

Synthesis and Photocatalytic Evaluation of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) with Controlled Synthesis Conditions for the Removal of Ciprofloxacin from Aqueous Media

Mehran Bijari¹, Afsaneh Shahbazi^{2*}

1- Postdoctoral researcher at Environmental Sciences and Engineering at the Environmental Sciences Research Institute, Shahid Beheshti University

2- Associate Professor, Department of Environmental Technologies, Research Institute of

Email: a_shahbazi@sbu.ac.ir

Abstract

Pharmaceutical contamination, particularly by antibiotics, represents one of the most critical environmental challenges in aquatic systems due to their high chemical stability and persistence. Ciprofloxacin, as a widely used antibiotic, is resistant to removal by conventional wastewater treatment methods. In this study, porous graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) with a high specific surface area was synthesized via a thermal method under a nitrogen atmosphere using three different gas flow rates of 10, 40, and 80 mL/min, denoted as G-10, G-40, and G-80, respectively. The synthesized samples were systematically characterized using XRD, FTIR, BET, PL, and FE-SEM analyses, confirming the formation of an improved structure with enhanced optical properties. BET analysis revealed that the G-10 sample exhibited the highest specific surface area (46.6 m²/g), which significantly enhanced light absorption and improved photocatalytic efficiency. The photocatalytic performance of the samples was evaluated for ciprofloxacin degradation at an initial concentration of 10 mg L⁻¹ under visible LED irradiation and optimized conditions (catalyst dosage: 1.0 g/L, pH = 5). The results demonstrated that G-10 achieved a degradation efficiency of 96.4% within 90 min, whereas lower efficiencies were observed for G-40 and G-80 due to their reduced surface areas. Kinetic analysis indicated that the degradation process followed a pseudo-first-order model with a high correlation coefficient ($R^2 = 0.9967$). Furthermore, recyclability tests confirmed the excellent stability of the photocatalyst, as the degradation efficiency remained above 92.6% after several consecutive cycles. Overall, the results suggest that g-C₃N₄ synthesized under a nitrogen flow rate of 10 mL/min, owing to its optimized structural and optical characteristics, can serve as an efficient and stable photocatalyst for the removal of pharmaceutical contaminants from aqueous environments.

Keyword: Graphitic Carbon nitride (g-C₃N₄), Atmospheric gas flow rate, Ciprofloxacin degradation, Water purification

سنتر و ارزیابی فتوکاتالیستی کربن نیتريد گرافیتی ($g-C_3N_4$) با شرایط سنتر کنترل شده برای حذف سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی

مهران بیجاری^۱، افسانه شهبازی^۲

۱- پژوهشگر پسادکتری، علوم و مهندسی محیط‌زیست پژوهشکده علوم محیطی دانشگاه شهید بهشتی

۲- دانشیار گروه فناوری های محیط‌زیست پژوهشکده علوم محیطی دانشگاه شهید بهشتی

ایمیل: a_shahbazi@sbu.ac.ir

چکیده

آلودگی دارویی به ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل پایداری شیمیایی، یکی از مهم‌ترین چالش‌های محیط‌زیست در منابع آبی محسوب می‌شود. سیپروفلوکساسین به عنوان یک آنتی‌بیوتیک پرمصرف، به سختی با روش‌های مرسوم تصفیه حذف می‌شود. در این پژوهش، نانوماده کربن نیتريد گرافیتی ($g-C_3N_4$) با ساختاری متخلخل و سطح ویژه بالا به روش حرارتی در اتم‌سفر نیتروژن و با سه نرخ جریان گاز متفاوت ۱۰، ۴۰ و ۸۰ میلی‌لیتر بر دقیقه سنتر شد (به ترتیب با نام‌های G-10، G-40، G-80). نمونه‌های سنتر شده با استفاده از آزمون‌های XRD، FTIR، BET، PL و FE-SEM مورد شناسایی قرار گرفتند که نتایج نشان‌دهنده تشکیل ساختاری بهبود یافته و ویژگی‌های نوری کارآمد بود. نتایج BET نشان داد نمونه G-10 دارای بیشترین سطح ویژه به مقدار $46/6 \text{ m}^2/\text{g}$ است که منجر به بهبود جذب نور و راندمان بالاتر فرآیند فتوکاتالیستی شد. ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی در حذف سیپروفلوکساسین با غلظت اولیه 10 mg/L تحت تابش نور مرئی LED و در شرایط بهینه (دوز کاتالیست 10 g/L ، $\text{pH}=5$) نشان داد که G-10 می‌تواند ۹۶٫۴ درصد از دارو را در مدت ۹۰ دقیقه حذف کند، در حالی که راندمان نمونه‌های G-40 و G-80 به دلیل سطح ویژه کمتر کاهش یافت. بررسی سینتیکی فرآیند تخریب دارو نشان داد که این واکنش از مدل شبه مرتبه اول ($R^2=0/9967$) تبعیت می‌کند. همچنین آزمون‌های بازیافت نشان دادند که کارایی کاتالیست پس از چندین چرخه استفاده افت محسوسی نداشته و همچنان قادر است ۹۲٫۶ درصد از دارو را از محلول آبی حذف کند. نتایج نشان می‌دهد، نانوماده $g-C_3N_4$ سنتر شده با جریان نیتروژن 10 mL/min به دلیل ویژگی‌های ساختاری بهبود یافته می‌تواند به عنوان یک فتوکاتالیست مؤثر برای حذف آلاینده‌های دارویی از منابع آبی به کار گرفته شود.

کلید واژه: کربن نیتريد گرافیتی ($g-C_3N_4$)، نرخ جریان گاز اتمسفر، حذف سیپروفلوکساسین، تصفیه آب

۱. مقدمه

امروزه حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در اکوسیستم‌های آبی به عنوان یک تهدید بیولوژیک جهانی شناخته می‌شود که با تاثیر مستقیم بر ساختار و عملکرد محیط‌زیست، سلامت موجودات زنده را به مخاطره انداخته است [۱، ۲]. ورود این ترکیبات به چرخه آب عمدتاً از طریق سه مجرای اصلی صورت می‌گیرد: پسماندهای صنایع دارویی، فعالیت‌های کشاورزی و دامپروری، و فاضلاب‌های بیمارستانی و خانگی [۳]. نکته حائز اهمیت، شناسایی این مواد در منابع مختلف از جمله آب‌های زیرزمینی و آشامیدنی است که نشان‌دهنده ناکارآمدی سیستم‌های فعلی تصفیه فاضلاب در حذف کامل آن‌هاست. حساسیت این موضوع به حدی است که سازمان جهانی بهداشت آن را از جدی‌ترین چالش‌های سلامت قرن حاضر قلمداد کرده است. بر این اساس، تمرکز بر روش‌های تحقیق و توسعه جهت دستیابی به تکنولوژی‌های حذف موثر این آلاینده‌های مقاوم، به یک اولویت پژوهشی در حوزه مهندسی محیط‌زیست تبدیل شده است [۴].

تعیین روش تصفیه، تابعی مستقیم از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آلودگی و بازدهی مکانیسم‌های حذف مورد نظر است [۵]. طی دهه‌های گذشته، تحقیقات گسترده‌ای بر پیاده‌سازی روش‌های متنوع پالایشی متمرکز شده است که از جمله پرکاربردترین آن‌ها می‌توان به فرایندهای کلاسیک مانند انعقاد، لخته‌سازی و ترسیب شیمیایی اشاره کرد. علاوه بر این، روش‌های پیشرفته‌تری همچون فرآیندهای الکتروشیمیایی، جذب سطحی بر روی بسترهای نوین، تصفیه بیولوژیکی و به‌ویژه تخریب فوتوکاتالیستی، به عنوان یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، جایگاه ویژه‌ای در حذف آلاینده‌های مقاوم از پساب‌های صنعتی و شهری یافته‌اند [۶]. کربن نیتريد گرافیتی ($g-C_3N_4$) به دلیل خواص فیزیکوشیمیایی منحصر به فردی که شامل پایداری حرارتی و شیمیایی قوی، باند گپ مناسب (حدود ۲,۷ الکترون‌ولت)، سنتز مقرون به صرفه و مقیاس پذیر و بی‌خطر بودن برای محیط زیست است، توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده است [۷، ۸]. به همین دلیل، به عنوان یک فوتوکاتالیست نسل بعدی، فاقد فلز و فعال در نور مرئی، شناخته شده است. این ویژگی‌ها آن را برای حل چالش‌های جهانی در تبدیل انرژی پاک و اصلاح محیط زیست، از جمله تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی پایدار، تولید هیدروژن با استفاده از انرژی خورشیدی، کاهش دی‌اکسید کربن، تثبیت نیتروژن، کاربردهای ضد میکروبی و پلترم‌های حسگری هوشمند، بسیار مناسب می‌سازد [۹].

علی‌رغم مزایای ذکر شده، کارایی فوتوکاتالیستی $g-C_3N_4$ بالک به دلیل محدودیت‌های ساختاری ذاتی آن، از جمله سطح ویژه پایین (کمتر از ۱۵ متر مربع بر گرم)، کمبود مکان‌های فعال قابل دسترس و دینامیک حامل بار ناکارآمد، به شدت محدود است. برای غلبه بر این موانع، مهندسی ساختاری و مورفولوژیکی، به ویژه سنتز نانو صفحات دوبعدی، به عنوان یک راهبرد کلیدی مطرح شده است. نانو صفحات لایه‌لایه شده، سطح ویژه بالاتر و دسترسی بهتر به مکان‌های فعال را فراهم می‌کند که به بهبود قابل توجهی در عملکرد فوتوکاتالیستی آن می‌انجامد [۱۰-۱۲]. اگرچه روش‌های فعلی برای ساخت نانو صفحات $g-C_3N_4$ مؤثر هستند، اما با چالش‌های مهمی در زمینه مقیاس‌پذیری مواجه هستند. این مشکلات شامل بازده محصول پایین (کمتر از ۴ درصد در مورد پیش‌ساز اوره) و نیاز به پروتکل‌های سنتز چندمرحله‌ای و انرژی‌بر است که هزینه‌های بالایی را به همراه دارد. این محدودیت‌ها نه تنها کاربرد صنعتی این ماده را با مشکل روبه‌رو می‌کنند، بلکه با اصول

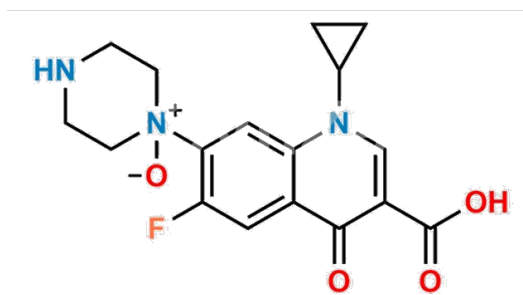
شیمی سبز و روش‌های پایدار در پردازش مواد نیز در تضاد هستند. با توجه به افزایش فشارهای زیست‌محیطی و نیاز مبرم به تولید فوتوکاتالیست‌های اقتصادی و سبز، رویکردهای سنتزی جدیدی مورد نیاز است که از نظر منابع کارآمد، تک‌مرحله‌ای و مناسب برای تولید انبوه باشند. این رویکردها باید در عین حال، عملکرد ماده را حفظ یا بهبود بخشند. دستیابی به این اهداف، بهینه‌سازی استراتژیک پارامترهای عملیاتی را ضروری می‌سازد و اتکا به افزودنی‌ها یا اصلاحات پس از سنتز را از میان برمی‌دارد [۱۳، ۱۴].

