

حذف فتوکاتالیستی مترونیدازول از محیط آبی با استفاده از تیتانیوم دیاکساید- کربن نیترید گرافیتی (g-C₃N₄-TiO₂)

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

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: مصرف زیاد آنتی بیوتیک ها 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 می بایند و منجر به بروز مخاطرات بهداشتی پیش بینی نشده بر سلامت انسان و اکوسیستم می شود. در سال های اخیر، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفتی به عنوان یک تکنولوژی مؤثر جهت تخریب آلاینده ها از محیط آبی معرفی شده است. پژوهش حاضر با هدف بررسی کارایی کاتالیست تیتانیوم دیاکساید- کربن نیترید گرافیتی (g-C₃N₄-TiO₂) در حذف مترونیدازول از محیط های آبی صورت گرفت.

روش ها: در این مطالعه بنیادی- کاربردی، ابتدا کاتالیست g-C₃N₄-TiO₂ سنتر گردید. جهت تعیین مشخصات نانو کامپوزیت، از آزمایش های میکروسکوب الکترونی روشی (EDS) Energy Dispersive X-ray Scanning electron microscope یا (DRS) Diffuse reflectance spectroscopy یا (SEM) با استفاده شد. سپس تأثیر شاخص های مانند مقدار g-C₃N₄-TiO₂، غلظت اولیه مترونیدازول (۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر)، pH (۴، ۷ و ۱۰) و میزان معدنی سازی مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: کاتالیست TC3 راندمان تعزیز فتوکاتالیستی بیشتری را در تخریب مترونیدازول نشان داد. حداکثر کارایی فرایند در شرایط بهینه شامل غلظت اولیه مترونیدازول ۱۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۱۰ و زمان تماس ۴۶۰ دقیقه بود که ۸۹٪ درصد بدست آمد.

نتیجه گیری: فرایند فتوکاتالیستی بر پایه کاتالیست g-C₃N₄-TiO₂، روش مؤثری جهت حذف مترونیدازول از محیط آبی می باشد و کاربرد g-C₃N₄-TiO₂ به طور مؤثری فعالیت فتوکاتالیستی TiO₂ را افزایش می دهد.

واژه های 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-C₃N₄-TiO₂). مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۷: ۱۴: ۴۰۳-۴۰۹.

تاریخ چاپ: ۱۳۹۷/۷/۱۵

پذیرش مقاله: ۱۳۹۷/۵/۲۹

دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۲/۱

مقدمه

استفاده بی رویه از آنتی بیوتیک ها و تخلیه آنها به محیط، باعث افزایش نگرانی در ارتباط با سلامت انسان و اکوسیستم در سراسر جهان شده است. ترکیبات آنتی بیوتیک بعد از مصرف در بدن انسان متابولیزه می شود و قسمتی از آن بدون تغییر از بدن دفع می گردد. همچنین، متابولیتها و محصولات حاصل از تجزیه آن پس از دفع از بدن انسان، وارد سیستم های جمع آوری فاضلاب و سپس تصفیه خانه های فاضلاب می شود (۱). از جمله مشکلات بهداشتی وجود آنتی بیوتیک ها در محیط زیست به ویژه در منابع تأمین کننده آب، ایجاد مقاومت آنتی بیوتیکی در گونه های مهم باکتری های بیماری رای و سایر موجودات زنده است. مسیرهای ورود آلاینده های دارویی به ماتریکس های مختلف محیط زیست مانند خاک و منابع آبی شامل منابع نقطه ای و انتشاری می باشد (۲). تصفیه خانه های شهری، پساب های بیمارستان، پساب های صنعتی و تانک های

سپتیک از جمله مهم ترین منابع نقطه ای محسوب می شوند (۲). از سوی دیگر، منشأ آلودگی های انتشاری، رواناب های کشاورزی ناشی از زایدات و کود دامی، رواناب شهری و نشت ناشی از تصفیه خانه و سیستم تصفیه زایدات می باشد (۳). در مطالعات صورت گرفته، پساب تصفیه خانه فاضلاب شهری به عنوان یکی از منابع سیار مهم ورود داروها به محیط معرفی شده است (۴، ۵). پس از مصرف ترکیبات فعال دارویی در بدن، ارگانیسم تحت فرایندهای متابولیک قرار می گیرد و بخش زیادی از ترکیبات مادر به شکل متابولیزه شده و یا غیر متابولیزه شده وارد فاضلاب و سیستم تصفیه فاضلاب می شود (۶). در این میان، گزارش وجود ۵ تا ۴۸ نوع دارو در تصفیه خانه 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 می باشد که در صورت ورود پساب آنها به تصفیه خانه 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

