

## حذف فتوکاتالیستی مترونیدازول از محیط آبی با استفاده از تیتانیوم دی‌اکساید- کربن نیتريد گرافیتی (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>)

علی اسرافیلی<sup>۱</sup>، مریم سلیمی<sup>۲</sup>، میترا غلامی<sup>۳</sup>، مهدی فرزادکیا<sup>۳</sup>

### مقاله پژوهشی

### چکیده

**مقدمه:** مصرف زیاد آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله مترونیدازول، باعث شده است که آن‌ها به طور پیوسته به محیط زیست وارد شوند؛ در حالی که فرایندهای تصفیه متداول قادر به حذف آن‌ها نیست. در نتیجه، در محیط تجمع می‌یابند و منجر به بروز مخاطرات بهداشتی پیش‌بینی نشده بر سلامت انسان و اکوسیستم می‌شود. در سال‌های اخیر، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان یک تکنولوژی مؤثر جهت تخریب آلاینده‌ها از محیط آبی معرفی شده است. پژوهش حاضر با هدف بررسی کارایی کاتالیست تیتانیوم دی‌اکساید- کربن نیتريد گرافیتی (Graphitic carbon nitride-TiO<sub>2</sub> یا g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>) در حذف مترونیدازول از محیط‌های آبی صورت گرفت.

**روش‌ها:** در این مطالعه بنیادی- کاربردی، ابتدا کاتالیست g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> سنتز گردید. جهت تعیین مشخصات نانوکامپوزیت، از آزمایش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM یا Scanning electron microscope)، Energy Dispersive X-ray (EDX) و طیف‌سنجی انعکاسی انتشاری (Diffuse reflectance spectroscopy یا DRS) استفاده شد. سپس تأثیر شاخص‌هایی مانند مقدار g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> در ترکیب کاتالیست g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>، غلظت اولیه مترونیدازول (۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH (۴، ۷ و ۱۰) و میزان معدنی‌سازی مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** کاتالیست TC3 راندمان تجزیه فتوکاتالیستی بیشتری را در تخریب مترونیدازول نشان داد. حداکثر کارایی فرایند در شرایط بهینه شامل غلظت اولیه مترونیدازول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH = ۱۰ و زمان تماس ۳۶۰ دقیقه بود که ۸۹ درصد به دست آمد.

**نتیجه‌گیری:** فرایند فتوکاتالیستی بر پایه کاتالیست g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>، روش مؤثری جهت حذف مترونیدازول از محیط آبی می‌باشد و کاربرد g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> به طور مؤثری فعالیت فتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> را افزایش می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی:** مترونیدازول، فرایند فتوکاتالیستی، کربن نیتريد گرافیتی، تیتانیوم دی‌اکساید

**ارجاع:** اسرافیلی علی، سلیمی مریم، غلامی میترا، فرزادکیا مهدی. حذف فتوکاتالیستی مترونیدازول از محیط آبی با استفاده از تیتانیوم دی‌اکساید- کربن نیتريد گرافیتی (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>). مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۷؛ ۱۴ (۳): ۴۰۹-۴۰۳

تاریخ چاپ: ۱۳۹۷/۷/۱۵

پذیرش مقاله: ۱۳۹۷/۵/۲۹

دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۲/۱

سپتیک از جمله مهم‌ترین منابع نقطه‌ای محسوب می‌شوند (۲). از سوی دیگر، منشأ آلودگی‌های انتشاری، رواناب‌های کشاورزی ناشی از زایدات و کود دامی، رواناب شهری و نشت ناشی از تصفیه‌خانه و سیستم تصفیه زایدات می‌باشد (۳). در مطالعات صورت گرفته، پساب تصفیه‌خانه فاضلاب شهری به عنوان یکی از منابع بسیار مهم ورود داروها به محیط معرفی شده است (۴، ۵). پس از مصرف ترکیبات فعال دارویی در بدن، ارگانسیم تحت فرایندهای متابولیک قرار می‌گیرد و بخش زیادی از ترکیبات مادر به شکل متابولیزه شده و یا غیر متابولیزه شده وارد فاضلاب و سیستم تصفیه فاضلاب می‌شود (۶). در این میان، گزارش وجود ۵ تا ۴۸ نوع دارو در تصفیه‌خانه فاضلاب شهری مناطق مختلف جهان از جمله انگلستان، آمریکا، فنلاند و بلژیک بسیار قابل توجه است (۷-۱۰). از سوی دیگر، فاضلاب بیمارستانی یکی دیگر از منابع ورود داروها به محیط زیست می‌باشد که در صورت ورود پساب آن‌ها به تصفیه‌خانه فاضلاب