در حالی که مطالعات متعددی به بررسی نقش پیش‌سازها، دمای عملیات حرارتی و نوع گاز اتمسفر در سنتز $g-C_3N_4$ پرداخته‌اند [۱۵]، یک پارامتر فرآیندی بنیادی، یعنی سرعت جریان گاز، کمتر مورد توجه قرار گرفته است. این متغیر می‌تواند به طور مستقیم بر دینامیک انتقال حرارت و جرم، حذف محصولات جانبی فرار و سینتیک تبلور بگذارد و در نتیجه، ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی محصول نهایی را تعیین کند. این روش ساده، که نیاز به مراحل پیچیده یا مواد افزودنی را مرتفع می‌سازد، یک استراتژی کارآمد، مقیاس‌پذیر و سبز برای طراحی فوتوکاتالیست‌های پیشرفته $g-C_3N_4$ ارائه می‌کند که به طور مستقیم به نیازهای جهانی در حوزه فناوری‌های پایدار پاسخ می‌دهد. مطالعه حاضر به طور نوآورانه به بررسی سیستماتیک تأثیر سرعت جریان گاز نیتروژن بر پلیمریزاسیون حرارتی ملامین و در پی آن بررسی کارایی $g-C_3N_4$ سنتز شده برای حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین به عنوان یک آلاینده دارویی می‌پردازد. به این ترتیب نمونه‌های $g-C_3N_4$ در سه نرخ متفاوت سرعت جریان گاز (پایین، متوسط و بالا) سنتز و آنالیزهای دستگاهی BET، XRD، FTIR، FE-SEM، PL و DRS برای مشخصه‌یابی آن‌ها انجام شد. همچنین آزمایشات حذف فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین تحت نور مرئی LED برای سنجش کارایی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده و پارامترهای مختلف موثر بر آن انجام شد.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد

در این مطالعه تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای گرید آنالیتیکال بودند، از این رو نیازی به انجام مراحل اضافی خالص‌سازی وجود نداشت. ملامین (Melamine) به عنوان پیش‌ماده سنتز کربن نیتريد گرافیتی از شرکت مرک تأمین شد. آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین، که دارای جرم مولکولی ۳۳۱٫۳ گرم بر مول و فرمول شیمیایی $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ است، از شرکت Exir تهیه شد. تصویر ساختاری این ترکیب دارویی در شکل ۱ نمایش داده شده است.



شکل ۱- ساختار مولکولی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین

Figure 1. Molecular structure of the antibiotic ciprofloxacin.

۱-۲ سنتز کربن نیتريد گرافیتی (g-C₃N₄)

برای سنتز نمونه‌های g-C₃N₄، ۱۰ گرم ملامین در یک قایق آلومینایی به ابعاد ۲×۲×۱۰ سانتی‌متر قرار داده شد. این قایقک در یک کوره لوله‌ای با نرخ ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. پس از رسیدن به این دما، به مدت ۳ ساعت در همان دما نگهداری شد و سپس به طور طبیعی تا دمای اتاق سرد شد. در طول فرایند حرارت‌دهی، از گاز نیتروژن به عنوان اتمسفر برای واکنش پلیمریزاسیون استفاده شد. نرخ جریان گاز نیتروژن در مقادیر ۱۰، ۴۰ و ۸۰ میلی‌لیتر بر دقیقه تنظیم گردید. نمونه‌های سنتز شده بر اساس نرخ جریان اتمسفر به ترتیب با نام‌های G-10، G-40 و G-80 نام‌گذاری شدند.

۲-۲ مشخصه‌یابی نانومواد سنتز شده

مساحت سطح ویژه و حجم حفره نانومواد سنتز شده با استفاده از آنالایزر Belsorb MINI X (آلمان) اندازه‌گیری شد. ویژگی‌های نوری این نانومواد با استفاده از طیف‌سنجی بازتاب نفوذی (UV-Vis DRS) UV-Vis توسط دستگاه Shimadzu UV-3600i Plus (ژاپن) بررسی گردید. فاز بلوری نمونه‌ها با استفاده از پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) Bruker, D8 Advance، (آلمان) با تابش Cu K α در محدوده ۵ تا ۸۰ درجه (θ) مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) از نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ Mira3 Tescan از جمهوری چک به دست آمد که امکان تحلیل مورفولوژی سطح نانومواد سنتز شده را فراهم کرد. طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با استفاده از طیف‌سنج Shimadzu 8400، (ژاپن) و قرص‌های استاندارد KBr در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1} سنجش شد. طیف‌های فوتولومینسانس (PL) نمونه‌ها با استفاده از سیستم طیف‌سنجی PL مدل RF-6000 از شرکت Shimadzu (ژاپن) به دست آمد.

۳-۲ ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی

برای بررسی راندمان فتوکاتالیستی نمونه‌های g-C₃N₄ آزمون‌ها در شرایط یکسانی انجام گرفت. در این شرایط، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول آنتی‌بیوتیک با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، در pH برابر ۵ و در حضور ۲۵ میلی‌گرم از فتوکاتالیست تحت تابش یک منبع نوری LED با توان ۵۰ وات (شرکت گلنور) قرار گرفت. هدف این آزمایش‌ها، هم تأیید سنتز موفقیت‌آمیز نانوکامپوزیت‌ها و هم تعیین ترکیب بهینه در فرآیند سنتز بود. برای ارزیابی حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین، ابتدا طیف جذبی محلول در ناحیه ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر با استفاده از دستگاه UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت و حداکثر طول موج جذب در ۲۷۳ نانومتر (λ_{max}) مشخص گردید. بر این اساس، بازده حذف سیپروفلوکساسین در طول موج ۲۷۳ نانومتر توسط اسپکتروفوتومتر مدل DR6000 (Hach) و مطابق رابطه (۱) محاسبه شد. در این معادله، C_f و C_i به ترتیب نشان‌دهنده غلظت اولیه و نهایی آنتی‌بیوتیک بر حسب mg/L هستند:

$$\text{Efficiency}(\%) = 100 \times \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad \text{رابطه ۱)}$$

علاوه بر این، برای بررسی رفتار سینتیکی تجزیه فتوکاتالیستی، آزمایش‌ها با غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک و همچنین آزمون پایداری فتوکاتالیست پس از پنج چرخه حذف و بازیابی متوالی انجام گرفت. تحلیل سینتیکی فرآیند تخریب بر اساس مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم (روابط ۲ و ۳) صورت پذیرفت. در این روابط، k ثابت سرعت واکنش و C_0 و C به ترتیب بیانگر غلظت لحظه‌ای و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک هستند.

$$-Kt = \ln[(C/C_0)] \quad \text{رابطه ۲)}$$

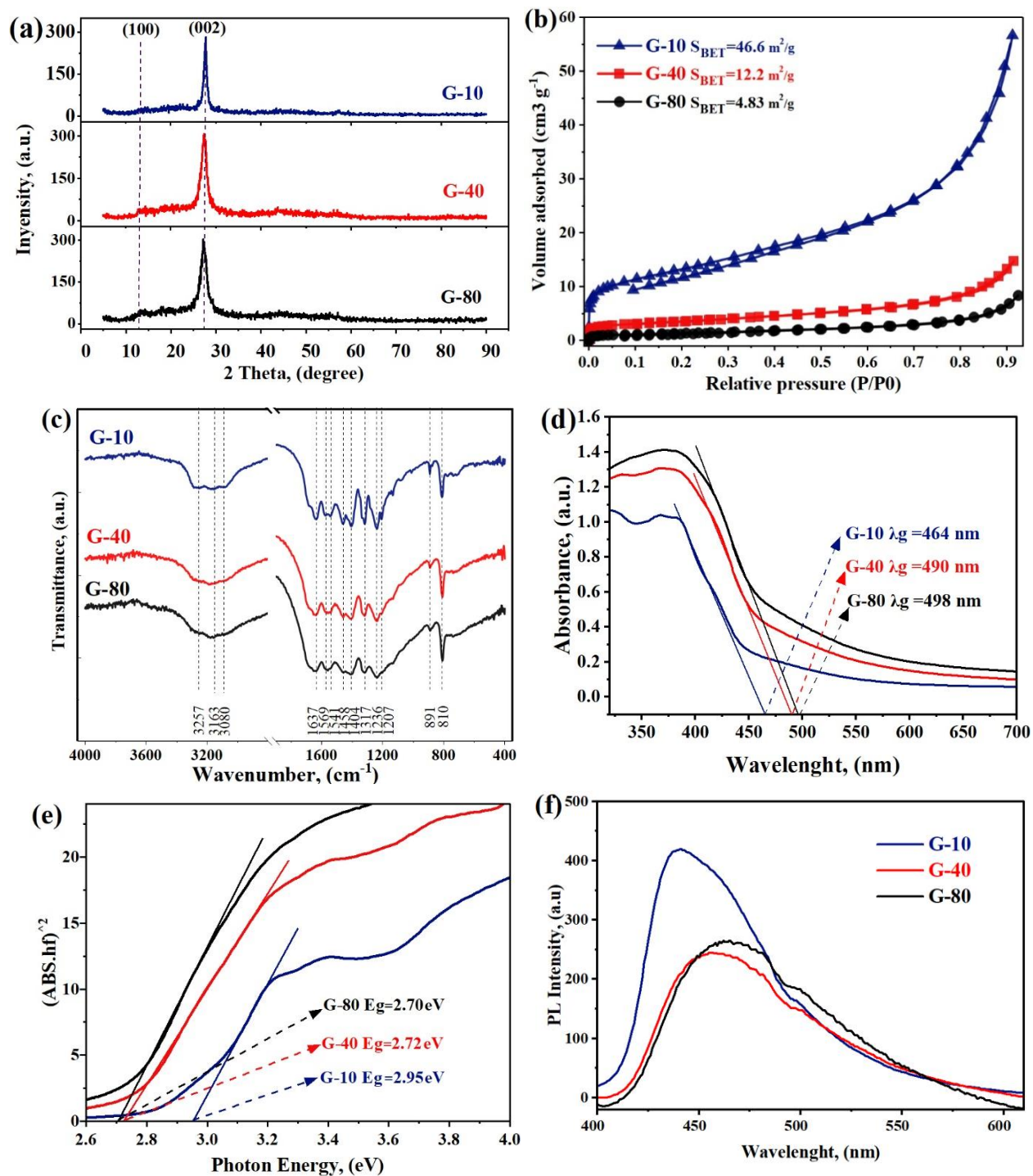
$$Kt = 1/[C] - 1/[C_0] \quad \text{رابطه ۳)}$$