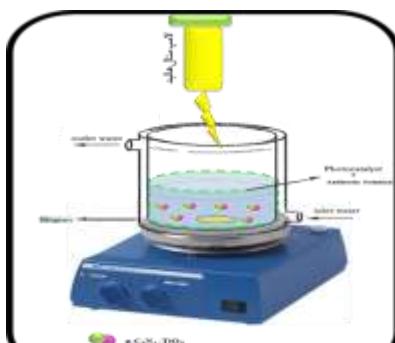
نویسنده مسؤول: مریم سلیمی

Email: m_salimi97@yahoo.com

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 تلقون و با ظرفیت ۱۰۰ میلی لیتر انتقال یافت و سپس به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد 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 سانتی گراد تحت هوای اتمسفر قرار گرفت (۲۳). با توجه به مقدار ملامین، کاتالیست‌های سنتر شده به صورت TiO_2 , $TC2$, $TC1$ و $TC3$ نامگذاری گردید. برای مقایسه، نمونه‌های خالص $TiCl_4$ - C_3N_4 - g - C_3N_4 در فرایند مذکور به ترتیب بدون افزودن ملامین با $TiCl_4$ تبیه شد. کارایی فتوکاتالیست‌های سنتر 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 فتوکاتالیست سنتر 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 معنی‌سازی [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 فتوکاتالیستی در آن انجام گردید و محفوظه ثانویه که محفوظه اصلی را در بر می‌گرفت و دارای حجم مفید حدود ۶۰۰ میلی لیتر بود که هدف از آن، ثابت نگه داشتن دما در محفوظه واکنش بود و آب در آن به طور مداوم جریان داشت. نور مرئی از طریق لامپ هالوژن دار تأمین گردید. اختلاط در رآکتور با استفاده از همزن مغناطیسی و مگنت صورت گرفت. نمونه برداری 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. نمایی از رآکتور مورد استفاده

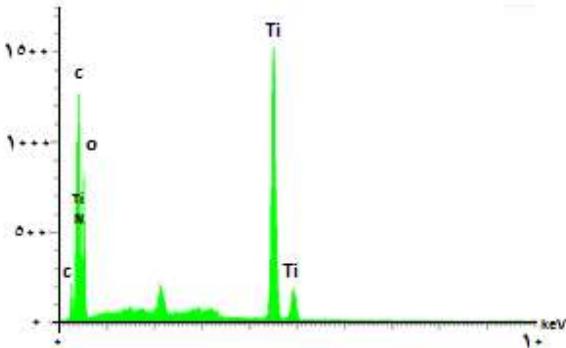
آزمایش‌های فتوکاتالیستی: ابتدا ۰/۸ گرم بر لیتر از کاتالیست‌های سنتر شده به محلول حاوی آنتی‌بیوتیک با غلظت‌های مختلف (۱۰، ۱۵ و

شهری، ۲۱) به ترتیب خانه را افزایش خواهد داد (۱۱). نتایج تحقیق Verlicchi و همکاران که به بررسی غلظت ۷۳ دارو متعلق به ۱۲ گروه مختلف در فاصلاب بیمارستانی پرداختند، نشان داد که غلظت داروها در فاصلاب بیمارستانی بیشتر از فاصلاب شهری است (حدود ۷ برابر) (۱۲). همچنین، آن‌ها گزارش کردند که آنتی‌بیوتیک‌ها، داروهای ضد درد/ ضد التهاب و تنظیم کننده چربی، بالاترین غلظت را در میان سایر ترکیبات دارویی مورد بررسی داشتند (۱۲). در این میان، آنتی‌بیوتیک مترونیدازول علاوه بر قرار گرفتن در لیست World Health Organization (WHO) در سال ۲۰۱۷ (۱۳)، جزء داروهای پر مصرف محسوب می‌شود. لازم به ذکر است که علاوه بر درمان عفونت‌های ناشی از ارگانیسم‌های بی‌هوایی 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 سرطان‌زا (International Agency for Research on Cancer) استفاده از آن در پرورش آبزیان در اروپا و آمریکا منع 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 تخرب آلاینده صورت نمی‌گیرد. در نتیجه، جستجو برای یافتن روش‌هایی که 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 , TiO_2 - ZnO , TiO_2 - C_3N_4) به علت هزینه پایین و عدم سمیت، به عنوان یک نیمه رسانی موثر برای تجزیه و تخرب آلاینده‌های آلی کاربرد دارد (۱۸). در این راستا، فرزادکیا و همکاران به بررسی حذف فتوکاتالیستی کلیندامایسین در نور فرابنفش (UV) یا Ultraviolet پرداختند (۱۹).