### مقدمه

استفاده بی‌رویه از آنتی‌بیوتیک‌ها و تخلیه آن‌ها به محیط، باعث افزایش نگرانی در ارتباط با سلامت انسان و اکوسیستم در سراسر جهان شده است. ترکیبات آنتی‌بیوتیک بعد از مصرف در بدن انسان متابولیزه می‌شود و قسمتی از آن بدون تغییر از بدن دفع می‌گردد. همچنین، متابولیت‌ها و محصولات حاصل از تجزیه آن پس از دفع از بدن انسان، وارد سیستم‌های جمع‌آوری فاضلاب و سپس تصفیه‌خانه‌های فاضلاب می‌شود (۱). از جمله مشکلات بهداشتی وجود آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست به ویژه در منابع تأمین‌کننده آب، ایجاد مقاومت آنتی‌بیوتیکی در گونه‌های مهم باکتری‌های بیماری‌زا و سایر موجودات زنده است. مسیرهای ورود آلاینده‌های دارویی به ماتریکس‌های مختلف محیط زیست مانند خاک و منابع آبی شامل منابع نقطه‌ای و انتشاری می‌باشد (۲). تصفیه‌خانه‌های شهری، پساب‌های بیمارستان، پساب‌های صنعتی و تانک‌های

۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۲- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۳- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

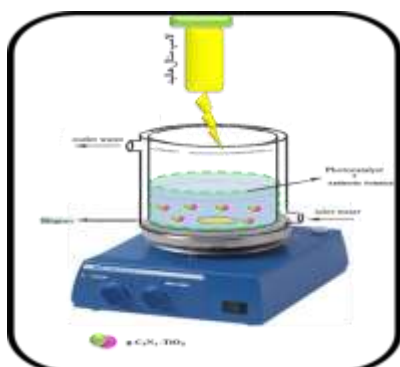
Email: m\_salimi97@yahoo.com

نویسنده مسؤول: مریم سلیمی

## روش‌ها

در مرحله اول، ۱، ۲ و ۴ گرم از ملامین در ۶۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد و برای به دست آوردن یک محلول شفاف همگن، به مدت ۳۰ دقیقه مورد اختلاط قرار گرفت. سپس ۰/۵ میلی لیتر  $TiCl_4$  قطره قطره به ترتیب به محلول آبی ملامین اضافه گردید و با استفاده از همزن مغناطیسی مورد اختلاط قرار گرفت. در مرحله دوم، سوسپانسیون به دست آمده به اتوکلاو استیل ضد زنگ با پوشش تفلون و با ظرفیت ۱۰۰ میلی لیتر انتقال یافت و سپس به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. پس از این مرحله، سوسپانسیون به مدت ۱۰ ساعت خشک گردید. در مرحله سوم، ماده حاصل شده به مدت ۲ ساعت در یک کوره با حرارت ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت هوای اتمسفر قرار گرفت (۲۳). با توجه به مقدار ملامین، کاتالیست‌های سنتز شده به صورت  $TiO_2$ ،  $TC1$ ،  $TC2$  و  $TC3$  نامگذاری گردید. برای مقایسه، نمونه‌های خالص  $TiO_2$  و  $g-C_3N_4$  در فرایند مذکور به ترتیب بدون افزودن ملامین یا  $TiCl_4$  تهیه شد. کارایی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از تجزیه نوری محلول آبی حاوی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در دمای محیط و در دامنه pH آب‌های طبیعی مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور اجرای آزمایش‌های بررسی کارایی فوتوکاتالیست سنتز شده، ابتدا بهینه‌سازی دوز کاتالیست انجام گرفت. پس از تعیین دوز بهینه تغییرات غلظت آلاینده بر کارایی، فرایند حذف توسط فتوکاتالیست بررسی گردید. همچنین، میزان معدنی‌سازی [حذف Total organic carbon (TOC)] مورد بررسی قرار گرفت.

رآکتور مورد استفاده در مطالعه حاضر از دو قسمت تشکیل شد و شامل محفظه واکنش دارای حجم مفید ۴۰۰ میلی لیتر بود که تمام مراحل فرایند فوتوکاتالیستی در آن انجام گردید و محفظه ثانویه که محفظه اصلی را در برمی گرفت و دارای حجم مفید حدود ۶۰۰ میلی لیتر بود که هدف از آن، ثابت نگه داشتن دما در محفظه واکنش بود و آب در آن به طور مداوم جریان داشت. نور مرئی از طریق لامپ هالوژن‌دار تأمین گردید. اختلاط در رآکتور با استفاده از همزن مغناطیسی و مگنت صورت گرفت. نمونه‌برداری در زمان‌های مختلف انجام شد و روند حذف مترونیدازول در این رآکتور مورد بررسی قرار گرفت. رآکتور ساخته شده و مورد استفاده در تحقیق حاضر در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. نمای از رآکتور مورد استفاده

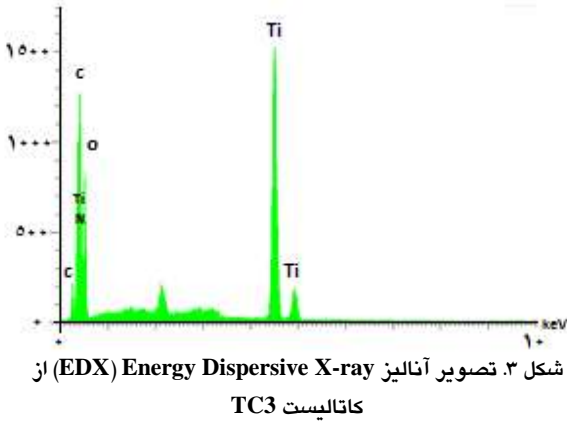
**آزمایش‌های فتوکاتالیستی:** ابتدا ۰/۸ گرم بر لیتر از کاتالیست‌های سنتز شده به محلول حاوی آنتی‌بیوتیک با غلظت‌های مختلف (۱۰، ۱۵ و