۳. نتایج و بحث

۳-۱ مشخصه یابی نانومواد سنتز شده

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های سنتز شده در شکل ۲a نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تمامی نمونه‌ها دو پیک پراش مشخص در زوایای 27° و 13° را نمایش می‌دهند که بیانگر شباهت ساختاری بلوری آن‌ها مطابق با کارت استاندارد JCPDS شماره ۸۷-۱۵۲۶ است. این پیک‌ها به صفحات بلوری (۰۰۲) و (۱۰۰) ساختار C_3N_4 نسبت داده می‌شوند [۱۶]. به‌طور دقیق‌تر، پیک (۰۰۲) مربوط به چیدمان بین‌لایه‌ای واحدهای هپتازین بوده و پیک (۱۰۰) به آرایش درون‌صفحه‌ای واحدهای تریس-تریازین مربوط می‌شود [۱۷]. بررسی الگوهای XRD نشان می‌دهد که شدت پیک بلوری (۰۰۲) از نمونه G-80 به G-10 کاهش یافته است. این رفتار نشان‌دهنده وقوع لایه‌برداری مؤثر در نمونه‌ها و مرتبط با کاهش نرخ جریان گاز محیط است [۱۸]. علاوه بر این، پیک (۱۰۰) در نمونه G-10 به‌سختی قابل شناسایی است که این موضوع حاکی از کاهش ابعاد صفحات درون‌لایه‌ای در این نمونه است [۱۶, ۱۹]. این تغییرات می‌تواند با افزایش سطح فعال و کاهش بازترکیب بار، عملکرد فوتوکاتالیستی را بهبود بخشد. نتایج ایزوترم‌های جذب و واجذب گاز N_2 ویژگی‌های سطح ویژه به دست آمده از مدل BET در شکل ۲b و جدول ۱ ارائه شده‌اند. داده‌ها نشان می‌دهند که کاهش نرخ جریان گاز محیط، به‌طور چشمگیری سطح ویژه نمونه‌ها را افزایش می‌دهد. نمونه G-10 بالاترین سطح ویژه را با مقدار $46.6 \text{ m}^2/\text{g}$ نشان می‌دهد، در حالی که نمونه G-80 کمترین مقدار را با $4.8 \text{ m}^2/\text{g}$ دارا است. این افزایش حدوداً ۱۰ برابری در سطح ویژه که ناشی از کاهش نرخ جریان گاز محیط در طول واکنش پلیمریزاسیون است، به افزایش ماندگاری و غلظت گازهای متصاعد شده (از جمله آمونیاک و CO_2) در اطراف پیش‌ماده نسبت داده می‌شود. حضور این گازها در محیط واکنش پلیمریزاسیون سبب بهبود سطح ویژه C_3N_4 -g و ارتقای کارایی فوتوکاتالیستی آن می‌شود [۱۴, ۱۵]. گسترش سطح ویژه می‌تواند با فراهم‌سازی سایت‌های فعال بیشتر برای جذب نور و تسهیل انتقال جرم و حامل‌های بار در طول فرآیند فوتوکاتالیستی، عملکرد نمونه را تقویت کند [۲۰]. آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) در

محدوده $400-4000\text{ cm}^{-1}$ (شکل ۲c) شواهد قوی از یکنواختی نسبی شیمی سطحی نمونه‌های سنتز شده $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ارائه می‌دهد. الگوهای FTIR همه نمونه‌ها رفتار مشابهی را نشان می‌دهند که با گزارش‌های پیشین مطابقت دارد [۲۱]. این طیف سه ناحیه شاخص ساختاری را مشخص می‌کند: ناحیه نخست ($810-891\text{ cm}^{-1}$) مربوط به ارتعاشات کششی حلقه‌های تریازین است که هسته اصلی ساختار را تشکیل می‌دهند؛ ناحیه دوم ($1200-1650\text{ cm}^{-1}$) به پیوندهای کربن-نیترژن در ساختارهای آروماتیک مربوط است که برای گسترش شبکه کربونیتريد ضروری است [۲۲]؛ شدت باندهای جذبی در این بازه در نمونه‌های سنتز شده در نرخ جریان پایین افزایش یافته است که این امر به تشکیل شبکه‌ای منسجم‌تر و درجه بالاتر پلیمریزاسیون نسبت داده می‌شود و استحکام ساختاری نمونه را بهبود می‌بخشد. ناحیه سوم ($3000-3300\text{ cm}^{-1}$) حضور گروه‌های عاملی آمینی را نشان می‌دهد [۲۳، ۲۴]، و باند جذبی در 891 cm^{-1} به خمشی N-H این گروه‌ها مربوط است [۱۶]. در این نواحی، اختلاف چشمگیری در شدت پیک‌ها به‌ویژه در نمونه G-10 نسبت به سایر نمونه‌ها مشاهده می‌شود. این افزایش قابل توجه در شدت پیک به وجود گروه‌های آمینی پیوند یافته به سطح نمونه در حین سنتز نسبت داده می‌شود [۲۵-۲۷]، که احتمالاً ناشی از افزایش غلظت گاز آمونیاک در محیط واکنش پلیمریزاسیون این نمونه‌ها است. ویژگی‌های نوری تمامی نمونه‌های سنتز شده $\text{g-C}_3\text{N}_4$ در شکل‌های ۲d,e و نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲d مشاهده می‌شود، تمامی نمونه‌ها قابلیت جذب نور مرئی را دارا هستند. با این حال، با کاهش نرخ جریان گاز، جابجایی قابل توجهی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر (آبی‌شدن لبه جذب) رخ داد. در نتیجه، باند گپ محاسبه‌شده نمونه‌ها از 2.7 eV برای G-80 به 2.95 eV برای G-10 افزایش یافت (شکل ۲e). مطالعات پیشین نشان داده‌اند که این تغییرات ناشی از اثر اندازه کوانتومی است که با کاهش اندازه ذرات رخ می‌دهد [۲۸]. اگرچه این اثر می‌تواند تا حدودی موجب بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی شود، اما کاهش بیش از حد اندازه ذرات ممکن است باعث افزایش بیش از اندازه گاف انرژی گردد که در نهایت فعال‌سازی فوتوکاتالیست توسط نور مرئی را محدود می‌کند [۲۹]. طیف‌های فوتولومینسانس (PL) در شکل ۲f، اطلاعاتی پیرامون بازدهی بازترکیب حامل‌های بار در نمونه‌های مختلف ارائه می‌دهند. جابه‌جایی پیک‌های PL به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر در نمونه‌های سنتز شده در نرخ‌های جریان پایین، با افزایش انرژی باند گپ که پیش‌تر در نتایج DRS مشاهده شد، مطابقت دارد. با این حال، مشاهده می‌شود که شدت PL در نمونه G-10 نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است؛ پدیده‌ای که به‌طور معمول می‌تواند نشان‌دهنده نرخ بازترکیب بالاتر جفت‌های الکترون-حفره باشد. با این وجود، در تفسیر فعالیت فوتوکاتالیستی برتر این نمونه، باید توازنی میان خواص نوری و ویژگی‌های بافتی در نظر گرفت. اگرچه شدت PL بالاتر ممکن است ناشی از وجود مراکز بازترکیب تابشی بیشتر در ساختار نانورقه‌ها باشد، اما سطح ویژه بسیار بالای این نمونه (مطابق نتایج BET) می‌تواند با فراهم کردن سایت‌های فعال سطحی گسترده، بخشی از اثرات منفی بازترکیب را جبران نماید. در واقع، افزایش سطح در دسترس، احتمال نفوذ حامل‌های بار به سطح و شرکت در واکنش‌های اکسایش-کاهش را پیش از بازترکیب افزایش می‌دهد. بنابراین، اگرچه شدت PL بالاتر در نگاه اول یک پارامتر محدودکننده به نظر می‌رسد، اما به نظر می‌رسد در این مورد خاص، هم‌افزایی میان تخلخل بالا و نانورقه‌ای شدن ساختار، نقش تعیین‌کننده‌تری در ارتقای فعالیت فوتوکاتالیستی ایفا کرده است. البته تایید دقیق‌تر رفتار دینامیک بارها مستلزم مطالعات الکتروشیمیایی تکمیلی است.



شکل ۲- (a) الگوهای XRD نمونه های $g-C_3N_4$; (b) ایزوترم های جذب-وا جذب گاز N_2 (BET); (c) طیف FTIR نمونه های $g-C_3N_4$ سنتز شده؛ (d) طیف جذبی فرابنفش-مرئی نمونه های $g-C_3N_4$ سنتز شده؛ (e) انرژی شکاف باند گپ نمونه های $g-C_3N_4$ سنتز شده؛ (f) طیف های فوتولومینسانس (PL) با طول موج تحریک ۳۶۰ نانومتر

Figure 1. (a) XRD patterns of $g-C_3N_4$ samples; (b) N_2 adsorption–desorption isotherms (BET); (c) FTIR spectra of the synthesized $g-C_3N_4$ samples; (d) UV–visible absorption spectra of the synthesized

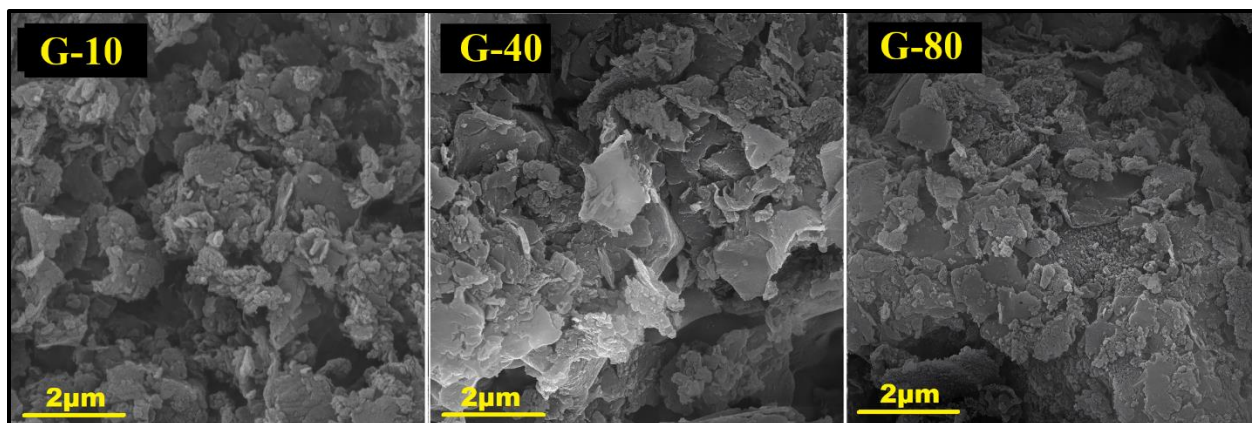
g-C₃N₄ samples; (e) band gap energy of the synthesized g-C₃N₄ samples; (f) photoluminescence (PL) spectra recorded at an excitation wavelength of 360 nm.

