

سنتز نانوکاتالیست نوری مغناطیسی $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ به روش هیبریدی از فراصوت-حلال گرمایی برای حذف آلاینده‌های آنتی‌بیوتیکی افلوکسازین و سیپروفلوکسازین و آلاینده‌های رنگی رودامین بی و اسید اورانژ ۷ از محلول‌های آبی

مریم شعبانی، محمدحقیقی*، داود کاه فروشان، امیرحقیقی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

چکیده: در این مطالعه، نانوکاتالیست نوری مغناطیسی $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ با استفاده از روش هیبریدی فراصوت-حلال گرمایی سنتز شد. به منظور مقایسه، نمونه‌های $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}$ و NiFe_2O_4 نیز سنتز شدند. ویژگی‌های این نانوکاتالیست‌های نوری با استفاده از آنالیزهای گوناگونی همانند XRD ، FESEM ، EDX ، BET-BJH ، DRS و VSM تعیین شد. نتیجه‌های به دست آمده، صحت سنتزها را تأیید نمود. بر اساس آنالیز VSM ، مغناطش اشباع نانوکاتالیست نوری $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ در حدود 3.8 emu/g به دست آمد. همچنین با توجه به نتیجه‌های BET-BJH ، حجم کل روزنه‌ها و مساحت سطح ویژه برای این نمونه در حدود $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ و $130.7 \text{ m}^2/\text{g}$ به دست آمد. در پایان، عملکرد کاتالیست نوری $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ در حذف افلوکسازین و سیپروفلوکسازین، به عنوان آلاینده‌های دارویی و رودامین B و اسید اورانژ ۷، به عنوان آلاینده‌های رنگی، مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها گویای فعالیت بسیار بالای نانوکاتالیست نوری مزبور است. به طوری که پس از ۱۸۰ دقیقه، راندمان حذف برای افلوکسازین، سیپروفلوکسازین، رودامین B و اسید اورانژ ۷ به ترتیب در حدود ۹۸.۵، ۱۰۰، ۱۰۰ و ۹۶.۵٪ به دست آمد. این نتیجه‌ها را می‌توان به کاهش گاف انرژی و افزایش بازه جذب نور، بهبود جدایش و انتقال حامل‌های بار و کاهش سرعت بازترکیب شدن آن‌ها، افزایش جذب سطحی مولکول‌های آلاینده در نتیجه حضور rGO و پراکنندگی مناسب BOC در نتیجه حضور امواج فراصوت و شکسته شدن کلوخه‌ها و افزایش دسترسی به سایت‌های فعال نسبت داد.

واژگان کلیدی: $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ، نانوکاتالیست نوری مغناطیسی، فراصوت-حلال گرمایی، آلاینده‌های دارویی، آلاینده‌های رنگی، تصفیه محلول‌های آبی آلوده.

KEYWORDS: $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$, Magnetic Nanophotocatalyst, Ultrasound-Solvothetical, Pharmaceutical Pollutants, Color Contaminants, Treatment of Polluted Aqueous Solution.

*عهده‌دار مکاتبات

+Email: haghghi@sut.ac.ir

آدرس دیگر: مرکز پژوهش‌های راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

علمی - پژوهشی

مقدمه

در حال حاضر افزایش روز افزون آلاینده‌های آلی در آب‌های سطحی و محیط‌زیست این نوع آلاینده‌ها را به یکی از مهم‌ترین چالش‌های فعلی جامعه بشری تبدیل نموده است. داروها، رنگ‌ها، ضدعفونی‌کننده‌ها، سورفکتانت‌ها، محصول‌های مراقبت شخصی و حشره‌کش‌ها در زمره این نوع آلاینده‌ها هستند [۳-۱] از بارزترین عوارض آلاینده‌های آلی می‌توان به موارد ذیل اشاره داشت [۴-۶]:

- سمیت بسیار بالا.

- ماندگاری بالا در محیط‌زیست.

- مقاوم بودن در برابر تجزیه‌ی زیستی.

- قابلیت انباشتگی در بدن آبزیان و سایر موجودات زنده.

حضور این نوع آلاینده‌ها در آب‌های سطحی و زیرزمینی خطر بالقوه‌ای برای سلامت جامعه بشری و سایر موجودات زنده محسوب می‌شود و می‌تواند اثرهای مخربی به همراه داشته باشد. بنابراین تصفیه آب‌های آلوده به این نوع آلاینده‌ها امری ضروری به نظر می‌رسد [۷-۹]. از سوی دیگر در چند دهه اخیر، کمبود منابع آب آشامیدنی، کاهش منابع زیرزمینی و نگرانی‌هایی که در زمینه دسترسی به آب تمیز وجود دارد، سبب شده تا میزان تقاضا در راستای تصفیه آب‌های آلوده رشد چشمگیری داشته باشد [۱۰-۱۲].

در میان روش‌های گوناگون موجود برای تصفیه سامانه‌های آلوده، فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) به عنوان روشی معمول برای حذف آلاینده‌های مقاوم شناخته شده است [۱۳، ۱۴]. در حال حاضر نیز در میان روش‌های اکسایش موجود، فرایند کاتالیست نوری، به عنوان یک فرایند اکسایش پیشرفته نوین، به دلیل مزیت‌های شایان توجهی همانند امکان استفاده از انرژی رایگان خورشیدی، هزینه عملیاتی کم، عدم نیاز به ورود مواد اضافی، امکان انجام فرایند در دما و فشار محیط، امکان تخریب آلاینده و تبدیل به مواد معدنی، سبز بودن و سازگاری با محیط‌زیست، توانسته عملکرد خوبی را در زمینه‌های گوناگون ارائه نماید و در صحنه رقابت از سایر فرایندهای معمول پیشی گیرد [۱۵-۱۷]؛ اما با این وجود، همچنان مسئله طراحی و سنتز کاتالیست‌های نوری دارای مشخصه‌های زیر، یکی از چالش‌های اصلی فرایند کاتالیست نوری محسوب می‌شود [۱۸، ۱۹]:

- فعالیت و پایداری بالا در ناحیه نور خورشید

- تسهیل انتقال جرم درون ذره‌ای

- افزایش فرایند جذب سطحی

- بهبود واکنش‌های سطحی

- تسهیل فرایند جداسازی کاتالیست نوری از محلول آبی تصفیه شده. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که در بین کاتالیست‌های نوری موجود، اکسی‌کلرید بیسموت (BiOCl) از خاصیت کاتالیستی یگانه‌ای برخوردار است. این کاتالیست نوری با وجود شکاف انرژی^۱ پهنی که دارد، از فعالیت بالایی برخوردار است [۲۰، ۲۱]. از دیگر ویژگی‌های شایان توجه BiOCl می‌توان به پایداری بالایی فیزیکی-شیمیایی آن، غیر سمی و ارزان بودن آن اشاره داشت. این ویژگی‌ها BiOCl را برای به‌کارگیری در کاربردهای گوناگون کاتالیست نوری به گزینه‌ای مناسب تبدیل کرده است [۲۲، ۲۳]. اما BiOCl به علت داشتن شکاف انرژی پهن، به نور فرابنفش (UV) برای فعال شدن و برانگیخته شدن الکترون‌ها نیاز دارد و این در حالی است که تنها حدود ۳ الی ۵ درصد از نور خورشید شامل نور UV است. برای رفع این چالش، اتصال ناهمگون BiOCl با سایر کاتالیست‌های نوری می‌تواند راهگشا باشد. این روش در مقایسه با سایر روش‌ها، اثر مضاعف شدگی (تشدید) مثبت دو کاتالیست نوری را نیز در برخواهد داشت [۲۴، ۲۵]. در این راستا می‌توان به کاتالیست نوری $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ به عنوان مشتقی از اکسی‌کلریدهای بیسموت، اشاره داشت که به سادگی در نتیجه کلسینه کردن BiOCl در دماهایی بالاتر از ۶۰۰-۵۰۰ °C به دست می‌آید. این مشتق نسبت به BiOCl فعالیت کم‌تری دارد، اما گاف انرژی آن در حدود ۲٫۷ eV است [۲۶، ۲۷]. بنابراین ایجاد اتصال ناهمگون بین این دو فاز می‌تواند علاوه بر بهره‌برداری از ۵۲٪ طیف مرئی نور خورشید، جریانی از الکترون‌ها را که بین دو کاتالیست نوری در حال حرکتند، ایجاد کند. این امر سبب کاهش میزان بازترکیب شدن جفت‌های الکترون-روزنه خواهد شد. به عبارت بهتر، این رویداد سبب کنترل فاکتورهای مؤثر بر روی واکنش‌های سطحی شده و منجر به افزایش راندمان فرایند کاتالیست نوری می‌شود [۲۲، ۲۸].

همان‌گونه که مطرح شد از دیگر نکات کلیدی در سامانه‌های کاتالیست نوری، میزان ظرفیت جذب سطحی کاتالیست نوری و امکان برقراری پیوند بین آلاینده‌های آلی و سطح کاتالیست است. در این راستا تشکیل کامپوزیت با مواد کربنی می‌تواند راهگشا باشد. در بین آلوتروپ‌های کربن، اکسیدگرافن کاهش‌یافته^۳ (rGO) توجه

(۱) Advanced Oxidation Processes

(۳) Reduced graphene oxide

(۲) Band gap

دارند. در این روش، می‌توان با تنظیم ترکیب درصد حلال، کنترل دمای واکنش، تغییر زمان پیرسازی و استفاده از مواد افزودنی، اندازه بلورها، ساختار ذره‌ها و فاز بلوری را به خوبی کنترل کرد و به ریخت‌شناسی موردنظر دست یافت [۳۸].

از سویی، روش سونوشیمی به عنوان یکی از مؤثرترین روش‌ها برای سنتز نانومواد شناخته می‌شود. روش سونوشیمی یا استفاده از امواج فراصوت شامل تشکیل، رشد و ترکیب حباب در مایع است و به عنوان روزه‌زایی یا کائیتاسیون^۲ شناخته می‌شود. رشد حباب، به روش نفوذ بخار حلال به درون حباب ناشی می‌شود و تا انفجار حباب ادامه می‌یابد. ترکیب حباب موجب آزادسازی انرژی به صورت موضعی می‌شود و امکان انجام واکنش شیمیایی و سنتز نانوذره‌ها را فراهم می‌کند. استفاده از روش سونوشیمی می‌تواند افزایش سرعت و بازده واکنش، استفاده بهینه از انرژی، فعال‌سازی سطوح فلزی و جامدها، توانایی ایجاد پوشش همگن نانوذره‌ها بر روی بسترهای گوناگون را به دنبال داشته باشد [۳۹]. بنابراین استفاده هم‌زمان از روش سونوشیمی در کنار روش سالوترمال (فراصوت-سالوترمال) راهکاری مناسب برای سنتز نانوکاتالیست نوری‌ها است.

با توجه به مطالب مطرح شده، در این پژوهش نانوکامپوزیت مغناطیسی بیسموت اکسی کلرید غنی از بیسموت/اکسیدگرافن-کاهش‌یافته ($\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$)، به صورت یک مخلوط فازی از $\text{BiOCl}-\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ ، هیبرید شده با ۵٪ اکسیدگرافن کاهش‌یافته و مغناطیسی شده با NiFe_2O_4 ، به روش هیبریدی فراصوت-سالوترمال سنتز شد. در این نانوکامپوزیت، حضور روزه‌ها در اندازه مزو، تخلخل زیاد و ریزتر شدن اندازه ذره‌ها در حد نانو که نتیجه به‌کارگیری روش خود-احتراقی برای سنتز $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ ، حضور rGO و استفاده از انرژی امواج فراصوت است، به نوبه خود تأثیر بسزایی روی عملکرد کاتالیست نوری داشتند. زیرا به علت درشت بودن مولکول آلاینده، وجود روزه‌های در اندازه‌ی مزو در ساختار کاتالیست نوری می‌تواند سبب تسهیل انتقال جرم درون ذره‌ای شود و از سوی دیگر تخلخل زیاد و حضور rGO سبب افزایش مساحت سطح خواهد شد که بهبود فرایند جذب سطحی را به همراه دارد. به عبارت بهتر، این ساختار، سبب جذب بازه بیش‌تری از نور، تسهیل انتقال جرم، افزایش جذب مولکول‌های آلاینده، افزایش نقل و انتقال و جداسازی مؤثر حامل‌های بار و در نتیجه کاهش نرخ بازترکیب شدن جفت‌های الکترون-روزنه می‌شود. بنابراین راندمان فرایند افزایش خواهد یافت. از سوی دیگر، به علت خاصیت مغناطیسی ایجاد شده،

زیادی از پژوهشگران را در کارهای کاتالیست نوری به خود جلب کرده است [۳۱، ۲۹]. علت این رویداد را می‌توان به ویژگی‌های ویژه آن، همانند سختی بالا، مقاومت بالا در برابر شکست، هدایت الکتریکی بسیار بالا، ضریب هدایت گرمایی بالا و مساحت سطح ویژه بسیار بالا و آسان بودن فرایند تولید کامپوزیت‌ها بر پایه گرافن نسبت داد [۳۳، ۳۲]. از سوی دیگر حضور rGO در ساختار کاتالیست نوری می‌تواند سبب بهبود جدایش حامل‌های بار و کاهش پدیده بازترکیبی شود و به عبارت بهتر بهبود واکنش‌های سطحی را به همراه داشته باشد. به طور کلی، نانوکامپوزیت‌های سنتز شده بر مبنای rGO می‌توانند به طور هم‌زمان دو فاکتور مهم را پوشش دهند. این فاکتورها عبارت است از [۳۵، ۳۴]:

۱- افزایش میزان جذب سطحی کاتالیست (تسهیل جذب سطحی).
۲- انتقال و جداسازی آسان حامل‌های بار و کاهش پدیده بازترکیب شدن (بهبود واکنش‌های سطحی).