شهری، بار ورودی به تصفیه‌خانه را افزایش خواهد داد (۱۱). نتایج تحقیق Verlicchi و همکاران که به بررسی غلظت ۷۳ دارو متعلق به ۱۲ گروه مختلف در فاضلاب بیمارستانی پرداختند، نشان داد که غلظت داروها در فاضلاب بیمارستانی بیشتر از فاضلاب شهری است (حدود ۷ برابر) (۱۲). همچنین، آن‌ها گزارش کردند که آنتی‌بیوتیک‌ها، داروهای ضد درد/ضد التهاب و تنظیم‌کننده چربی، بالاترین غلظت را در میان سایر ترکیبات دارویی مورد بررسی داشتند (۱۲). در این میان، آنتی‌بیوتیک مترونیدازول علاوه بر قرار گرفتن در لیست داروهای ضروری سازمان جهانی بهداشت (World Health Organization) یا WHO) در سال ۲۰۱۷ (۱۳)، جزء داروهای پرمصرف محسوب می‌شود. لازم به ذکر است که علاوه بر درمان عفونت‌های ناشی از ارگانسیم‌های بی‌هوازی در انسان، این آنتی‌بیوتیک به شکل نادرست در پرورش آبزیان مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ در حالی که هم‌اکنون به دلیل قرار گرفتن آن به عنوان سرطان‌زای حیوانی توسط مؤسسه بین‌المللی تحقیقات سرطان (International Agency for Research on Cancer یا IARC)، استفاده از آن در پرورش آبزیان در اروپا و آمریکا ممنوع گردیده است. از سوی دیگر، پژوهش‌های زیادی جهت تأیید سرطان‌زا بودن این دارو در انسان صورت گرفته، اما شواهد قطعی و دقیقی تاکنون گزارش نشده است (۱۴).

از جمله فرایندهای حذف آلاینده‌های آلی از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها، استفاده از فرایندهای غشایی و فیلتراسیون می‌باشد، اما در این فرایندها تنها انتقال فاز انجام می‌شود و تخریب آلاینده صورت نمی‌گیرد. در نتیجه، جستجو برای یافتن روش‌هایی جهت حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط، به یک ضرورت تبدیل شده است (۱۵). در این میان، فرایندهای فتوکاتالیستی برای حل مشکلات محیط زیست از جمله تجزیه آلاینده‌های آلی معرفی شده است (۱۶). بر اساس مطالعات صورت گرفته، از جمله خصوصیات یک فتوکاتالیست می‌توان به باند گپ مناسب، پایداری شیمیایی و توانایی به دام‌اندازی نور اشاره نمود (۱۷). در میان فتوکاتالیست‌های مختلف (از جمله  $TiO_2$ ،  $ZnO$ ،  $TiO_2$ )، به علت هزینه پایین و عدم سمیت، به عنوان یک نیمه رسانای مؤثر برای تجزیه و تخریب آلاینده‌های آلی کاربرد دارد (۱۸). در این راستا، فرزادکیا و همکاران به بررسی حذف فتوکاتالیستی کلیندامایسین در نور فرابنفش (Ultraviolet یا UV) پرداختند (۱۹).

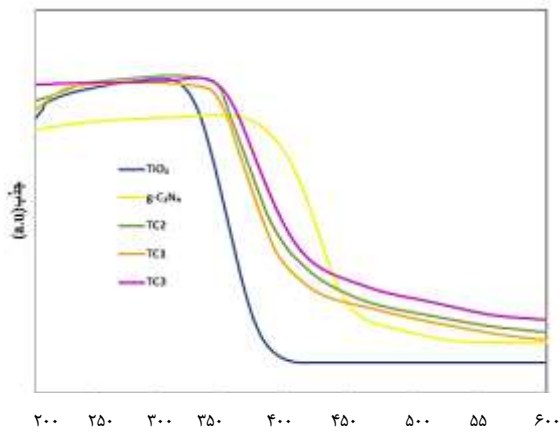
بر اساس تحقیقات صورت گرفته، استفاده از  $TiO_2$  دارای محدودیت‌هایی به علت بالا بودن باند گپ آن (اغلب ۳/۲ الکترون ولت) است که دام‌اندازی نور مرئی را محدود می‌سازد. در نتیجه، برای برانگیخته شدن نیاز به طول موج‌هایی در ناحیه نور UV دارد؛ در حالی که تنها ۵ درصد از نور خورشید که به زمین می‌رسد در این ناحیه قرار می‌گیرد (۲۰). تلاش‌های زیادی برای افزایش توانایی فعالیت فتوکاتالیست  $TiO_2$  در نور مرئی انجام شده است. در جستجو برای افزایش فعالیت فتوکاتالیست‌ها در نور مرئی، معرفی کربن نیتريد گرافیتی (Graphitic carbon nitride یا  $g-C_3N_4$ ) به عنوان یک نیمه رسانای پلیمری، موجی از هیجان را در جامعه پژوهشی جهان به عنوان فتوکاتالیست نسل جدید ایجاد کرد؛ چرا که سنتز آن ساده است، ساختار باند الکترونی مناسبی دارد و دارای پایداری فیزیکی شیمیایی بالایی می‌باشد (۲۲، ۲۱). در نهایت، هدف اصلی از انجام پژوهش حاضر، سنتز نانوکامپوزیت  $g-C_3N_4-TiO_2$  جهت حذف باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محیط آبی و بررسی میزان معدنی‌سازی مترونیدازول بود.

