DOI: 10.22122/jhsr.v14i3.3413 Published by Vesnu Publications

# حذف فتوکاتالیستی مترونیدازول از محیط آبی با استفاده از تیتانیوم دی‌اکساید- کربن نیترید گرافیتی ($g\text{-}C_3N_4\text{-}TiO_2$)

علی اسرافیلی[۱]، مریم سلیمی[۲]، میترا غلامی[۲]، مهدی فرزادکیا[۳]

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 نیترید گرافیتی (Graphitic carbon nitride-$TiO_2$ یا $g\text{-}C_3N_4\text{-}TiO_2$) در حذف مترونیدازول از محیط‌های آبی صورت گرفت.

**روش‌ها:** در این مطالعه بنیادی- کاربردی، ابتدا کاتالیست $g\text{-}C_3N_4\text{-}TiO_2$ سنتز گردید. جهت تعیین مشخصات نانوکامپوزیت، از آزمایش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning electron microscope یا SEM)، Energy Dispersive X-ray (EDX) و طیف‌سنجی انعکاسی انتشاری (Diffuse reflectance spectroscopy یا DRS) استفاده شد. سپس تأثیر شاخص‌هایی مانند مقدار $g\text{-}C_3N_4$ در ترکیب کاتالیست $g\text{-}C_3N_4\text{-}TiO_2$، 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 $g\text{-}C_3N_4\text{-}TiO_2$، روش مؤثری جهت حذف مترونیدازول از محیط آبی می‌باشد و کاربرد $g\text{-}C_3N_4$ به طور مؤثری فعالیت فتوکاتالیستی $TiO_2$ را افزایش می‌دهد.


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

**ارجاع:** اسرافیلی علی، سلیمی مریم، غلامی میترا، فرزادکیا مهدی. **حذف فتوکاتالیستی مترونیدازول از محیط آبی با استفاده از تیتانیوم دی‌اکساید- کربن نیترید گرافیتی ($g\text{-}C_3N_4\text{-}TiO_2$)**. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۷؛ ۱۴ (۳): ۴۰۹-۴۰۳

دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۲/۱ پذیرش مقاله: ۱۳۹۷/۵/۲۹ تاریخ چاپ: ۱۳۹۷/۷/۱۵

## 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 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 (۵، ۴). پس از مصرف ترکیبات فعال دارویی در بدن، ارگانیسم 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 (۱۰-۷).

از سوی دیگر، فاضلاب بیمارستانی یکی دیگر از منابع ورود داروها به محیط زیست می‌باشد که در صورت ورود پساب آن‌ها به تصفیه‌خانه فاضلاب

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
**نویسنده مسؤول:** مریم سلیمی Email: m_salimi97@yahoo.com



[ Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-11-16 ]
[ DOR: 20.1001.1.17352363.1397.14.3.20.4 ]
[ DOI: 10.22122/jhsr.v14i3.3413 ]

شهری، بار ورودی بـه تصـفیه‌خانـه را افـزایش خواهـد داد (۱۱). نتـایج تحقیـق Verlicchi و همکاران کـه بـه بررسـی غلظـت ۷۳ دارو متعلـق بـه ۱۲ گـروه مختلف در فاضلاب بیمارستانی پرداختند، نشان داد که غلظت داروها در فاضلاب بیمارستانی بیشتر از فاضلاب شهری است (حدود ۷ برابر) (۱۲). همچنین، آن‌هـا گزارش کردند که آنتی‌بیوتیک‌ها، داروهای ضد درد/ ضد التهـاب و تنظـیم‌کننـده چربی، بالاترین غلظت را در میان سایر ترکیبـات دارویـی مـورد بررسـی داشـتند (۱۲). در این میان، آنتی‌بیوتیک مترونیدازول عـلاوه بـر قـرار گـرفتن در لیسـت داروهای ضروری سازمان جهانی بهداشت (World Health Organization یا WHO) در سال ۲۰۱۷ (۱۳)، جزء داروهای پرمصرف محسوب می‌شـود. لازم به ذکر است که علاوه بر درمان عفونت‌های ناشی از ارگانیسم‌های بی‌هـوازی در انسان، این آنتی‌بیوتیک به شکل نادرست در پرورش آبزیان مـورد اسـتفاده قـرار مـی‌گیـرد؛ در حـالی کـه هـم‌اکنـون بـه دلیـل قـرار گـرفتن آن بـه عنـوان سـرطان‌زای حیـوانی توسـط مؤسسـه بـین‌المللـی تحقیقـات سـرطان (International Agency for Research on Cancer یـا IARC)، استفاده از آن در پرورش آبزیان در اروپا و آمریکا ممنوع گردیده اسـت. از سـوی دیگر، پژوهش‌های زیادی جهت تأیید سرطان‌زا بودن این دارو در انسان صـورت گرفته، اما شواهد قطعی و دقیقی تاکنون گزارش نشده است (۱۴).