بر اساس تحقیقات صورت گرفته، استفاده از TiO_2 دارای محدودیت‌هایی به علت بالا بودن باند گپ آن (غلب 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 خوشید که به زمین رسید 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 نیترید گرافیتی (Graphitic carbon nitride) یا $(g\text{-}C_3N_4)$ به عنوان یک نیمه رسانای پلیمری، موجی از هیجان را در جامعه پژوهشی جهان به عنوان فتوکاتالیست نسل جدید ایجاد کرد؛ چرا که سنتر آن ساده است، ساختار باند الکترونی مناسبی دارد و دارای پایداری فیزیکوشیمیایی بالایی می‌باشد (۲۱، ۲۲). در نهایت، هدف اصلی از انجام پژوهش حاضر، سنتر نانو کامپوزیت $g\text{-}C_3N_4\text{-}TiO_2$ جهت حذف باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محیط آبی و بررسی میزان معنی‌سازی مترونیدازول بود.

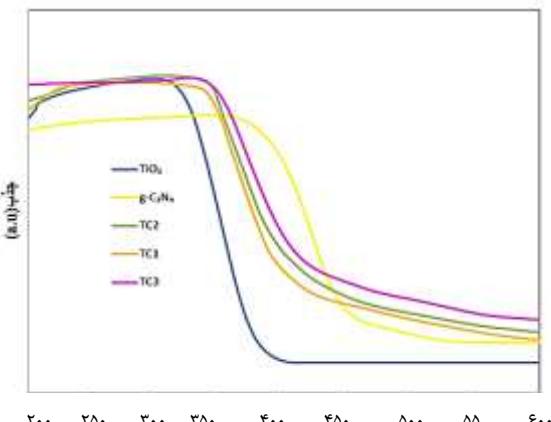
ناحیه نور مرئی شد. انرژی باند گپ کاتالیست‌های مورد بررسی با استفاده از رابطه ۱ قابل محاسبه می‌باشد.



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

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

انرژی باند گپ فتوکاتالیست‌های سنتز شده g-C₃N₄, TiO₂, TC1, TC2 و TC3 به ترتیب ۲/۶۳, ۳/۱۶, ۲/۸۱, ۲/۷۵ و ۲/۷۰ کلکترون ولت به دست آمد. یافته‌ها نشان داد که با وجود g-C₃N₄, انرژی باند گپ در کاتالیست g-C₃N₄-TiO₂ کاهش و فعالیت فتوکاتالیستی افزایش یافت.



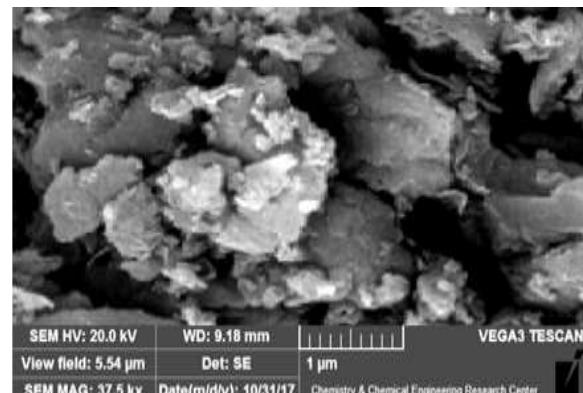
شکل ۴. طیف بازتاب نفوذی (UV-vis DRS) spectrosocopy

