

## تهیه و شناسایی نانوچندسازه کربن نیتريد گرافیتی/کائولن برای حذف فوتوکاتالیستی نیترات از محلول‌های آبی

الهام اسدی<sup>۱</sup>، محمد هادی قاسمی<sup>۲\*</sup>، پرویز احمدی اول<sup>۳</sup>، ناهید منجمی<sup>۴</sup>، مریم افشارپور<sup>۵</sup> و مجید بغدادی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکترا گروه پژوهشی شیمی کاربردی، سازمان جهاد دانشگاهی تهران-ACECR، تهران، ایران.

۲. استادیار گروه پژوهشی شیمی کاربردی، سازمان جهاد دانشگاهی تهران-ACECR، تهران، ایران.

۳. کارشناس ارشد (مربی) گروه پژوهشی شیمی کاربردی، سازمان جهاد دانشگاهی تهران-ACECR، تهران، ایران.

۴. دانشجوی دکترا پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

۵. استادیار پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

۶. دانشیار دانشکده محیط‌زیست، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

دریافت: خرداد ۹۹ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

### چکیده

یون نیترات موجود در آب موجب مسمومیت انسان می‌شود و بسیار خطرناک است. حذف فوتوکاتالیستی نیترات از آب و تبدیل آن به گاز نیتروژن از اهمیت زیادی برخوردار است. در این مطالعه، نانوچندسازه ناهمگن کربن نیتريد گرافیتی/کائولن به دلیل داشتن بستر طبیعی کائولن با خواص ویژه، برای کاهش نیترات تحت تابش پرتو فرابنفش در نظر گرفته شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از تجزیه و تحلیل فوتوکاتالیستی نانوچندسازه با روش‌های طیف‌شناسی فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS) به‌روشنی نشان داد که سطح کائولن با یک لایه کربن نیتريد گرافیتی پوشانده شده است. محلول آبی حاوی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر یون نیترات تحت واکنش فوتوکاتالیستی قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده حذف نیترات با نانوچندسازه کربن نیتريد گرافیتی/کائولن در مقایسه با کربن نیتريد گرافیتی و کائولن، بالاترین مقدار تخریب نیترات را در ۶۰ دقیقه اول نشان داد. با روش یادشده و با بازده حذف ۹۳/۱۵٪، غلظت اولیه ppm ۵۰ یون نیترات به ۳/۵ ppm رسید که این مقدار زیر حد مجاز نیترات برپایه استاندارد سازمان بهداشت جهانی است. بنابراین، به‌کارگیری این نانوچندسازه، به دلیل سادگی روش تهیه و دسترسی تجاری به واکنشگرهای موردنیاز در تهیه آن، و همچنین راندمان و انتخاب‌گری بالای تولید گاز نیتروژن در تخریب نیترات و نبود آلاینده‌گی پساب، روشی مناسب در حذف فوتوکاتالیستی نیترات از آب آشامیدنی است.

**واژه‌های کلیدی:** نانوچندسازه فوتوکاتالیستی؛ کربن نیتريد گرافیتی؛ کائولن؛ کاهش نیترات؛ تصفیه آب.

## مقدمه

به‌عنوان یک بستر، پیش از جذب آلاینده‌ها عمل کند و احتمال از دست‌دادن کاتالیست را در طی مراحل بازیابی به حداقل برساند [۷].

کربن نیتريد گرافیتی<sup>۲</sup> (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) خانواده‌ای از ترکیب‌های کربن نیتريد با یک فرمول کلی نزدیک به C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و دو زیرساخت اصلی برپایه واحدهای هپتازین<sup>۳</sup> و پلی(تری‌آزین ایمید)<sup>۴</sup> است که بسته به شرایط واکنش، درجه‌های متفاوت تراکم، ویژگی و واکنش‌پذیری را به نمایش می‌گذارند [۸]. به‌دلیل ویژگی نیم‌رسانای ویژه کربن نیتريد‌ها، فعالیت کاتالیستی غیرمنتظره‌ای را برای انواع واکنش‌ها نشان می‌دهند [۹]. همچنین، به‌عنوان حامل برای تقویت فعالیت فوتوکاتالیستی سایر فوتوکاتالیست‌ها به‌کارگرفته می‌شوند [۱۰]. کربن نیتريد گرافیتی یکی از امیدوارکننده‌ترین گزینه‌ها برای طراحی و ساخت فوتوکاتالیست‌های چندسازه‌ای پیشرفته برای کاربردهای متفاوت است. بدون شک رشد انفجاری فوتوکاتالیست‌های چندسازه‌ای مبتنی بر کربن نیتريد گرافیتی در آینده نزدیک به سرعت ادامه خواهد یافت. تا به امروز، اگرچه پیشرفت‌های قابل‌توجهی در سال‌های اخیر به‌دست آمده است، هنوز چالش‌های بسیاری برای ساخت فوتوکاتالیست‌های کارآمد مبتنی بر کربن نیتريد گرافیتی برای کاربردهای متفاوت وجود دارد. یکی از معایب کربن نیتريد گرافیتی که با روش‌های معمول تهیه می‌شود، مقدار تخلخل به‌نسبت پایین آن است که موجب کاهش تاثیرگذاری آن در واکنش‌های فوتوکاتالیستی می‌شود. یکی از راه‌های افزایش تخلخل و در نتیجه افزایش بازده جذب این فوتوکاتالیست، ساخت چندسازه‌های متفاوت از راه درآمیختن آن با دیگر مواد شیمیایی است. یکی از ترکیب‌های بسیار مناسب برای ساخت