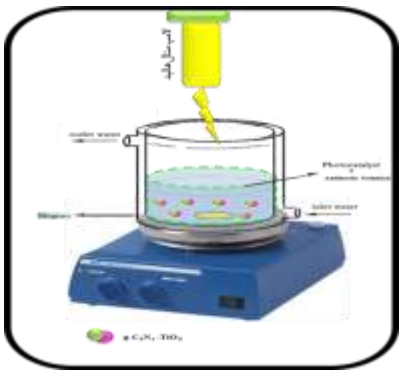
از جمله فرایندهای حذف آلاینده‌های آلی از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها، استفاده از فرایندهای غشایی و فیلتراسیون می‌باشد، اما در ایـن فراینـدها تنهـا انتقـال فـاز انجام می‌شود و تخریب آلاینده صورت نمی‌گیرد. در نتیجه، جستجو برای یـافتن روش‌هایی جهت حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط، به یـک ضـرورت تبـدیل شـده است (۱۵). در این میان، فرایندهای فتوکاتالیستی بـرای حـل مشـکلات محـیط زیست از جمله تجزیه آلاینـده‌هـای آلـی معرفـی شـده اسـت (۱۶). بـر اسـاس مطالعات صورت گرفته، از جمله خصوصیات یک فتوکاتالیست می‌تـوان بـه بانـد گپ مناسب، پایداری شیمیایی و توانایی به دام‌اندازی نـور اشـاره نمـود (۱۷). در میان فتوکاتالیست‌های مختلف (از جمله ZnO، $TiO_2$)، $TiO_2$ به علـت هزینـه پایین و عدم سمیت، به عنوان یک نیمه رسانای مـؤثر بـرای تجزیـه و تخریـب آلاینده‌های آلی کاربرد دارد (۱۸). در این راستا، فرزادکیا و همکـاران بـه بررسـی حـذف فتوکاتالیسـتی کلینداماییسـین در نـور فـرابنفش (Ultraviolet یـا UV) پرداختند (۱۹).

بر اساس تحقیقات صورت گرفته، استفاده از $TiO_2$ دارای محـدودیت‌هـایی به علت بالا بودن باند گپ آن (اغلب ۳/۲ الکترون ولت) است که دام‌اندازی نـور مرئی را محدود می‌سازد. در نتیجه، برای برانگیخته شدن نیاز به طول موج‌هـایی در ناحیه نور UV دارد؛ در حالی که تنها ۵ درصد از نور خورشـید کـه بـه زمـین می‌رسد در این ناحیه قرار می‌گیرد (۲۰). تلاش‌های زیادی برای افزایش توانـایی فعالیت فتوکاتالیست $TiO_2$ در نور مرئـی انجـام شـده اسـت. در جسـتجو بـرای افزایش فعالیت فتوکاتالیسـت‌هـا در نـور مرئـی، معرفـی کـربن نیتریـد گرافیتـی (Graphitic carbon nitride یـا $g\text{-}C_3N_4$) بـه عنـوان یـک نیمـه رسـانای پلیمری، موجی از هیجان را در جامعه پژوهشی جهـان بـه عنـوان فتوکاتالیسـت نسل جدید ایجاد کرد؛ چرا که سنتز آن ساده است، ساختار باند الکترونی مناسبی دارد و دارای پایداری فیزیکوشیمیایی بالایی می‌باشد (۲۲، ۲۱). در نهایت، هـدف اصلی از انجام پژوهش حاضر، سنتز نانوکامپوزیت $g\text{-}C_3N_4\text{-}TiO_2$ جهت حـذف باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محیط آبی و بررسی میـزان معـدنی‌سـازی مترونیدازول بود.