جدول ۱- نتایج آنالیز BET برای نمونه‌های g-C₃N₄ سنتز شده

Table 1. BET analysis results of the synthesized g-C₃N₄ samples

Samples	Specific surface area, (m ² /g)	Total pore volume, (cm ³ /g)	Average pore diameter	BJH model pore diameter
G-10	46.6	0.0875	7.6	1.66
G-40	12.2	0.0228	8.4	1.88
G-80	4.83	0.0129	10.6	1.88

بررسی‌های مورفولوژی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) نشان‌دهنده وابستگی شدید مورفولوژی محصول نهایی به دینامیک جریان گاز محیطی است (شکل ۲). در نرخ‌های جریان بالا، ساختار غالب به صورت تجمعات متراکم، نامنظم و سه‌بعدی مشاهده شد که بیانگر رشد غیرکنترل شده و تشکیل فاز توده‌ای (Bulk structure) است. در مقابل، تقلیل نرخ جریان به ۱۰ mL/min با تغییر پارادایم رشد، منجر به گذار ساختاری از توده‌های متراکم به نانورقه‌های دوبعدی (2D nanosheets) و کاهش معنادار ابعاد ذرات گردید. در نمونه G-80، ورقه‌ها ضخیم‌تر و تجمعات بزرگ‌تر بوده و ساختار غالب هنوز متراکم و سه‌بعدی است. در نمونه G-40، کاهش اندازه تجمعات و شروع تشکیل ورقه‌های نازک‌تر مشاهده شد، که نمایانگر گذار جزئی از ساختار توده‌ای به نانورقه‌ها است. نمونه G-10، بیشترین درجه لایه‌ای شدن را نشان می‌دهد؛ ورقه‌ها به وضوح نازک، گسترده و جدا از هم هستند و مورفولوژی ورقه‌ای دوبعدی غالب شده است. این دگرذیسی مورفولوژیکی مستقیماً به شیب غلظتی گازهای فرار تولید شده در حین پلیمریزاسیون حرارتی ملامین نسبت داده می‌شود؛ کاهش نرخ جریان اتمسفری سبب محبوس شدن گازهای خودتولید شده (Self-generated gases) به‌ویژه آمونیاک در مجاورت پیش‌ماده می‌گردد. اشباع محیط از آمونیاک، نه تنها اتمسفر پلیمریزاسیون یکنواخت‌تری را نسبت به روش‌های متداول چگالش حرارتی دیکته می‌کند، بلکه به عنوان یک الگوی نرم (Soft template) عمل کرده و القاکننده تخلخل در شبکه g-C₃N₄ است [۲۰]. علاوه بر این، در دماهای عملیاتی بالا، تجزیه آمونیاک به گونه‌های رادیکالی واکنش‌پذیر (شامل NH₂• و NH•) منجر به وقوع فرآیند اچینگ شیمیایی در حین سنتز می‌شود که به‌طور هم‌زمان باعث نازک شدن ورقه‌ها و توسعه تخلخل‌های ساختاری می‌گردد [۳۰]. این یافته‌ها با نتایج آنالیز سطح ویژه همخوانی کامل داشته و مؤید این است که بهینه‌سازی نرخ جریان گاز، مسیری موثر برای افزایش سطح در دسترس و بهبود ویژگی‌های بافتی نانو ساختار فراهم می‌آورد.



شکل ۳- تصاویر FE-SEM از نمونه‌های g-C₃N₄ سنتز شده

Figure 3. FE-SEM images of the synthesized g-C₃N₄ samples

۳-۲ ارزیابی کارایی فوتوکاتالیست‌ها در تخریب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین

برای بررسی دقیق‌تر میزان کارایی فوتوکاتالیست‌های تولیدشده، آزمایش حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین تحت شرایط یکسان عملیاتی صورت گرفت و داده‌های حاصل از این فرآیند همراه با جزئیات پارامترهای آزمایشی در شکل ۴a ارائه شده‌اند. نتایج به دست آمده به روشنی نشان دادند که تغییرات نرخ جریان گاز اتمسفری نقش تعیین‌کننده‌ای در بهبود یا تضعیف عملکرد فوتوکاتالیستی g-C₃N₄ دارد. کاهش تدریجی جریان گاز باعث شد که بازده تخریب فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در طول ۱۲۰ دقیقه تابش نور مرئی به طور چشمگیری ارتقا یابد؛ به طوری که میزان حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از مقدار اولیه ۱۸/۶ درصد به حدود ۷۱/۲٪ در صد رسید. مطالعات پیشین به روشنی تأکید کرده‌اند که افزایش سطح ویژه می‌تواند ظرفیت جذب نور و انتقال بار فوتوکاتالیست‌ها را بهبود بخشد و در نهایت بازده واکنش‌های نوری را افزایش دهد [۲۹]. در راستای این یافته‌ها، کاهش نرخ جریان گاز اتمسفری در فرآیند ساخت نمونه‌های حاضر، منجر به شکل‌گیری ساختاری متخلخل‌تر و افزایش قابل ملاحظه سطح ویژه نمونه G-10 تا ۴۶/۶ m²/g شد. این عامل کلیدی را می‌توان به عنوان مهم‌ترین دلیل کارایی برجسته این نمونه در حذف فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین معرفی کرد. کاهش نرخ جریان نیتروژن در فرآیند پلیمریزاسیون حرارتی نقش مکانیزمی تعیین‌کننده‌ای در تنظیم ریزساختار و رفتار فوتوکاتالیستی g-C₃N₄ دارد. به‌طور مشخص، کاهش دبی N₂ تا ۱۰ mL/min موجب افزایش زمان ماند گازهای حاصل از تجزیه پیش‌ماده و ایجاد اچ ملایم درجا می‌شود که در نهایت به تشکیل ساختاری متخلخل‌تر با سطح ویژه بالاتر می‌انجامد. این تغییرات ساختاری، ضمن افزایش تعداد سایت‌های فعال در دسترس، مسیرهای انتقال بار را کوتاه‌تر کرده و باز ترکیب حامل‌های بار در حجم ماده را کاهش می‌دهد؛ امری که با کاهش شدت PL تأیید می‌شود. در نتیجه، هم‌افزایی میان سطح ویژه بالاتر، جدایش مؤثرتر بار و بهبود واکنش‌های بین‌سطحی، مستقیماً به افزایش کارایی حذف

فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین منجر می شود. در مقابل، نرخ های بالاتر جریان نیتروژن با خروج سریع تر گازها، مانع توسعه تخلخل شده و ساختارهای متراکم تری با بهره وری پایین تر در استفاده از حامل های بار ایجاد می کنند. در جدول ۲ خلاصه ای از تاثیر نرخ جریان گاز نیتروژن در فرآیند سنتز بر ساختار، ویژگی های نوری و عملکرد فتوکاتالیستی نمونه های $g-C_3N_4$ در تخریب سیپروفلوکساسین تحت نور مرئی ارائه شده است.

جدول ۲- تاثیر نرخ جریان گاز نیتروژن در فرآیند سنتز بر ساختار، ویژگی های نوری و عملکرد فتوکاتالیستی نمونه های $g-C_3N_4$ در تخریب سیپروفلوکساسین تحت نور مرئی

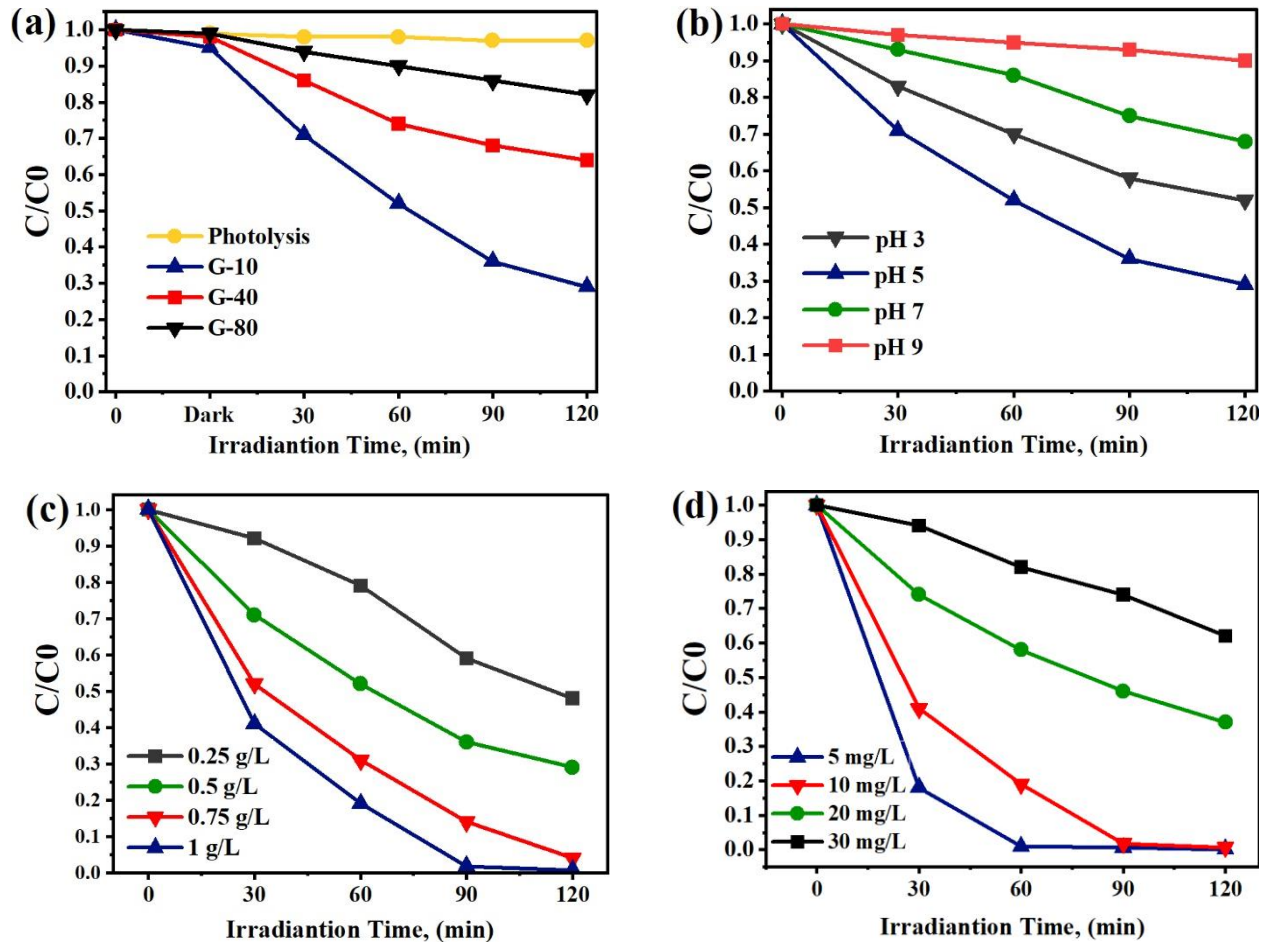
Table 2. Effect of nitrogen gas flow rate during synthesis on the structure, optical properties, and samples in the degradation of ciprofloxacin under visible photocatalytic performance of $g-C_3N_4$ light

