

# سنتز نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه ای با نواقص کربنی به روش سونو - سالوترمال برای حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از آب، مطالعه سینتیک و ایزوترم جذب

امیر حقیقی، محمد حقیقی\*، مریم شعبانی

مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

**چکیده:** در این تحقیق، نانو ورقه های اکسید گرافن کاهش یافته (rGO) ۳۲ لایه ای با نواقص کربنی، به عنوان یک نانو-جاذب، با استفاده از روش تک مرحله ای سونو-سالوترمال سنتز شد. خصوصیات این نانو-جاذب با استفاده از آنالیزهای مختلفی همانند XRD، Raman، FESEM، آنالیز 3D، TEM، EDS، FTIR و طیف سنجی UV-Vis تعیین شد. نتایج نشان داد که rGO به خوبی طی فرآیند سونو-سالوترمال و کاهش مؤثر اکسید گرافن تشکیل شد. به طوری که، با توجه به نتایج آنالیز رامن، کاهش GO به rGO و نیز ایجاد نواقص ساختاری تأیید شد. همچنین با توجه به نتایج طیف های UV-Vis، پیک ظاهر شده در طول موج ۳۰۰ nm در طیف اکسید گرافن، منسوب به انتقال n به  $\pi^*$  پیوندهای C=O موجود در گروه های عاملی، در طیف rGO ظاهر نشد. این نانو-جاذب در حذف سیپروفلوکساسین (آنتی بیوتیک فلوروکینولون)، به عنوان یک آلاینده ی مدل از گروه آلاینده های نوظهور، مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس نتایج آزمایشگاهی، بیشینه کارایی جذب سطحی برای آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از rGO در طول ۱۲۰ دقیقه حاصل شد (۹۸،۹٪). همچنین بررسی ایزوترم های جذب نشان داد که فرآیند جذب سطحی مذکور منطبق با ایزوترم جذب فرندلیچ است.

**واژه های کلیدی:** اکسید گرافن کاهش یافته، نواقص کربنی، سونو-سالوترمال، نانو جاذب، تصفیه ی آب.

**KEYWORDS:** Reduced Graphene Oxide, Carbon-Defects, Sono-Solvothermal, Nano-Adsorbent, Water Treatment.

## مقدمه

مواد دارویی، بویژه آنتی بیوتیک ها که در رسته آلاینده های نوظهور (ECs) قرار دارند، به علت پایداری بالا در بوم سازگان های آبی، سمیت بالا و مقاوم بودن به عنوان یکی از خطرناک ترین آلاینده های محیط زیستی شناخته شده اند [۷-۹]. این مواد مصرف بالایی توسط انسان و طیور دارد و می تواند بدون تغییر یا به صورت محصولات

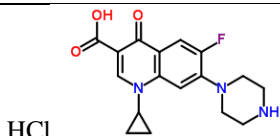
همراه با رشد روزافزون جمعیت و پیشرفت در فناوری و صنایع، آلودگی های آب، خاک و هوا نیز به صورت تصاعدی افزایش یافته است. بطوری که ورود مستمر آلاینده های آلی به محیط زیست، حجم عظیمی از آب های آلوده را ایجاد کرده است [۱-۳]. در بین آلاینده های آلی، رنگ ها و داروها از اهمیت بسزایی برخوردار هستند [۴-۶].

\* عهده دار مکاتبات

+E-mail: haghghi@sut.ac.ir

(۱) Emerging contaminants

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی - شیمیایی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین.

آنتی بیوتیک	فرمول شیمیایی	ساختار شیمیایی	وزن مولکولی (g/mol)	حلالیت در آب (mg/mL)	طول موج ماکزیم (λ <sub>max</sub> : nm)
سیپروفلوکساسین	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> ClFN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>		۳۶۷٫۸۰۵	محلول در آب	۲۷۰

کربن فعال و طولانی بودن فرآیند تولید برخی جاذبها است. در این راستا اخیراً جامعه علمی به سمت سنتز و ساخت نانوجاذبهای کربنی نوین همانند گرافن و مشتقات آن همانند اکسیدگرافن کاهش یافته (rGO) به عنوان جاذب، سوق داده شده است. علت این رویداد را می توان به خصوصیات خارق العاده این نوع از آلوتروپهای کربن، همانند سختی بالا، مقاومت مکانیکی مطلوب، هدایت الکتریکی بالا، ضریب هدایت حرارتی بالا و مساحت سطح ویژه بسیار بالا (مقدار تئوری مربوط به گرافن ایده آل: ۲۶۳۰ m<sup>2</sup>/g) و آسان بودن فرآیند تولید جاذبهای بر پایه ی گرافن نسبت داد [۲۹-۳۱]. هر صفحه از ماده گرافنی می تواند از دو طرف در معرض تماس با آلایندة قرار گیرد. حضور ساختار آروماتیک با هیبریدهای اتمی sp<sup>2</sup> در هر صفحه ی دو بعدی به علت وجود الکترونهای غیرمستقر با پیوندهای π-π، نقاط مستعدی برای جذب آلایندة آلی محسوب می شود [۳۲، ۳۳]. با توجه به نوع هدف گذاری، می توان از rGO به جای گرافن ایده آل، استفاده نمود. علت این امر را می توان به هزینه کم، ساده بودن روش سنتز و کارایی تولید بالا نسبت داد [۱]. بعلاوه rGO در ساختار خود دارای گروههای عاملی و نواقص ساختاری است که می تواند نقش کلیدی و مؤثری در افزایش میزان جذب آلایندة آلی ایفا کند. شایان ذکر است اکسید گرافن کاهش یافته در واقع یک تک لایه یا چندلایه از گرافیت، با ساختار کریستالی هگزاگونال همراه با نواقص ساختاری است. این آلوتروپ کربن دارای ریخت شناسی ورقه ای و دو بعدی از اتمهای کربن، در یک پیکربندی شش ضلعی آروماتیک است که اتمها با هیبرید sp<sup>2</sup> و در نواقص ساختاری با هیبرید sp<sup>3</sup> به هم متصل شده اند [۳۲، ۳۴]. راهکارهای مختلفی برای سنتز rGO ارائه شده است که بر مبنای کاهش اکسیدگرافن<sup>۳</sup> (GO) استوار است. شیوه های مختلف کاهش به نوبه ی خود می تواند بر روی تعداد لایه ها، میزان کاهش گروه های عاملی موجود در GO و ایجاد نواقص ساختاری تأثیرگذار باشد. برخی از روش های معمول عبارت است از: استفاده از کاهنده های شیمیایی همانند هیدرازین، کاهش نوری و استفاده از روش حرارتی [۳۵-۳۷].

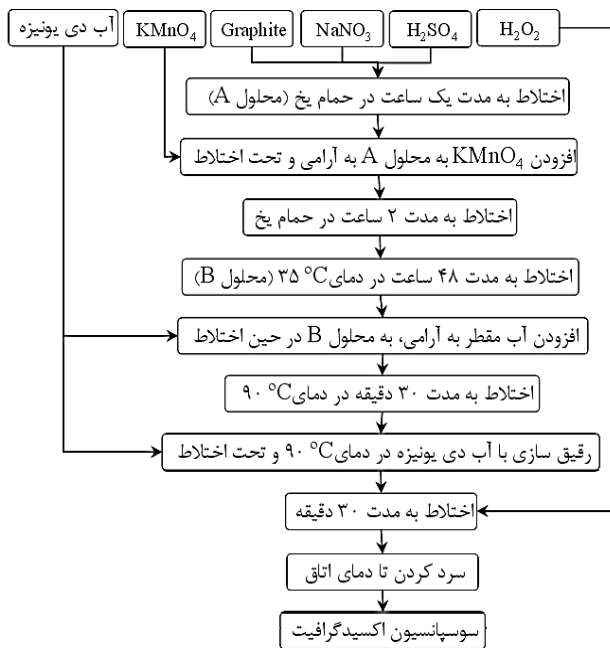
متابولیک از طریق ادرار یا مدفوع از بدن خارج شده و وارد مجاری فاضلاب شود [۱۰-۱۲]. از داروهای معمول یافت شده در محیط زیست می توان به آنتی بیوتیکها، مسکنها، داروهای شیمی درمانی و هورمونها اشاره داشت [۱۳-۱۵]. لازم به ذکر است که در بین آلایندة های دارویی، آنتی بیوتیکها علاوه بر مقاوم بودن، به علت پایداری بالا و ایجاد سمیت در محیط زیست می توانند موجب تخریب جمعیت میکروبی موجود در خاک و آب شده و نیز سبب مصونیت میکروارگانیسمها شوند که این رویداد منجر به جهش و در نهایت تولید گونه های مقاومتری از باکتریها و میکرووبها خواهد شد [۱۶-۱۸]؛ از این رو، در حال حاضر، سیستمهای آب و خاک آلوده به آنتی بیوتیکها، به یکی از بزرگترین چالشهای جامعه ی بشری تبدیل شده است و پاک سازی آنها امری ضروری است [۱۹-۲۱]. در بین آنتی بیوتیکهای موجود می توان به سیپروفلوکساسین<sup>۱</sup> به عنوان یک فلوروکینولون پرمصرف اشاره داشت که برای درمان بسیاری از بیماریهای عفونی و عفونت های باکتریایی تجویز می شود [۲۲]. اما استفاده و مصرف بالای سیپروفلوکساسین، این آنتی بیوتیک را به یک تهدید جدی برای بوم سازگان و سلامت جامعه ی بشری تبدیل کرده است؛ زیرا قسمت زیادی از آن، بدون تغییر در بدن موجودات زنده باقی می ماند که از طریق ادرار دفع شده و وارد محیط زیست می شود و می تواند منجر به مقاومت های دارویی شود. از این رو، حذف سیپروفلوکساسین از آب های آلوده یک مسئله ای ضروری به نظر می رسد [۲۳، ۲۴]. در جدول ۱ به ترتیب ساختار شیمیایی و خصوصیات این آنتی بیوتیک ارائه شده است.

در میان فناوریهای موجود، فرآیند جذب سطحی به عنوان روشی سریع، ساده، ارزان و با کارایی بالا که می تواند محدوده ی وسیعی از آلایندة ها را پوشش دهد، محسوب می شود. از این رو به عنوان رویکردی بسیار مناسب و مقرون به صرفه، برای تصفیه ی محلول های آبی آلوده به شمار می آید [۲۵، ۲۶]. تاکنون مواد متخلخل زیادی همانند کربن فعال، زئولیت، رس و پلیمرها به عنوان جاذب برای تصفیه به کار گرفته شده است [۲۷، ۲۸]؛ اما از چالش های اساسی در این زمینه پایین بودن ظرفیت جذب جاذبهایی همانند

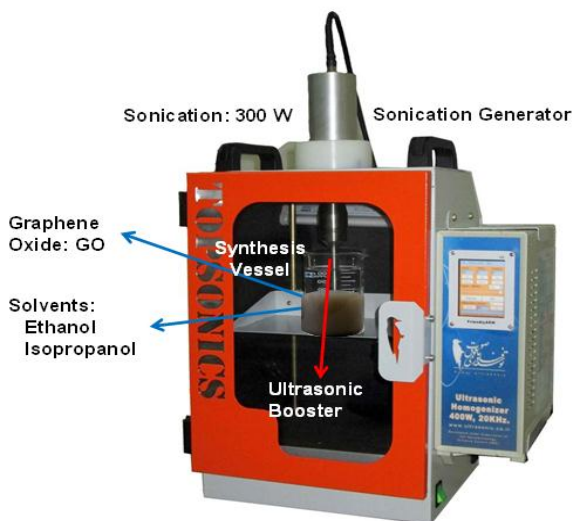
(۱) Ciprofloxacin

(۳) Graphene Oxide

(۲) reduced Graphene Oxide



شکل ۱- سنتز سوسپانسیون اکسید گرافیت.