## روش‌ها

در مرحله اول، ۱، ۲ و ۴ گرم از ملامین در ۶۰ میلی‌لیتر آب دیـونیزه حـل شـد و برای به دست آوردن یک محلول شفاف همگن، به مدت ۳۰ دقیقه مورد اختلاط قرار گرفت. سپس ۰/۵ میلی‌لیتر $TiCl_4$ قطره قطره به ترتیـب بـه محلـول آبـی ملامین اضافه گردید و با استفاده از همزن مغناطیسی مورد اختلاط قـرار گرفـت. در مرحله دوم، سوسپانسیون به دست آمده به اتوکلاو استیل ضد زنگ با پوشش تفلون و با ظرفیت ۱۰۰ میلی‌لیتر انتقال یافـت و سـپس بـه مـدت ۴ سـاعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. پس از این مرحلـه، سوسپانسـیون بـه مدت ۱۰ ساعت خشک گردید. در مرحلـه سـوم، مـاده حاصـل شـده بـه مـدت ۲ ساعت در یک کوره با حرارت ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت هوای اتمسـفر قـرار گرفت (۲۳). با توجه به مقدار ملامین، کاتالیسـت‌هـای سـنتز شـده بـه صـورت TC1، TC2 و TC3 نامگذاری گردید. برای مقایسه، نمونه‌های خـالص $TiO_2$ و $g\text{-}C_3N_4$ 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 طبیعـی مـورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور اجرای آزمایش‌های بررسی کـارایی فوتوکاتالیسـت سنتز شده، ابتدا بهینه‌سازی دوز کاتالیست انجام گرفت. پس از تعیـین دوز بهینـه تغییرات غلظت آلاینده بر کـارایی، فراینـد حـذف توسـط فتوکاتالیسـت بررسـی گردیـد. همچنـین، میـزان معـدنی‌سـازی [حـذف Total organic carbon (TOC)] مورد بررسی قرار گرفت.

رآکتور مورد استفاده در مطالعه حاضر از دو قسـمت تشـکیل شـد و شـامل محفظه واکنش دارای حجم مفید ۴۰۰ میلی‌لیتـر بـود کـه تمـام مراحـل فراینـد فتوکاتالیسـتی در آن انجـام گردیـد و محفظـه ثانویـه کـه محفظـه اصـلی را در برمی‌گرفت و دارای حجم مفید حدود ۶۰۰ میلی‌لیتر بود کـه هـدف از آن، ثابـت نگه داشتن دما در محفظه واکنش بود و آب در آن به طور مداوم جریان داشت. نـور مرئی از طریق لامپ هالوژن‌دار تأمین گردید. اختلاط در رآکتور با استفاده از همـزن مغناطیسی و مگنت صورت گرفت. نمونه‌برداری در زمان‌های مختلف انجـام شـد و روند حذف مترونیدازول در این رآکتور مورد بررسی قرار گرفت. رآکتور سـاخته شـده و مورد استفاده در تحقیق حاضر در شکل ۱ نشان داده شده است.