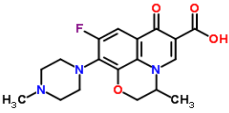
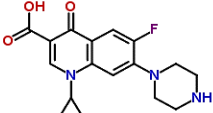
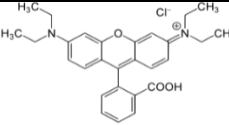
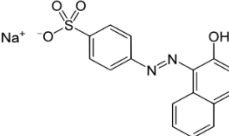
یکی دیگر از مسائل دارای اهمیت در فرایند کاتالیست نوری جداسازی کاتالیست نوری از محلول آبی تصفیه شده است. شکل‌دهی کاتالیست نوری و یا تثبیت کردن آن بر روی جداره‌های راکتور زیستی سبب می‌شود قسمت اعظمی از کاتالیست نوری هدر رود؛ زیرا شکل‌دهی، مانع از نفوذ نور به درون حجم ایجاد شده می‌شود و تنها ذره‌های قرار گرفته بر روی سطح می‌توانند نور را جذب کنند. از سوی دیگر تثبیت کردن ذره‌های کاتالیست نوری بر روی جداره‌های راکتور زیستی سبب می‌شود تنها یک سطح از کاتالیست نوری در معرض نور قرار گیرد. از این رو، در حال حاضر یکی از راهکارهای ارایه شده برای رفع این مشکل، مغناطیسی کردن کاتالیست‌های نوری با استفاده از اکسیدهای مغناطیسی است. در میان اکسیدهای مغناطیسی موجود، اکسید آهن و اسپینل‌های آهن به علت خاصیت خوب مغناطیسی، بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳۷، ۳۶].

فرایند سالوترمال را می‌توان به عنوان واکنش‌های شیمیایی در محیط بسته در حضور حلال و دمای بالاتر از نقطه جوش چنین حلالی تعریف کرد. در روش سالوترمال، با استفاده از حلال مناسب می‌توان میزان حلالیت، نفوذ و فعالیت شیمیایی واکنش‌دهنده‌ها را افزایش داد که در نتیجه آن فرایند در دمای پایین‌تر و طی زمان کوتاه‌تری صورت می‌گیرد. در بین حلال‌های مورد استفاده در روش سالوترمال، ترکیب‌های پلی‌ال^۱ (مانند اتیلن گلیکول، دی‌اتیلن گلیکول و گلیسرین) قادر به حذف ترکیب‌های آلی و غیر آلی بسیار قطبی بوده و همچنین نقش مؤثری در کنترل رشد اندازه ذره‌ها

(۱) Polyol

(۲) Cavitation

جدول ۱ - ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی آلاینده‌های دارویی و رنگی

| آنتی‌بیوتیک | فرمول شیمیایی | ساختار شیمیایی | وزن مولکولی (g/mol) | حلالیت در آب (mg/mL) | طول موج بیشینه (max: nmλ) |
|----------------------|-------------------------|--|---------------------|----------------------|---------------------------|
| افلوکساسین (OFL) | $C_{18}H_{20}FN_3O_4$ |  | ۳۶۱٫۴ | ۲۸ | ۲۸۷ |
| سیپروفلوکساسین (CIP) | $C_{17}H_{19}ClFN_3O_3$ |  | ۳۶۷٫۸۰۵ | محلول در آب | ۲۷۰ |
| رودامین B (RhB) | $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ |  | ۴۷۹ | محلول در آب | ۵۵۰ |
| اسیداورانژ ۷ (AO7) | $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ |  | ۳۵۰٫۳ | محلول در آب | ۴۸۵ |

$NiFe_2O_4$ ارایه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود برای سنتز نانوکاتالیست‌های نوری یاد شده از روش سنتز احتراقی استفاده شده است [۲۴، ۴۰]. با توجه به شکل ۱ الف، در نخست مقدار استوکیومتری از بیسموت نیترات پنج‌آبه و سوخت سوربیتول با ۲۰ mL آب ۲ بار یونیده شده و مقدار اندکی اسیدنیتریک مخلوط شد و سپس بر روی همزن مغناطیسی با شدت هم‌زده شد. هم‌زدگی تا زمانی که محلول شفاف به دست آمده شود، ادامه یافت. به طور هم‌زمان مقدار معینی کلرید آمونیوم در ۲۰ mL آب ۲ بار یونیده شده حل شد. در مرحله دوم، محلول کلرید آمونیوم به محلول شفاف اضافه شد. محلول شیری به دست آمده به مدت ۱ ساعت تحت اختلاط قرار گرفت. سپس بشر دارای محلول شیری رنگ به کوره‌ای که دمای آن $300^\circ C$ است، انتقال یافت. در این حالت حلال به تدریج حذف شد و فرایند احتراق به وقوع پیوست. در حین احتراق، گازهای زیادی از محیط واکنش خارج شد. پس از اتمام خروج گازها، نانوکاتالیست نوری پودری شکل $Bi_xO_yCl_z$ به دست آمد که به صورت BOC نامگذاری شد.

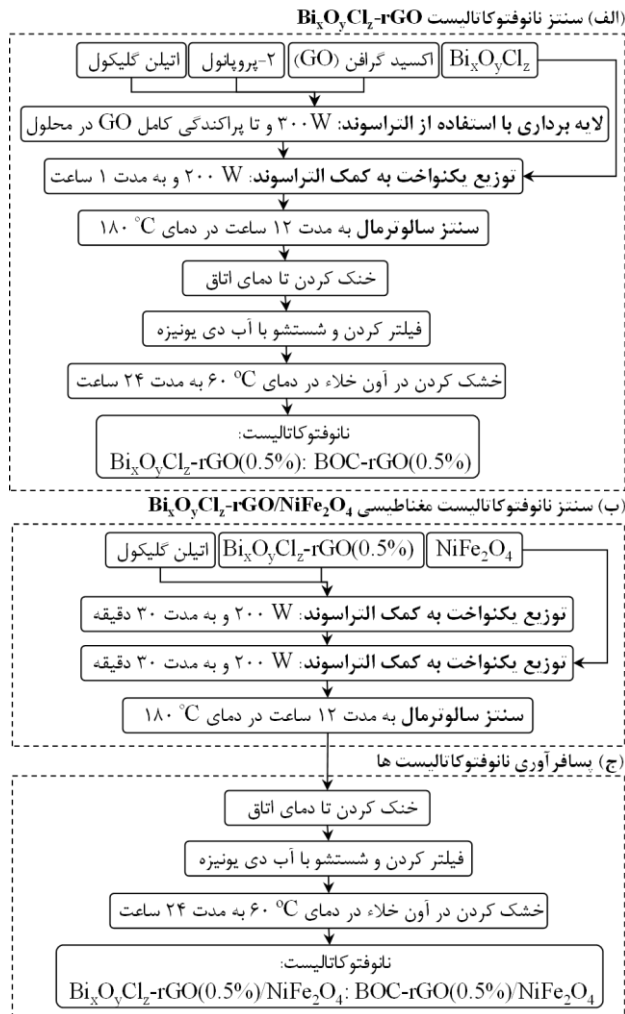
برای سنتز ماده مغناطیسی $NiFe_2O_4$ (شکل ۱ ب)، مقدارهای استوکیومتری از نیکل نیترات چهار آبه، آهن نیترات نه آبه و سوخت سوربیتول با ۵۰ mL آب ۲ بار یونیده شده مخلوط شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت اختلاط قرار گرفت. محلول به دست آمده به کوره‌ای با دمای $300^\circ C$ انتقال یافت. تحت این شرایط حلال به تدریج حذف شد و فرایند احتراق به وقوع پیوست. پس از اتمام فرایند، ماده پودری به دست آمده به مدت ۵ ساعت در دمای $600^\circ C$ کلسینه شد. فرآورده نهایی، ماده مغناطیسی $NiFe_2O_4$ است.

امکان جداسازی آسان کاتالیست نوری از پساب تصفیه شده فراهم می‌شود. همچنین در این پژوهش تخریب کاتالیست نوری آنتی‌بیوتیک‌های فلوروکینولون افلوکساسین و سیپروفلوکساسین و آلاینده‌های رنگی رودامین B و اسیداورانژ ۷ (به عنوان آلاینده‌های آلی مقاوم و به عنوان آلاینده‌های مدل)، به منظور ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست نوری سنتز شده، مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

در این پژوهش برای سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی با خاصیت کاتالیست نوری، از بیسموت نیترات ۵ آبه (سیگما-آلدریج)، آمونیوم کلرید (مرک)، سوربیتول (مرک) به عنوان سوخت، آهن نیترات ۹ آبه (مرک)، نیکل نیترات ۴ آبه (مرک)، گرافیت (دایجو)، سدیم نیترات (مرک)، سولفوریک اسید غلیظ (مرک)، پتاسیم پرمنگنات (مرک)، هیدروژن پراکسید (مرک-برای متوقف شدن واکنش‌های اکسایش)، محلول باریم کلرید (مرک-برای شناسایی یون سولفات)، هیدروکلریک اسید (مرک)، ایزوپروپانول و اتیلن گلیکول (مجللی) به عنوان حلال استفاده شد. در همه سنتزها از اتانول و آب ۲ بار یونیده شده نیز برای شستشو استفاده شد. ویژگی‌های آنتی‌بیوتیک‌های افلوکساسین و سیپروفلوکساسین خریداری شده و آلاینده‌های رنگی رودامین B و اسیداورانژ ۷ (مرک) در جدول ۱ ارایه شده است.

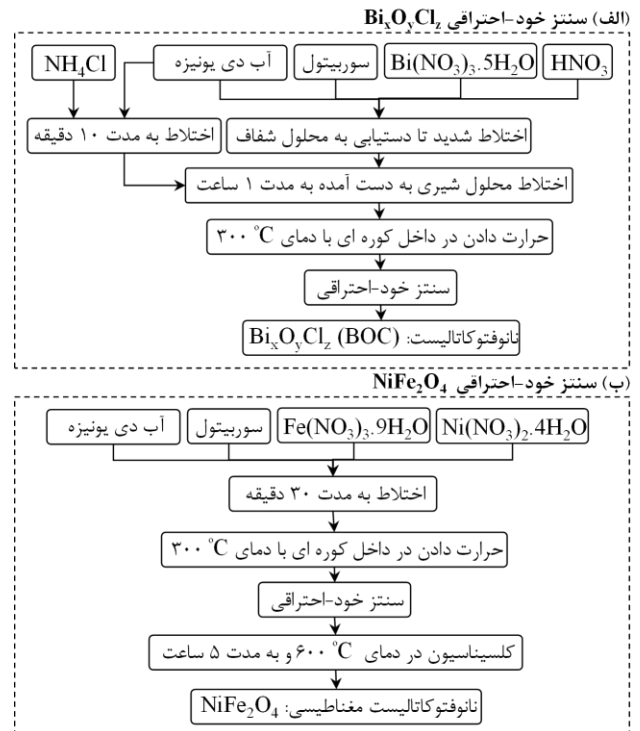
روش سنتز نانوکاتالیست نوری مغناطیسی $Bi_xO_yCl_z/rGO-NiFe_2O_4$
در شکل ۱ نمودار سنتز نانوکاتالیست نوری $Bi_xO_yCl_z$ و



شکل ۲ - نمودار سنتز نانوکاتالیست نوری مغناطیسی $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z\text{-rGO(0.5\%)-NiFe}_2\text{O}_4$ به روش فراصوت-سالوترمال.