چرخه نیتروژن در آب به‌عنوان یکی از چالش‌های بزرگ، فرایندی است که از راه آن گونه‌های حاوی نیتروژن بین اندامگان‌ها و محیط‌زیست مبادله می‌شوند [۱]. نیتروژن در خاک و آب در سه شکل وجود دارد: نیتروژن آلی، آمونیم کاتیونی معدنی (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) و اکسی‌آنیون‌های نیتروژن به صورت نیتريت (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) یا نیتريت (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [۲]. با توجه به زیان‌های حضور یون نیتريت (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) در آب آشامیدنی، روش‌های حذف نیتريت اضافی از آب‌های زیرزمینی موردتوجه بوده و هدف این امر حفاظت از محیط‌زیست است. کودهای نیتروژن نقش مهمی در کشاورزی دارند، ولی آن‌ها منجر به آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمین می‌شوند [۳]. در حال حاضر مقدار آلودگی نیتروژن به محیط‌زیست توسط انسان حدود ۱۵۰ میلیون تن در سال است که حدود ۱۵ میلیون تن از آن سالیانه در منابع آب زیرزمینی نفوذ می‌کند [۴]. سازمان بهداشت جهانی بالاترین غلظت نیتريت را ppm ۱۰ (محاسبه بر پایه وزن نیتروژن) در آب‌های زیرزمینی (منبع تامین آب آشامیدنی) توصیه کرده است [۵].

امروزه کاربرد فوتوکاتالیست‌های ناهمگن<sup>۱</sup> در تصفیه آب از اهمیت بالایی برخوردار شده است [۶]. یکی از راهبردها برای افزایش کارایی فوتوکاتالیست‌ها، تثبیت این نانوذره‌ها بر بسترهای معدنی است. در میان بسترهای متفاوت، کائولن به‌دلیل داشتن مساحت سطح بالا، اندازه‌های منافذ بزرگ و توانایی جذب، موجب کاهش آلاینده در پساب می‌شود. کائولن شامل توده‌هایی از صفحه‌های آلومیناسیلیکا است که سطوح خارجی و یا فاصله بین صفحه‌های ساختاری آلومینا را برای بارگذاری نانوذره‌های اوره بهتر می‌کند. بنابراین، از عملکرد انباشتگی ذره‌ها بر هم جلوگیری می‌کند و مکان‌های واکنش را بهبود می‌بخشد. افزون‌براین، کائولن ممکن است

1. Heterogeneous photocatalysis

2. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

3. Heptazine

4. poly(triazine imide)

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM (LEO1455VP) مجهز به آشکارساز تجزیه عنصری EDS استفاده شد. بلورینگی ماده تهیه شده با الگوی پراش پرتو ایکس (XRD (PANalytical, Netherlands) مشخص شد. غلظت نیترات در آب با روش طیف‌شناسی فرابنفش- مرئی UV-Visible (Perkin Elmer) با استفاده از معرف نیتراور ۵ (Nitraver® 5) تعیین شد.

تهیه نانوجندسازه کربن نیتريد گرافیتی/کائولن

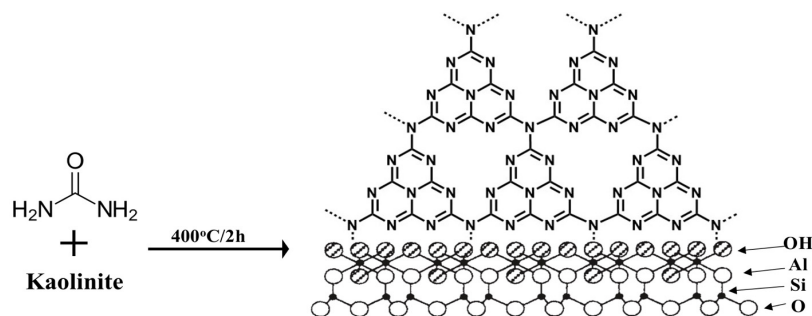
تهیه نانوجندسازه کربن نیتريد گرافیتی/کائولن (CNKa) بدون حضور حلال و به صورت برهم‌کنش جامد-جامد در دمای بالا صورت گرفت. کائولن طبیعی و اوره به نسبت ۱ به ۲ وزنی/وزنی درون هاون مخلوط و به طور کامل ساییده شد. مخلوط پودری شکل، داخل بوته چینی قرار گرفت و روی آن با پوش‌برگ آلومینیمی به خوبی پوشیده شد و در آن دیجیتال در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. پس از رسیدن به دمای محیط و شست‌وشو با آب، پودر فوتوکاتالیست زرد روشن CNKa با بازده ۹۸٪ به دست آمد (شکل ۱).

