Zare K, Mehrizad A, Modirshahla N, Behnajady MA. Achieving the enhanced photocatalytic degradation of ceftriaxone sodium using CdS-g-C3N4 nanocomposite under visible light irradiation: RSM modeling and optimization. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2021, 31:3164-74.
[16] Sepahvand H, Ghasemi E, Sharbati M, Mohammadi MS, Pirlar MA, Shahverdizadeh GH. The magnetic graphene oxide/NHC catalyzed aerobic direct amidation and cross-dehydrogenative coupling of aldehydes. New Journal of Chemistry. 2019, 43:16555-65.
[17] Chai Y, Lu J, Li L, Li D, Li M, Liang J. TEOA-induced in situ formation of wurtzite and zinc-blende CdS heterostructures as a highly active and long-lasting photocatalyst for converting CO 2 into solar fuel. Catalysis Science & Technology. 2018, 8:2697-706.
[18] Kameli S, Mehrizad A. Ultrasound-assisted Synthesis of Ag-ZnS/rGO and its Utilization in Photocatalytic Degradation of Tetracycline Under Visible Light Irradiation. Photochemistry and Photobiology. 2019, 95:512-21.
[19] Palanivel B, Lallimathi M, Arjunkumar B, Shkir M, Alshahrani T, Al-Namshah KS, Hamdy MS, Shanavas S, Venkatachalam M, Ramalingam G. rGO supported g-C_3N_4/$CoFe_2O_4$ heterojunction: Visible-light-active photocatalyst for effective utilization of H_2O_2 to organic pollutant degradation and OH radicals production. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021, 9:104698.
[20] Dorraji MS, Amani-Ghadim AR, Rasoulifard MH, Taherkhani S, Daneshvar H. The role of carbon nanotube in zinc stannate photocatalytic performance improvement: experimental and kinetic evidences. Applied Catalysis B: Environmental. 2017, 205:559-68.
[21] Vorobiev AK, Menshykau D. Kinetics of photochemical reactions in optically dense media with reagent diffusion. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2008, 199:303-10.
[22] Behnajady MA, Modirshahla N, Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. Journal of hazardous materials. 2006, 133:226-32.
[23] Behnajady MA, Modirshahla N, Daneshvar N, Rabbani M. Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO_2 on glass plates. Chemical Engineering Journal.

[Downloaded from jicers.ir on 2023-02-12]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.12.1]

2007, 127:167-76.
[24] Daneshvar N, Rabbani M, Modirshahla N, Behnajady MA. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO_2 process. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2004,168:39-45.
[25] Malakootian M, Nasiri A, Asadipour A, Kargar E. Facile and green synthesis of $ZnFe_2O_4$@ CMC as a new magnetic nanophotocatalyst for ciprofloxacin degradation from aqueous media. Process Safety and Environmental Protection. 2019, 129:138-51.
[26] El-Kemary M, El-Shamy H, El-Mehasseb I. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. Journal of Luminescence. 2010, 130:2327-31.
[27] Aghdasi S, Shokri M. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in the presence of synthesized ZnO nanocatalyst: The effect of operational parameters. Iranian Journal of Catalysis. 2016, 6:481-7.

[Downloaded from jicers.ir on 2023-02-12]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.12.1]

Synthesis and Characterization of CdS/g-C_3N_4/rGO Composite and Evaluation of its Photocatalytic Performance from Kinetics Perspective

Mohsen Qrajhdaghy[1], Ali Mehrizad[2,*], Parvin Gharbani[3], Gholam Hossein Shahverdizadeh[2]

[1]Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
[2]Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.
[3]Department of Chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran.

* mehrizad@iaut.ac.ir

Abstract: In this research, CdS/g-C_3N_4 /rGO ternary composite was prepared by hydrothermal method and characterized using various techniques including X-ray diffraction (XRD), field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) and UV-Visible spectrophotometer. The photocatalytic activity of the prepared composite was evaluated from kinetics perspective by studying the removal of ciprofloxacin antibiotic under visible light. Kinetics studies based on the Langmuir-Hinshelwood model showed that the photocatalytic removal of ciprofloxacin by CdS/g-C_3N_4 /rGO follows the first-order kinetics model. It was found that the removal rate decreases with increasing drug concentration. In addition, by increasing the amount of catalyst from 0.1 to 0.7 gL^{-1}, the reaction rate increases and further increase of the catalyst leads to a decrease in rate. The effect of pH showed that the photocatalytic removal rate of ciprofloxacin at neutral medium is much higher than acidic and alkaline conditions.

Keywords: CdS/g-C_3N_4 /rGO, Ciprofloxacin, Photocatalysis, Kinetics.

[Downloaded from jicers.ir on 2023-02-12]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.12.1]