در مرحله بعد، مقدار معینی از $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z\text{-rGO(0.5\%)}$ در محلولی شامل اتیلن گلیکول ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت با توان ۲۰۰W قرار گرفت. سپس مقدار مشخصی از نمونه NiFe_2O_4 از پیش سنتز شده، به مخلوط بالا اضافه شد و مجدد برای دستیابی به مخلوطی یکنواخت، به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت با توان ۲۰۰W قرار گرفت. پس از آن، مخلوط به یک اتوکلاو ۱۵۰mL منتقل شد و به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای 180°C قرار گرفت.

در مرحله سوم پس از انجام فرایند سالوترمال و سرد شدن تا دمای اتاق، رسوب به دست آمده صافی شد و چند بار با آب ۲ بار یونیده شده شستشو داده شد. فرآورده به دست آمده پس از خشک شدن در آون، در واقع همان نانوکاتالیست نوری کامپوزیتی



شکل ۱ - نمودار سنتز نانوکاتالیست‌های نوری $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ و NiFe_2O_4 .

در شکل ۲ مرحله‌ها سنتز نانوکاتالیست نوری مغناطیسی $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z\text{-rGO-NiFe}_2\text{O}_4$ ارایه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود روش سنتز شامل سه مرحله است. در مرحله اول مقدار معینی از GO در محلولی شامل اتیلن گلیکول و ۲-پروپانول (به نسبت حجمی ۱:۱)، اضافه شد و تحت امواج فراصوت با توان ۳۰۰W قرار گرفت. این عمل تا زمانی که GO به طور کامل در درون حلال دیسپرس شود و محلول قهوه‌ای رنگ به دست آمده شود، ادامه یافت. سپس مقدار مشخصی از کاتالیست نوری $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ سنتز شده، به محلول کلونیدی ذکر شده اضافه شد و برای دستیابی به مخلوطی یکنواخت به مدت ۱ ساعت تحت امواج فراصوت با توان ۲۰۰W قرار گرفت. پس از آن مخلوط همگن به دست آمده به یک اتوکلاو ۱۰۰mL انتقال یافت و به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای 180°C قرار گرفت. پس از انجام فرایند سالوترمال و سرد شدن تا دمای اتاق، رسوب به دست آمده صاف شد و چند بار با آب ۲ بار یونیده شده و اتانول شستشو داده شد. سپس در آون خلاء خشک شد. فرآورده به دست آمده نانوکاتالیست نوری $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z\text{-rGO(0.5\%)}$ است که به صورت BOC/rGO(0.5\%) نامگذاری شد.

مغناطیسی شده، $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}(0.5\%)-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ است که به صورت BOC/rGO-NiFe₂O₄ نامگذاری شد. شایان ذکر است برای سنتز نانوکاتالیست نوری مغناطیسی $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}(0.5\%)-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ در نخست نانورقه اکسید گرافن (GO) با استفاده از روش بهبودیافته هامر^۱ سنتز شد [۴۱].

روش‌های تعیین ویژگی‌های نانوکاتالیست نوری مغناطیسی $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$

برای ارزیابی ویژگی‌ها و اطمینان از صحت سنتز، آنالیزهای گوناگونی بر روی نمونه‌های سنتز شده صورت گرفت. در این پژوهش آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) به وسیله دستگاه D-5000 (Germany, Siemens) به منظور شناسایی فازها، تعیین اندازه بلور و جهت‌گیری تک‌بلوری انجام شد. همچنین به منظور مطالعه ریخت‌شناسی سطح و ساختار بلوری ذره‌ها، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) با استفاده از دستگاه Mira 3-XMU (Czech Republic, TESCAN) انجام شد. آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) که سامانه‌ای الحاقی به میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی است، به منظور ارایه ترکیب درصد عنصرهای موجود و نیز روش پراکندگی آن‌ها بر روی سطح نمونه انجام شد. برای توصیف ویژگی‌های نوری کاتالیست‌های نوری سنتز شده و نیز تعیین گاف انرژی آن‌ها، از آنالیز طیف سنجی UV-Vis انعکاسی (DRS) استفاده شد. در این پژوهش از دستگاه اسپکتروفوتومتر انعکاسی Scinco S4100 (Shimadzu, Japan) در شرایط دمای محیط و در بازه طول موج ۲۸۰-۷۰۰ nm برای آنالیز DRS استفاده شده است. رفتار مغناطیسی مواد گوناگون همانند فرومغناطیس‌ها، به کمک آنالیز VSM با رسم منحنی پسماند، قابل اندازه‌گیری است. در این پژوهش ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی، مدل LBKFB (شرکت مغناطیس کویر کاشان، ایران)، در دمای اتاق، اندازه‌گیری شد. همچنین آنالیز BET-BJH برای کلیه نانوکاتالیست‌های نوری سنتز شده با استفاده از دستگاه Chembet-3000 (USA, QuantaChrom) و بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده انجام شد.

مغناطیسی شده، $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}(0.5\%)-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ است که به صورت BOC/rGO-NiFe₂O₄ نامگذاری شد.

شایان ذکر است برای سنتز نانوکاتالیست نوری مغناطیسی $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}(0.5\%)-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ در نخست نانورقه اکسید گرافن (GO) با استفاده از روش بهبودیافته هامر^۱ سنتز شد [۴۱].

روش‌های تعیین ویژگی‌های نانوکاتالیست نوری مغناطیسی $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$

برای ارزیابی ویژگی‌ها و اطمینان از صحت سنتز، آنالیزهای گوناگونی بر روی نمونه‌های سنتز شده صورت گرفت. در این پژوهش آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) به وسیله دستگاه D-5000 (Germany, Siemens) به منظور شناسایی فازها، تعیین اندازه بلور و جهت‌گیری تک‌بلوری انجام شد. همچنین به منظور مطالعه ریخت‌شناسی سطح و ساختار بلوری ذره‌ها، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) با استفاده از دستگاه Mira 3-XMU (Czech Republic, TESCAN) انجام شد. آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) که سامانه‌ای الحاقی به میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی است، به منظور ارایه ترکیب درصد عنصرهای موجود و نیز روش پراکندگی آن‌ها بر روی سطح نمونه انجام شد. برای توصیف ویژگی‌های نوری کاتالیست‌های نوری سنتز شده و نیز تعیین گاف انرژی آن‌ها، از آنالیز طیف سنجی UV-Vis انعکاسی (DRS) استفاده شد. در این پژوهش از دستگاه اسپکتروفوتومتر انعکاسی Scinco S4100 (Shimadzu, Japan) در شرایط دمای محیط و در بازه طول موج ۲۸۰-۷۰۰ nm برای آنالیز DRS استفاده شده است. رفتار مغناطیسی مواد گوناگون همانند فرومغناطیس‌ها، به کمک آنالیز VSM با رسم منحنی پسماند، قابل اندازه‌گیری است. در این پژوهش ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی، مدل LBKFB (شرکت مغناطیس کویر کاشان، ایران)، در دمای اتاق، اندازه‌گیری شد. همچنین آنالیز BET-BJH برای کلیه نانوکاتالیست‌های نوری سنتز شده با استفاده از دستگاه Chembet-3000 (USA, QuantaChrom) و بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده انجام شد.

روش ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست نوری مغناطیسی $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$

عملکرد کاتالیست نوری نانوکاتالیست نوری مغناطیسی

راندمان حذف آلاینده توسط کاتالیست نوری با توجه به معادله (۱) محاسبه شد که η ، C_0 و C_t به ترتیب بیانگر درصد راندمان حذف، مقدار اولیه آلاینده و مقدار آلاینده در زمان t است.

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

شایان ذکر است، میزان شکست نوری^۲ آلاینده یا حذف خودبه‌خودی تحت تابش نور و بدون حضور کاتالیست نوری نیز بررسی شد. در این آزمایش همه شرایط همانند سایر آزمایش‌ها می‌باشد با این تفاوت که کاتالیست نوری به محلول اضافه نشده و عمل جذب (تاریکی) نیز انجام نمی‌شود.

نتیجه‌ها و بحث

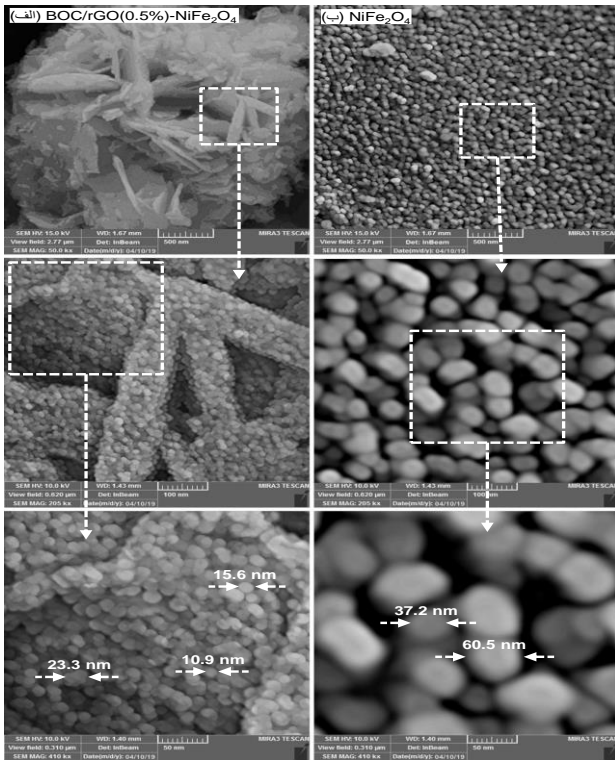
تعیین ویژگی‌های نانوکاتالیست نوری مغناطیسی $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$

آنالیز XRD

نتیجه‌های مربوط به آنالیز XRD نانوکاتالیست‌های نوری $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{rGO}(0.5\%)-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ و BOC/rGO(0.5%) در شکل ۳ ارایه شده است. در نمونه BOC/rGO(0.5%) پیک‌های شاخص فاز BiOCl (JCPDS File: 01-082-0485) با ساختار بلوری تتراگونال و پارامترهای شبکه‌ای $a=b=\text{\AA}887/3$ و $c=\text{\AA}354/7$ و پیک‌های شاخص $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ (JCPDS File: 01-082-0485) با ساختار مونوکلینیک و پارامترهای شبکه‌ای $a=\text{\AA}995/9$ و $b=\text{\AA}969/3$

(۱) Modified Hummers Method

(۲) Photolysis

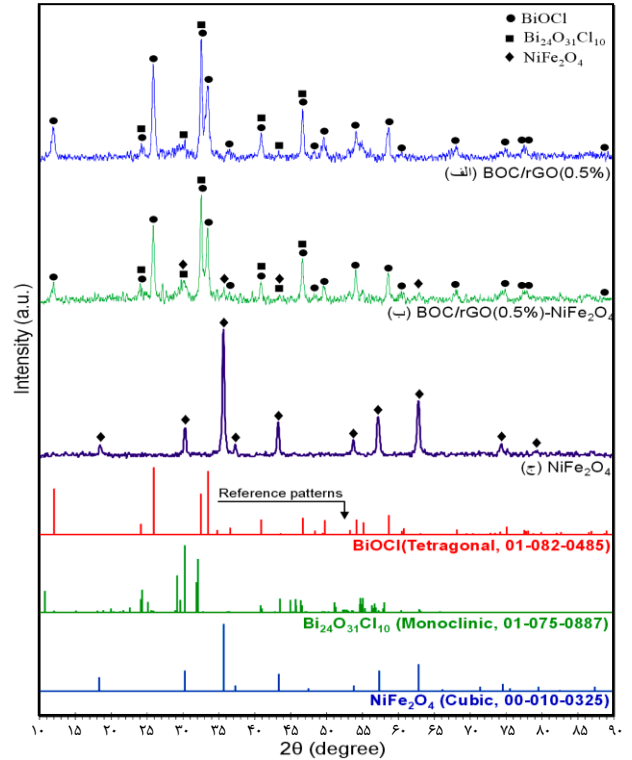


شکل ۴ - آنالیز FESEM نانوکاتالیست‌های نوری (الف) BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ و (ب) NiFe₂O₄

مشاهده می‌شود که بیانگر سنتز صحیح این ماده مغناطیسی است. مقایسه بین الگوی XRD نمونه‌های BOC/rGO(0.5%) و NiFe₂O₄ با نانوکامپوزیت مغناطیسی BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ نشان می‌دهد که ساختار بلوری فازهای بالا در نانوکامپوزیت مغناطیسی یاد شده حفظ شده است.

