

تخریب داروی مترونیدازول از آب‌های آلوده از طریق نانوفوتوکاتالیست تیتانیوم اکسید / آهن اکسید بر پایه زئولیت کلینوپتیلولایت

نیلا داوری^۱، مهرداد فرهادیان^{۲*}، علیرضا سلیمانی‌نظر^۳، مریم همایونفال^۴

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه اصفهان

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه اصفهان

۳- دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه اصفهان

۴- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه اصفهان

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۸/۰۹

پیام‌نگار: m.farhadian@eng.ui.ac.ir

چکیده

در این پژوهش نانوفوتوکاتالیست ترکیبی تیتانیوم اکسید / آهن اکسید بر پایه زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت به روش هم رسوبی شیمیایی سنتز شد. کاتالیست سنتز شده از طریق آنالیزهای $FT-IR$ ، XRF ، XRD و $FE-SEM$ مشخصه‌یابی شد. نتایج $FT-IR$ و XRD حضور نانو ذرات آهن اکسید و تیتانیوم را بر سطح زئولیت تأیید کرد. نتایج $FE-SEM$ ضمن تأیید لایه نشانی تیتانیوم اکسید و آهن اکسید بر سطح زئولیت، ابعاد تقریبی ذرات نانوفوتوکاتالیست را 45nm نشان داد. بررسی عملکرد نانوفوتوکاتالیست سنتز شده در تخریب مترونیدازول از آب‌های آلوده به‌عنوان یکی از پرمصرف‌ترین آنتی‌بیوتیک‌ها در صنایع دارویی با بهره‌گیری از روش سطح پاسخ ارزیابی شد. داده‌های تجربی بیانگر آن است که در غلظت معادل 100mg/L مترونیدازول، $pH=4$ ، زمان پرتودهی 90min ، غلظت نانوفوتوکاتالیست 1g/L و غلظت هیدروژن پراکسید 50mg/L قادر به تخریب آلودگی در حدود 70% درصد است.

کلیدواژه‌ها: مترونیدازول، فرایند اکسایش پیشرفته، نانوفوتوکاتالیست، تیتانیوم اکسید / آهن اکسید، کلینوپتیلولایت.

۱. مقدمه

پیشرفت فعالیت‌های صنعتی و ورود فاضلاب‌های آلوده ناشی از فعالیت آنها به منابع آب، تهدید بزرگی برای محیط‌زیست محسوب می‌شود [۱]. ازجمله این صنایع، با گسترده‌گی فراوان در سطح جهان، می‌توان از صنایع دارویی یاد کرد. بنابر آمار سازمان غذا و دارو در * اصفهان، ایران و رئیس پژوهشکده محیط زیست، گروه پژوهشی تصفیه آب و بازیافت پساب، دانشگاه اصفهان

سال ۱۳۹۰، آنتی‌بیوتیک مترونیدازول چهارمین داروی پرمصرف کشور است [۲] که علاوه بر حضور در فاضلاب‌های شهری و بیمارستانی، در فاضلاب مزارع پرورش ماهی و فاضلاب صنایع تولید گوشت نیز شناسایی شده است [۳]. حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از فاضلاب واحدهای تصفیه فاضلاب پیش از تخلیه به محیط‌زیست، به علت سمی بودنشان، ایجاد مقاومت دارویی و زیست