ناحیه نور مرئی شد. انرژی باند گپ کاتالیست‌های مورد بررسی با استفاده از رابطه ۱ قابل محاسبه می‌باشد.



$$E_{bg} = \lambda / 1240 \quad \text{رابطه ۱}$$

انرژی باند گپ فتوکاتالیست‌های سنتز شده  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ،  $\text{TC1}$ ،  $\text{TC2}$  و  $\text{TC3}$  به ترتیب به ترتیب  $2/16$ ،  $2/63$ ،  $2/81$ ،  $2/75$  و  $2/70$  الکترون ولت به دست آمد. یافته‌ها نشان داد که با وجود  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، انرژی باند گپ در کاتالیست  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$  کاهش و فعالیت فتوکاتالیستی افزایش یافت.

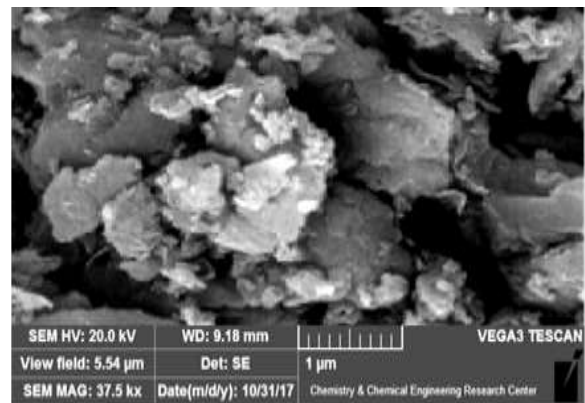


**بررسی تأثیر کاتالیست‌های سنتز شده در حذف مترونیدازول:**  
به منظور بررسی تأثیر کاتالیست‌های سنتز شده بر راندمان حذف مترونیدازول، فعالیت فتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ،  $\text{TC1}$ ،  $\text{TC2}$  و  $\text{TC3}$  در  $\text{pH} = 7$ ، غلظت مترونیدازول ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار کاتالیست ۰/۸ میلی‌گرم بر لیتر مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۵). بر اساس یافته‌های حاصل از اثر کاتالیست‌های مختلف بر افزایش فتوکاتالیستی جهت حذف آنتی‌بیوتیک

۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) افزوده شد. قبل از شروع تابش، سوسپانسیون برای رسیدن به تعادل جذب-وا جذب به مدت ۱ ساعت در تاریکی نگهداری گردید. در طول آزمایش‌های تجزیه نوری، مقداری از محلول آنتی‌بیوتیک هر ۶۰ دقیقه نمونه‌گیری شد و غلظت آنتی‌بیوتیک با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (High Performance Liquid Chromatography) یا HPLC) در طول موج ۲۳۰ نانومتر تعیین گردید. فاز متحرک تری‌اتیل آمین، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات ۰/۰۲ مولار با  $\text{pH} = 3/5$  و متانول با نسبت ۰/۰۱: ۰/۷۰: ۳۰ و دبی دستگاه ۱ میلی‌لیتر در دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید (۲۴). حجم نمونه تزریقی ۲۰ میکرو لیتر بود.

### یافته‌ها

**خصوصیات نانوکامپوزیت سنتز شده  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$  اسکن میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning electron microscope یا SEM) جهت بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات کاتالیست‌های سنتز شده  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$  (TC3) مورد استفاده قرار گرفت. توزیع  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  بر روی  $\text{TiO}_2$  در شکل ۲ نشان داده شده است.**



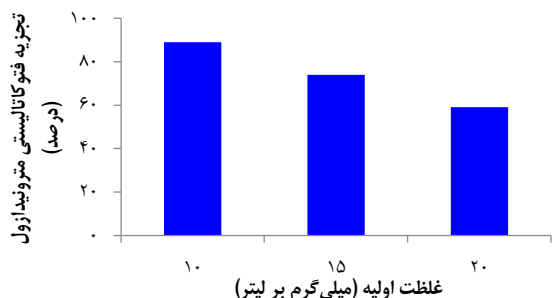
شکل ۲. نمای (SEM) Scanning electron microscope از کاتالیست TC3 با بزرگنمایی ۱ میکرومتر

جهت بررسی بیشتر و به منظور تعیین نوع و درصد عناصر تشکیل دهنده، آنالیز Energy Dispersive X-ray (EDX) نیز بر روی کاتالیست سنتز شده صورت گرفت. شکل ۳ نشان دهنده آن است که کاتالیست سنتز شده TC3 مورد بررسی از عناصر C، O، N، Ti تشکیل شده است.