بررسی تأثیر کاتالیست‌های سنتز شده در حذف مترونیدازول: به منظور بررسی تأثیر کاتالیست‌های سنتز شده بر راندمان حذف مترونیدازول، فعالیت فتوکاتالیستی g-C₃N₄, TiO₂, TC1, TC2 و TC3 در pH = ۷ در شکل ۵ مورد بررسی بود. همچنین، تمام کاتالیست‌های سنتز شده g-C₃N₄-TiO₂ مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۵). بر اساس یافته‌های حاصل از اثر کاتالیست‌های مختلف بر افزایش فتوکاتالیستی جهت حذف آنتی‌بیوتیک

۲۰ میلی گرم 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 نمونه گیری شد و غلظت آنتی‌بیوتیک با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارابی بالا (HPLC) در طول موج ۲۳۰ نانومتر تعیین گردید. فاز متحرک تری‌اتیل‌آمین، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات ۰/۰۲ مولار با pH = ۲/۵ و متانول با نسبت ۳۰:۷۰ و دبی دستگاه ۱ میلی لیتر در دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید (۲۴). حجم نمونه تزریقی ۲۰ میکرو لیتر بود.

یافته‌ها

خصوصیات نانوکامپوزیت سنتز شده g-C₃N₄-TiO₂ اسکن میکروسکوپ الکترونی روشنی (SEM) چهت بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات کاتالیست‌های سنتز شده g-C₃N₄-TiO₂ (TC3) مورد استفاده قرار گرفت. توزیع g-C₃N₄-TiO₂ در شکل ۲ نشان داده شده است.

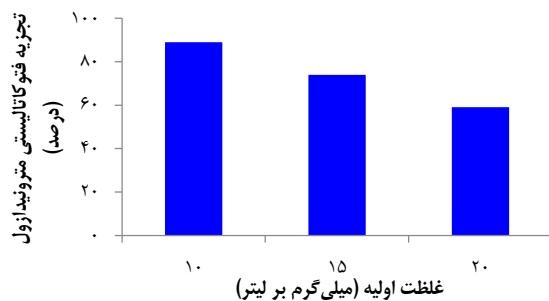


شکل ۲. نمای (SEM) از کاتالیست TC3 با بزرگنمایی ۱ میکرومتر

جهت بررسی بیشتر و به منظور تعیین نوع و درصد عناصر تشکیل دهنده، آنالیز Energy Dispersive X-ray (EDX) (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 و g-C₃N₄ تشکیل شده است.

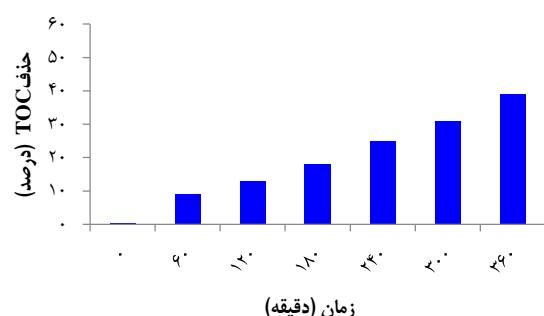
طیف‌سنجی انعکاسی انتشاری (DRS) UV-Vis (UV-Vis DRS) حاصل از فتوکاتالیست‌های سنتز شده g-C₃N₄, TiO₂, TC1, TC2 و TC3 در شکل ۴ ارایه شده است. بر اساس داده‌های شکل، جذب لبه باند جذب g-C₃N₄-TiO₂ ۴۰۰ نانومتر بود. همچنین، تمام کاتالیست‌های سنتز شده g-C₃N₄-TiO₂ در شکل ۴ پاسخ اپتیکی مشخصی در ناحیه نور مرئی بودند. همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، افزایش مقدار g-C₃N₄, 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 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.