**شکل ۱. نمایی از رآکتور مورد استفاده**

***آزمایش‌های فتوکاتالیستی:*** ابتدا ۰/۸ گرم بـر لیتـر از کاتالیسـت‌هـای سنتز شده به محلول حـاوی آنتـی‌بیوتیـک بـا غلظـت‌هـای مختلـف (۱۰، ۱۵ و



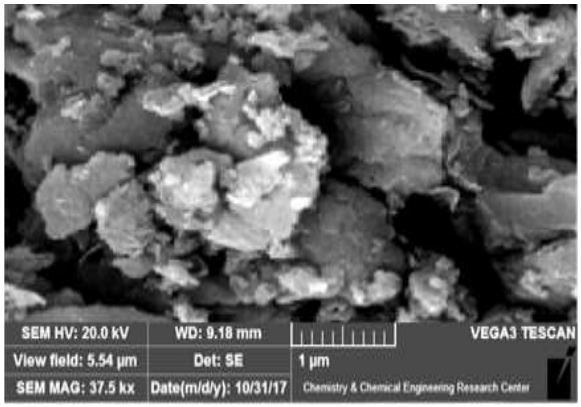
[ Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-11-16 ]
[ DOR: 20.1001.1.17352363.1397.14.3.20.4 ]
[ DOI: 10.22122/jhsr.v14i3.3413 ]

۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) افزوده شد. قبل از شروع تابش، سوسپانسیون برای رسیدن به تعادل جذب- واجذب 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 pH = ۳/۵ و متانول با نسبت ۷۰: ۳۰: ۰/۰۱ 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 $g\text{-}C_3N_4\text{-}TiO_2$

اسکن میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning electron microscope یا SEM) جهت بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات کاتالیست‌های سنتز شده g-$C_3N_4$-$TiO_2$ (TC3) مورد استفاده قرار گرفت. توزیع $g\text{-}C_3N_4$ بر روی $TiO_2$ در شکل ۲ نشان داده شده است.

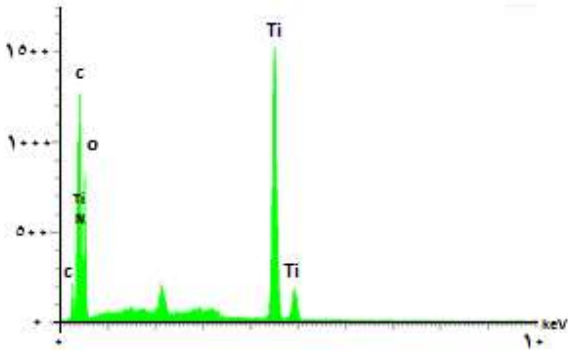



**شکل ۲. نمای Scanning electron microscope (SEM) از کاتالیست TC3 با بزرگنمایی ۱ میکرومتر**

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، N، O و Ti تشکیل شده است.

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

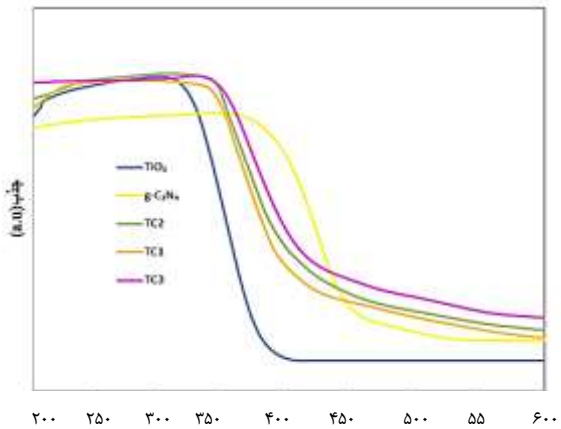
UV-Vis (DRS) حاصل از فتوکاتالیست‌های سنتز شده $TiO_2$، $g\text{-}C_3N_4$، TC1، TC2 و TC3 در شکل ۴ ارایه شده است. بر اساس داده‌های شکل، جذب لبه باند جذب $TiO_2$ کمتر از ۴۰۰ نانومتر بود. همچنین، تمام کاتالیست‌های سنتز شده g-$C_3N_4$-$TiO_2$ دارای پاسخ اپتیکی مشخصی در ناحیه نور مرئی بودند. همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، افزایش مقدار $g\text{-}C_3N_4$، تأثیر قابل توجهی بر افزایش جذب طول موج‌های نور مرئی داشت و باعث گسترش در منحنی DRS به سمت ناحیه نور مرئی شد. انرژی باند گپ کاتالیست‌های مورد بررسی با استفاده از رابطه ۱ قابل محاسبه می‌باشد.