شکل ۲- سامانه آزمایشگاهی سنتز نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه‌ای و با نواقص کربنی به روش سونو- سالوترمال.

در شکل ۱ نمودار مربوط به روش سنتز اکسید گرافیت آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اکسید گرافیت با استفاده از روش اکسیداسیون شیمیایی سنتز شد [۳۸، ۱]. بدین منظور مقدار معینی از گرافیت در مقدار مشخصی از اسیدسولفوریک غلیظ و نیترات سدیم به مدت یک ساعت در حمام یخ و بر روی همزن مغناطیسی، مخلوط شد و محلول A به دست آمد. سپس مقدار معینی از پرمنگنات پتاسیم به آرامی به مخلوط A و تحت همزدگی افزوده شد. اختلاط به مدت

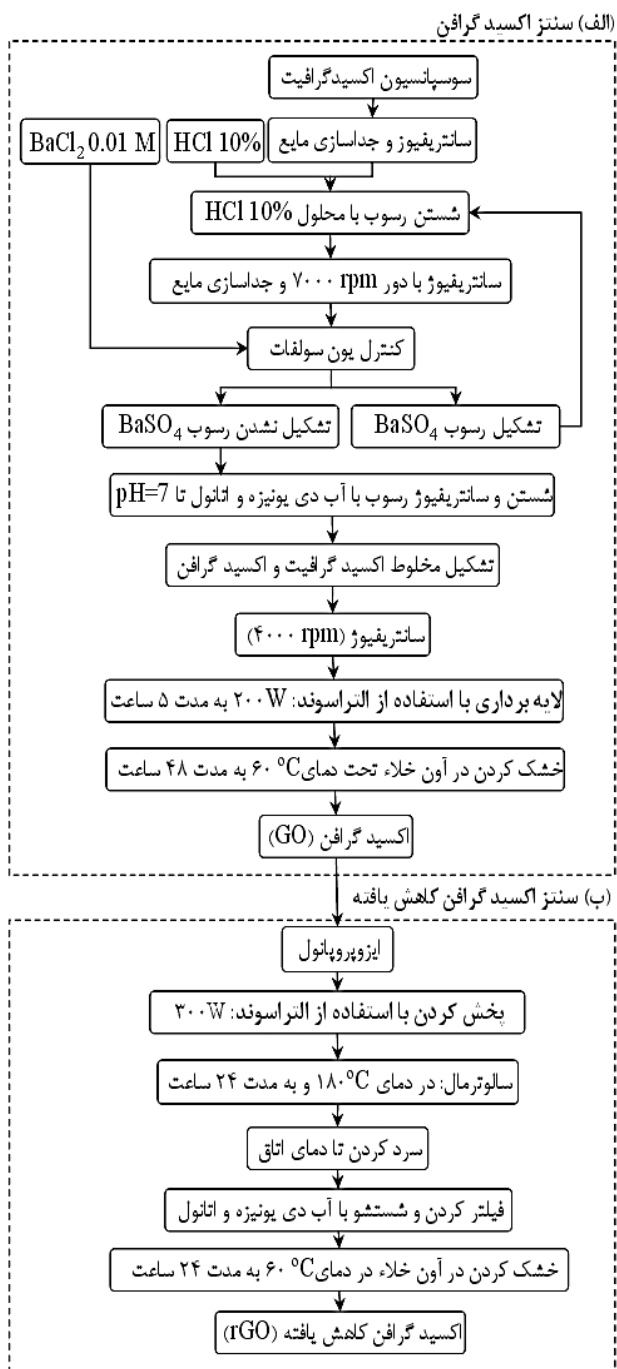
کاهنده‌های شیمیایی معمولاً سمی هستند. از سوی دیگر میزان کاهش گروه‌های عاملی با استفاده از روش کاهش نوری کم است. با توجه به مطالب فوق‌الذکر می‌توان اظهار داشت: یکی از چالش‌های پیش‌رو، به‌کارگیری روشی ساده و سازگار با محیط زیست است که بتواند rGO با ساختار نانو، ویژگی‌ها و ریخت‌شناسی مطلوب را تولید کند. به نظر می‌رسد یکی از رویکردهای موفق استفاده از روش حرارتی همانند هیدروترمال یا سالوترمال همراه با امواج میکرووج است. حضور انرژی امواج مافوق صوت سبب شکسته شدن پیوندهای ضعیف واندروالسی و جدایش مؤثر لایه‌ها و کاهش ضخامت نانو ورقه‌های rGO می‌شود. به‌طوریکه نانو ورقه‌های نازک‌تری با صافی بیشتر حاصل می‌شود. از سوی دیگر انتخاب حلال مناسب بر روی فرآیند لایه‌برداری توسط امواج مافوق صوت تأثیر بسزایی دارد. بدین منظور در این پژوهش از روش سونو- سالوترمال برای سنتز نانورقه‌های rGO استفاده شد. سپس مشخصه‌یابی و صحت سنتز با استفاده از آنالیزهای XRD، UV-Vis، FESEM، TEM و EDS صورت گرفت. در ادامه با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیزها، مسیر پیشنهادی برای تشکیل rGO ارائه شد و در انتها عملکرد نانوجاذب سنتز شده، در مقایسه با کربن فعال گرانولی برای حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین، مورد ارزیابی قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

در این پژوهش برای سنتز نانورقه‌ی rGO از گرافیت (دایجو)، نیترات سدیم (مرک)، اسید سولفوریک غلیظ (مرک)، پرمنگنات پتاسیم (مرک)، پروکسید هیدروژن (مرک- برای متوقف شدن واکنش‌های اکسیداسیون) و محلول کلرید باریم (مرک- برای شناسایی یون سولفات) استفاده شد. در تمام سنتزها از محلول ۱۰ درصد اسید هیدروکلریک، اتانول و آب‌دوبار تقطیر برای شستشو استفاده شد. از ایزوپروپانول به عنوان حلال، برای لایه‌برداری و محیط سالوترمال استفاده شد.

## روش سنتز نانورقه اکسید گرافن کاهش یافته

در شکل ۱ نمودار مربوط به روش سنتز اکسید گرافیت آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اکسید گرافیت با استفاده از روش اکسیداسیون شیمیایی سنتز شد [۳۸، ۱]. بدین منظور مقدار معینی از گرافیت در مقدار مشخصی از اسیدسولفوریک غلیظ و نیترات سدیم، به مدت یک ساعت در حمام یخ و بر روی همزن مغناطیسی، مخلوط شد و محلول A به دست آمد. سپس مقدار معینی از پرمنگنات پتاسیم به آرامی به مخلوط A و تحت همزدگی افزوده شد. اختلاط به مدت



شکل ۳- سنتز نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه‌ای و با نواقص کربنی به روش سونو - سالوترمال.

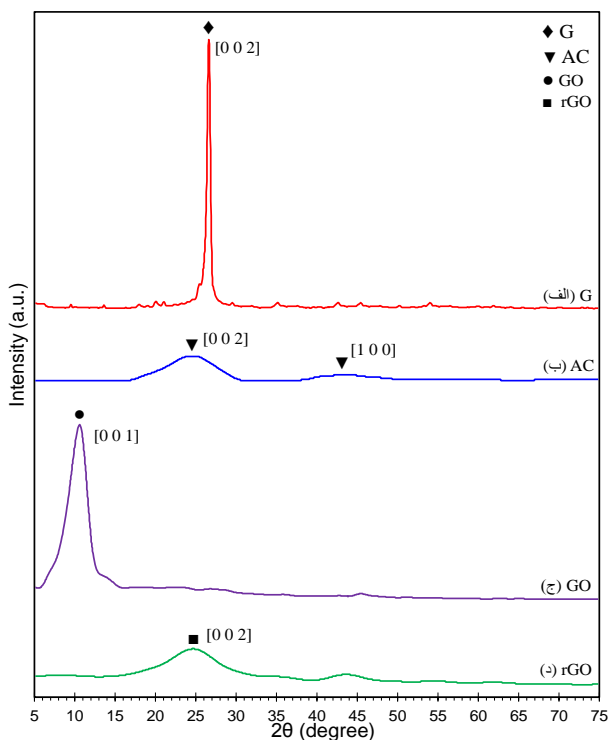
### روش ارزیابی عملکرد نانورقه اکسید گرافن کاهش یافته

توانایی جذب نانورقه‌ی rGO سنتزی و مقایسه آن با عملکرد جذب AC گرانولی، برای حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، به عنوان یک آلاینده‌ی نوظهور مدل، از محلول آبی آلوده‌ی سنتزی

در شکل ۳ مراحل سنتز اکسید گرافن کاهش یافته ارائه شده است. در مرحله اول اکسید گرافیت به دست آمده با محلول ۱۰٪ اسید هیدروکلریک شستشو داده شد. لازم به ذکر است شستشو با محلول مزبور تا زمانی که یون سولفات با استفاده از محلول کلرید باریم شناسایی شد، ادامه یافت. بعد از شستشو، فرآیند لایه برداری از مخلوط به دست آمده که حاوی اتانول بود با استفاده از انرژی مافوق صوت، با توان ۲۰۰ W و به مدت پنج ساعت، صورت گرفت. سپس مایع کلوئیدی در آن خلاء تحت دمای ۶۰ °C و به مدت ۴۸ ساعت خشک شد. محصول ورقه‌ای به دست آمده در این مرحله اکسید گرافن (GO) است. در مرحله‌ی دوم مقدار معینی از GO در مقدار مشخصی از حلال ایزوپروپانول تحت امواج مافوق صوت با توان ۳۰۰ W قرار گرفت. این عمل، تا زمانی که GO به طور کامل در داخل حلال دیسپرس شده و محلول قهوه‌ای رنگ حاصل شد، ادامه یافت. پس از آن مخلوط به دست آمده وارد یک اتوکلاو ۱۰۰ mL شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۸۰ °C قرار گرفت. بعد از انجام فرآیند سالوترمال و سرد شدن تا دمای اتاق، رسوب سیاه رنگ به دست آمده فیلتر شد و چند بار با آب دوبار تقطیر و اتانول شستشو داده شد. سپس در آن خلاء، تحت دمای ۶۰ °C و به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. محصول به دست آمده نانورقه‌ی اکسید گرافن کاهش یافته (rGO) است.