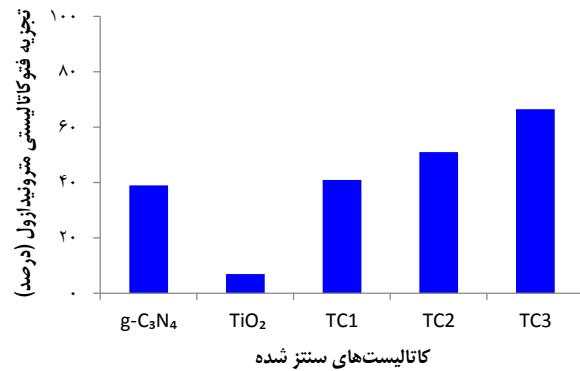
شکل ۷. تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر راندمان حذف آن (TC3) pH = ۱۰، زمان تماس ۳۶۰ دقیقه و در حضور کاتالیست (TC3) ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و دوز کاتالیست ۰/۸ میلی‌گرم بر لیتر.

بررسی میزان معدنی سازی مترونیدازول در فرایند حذف فتوکاتالیستی: تحت شرایط بهینه به دست آمده (غلظت اولیه مترونیدازول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH = ۱۰)، با استفاده از نانوکاتالیست‌های TC3 نمونه برداری انجام شد و میزان معدنی سازی 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.



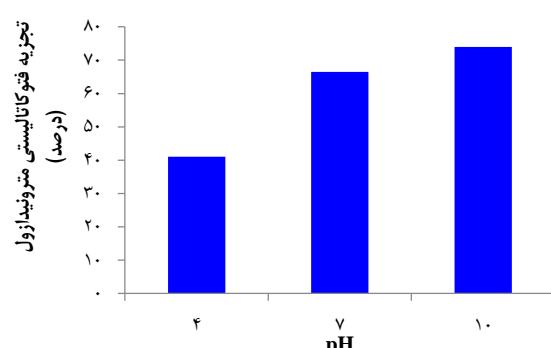
شکل ۸. تغییرات (TOC) Total organic carbon ناشی از حذف مترونیدازول با استفاده از کاتالیست سنتز شده (TC3) (غلظت مترونیدازول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز کاتالیزور ۰/۸ گرم بر لیتر، pH = ۱۰) زمان تماس ۳۶۰ دقیقه و (DOR: 20.1001.1.17352363.1397.14.3.20.4)]

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 (TC2، g-C₃N₄، TiO₂) pH = ۷ بر راندمان حذف 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

بحث

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

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 رادیکال های 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 گونه های رادیکال های 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 آینده به ۱۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف فتوکاتالیستی افزایش می یابد و با افزایش غلظت مترونیدازول تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر، درصد حذف آنتی بیوتیک های مورد بررسی کاهش پیدا می کند. Poon و Chen دریافتند که کارایی حذف آینده آلی توسط فتوکاتالیست با افزایش غلظت آینده کاهش می یابد (۳۹).

در فرایندهای فتوکاتالیستی، به دلیل احتمال تشکیل محصولات میانی با سمت بیشتر، تعیین TOC به عنوان شاخصی از معدنی سازی جهت تبدیل آینده به محصولات بی خطر نهایی آب و دی اکسید کربن اهمیت فراوانی دارد (۳۰). بر اساس نتایج به دست آمده از مطالعه حاضر، میزان TOC ناشی از حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط کاتالیست TC3 ۳۹ درصد بود. لازم به ذکر است که معدنی سازی بیشتر موجب کاهش خطر تخلیه پساب به محیط می شود (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. کاتالیست های سنتز شده $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ بر خلاف $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ 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 کاتالیست های سنتز شده دیگر نشان داد.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر برگرفته از طرح تحقیقاتی با شماره ۹۶۰۳۲۱۳۹۱۱ مصوب دانشگاه علوم پزشکی ایران می باشد. بین وسیله از آقایان مهندس حسن پور مسلمی، مهندس مجتبی یگانه بادی و مهرداد شاهپری و کلیه افرادی که در اجرای این مطالعه همکاری نمودند، تشکر و قدردانی به عمل می آید.