**شکل ۳. تصویر آنالیز Energy Dispersive X-ray (EDX) از کاتالیست TC3**

$$E_{bg} = \lambda/۱۲۴۰ \qquad \text{رابطه ۱}$$

انرژی باند گپ فتوکاتالیست‌های سنتز شده $TiO_2$، $g\text{-}C_3N_4$، TC1، TC2 و TC3 به ترتیب ۳/۱۶، ۲/۶۳، ۲/۸۱، ۲/۷۵ و ۲/۷۰ الکترون ولت به دست آمد. یافته‌ها نشان داد که با وجود $g\text{-}C_3N_4$، انرژی باند گپ در کاتالیست g-$C_3N_4$-$TiO_2$ کاهش و فعالیت فتوکاتالیستی افزایش یافت.




**شکل ۴. طیف بازتاب نفوذی UV-vis Diffuse reflectance (UV-vis DRS) spectroscopy**

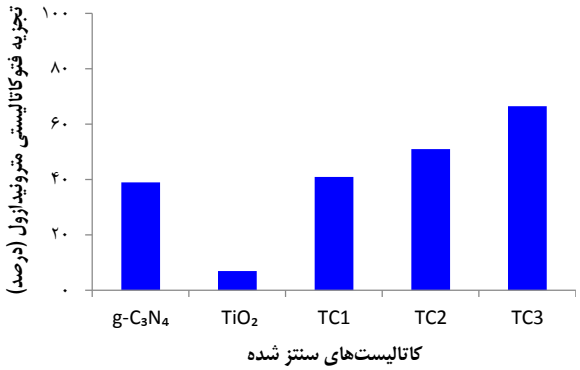
### بررسی تأثیر کاتالیست‌های سنتز شده در حذف مترونیدازول:

به منظور بررسی تأثیر کاتالیست‌های سنتز شده بر راندمان حذف مترونیدازول، فعالیت فتوکاتالیستی $TiO_2$، $g\text{-}C_3N_4$، TC1، TC2 و TC3 در pH = ۷، 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



[ Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-11-16 ]
[ DOR: 20.1001.1.17352363.1397.14.3.20.4 ]
[ DOI: 10.22122/jhsr.v14i3.3413 ]

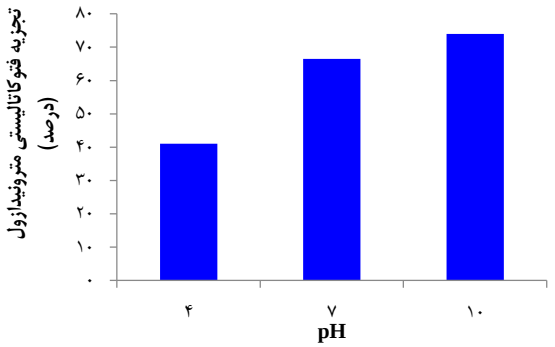
مترونیدازول در شکل ۵، کاتالیست TC3 به عنوان کاتالیست‌های بهینه انتخاب گردید و در مراحل بعدی آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.




**شکل ۵. تأثیر کاتالیست‌های سنتز شده $TiO_2$، $g\text{-}C_3N_4$، TC1، TC2 و TC3 بر راندمان حذف مترونیدازول (pH = ۷، غلظت مترونیدازول ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و دوز کاتالیست ۰/۸ میلی‌گرم بر لیتر).**

### بررسی تأثیر pH بر کارایی حذف مترونیدازول

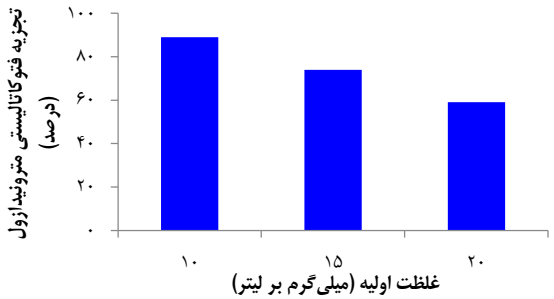
در تحقیق حاضر به منظور بررسی تأثیر pH بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی جهت حذف مترونیدازول، تغییرات pH در دامنه ۴، ۷ و ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت (غلظت اولیه مترونیدازول ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و در حضور کاتالیست TC3). تغییرات راندمان حذف مترونیدازول به عنوان تابعی از pH محلول در شکل ۶ نشان داده شده است. بر اساس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