### طیف‌سنجی انعکاسی انتشاری (Diffuse reflectance spectroscopy یا UV-Vis (DRS) UV-Vis (DRS) spectroscopy)

فتوکاتالیست‌های سنتز شده  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ،  $\text{TC1}$ ،  $\text{TC2}$  و  $\text{TC3}$  در شکل ۴ ارائه شده است. بر اساس داده‌های شکل، جذب لبه باند جذب  $\text{TiO}_2$  کمتر از ۴۰۰ نانومتر بود. همچنین، تمام کاتالیست‌های سنتز شده  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$  دارای پاسخ اپتیکی مشخصی در ناحیه نور مرئی بودند. همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، افزایش مقدار  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، تأثیر قابل توجهی بر افزایش جذب طول موج‌های نور مرئی داشت و باعث گسترش در منحنی DRS به سمت

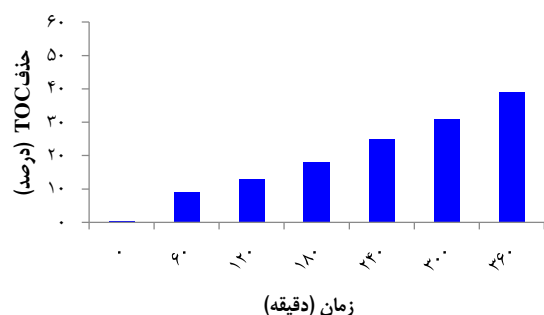
بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه مترونیذازول بر کارایی کاتالیزور در شکل ۷ نشان داده شده است. بر اساس یافته‌های حاصل از مطالعه حاضر، بیشترین میزان حذف مترونیذازول در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به میزان ۸۹ درصد اتفاق افتاد.



شکل ۷. تأثیر غلظت اولیه مترونیذازول بر راندمان حذف آن (pH = ۱۰، زمان تماس ۳۶۰ دقیقه و در حضور کاتالیست TC3)

#### بررسی میزان معدنی‌سازی مترونیذازول در فرایند حذف

**فتوکاتالیستی:** تحت شرایط بهینه به دست آمده (غلظت اولیه مترونیذازول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و  $\text{pH} = ۱۰$ )، با استفاده از نانوکاتالیست‌های TC3 نمونه‌برداری انجام شد و میزان معدنی‌سازی با استفاده از آزمایش TOC تعیین گردید. میزان TOC حذف شده ناشی از حذف آنتی‌بیوتیک مترونیذازول در شکل ۸ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، TOC محلول در شرایط بهینه و بعد از گذشت ۳۶۰ دقیقه از شروع واکنش توسط کاتالیست TC3 به ۳۹ درصد کاهش یافت.

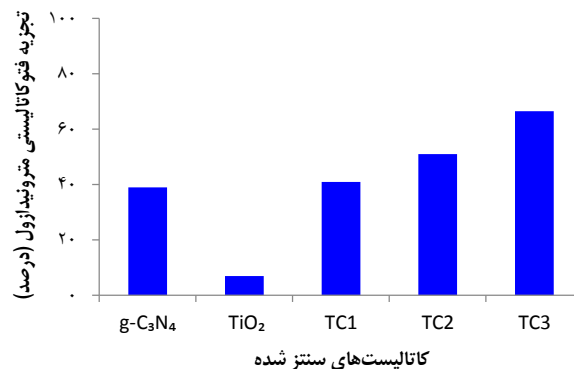


شکل ۸. تغییرات Total organic carbon (TOC) ناشی از حذف مترونیذازول با استفاده از کاتالیست سنتز شده TC3 (غلظت مترونیذازول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز کاتالیزور ۰/۸ گرم بر لیتر، زمان تماس ۳۶۰ دقیقه و  $\text{pH} = ۱۰$ )

#### بحث

در مطالعه حاضر از SEM برای تشخیص مورفولوژی و از EDX برای شناسایی ساختار فاز استفاده گردید. همچنین، پاسخ به نور کاتالیست سنتز شده با استفاده

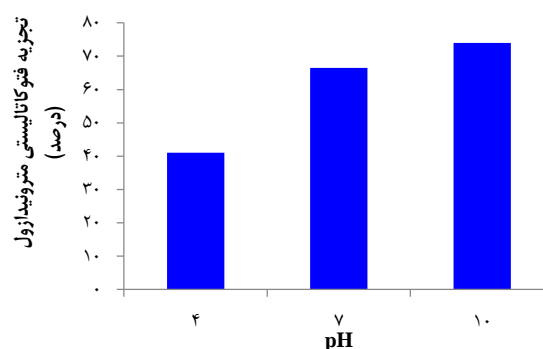
مترونیذازول در شکل ۵، کاتالیست TC3 به عنوان کاتالیست‌های بهینه انتخاب گردید و در مراحل بعدی آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۵. تأثیر کاتالیست‌های سنتز شده  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، TC1، TC2 و TC3 بر راندمان حذف مترونیذازول ( $\text{pH} = ۷$ )، غلظت مترونیذازول ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و دوز کاتالیست ۰/۸ میلی‌گرم بر لیتر).

#### بررسی تأثیر pH بر کارایی حذف مترونیذازول

در تحقیق حاضر به منظور بررسی تأثیر pH بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی جهت حذف مترونیذازول، تغییرات pH در دامنه ۴، ۷ و ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت (غلظت اولیه مترونیذازول ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و در حضور کاتالیست TC3). تغییرات راندمان حذف مترونیذازول به عنوان تابعی از pH محلول در شکل ۶ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، بیشترین راندمان حذف مترونیذازول در  $\text{pH} = ۱۰$  حاصل گردید. در این pH و پس از زمان تماس ۳۶۰ دقیقه، راندمان حذف مترونیذازول به ۷۴ درصد رسید.