References

- Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-a review. *J Environ Manage* 2011; 92(10): 2304-47.
- 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.
- Lamastra L, Balderacchi M, Trevisan M. Inclusion of emerging organic contaminants in groundwater monitoring plans. *MethodsX* 2016; 3: 459-76.
- 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 TiO_2 به طور یکنواخت بر روی سطح لایه ای $\text{g-C}_3\text{N}_4$ توزع شده است. همچنین، با توجه به نتایج حاصل از آنالیز EDX تخمین زده شد که ترکیب عنصری نانوکامپوزیت سنتز شده عبارت از $\text{O}, \text{C}, \text{Ti}$ و N می باشد (شکل ۳). نتایج به دست آمده از آنالیز DRS با استفاده از اسپکتروفوتومتر (مدل UV-2550، شرکت Shimadzu) با طول موج ۴۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر نشان داد که TiO_2 با انرژی باند گپ $۳/۱۶\text{ eV}$ قابل توجهی از نور مرئی است (شکل ۴). در مقایسه با TiO_2 ، در کاتالیست های سنتز شده $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ ، جذب نور در طول موج های بالاتر از ۴۰۰ نانومتر به طور قابل توجهی افزایش می یابد. در نتیجه، فوتون با انرژی کمتر برای انجام واکنش فتوکاتالیستی نیاز است و امکان پاسخ به نور مرئی را در فرایند فتوکاتالیستی افزایش می دهد. در مطالعه Lu و همکاران نیز تأثیر مثبت وجود $\text{g-C}_3\text{N}_4$ بر افزایش باند گپ TiO_2 گزارش شده است (۲۵).

به منظور بررسی تأثیر نوع کاتالیست، ابتدا بهینه سازی مقدار $\text{g-C}_3\text{N}_4$ در ساختار 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، دارایی لبه باند جذب کمتر از ۴۰۰ نانومتر می باشد. بنابراین، جهت آغاز فعالیت فتوکاتالیستی نیاز به نور UV بعد از تشکیل کامپوزیت $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (با لبه باند جذب TiO_2 ۴۶۰ نانومتر) با پاسخ UV از ناحیه نور UV به سمت نور مرئی افزایش می یابد و در نتیجه، موجب ارتقای فعالیت فتوکاتالیستی آن می شود (۲۶). در مجموع، کاتالیست TC3 به علت کارایی بالای آن جهت حذف مترونیدازول، به عنوان کاتالیست بهینه انتخاب گردید.

بهینه سازی شاخص های تجربی از جمله pH جهت دستیابی به حداقل کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی، امری ضروری است. برای تفسیر اثر pH اولیه بر روی فرایند فتوکاتالیستی، حذف مترونیدازول در pH های مختلف توسط کاتالیست TC3 مورد بررسی قرار گرفت. در این سری واکنش pH محول حاوی آنتی بیوتیک ۴، ۷ و ۱۰ انتخاب گردید و آزمایش ها در محلول آنتی بیوتیک با غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر صورت گرفت. نتایج نشان داد که حذف آموکسی سیلین در $\text{pH} = ۱۰$ توسط کاتالیست TC3 بیشترین مقدار و در $\text{pH} = ۴$ کمترین مقدار می باشد. مترونیدازول در pH کمتر از ۴ به صورت گونه های پروتون دار شده حضور دارد؛ در حالی که در pH بیشتر از ۱۲ به صورت گونه های آبیونی و همچنین در pH بین ۴ تا ۱۲ به صورت گونه های خنثی وجود دارد. نقطه صفر بار کاتالیست TC3، ۶ است. بنابراین، سطح آن می تواند

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(1): 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 H₂O₂ 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-C₃N₄/TiO₂ 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 Bi₂O₃TiO₂. *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/TiO₂: 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.

Photocatalytic Removal of Metronidazole from Aquatic Environment Using g-C₃N₄-TiO₂

Ali Esrafil¹, Maryam Salimi², Mitra Gholami², Mahdi Farzadkia³

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-C₃N₄-TiO₂ in the removal of metronidazole from aqueous environment.

Methods: In this fundamental-applied study, the catalyst g-C₃N₄-TiO₂ 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-C₃N₄ in the structure of g-C₃N₄-TiO₂ 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-C₃N₄-TiO₂ is an effective method for removing metronidazole from the aqueous environment, and the use of g-C₃N₄ effectively enhances the photocatalytic activity of TiO₂.

Keywords: Metronidazole, Photocatalytic process, g-C₃N₄, Titanium dioxide

Citation: Esrafil A, Salimi M, Gholami M, Farzadkia M. Photocatalytic Removal of Metronidazole from Aquatic Environment Using g-C₃N₄-TiO₂. 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