چندسازه، خاک معدنی کائولن با منشاء طبیعی است. کائولن با داشتن ویژگی مکانیکی خوب و پایداری شیمیایی و گرمایی بسیار مناسب، موجب افزایش مقدار تخلخل کربن نیتريد گرافیتی می‌شود. در این پژوهش، با تثبیت نانوذره‌ها کربن نیتريد گرافیتی بر بستر کائولن، نانوجندسازه‌ای متخلخل با ویژگی فوتوکاتالیستی ساخته شد و کاربرد آن در کاهش فوتوکاتالیستی یون نیترات از آب بررسی شد.

### بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

کائولن خام از معدن کائولن واقع در شمال شرقی استان زنجان، مجاور روستای خراسان لو تهیه شد. ماده شیمیایی اوره از شرکت پتروشیمی شیراز و سدیم نیترات از شرکت مرک با خلوص آزمایشگاهی خریداری شد. برای مطالعه گروه‌های عاملی از روش شناسایی طیف‌شناسی پرتو فروسرخ تبدیل فوریه FTIR (Perkin-Elmer) با استفاده از قرص پتاسیم برومید و برای ریخت‌شناسی نانوفوتوکاتالیست از



شکل ۱ واکنش تهیه چندسازه فوتوکاتالیستی CNKa

۲۵۰ میلی‌لیتری با یک لامپ جیوه‌ای فشار کم ۱۷ وات، در داخل پوشش کوارتز به عنوان منبع نوری انجام شد (شکل ۲). در این آزمایش دمای محلول در  $20^{\circ}\text{C}$  ثابت نگه داشته شد. ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه محلول آبی نیترات ۵۰ ppm نیتروژن به

کاهش نیترات با نانوجندسازه CNKa

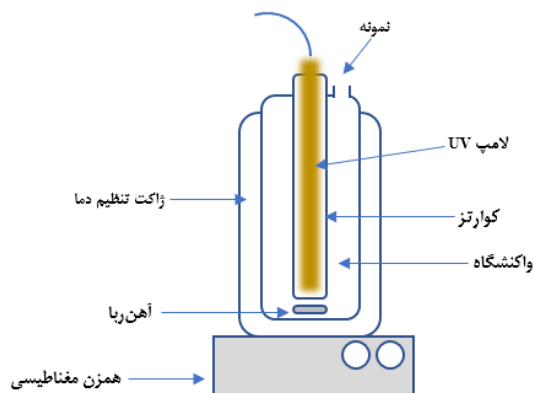
در این پژوهش، محلول استاندارد نیترات از سدیم نیترات ساخته شد و غلظت محلول نیترات برپایه وزن نیتروژن محاسبه شد. آزمایش‌های کاهش نیترات در یک واکنشگاه

سیلیکا در صفحه چهاروجهی شکسته متصل می‌شوند. در گرمای زیاد، هیدروژن گروه هیدروکسیل اندکی تجزیه می‌شود و سطح خاک کائولن به دلیل بار اکسیژن، دارای بار منفی می‌شود [۱۱]. در نتیجه برهم‌کنش بین سطح کائولن با گروه کربونیل اوره، واکنش تراکمی رخ داده و آب حذف می‌شود. اوره به این ترتیب روی سطح کائولن و بین سطوح آن به‌عنوان توده‌های نانومتری قرار می‌گیرد. انرژی کاف‌نوار<sup>۲</sup> در کربن نیتريد گرافیتی خالص برابر با  $2.70 \text{ eV}$  است که در مقایسه با آن، کائولینیت خالص توانایی جذب ضعیف‌تر از نور را در دامنه طیف کامل به نمایش می‌گذارد [۱۲]. پس از داخل کردن کربن نیتريد گرافیتی به چندسازه، توانایی جذب نور چندسازه در مقایسه با کربن نیتريد گرافیتی خالص افزایش می‌یابد و شدت جذب بالاتری نیز در مناطق نوری قابل مشاهده است. پس از درآمیختن کربن نیتريد گرافیتی و کائولینیت در چندسازه CNKa، کاف‌نوار به‌طور محسوسی کاهش یافته که برای تحریک نوری و مهاجرت الکترون بسیار مفید است. چندسازه CNKa چگالی بار بیشتری نسبت به کربن نیتريد گرافیتی خالص دارد که نشان می‌دهد این چندسازه حامل‌های بار بیشتری تولید می‌کند. همچنین، تحت پرتودهی، کارایی جدایی بالاتری دارد [۱۳].