شکل ۶. تجزیه مترونیذازول در pHهای مختلف ۴، ۷ و ۱۰ با استفاده از فرایند حذف فتوکاتالیستی (غلظت مترونیذازول ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۳۶۰ دقیقه و در حضور کاتالیست TC3)

#### بررسی تأثیر غلظت اولیه مترونیذازول بر راندمان حذف

**فتوکاتالیستی آن:** تغییر کارایی حذف فتوکاتالیستی با تغییر در غلظت مترونیذازول (۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) در pH بهینه ۱۰ و دوز کاتالیست ۰/۸ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۶۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی مورد

به ترتیب در پایین و بالای نقطه ایزوالکتریک مثبت یا منفی باشد (۲۷). در مطالعات صورت گرفته، تمایل پایین مترونیدازول پروتون دار شده به سطح کاتالیست با بار مثبت برای واکنش با رادیکال‌های فعال پایین گزارش شده است (۲۸). در نتیجه، در  $\text{pH} = 7$  و به ویژه در  $\text{pH} = 10$  که مترونیدازول به صورت خنثی در محلول وجود دارد، احتمال نزدیک شده آن به سطح کاتالیست و تجزیه آن توسط گونه‌های رادیکال‌های فعال بیشتر است.

نتایج حاصل از اثر متفاوت غلظت اولیه مترونیدازول در محدوده ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر با بارگذاری ۰/۸ میلی گرم بر لیتر کاتالیست در شکل ۷ مشخص شده است. بررسی تغییرات غلظت اولیه مترونیدازول نشان داد که با کاهش غلظت آلاینده به ۱۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد و با افزایش غلظت مترونیدازول تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر، درصد حذف آنتی‌بیوتیک‌های مورد بررسی کاهش پیدا می‌کند. Poon و Chen دریافتند که کارایی حذف آلاینده آلی توسط فتوکاتالیست با افزایش غلظت آلاینده کاهش می‌یابد (۲۹).

در فرایندهای فتوکاتالیستی، به دلیل احتمال تشکیل محصولات میانی با سمت بیشتر، تعیین TOC به عنوان شاخصی از معدنی‌سازی جهت تبدیل آلاینده به محصولات بی‌خطر نهایی آب و دی‌اکسید کربن اهمیت فراوانی دارد (۳۰). بر اساس نتایج به دست آمده از مطالعه حاضر، میزان TOC ناشی از حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول توسط کاتالیست TC3، ۳۹ درصد بود. لازم به ذکر است که معدنی‌سازی بیشتر موجب کاهش خطر تخلیه پساب به محیط می‌شود (۳۱).

### نتیجه‌گیری

در مجموع، سنتز کاتالیست  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$  به روش هیدروترمال انجام شد. فعالیت فتوکاتالیستی کاتالیست سنتز شده با تجزیه مترونیدازول در نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست‌های سنتز شده  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$  بر خلاف  $\text{TiO}_2$  خالص که فعالیت فتوکاتالیستی آن در نور مرئی قابل اغماض است، به خوبی به نور مرئی پاسخ دادند و در این میان، TC3 فعالیت فتوکاتالیستی بهتری را در شرایط مشابه آزمایشگاهی نسبت به کاتالیست‌های سنتز شده دیگر نشان داد.

### تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر برگرفته از طرح تحقیقاتی با شماره ۹۶۰۳۲۱۳۳۱۹۱۱، مصوب دانشگاه علوم پزشکی ایران می‌باشد. بدین وسیله از آقایان مهندس حسن پورمسلمی، مهندس مجتبی یگانه بادی و مهرداد شاهپری و کلیه افرادی که در اجرای این مطالعه همکاری نمودند، تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

### References

1. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-a review. *J Environ Manage* 2011; 92(10): 2304-47.
2. Lapworth DJ, Baran N, Stuart ME, Ward RS. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environ Pollut* 2012; 163: 287-303.
3. Lamastra L, Balderacchi M, Trevisan M. Inclusion of emerging organic contaminants in groundwater monitoring plans. *MethodsX* 2016; 3: 459-76.
4. Nakada N, Hanamoto S, Jurgens MD, Johnson AC, Bowes MJ, Tanaka H. Assessing the population equivalent and performance of wastewater treatment through the ratios of pharmaceuticals and personal care products present in a river basin: Application to the River Thames basin, UK. *Sci Total Environ* 2017; 575: 1100-8.

از UV-vis (DRS) مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده از SEM در شکل ۲، نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به طور یکنواخت بر روی سطح لایه‌ای  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  توزیع شده است. همچنین، با توجه به نتایج حاصل از آنالیز EDX، تخمین زده شد که ترکیب عنصری نانوکامپوزیت سنتز شده عبارت از O, C, Ti, N می‌باشد (شکل ۳). نتایج به دست آمده از آنالیز DRS با استفاده از اسپکتروفوتومتر (مدل UV-2550، شرکت Shimadzu، ژاپن) در طول موج ۲۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر نشان داد که  $\text{TiO}_2$  با انرژی باند گپ ۳/۱۶ eV فاقد جذب قابل توجهی از نور مرئی است (شکل ۴). در مقایسه با  $\text{TiO}_2$ ، در کاتالیست‌های سنتز شده  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ ، جذب نور در طول موج‌های بالاتر از ۴۰۰ نانومتر به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. در نتیجه، فوتون با انرژی کمتر برای انجام واکنش فتوکاتالیستی نیاز است و امکان پاسخ به نور مرئی را در فرایند فتوکاتالیستی افزایش می‌دهد. در مطالعه Lu و همکاران نیز تأثیر مثبت وجود  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  بر افزایش باند گپ  $\text{TiO}_2$  گزارش شده است (۲۵).