### روشهای تعیین خصوصیات نانورقه اکسید گرافن کاهش یافته

برای ارزیابی خصوصیات و اطمینان از صحت سنتز، آنالیزهای مختلفی بر روی نمونه‌های سنتز شده صورت گرفت. در این تحقیق آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) به وسیله‌ی دستگاه (Germany, Siemens) D-5000 به منظور شناسایی فازها انجام شد. همچنین از طیف‌سنجی رامان (Raman) (دستگاه اسپکترومتر Takram P50COR10 (شرکت تکسان، ایران)) به عنوان یک تکنیک مولکولی جهت تعیین ساختار مولکولی GO و rGO استفاده گردید. به منظور مطالعه ریخت‌شناسی سطح و ساختار بلوری ذرات، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) با استفاده از دستگاه Mira 3-XMU (Czech Republic, TESCAN) و آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با استفاده از Leo 906 (Zeiss, Germany) انجام شد. آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس (EDS)، به منظور ارائه‌ی ترکیب درصد عناصر موجود بر روی سطح نمونه صورت گرفت. به منظور شناسایی تکمیلی، طیف‌سنجی UV-Vis نیز با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-1800 (BRAIC, China) انجام شد. آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریبه‌ی مادون قرمز (FTIR) نیز برای تعیین گروه‌های عاملی به وسیله‌ی دستگاه UNICAM 4600 مدل MATISON 1000 در محدوده  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  انجام گرفت.



شکل ۴- آنالیز XRD ساختارهای کربنی: (الف) گرافیت، (ب) کربن فعال، (ج) نانو ورقه اکسید گرافن و (د) نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه ای با نواقص کربنی سنتزی به روش سونو- سالوترمال.

در ساختار GO نسبت داد. حضور این گروه‌های عاملی در ساختار GO سبب افزایش فاصله‌ی بین صفحات GO می‌شوند [۴۰]. از طرفی کاهش شدت پیک‌های GO و rGO در مقایسه با گرافیت را می‌توان به افزایش فاصله‌ی بین لایه‌های گرافیت و ایجاد ساختار ورقه‌ای و دو بعدی نسبت داد. مقایسه‌ی شدت پیک‌های شاخص در GO و rGO نشان می‌دهد که حضور انرژی مافوق صوت، منجر به شکسته شدن هر چه بیشتر پیوندهای بین لایه‌ای و ایجاد فاصله بیشتر بین صفحات شده است. در این راستا به کارگیری حلال ایزوپروپانول، به علت کمینه شدن آنتالپی مخلوط، توانست نقش بسزایی در اثرگذاری امواج میکرووجت حاصل شده از امواج مافوق صوت ایفا کند.

#### آنالیز UV-Vis

برای شناسایی تکمیلی GO و rGO سنتز شده، آنالیز UV-Vis برای نمونه‌های ذکر شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-1800 (BRAIC, China) انجام و نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود برای GO دو پیک ظاهر

مورد ارزیابی قرار گرفت. در هر آزمایش ۰/۲ g از جاذب، به ۲۰۰ mL محلول حاوی ۱۵ mg/L سیروفلوکساسین اضافه شد. سپس فرآیند حذف تحت اختلاط، به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد. برای بررسی کارایی حذف، نمونه‌گیری در فاصله‌های زمانی ۱۵ دقیقه صورت گرفت. پس از جداسازی جاذب به وسیله‌ی سانتریفیوژ، باقی مانده‌ی آنتی‌بیوتیک در محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis (UV-1800, BRAIC, China) در طول موج ماکزیمم ۲۷۰ nm خوانده شد. کارایی حذف آلاینده توسط جاذب با استفاده از معادله‌ی (۱) محاسبه گردید.

$$R\% = (1 - \frac{C_t}{C_0}) \times 100 \quad (1)$$

در معادله‌ی ۱،  $R$ ،  $C_t$  و  $C_0$  به ترتیب بیانگر کارایی حذف (%)، مقدار اولیه و مقدار آلاینده (mg/L) در زمان  $t$  (min) است.

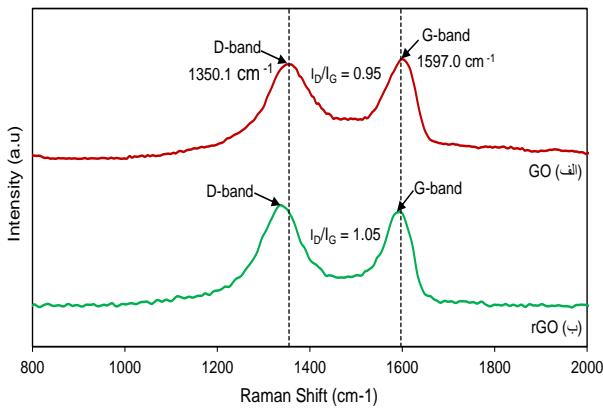
## نتایج و بحث

### تعیین خصوصیات نانورقه اکسیدگرافن کاهش یافته

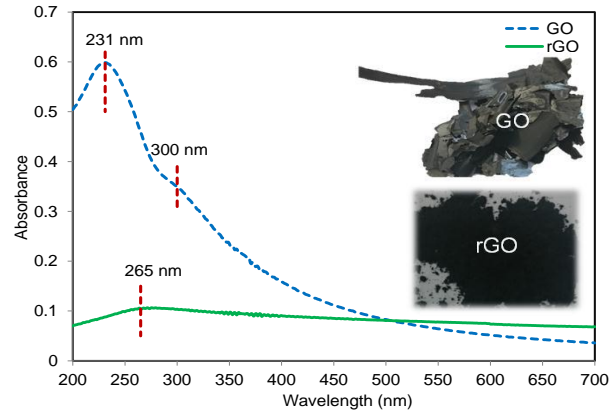
#### آنالیز XRD

در شکل ۴ نتایج آنالیز XRD به تصویر کشیده شده است. در شکل ۴ - الف پیک شاخص فاز گرافیت (G) با ساختار کریستالی هگزاگونال<sup>(۱)</sup> (JCPDS NO=00-041-1487) در  $2\theta = 26.4^\circ$  مشاهده شد که مربوط به صفحه‌ی (۰۰۲) است و بیانگر خالص بودن گرافیت به کار رفته برای سنتز نانورقه‌ی rGO است [۳۹]. در شکل ۴ - ب پیک‌های پهن مشاهده شده در  $2\theta = 24.5^\circ$  و  $2\theta = 24.8^\circ$  به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) فاز کربن فعال گرانولی (AC) است که نشان‌دهنده‌ی خالص بودن کربن فعال به کار رفته در فرآیند جذب سطحی آلاینده‌ی سیروفلوکساسین است. در شکل ۴ - ج پیک شاخص مربوط به GO در  $2\theta = 10.1^\circ$  ظاهر شد. این پیک به سطح (۰۰۱) از صفحات GO با فاصله بین صفحه‌ای ۰/۸۳ nm نسبت داده می‌شود (شایان ذکر فاصله بین صفحه‌ای با استفاده از نرم‌افزار Xpert محاسبه شده است). این نتیجه با نتایج سایر پژوهش‌ها منطبق بوده و بیانگر سنتز خالص GO است [۴۰-۴۲]. در مقابل، در شکل ۴ - د پیک پهنی در  $2\theta = 8.24^\circ$  ظاهر گردید که مربوط به صفحه‌ی (۰۰۲) از صفحات rGO ۳۲ لایه‌ای با نواقص کربنی و فاصله بین صفحه‌ای در حدود ۰/۳۵ nm است. ظهور این پیک پهن نشان‌دهنده‌ی کاهش مؤثر طی GO به rGO طی فرآیند سنتز است. شایان ذکر است کاهش چشمگیر فاصله بین صفحات در مقایسه با GO را می‌توان به کاهش قابل توجه گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار،

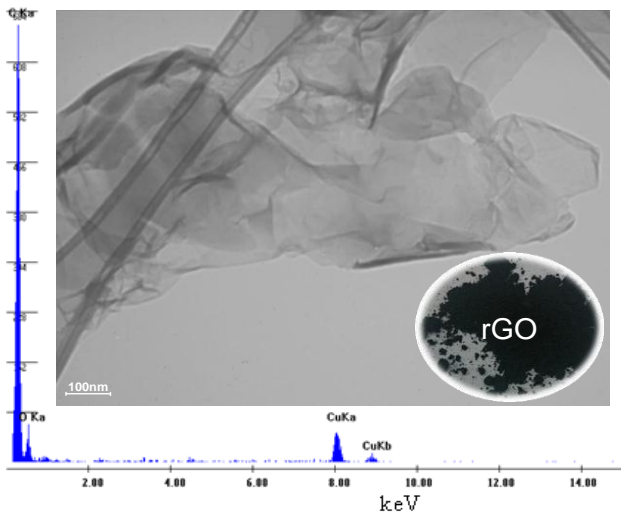
(۱) Hexagonal



شکل ۶- آنالیز رامان (الف) نانورقه اکسیدگرافن و (ب) نانورقه اکسیدگرافن کاهش یافته ۳۲ لایه ای سنتزی به روش سونو - سالوترمال.



شکل ۵- طیف جذب UV-Vis نانورقه اکسیدگرافن و نانورقه اکسیدگرافن کاهش یافته ۳۲ لایه ای سنتزی به روش سونو - سالوترمال.



شکل ۷- آنالیز EDS نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه‌ای با نواقص کربنی، سنتز شده به روش سونو - سالوترمال.

خالص ( $I_D/I_G=0.95$ ) افزایش یافته است. این نتیجه نشان می‌دهد که میانگین اندازه‌ی ناحیه‌ی هیبریدی  $sp^3$  طی فرآیند سالوترمال، به علت وقوع کاهش در ساختار لایه‌ای GO، افزایش داشته است. به عبارت بهتر نواقص ساختاری در نانورقه‌های rGO بیشتر شده است.

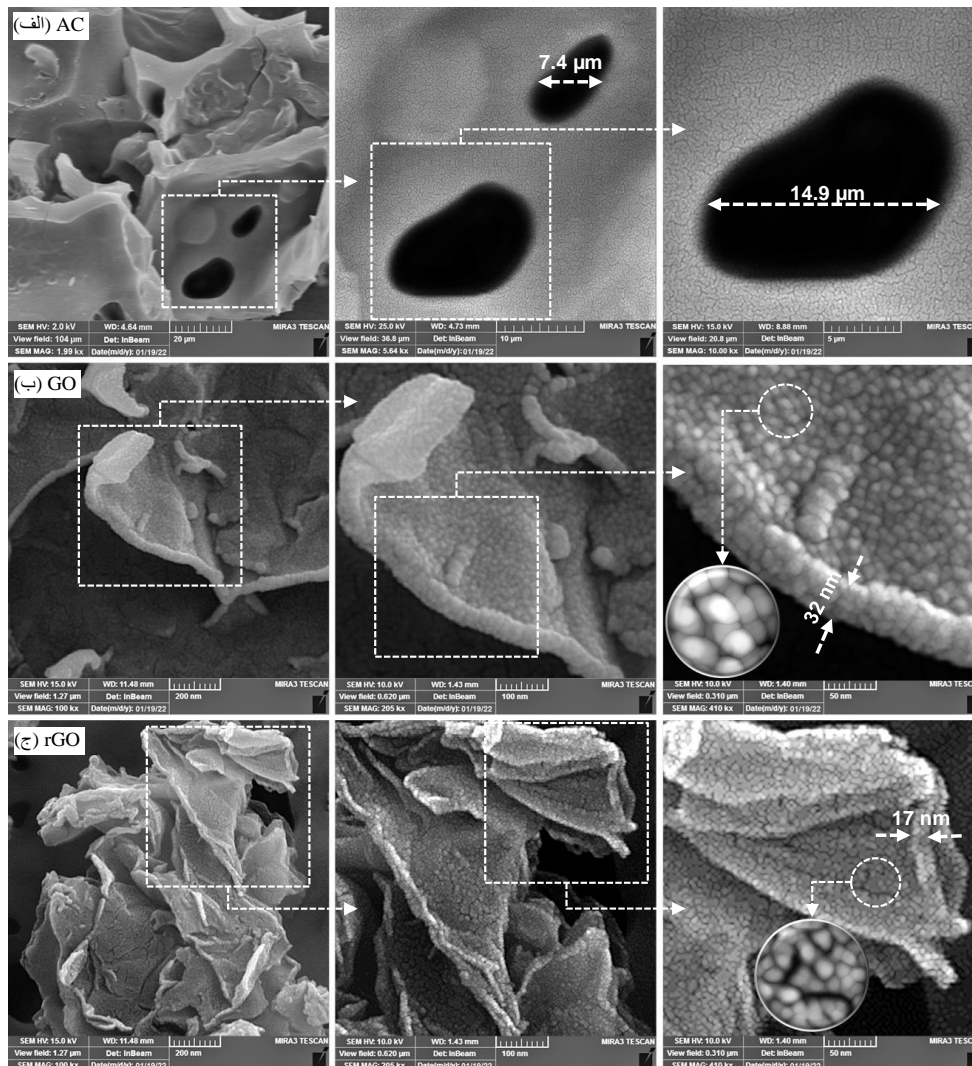
#### آنالیز EDS

در شکل ۷ نتیجه‌ی حاصل از این آنالیز برای نانو ورقه‌ی rGO سنتز شده به روش سونو - سالوترمال ارائه شده است. با توجه به این شکل وجود عنصر کربن در rGO تأیید می‌شود. همچنین این آنالیز بیانگر عدم وجود عناصر ناخالص در نمونه‌ی rGO سنتز شده است که نتایج حاصل از آنالیز XRD را تأیید می‌کند.