Samples	N ₂ flow rate (mL/min)	Specific surface area, (m ² /g)	Absorption edge (nm)	Bandgap energy (eV)	PL intensity (relative)	Ciprofloxacin degradation, %
G-10	10	46.6	464	2.95	Minimum	71.2
G-40	40	12.2	490	2.72	Average	34.8
G-80	80	4.83	498	2.70	Maximum	18.6

۳-۳ تاثیر پارامترهای موثر بر حذف سیپروفلوکساسین

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۴b، تاثیر pH محیط بر کارایی تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین به خوبی مشهود است. pH محلول به عنوان یکی از پارامترهای اساسی در واکنش های فتوکاتالیستی، نقش تعیین کننده ای در تنظیم ویژگی های سطحی و برهم کنش های الکترواستاتیکی میان فتوکاتالیست و آلاینده دارد. تغییر در میزان pH می تواند هم بر بار سطحی جاذب و هم بر تعداد و فعالیت مکان های فعال کاتالیستی اثر گذار باشد و از این طریق سرعت و کارایی تخریب آلاینده را دگرگون سازد. مطابق داده ها، بیشترین بازده حذف دارو در شرایط اسیدی و به ویژه در pH برابر ۵ حاصل شده است. در این محیط، مولکول های سیپروفلوکساسین به دلیل پروتونه شدن، دارای بار مثبت هستند، در حالی که سطح فتوکاتالیست بار منفی پیدا می کند. این اختلاف بار منجر به ایجاد جاذبه قوی الکترواستاتیکی بین سطح نانو کامپوزیت و مولکول های آنتی بیوتیک شده و فرایند جذب اولیه را تسهیل می کند؛ عاملی که بهبود چشمگیری در تخریب فتوکاتالیستی این ترکیب دارویی به دنبال دارد [۳۱]. نتایج بررسی اثر مقدار فتوکاتالیست بر راندمان تخریب فتوکاتالیستی، که در شکل ۴c نمایش یافته است، بیانگر نقش کلیدی غلظت فتوکاتالیست در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین است. در این آزمایش، مقادیر مختلفی از نانو کامپوزیت به محلول آلاینده افزوده شد تا تاثیر تغییر دوز بر بازده حذف ارزیابی گردد. داده های به دست آمده نشان می دهد که با افزایش غلظت فتوکاتالیست از ۰/۵ g/L به ۱ g/L، بازده تخریب فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین از حدود ۷۱/۶٪ به حدود ۹۹/۳٪ ارتقاء یافته است. این روند افزایشی را می توان به افزایش تعداد سایت های

فعال نوری و مراکز واکنشی روی سطح نانوکامپوزیت نسبت داد که در دوزهای بالاتر امکان جذب بیشتر فوتون‌های تابشی و تولید گونه‌های فعال اکسیدکننده را فراهم می‌کنند. از دیدگاه مکانیزمی، با افزایش میزان فتوکاتالیست، سطح تماس میان نانوذرات و مولکول‌های آلاینده بزرگ‌تر شده و انتقال بارهای الکترونی در ساختار فتوکاتالیست تسهیل می‌شود؛ در نتیجه تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و سایر گونه‌های واکنش‌پذیر افزایش یافته و سرعت تخریب مولکول‌های سیپروفلوکساسین به طور محسوسی بهبود می‌یابد. با وجود این، باید توجه داشت که در دوزهای بسیار بالا، احتمال بروز پدیده کدورت یا انسداد مسیر نور وجود دارد که می‌تواند باعث کاهش شدت تابش مؤثر و افت بازدهی شود. بر اساس نتایج به دست آمده، دوز ۱ g/L به عنوان شرایط بهینه انتخاب گردید تا در آزمایش‌های بعدی بیشترین کارایی حذف در عین حفظ پایداری و صرفه اقتصادی حاصل شود. نتایج حاصل از بررسی تأثیر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین بر کارایی تخریب فتوکاتالیستی که در شکل ۴d ارائه شده است، نشان می‌دهد که راندمان حذف این آلاینده به طور قابل توجهی به مقدار اولیه دارو در محلول وابسته است. همان‌گونه که داده‌ها نشان می‌دهند، با افزایش غلظت سیپروفلوکساسین، سرعت و درصد تخریب به تدریج کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به اشباع شدن سطح فتوکاتالیست توسط مولکول‌های دارو نسبت داد؛ به طوری که با افزایش غلظت آلاینده، تعداد زیادی از مولکول‌ها بر سطح فتوکاتالیست جذب می‌شوند و در نتیجه سایت‌های فعال نوری مسدود می‌شود. این انسداد، دسترسی فوتون‌های تابشی به مراکز فعال و همچنین انتقال بارهای الکترونی را محدود کرده و به کاهش تولید رادیکال‌های اکسیدکننده و افت بازدهی منجر می‌شود. علاوه بر این، افزایش غلظت آلاینده می‌تواند باعث کاهش نفوذ نور در محلول و افزایش کدورت گردد که خود عاملی مضاعف در کاهش نرخ واکنش فتوکاتالیستی است [۳۲]. بر اساس نتایج تجربی و به منظور دستیابی به بیشترین بازده حذف همراه با پایداری فرایند، غلظت ۱۰ mg/L به عنوان مقدار بهینه سیپروفلوکساسین برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد تا تعادل مناسبی میان جذب سطحی، شدت تابش و کارایی تخریب برقرار شود.



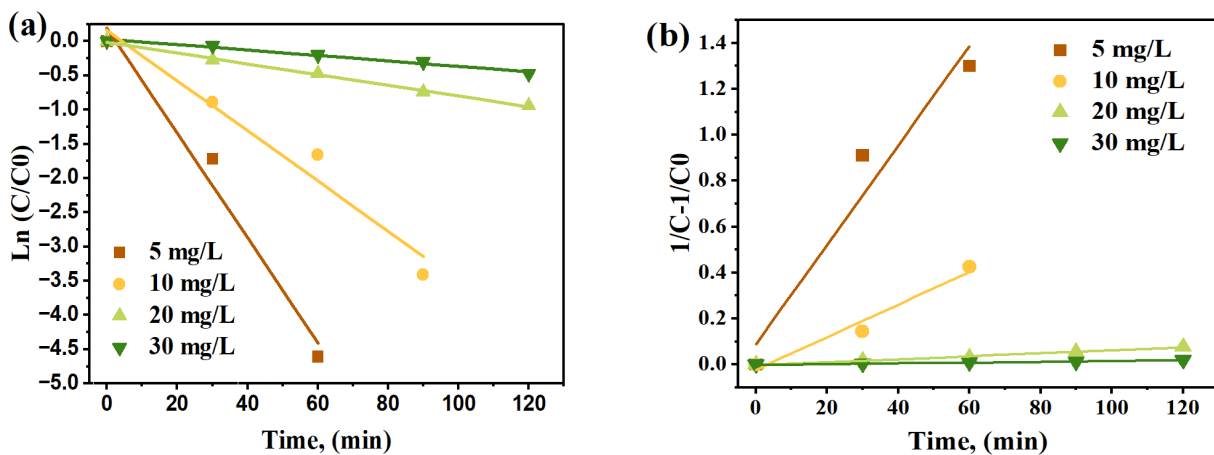
شکل ۴- (a) بررسی کارایی فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده در نرخ‌های مختلف جریان گاز (۸۰-۱۰ mL/min) برای تخریب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین؛ (b) تأثیر pH اولیه سیپروفلوکساسین (مقدار فتوکاتالیست = ۰/۵ g/L، غلظت سیپروفلوکساسین = ۱۰ mg/L، حجم محلول = ۵۰ mL)؛ (c) تأثیر مقدار اولیه فتوکاتالیست (pH = 5، غلظت سیپروفلوکساسین = ۱۰ mg/L، حجم محلول = ۵۰ mL)؛ (d) تأثیر غلظت اولیه فتوکاتالیست (pH = 5، مقدار فتوکاتالیست = ۱ g/L، حجم محلول = ۵۰ mL)

Figure 4. (a) Photocatalytic performance of the synthesized samples at different nitrogen gas flow rates (10–80 mL/min) for the degradation of the antibiotic ciprofloxacin; (b) Effect of initial pH of ciprofloxacin solution (catalyst loading = 0.5 g/L, ciprofloxacin concentration = 10 mg/L, solution volume = 50 mL); (c) Effect of initial catalyst amount (pH = 5, ciprofloxacin concentration = 10 mg/L, solution volume = 50 mL); (d) Effect of initial ciprofloxacin concentration (pH = 5, catalyst loading = 1 g/L, solution volume = 50 mL)

۳-۴ مطالعات سینتیکی

برای تحلیل رفتار سینتیکی فرآیند تخریب فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین در حضور فتوکاتالیست G-10، دو مدل سینتیکی شبه‌مرتب‌اول و شبه‌مرتب‌دوم مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۵a, b). در مدل شبه‌مرتب‌اول، داده‌های تجربی با رسم نمودار $\ln(C_0/C)$ بر حسب زمان تحلیل شدند و شیب خط حاصل به عنوان ثابت سرعت واکنش شبه‌مرتب‌اول (k_1) محاسبه شد.

به‌طور همزمان، مدل شبه‌مرتبه‌دوم با رسم رابطه $(1/C - 1/C_0)$ نسبت به زمان بررسی شد و شیب خط به دست آمده ثابت سرعت واکنش شبه‌مرتبه‌دوم (k_2) را نشان داد. مقایسه نتایج برازش داده‌ها با دو مدل نشان داد که تخریب نوری سیپروفلوکساسین در حضور فتوکاتالیست G-10 به‌طور کامل با مدل شبه‌مرتبه‌اول همخوانی دارد. این نتایج با ضریب همبستگی بالا ($R^2 = 0.9967$) تأیید شد. ضریب همبستگی بالا نشان می‌دهد که نرخ واکنش عمدتاً به غلظت لحظه‌ای آلاینده وابسته است و مکانیسم غالب تخریب شامل فرآیندهای جذب سطحی و اکسیداسیون رادیکالی است که به‌طور تک‌مرحله‌ای کنترل می‌شود. این یافته‌ها نه تنها مسیر واکنش را توضیح می‌دهند، بلکه بیانگر پایداری و کارایی بالای فتوکاتالیست G-10 در حذف سیپروفلوکساسین تحت شرایط نوری بهینه هستند.