#### ساختار فوتوکاتالیست

شکل ۳، طیف FTIR کائولینیت و نانочندسازه را نشان می‌دهد. برپایه نواحی جذبی در طیف FTIR از نمونه کائولینیت، یک پیک جذبی تیز در نواحی  $1639$ ،  $1820$  و  $1928 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. این پیک‌ها مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند هیدروکسی است که در شبکه بلور به دام افتاده است [۱۴].

فوتوکاتالیستگاه افزوده شد. سپس به آن  $1 \text{ mL}$  فرمیک اسید  $20 \text{ mM}$  به‌عنوان گیرانداز حفره<sup>۱</sup> افزوده شد. در طی آزمایش، نمونه‌برداری با فواصل زمانی معین صورت گرفت و کاتالیست ناهمگن بی‌درنگ به کمک دستگاه گریزانه جداسازی شد. محلول بالای نمونه برای تعیین غلظت نیترات با روش طیف‌شناسی نوری فرابنفش-مرئی در گستره  $220$  نانومتر تجزیه شد.



شکل ۲ طرحواره واکنشگاه حذف نیترات

## نتیجه‌ها و بحث

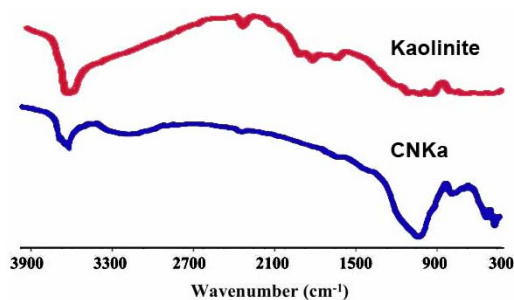
### ساختار بلوری فوتوکاتالیست

ساختار بلوری سنگ معدن کائولن که فاز بلوری غالب در آن کائولینیت است از صفحه‌های آلومینایی و سیلیکایی تشکیل شده است. صفحه‌ها به‌طور پیوسته گسترش می‌یابند و یکی در بالای دیگری جمع می‌شود. سلول واحد با صفحه چهاروجهی سیلیکا از یک طرف و صفحه هشت‌وجهی آلومینا از طرف دیگر متقارن نیست. در نتیجه، صفحه اصلی اتم‌های اکسیژن در یک واحد بلوری با صفحه پایه که شامل پیوندهای OH- در لایه بعدی است، مقایسه شده است. بار منفی در کانی‌های کائولن به دلیل تفکیک گروه هیدروکسیل در دسترس است. این گروه‌های هیدروکسیل به‌طور معمول به

1. Hole scavenger

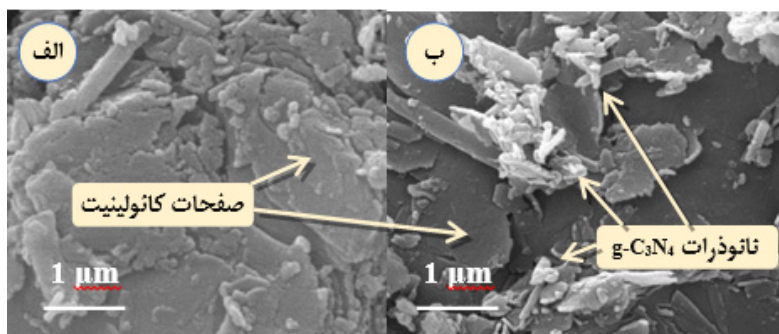
2. Band gap energy

$3660 \text{ cm}^{-1}$  کاهش یافته است. با مقایسه پیک‌های مشاهده‌شده طیف کائولینیت و طیف نانوجندسازه CNKa، سطح کائولینیت به خوبی با  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  پوشانده شده است و فوتوکاتالیست CNKa با موفقیت تهیه شده است. تصاویر SEM در شکل ۴ وجود یک ریخت لایه‌ای برای مواد معدنی کائولینیت را نشان می‌دهد. ساختار نانوذره‌های کربن نیتريد گرافیتی و صفحه‌های کائولینیت در نانوفوتوکاتالیست CNKa اندازه‌های متفاوتی دارند. بر سطح کائولینیت نانولوله‌هایی وجود دارد که به کربن نیتريد گرافیتی تعلق دارند. قطر نانولوله‌ها در حدود ۲۰ تا ۱۰۰ نانومتر است و تعداد زیادی صفحه با اندازه حدود ۱ تا ۱۰ میکرون وجود دارد که مربوط به ساختار کائولینیت هستند. در نانوجندسازه CNKa، مشخص است که مقدار زیادی کانی کوارتز وجود دارد که ناخالصی مواد معدنی کائولن است. تثبیت نانوذره‌های کربن نیتريد گرافیتی بر صفحه‌های لایه‌لایه‌ای موجب افزایش سطح تماس با گونه‌های واکنش‌دهنده و در نتیجه موجب افزایش بازده فرایند فوتوکاتالیستی می‌شود.