شده است. پیک در طول موج ۲۳۱ nm، مربوط به انتقال الکترون‌های  $\pi$  به  $\pi^*$  پیوندهای C=C باقیمانده در داخل ساختار است و پیک در طول موج ۳۰۰ nm منسوب به انتقال n به  $\pi^*$  پیوندهای C=O، موجود در گروه‌های عاملی، است. در نمونه‌ی rGO پیک مربوط به انتقال الکترون در گروه‌های عاملی مشاهده نشد و از سوی دیگر انتقال الکترون‌های  $\pi$  به  $\pi^*$  پیوندهای C=C نیز به صورت یک پیک بسیار ضعیف و با یک شیفِت قرمز، در طول موج ۲۶۵ nm ظاهر شد که بیانگر افزایش پیوندهای دوگانه C=C و کاهش گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح GO است؛ شایان ذکر است، افزایش تعداد الکترون‌های غیر مستقر سبب کاهش انرژی مورد نیاز برای انتقال می‌شود [۴۳].

#### آنالیز Raman

طیف‌سنجی Raman از متداول‌ترین تکنیک‌ها جهت تعیین ساختار مولکولی مواد کربنی و نواقص ساختاری موجود در ساختار کریستالی آن‌هاست. شکل ۶ طیف‌های Raman مربوط به GO و rGO را نشان می‌دهد. همانطور که در طیف ۶ - الف مشاهده می‌شود، دو پیک شاخص در اعداد موجی  $1350.1\text{ cm}^{-1}$  و  $1597.0\text{ cm}^{-1}$  برای نمونه‌ی GO ظاهر شده است که به ترتیب متعلق به باندهای D و G از ساختار گرافیتی GO هستند. باند D مربوط به پیوندهای هیبریدی  $sp^3$  بوده و بیانگر حضور نواقص ساختاری در ساختار کریستالی است. در مقابل باند G متعلق به ارتعاشات ناشی از اتم‌های کربن با پیوندهای  $sp^2$  است. در شکل ۶ - ب نیز پیک‌های مربوط به باندهای D و G به ظاهر شده‌اند اما در مقایسه با طیف GO، یک شیفِت قرمز در پیک‌های مربوط به باندهای D و G ایجاد شده است که بیانگر کاهش نانورقه‌های GO به rGO است. همچنین نسبت شدت پیک‌های مربوط به باندهای D و G ( $I_D/I_G=1.05$ ) در مقایسه با طیف GO



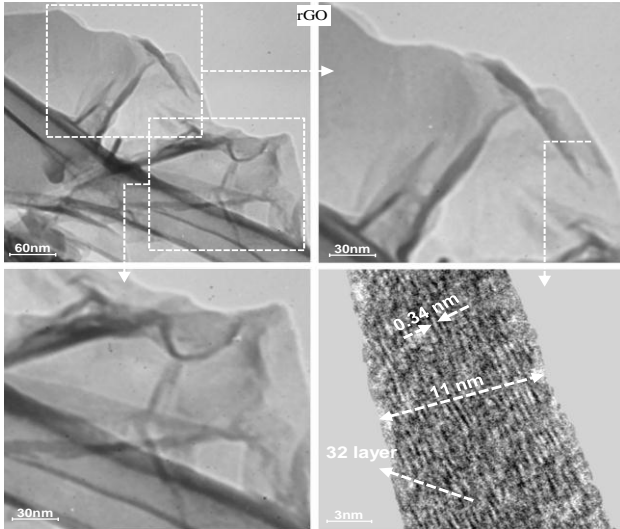
شکل ۸- آنالیز FESEM ساختارهای کربنی: (الف) کربن فعال، (ب) نانو ورقه اکسید گرافن و (ج) نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه‌ای با نواقص کربنی، سنتز شده به روش سونو- سالوترمال.

#### آنالیز FESEM

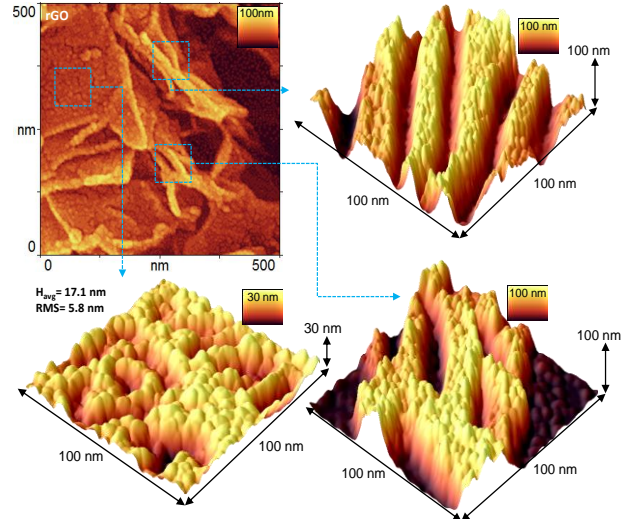
شکل ۸ - الف آنالیز FESEM کربن فعال را نشان می‌دهد که بیانگر وجود حفره‌های بزرگی بر روی سطح AC است. همانطور که مشاهده می‌شود اندازه حفره‌ها می‌تواند دارای محدوده وسیعی باشد؛ به طوری که در شکل دو حفره با اندازه‌های  $7/4$  و  $14/9$   $\mu\text{m}$  نشان داده شده است. در مقابل، آنالیز FESEM اکسیدگرافن (شکل ۸ - ب) نشان می‌دهد که این ماده‌ی نوظهور کربنی، دارای ساختار صفحه‌ای با ضخامتی در اندازه‌ی ۳۲ nm است. در تصاویر ۸ - ج آنالیز FESEM اکسیدگرافن کاهش یافته ۳۲ ورقه‌ای با نواقص کربنی مشاهده می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود ریخت شناسی به صورت نانورقه بوده و نانورقه‌های تشکیل شده دارای چین و چورک و لبه‌های تاخورده می‌باشند. اندازه ضخامت ورقه‌ها نیز در حدود ۱۷ nm است.

#### آنالیز سه بعدی سطحی

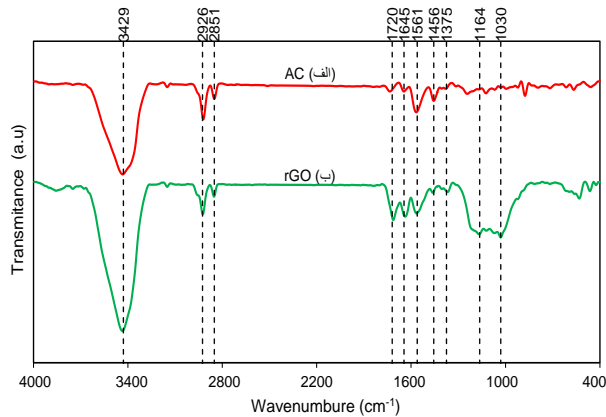
به منظور بررسی توپوگرافی سطح نانورقه اکسید گرافن کاهش یافته، در شکل ۹ ریخت شناسی سه بعدی نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه ای با نواقص کربنی ارائه شده است (شایان ذکر است بررسی سه بعدی، با استفاده از نتایج FESEM و نرم‌افزار ImageJ انجام شده است). تصاویر موجود در این شکل حضور نانورقه‌ها را تأیید می‌کند. همچنین همانطور که مشاهده می‌شود این نانورقه‌ها از نانوذرات تشکیل یافته‌اند. میزان زبری سطح (RSM) و حداکثر ارتفاع ( $H_{\text{max}}$ ) برای نمونه سنتز شده به ترتیب  $5/8$  و  $17/1$  nm بدست آمد. این نتایج نشان می‌دهند که حضور انرژی حاصل از امواج مافوق صوت باعث توزیع گسترده ذرات و افزایش سرعت هسته‌زایی می‌شود که در نتیجه‌ی آن تعداد زیادی هسته به صورت



شکل ۱۰- آنالیز TEM و HRTEM نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه ای با نواقص کربنی، سنتز شده به روش سونو - سالوترمال.



شکل ۹- آنالیز سه بعدی نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه ای با نواقص کربنی، سنتز شده به روش سونو - سالوترمال.



شکل ۱۱- آنالیز FTIR کربن اکتیو و نانورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه ای سنتزی به روش سونو- سالوترمال.

همان طور که مشاهده می شود طیف های نانومواد کربنی شامل یک پیک شدید در عدد موجی  $3429 \text{ cm}^{-1}$  می باشند که مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH- از مولکول های آب است [۴۶]. سایر پیک ها از شدت کمتری برخوردار بوده و گویای وجود گروه های عاملی مختلف هستند. به طوری که پیک مشاهده شده در  $1030 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند گروه آلکوکسی، پیک  $1164 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به تغییر شکل حلقه ای متقارن اپوکسی، پیک  $1375 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کربن گروه سوم از پیوند C-OH و پیک مشاهده شده در عدد موجی  $1456 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی متقارن و نامتقارن پیوند C-H است. پیک  $1561 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از وجود کربن گرافیتی در ساختار نانومواد کربنی است و پیک  $1645 \text{ cm}^{-1}$  به وجود پیوند C=C اشاره دارد. پیک در عدد موجی  $1720 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C=O از گروه کربوکسیل و پیک مشاهده شده

یکنواخت و با اندازه کوچک ایجاد می گردد. این رویداد که کاهش کلوخگی و ریزتر شدن ذرات را در پی خواهد داشت، سبب کاهش زبری و حداکثر ارتفاع خواهد شد. لازم به ذکر است، نگاه کلی به تصاویر نشان می دهد که نمونه اکسید گرافن کاهش یافته در مقیاس نانومتری سنتز شده است.