به منظور بررسی تأثیر نوع کاتالیست، ابتدا بهینه‌سازی مقدار  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  در ساختار  $\text{TiO}_2$  و تأثیر تغییرات آن در حذف مترونیدازول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تغییرات مقدار  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  بر افزایش کارایی حذف فتوکاتالیستی مترونیدازول در نور مرئی در شکل ۵ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده از DRS،  $\text{TiO}_2$  دارای لبه باند جذب کمتر از ۴۰۰ نانومتر می‌باشد. بنابراین، جهت آغاز فعالیت فتوکاتالیستی نیاز به نور UV دارد (۲۶). بعد از تشکیل کامپوزیت  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (با لبه باند جذب ۴۶۰ نانومتر) با  $\text{TiO}_2$ ، دامنه پاسخ  $\text{TiO}_2$  از ناحیه نور UV به سمت نور مرئی افزایش می‌یابد و در نتیجه، موجب ارتقای فعالیت فتوکاتالیستی آن می‌شود (۲۶). در مجموع، کاتالیست TC3 به علت کارایی بالای آن جهت حذف مترونیدازول، به عنوان کاتالیست بهینه انتخاب گردید.

بهینه‌سازی شاخص‌های تجربی از جمله pH جهت دستیابی به حداکثر کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی، امری ضروری است. برای تفسیر اثر pH اولیه بر روی فرایند فتوکاتالیستی، حذف مترونیدازول در pHهای مختلف توسط کاتالیست TC3 مورد بررسی قرار گرفت. در این سری واکنش، pH محلول حاوی آنتی‌بیوتیک ۴، ۷ و ۱۰ انتخاب گردید و آزمایش‌ها در محلول آنتی‌بیوتیک با غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر صورت گرفت. نتایج نشان داد که حذف آموکسی‌سیلین در  $\text{pH} = 10$  توسط کاتالیست TC3 بیشترین مقدار و در  $\text{pH} = 4$  کمترین مقدار می‌باشد. مترونیدازول در pH کمتر از ۴ به صورت گونه‌های پروتون دار شده حضور دارد؛ در حالی که در pH بیشتر از ۱۲ به صورت گونه‌های آنیونی و همچنین، در pH بین ۴ تا ۱۲ به صورت گونه‌های خنثی وجود دارد. نقطه صفر بار کاتالیست TC3، ۶ است. بنابراین، سطح آن می‌تواند