شکل ۳ طیف FTIR کائولینیت و نانوجندسازه CNKa

در حالی که پیک جذبی در ناحیه  $3660 \text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی گروه OH- را که بین فواصل محیطی پیوند هیدروکسی با اتم هشت‌وجهی آلومینیم روی یک سطح و یا روی لایه بیرونی سیلیکات است را نشان می‌دهد. پیک‌های نوای  $1010 \text{ cm}^{-1}$  و  $1033 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش‌های کششی پیوند Si-O)،  $1633 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش‌های کششی کمانش پیوند OH-) و  $3696 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش‌های کششی پیوند OH- با آلومینیم در موقعیت هشت‌وجهی)، در طیف کائولینیت به‌طور تقریب با داده‌های به‌دست‌آمده نانوجندسازه همخوانی دارد. در نتیجه برهم‌کنش گروه‌های هیدروکسیل کائولینیت با اوره، شدت جذب ارتعاش‌های کششی گروه‌های هیدروکسیل در ناحیه

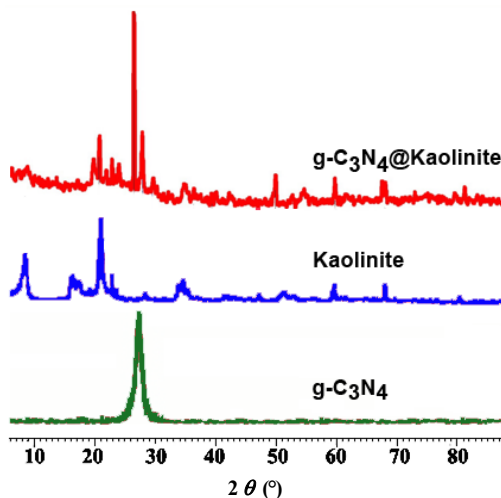


شکل ۴ تصاویر SEM نمونه کائولن (الف) و نانوفوتوکاتالیست CNKa (ب)

نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که همه ترکیب‌های کائولن طبیعی شامل  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{SiO}_2$  و

تجزیه عنصری نانوجندسازه فوتوکاتالیستی CNKa با دستگاه EDS انجام و نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱

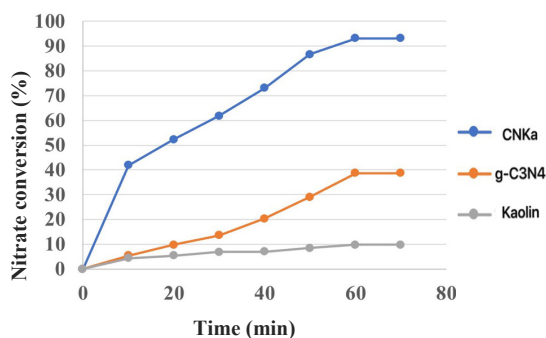
شده وجود دارند. همچنین، پیک‌های دیگری در طیف CNKa وجود دارد که مربوط به کانی‌های کوارتز در کائولن است.



شکل ۵ الگوهای XRD پودر CNKa، کائولن و  $g-C_3N_4$

فعالیت فوتوکاتالیستی کائولن،  $g-C_3N_4$  و نانوجندسازه CNKa در کاهش نیترات

شکل ۶ درصد تبدیل یون نیترات با غلظت ۵۰ ppm نیتروژن (محاسبه شده بر پایه وزن نیتروژن)، در حضور کائولن، کربن نیتريد گرافیتی و نانوجندسازه CNKa را نشان می‌دهد.



شکل ۶ نمودار مقایسه‌ای تاثیر CNKa، کربن نیتريد گرافیتی و کائولن بر کاهش فوتوکاتالیستی یون نیترات تحت تابش پرتو فرابنفش-سمری

$KAlSi_3O_8$  (Orthose) در ساختار نانوجندسازه مشارکت دارد.