تخریب‌ناپذیری، ضروری است [۴]. روش‌های مختلفی برای تخریب آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در محلول‌های آبی، از جمله جذب سطحی، تجزیه شیمیایی با پرتو فرابنفش، فنتون/پرتو فرابنفش، کاهش با نانو فلز صفر ظرفیتی و تصفیه زیستی در دسترس است [۵، ۶]. محدودیت‌ها و نواقص موجود در این روش‌ها مانند مشکلات بازیابی جاذب و تولید آلاینده‌های ثانویه در روش جذب سطحی [۷]، بازدهی پایین حذف و گزینش بدون گسترده پرتو فرابنفش در روش تجزیه شیمیایی [۶]، ناپایداری یون آهن در pHهای مختلف در روش فنتون [۸] و عدم کارایی روش تصفیه زیستی ناشی از زیست تخریب‌ناپذیری آنتی‌بیوتیک‌ها [۶] را می‌توان با کاربرد فناوری‌های جایگزین بهبود بخشید [۹]. مطالعات حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول با فرایندهای اکسایش پیشرفته^۱ اخیراً توجه پژوهشگران را جلب کرده است [۱۰]. از متداول‌ترین فرایندهای اکسایش پیشرفته می‌توان به فرایندهای فوتوکاتالیستی اشاره کرد که به علت هزینه کم، قدرت واکنش مناسب با مواد آلی، عدم تولید ترکیبات سمی، در دسترس بودن واکنشگرها، و امکان انجام واکنش در دمای محیط، به‌عنوان روشی مؤثر برای تصفیه فاضلاب مورد توجه قرار گرفته است [۱۱].

حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول با استفاده از فرایند اکسایش پیشرفته از طریق نانوفوتوکاتالیست‌های روی اکسید [۱۲]، مس اکسید [۱۳] و تیتانیم اکسید [۱۴] صورت گرفته است. نانو ذرات تیتانیم اکسید، به علت برخورداری از خاصیت فوتوکاتالیستی و سطح ویژه زیاد، بازدهی زیادی در راکتورهای فوتوکاتالیستی برای حذف آنتی‌بیوتیک‌های مختلف بروز داده‌اند [۱۵]. از سوی دیگر، قابلیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات آهن اکسید با انرژی پهنای باند ۲/۶ الکترون‌ولت [۱۵] نیز در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها به کار گرفته شده است [۱۶]. نانوفوتوکاتالیست‌های ترکیبی، به دلیل بهره‌برداری همزمان از ویژگی‌های دو کاتالیست مختلف، بازدهی بیشتری در فرایندهای اکسایش پیشرفته بروز داده‌اند [۱۸ و ۱۷]. سنتز نانوفوتوکاتالیست‌های ترکیبی بر روی پایه‌های مختلف مانند ژئولیت، کربن فعال و با روش‌هایی مانند هم رسوبی همزمان، هم رسوبی متوالی و یا سل-ژل صورت گرفته است [۱۹]. بهره‌گیری از ژئولیت‌های طبیعی، به علت فراوانی نسبی در کشور ایران و بهای بسیار پایین آن‌ها در سال‌های اخیر، توجه خاصی را در حوزه

راکتورهای کاتالیستی جلب کرده است. یکی از فراوان‌ترین ارزان‌ترین ژئولیت‌های طبیعی، کلینوپتیلولایت^۲ با قابلیت جذب بالا، سازگاری با محیط و پایداری گرمایی تا دمای ۸۰۰°C است [۲۰]. نجفی و همکاران [۱۴] در حذف فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محلول‌های آبی، از نانو ذرات تیتانیم اکسید تثبیت شده بر بستر شیشه‌ای استفاده کردند و به بازدهی ۹۴ درصد دست یافتند. بو و همکاران، نانو ذرات تیتانیم اکسید با گوگرد را بر بستر خاک رس نشانند و به‌عنوان کاتالیست ترکیبی در حذف مترونیدازول از فاضلاب به کار گرفتند و به بازدهی ۹۳/۸ درصد رسیدند [۲۱]. در پژوهشی دیگر، که بوکسی و پریا انجام دادند، برای تخریب مترونیدازول از نانوفوتوکاتالیست‌های ترکیبی تیتانیم اکسید/نقره، کادمیم سولفید/نقره و روی سولفید/نقره استفاده کردند و برای نانوفوتوکاتالیست‌های نامبرده بازدهی به ترتیب به ۹۴، ۹۵ و ۹۴/۹ درصد رسید [۲۲]. در مجموع، بررسی‌ها نشان داد که تاکنون استفاده از فوتوکاتالیست ترکیبی شامل دو اکسید فلزی تیتانیم و آهن فوتوکاتیو اکسید در حذف مترونیدازول مورد مطالعه قرار نگرفته است.