شکل ۵- تحلیل سینتیکی مدل‌های شبه‌مرتبه‌اول (a) و شبه‌مرتبه‌دوم (b) مرتبط با واکنش تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط نمونه G-10

Figure 5. Kinetic analysis of the photocatalytic degradation of the antibiotic ciprofloxacin by the G-10 sample using (a) pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order models

جدول ۳- پارامترهای سینتیکی مدل‌های شبه‌مرتبه‌اول و شبه‌مرتبه‌دوم مرتبط با تخریب فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین

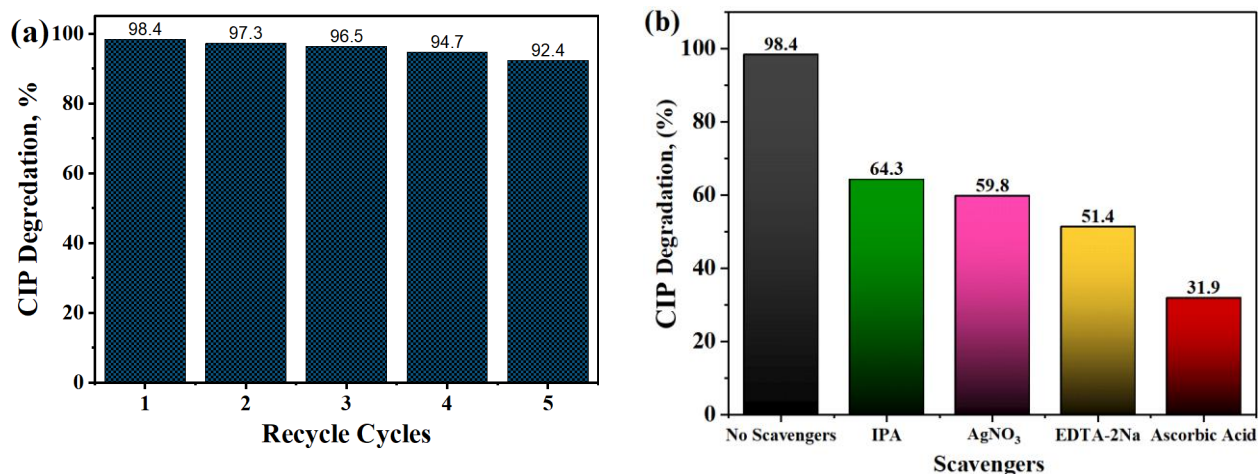
Table 3. Kinetic parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order models for the photocatalytic degradation of ciprofloxacin

Ciprofloxacin, concentration, (mg/L)	Pseudo-first-order		Pseudo-second-order	
	K_1	R^2	K_2	R^2
5	-0.0039	0.9766	0.0216	0.9489
10	-0.0078	0.9967	0.0071	0.9660
20	-0.0366	0.9610	0.0006	0.9857
30	-0.0767	0.9787	0.0001	0.9540

۳-۵ قابلیت بازیابی

در ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست‌های نوین، پایداری عملیاتی و قابلیت استفاده مجدد از آن‌ها از شاخص‌های کلیدی به شمار می‌آید، چرا که این ویژگی‌ها تأثیر مستقیم بر جنبه‌های اقتصادی و زیست‌محیطی کاربرد آن‌ها دارند. در این راستا، بررسی چرخه‌های متوالی استفاده از نانوفتوکاتالیست بهینه‌شده سنتز شده در این مطالعه (G-10) طبق داده‌های شکل ۶a نشان داد که این فتوکاتالیست حتی پس از پنج بار استفاده متوالی، قادر است حدود ۹۲/۴ درصد از آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین را از محیط آبی حذف کند. کاهش کارایی پس از پنج چرخه استفاده تنها حدود ۶ درصد بوده است که نشان‌دهنده مقاومت ساختاری و پایداری شیمیایی بالای G-10 در برابر شست‌وشو و واکنش‌های مکرر است. این نتایج نشان می‌دهد که G-10 نه تنها ویژگی بازیافت‌پذیری مناسبی دارد، بلکه در شرایط عملی می‌تواند به‌عنوان فتوکاتالیستی پایدار و کم‌هزینه برای تصفیه آب‌های آلوده به ترکیبات دارویی و دیگر آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار گیرد. از این رو، این خصوصیات چشم‌انداز کاربردی گسترده‌ای را برای حذف پایدار آلاینده‌ها در مقیاس صنعتی و محیط‌زیستی فراهم می‌آورد.

به‌منظور بررسی و تعیین گونه‌های فعال رادیکالی مؤثر در فرآیند تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین، از یک روش نظام‌مند مبتنی بر استفاده از عوامل مهارکننده رادیکالی بهره گرفته شد. در این چارچوب، ترکیبات دی‌سدیم اتیلن‌دی‌آمین‌تترااستیک اسید (EDTA-2Na)، نترات نقره (AgNO_3)، اسید آسکوربیک و ایزوپروپانول (IPA) به‌صورت جداگانه و کنترل‌شده به سامانه واکنش افزوده شدند. این مواد به‌ترتیب به‌عنوان گیرنده‌های اختصاصی حفره‌های نوری (h^+)، الکترون‌های نوار رسانش (e^-)، رادیکال‌های سوپراکسید (O_2^-) و رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\bullet) عمل می‌کنند. مطابق نتایج ارائه‌شده در شکل ۶b، بازده تخریب سیپروفلوکساسین در غیاب هرگونه مهارکننده رادیکالی به مقدار ۹۸/۴ درصد رسید. این عملکرد بالا نشان‌دهنده کارایی ذاتی سامانه فتوکاتالیستی و توان آن در تخریب مؤثر آلاینده بدون دخالت عوامل خاموش‌کننده خارجی است. با افزودن تدریجی هر یک از مهارکننده‌ها به محیط واکنش حاوی CIP، کاهش قابل توجهی در بازده تخریب مشاهده شد که بیانگر مشارکت هم‌زمان گونه‌های فعال h^+ ، e^- ، O_2^- و OH^\bullet در فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین است. در این میان، بیشترین افت در بازده تخریب مربوط به حضور اسید آسکوربیک بود، به‌طوری‌که راندمان از ۹۸/۴٪ به ۳۱/۴٪ کاهش یافت. این نتیجه به‌روشنی حاکی از نقش غالب رادیکال‌های سوپراکسید آنیونی (O_2^-) در مکانیسم تخریب سیپروفلوکساسین است و نشان می‌دهد که این گونه رادیکالی سهم اصلی را در مسیرهای واکنشی و تخریب نهایی آلاینده ایفا می‌کند.

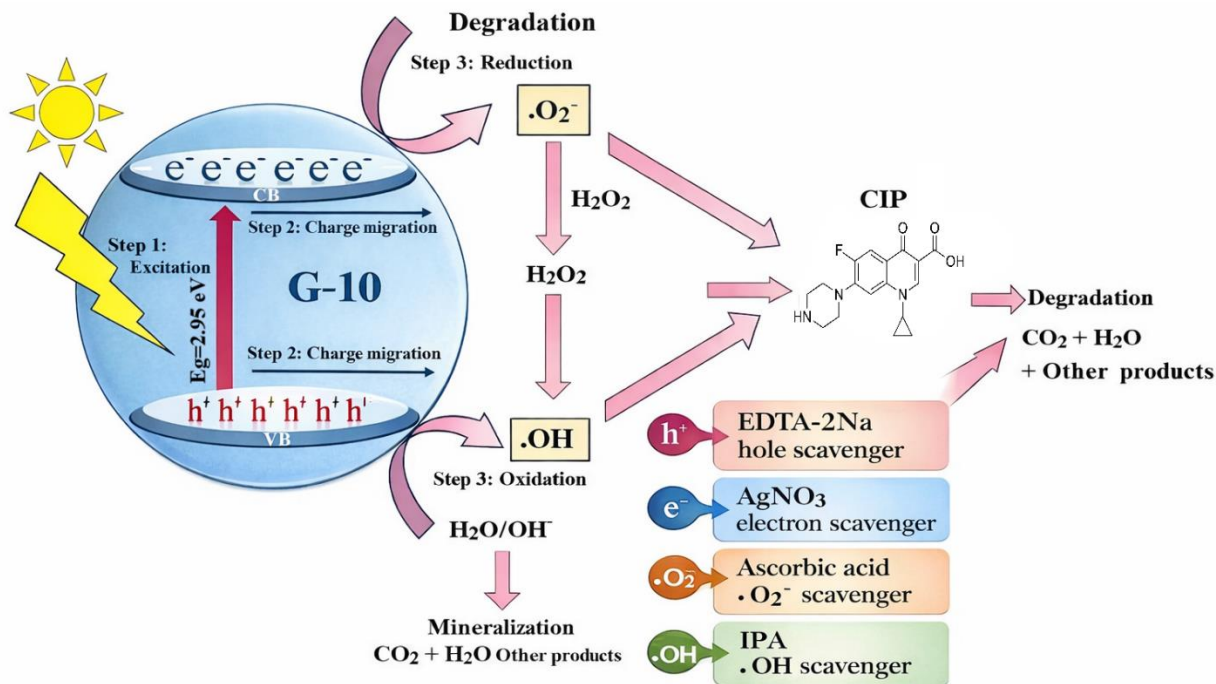


شکل ۶- (a) قابلیت استفاده مجدد فوتوکاتالیست G-10، (b) اثر مهارکننده‌های رادیکالی بر فرآیند تخریب نوری آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط فوتوکاتالیست G-10

Figure 6. (a) Reusability of the G-10 photocatalyst. (b) Effect of radical scavengers on the photocatalytic degradation of the antibiotic ciprofloxacin using the G-10 photocatalyst

فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین مطابق با سازوکار پیشنهادی در شکل ۷ قابل تبیین است. در مرحله نخست، فوتوکاتالیست تحت تابش نور با انرژی کافی برانگیخته شده و الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل می‌شوند. این انتقال منجر به تشکیل جفت‌های الکترون-حفره می‌گردد که نقش کلیدی در آغاز واکنش‌های اکسایش-کاهش ایفا می‌کنند. الکترون‌های برانگیخته موجود در نوار رسانش به سرعت با اکسیژن مولکولی محلول واکنش داده و رادیکال‌های سوپراکسید فعال ($\text{O}_2^{\bullet-}$) را تولید می‌کنند. نتایج آزمون‌های مهارکننده نشان می‌دهد که این گونه رادیکالی سهم غالب و تعیین کننده‌ای در فرآیند تخریب سیپروفلوکساسین دارد و به عنوان عامل اصلی اکسیدکننده در این سامانه عمل می‌کند. به‌طور هم‌زمان، حفره‌های مثبت باقی‌مانده در نوار ظرفیت می‌توانند با مولکول‌های آب یا یون‌های هیدروکسید واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^{\bullet}) را ایجاد نمایند که اگرچه دارای قدرت اکسیدکنندگی بالایی هستند، اما نقش آن‌ها در مقایسه با رادیکال‌های سوپراکسید ثانویه ارزیابی می‌شود. گونه‌های فعال اکسیژنی تولید شده، به‌ویژه $\text{O}_2^{\bullet-}$ ، با حمله به پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی موجود در ساختار مولکولی سیپروفلوکساسین، موجب تخریب تدریجی این ترکیب آلی می‌شوند. در ادامه این فرآیند، ساختارهای حلقوی و بخش‌های آروماتیک مولکول شکسته شده و در نهایت آلایندگی به محصولات معدنی پایدار و غیرسمی نظیر دی‌اکسیدکربن (CO_2) و آب (H_2O) تبدیل می‌گردد [۳۳]. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که هرچند تولید هم‌زمان چندین گونه فعال رادیکالی در سامانه فوتوکاتالیستی رخ می‌دهد، اما رادیکال‌های سوپراکسید آنیونی ($\text{O}_2^{\bullet-}$) نقش غالب را در مسیر اصلی تخریب سیپروفلوکساسین ایفا می‌کنند. در نتیجه، هم‌افزایی بین جذب مؤثر نور، جداسازی کارآمد حامل‌های بار و تولید ترجیحی رادیکال‌های $\text{O}_2^{\bullet-}$ به عنوان عامل

کلیدی، سه مؤلفه اساسی در بهبود راندمان حذف فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین محسوب می شوند.



شکل ۷- مکانیسم تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با فتوکاتالیست G-10

Figure 7. Photocatalytic degradation mechanism of the antibiotic ciprofloxacin using the G-10 photocatalyst

۳-۶ مقایسه عملکرد فتوکاتالیست G-10 با مطالعات دیگر

در جدول ۴، عملکرد فتوکاتالیست بهینه شده سنتز شده در این مطالعه با نتایج گزارش شده در تحقیقات پیشین در زمینه حذف فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین مقایسه شده است. بررسی این داده‌ها نشان می‌دهد که در اغلب مطالعات گذشته، دستیابی به بازده تخریب بالا مستلزم استفاده از روش‌های سنتز پیچیده، چندمرحله‌ای و یا به کارگیری عوامل اصلاح کننده و افزودنی‌های شیمیایی مختلف بوده است. اگرچه این رویکردها در برخی موارد منجر به بهبود خواص سطحی و افزایش کارایی فتوکاتالیستی شده‌اند، اما معمولاً با افزایش هزینه‌های تولید، طولانی‌تر شدن فرآیند سنتز و محدودیت در مقیاس پذیری صنعتی همراه هستند. در مقابل، راهبرد ارائه شده در این پژوهش یک روش تک مرحله‌ای، ساده و اقتصادی را معرفی می‌کند که صرفاً با کنترل دقیق شرایط جو، به ویژه نرخ جریان گاز نیتروژن در فرآیند پلیمریزاسیون حرارتی، امکان تولید فتوکاتالیستی با عملکرد تخریبی بالا را فراهم می‌سازد. این رویکرد بدون نیاز به هرگونه عامل اصلاح کننده اضافی یا مراحل شیمیایی پیچیده، به بازده حذف قابل توجه سیپروفلوکساسین دست یافته است. سادگی فرآیند سنتز، علاوه بر کاهش هزینه‌ها و مصرف انرژی، موجب سهولت در بازتولید نمونه‌ها و کاهش تولید آلاینده‌های جانبی می‌شود. از این رو، روش

پیشنهادی از منظر اقتصادی و زیست‌محیطی مزیت قابل توجهی نسبت به روش‌های متداول دارد. از دیدگاه کاربردی، این راهبرد می‌تواند به‌عنوان یک گزینه مقرون‌به‌صرفه و پایدار برای تولید فتوکاتالیست‌های کارآمد در حذف آلاینده‌های دارویی مقاوم، از جمله سیپروفلوکساسین، مورد توجه قرار گیرد. همچنین، نتایج حاصل پتانسیل بالای این روش را برای مقیاس‌گذاری صنعتی و استفاده در تصفیه فاضلاب‌های بیمارستانی، صنایع دارویی و منابع آبی آلوده به ترکیبات آنتی‌بیوتیکی نشان می‌دهد. در مجموع، مقایسه‌های ارائه شده در جدول ۴ تأیید می‌کند که راهبرد تک‌مرحله‌ای معرفی شده در این مطالعه می‌تواند به‌عنوان جایگزینی عملی، اقتصادی و کارآمد برای روش‌های چندمرحله‌ای رایج مطرح شود، بدون آن‌که کارایی یا پایداری فتوکاتالیست کاهش یابد.

جدول ۴- مقایسه کارایی فتوکاتالیستی نمونه G-10 در تخریب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با مطالعات پیشین

Table 4. Comparison of the photocatalytic performance of the G-10 sample in ciprofloxacin degradation with previous studies

Photocatalysts	Antibiotics	Antibiotic concentration (mg/L)	Photocatalyst dosage (g/L)	Time, min	Degradation rate, %	Light source	Ref
g-C ₃ N ₄ /BiOBr	Ciprofloxacin	10	0.2	360	85	Visible light	[34]
Ppy@Ag/g-C ₃ N ₄	Ciprofloxacin	10	1	60	90	Xe lamp	[35]
g-C ₃ N ₄ @Bi/BiOBr	Ciprofloxacin	10	0.5	90	95	Visible light	[36]
TiO ₂ /SnO ₂ /g-C ₃ N ₄	Ciprofloxacin	10	1	300	89	UV lamp	[37]
g-C ₃ N ₄ /CeO ₂ /Fe ₃ O ₄	Ciprofloxacin	10	1	180	97.5	Xe lamp	[38]
ZnO/g-C ₃ N ₄	Ciprofloxacin	10	1	120	93.8	Visible light	[39]
BiVO ₄ /S-g-C ₃ N ₄	Ciprofloxacin	10	1.2	105	93.5	Visible light	[40]
H-g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃	Ciprofloxacin	10	0.5	60	92	Visible light	[41]
CQDs-Modified Layered g-C₃N₄/Flower-like ZnO	Ciprofloxacin	10	1	120	91	Xe lamp	[42]
G-10	Ciprofloxacin	10	1	90	96.4	Visible light	This study

۴. نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که سنتز نانوماده کربن نیتريد گرافیتی تحت نرخ‌های مختلف جریان گاز نیتروژن (۱۰، ۴۰ و ۸۰ میلی‌لیتر بر دقیقه) تأثیر مستقیم و تعیین‌کننده‌ای بر ویژگی‌های ساختاری، سطح ویژه و عملکرد فتوکاتالیستی آن دارد. بررسی‌های ساختاری و نوری حاکی از آن بود که کاهش نرخ جریان نیتروژن به ۱۰ mL/min منجر به تشکیل ساختاری منظم‌تر، تخلخل بهینه‌تر و افزایش قابل توجه سطح ویژه (۴۶/۶ m²/g) می‌شود. این تغییرات ساختاری، بهبود جذب نور و تسهیل انتقال بار الکترونی را در پی داشته و در نهایت عملکرد فتوکاتالیستی را ارتقا داده است. در آزمایش‌های تخریب فتوکاتالیستی، نمونه G-10 تحت شرایط بهینه شامل pH=۵، دوز کاتالیست ۱ g/L، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین ۱۰

mg/L و تابش نور مرئی، توانست ۹۶/۴ درصد از آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین را طی ۹۰ دقیقه حذف کند. در مقابل، نمونه‌های G-40 و G-80 به دلیل سطح ویژه کمتر و ساختار متراکم‌تر، راندمان پایین‌تری از خود نشان دادند. تحلیل سینتیکی واکنش نیز نشان داد که فرآیند تخریب سیپروفلوکساسین از مدل شبه مرتبه اول ($R^2=0.9967$) پیروی می‌کند. آزمون‌های پایداری و بازیافت، کاهش ۶ درصدی راندمان تخریب پس از ۵ چرخه استفاده را نشان داد که بیانگر پایداری شیمیایی و مقاومت ساختاری قابل قبول نانوماده سنتز شده است. بر اساس این یافته‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که کنترل شرایط سنتز، به ویژه نرخ جریان گاز نیتروژن، نقش کلیدی در تنظیم ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی $g-C_3N_4$ ایفا می‌کند و بهینه‌سازی این پارامتر می‌تواند منجر به تولید فتوکاتالیست‌های کارآمدتر شود. در این میان، نانوماده G-10 به دلیل راندمان بالای حذف سیپروفلوکساسین، پایداری چرخه‌ای مطلوب و امکان سنتز ساده و کم‌هزینه، گزینه‌ای مناسب برای کاربرد در سیستم‌های واقعی تصفیه آب‌های آلوده به آلاینده‌های دارویی محسوب می‌شود. این نتایج می‌تواند زمینه‌ساز توسعه فناوری‌های نوین تصفیه آب مبتنی بر فتوکاتالیست‌های پایدار و سازگار با محیط زیست باشد.

تشکر و قدردانی

این اثر تحت حمایت مالی بنیاد ملی علم ایران (INSF) برگرفته شده از طرح شماره ۴۰۴۱۳۷۶ انجام شده است.

مراجع

- [1] Kayode-Afolayan, S. D., Ahuekwe, E. F., & Nwinyi, O. C. (2022). Impacts of pharmaceutical effluents on aquatic ecosystems. *Scientific African*, 17, e01288. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2022.e01288>.
- [2] Singh, A., Pratap, S. G., & Raj, A. (2024). Occurrence and dissemination of antibiotics and antibiotic resistance in aquatic environment and its ecological implications: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(35), 47505-47529. DOI: 10.1007/s11356-024-34355-x.
- [3] Abosse, J. S., Megersa, B., Zewge, F., & Eregno, F. E. (2024). Healthcare waste management and antimicrobial resistance: a critical review. *Journal of Water and Health*, 22(11), 2076-2093. <https://doi.org/10.2166/wh.2024.232>.
- [4] Das, N., Madhavan, J., Selvi, A., & Das, D. (2019). An overview of cephalosporin antibiotics as emerging contaminants: a serious environmental concern. *3 Biotech*, 9(6), 231. DOI: 10.1007/s13205-019-1766-9.
- [5] Abedpour, H., Moghaddas, J. S., Borhani, M. N., & Borhani, T. N. (2023). Separation of toxic contaminants from water by silica aerogel-based adsorbents: A comprehensive review. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103676. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103676>.
- [6] Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental chemistry letters*, 17(1), 145-155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.