جدول ۱ درصد اتمی و وزنی عناصر در

نانوجندسازه CNKa بر پایه تجزیه عنصری EDS

| عناصر | درصد وزنی | درصد اتمی |
|-------|-----------|-----------|
| O     | ۲۶.۰۵     | ۲۰.۳۵     |
| C     | ۲۰.۰۲     | ۲۰.۰۷     |
| N     | ۹.۳۰      | ۸.۰۲      |
| Al    | ۱۰.۰۲     | ۷.۰۱      |
| Si    | ۲۸.۴۲     | ۲۱.۲۳     |
| K     | ۶.۱۹      | ۳.۳۲      |

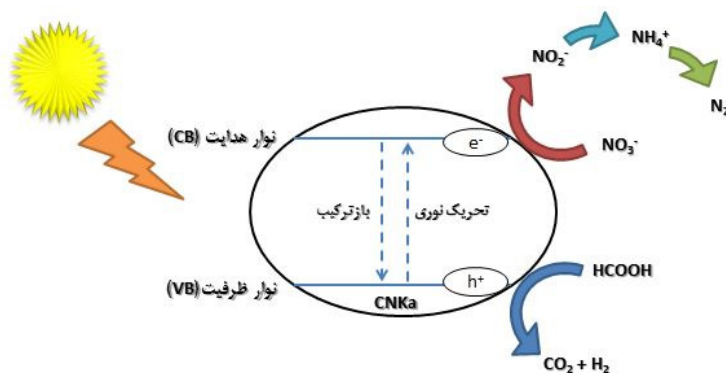
در ساختار بلوری کائولن در همه حالت‌های موجود در طبیعت، ترکیب‌های  $SiO_2$ ،  $Al_2O_3$  و اکسیدهای فلزی همچون  $TiO_2$ ،  $Fe_2O_3$ ،  $CuO$ ،  $ZnO$ ،  $Ag_2O$  و  $CaO$  یافت می‌شود، این درحالی است که عنصر نیتروژن در هیچ یک از حالت‌های اکسایشی در ساختار کائولن نیست [۱۵]. بنابراین، با توجه به جدول ۱، که وجود عنصر نیتروژن را با ۹.۳۰٪ وزنی نشان می‌دهد، می‌توان نتیجه گرفت که ذره‌های کربن نیتريد گرافیتی به خوبی بر صفحه‌های لایه‌ای کائولینیت قرار گرفته‌اند. در ساختار کربن نیتريد گرافیتی، نیتروژن حدود ۶۰٪ وزنی را تشکیل داده است [۱۶]. با در نظر گرفتن مقدار نیتروژن در ساختار کربن نیتريد گرافیتی (۶۰٪) و مقدار نیتروژن در ساختار چندسازه (۹.۳۰٪) و با یک محاسبه اولیه، با تقریب خوبی می‌توان نتیجه گرفت که ۱۵.۵٪ از چندسازه را نانوذره‌های کربن نیتريد گرافیتی تشکیل داده است.

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) فوتوکاتالیست تهیه شده CNKa، کائولینیت و کربن نیتريد گرافیتی در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود پیک‌های کائولینیت و  $g-C_3N_4$  در الگوی نانوجندسازه تهیه

کربن نیتريد گرافیتی از پیوند بین اتم‌های کربن و نیتروژن با هیبریدشدگی  $sp^2$  تشکیل شده است که به خوبی شبکه‌ای از ساختار  $\pi$  مزدوج را نشان می‌دهد. حضور کربن نیتريد گرافیتی بر کائولن، در وهله نخست سبب افزایش ظرفیت جذب نیترات می‌شود. از طرفی، هنگامی که نانوجندسازه تهیه شده تحت تابش نور مرئی قرار می‌گیرد، الکترون‌ها ( $e_{cb}^-$ ) از نوار ظرفیت (VB) به نوار رسانایی (CB) در کربن نیتريد گرافیتی منتقل می‌شوند که موجب ایجاد حفره با بار مثبت ( $h_{vb}^+$ ) یا جای خالی می‌شود و مسیری را برای انتقال الکترون فراهم می‌کند (شکل ۷). هر دو گونه  $e_{cb}^- / h_{vb}^+$  ذکر شده نیز به عنوان حامل‌های بار عمل می‌کنند. پتانسیل لبه CB، کربن نیتريد گرافیتی نسبت به کائولن منفی تر است که به الکترون بر سطح کربن نیتريد گرافیتی اجازه می‌دهد تا به راحتی به کائولن منتقل شود. پیوند کائولن با کربن نیتريد گرافیتی یک ارتباط ناهمگن جامد-جامد است که ارتباط خوبی بین ذره‌های نیم‌رسانا کربن نیتريد گرافیتی و کائولن تولید می‌کند و در نتیجه موجب افزایش قابل توجهی در فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود.