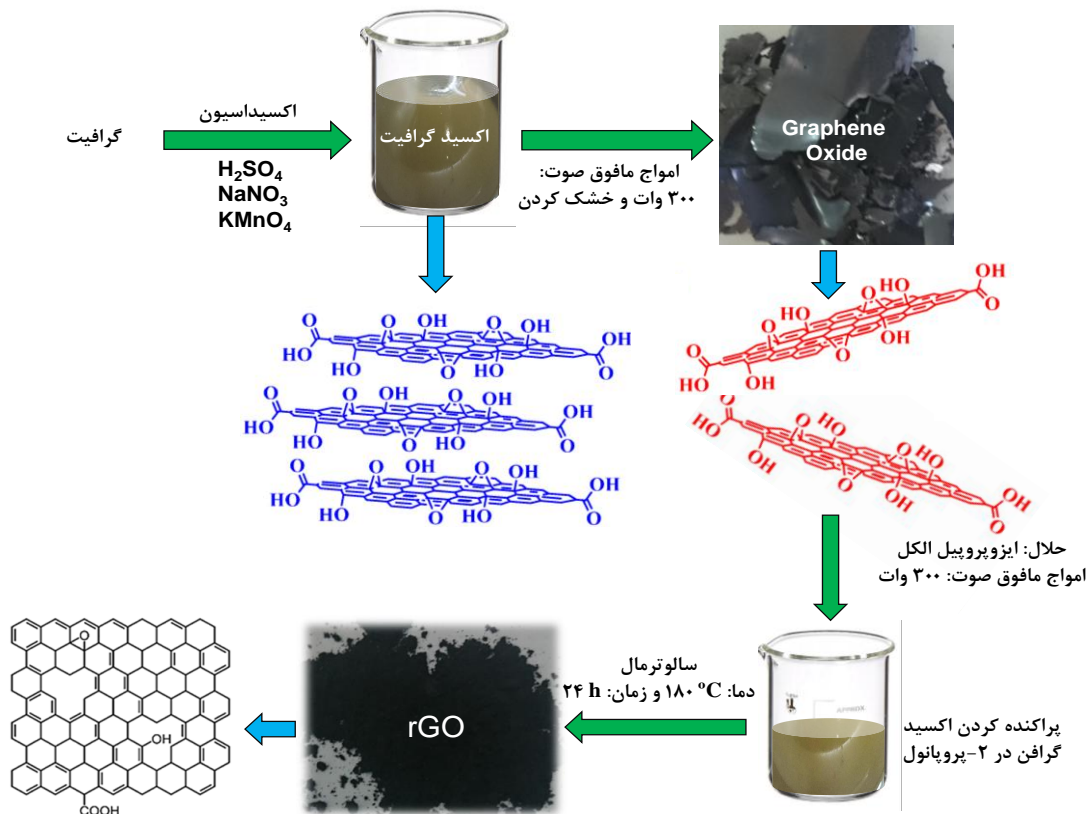
#### آنالیز TEM و HRTEM

در شکل ۱۰ تصاویر TEM و HRTEM برای rGO ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود rGO سنتز شده در این پژوهش به صورت ورقه هایی بسیار نازک در طول های عریض، با ساختار دو بعدی و با سطحی بسیار صاف است که تأیید کننده ی آنالیز XRD است. از سوی دیگر همان طور که مشاهده می شود (تصویر HRTEM) تعداد لایه ها برای یک نانورقه در حدود ۳۲ لایه تعیین شده است. و اندازه هر لایه در حدود  $0.34 \text{ nm}$  تخمین زده شده است. شایان ذکر است ریخت شناسی به دست آمده برای rGO منطبق با گزارش های ارائه شده است [۴۴، ۴۵]. انتظار می رود این نانورقه های تولید شده با چنین ریخت شناسی، بتوانند ظرفیت جذب بالاتری در مقایسه با AC در فرآیند حذف سیپروفلوکساسین ارائه کنند. زیرا سایت های بیشتری می تواند در تماس با مولکول های آلاینده قرار گیرد.

#### آنالیز FTIR

آنالیز FTIR به منظور تعیین گروه های عاملی موجود در نمونه های AC و rGO انجام شد. طیف های به دست آمده از این آنالیز در محدوده ی عدد موجی  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ، در شکل ۱۱ ارائه شده است.





شکل ۱۲- مراحل تشکیل نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه ای با نواقص کربنی، سنتز شده به روش سونو - سالترمال.

GO تحت تأثیر امواج مافوق صوت در حلال ایزوپروپانول دیسپرس شده و از سوی دیگر به علت کم بودن آنتالپی مخلوط که در نتیجه استفاده از ایزوپروپانول ایجاد می‌شود، امکان شکسته شدن بیشتر لایه‌ها و کمتر شدن ضخامت ورقه‌ها وجود دارد. سپس تحت دما و فشار مشخص، گروه‌های عاملی کاهش یافته و پیوندهای دوگانه  $C=C$  مجدداً ایجاد می‌شود؛ علاوه بر آن در برخی نقاط نواقص ساختاری نیز تشکیل می‌شود که خود می‌تواند سایت‌های فعالی برای جذب آلاینده محسوب شود.

آنالیزهای XRD و EDS UV-Vis سنتز موفق rGO را اثبات می‌کنند و از سوی دیگر مقایسه‌ی نتایج حاصل از آنالیزهای TEM-FESEM مربوط به GO و rGO، نشان‌دهنده‌ی نازک‌تر شدن ورقه‌های rGO و صاف‌تر شدن صفحات هستند.

#### ارزیابی عملکرد rGO در حذف سیپروفلوکسازین

مقایسه عملکرد جذب سطحی کربن فعال و rGO:

توانایی جذب نانورقه‌ی rGO سنتزی و مقایسه آن با عملکرد جذب AC گرانولی، برای حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکسازین، به عنوان یک آلاینده‌ی نوظهور مدل، از محلول آبی آلوده‌ی سنتزی

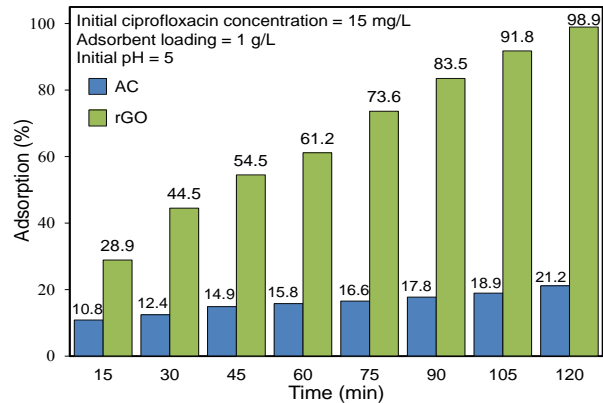
در  $2851 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای کششی متقارن  $\text{CH}_2$  است. همچنین پیک در عدد موجی  $2926 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر ارتعاشات کششی  $\text{C-H}$  آلیفاتیک از گروه‌های  $\text{CH}$ ،  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  است.

#### مراحل تشکیل نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته

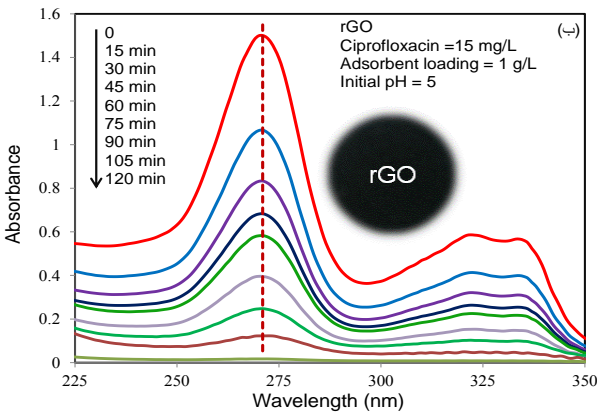
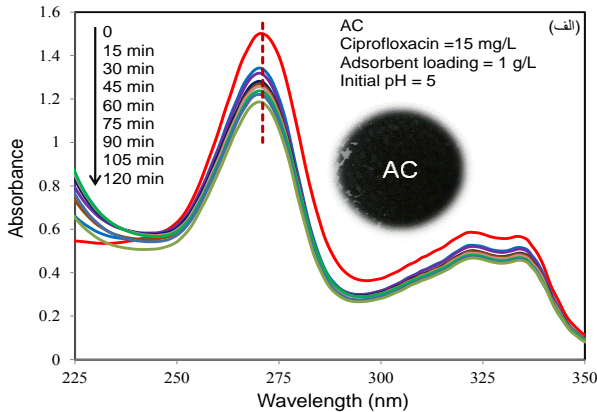
باتوجه به آنالیزها و مطالب فوق، مسیر پیشنهادی برای تشکیل نانو ورقه‌ی rGO به صورت شکل ۱۲ ارائه شد. از آنجائیکه گرافیت دارای ساختار لایه لایه است، طی فرآیند اکسیداسیون و با استفاده از اکسیدهای قوی همانند اسیدسولفوریک غلیظ و پرمنگنات پتاسیم، فاصله‌ی بین لایه‌ها به علت عامل‌دار شدن لایه‌ها زیاد شده و در واقع اکسیدگرافیت حاصل می‌شود؛ در حین شستشو، به علت جذب مولکول‌های آب توسط گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، فاصله‌ی بین لایه‌ها زیادتر خواهد شد. هنگامی که مخلوط حاصل شده تحت انرژی مافوق صوت قرار می‌گیرد، پیوندهای سست بین لایه‌ها که معمولاً از نوع واندروالسی است، توسط امواج میکرووجت شکسته شده و صفحات چند لایه و یا تک لایه‌ی GO ایجاد می‌شود. این صفحات شامل گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار (کربوکسیل، هیدروکسیل، کربونیل و اپوکسی) است که آنالیزهای XRD و UV-Vis تأییدکننده‌ی این مطلب است.

جدول ۲- مقایسه عملکرد جاذب‌های مختلف در حذف آلاینده آنتی بیوتیکی.

مرجع	Q <sub>max</sub> mg/g	pH	نوع آلاینده	نوع جاذب
[۴۷]	۰٫۱۶۰	۶	سیپروفلوکساسین	ZnO ذرات
[۴۸]	۱٫۱۵۰	-	سیپروفلوکساسین	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
[۴۹]	۱٫۷۴۵	-	سیپروفلوکساسین	MWCNTs
[۵۰]	۱۷٫۵۴۰	۵٫۵	سیپروفلوکساسین	Coal Fly Ash
[۵۱]	۵٫۳۰۸	۶	سیپروفلوکساسین	Clinoptilolite
این پژوهش	۳۹٫۴۰۰	۵	سیپروفلوکساسین	rGO



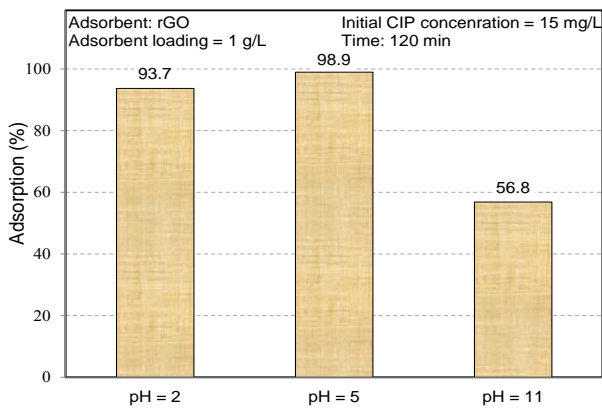
شکل ۱۳- مقایسه عملکرد حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول آبی آلوده با استفاده از کربن فعال و نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه ای با نواقص کربنی، سنتز شده به روش سونو - سالوترمال.