- [7] Hayat, A., Sohail, M., Ali Shah Syed, J., Al-Sehemi, A. G., Mohammed, M. H., Al-Ghamdi, A. A., & Muzibur Rahman, M. (2022). Recent advancement of the current aspects of g-C₃N₄ for its photocatalytic applications in sustainable energy system. *The Chemical Record*, 22(7), e202100310. <https://doi.org/10.1002/tcr.202100310>.
- [8] Liu, R., Zhang, C., Liu, R., Sun, Y., Ren, B., Tong, Y., & Tao, Y. (2025). Advancing antibiotic detection and degradation: recent innovations in graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) applications. *Journal of Environmental Sciences*, 150, 657-675. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2024.03.033>.
- [9] Bao, T., Li, X., Li, S., Rao, H., Men, X., She, P., & Qin, J. (2025). Recent advances of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based materials for photocatalytic applications: A review. *Nano Materials Science*, 7(2), 145-168. <https://doi.org/10.3390/catal13111402>.
- [10] Wang, N., Cheng, L., Liao, Y., & Xiang, Q. (2023). Effect of functional group modifications on the photocatalytic performance of g-C₃N₄. *Small*, 19(27), 2300109. <https://doi.org/10.1002/smll.202300109>.
- [11] Khan, M. A., Mutahir, S., Shaheen, I., Qunhui, Y., Bououdina, M., & Humayun, M. (2025). Recent advances over the doped g-C₃N₄ in photocatalysis: A review. *Coordination Chemistry Reviews*, 522, 216227. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216227>.
- [12] Qian, X., Li, W., Wang, X., Guan, H., Bao, Q., Zhao, B., & Sun, J. (2025). Multifunctional roles of ionic microenvironments in the preparation, modification, and application of g-C₃N₄. *Advanced Functional Materials*, 35(11), 2416946. <https://doi.org/10.1002/adfm.202416946>. DOI: 10.1088/1361-6528/ada4b7.
- [13] 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. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.139054.
- [14] Xu, J., Fujitsuka, M., Kim, S., Wang, Z., & Majima, T. (2019). Unprecedented effect of CO₂ calcination atmosphere on photocatalytic H₂ production activity from water using g-C₃N₄ synthesized from triazole polymerization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 241, 141-148. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.023>.
- [15] Jiménez-Calvo, P., Marchal, C., Cottineau, T., Caps, V., & Keller, V. (2019). Influence of the gas atmosphere during the synthesis of g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic H₂ production from water on Au/g C₃N₄ composites. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(24), 14849-14863. <https://doi.org/10.1039/C9TA01734H>.
- [16] Koli, V. B., Murugan, G., & Ke, S. C. (2023). Self-assembled synthesis of porous iron-doped graphitic carbon nitride nanostructures for efficient photocatalytic hydrogen evolution and nitrogen fixation. *Nanomaterials*, 13(2), 275. <https://doi.org/10.3390/nano13020275>.
- [17] Shi, J., Bai, X., Xu, L., Jin, X., Shi, X., & Jin, P. (2022). Facile preparation of Fe-C₃N₄ heterojunction for enhanced pollutant degradation in Fenton-like process. *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102628. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102628>.
- [18] Zhang, W., Wang, J., Liu, Z., Pi, Y., & Tan, R. (2022). Visible light-driven oxidant-free dehydrogenation of alcohols in water using porous ultrathin g-C₃N₄ nanosheets. *Green Energy & Environment*, 7(4), 712-722. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.11.019>.
- [19] Mo, Z., Xu, H., Chen, Z., She, X., Song, Y., Wu, J., & Li, H. (2018). Self-assembled synthesis of defect-engineered graphitic carbon nitride nanotubes for efficient conversion

- of solar energy. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 154-161. <https://doi.org/10.3390/nano13020275>.
- [20] Song, X., Yang, Q., Jiang, X., Yin, M., & Zhou, L. (2017). Porous graphitic carbon nitride nanosheets prepared under self-producing atmosphere for highly improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 217, 322-330. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.084>.
- [21] Yang, X., Sun, J., Sheng, L., Wang, Z., Ye, Y., Zheng, J., & Sun, X. (2023). Carbon dots cooperatively modulating photocatalytic performance and surface charge of O-doped g-C₃N₄ for efficient water disinfection. *Journal of Colloid and Interface Science*, 631, 25-34. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.11.002>.
- [22] Chen, Y., Wang, P., Liang, Y., Zhao, M., Jiang, Y., Wang, G., ... & Wang, Y. (2019). Fabrication of a three-dimensional porous Z-scheme silver/silver bromide/graphitic carbon nitride@ nitrogen-doped graphene aerogel with enhanced visible-light photocatalytic and antibacterial activities. *Journal of colloid and interface science*, 536, 389-398. doi: 10.1016/j.jcis.2018.10.061.
- [23] Sa, N., Nie, K., Ng, Y. S., Deng, T., Xu, J., Wang, W., & Wang, H. Q. (2025). Modulating the properties of g-C₃N₄ through two-step annealing and ionic-liquid gating. *Nanotechnology*, 36(11), 115702. DOI:10.1088/1361-6528/ada4b7.
- [24] Zhou, Y., Zhang, L., Huang, W., Kong, Q., Fan, X., Wang, M., & Shi, J. (2016). N-doped graphitic carbon-incorporated g-C₃N₄ for remarkably enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light. *Carbon*, 99, 111-117. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.12.008>.
- [25] Yang, X., Qian, F., Zou, G., Li, M., Lu, J., Li, Y., & Bao, M. (2016). Facile fabrication of acidified g-C₃N₄/g-C₃N₄ hybrids with enhanced photocatalysis performance under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 193, 22-35. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.100409>.
- [26] Huang, Q., Hao, L., Zhou, R., Zhu, B., Zhao, H., & Cai, X. (2018). Synthesis, characterization, and biological study of carboxyl-and amino-rich g-C₃N₄ nanosheets by different processing routes. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 14(12), 2114-2123. DOI: 10.1166/jbn.2018.2652.
- [27] Huang, Q., Yu, J., Cao, S., Cui, C., & Cheng, B. (2015). Efficient photocatalytic reduction of CO₂ by amine-functionalized g-C₃N₄. *Applied Surface Science*, 358, 350-355. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.082>.
- [28] Somekawa, S., Watanabe, H., Ono, Y., Tachibana, N., & Imai, H. (2019). Carbon nitride and titania nanoparticles prepared using porous silica templates and photocatalytic activity. *Materials Letters*, 256, 126600. DOI:10.1016/j.matlet.2019.126600.
- [29] Zhang, H., Zuo, X., Tang, H., Li, G., & Zhou, Z. (2015). Origin of photoactivity in graphitic carbon nitride and strategies for enhancement of photocatalytic efficiency: insights from first-principles computations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(9), 6280-6288. <https://doi.org/10.1039/C4CP05288A>.
- [30] Yang, P., Zhao, J., Qiao, W., Li, L., & Zhu, Z. (2015). Ammonia-induced robust photocatalytic hydrogen evolution of graphitic carbon nitride. *Nanoscale*, 7(45), 18887-18890. <https://doi.org/10.1039/C5NR05570A>.
- [31] Teymourinia, H., Alshamsi, H. A., Al-nayili, A., Sohoul, E., & Gholami, M. (2023). Synthesis of new photocatalyst based on g-C₃N₄/N, P CQD/ZIF-67 nanocomposite for

- ciprofloxacin degradation under visible light irradiation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 125, 259-268. DOI:10.1016/j.jiec.2023.05.035.
- [32] Bijari, M., Shahbazi, A., Vatanpour, V., & Younesi, H. (2025). Investigating the Photocatalytic Performance of Graphitic Carbon Nitride Synthesized in a CO₂ Gas Atmosphere (Case Study: Rhodamine B Dye Degradation from Aqueous Solution). *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(140), DOI: 10.22034/ijche.2024.455511.1413.
- [33] 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130217>.
- [34] He, M., Zhao, D., Xia, J., Xu, L., Di, J., Xu, H., & Li, H. (2015). Significant improvement of photocatalytic activity of porous graphitic-carbon nitride/bismuth oxybromide microspheres synthesized in an ionic liquid by microwave-assisted processing. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 32, 117-124. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.032>.
- [35] Zhu, Z., Tang, X., Ma, C., Song, M., Gao, N., Wang, Y., & 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. DOI:10.1016/j.apsusc.2016.06.124.
- [36] Niu, J., Wang, K., Yang, L., Shi, J., Zhang, Y., Yang, F., & Yao, B. (2022). Construction of a novel g-C₃N₄@ Bi/BiOBr ternary heterojunction with Z-scheme mechanism for the efficient photocatalytic removal of ciprofloxacin. *Optical Materials*, 134, 113125. DOI:10.1016/j.optmat.2022.113125.
- [37] Escareño-Torres, G. A., Pinedo-Escobar, J. A., De Haro-Del Río, D. A., Becerra-Castañeda, P., Araiza, D. G., Inchaurregui-Méndez, H., & 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. doi: 10.1007/s11356-023-29166-5.
- [38] Delnavaz, M., Amiri, S., & Najari, S. (2025). Highly efficient photocatalytic degradation of ciprofloxacin under simulated sunlight using g-C₃N₄/CeO₂/Fe₃O₄ heterogeneous composite. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 295, 118175. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2025.118175>.
- [39] Van Thuan, D., Nguyen, T. B., Pham, T. H., Kim, J., Chu, T. T. H., Nguyen, M. V., & Elshikh, M. S. (2022). Photodegradation of ciprofloxacin antibiotic in water by using ZnO-doped g-C₃N₄ photocatalyst. *Chemosphere*, 308, 136408. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136408
- [40] Varmaziar, M., Amooey, A. A., & Ghasemi, S. (2024). BiVO₄/sulfur-doped g-C₃N₄ nanocomposite as photocatalyst for degradation of ciprofloxacin under visible light irradiation. *Diamond and Related Materials*, 149, 111539. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111539>.
- [41] Muniyandi, G. R., Ubagaram, J., Srinivasan, A., James, D. R., Pugazhenthiran, N., Govindasamy, C., & Kim, J. (2024). Advanced Z-scheme Hg-C₃N₄/Bi₂S₃ nanocomposites: Boosting photocatalytic degradation of antibiotics under visible light exposure. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 140, 647-657. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.09.045>.
- [42] Liu, Q., Deng, W., Zhang, H., Fang, J., Xie, Y., Liu, C., & Zhou, Z. (2025). Enhanced Photocatalytic Activity of CQDs-Modified Layered g-C₃N₄/Flower-like ZnO

Heterojunction for Efficient Degradation of Ciprofloxacin. *Nanomaterials*, 15(7), 550.
<https://doi.org/10.3390/nano15070550>.