آنالیز FESEM

در شکل ۴ ریخت‌شناسی نانوکاتالیست نوری‌های BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ و NiFe₂O₄ ارایه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نمونه BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ دارای ریخت‌شناسی گل مانند است که این گل‌ها متشکل از گلبرگ‌هایی به صورت نانورقه هستند و بر روی این گلبرگ‌ها نیز نانوذره‌های NiFe₂O₄ وجود دارند. همچنین همان‌گونه که مشاهده می‌شود نمونه مغناطیسی NiFe₂O₄ از نانوذره‌های انباشته یافته تشکیل شده‌اند. علت انباشتگی ذره‌ها را می‌توان به تعامل بین نانوذره‌های مغناطیسی نسبت داد. همچنین همان‌گونه که در تصویرهای FESEM مشاهده می‌شود اندازه ذره‌های نمونه‌های



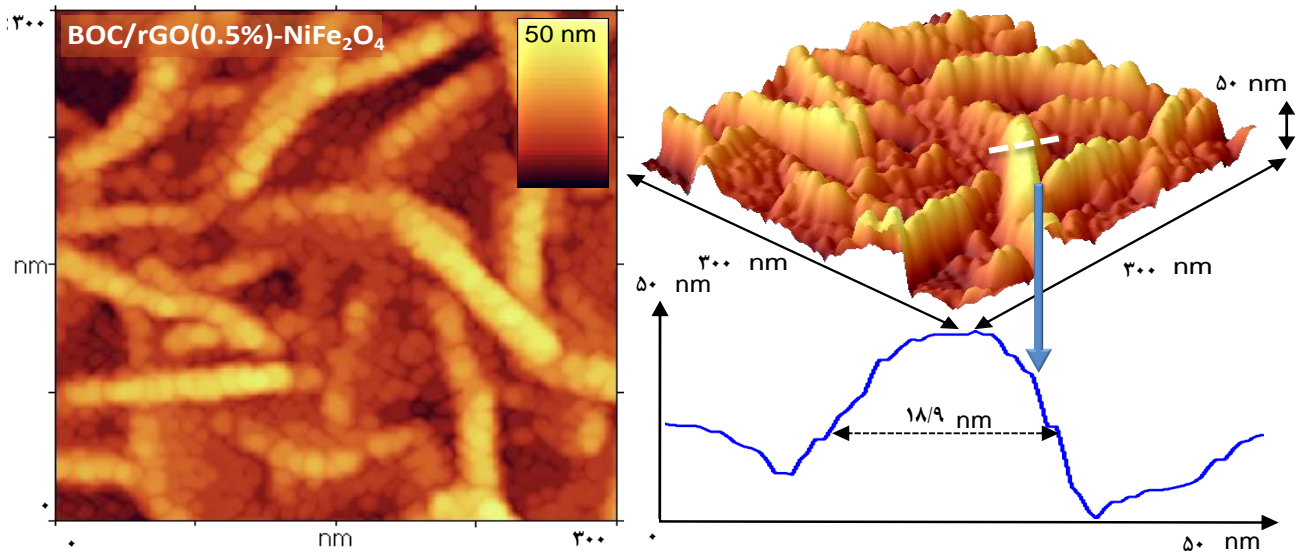
شکل ۳ - آنالیز XRD نانوکاتالیست‌های نوری (الف) BOC/rGO(0.5%)، (ب) BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ و (ج) NiFe₂O₄

و $c = \text{\AA}440/9$ مشاهده شد. این نتیجه‌ها بیانگر تشکیل یک مخلوط با اتصال ناهمگون درونی بین دو فاز است. مقدار کمی فازهای BiOCl و Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ در درون ساختار BOC با استفاده از روش RIR¹ به ترتیب در حدود ۵٪ و ۴۳٪ تخمین زده شد. همچنین همان‌گونه که مشاهده می‌شود در نمونه BOC/rGO(0.5%) پیک مربوط به GO ظاهر نشده است که این رویداد را می‌توان به کاهش مؤثر صفحه‌های لایه‌ای GO به rGO و حذف گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در طی فرایند سونو-سالوترمال نسبت داد [۴۲، ۴۳]. از سوی دیگر، پیک مربوط به rGO نیز در الگوی XRD نمونه‌های ذکر شده دیده نشد که می‌تواند بنا به یکی از دلایل ذیل باشد:

- همپوشانی پیک اصلی rGO (۲۴/۸°) با پیک‌های فاز BiOCl در ۲۴/۳° و فاز Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ در ۲۴/۳° و ۲۵/۱° [۴۴، ۴۵].
- مقدار بارگذاری کم rGO [۴۶، ۴۷].
- پراکندگی بالای نانورقه‌های rGO.
- ضعیف بودن ذاتی شدت پیک مربوط به rGO [۳۵، ۴۳، ۴۸].

در نمونه خالص NiFe₂O₄ پیک‌های شاخص فاز یاد شده با ساختار بلوری مکعبی در $2\theta = 30.3^\circ, 45.7^\circ, 43.4^\circ, 57.4^\circ$ و 62.9°

(1) Reference Intensity Ratio



شکل ۵ - ریخت‌شناسی سه بعدی نانوکاتالیست نوری BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄

به‌دست آمده شده است. همچنین، نتیجه‌های EDX عدم حضور ناخالصی در نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد که منطبق بر نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز XRD می‌باشد.

آنالیز BET-BJH

با توجه به تأثیر مستقیم سطح مخصوص و میزان جذب-واجذب کاتالیست نوری در عملکرد واکنش‌های کاتالیست نوری استفاده آنالیز BET-BJH نقش به‌سزایی در تحلیل نتیجه‌های فرایندهای کاتالیست نوری دارد. نتیجه‌های به‌دست آمده از این آنالیز در شکل ۷ ارایه شده است و مقدارهای مربوط به مساحت سطح ویژه (S_{BET})، حجم روزنه‌ها (V_p) و میانگین قطر روزنه‌ها (D_p) در جدول ۲ ارایه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود ایزوترم جذب کلیه نانوکاتالیست‌های نوری بر طبق طبقه‌بندی آیوپاک از نوع IV همراه با چرخه هیستریسیس است که نشان‌دهنده ساختاری با روزنه‌های مزو است. شایان ذکر است که این چرخه هیستریسیس برای نمونه‌های BOC/rGO(0.5%) و BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ از نوع H1 است که بیانگر روزنه‌هایی به شکل کانال‌های استونه‌ای می‌باشد. علاوه بر این، با توجه به نمودار توزیع اندازه روزنه‌ها که با به‌کارگیری روش BJH و با استفاده از شاخه واجذب ایزوترم‌ها تعیین شد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود بازه توزیع اندازه روزنه‌ها برای این نمونه‌ها در ناحیه مزو قرار دارد. سطح مخصوص نمونه‌های BOC/rGO(0.5%)، BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ و NiFe₂O₄ با استفاده از روش BET به ترتیب ۱۵۱، ۱۳۰ و ۱۰ m²/g به‌دست آمد (جدول ۲). حجم کل

NiFe₂O₄ و BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ به صورت میانگین در حدود ۴۸/۹ nm و ۱۶/۶ nm می‌باشد. با توجه به آنالیز XRD و معادله شرر اندازه بلوریت BiOCl برای نمونه منتخب در $2\theta = 25/9^\circ$ حدود ۲۱/۱ nm به دست آمد. شایان ذکر است معادله شرر در آنالیز XRD، اندازه بلوریت را می‌دهد. این درحالی است که اندازه به دست آمده با استفاده از آنالیز FESEM مربوط به ذره‌های روی سطح است. همچنین، به طور کلی، علت کوچک شدن اندازه ذره‌ها را می‌توان به حضور امواج فراصوت و شکسته شدن کلوخه‌ها نسبت داد.

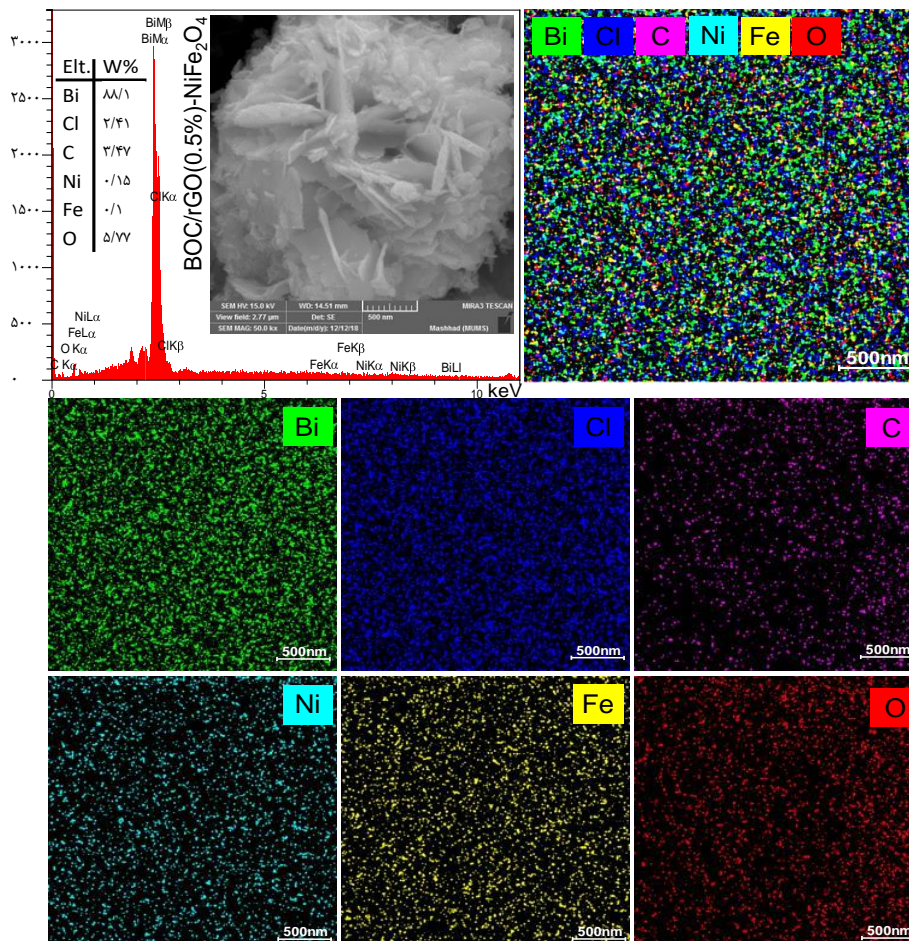
در شکل ۵ نیز ریخت‌شناسی سه بعدی نانوکاتالیست نوری BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ ارایه شده است. تصویرهای موجود در این شکل حضور نانوقره‌ها و نانوذره‌ها را در درون ساختار نانوکاتالیست نوری یاد شده تأیید می‌کند. همچنین همان‌گونه که مشاهده می‌شود ضخامت نانوقره‌ها در حدود ۱۹ nm است. شایان ذکر است، نگاه کلی به تصویرهای شکل ۴ و ۵ نشان می‌دهد که نمونه‌ها در مقیاس نانومتری سنتز شده‌اند.