5. Gros M, Petrovic M, Ginebreda A, Barcelo D. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environ Int* 2010; 36(1): 15-26.
6. Jelic A, Gros M, Ginebreda A, Cespedes-Sanchez R, Ventura F, Petrovic M, et al. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Res* 2011; 45(3): 1165-76.
7. Batt AL, Kostich MS, Lazorchak JM. Analysis of ecologically relevant pharmaceuticals in wastewater and surface water using selective solid-phase extraction and UPLC-MS/MS. *Anal Chem* 2008; 80(13): 5021-30.
8. Roberts PH, Thomas KV. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Sci Total Environ* 2006; 356(1-3): 143-53.
9. Lindholm-Lehto PC, Ahkola HS, Knuutinen JS, Herve SH. Widespread occurrence and seasonal variation of pharmaceuticals in surface waters and municipal wastewater treatment plants in central Finland. *Environ Sci Pollut Res Int* 2016; 23(8): 7985-97.
10. Vergeynst L, Haeck A, De WP, Van Langenhove H, Demeestere K. Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by liquid chromatography-magnetic sector mass spectrometry: Method quality assessment and application in a Belgian case study. *Chemosphere* 2015; 119(Suppl): S2-S8.
11. Al Aukidy M, Verlicchi P, Voulvoulis N. A framework for the assessment of the environmental risk posed by pharmaceuticals originating from hospital effluents. *Sci Total Environ* 2014; 493: 54-64.
12. Verlicchi P, Al Aukidy M, Galletti A, Petrovic M, Barcelo D. Hospital effluent: investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Sci Total Environ* 2012; 430: 109-18.
13. World Health Organization. Essential medicines and health products, WHO Model Lists of Essential Medicines. Geneva, Switzerland: WHO; 2017.
14. Gurcu B, Koca YB, Ozkut M, Tuglu MI. Matrix changes due to the toxic effects of metronidazole in intestinal tissue of fish (*Onchorhynchus mykiss*). *Chemosphere* 2016; 144: 1605-10.
15. Escola Casas M, Bester K. Can those organic micro-pollutants that are recalcitrant in activated sludge treatment be removed from wastewater by biofilm reactors (slow sand filters)? *Sci Total Environ* 2015; 506-507: 315-22.
16. Lu M, Pei Z, Weng S, Feng W, Fang Z, Zheng Z, et al. Constructing atomic layer g-C(3)N(4)-CdS nanoheterojunctions with efficiently enhanced visible light photocatalytic activity. *Phys Chem Chem Phys* 2014; 16(39): 21280-8.
17. Di Paola A, Garcia-Lopez E, Marci G, Palmisano L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *J Hazard Mater* 2012; 211-212: 3-29.
18. Li H, Liu J, Qian J, Li Q, Yang J. Preparation of Bi-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their visible light photocatalytic performance. *Chinese Journal of Catalysis* 2014; 35(9): 1578-89.
19. Farzadkia M, Rahmani K, Gholami M, Rahmani A, Rahmani H. Investigation of photocatalytic degradation of clindamycin antibiotic by using nano-ZnO catalysts. *Korean J Chem Eng* 2014; 31(11): 2014-9.
20. In S, Orlov A, Berg R, Garcia F, Pedrosa-Jimenez S, Tikhov MS, et al. Effective visible light-activated B-doped and B,N-codoped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *J Am Chem Soc* 2007; 129(45): 13790-1.
21. Wang X, Blechert S, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis. *ACS Catal* 2012; 2(8): 1596-606.
22. Cui Y, Ding Z, Liu P, Antonietti M, Fu X, Wang X. Metal-free activation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible light irradiation for the degradation of organic pollutants. *Phys Chem Chem Phys* 2012; 14(4): 1455-62.
23. Hao R, Wang G, Jiang C, Tang H, Xu Q. In situ hydrothermal synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction photocatalysts with high specific surface area for Rhodamine B degradation. *Appl Surf Sci* 2017; 411: 400-10.
24. Trivedi KD, Chaudhary AB, Mohan S. Development and validation of RP-HPLC method for estimation of Metronidazole and Norfloxacin in suspension form. *Int J Adv Pharm* 2013; 2: 5-11.
25. Lu X, Wang Q, Cui D. Preparation and Photocatalytic Properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Hybrid Composite. *J Mater Sci Technol* 2010; 26(10): 925-30.
26. Yang Z, Yan J, Lian J, Xu H, She X, Li H. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites for Degradation of Ciprofloxacin under Visible Light Irradiation. *Chemistry Select* 2016; 1(18): 5679-85.
27. Sud D, Syal A. Investigations on the phase transformation, optical characteristics, and photocatalytic activity of synthesized heterostructured nanoporous Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. *J Chin Chem Soc* 2016; 63(9): 776-83.
28. Khataee A, Kiransan M, Karaca S, Sheydaei M. Photocatalytic ozonation of metronidazole by synthesized zinc oxide nanoparticles immobilized on montmorillonite. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2017; 74: 196-204.
29. Chen J, Poon Cs. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Build Environ* 2009; 44(9): 1899-906.
30. Lai WW, Hsu MH, Lin AY. The role of bicarbonate anions in methotrexate degradation via UV/TiO<sub>2</sub>: Mechanisms, reactivity and increased toxicity. *Water Res* 2017; 112: 157-66.
31. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshour Arian S, Khazaei M, et al. Heterogeneous catalytic ozonation by Nano-MgO is better than sole ozonation for metronidazole degradation, toxicity reduction, and biodegradability improvement. *Desalination and Water Treatment* 2016; 57(35): 16435-44.

Photocatalytic Removal of Metronidazole from Aquatic Environment Using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>Ali Esrafili<sup>1</sup>, Maryam Salimi<sup>2</sup>, Mitra Gholami<sup>2</sup>, Mahdi Farzadkia<sup>3</sup>

## Original Article

## Abstract

**Background:** Through the widespread use of antibiotics including metronidazole, they are continuously released to the environment, while traditional treatment processes are unable to remove them. Therefore, they are accumulated in the environment, and led to unpredictable risks to human health and ecosystem. In recent years, advanced oxidation processes have been introduced as effective technologies for the removal of pollutants from the aquatic environment. The aim of this study was to evaluate the efficiency of catalyst g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> in the removal of metronidazole from aqueous environment.

**Methods:** In this fundamental-applied study, the catalyst g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> was first synthesized. The scanning electron microscope (SEM), energy dispersive x-ray (EDX), and diffuse reflectance spectroscopy (DRS) analysis were used to determine the characteristics of the nanocomposite. Then, the effect of factors such as the content of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the structure of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst, the initial concentration of metronidazole (10, 15, and 20 mg/l), and pH (4, 7, and 10) were investigated.

**Findings:** The catalyst TC3 showed more photocatalytic degradation efficiency mineralization. Maximum efficiency of this process was 83% at optimal conditions (pH = 10, concentration of 10 mg/l) after 360 minutes.

**Conclusion:** The results of this study showed that the photocatalytic process based on catalyst g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> is an effective method for removing metronidazole from the aqueous environment, and the use of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> effectively enhances the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** Metronidazole, Photocatalytic process, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Titanium dioxide

**Citation:** Esrafili A, Salimi M, Gholami M, Farzadkia M. Photocatalytic Removal of Metronidazole from Aquatic Environment Using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>. J Health Syst Res 2018; 14(3): 403-9.

1- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- PhD Candidate, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3- Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

**Corresponding Author:** Maryam Salimi, Email: m\_salimi97@yahoo.com