برپایه این نمودار، مقدار حذف نیترات با کائولن و کربن نیتريد گرافیتی، به ترتیب حداکثر ۱۰٪ و ۳۹٪ است. در حالی که نانوفوتوکاتالیست CNKa، فعالیت‌های فوتوکاتالیستی قابل توجهی در کاهش نیترات از خود نشان داده و بیشترین درصد تبدیل نیترات ۹۳/۱۵٪ در مدت ۶۰ دقیقه به دست آمده است. افزایش زمان تا ۷۰ دقیقه اثر قابل توجهی بر کاهش نیترات ندارد. در صورت وجود فراورده جانبی آمونیاک، جذبی در گستره ۴۲۰ nm طیف مرئی-فرابنفش باید مشاهده شود و حد تشخیص از نظر تجربی ۰/۰۱۵ mmol/l است که در این پژوهش، چنین جذبی مشاهده نشد. با توجه به اینکه حد مجاز نیترات در آب آشامیدنی توسط سازمان بهداشت جهانی ۱۰ ppm اعلام شده است، نانوجندسازه فوتوکاتالیستی CNKa توانایی کاهش مقدار نیترات از ppm ۵۰ به زیر ۱۰ ppm را دارد. با روش فوق و با بازده حذف ۹۳/۱۵٪، غلظت اولیه ۵۰ ppm یون نیترات به ۳/۵ ppm می‌رسد که این مقدار زیر حد مجاز نیترات برپایه استاندارد سازمان بهداشت جهانی است.

سازوکار کاهش فوتوکاتالیستی نیترات با نانوجندسازه CNKa



شکل ۷ سازوکار کاهش فوتوکاتالیستی نیترات با نانوجندسازه CNKa

زیادی دارد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده در این پژوهش، اگر از فرمیک اسید در کنار CNKa به عنوان

فرمیک اسید انتخاب خوبی برای کاهش نیترات است و به کارگیری آن در کاهش فوتوکاتالیستی نیترات مزایای

سرعت تخریب نیترات و تبدیل آن به گاز نیتروژن (۹۳/۱۵) در ۶۰ دقیقه ابتدایی بود. بازده کاهش نیترات با نانوچندسازه در مقایسه با کربن نیتريد گرافیتی به طور قابل توجهی افزایش یافت. در مجموع می توان گفت که نانوچندسازه CNKa، به دلیل سادگی روش تهیه نانوچندسازه و دسترسی تجاری به واکنشگرهای مورد نیاز برای تهیه و همچنین، بازده و گزینش پذیری بالا در تخریب نیترات و عدم آلایندهی پساب، روشی مناسب در حذف فوتوکاتالیستی نیترات از محلول های آبی است. هرچند که به کارگیری این نانوچندسازه برای نمونه های واقعی در مقیاس بالاتر و در واکنشگاه جریان پیوسته به پژوهش های بیشتری نیاز دارد.

### سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی سازمان جهاد دانشگاهی تهران و معاونت پژوهشی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران به خاطر پشتیبانی از این طرح، مراتب قدردانی صمیمانه خود را اعلام می دارند. همچنین، نویسندگان از آقایان دکتر محمد مهری از شرکت معدنی آریا برای تامین کاتولن طبیعی و دکتر محمدتقی فرقانی مدیر شرکت حسگر مواد صبا به خاطر خدمات ارزنده و مشاوره در تجزیه عنصری نمونه ها، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

فوتوکاتالیست در تخریب نیترات استفاده شود، آمونیاک تولید نمی شود. فرمیک اسید به عنوان گیرانداز حفرة، فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست CNKa را در تولید  $N_2$  افزایش می دهد و به عنوان یک اسید ضعیف با  $pK_a$  برابر با ۳/۷۵ می تواند  $H^+$  آزاد کند که یکی از فاکتورهای کلیدی در تبدیل  $NO_3^-$  به  $N_2$  است. در استفاده از فرمیک اسید به عنوان گیرانداز حفرة، pH ابتدایی بین ۲/۵ تا ۳/۰ گزارش شده است [۱۷]. برای ابقای محیط با pH پایین، فرمیک اسید اضافی باید تهیه شود. مقدار بهینه فرمیک اسید به کاتالیست، مکان های فعال کاتالیستی، و نسبت فرمیک به نیترات بستگی دارد. غلظت های پایین تر فرمیک اسید موجب بهره های پایین تری از تبدیل نیترات و کاهش گزینش پذیری به  $N_2$  می شود. این نسبت با غلظت بهینه مشاهده شده ۲۰ mM فرمیک اسید برای ۵۰ ppm نیترات، همخوانی دارد.