آنالیز EDX

نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز EDX برای نمونه‌های سنتز شده در شکل ۶ ارایه شده است. با توجه به این شکل وجود عناصر Bi، O، Cl، C، Fe و Ni در نمونه BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ تأیید می‌شود. همچنین در این شکل توزیع عناصر ارایه شده است که نشان می‌دهد برای نانوکاتالیست نوری BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ به حضور امواج فراصوت پراکندگی و توزیع سطحی یکنواخت

جدول ۱ - ویژگی‌های ساختاری نانوکاتالیست‌های نوری سنتز شده

| ردیف | کاتالیست نوری | ترکیب فازها % | | S_{BET} (m ² /g) | V_p (cm ³ /g) | D_p (nm) |
|------|---|----------------------------------|--|-------------------------------|----------------------------|------------|
| | | NiFe ₂ O ₄ | Bi _x O _y Cl _z /rGO (0.5%) | | | |
| ۱ | BOC/rGO (0.5%) | - | ۱۰۰ | ۱۵۱٫۱ | ۰٫۶۵۴ | ۲۲٫۳ |
| ۲ | BOC/rGO (0.5%)-NiFe ₂ O ₄ | ۱۰ | ۹۰ | ۱۳۰٫۱ | ۰٫۵۰۰ | ۲۲٫۱ |
| ۳ | NiFe ₂ O ₄ | ۱۰۰ | - | ۱۰٫۳ | ۰٫۱۲۰ | ۲۴٫۴ |

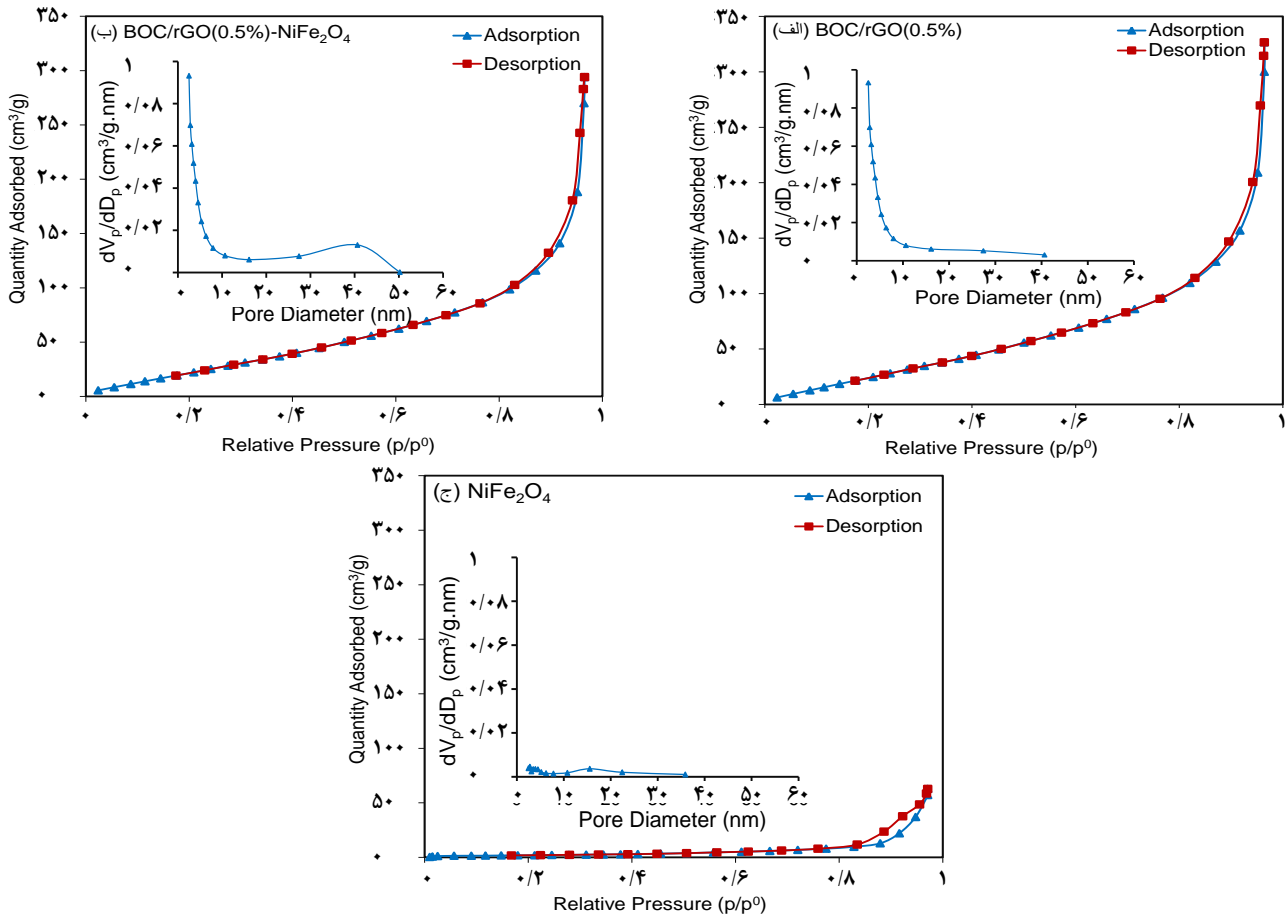
شکل ۶ - آنالیز EDX نانوکاتالیست نوری BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄.

بودن حجم کل روزنه‌ها و نیز مزو بودن اندازه روزنه‌ها، پدیده نفوذ مولکول‌های آلاینده تسهیل یافته و جذب سطحی افزایش یابد.

آنالیز DRS

برای بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌های سنتز شده و نیز تعیین گاف انرژی آن‌ها، آنالیز DRS انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود بازه جذب نور توسط نانوکاتالیست نوری مغناطیسی BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ (حدود ۵۳۰ nm) در مقایسه با

روزنه‌ها نیز برای این نمونه‌ها به ترتیب در حدود ۰٫۶۵۴، ۰٫۵۰۰ و ۰٫۱۲۰ cm³/g تعیین شد (جدول ۲). این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که S_{BET} و V_p نانوکاتالیست نوری مغناطیسی BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ در مقایسه با NiFe₂O₄ خالص بیش‌تر است و این در حالی است که در مقایسه با BOC/rGO(0.5%)، کم‌تر می‌باشد. این رویداد را می‌توان به حضور امواج فراصوت در حین سنتز و نیز گرفته شدن سطوح به علت حضور نانوذره‌های NiFe₂O₄ نسبت داد. به طور کلی انتظار می‌رود در نمونه BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ به علت مساحت سطح بالا، بیش‌تر

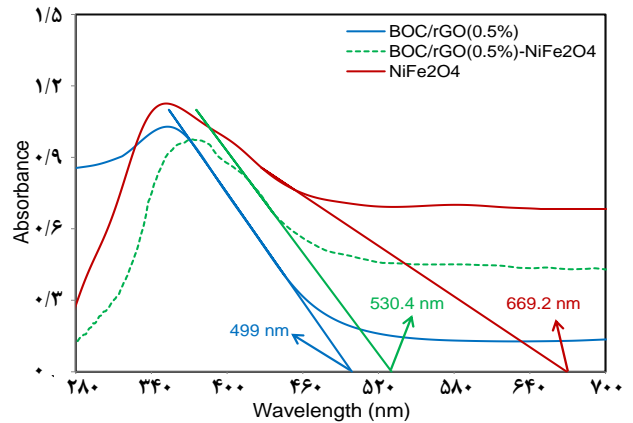


شکل ۷ - آنالیز BET-BJH نانوکاتالیست‌های نوری الف) BOC/rGO(0.5%)، ب) BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ و ج) NiFe₂O₄.

نوری BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ نسبت داد. با توجه به طول موج لبه جذب نور و معادله $E_g = 1240/\lambda_{max}$ ، گاف انرژی برای نمونه‌های BOC/rGO(0.5%)، BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ و NiFe₂O₄ به ترتیب در حدود ۲/۴۸، ۲/۳۴ و ۱/۸۵ eV به دست آمد.

آنالیز VSM

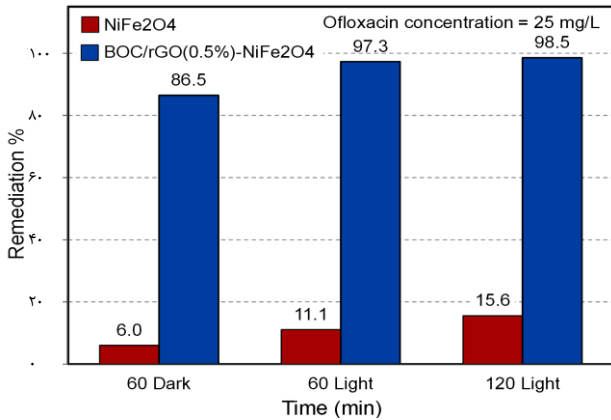
در شکل ۹ نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز VSM برای نمونه‌های BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ و NiFe₂O₄ ارائه شده است. در هر دو نمونه، یک رفتار غیرخطی و برگشت‌پذیر، همراه با چرخه هیستریسیس مغناطیسی مشاهده می‌شود که این چرخه نشان می‌دهد، نمونه‌های یاد شده در رسته مواد فرومغناطیس قرار دارند. مقدار مغناطش اشباع^۱ (Ms) برای NiFe₂O₄ خالص و BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ به ترتیب ۳۵/۷ emu/g و ۳/۸ emu/g به دست آمد. کم بودن مقدار Ms در نمونه BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ در مقایسه با NiFe₂O₄ خالص، می‌تواند به دلیل پوشش ردهای BOC/rGO در سطح نانوذرات NiFe₂O₄ باشد.



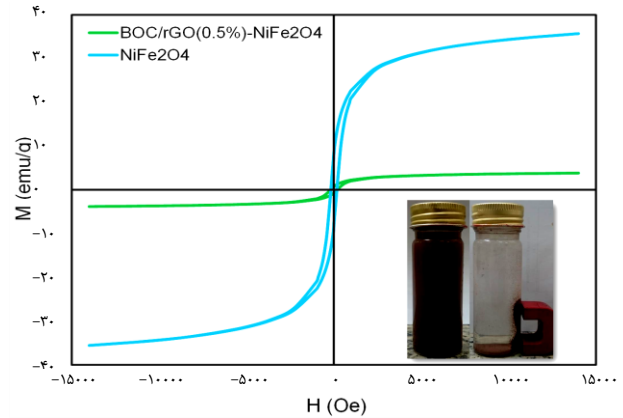
شکل ۸ - آنالیز DRS نانوکاتالیست‌های نوری BOC/rGO(0.5%)، BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ و NiFe₂O₄.

BOC/rGO(0.5%) بیش‌تر است. علت این رویداد را می‌توان به حضور NiFe₂O₄ با گاف انرژی باریک، در ساختار نانوکاتالیست

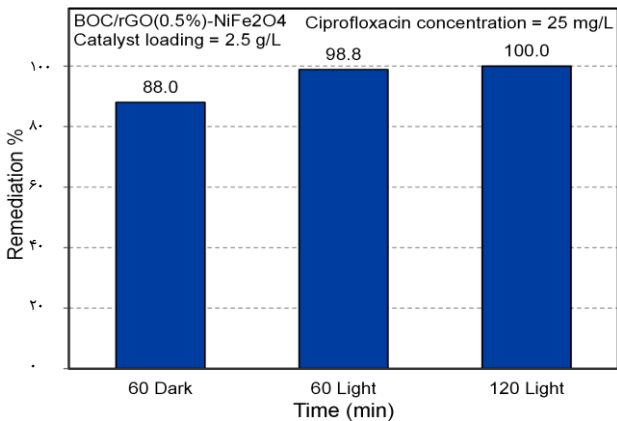
(۱) Saturation Magnetization



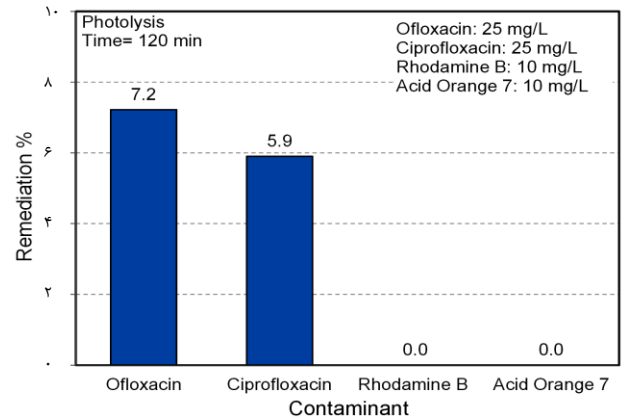
شکل ۱۱ - عملکرد نانوکاتالیست‌های نوری NiFe₂O₄ و BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ در حذف افلوکسازین (۲۵ mg/L) و مقدار کاتالیست (۲/۵ g/L)



شکل ۹ - آنالیز VSM نانوکاتالیست‌های نوری مغناطیسی NiFe₂O₄ و BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄



شکل ۱۲ - عملکرد نانوکاتالیست نوری مغناطیسی BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ در حذف سیپروفلوکسازین.