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

### *بررسی تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر راندمان حذف فتوکاتالیستی آن:*

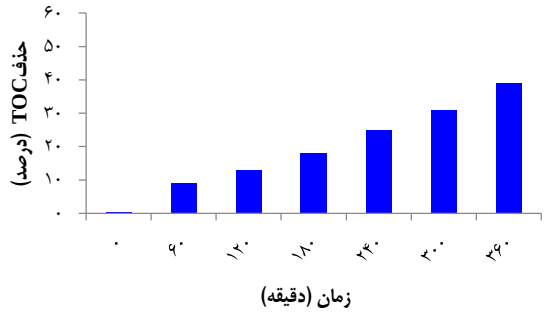
تغییر کارایی حذف فتوکاتالیستی با تغییر در غلظت مترونیدازول (۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) در pH بهینه ۱۰ و دوز کاتالیست ۰/۸ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۶۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر کارایی کاتالیزور در شکل ۷ نشان داده شده است. بر اساس یافته‌های حاصل از مطالعه حاضر، بیشترین میزان حذف مترونیدازول در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به میزان ۸۹ درصد اتفاق افتاد.




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

### *بررسی میزان معدنی‌سازی مترونیدازول در فرایند حذف فتوکاتالیستی:*

تحت شرایط بهینه به دست آمده (غلظت اولیه مترونیدازول ۱۰میلی‌گرم بر لیتر و 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 مترونیدازول 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 مترونیدازول با استفاده از کاتالیست سنتز شده TC3 (غلظت مترونیدازول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز کاتالیزور ۰/۸ گرم بر لیتر، زمان تماس ۳۶۰ دقیقه و 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



[ Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-11-16 ]
[ DOR: 20.1001.1.17352363.1397.14.3.20.4 ]
[ DOI: 10.22122/jhsr.v14i3.3413 ]

از UV-vis (DRS) مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده از SEM در شکل ۲، نانوذرات $TiO_2$ به طور یکنواخت بر روی سطح لایه‌ای $g\text{-}C_3N_4$ توزیع شده است. همچنین، با توجه به نتایج حاصل از آنالیز EDX، تخمین زده شد که ترکیب عنصری نانوکامپوزیت سنتز شده عبارت از Ti، C، O و N می‌باشد (شکل ۳). نتایج به دست‌آمده از آنالیز DRS با استفاده از اسپکتروفتومتر (مدل UV-2550، شرکت Shimadzu، ژاپن) در طول موج ۲۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر نشان داد که $TiO_2$ با انرژی باند گپ ۳/۱۶ eV، فاقد جذب قابل توجهی از نور مرئی است (شکل ۴). در مقایسه با $TiO_2$، در کاتالیست‌های سنتز شده $g\text{-}C_3N_4\text{-}TiO_2$، 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 $g\text{-}C_3N_4$ برافزایش باند گپ $TiO_2$ گزارش شده است (۲۵).