شکل ۱۴- مقایسه طیف جذب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از آب: (الف) کربن فعال و (ب) نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه ای با نواقص کربنی، سنتز شده به روش سونو - سالوترمال.

**تأثیر غلظت‌های مختلف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین بر روی عملکرد جذب سطحی rGO**  
 یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر روی راندمان فرآیند جذب سطحی غلظت اولیه‌ی آلاینده است. برای این منظور غلظت‌های اولیه ۱۵، ۲۵ و ۵۰ mg/L از سیپروفلوکساسین هیدروکلراید انتخاب شد. همان‌طور که در شکل ۱۵ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت دارو درصد حذف کاهش می‌یابد. درصد حذف به‌دست آمده برای غلظت‌های اولیه ۱۵، ۲۵ و ۵۰ mg/L بعد از مدت زمان ۱۲۰ min به ترتیب ۹۸٫۹، ۹۴٫۲ و ۷۵٪ است. این درحالیست که ظرفیت جذب سطحی یا همان q<sub>e</sub>

مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود بیشترین میزان ظرفیت بعد از ۱۲۰ دقیقه برای AC و rGO به ترتیب ۲۱٫۲٪ و ۹۸٫۹٪ به دست آمد. همچنین در تمامی بازه‌های زمانی مقدار جذب سیپروفلوکساسین توسط rGO بیشتر از AC بوده است. این رویداد را می‌توان به ساختار ورقه‌ای و نیز نازک بودن ورقه‌ها در اندازه‌ی نانو و صافی بالای سطوح نانورقه نسبت داد. زیرا در این حالت میزان سایت‌های فعالی که می‌تواند در دسترس آلاینده قرار گیرد بیشتر می‌شود. از سوی دیگر حضور نواقص ساختاری خود می‌تواند لنگرگاهی برای به دام افتادن مولکول‌های آلاینده محسوب شود. لازم به ذکر است نتیجه‌ی حاصل شده به طور منطقی با نتایج حاصل از آنالیز TEM-FESEM مربوط به rGO و AC تطابق دارد. شایان ذکر است، میزان افزایش کارایی با گذشت زمان کاهش می‌یابد؛ بطوری که با استفاده از نانوجاذب rGO حداکثر نرخ حذف در ۳۰ دقیقه‌ی اول فرآیند به وقوع پیوست. پس از آن با گذشت زمان، بتدریج از شدت حذف کاهش یافت که این رخداد را می‌توان به اشباع تدریجی نانو ورقه‌های rGO توسط مولکول‌های آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین نسبت داد. در شکل ۱۲ طیف‌های جذب سیپروفلوکساسین در هر بازه‌ی زمانی، کاهش غلظت این آلاینده را به طور واضح نشان می‌دهد. شکل ۱۴ - الف مربوط به AC گرانولی و ۱۴ - ب مربوط به جاذب نانورقه‌ی rGO است. تفاوت در توانایی و عملکرد این دو نوع جاذب و برتری قابل توجه نانورقه‌ی rGO سنتز شده به روش سونو - سالوترمال کاملاً مشهود است. در جدول ۲ مقایسه عملکرد جاذب‌های مختلف در جذب آلاینده‌ی آنتی‌بیوتیکی سیپروفلوکساسین هیدروکلراید ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانوماده کربنی rGO توانایی قابل قبولی در جذب آلاینده‌ی مذکور دارد.



شکل ۱۶- تأثیر pH اولیه محلول آلاینده بر روی عملکرد جذب سطحی نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه ای با نواقص کربنی، سنتر شده به روش سونو - سالوترمال.

مدل سینتیکی شبه درجه دوم:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \Rightarrow \frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

در معادلات فوق، تعاریف پارامترها به صورت ذیل می باشد:

$k_1$ : ثابت سرعت جذب (1/min)،  $k_2$ : ثابت سرعت جذب (1/mg.min)،  
 $q_e$ : مقدار CIP جذب شده بر واحد جرم ماده کربنی (mg/g) در زمان تعادل،  
 $q$ : مقدار CIP جذب شده بر واحد جرم ماده کربنی (mg/g) در زمان  $t$ ،  
 $t$ : زمان فرآیند (min).

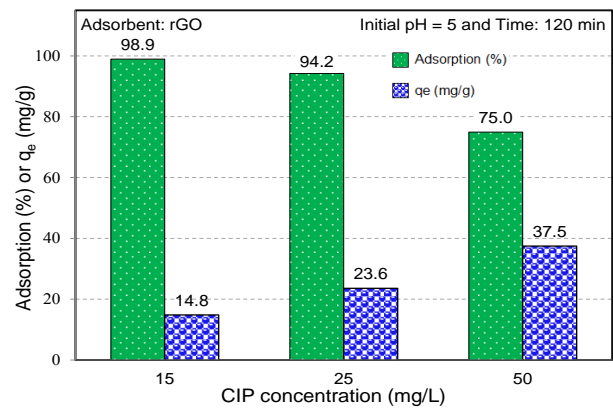
نمودارهای مربوط به برازش داده ها در شکل ۱۷ و نتایج به دست آمده در جدول ۳ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود مدل سینتیکی شبه درجه دوم تطابق خوبی با داده های  $q_e$  به دست آمده از آزمایش ها ( $q_{e(EXP)}$ ) دارد.

#### ارزیابی ایزوترم های جذب سطحی با استفاده از rGO

در این پژوهش، از دو مدل فرندلیچ و لانگمویر برای بیان ارتباط بین مقدار CIP جذب شده و غلظت تعادلی آن در محلول استفاده شد که در ادامه این دو مدل تشریح شده اند.

مدل فرندلیچ با استفاده از معادله ۴ بیان می گردد. در این معادله  $C_e$  و  $q_e$  به ترتیب مقدار آلاینده باقی مانده در داخل محلول (mg/L) و مقدار آلاینده جذب شده توسط واحد جرم جاذب (mg/g) در زمان تعادل می باشد؛  $n$  و  $K_f$  ثابت های معادله فرندلیچ می باشند که مقدار  $n$  به شدت جذب و  $K_f$  به ظرفیت جذب سطحی وابسته است.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \Rightarrow \ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$



شکل ۱۵- تأثیر غلظت های مختلف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین بر روی عملکرد جذب سطحی نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه ای با نواقص کربنی، سنتر شده به روش سونو - سالوترمال.

با افزایش غلظت آلاینده از ۱۵ به ۵۰ mg/L، از ۱۴/۸ به ۳۷/۵ mg/g رسید. علت این رویداد را می توان اینگونه بیان نمود که با افزایش غلظت آلاینده، تعداد مولکول های CIP در محلول افزایش می یابد؛ از این رو مولکول های سیپروفلوکساسین بیشتری می توانند توسط واحد جرم جاذب جذب شوند.

#### تأثیر pH اولیه محلول آلاینده بر روی عملکرد جذب سطحی rGO

pH اولیه محلول آلاینده به طور قابل توجهی بر روی عملکرد جاذب تأثیر گذار است. این موضوع بویژه در مورد آنتی بیوتیک ها به علت وجود معمولاً دو ثابت ایزوالکتریک از اهمیت بسزایی برخوردار است. شکل ۱۶ اثر pH محلول اولیه را در سه محدوده ۲، ۵ و ۱۱ جهت حذف سیپروفلوکساسین هیدروکلراید، با استفاده از نانوجاذب rGO نشان می دهد. میزان حذف در pH های ۲، ۵ و ۱۱ بعد از ۱۲۰ دقیقه، به ترتیب ۹۳/۷، ۹۸/۹ و ۵۶/۸٪ به دست آمد. این نتایج از تعامل بین بار سطحی سیپروفلوکساسین و خواص سطحی rGO در pH های مختلف حاصل می شود. همانطور که مشاهده می شود در pH=۵ حداکثر راندمان حاصل شد.

#### مطالعه سینتیکی جذب سطحی سیپروفلوکساسین با استفاده از rGO

داده های به دست آمده از فرآیند جذب سطحی سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۵ mg/L و مقدار جاذب ۱ g/L و pH=۵ با استفاده از مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول (معادله ۲) و دوم (معادله ۳) برازش شدند. مدل سینتیکی شبه درجه اول:

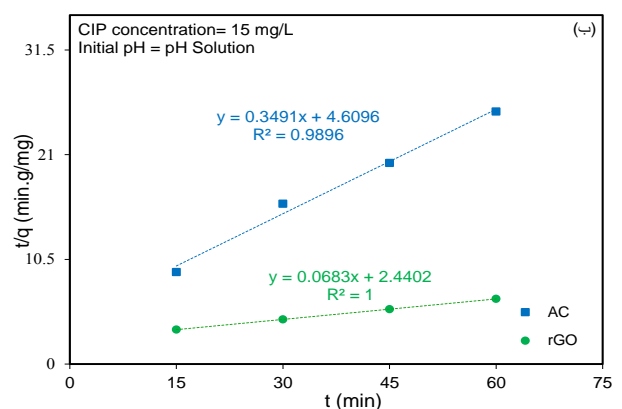
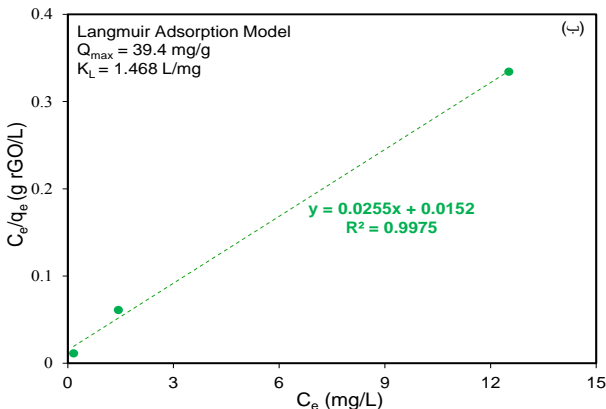
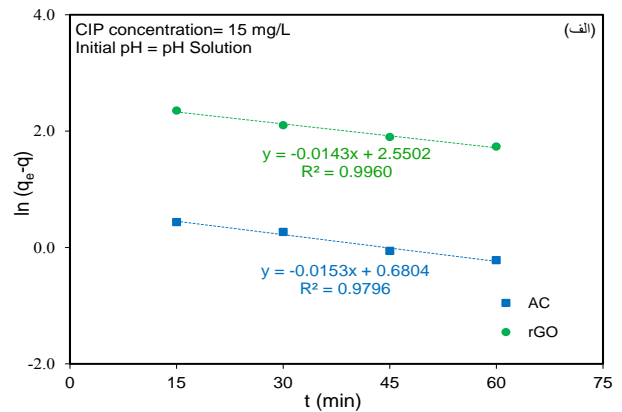
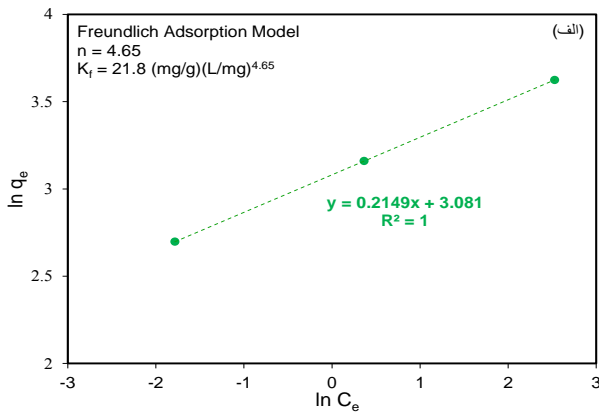
$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \Rightarrow \ln (q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

جدول ۳- پارامترهای به دست آمده برای مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم.

q <sub>e</sub> (Exp) (mg/g)	مدل سینتیکی شبه درجه دوم			مدل سینتیکی شبه درجه اول			جاذب
	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (1/mg.min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (1/min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	
۳,۱۷۳۱	۰,۹۸۹۶	۰,۰۲۶۴	۲,۸۶۴۵	۰,۹۷۹۶	۰,۰۱۵۳	۱,۹۷۴۷	AC
۱۴,۸۴۲۳	۱,۰۰۰۰	۰,۰۰۱۹	۱۴,۶۴۱۳	۰,۹۹۶۰	۰,۰۱۴۳	۱۲,۸۰۹۷	rGO

جدول ۴- پارامترهای به دست آمده برای ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فرنللیچ در فرآیند جذب سطحی سیپروفلوکسازین توسط rGO.