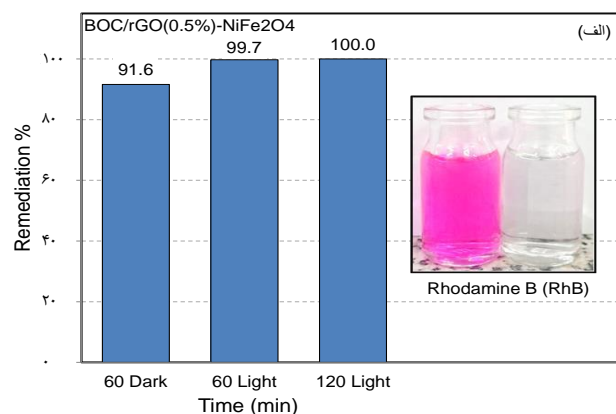
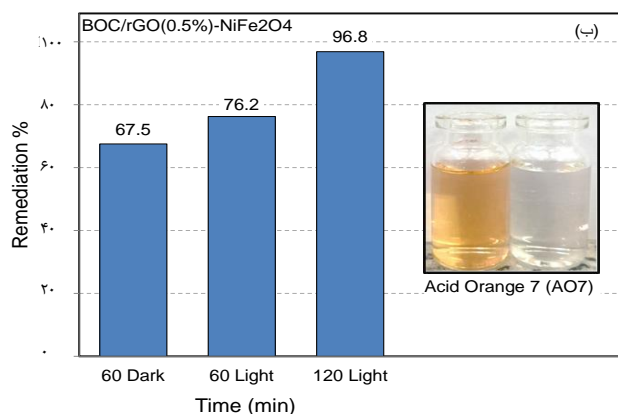
شکل ۱۰ - شکست نوری آلاینده‌های افلوکسازین، سیپروفلوکسازین، رودامین B و اسید اورانژ ۷.

همچنین مقدار حذف به دست آمده برای افلوکسازین با استفاده از کاتالیست نوری NiFe₂O₄ چشمگیر نیست (شکل ۱۱). این در حالی است که نتیجه‌های به دست آمده در شکل‌های ۱۱، ۱۲ و ۱۳ بیانگر عملکرد موفق و توانایی بالای نانوکاتالیست نوری یاد شده در حذف آلاینده‌های آلی گوناگون می‌باشد. به طوری که پس از ۱۸۰ دقیقه (تاریکی همراه با تابش) میزان حذف در حدود ۹۸/۵، ۱۰۰، ۱۰۰ و ۹۶/۵٪ به ترتیب برای آلاینده‌های افلوکسازین، سیپروفلوکسازین، رودامین B و اسید اورانژ ۷ به دست آمد. همچنین عملکرد این نانوکاتالیست نوری مغناطیسی BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ در حذف مخلوطی از آلاینده‌های فلوروکینولون (افلوکسازین و سیپروفلوکسازین) مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۱۴ مشاهده می‌شود، پس از گذشت حدود ۳ ساعت میزان جذب، کاهش چشمگیری داشته است.

را می‌توان به حضور عمده ماده غیرمغناطیسی BOC/rGO(0.5%) نسبت داد [۴۹]. اما ویژگی‌های مغناطیسی این نانوکاتالیست نوری کامپوزیتی تأیید می‌کند که جداسازی آسان آن، امکان‌پذیر است.

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست نوری مغناطیسی Bi_xO_yCl_z/rGO-NiFe₂O₄

عملکرد نانوکاتالیست نوری مغناطیسی BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ در حذف آنتی‌بیوتیک‌های افلوکسازین و سیپروفلوکسازین و همچنین در حذف آلاینده‌های آلی رنگی رودامین B و اسید اورانژ ۷ مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود درصد تخریب آلاینده‌های افلوکسازین، سیپروفلوکسازین، رودامین B و اسید اورانژ ۷ تحت تابش نور شبیه‌سازی شده به نور خورشید و بدون حضور کاتالیست نوری بسیار ناچیز است که بیانگر مقاوم بودن آلاینده‌های مزبور می‌باشد.



شکل ۱۳ - عملکرد نانوکاتالیست نوری مغناطیسی BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ در حذف (الف) رودامین B و (ب) اسید اورانژ ۷.

(د) پراکندگی مناسب BOC در نتیجه حضور امواج فراصوت و

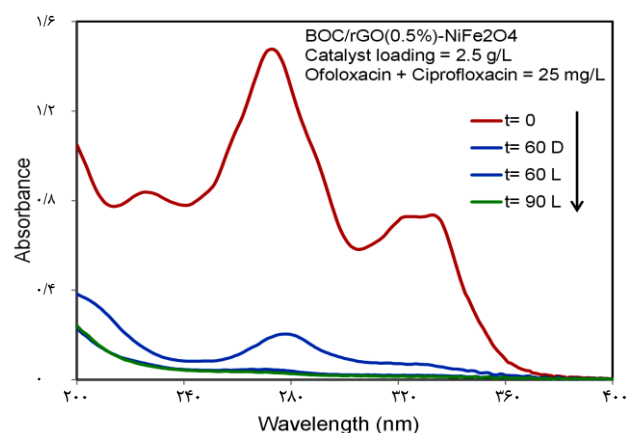
شکسته شدن کلوخه‌ها و افزایش دسترسی به سایت‌های فعال.

(ه) تسهیل پدیده نفوذ و بهبود انتقال جرم.

(و) تسهیل فرایند جداسازی به علت مغناطیسی شدن.

در جدول ۳ مقایسه عملکرد نانوکاتالیست نوری‌های گوناگون در تخریب یا حذف آلاینده‌های یاد شده ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نانوکاتالیست نوری BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ توانایی قابل قبولی در حذف آلاینده‌های رنگی و آنتی‌بیوتیکی در ناحیه طیف خورشید دارد. در حالی که کاتالیست‌های نوری همانند ZnO در ناحیه نور UV فعال خواهند بود.

در جدول ۴ نیز فرایند کاتالیست نوری تشریح شده در این پژوهش با روش‌های گوناگون مقایسه شده است. همان‌گونه که در بخش مقدمه نیز اشاره شد، روش‌های زیستی علاوه بر زمان‌بر بودن، برای حذف آلاینده‌های آلی جوابگو نیست؛ زیرا این دسته از آلاینده‌ها، به علت دارا بودن ساختار پیچیده شیمیایی در برابر تجزیه زیستی مقاوم بوده و از همچنین خود می‌توانند سبب مسمومیت و از بین رفتن میکروارگانیسم‌های مورد استفاده در سامانه‌های تصفیه زیستی شود. از سوی دیگر در بین فرایندهای اکسایش پیشرفته فرایند کاتالیست نوری هتروژنی، در مقایسه با سایر فرایندهای معمول، همانند ازناسیون [۵۴]، فوتو-فتون [۱۲]، ازناسیون کاتالیستی [۵۶، ۵۵] یا ازناسیون کاتالیست نوری [۵۷] به دلیل هزینه عملیاتی کم، عدم نیاز به ورود مواد اضافی، امکان استفاده از انرژی رایگان خورشیدی، امکان انجام فرایند در دما و فشار محیط، امکان تخریب کامل آلاینده و تبدیل به مواد معدنی و سبز بودن توجه زیادی از پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۵۹، ۵۸، ۴۹، ۴۷، ۲۲]. به طوری که طی سال‌های گذشته،



شکل ۱۴ - حذف مخلوطی از فلوروکینولون‌ها با گذشت زمان روی نانوکاتالیست نوری مغناطیسی BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄.

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده به نظر می‌رسد نانوکامپوزیت مغناطیسی BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ می‌تواند توانایی و عملکرد دلخواهی در حذف آلاینده‌های آلی ارائه نماید. فعالیت بالای نانوکاتالیست نوری مغناطیسی BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ را می‌توان به اعمال فاکتورهای مؤثر در طراحی نسبت داد که منجر به افزایش راندمان فرایند، کاهش زمان واکنش، حذف آلاینده‌های گوناگون و جداسازی مؤثر کاتالیست نوری شد. به عبارت بهتر دلیل‌های ذیل را می‌توان برای تفسیر فعالیت کاتالیست نوری نانوکامپوزیت BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ بیان نمود:

(الف) کاهش گاف انرژی و افزایش بازه جذب نور که منجر به افزایش تولید حامل‌های بار می‌شوند.

(ب) بهبود جدایش و انتقال حامل‌های بار و کاهش سرعت بازترکیب شدن آن‌ها.

(ج) افزایش جذب سطحی مولکول‌های آلاینده در نتیجه حضور rGO.

جدول ۳ - مقایسه عملکرد کاتالیست نوری های گوناگون در تخریب آلاینده های آنتی بیوتیکی و رنگی.

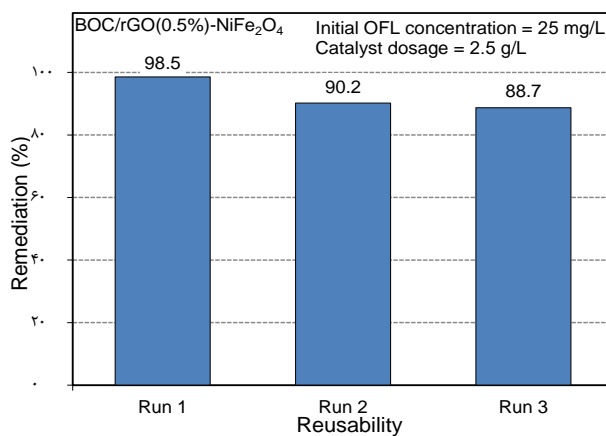
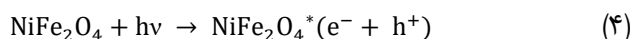
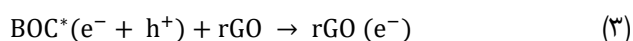
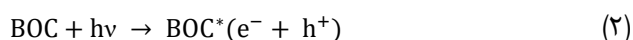
| مرجع | درصد تخریب/حذف | شرایط | نوع آلاینده | کاتالیست نوری |
|-----------|--|--|---|--|
| [۵۰] | ۸۶٪ | 25 mg/L OFL; pH=3; 360 min irradiation; Solar light | افلوکسازین | Bi-Ni co-doped TiO ₂ |
| [۵۱] | ۶۲٪ | 10 mg/L CIP; 120 min irradiation; Visible light | سیپروفلوکسازین | Ag-AgBr |
| [۵۲] | ۹۵٪ | 10 mg/L RhB; 70 min irradiation; UV light | رودامین بی | ZnO |
| [۵۳] | ۷۵٪ | 62.59 × 10 ⁻⁵ M AO7; 120 min irradiation; UV light | اسید اورانژ ۷ | TiO ₂ /SiO ₂ |
| این پژوهش | OFL = ۹۸٫۵٪ CIP = ۱۰۰٫۰٪ RhB = ۱۰۰٫۰٪ AO7 = ۹۶٫۸٪ | 25 mg/L OFL and CIP; 10 mg/L RhB and AO7; 120 min irradiation; Simulated Solar Light | افلوکسازین سیپروفلوکسازین رودامین بی اسید اورانژ ۷ | Bi _x O _y Cl _z /rGO-NiFe ₂ O ₄ |

جدول ۴ - مقایسه فرایند کاتالیست نوری تشریح شده در این پژوهش با روش های گوناگون.

| مرجع | درصد تخریب/حذف | شرایط | نوع آلاینده | روش |
|-----------|--|--|---|--|
| [۶۰] | ۸۱٫۱٪ | 500 µg/L CIP; 60-80 days | سیپروفلوکسازین | Sulfur-mediated biological system |
| [۶۱] | ۹۶٫۲٪ | 50 mg/L CIP; 120 min; pH=3 | سیپروفلوکسازین | Fenton Process |
| [۶۲] | ۹۰٫۰٪ | 20 mg/L CIP; 40 min; pH=7 | سیپروفلوکسازین | The electro-persulfate (EC-PS) process using aluminium (Al) electrodes |
| این پژوهش | OFL = ۹۸٫۵٪ CIP = ۱۰۰٫۰٪ RhB = ۱۰۰٫۰٪ AO7 = ۹۶٫۸٪ | 25 mg/L OFL and CIP; 10 mg/L RhB and AO7; 120 min irradiation; Simulated Solar Light | افلوکسازین سیپروفلوکسازین رودامین بی اسید اورانژ ۷ | Bi _x O _y Cl _z /rGO-NiFe ₂ O ₄ |

باقی مانده توسط سانتیفریوژ جدا شده و با آب مقطر شستشو داده شد و خشک شد. نتیجه ها نشان می دهد که درصد حذف پس از ۳ سیکل هنوز بالاتر از ۸۰٪ است که بیانگر پایداری مناسب نانوکاتالیست نوری مزبور می باشد. مقدار کاهش مشاهده شده را می توان به مسموم شدن کاتالیست نوری با آلاینده یا محصول های جانبی تولید شده یا پدیده لیچینگ در طول فرایند نسبت داد. در شکل ۱۶ آنالیز FESEM و تصویر سه بعدی نانوکامپوزیت مستعمل ارایه شده است؛ همان گونه که مشاهده می شود ریخت شناسی سطح کاتالیست نوری بدون تغییر باقی مانده است که گویای پایداری ساختاری این ماده است.