### نتیجه گیری

در این پژوهش فوتوکاتالیست چندسازه مبتنی بر کربن نیتريد گرافیتی ساخته و برای تخریب نیترات مورد بررسی قرار گرفت. فوتوکاتالیست نانوچندسازه CNKa با روش های XRD، SEM، EDX و FTIR شناسایی شد. نتیجه ها نشان دادند که تمام عنصرهای کاتولن طبیعی و کربن نیتريد گرافیتی در ساختار نانوچندسازه مشارکت دارد. بالاترین

### مراجع

- [1] Afzal, B.M.; J. Midwifery Womens Health. 51, 12-18, 2006.
- [2] Spalding, R.F.; Exner, M.E., J. Environ. Qual. 22, 392-402, 1993.
- [3] Rupert, M.G.; J. Environ. Qual. 37, 1988-2004, 2008.
- [4] Schlesinger, W.H.; Proceedings of the National Academy of Sciences 106, 203-208, 2009.
- [5] Heidariyeh, A.; Ghobakhloo, S.; Abdolshahi, A.; Marvdashti, L. M.; Zeinali, M. K.; Ashhad, S.; Koomesh. 21, 381-386, 2019.
- [6] Liu, J.; Liu, Y.; Liu, N.; Han, Y.; Zhang, X.; Huang, H.; Lifshitz, Y.; Lee, S.T.; Zhong, J.; Kang, Z.; Science 347, 970-974, 2015.
- [7] Uyguner-Demirel, C.S.; Bekbolet, M.; Chemosphere 84, 1009-1031, 2011.



- [8] Zhang, C.; Li, Y.; Shuai, D.; Shen, Y.; Xiong, W.; Wang, L.; *Chemosphere* 214, 462-479, 2019.
- [9] Jiang, L.; Yuan, X.; Pan, Y.; Liang, J.; Zeng, G.; Wu, Z.; Wang, H.; *Appl. Catal. B-Environ.* 217, 388-406, 2017.
- [10] Inagaki, M.; Tsumura, T.; Kinumoto, T.; Toyoda, M.; *Carbon* 141, 580-607, 2019.
- [11] Klopogge, J. T.; *Cham.* 41-96, 2019.
- [12] Sun, Z.; Li, C.; Du, X.; Zheng, S.; Wang, G.; *J. Colloid Interface Sci.* 511, 268-276, 2018.
- [13] Sholl, D.S.; Steckel, J.A.; “Density functional theory: a practical introduction” John Wiley & Sons, Canada, 2011.
- [14] Li, Y.; Li, S.G.; Wang, J.; Li, Y.; Ma, C.H.; Zhang, L.; *Russ. J. Phys. Chem. A.* 88, 2471–2475, 2014.
- [15] Zhang, Q.; Yan, Z.; Ouyang, J.; Zhang, Y.; Yang, H.; Chen, D.; *Appl. Clay Sci.* 157, 283-290, 2018.
- [16] Wang, A.; Wang, C.; Fu, L.; Wong-Ng, W.; Lan, Y.; *Nanomicro Lett.* 9(4), 1-21, 2017.
- [17] Sun, D.; Yang, W.; Zhou, L.; Sun, W.; Li, Q.; Shang, J.K.; *Appl. Catal. B Environ.* 182, 85–93, 2016.

## Synthesis and characterization of graphitic carbon nitride/kaolin nanocomposite for photocatalytic removal of nitrate from aqueous solutions

Elham Asadi<sup>1</sup>, Mohammad Hadi Ghasemi<sup>2,\*</sup>, Parviz Ahmadi<sup>3</sup>, Nahid Monajjemi<sup>4</sup>,  
Maryam Afsharpour<sup>5</sup>, Majid Baghdadi<sup>6</sup>

1. PhD student of Applied Chemistry Research Group, Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR) Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Applied Chemistry Research Group, Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Tehran, Iran.
3. Instructor of Applied Chemistry Research Group, Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Tehran, Iran.
4. Ph.D student of Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran (CCERCI), Tehran, Iran.
5. Assistant Prof. of Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran (CCERCI), Tehran, Iran.
6. Associate Prof. of School of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

**Abstract:** Nitrate ion in water causes human poisoning and is very dangerous. Photocatalytic removal of nitrate from water and conversion to nitrogen gas is of great importance. In this study, heterogeneous nanocomposite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/kaolinite, due to its natural kaolin substrate has been considered to nitrate reduction in the presence of UV light. The results of nanocomposite photocatalyst analysis using FTIR, SEM, EDS, and XRD instruments have clearly shown that the surface of the kaolin is covered by graphitic carbon nitride. In this work, the nitrate aqueous solution containing nitrate ion (50 ppm) was subjected to a photocatalytic reaction. Nitrate removal results showed the highest rate of nitrate degradation in the first 60 minutes compared with graphitic carbon nitride and kaolin individually. With the removal efficiency of 93.15% using the above method, the initial concentration of 50 ppm reaches 3.5 ppm, nitrate ion, which is below the permissible level of nitrate according to the World Health Organization standard. Therefore, the use of nanocomposite is a convenient choice to remove nitrate from water due to the simplicity of the preparation and commercial access to the raw materials required for synthesis, as well as high efficiency and selectivity to N<sub>2</sub> in nitrate degradation and non-contamination of effluent.

**Keywords:** Photocatalytic nanocomposite; Graphitic Carbon Nitride; Kaolinite; Nitrate Reduction; Water Treatment.