جاذب	ایزوترم جذب لانگمویر			ایزوترم جذب فرنللیچ		
	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub> (L/mg)	Q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	n
rGO	۰,۹۹۷۵	۱,۴۶۸	۳۹,۴	۱,۰۰۰۰	۲۱,۸	۴,۶۵



شکل ۱۸- (الف) ارزیابی ایزوترم جذب فرنللیچ و (ب) ارزیابی ایزوترم جذب لانگمویر در فرآیند جذب سطحی آنتی بیوتیک سیپروفلوکسازین با استفاده از نانو ورقه اکسید گرافن یافته ۳۲ لایه‌ای با نواقص کربنی، سنتز شده به روش سونو- سالوترمال.

شکل ۱۷- مطالعه سینتیک جذب سطحی آنتی بیوتیک سیپروفلوکسازین با استفاده از نانو ورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه‌ای با نواقص کربنی، سنتز شده به روش سونو - سالوترمال: (الف) سینتیک جذب شبه درجه اول و (ب) سینتیک جذب شبه درجه دوم.

داده‌های به دست آمده برای جذب CIP در غلظت‌های مختلف توسط rGO با مدل‌های فوق برآزش شد که پارامترهای به دست آمده برای ایزوترم‌های لانگمویر و فرنللیچ در جدول ۴ ارائه گردیده است. و نمودارهای حالت خطی معادلات فوق نیز در شکل ۱۸ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود ایزوترم فرنللیچ با ضریب همبستگی (R<sup>2</sup>) برابر با ۱ بهترین تطابق را برای فرآیند جذب سطحی CIP توسط rGO داراست.

مدل لانگمویر با استفاده از معادله ۵ بیان می‌شود. در این معادله نیز C<sub>e</sub> و q<sub>e</sub> به ترتیب مقدار آلاینده باقی مانده در داخل محلول (mg/L) و مقدار آلاینده جذب شده توسط واحد جرم جاذب (mg/g) در زمان تعادل است؛ Q<sub>max</sub> حداکثر مقدار آلاینده که می‌تواند توسط واحد جرم جاذب جذب گردد و مستقل از دما می‌باشد (mg/g) و K<sub>L</sub> ثابت معادله لانگمویر می‌باشد (L/mg).

$$q_e = Q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \Rightarrow \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} C_e \quad (5)$$

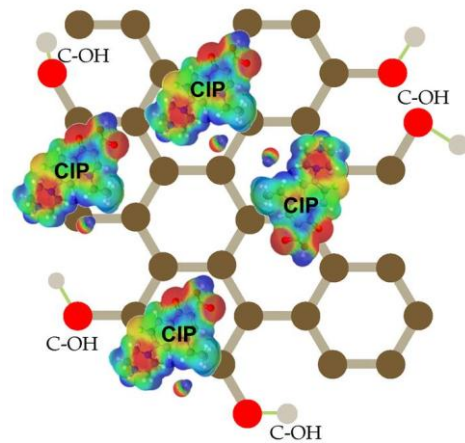
### نتیجه گیری

در این تحقیق، ورقه‌های اکسید گرافن کاهش یافته در مقیاس نانو به روش سالوترمال تک مرحله‌ای و به کارگیری حلال ایزوپروپانول و با استفاده از امواج میکرووجت که با انرژی مافوق صوت ایجاد شد، سنتز شدند و برای حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکسازین از محلول آبی آلوده، به عنوان یک آلاینده مدل از گروه آلاینده های نوظهور، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که اکسید گرافن کاهش یافته به خوبی طی فرآیند سونو-سالوترمال و کاهش مؤثر اکسید گرافن تشکیل شد. به طوریکه، آنالیزهای به کار گرفته شده صحت سنتز و تشکیل rGO را تأیید می‌کنند. بر اساس نتایج آزمایشگاهی، بیشینه کارایی جذب سطحی برای آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکسازین با استفاده از rGO در طول ۱۲۰ دقیقه حاصل شد (۹۸/۹٪). این نتیجه را می‌توان به حضور نواقص ساختاری و سایت‌های مناسب بر روی سطح rGO نسبت داد. از سوی دیگر، rGO به علت مسطح و دو بعدی بودن، هر دو سطح آن می‌تواند در دسترس مولکول‌های آلاینده قرار گیرد. به عبارت بهتر، میزان سایت‌های فعالی که می‌تواند در دسترس آلاینده قرار گیرد بیشتر می‌شود؛ بنابراین کارایی جذب با استفاده از rGO افزایش یافت.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران در اجرای پروژه قدردانی می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۱۳



شکل ۱۹- سازو کار پیشنهادی برای جذب سیپروفلوکسازین هیدروکلراید توسط نانورقه اکسید گرافن کاهش یافته ۳۲ لایه‌ای سنتزی به روش سونو - سالوترمال.

### سازوکار جذب سیپروفلوکسازین بر روی rGO

در شکل ۱۹ سازو کار پیشنهادی فرآیند جذب سطحی CIP بر روی rGO نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اکسید گرافن کاهش یافته دارای ریخت‌شناسی ورقه‌ای و دو بعدی از اتم‌های کربن، در یک پیکربندی شش ضلعی آروماتیک است که آنها با هیبرید  $sp^2$  و در نواقص ساختاری با هیبرید  $sp^3$  به هم متصل شده‌اند. فرآیند جذب می‌تواند به سه دلیل رخ دهد:

- وجود الکترون‌های غیرمستقر با پیوندهای  $\pi-\pi$  در ساختار آروماتیک rGO با هیبریدهای اتمی  $sp^2$ .
- وجود گروه‌های عاملی و نواقص ساختاری در rGO.
- ایجاد پیند الکترواستاتیک بین سطح منفی rGO قسمتهایی از مولکول آلاینده که دارای جزئی بار مثبت می‌باشد.

### مراجع

- [1] Perreault F., De Faria A.F., Elimelech M., *Environmental Applications of Graphene-Based Nanomaterials*, *Chemical Society Reviews*, **44(16)**: 5861-5896 (2015).
- [2] Kemp K.C., Seema H., Saleh M., Le N.H., Mahesh K., Chandra V., Kim K.S., *Environmental Applications Using Graphene Composites: Water Remediation and Gas Adsorption*, *Nanoscale*, **5(8)**: 3149-3171 (2013).

[۳] پازکی م.، قاسم زاده ر.، یآوری م.، عبدلی م.ع.، بررسی عملکرد نانوذره تیتانیوم دی‌اکسید نقره دوپ (Ag/TiO<sub>2</sub>)

در تخریب فوتوکاتالیستی اریترومایسین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷(۱)**: ۷۲-۶۳ (۱۳۹۷).

- [4] Yosefi L., Haghighi M., Allahyari S., [Solvothelmal Synthesis of Flowerlike p-BiOI/n-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with Enhanced Visible Light Driven Nanophotocatalyst Used in Removal of Acid Orange 7 from Wastewater](#), *Separation and Purification Technology*, **178**: 18-28 (2017).
- [5] Maleki M., Haghighi M., [Sono-Dispersion of CuS-CdS over TiO<sub>2</sub> in One-Pot Hydrothermal Reactor as Visible-Light-Driven Nanostructured Photocatalyst](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **424**: 283-296 (2016).
- [6] Niyati A., Haghighi M., Shabani M., [Solar-Assisted Photocatalytic Elimination of Azo Dye Effluent Using Plasmonic AgCl Anchored Flower-Like Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> as Staggered Nano-Sized Photocatalyst Designed Via Sono-Precipitation Method](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **115**: 144-159 (2020).
- [7] Hama Aziz K.H., Miessner H., Mueller S., Kalass D., Moeller D., Khorshid I., Rashid M.A.M., [Degradation of Pharmaceutical Diclofenac and Ibuprofen in Aqueous Solution, a Direct Comparison of Ozonation, Photocatalysis, and Non-Thermal Plasma](#), *Chemical Engineering Journal*, **313**: 1033-1041 (2017).
- [8] Gad-Allah T.A., Ali M.E.M., Badawy M.I., [Photocatalytic Oxidation of Ciprofloxacin Under Simulated Sunlight](#), *Journal of Hazardous Materials*, **186**(1): 751-755 (2011).
- [9] Yang X., Chen Z., Zhao W., Liu C., Qian X., Zhang M., Wei G., Khan E., Hau Ng Y., Sik Ok Y., [Recent Advances in Photodegradation of Antibiotic Residues in Water](#), *Chemical Engineering Journal*, **405**: 126806 (2021).
- [10] Mohammadzadeh M., Haghighi M., Shabani M., [Self-Assembled Leaf Architecture of 3D Tremella-Like \(BiOCOOH\)<sub>x</sub>\(Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>\)<sub>1-x</sub> Solid Solution Nanophotocatalyst with Effective Photodegradation of Medication Effluent in Sun Spectrum: In-Situ Ultrasound-Induced Solvothelmal Design](#), *Chemical Engineering Journal*, **419**: 129516 (2021).
- [11] Zandipak R., Sobhanardakani S., [Novel Mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/CTAB-SiO<sub>2</sub> as an Effective Adsorbent for the Removal of Amoxicillin and Tetracycline from Water](#), *Clean Technologies and Environmental Policy*, **20**(4): 871-885 (2018).
- [12] Ghoochian M., Panahi H.A., Sobhanardakani S., Taghavi L., Hassani A.H., [Synthesis and Application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Thermosensitive/PAMAM-CS Nanoparticles as a Novel Adsorbent for Removal of Tamoxifen from Water Samples](#), *Microchemical Journal*, **145**: 1231-1240 (2019).
- [13] Rodríguez E.M., Márquez G., Tena M., Álvarez P.M., Beltrán F.J., [Determination of Main Species Involved in the First Steps of TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Degradation of Organics with the Use of Scavengers: the Case of Ofloxacin](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **178**: 44-53 (2015).
- [14] Olatunde O.C., Onwudiwe D.C., [Graphene-Based Composites as Catalysts for the Degradation of Pharmaceuticals](#), *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **18**(4): 1529 (2021).