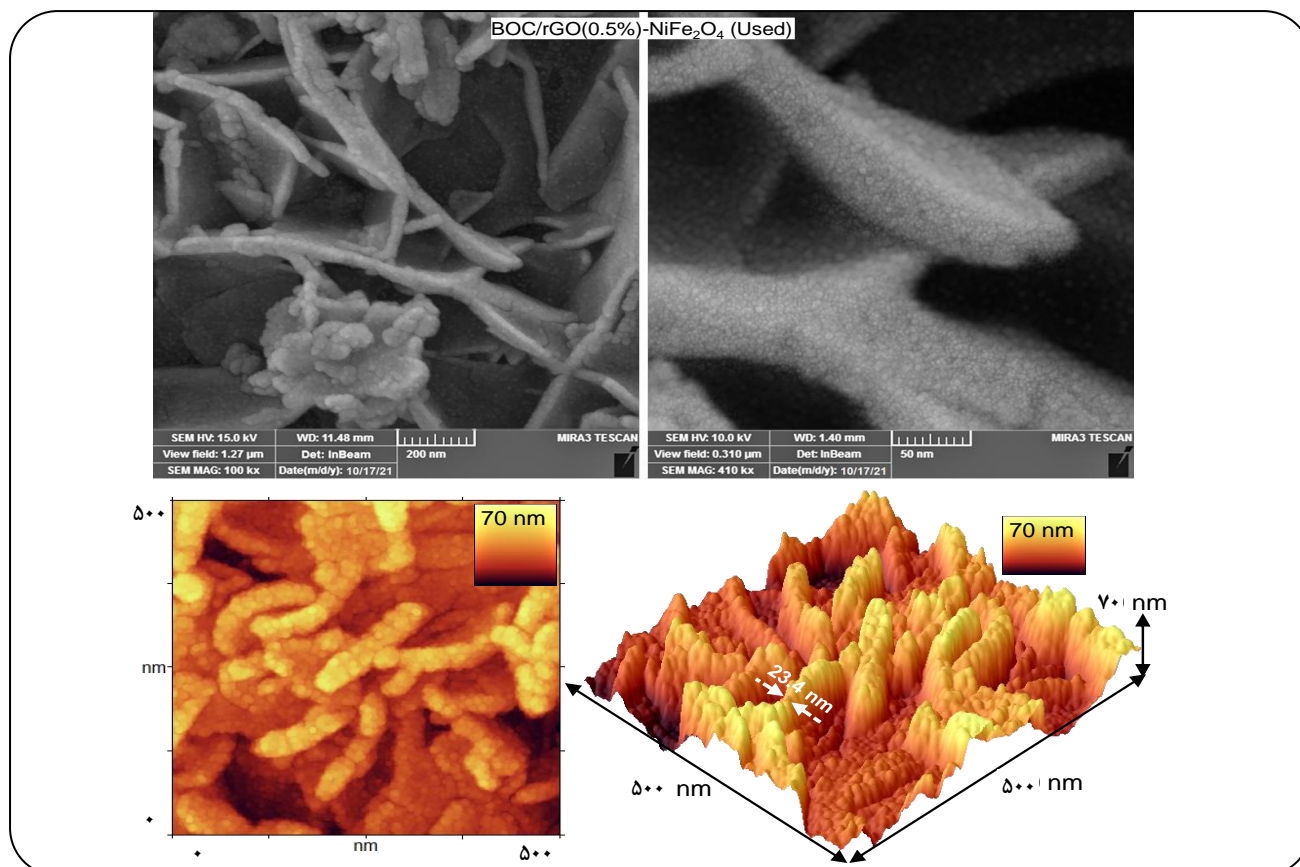
همچنین با توجه به آنالیزهای صورت گرفته و آزمایش های انجام شده، واکنش های ذیل را می توان برای تخریب آنتی بیوتیک افلوکسازین به عنوان آلاینده مدل، توسط نانوکاتالیست نوری BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄، تحت نور شبیه سازی شده به نور خورشید ارایه نمود:



شکل ۱۵ - پایداری و قابلیت استفاده مجدد نانوکاتالیست نوری مغناطیسی BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ در حذف آلاینده آنتی بیوتیکی افلوکسازین.

کاتالیست های نوری گوناگونی برای استفاده در فرایند تخریب کاتالیست نوری به کار گرفته شده است.

شکل مربوط به پایداری و قابلیت استفاده مجدد نانوکاتالیست نوری BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ طی سه دوره حذف، در شکل ۱۵ ارایه شده است. پس از هر سیکل، کاتالیست نوری از محلول



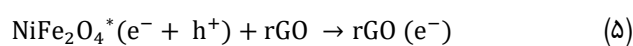
شکل ۱۶ - آنالیز FESEM و تصویر سه بعدی مستعمل BOC/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄.

کاهش سرعت بازترکیب شدن آن‌ها، افزایش جذب سطحی مولکول‌های آلاینده در نتیجه حضور rGO و پراکندگی مناسب BOC در نتیجه حضور امواج فراصوت و شکسته شدن کلوخه‌ها و افزایش دسترسی به سایت‌های فعال نسبت داد. از سوی دیگر خاصیت مغناطیسی این نانوکاتالیست نوری کامپوزیتی منجر به تسهیل جداسازی کاتالیست نوری از محلول آبی تصفیه شده شد.

قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۲۰



نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکاتالیست نوری مغناطیسی نوین Bi_xO_yCl_z/rGO(0.5%)-NiFe₂O₄ به روش فراصوت-سالوترمال سنتز شد. برای سنتز این نانوکاتالیست نوری کامپوزیتی، نمونه‌های NiFe₂O₄ و Bi_xO_yCl_z/rGO(0.5%) نیز به ترتیب با استفاده از روش احتراقی و فراصوت-سالوترمال سنتز شدند. این نانوکاتالیست نوری مغناطیسی در حذف آلاینده‌های آنتی‌بیوتیکی همانند افلوکساسین و سیپروفلوکساسین و نیز آلاینده‌های رنگی همانند رودامین B و اسیداورانژ ۷ عملکرد بسیار بالایی ارائه کرد. این نتیجه را می‌توان به افزایش بازه جذب نور، بهبود جدایش و انتقال حامل‌های بار و

مراجع

- [1] Jodeyri M., Haghighi M., Shabani M., Enhanced-Photoreduction Deposition of Ag over Sono-Dispersed C_3N_4 -Clinoptilolite Used as Nanophotocatalyst for Efficient Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotic under Simulated Solar-Light, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **30(15)**: 13877-13894 (2019).
- [2] Matamoros V., Arias C.A., Nguyen L.X., Salvadó V., Brix H., Occurrence and Behavior of Emerging Contaminants in Surface Water and a Restored Wetland, *Chemosphere*, **88(9)**: 1083-1089 (2012).
- [3] Richardson S.D., Kimura S.Y., Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues, *Anal. Chem.*, **88(1)**: 546-582 (2016).
- [4] Bolong N., Ismail A., Salim M.R., Matsuura T., A Review of the Effects of Emerging Contaminants in Wastewater and Options for Their Removal, *Desalination*, **239(1)**: 229-246 (2009).
- [5] Geissen V., Mol H., Klumpp E., Umlauf G., Nadal M., van der Ploeg M., van de Zee S.E., Ritsema C.J., Emerging Pollutants in the Environment: A Challenge for Water Resource Management, *nt. Soil Water Conserv. Res.*, **3(1)**: 57-65 (2015).
- [6] Yang G., Fan M., Zhang G., Emerging Contaminants in Surface Waters in China-a Short Review, *Environ. Res. Lett.*, **9(7)**: 074018 (2014).
- [7] Shi Z., Zhang Y., Shen X., Duoerkun G., Zhu B., Zhang L., Li M., Chen Z., Fabrication of G- C_3N_4 /Biobr Heterojunctions on Carbon Fibers as Weaveable Photocatalyst for Degrading Tetracycline Hydrochloride under Visible Light, *Chem. Eng. J.*, **386**: 124010 (2020).
- [8] Liu F., Sun Y., Gu J., Gao Q., Sun D., Zhang X., Pan B., Qian J., Highly Efficient Photodegradation of Various Organic Pollutants in Water: Rational Structural Design of Photocatalyst Via Thiol-Ene Click Reaction, *Chem. Eng. J.*, **381**: 122631 (2020).
- [9] Haghighi A., Haghighi M., Shabani M., Fard S.G., Oxygen-Rich Bismuth Oxybromide Nanosheets Coupled with Ag_2O as Z-Scheme Nano-Heterostructured Plasmonic Photocatalyst: Solar Light-Activated Photodegradation of Dye Pollutants, *J. Hazard. Mater.*, **408**: 124406 (2021).
- [10] Gholizadeh Fard S., Haghighi M., Shabani M., Facile One-Pot Ultrasound-Assisted Solvothermal Fabrication of Ball-Flowerlike Nanostructured (Biobr) $X(Bi_7O_9I_3)_{1-X}$ Solid-Solution for High Active Photodegradation of Antibiotic Levofloxacin under Sun-Light, *Appl. Catal., B*, **248**: 320-331 (2019).
- [11] Abbasi E., Haghighi M., Shokrani R., Shabani M., Copper Plasmon-Induced Cu-Doped ZnO-Cuo Double-Nanoheterojunction: In-Situ Combustion Synthesis and Photo-Decontamination of Textile Effluents, *Mater. Res. Bull.*, **129**: 110880 (2020).
- [12] Michael I., Hapeshi E., Michael C., Fatta-Kassinou D., Solar Fenton and Solar TiO_2 Catalytic Treatment of Ofloxacin in Secondary Treated Effluents: Evaluation of Operational and Kinetic Parameters, *Water Res*, **44(18)**: 5450-5462 (2010).

- [13] 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, *Environ Res*, **188**: 109810 (2020).
- [14] Niyati A., Haghghi M., Shabani M., Solar-Assisted Photocatalytic Elimination of Azo Dye Effluent Using Plasmonic Agcl Anchored Flower-Like Bi₄O₅I₂ as Staggered Nano-Sized Photocatalyst Designed via Sono-Precipitation Method, *J. Taiwan Ins. of Chem. Eng.*, **115**: 144-159 (2020).
- [15] Zhai Y., Dai Y., Guo J., Zhou L., Chen M., Yang H., Peng L., Novel Biochar@CoFe₂O₄/Ag₃PO₄ Photocatalysts for Highly Efficient Degradation of Bisphenol a under Visible-Light Irradiation, *J. Colloid Interface Sci.*, **560**: 111-121 (2020).
- [16] Maimaitizi H., Abulizi A., Kadeer K., Talifu D., Tursun Y., In Situ Synthesis of Pt and N Co-Doped Hollow Hierarchical Biocl Microsphere as an Efficient Photocatalyst for Organic Pollutant Degradation and Photocatalytic CO₂ Reduction, *Appl. Surf. Sci.*, **502**: 144083 (2020).
- [17] Ateia M., Alalm M.G., Awfa D., Johnson M.S., Yoshimura C., Modeling the Degradation and Disinfection of Water Pollutants by Photocatalysts and Composites: A Critical Review, *Sci. Total Environ.*, **698**: 134197 (2020).
- [18] Margan P., Haghghi M., Sono-Coprecipitation Synthesis and Physicochemical Characterization of CdO-ZnO Nanophotocatalyst for Removal of Acid Orange 7 from Wastewater, *Ultrason. Sonochem.*, **40(Part A)**: 323-332 (2018).
- [19] Maleki M., Haghghi M., Sono-Dispersion of Cus-Cds over TiO₂ in One-Pot Hydrothermal Reactor as Visible-Light-Driven Nanostructured Photocatalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **424**: 283-296 (2016).
- [20] Zhu J., Shen Y., Yu X., Guo J., Zhu Y., Zhang Y., A Facile Two-Step Method to Synthesize Immobilized CdS/BiOCl Film Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Activities, *J. Alloys Compd.*, **771**: 309-316 (2019).
- [21] Li Q., Guan Z., Wu D., Zhao X., Bao S., Tian B., Zhang J., Z-Scheme BiOCl-Au-CdS Heterostructure with Enhanced Sunlight-Driven Photocatalytic Activity in Degrading Water Dyes and Antibiotics, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5(8)**: 6958-6968 (2017).
- [22] Priya B., Shandilya P., Raizada P., Thakur P., Singh N., Singh P., Photocatalytic Mineralization and Degradation Kinetics of Ampicillin and Oxytetracycline Antibiotics using Graphene Sand Composite and Chitosan Supported BiOCl, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **423**: 400-413 (2016).
- [23] Cheng J., Wang C., Cui Y., Sun Y., Zuo Y., Visible Light Photocatalytic Properties and Thermochromic Phenomena of Nanostructured Biocl Microspheres, *J. Mater. Sci. Technol.*, **30(11)**: 1130-1133 (2014).
- [24] Li F.-t., Wang Q., Wang X.-j., Li B., Hao Y.-j., Liu R.-h., Zhao D.-s., In-Situ One-Step Synthesis of Novel BiOCl/Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ Heterojunctions via Self-Combustion of Ionic Liquid with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activities, *Appl. Catal., B*, **150**: 574-584 (2014).