به منظور بررسی تأثیر نوع کاتالیست، ابتدا بهینه‌سازی مقدار $g\text{-}C_3N_4$ در ساختار $TiO_2$ و تأثیر تغییرات آن در حذف مترونیدازول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تغییرات مقدار $g\text{-}C_3N_4$ برافزایش کارایی حذف فتوکاتالیستی مترونیدازول در نور مرئی در شکل ۵ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده از DRS، $TiO_2$ دارای لبه باند جذب کمتر از ۴۰۰ نانومتر می‌باشد. بنابراین، جهت آغاز فعالیت فتوکاتالیستی نیاز به نور UV دارد (۲۶). بعد از تشکیل کامپوزیت $g\text{-}C_3N_4$ (با لبه باند جذب ۴۶۰ نانومتر) با $TiO_2$، دامنه پاسخ $TiO_2$ از ناحیه نور UV به سمت نور مرئی افزایش می‌یابد و در نتیجه، موجب ارتقای فعالیت فتوکالیستی 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 pH = ۱۰ توسط کاتالیست TC3 بیشترین مقدار و در pH = ۴ کمترین مقدار می‌باشد. مترونیدازول در pH کمتر از ۴ به صورت گونه‌های پروتون‌دار 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 به ترتیب در پایین و بالای نقطه ایزوالکتریک مثبت یا منفی باشد (۲۷). در مطالعات صورت گرفته، تمایل پایین مترونیدازول پروتون‌دار شده به سطح کاتالیست با بار مثبت برای واکنش با رادیکال‌های فعال پایین گزارش شده است (۲۸). در نتیجه، در pH = ۷ و به ویژه در pH = ۱۰ 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 میلی‌گرم بر لیتر با بارگذاری ۰/۸ میلی‌گرم بر لیتر کاتالیست در شکل ۷ مشخص شده است. بررسی تغییرات غلظت اولیه مترونیدازول نشان داد که با کاهش غلظت آلاینده به ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد و با افزایش غلظت مترونیدازول تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، درصد حذف آنتی‌بیوتیک‌های مورد بررسی کاهش پیدا می‌کند. Chen و Poon 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 $g\text{-}C_3N_4\text{-}TiO_2$ به روش هیدروترمال انجام شد. فعالیت فتوکاتالیستی کاتالیست سنتز شده با تجزیه مترونیدازول در نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست‌های سنتز شده $g\text{-}C_3N_4\text{-}TiO_2$ بر خلاف $TiO_2$ 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 ۹۶۰۳۲۱۲۳۱۹۱۱، 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.



[ Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-11-16 ]
[ DOR: 20.1001.1.17352363.1397.14.3.20.4 ]
[ DOI: 10.22122/jhsr.v14i3.3413 ]

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 TiO2 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 TiO2 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 $H_2O_2$ by g-C3N4 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-C3N4/TiO2 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-$C_3N_4$/$TiO_2$ 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-C3N4/TiO2 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 $Bi_2O_3TiO_2$. 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/$TiO_2$: Mechanisms, reactivity and increased toxicity. Water Res 2017; 112: 157-66.
31. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafili 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.




[ Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-11-16 ]

[ DOR: 20.1001.1.17352363.1397.14.3.20.4 ]

[ DOI: 10.22122/jhsr.v14i3.3413 ]

DOI: 10.22122/jhsr.v14i3.3413 Published by Vesnu Publications

Journal of Health System Research Vol. 14, No. 3, Autumn

Received: 21.04.2018 Accepted: 20.08.2018 Published: 07.10.2018

# Photocatalytic Removal of Metronidazole from Aquatic Environment Using g-$C_3N_4$-$TiO_2$

Ali Esrafili[1], Maryam Salimi[2], Mitra Gholami[2], Mahdi Farzadkia[3]

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-$C_3N_4$-$TiO_2$ in the removal of metronidazole from aqueous environment.

**Methods:** In this fundamental-applied study, the catalyst g-$C_3N_4$-$TiO_2$ 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-$C_3N_4$ in the structure of g-$C_3N_4$-$TiO_2$ 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-$C_3N_4$-$TiO_2$ is an effective method for removing metronidazole from the aqueous environment, and the use of g-$C_3N_4$ effectively enhances the photocatalytic activity of $TiO_2$.

**Keywords:** Metronidazole, Photocatalytic process, g-$C_3N_4$, Titanium dioxide

**Citation:** Esrafili A, Salimi M, Gholami M, Farzadkia M. **Photocatalytic Removal of Metronidazole from Aquatic Environment Using g-$C_3N_4$-$TiO_2$.** 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



[ Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-11-16 ]
[ DOR: 20.1001.1.17352363.1397.14.3.20.4 ]
[ DOI: 10.22122/jhsr.v14i3.3413 ]