- [15] Shabani M., Haghghi M., Kahforoushan D., [One-Pot Combustion Fabrication of Grain-Like Mesoporous Intra-Heterostructure  \$\text{Bi}\_x\text{O}\_y\text{Cl}\_z\$  Nanophotocatalyst with Substantial Solar-Light-Driven Degradation of Antibiotic Ofloxacin: Influence of Various Fuels](#), *Catalysis Science & Technology*, **8(16)**: 4052-4069 (2018).
- [16] Yan Y., Sun S., Song Y., Yan X., Guan W., Liu X., Shi W., [Microwave-Assisted in Situ Synthesis of Reduced Graphene Oxide-BiVO<sub>4</sub> Composite Photocatalysts and Their Enhanced Photocatalytic Performance for the Degradation of Ciprofloxacin](#), *Journal of hazardous materials*, **250**: 106-114 (2013).
- [17] Van Wieren E.M., Seymour M.D., Peterson J.W., [Interaction of the Fluoroquinolone Antibiotic, Ofloxacin, with Titanium Oxide Nanoparticles in Water: ADSORPTION and Breakdown](#), *Science of The Total Environment*, **441**: 1-9 (2012).
- [18] Asadzadeh Patehkor H., Fattahi M., Khosravi-Nikou M., [Synthesis and Characterization of Ternary Chitosan-TiO<sub>2</sub>-ZnO Over Graphene for Photocatalytic Degradation of Tetracycline from Pharmaceutical Wastewater](#), *Scientific Reports*, **11(1)**: 24177 (2021).
- [19] Zandipak R., Sobhan Ardakani S., Shirzadi A., [Synthesis and Application of Nanocomposite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CTAB-SiO<sub>2</sub> as a Novel Adsorbent for Removal of Cyclophosphamide from Water Samples](#), *Separation Science and Technology*, **55(3)**: 456-470 (2020).
- [20] Sobhan Ardakani S., Cheraghi M., Jafari A., Zandipak R., [PECVD Synthesis of ZnO/Si thin film as a Novel Adsorbent for Removal of Azithromycin from Water Samples](#), *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*: 1-18 (2020).
- [21] Cheraghi M., Lorestani B., Zandipak R., Sobhanardakani S., [GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO@CS Nanocomposite as a Novel Adsorbent for Removal of Doxorubicin Hydrochloride from Aqueous Solutions](#), *Toxin Reviews*, **41(1)**: 82-91 (2022).
- [22] Mohseni N., Haghghi M., Shabani M., [Sunlight-Activated 3D-Mesoporous-Flowerlike Cl-Br Bismuth Oxides Nanosheet Solid Solution: In Situ EG-Thermal-Sonication Synthesis with Excellent Photodecomposition of Ciprofloxacin](#), *Environmental Research*, **188**: 109810 (2020).
- [23] Wang H., Li J., Huo P., Yan Y., Guan Q., [Preparation of Ag<sub>2</sub>O/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MWNTs Composite Photocatalysts for Enhancement of Ciprofloxacin Degradation](#), *Applied surface science*, **366**: 1-8 (2016).
- [24] Lai C., Zhang M., Li B., Huang D., Zeng G., Qin L., Liu X., Yi H., Cheng M., Li L., Chen Z., Chen L., [Fabrication of CuS/BiVO<sub>4</sub> \(0 4 0\) Binary Heterojunction Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Activity for Ciprofloxacin Degradation and Mechanism Insight](#), *Chemical Engineering Journal*, **358**: 891-902 (2019).
- [25] Kyzas G.Z., Koltzakidou A., Nanaki S.G., Bikiaris D.N., Lambropoulou D.A., [Removal of Beta-Blockers from Aqueous Media by Adsorption onto Graphene Oxide](#), *Science of The Total Environment*, **537**: 411-420 (2015).

- [26] Abdel Maksoud M.I.A., Fahim R.A., Bedir A.G., Osman A.I., Abouelela M.M., El-Sayyad G.S., Elkodous M.A., Mahmoud A.S., Rabee M.M., Al-Muhtaseb A.a.H., Rooney D.W., **Engineered Magnetic Oxides Nanoparticles as Efficient Sorbents for Wastewater Remediation: A Review**, *Environmental Chemistry Letters*, **20(1)**: 519-562 (2022).
- [27] Jiang M., Yang W., Zhang Z., Yang Z., Wang Y., **Adsorption of Three Pharmaceuticals on two Magnetic Ion-Exchange Resins**, *Journal of Environmental Sciences*, **31**: 226-234 (2015).
- [28] Rakić V., Rajić N., Daković A., Auroux A., **The Adsorption of Salicylic Acid, Acetylsalicylic Acid and Atenolol from Aqueous Solutions onto Natural Zeolites and Clays: Clinoptilolite, Bentonite and Kaolin**, *Microporous and Mesoporous Materials*, **166**: 185-194 (2013).
- [29] Zhou X., Shi T., Wu J., Zhou H., **(001) Facet-Exposed Anatase-Phase TiO<sub>2</sub> Nanotube Hybrid Reduced Graphene Oxide Composite: Synthesis, Characterization and Application in Photocatalytic Degradation**, *Applied Surface Science*, **287**: 359-368 (2013).
- [30] Chun H.-H., Jo W.-K., **Adsorption and Photocatalysis of 2-Ethyl-1-Hexanol Over Graphene Oxide-TiO<sub>2</sub> Hybrids Post-Treated Under Various Thermal Conditions**, *Applied Catalysis B: Environmental*, **180**: 740-750 (2016).
- [31] Shabani M., Haghghi M., Kahforoushan D., Haghghi A., **Sono-Solvothermal Hybrid Fabrication of BiOCl-Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>Cl<sub>10</sub>/rGO Nano-Heterostructure Photocatalyst with Efficient Solar-Light-Driven Performance in Degradation of Fluoroquinolone Antibiotics**, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **193**: 335-350 (2019).
- [32] Wang S., Sun H., Ang H.M., Tade M.O., **Adsorptive Remediation of Environmental Pollutants Using Novel Graphene-Based Nanomaterials**, *Chemical Engineering Journal*, **226**: 336-347 (2013).
- [33] Al-Khateeb L.A., Almotiry S., Salam M.A., **Adsorption of Pharmaceutical Pollutants onto Graphene Nanoplatelets**, *Chemical Engineering Journal*, **248**: 191-199 (2014).
- [34] Wang J., Chen B., **Adsorption and Coadsorption of Organic Pollutants and a Heavy Metal by Graphene Oxide and Reduced Graphene Materials**, *Chemical Engineering Journal*, **281**: 379-388 (2015).
- [35] Park S., An J., Potts J.R., Velamakanni A., Murali S., Ruoff R.S., **Hydrazine-Reduction of Graphite- and Graphene Oxide**, *Carbon*, **49(9)**: 3019-3023 (2011).
- [36] Pei S., Cheng H.-M., **The Reduction of Graphene Oxide**, *Carbon*, **50(9)**: 3210-3228 (2012).
- [37] Matsumoto Y., Koinuma M., Kim S.Y., Watanabe Y., Taniguchi T., Hatakeyama K., Tateishi H., Ida S., **Simple Photoreduction of Graphene Oxide Nanosheet under Mild Conditions**, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2(12)**: 3461-3466 (2010).

[۳۸] شعبانی م.، حقیقی م.، کاه فروشان د.، حقیقی ا.، **سنتز نانوکاتالیست نوری مغناطیسی-Bi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>/rGO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به روش هیبریدی از فراصوت-حلال گرمایی برای حذف آلاینده‌های آنتی بیوتیکی افلوکسازین و سیپروفلوکسازین و آلاینده‌های رنگی رودامین بی و اسید اوراتر ۷ از محلول‌های آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۲(۲): ۹۷-۱۱۵ (۱۴۰۲).**



- [39] Ghosh D., Giri S., Moniruzzaman M., Basu T., Mandal M., Das C.K.,  $\alpha$  MnMoO<sub>4</sub>/Graphene Hybrid Composite: High Energy Density Supercapacitor Electrode Material, *Dalton Transactions*, **43(28)**: 11067-11076 (2014).
- [40] Yang Y., Luo L., Xiao M., Li H., Pan X., Jiang F., One-Step Hydrothermal Synthesis of Surface Fluorinated TiO<sub>2</sub>/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Photocatalytic Degradation of Estrogens, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **40**: 183-193 (2015).
- [41] Shen J., Shi M., Yan B., Ma H., Li N., Ye M., One-Pot Hydrothermal Synthesis of Ag-Reduced Graphene Oxide Composite With Ionic Liquid, *Journal of Materials Chemistry*, **21(21)**: 7795-7801 (2011).
- [42] Dong S., Pi Y., Li Q., Hu L., Li Y., Han X., Wang J., Sun J., Solar Photocatalytic Degradation of Sulfanilamide by BiOCl/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites: Mechanism and Degradation Pathways, *Journal of Alloys and Compounds*, **663**: 1-9 (2016).
- [43] Yang S., Yue W., Huang D., Chen C., Lin H., Yang X., A Facile Green Strategy for Rapid Reduction of Graphene Oxide by Metallic Zinc, *RSC Advances*, **2(23)**: 8827-8832 (2012).
- [44] Xiang Q., Yu J., Jaroniec M., Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub>-Production Activity of Graphene-Modified Titania Nanosheets, *Nanoscale*, **3(9)**: 3670-3678 (2011).
- [45] Perera S.D., Mariano R.G., Vu K., Nour N., Seitz O., Chabal Y., Balkus K.J., Hydrothermal Synthesis of Graphene-TiO<sub>2</sub> Nanotube Composites with Enhanced Photocatalytic Activity, *ACS Catalysis*, **2(6)**: 949-956 (2012).
- [46] Heidari S., Haghghi M., Shabani M., Ultrasound Assisted Dispersion of Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanophotocatalyst Over Various Amount of Zeolite Y for Enhanced Solar-Light Photocatalytic Degradation of Tetracycline in Aqueous Solution, *Ultrasonics Sonochemistry*, **43**: 61-72 (2018).
- [47] Dhiman N., Sharma N., Batch Adsorption Studies on the Removal of Ciprofloxacin Hydrochloride from Aqueous Solution Using ZnO Nanoparticles and Groundnut (Arachis Hypogaea) Shell Powder: A Comparison, *Indian Chemical Engineer*, **61(1)**: 67-76 (2019).
- [48] Avcı A., İnci İ., Baylan N., A Comparative Adsorption Study with Various Adsorbents for the Removal of Ciprofloxacin Hydrochloride from Water, *Water, Air, & Soil Pollution*, **230(10)**: 250 (2019).
- [49] Avcı A., İnci İ., Baylan N., Adsorption of Ciprofloxacin Hydrochloride on Multiwall Carbon Nanotube, *Journal of Molecular Structure*, **1206**: 127711 (2020).
- [50] Maheshwari M., Vyas R.K., Sharma M., Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics of Ciprofloxacin Hydrochloride Removal by Adsorption on Coal Fly Ash and Activated Alumina, *Desalination and Water Treatment*, **51(37-39)**: 7241-7254 (2013).
- [51] Ngeno E.C., Shikuku V.O., Orata F., Baraza L.D., Kimosop S.J., Caffeine and Ciprofloxacin Adsorption from Water onto Clinoptilolite: Linear Isotherms, Kinetics, Thermodynamic and Mechanistic Studies, *South African Journal of Chemistry*, **72**: 136-142 (2019).