- [25] Hao L., Huang H., Guo Y., Du X., Zhang Y., [Bismuth Oxychloride Homogeneous Phasejunction BiOCl/Bi₁₂O₁₇Cl₂ with Unselectively Efficient Photocatalytic Activity and Mechanism Insight](#), *Appl. Surf. Sci.*, **420**: 303-312 (2017).
- [26] Jin X., Ye L., Wang H., Su Y., Xie H., Zhong Z., Zhang H., [Bismuth-Rich Strategy Induced Photocatalytic Molecular Oxygen Activation Properties of Bismuth Oxyhalogen: The Case of Bi₂₄O₃₁Cl₁₀](#), *Appl. Catal., B*, **165**: 668-675 (2015).
- [27] Liu X., Su Y., Zhao Q., Du C., Liu Z., [Constructing Bi₂₄O₃₁Cl₁₀/BiOCl Heterojunction via a Simple Thermal Annealing Route for Achieving Enhanced Photocatalytic Activity and Selectivity](#), *Sci. Rep.*, **6**: 28689 (2016).
- [28] Moniz S.J., Shevlin S.A., Martin D.J., Guo Z.-X., Tang J., [Visible-Light Driven Heterojunction Photocatalysts for Water Splitting—A Critical Review](#), *Energy Environ. Sci.*, **8(3)**: 731-759 (2015).
- [29] Samsudin M.F.R., Mahmood A., Sufian S., [Enhanced Photocatalytic Degradation of Wastewater over rGO-TiO₂/BiVO₄ Photocatalyst under Solar Light Irradiation](#), *J. Mol. Liq.*, **268**: 26-36 (2018).
- [30] Liu C., Li J., Sun L., Zhou Y., Liu C., Wang H., Huo P., Ma C., Yan Y., [Visible-Light Driven Photocatalyst of CdTe/CdS Homologous Heterojunction on n-rGO Photocatalyst for Efficient Degradation of 2,4-Dichlorophenol](#), *J. Taiwan Ins. of Chem. Eng.*, **93**: 603-615 (2018).
- [31] Appavu B., Thiripuranthagan S., Ranganathan S., Erusappan E., Kannan K., [BiVO₄ /n-rGO Nano Composites as Highly Efficient Visible Active Photocatalyst for the Degradation of Dyes and Antibiotics in Eco System](#), *Ecotoxicol Environ Saf*, **151**: 118-126 (2018).
- [32] Pan X., Zhao Y., Liu S., Korzeniewski C.L., Wang S., Fan Z., [Comparing Graphene-TiO₂ Nanowire and Graphene-TiO₂ Nanoparticle Composite Photocatalysts](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4(8)**: 3944-3950 (2012).
- [33] Zhou X., Shi T., Wu J., Zhou H., [\(001\) Facet-Exposed Anatase-Phase TiO₂ Nanotube Hybrid Reduced Graphene Oxide Composite: Synthesis, Characterization and Application in Photocatalytic Degradation](#), *Appl. Surf. Sci.*, **287**: 359-368 (2013).
- [34] Perera S.D., Mariano R.G., Vu K., Nour N., Seitz O., Chabal Y., Balkus Jr K.J., [Hydrothermal Synthesis of Graphene-TiO₂ Nanotube Composites with Enhanced Photocatalytic Activity](#), *ACS Catal.*, **2(6)**: 949-956 (2012).
- [35] Zhang H., Lv X., Li Y., Wang Y., Li J., [P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst](#), *ACS Nano*, **4(1)**: 380-386 (2009).
- [36] Gautam S., Shandilya P., Priya B., Singh V.P., Raizada P., Rai R., Valente M., Singh P., [Superparamagnetic MnFe₂O₄ Dispersed over Graphitic Carbon Sand Composite and Bentonite as Magnetically Recoverable Photocatalyst for Antibiotic Mineralization](#), *Sep. Purif. Technol.*, **172**: 498-511 (2017).
- [37] Guo C., Gao S., Lv J., Hou S., Zhang Y., Xu J., [Assessing the Photocatalytic Transformation of Norfloxacin by BiOBr/Iron Oxides Hybrid Photocatalyst: Kinetics, Intermediates, and Influencing Factors](#), *Appl. Catal., B*, **205**: 68-77 (2017).

- [38] Yang H.G., Liu G., Qiao S.Z., Sun C.H., Jin Y.G., Smith S.C., Zou J., Cheng H.M., Lu G.Q., [Solvothelmal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO₂ Nanosheets with Dominant {001} Facets](#), *J Am Chem Soc*, **131(11)**: 4078-4083 (2009).
- [39] Gedanken A., [Using Sonochemistry for the Fabrication of Nanomaterials](#), *Ultrason. Sonochem.*, **11(2)**: 47-55 (2004).
- [40] Zhang D., Pu X., Du K., Yu Y.M., Shim J.J., Cai P., Kim S.I., Seo H.J., [Combustion Synthesis of Magnetic Ag/NiFe₂O₄ Composites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Properties](#), *Sep. Purif. Technol.*, **137**: 82-85 (2014).
- [41] Yan Y., Sun S., Song Y., Yan X., Guan W., Liu X., Shi W., [Microwave-Assisted in Situ Synthesis of Reduced Graphene Oxide-BiVO₄ Composite Photocatalysts and Their Enhanced Photocatalytic Performance for the Degradation of Ciprofloxacin](#), *J. Hazard. Mater.*, **250**: 106-114 (2013).
- [42] Liu H., Cao W.-R., Su Y., Chen Z., Wang Y., [Bismuth Oxyiodide-Graphene Nanocomposites with High Visible Light Photocatalytic Activity](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **398**: 161-167 (2013).
- [43] Liu H., Su Y., Chen Z., Jin Z., Wang Y., [Graphene Sheets Grafted Three-Dimensional BiOBr_{0.2}I_{0.8} Microspheres with Excellent Photocatalytic Activity under Visible Light](#), *J. Hazard. Mater.*, **266**: 75-83 (2014).
- [44] Liu Y., Yuan X., Wang H., Chen X., Gu S., Jiang Q., Wu Z., Jiang L., Zeng G., [Solvothelmal Synthesis of Graphene/BiOCl_{0.75}Br_{0.25} Microspheres with Excellent Visible-Light Photocatalytic Activity](#), *RSC Adv.*, **5(42)**: 33696-33704 (2015).
- [45] Ai Z., Ho W., Lee S., [Efficient Visible Light Photocatalytic Removal of No with BiOBr-Graphene Nanocomposites](#), *J. Phys. Chem. C*, **115(51)**: 25330-25337 (2011).
- [46] Gao F., Zeng D., Huang Q., Tian S., Xie C., [Chemically Bonded Graphene/BiOCl Nanocomposites as High-Performance Photocatalysts](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14(30)**: 10572-10578 (2012).
- [47] Jiang T., Li J., Sun Z., Liu X., Lu T., Pan L., [Reduced Graphene Oxide as Co-Catalyst for Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of BiOBr](#), *Ceram. Int.*, **42(15)**: 16463-16468 (2016).
- [48] Yang Y., Luo L., Xiao M., Li H., Pan X., Jiang F., [One-Step Hydrothermal Synthesis of Surface Fluorinated TiO₂/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Photocatalytic Degradation of Estrogens](#), *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **40**: 183-193 (2015).
- [49] Lv D., Zhang D., Liu X., Liu Z., Hu L., Pu X., Ma H., Li D., Dou J., [Magnetic NiFe₂O₄/BiOBr Composites: One-Pot Combustion Synthesis and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Properties](#), *Sep. Purif. Technol.*, **158**: 302-307 (2016).
- [50] Bhatia V., Ray A.K., Dhir A., [Enhanced Photocatalytic Degradation of Ofloxacin by Co-Doped Titanium Dioxide under Solar Irradiation](#), *Sep. Purif. Technol.*, **161**: 1-7 (2016).
- [51] Wen X.-J., Niu C.-G., Zhang L., Liang C., Guo H., Zeng G.-M., [Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin by a Novel Z-Scheme CeO₂-Ag/AgBr Photocatalyst: Influencing Factors, Possible Degradation Pathways, and Mechanism Insight](#), *J. Catal.*, **358**: 141-154 (2018).

- [52] Rahman Q.I., Ahmad M., Misra S.K., Lohani M., [Effective Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye by ZnO Nanoparticles](#), *Mater. Lett.*, **91**: 170-174 (2013).
- [53] Cetinkaya T., Neuwirthová L., Kutlákova K.M., Tomášek V., Akbulut H., [Synthesis of Nanostructured TiO₂/SiO₂ as an Effective Photocatalyst for Degradation of Acid Orange](#), *Appl. Surf. Sci.*, **279**: 384-390 (2013).
- [54] 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](#), *Chem. Eng. J.*, **313**: 1033-1041 (2017).
- [55] Shahidi D., Roy R., Azzouz A., [Advances in Catalytic Oxidation of Organic Pollutants—Prospects for Thorough Mineralization by Natural Clay Catalysts](#), *Appl. Catal., B*, **174**: 277-292 (2015).
- [56] Qi F., Chu W., Xu B., [Ozonation of Phenacetin in Associated with a Magnetic Catalyst CuFe₂O₄: The Reaction and Transformation](#), *Chem. Eng. J.*, **262**: 552-562 (2015).
- [57] Xiao J., Xie Y., Nawaz F., Jin S., Duan F., Li M., Cao H., [Super Synergy between Photocatalysis and Ozonation Using Bulk g-C₃N₄ as Catalyst: A Potential Sunlight/O₃/g-C₃N₄ Method for Efficient Water Decontamination](#), *Appl. Catal., B*, **181**: 420-428 (2016).
- [58] Rong X., Qiu F., Jiang Z., Rong J., Pan J., Zhang T., Yang D., [Preparation of Ternary Combined ZnO-Ag₂O/Porous g-C₃N₄ Composite Photocatalyst and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity for Degradation of Ciprofloxacin](#), *Chem. Eng. Res. Des.*, **111**: 253-261 (2016).
- [59] Zhang S., Li J., Zeng M., Zhao G., Xu J., Hu W., Wang X., [In Situ Synthesis of Water-Soluble Magnetic Graphitic Carbon Nitride Photocatalyst and its Synergistic Catalytic Performance](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5(23)**: 12735-12743 (2013).
- [60] Zhang H., Song S., Sun L., Zhao Q., Lu H., [Comparative Study on Ciprofloxacin Removal in Sulfur-Mediated Biological Systems](#), *Chin. Chem. Lett.*, **31(6)**: 1432-1437 (2020).
- [61] Jia X., Xie L., Li Z., Li Y., Ming R., Zhang Q., Mi X., Zhan S., [Photo-Electro-Fenton-Like Process for Rapid Ciprofloxacin Removal: The Indispensable Role of Polyvalent Manganese in Fe-Free System](#), *Sci. Total Environ.*, **768**: 144368 (2021).
- [62] Malakootian M., Ahmadian M., [Removal of Ciprofloxacin from Aqueous Solution by Electro-Activated Persulfate Oxidation using Aluminum Electrodes](#), *Water Sci Technol*, **80(3)**: 587-596 (2019).