در این پژوهش با در نظر گرفتن قابلیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات تیتانیم اکسید و آهن اکسید و نیز به‌منظور افزایش بازده تخریب مترونیدازول نسبت به پژوهش‌های پیشین، با تثبیت همزمان نانو ذرات آهن اکسید و تیتانیم اکسید بر روی ژئولیت کلینوپتیلولایت ایرانی، نانوفوتوکاتالیستی با قدرت تخریب زیاد با روش هم رسوبی متوالی سنتز شد. نانوفوتوکاتالیست سنتز شده در راکتور اکسایش پیشرفته به کار گرفته شد تا آنتی‌بیوتیک مترونیدازول تخریب شود. اثر عواملی چون غلظت محلول مترونیدازول، غلظت نانوفوتوکاتالیست، غلظت هیدروژن پراکسید، pH اولیه محلول و زمان پرتودهی، بر بازده فرایند تخریب دارو بررسی شد.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد شیمیایی

مواد شیمیایی اصلی به کار رفته برای سنتز نانوفوتوکاتالیست تیتانیم اکسید/آهن اکسید بر پایه ژئولیت کلینوپتیلولایت، شامل تیتانیم کلراید (CAS # 812382) و آهن کلراید (CAS # 803945)

2. Clinoptilolite

1. Advanced Oxidation Processes (AOPs)

اکسید بر پایه زئولیت کلینوپتیلولایت ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Zeolite}$) با ساختار ثابت سنتز و غلظت‌های مختلف آن در راکتور اکسایش پیشرفته به کار گرفته شد.

۲-۳ روش آنالیز نانوفوتوکاتالیست

برای مشخصه یابی نانوفوتوکاتالیست سنتز شده، آنالیز XRF با سودجستن از دستگاه فلئوئورسانی پرتوایکس مدل S4-Pioneer ساخت شرکت بروکر^۳ آلمان تعیین شد. عکس‌های میکروسکوپ الکترونی با دستگاه FE-SEM مدل S-4160 ساخت شرکت هیتاچی ژاپن با دقت ۵nm به دست آمد. آنالیز FT-IR با طیف نگار فروسرخ تبدیل فوریه مدل FT/IR-6300 از شرکت سازنده جاسکو ژاپن انجام گرفت. آنالیز XRD با دستگاه پراش‌سنج پرتوایکس مدل D-8 Advance ساخت شرکت بروکر آلمان انجام شد. بر اساس نتایج آنالیز XRD نمونه نانوفوتوکاتالیست، و با بهره‌گیری از معادله شرر^۴ (معادله (۱))، ابعاد بلورهای نانوفوتوکاتالیست محاسبه و گزارش شد:

$$(1) \quad K \lambda / (B \cos \theta) = \lambda / (\text{متوسط به واحد } \text{\AA}) \text{ اندازه بلور}$$

در معادله (۱)، K ضریب شکل و معادل ۰/۹، θ نیمی از زاویه براگ (برحسب رادیان)، λ طول موج پرتو X به کار رفت که معادل ۱/۵۴ آنگستروم و B پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع آن (FWHM) است.

۲-۴ سامانه آزمایشگاهی

حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در این پژوهش در راکتوری دوجداره با حجم ۲۵۰mL انجام شد که یک لامپ ۸ واتی فرابنفش (با طول موج ۲۵۴nm و ساخت شرکت SNXIN چین) در آن تعبیه شده است. این راکتور بر روی یک همزن مغناطیسی قرار گرفته و برای معلق سازی نانوفوتوکاتالیست داخل راکتور از آهنربا استفاده شد. آب با دمای محیط، به غلاف این راکتور وارد و خارج شد و دمای راکتور توسط دماسنج دیجیتالی که بر روی در آن تعبیه شده است، در دمای حدود ($24 \pm 1^\circ\text{C}$) تنظیم شد. سامانه آزمایشگاهی به کار رفته را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید.

هستند که از شرکت مرک^۱ خریداری شدند و همچنین زئولیت طبیعی ایرانی (کلینوپتیلولایت) که از معادن سمنان ایران تهیه شد. برای تنظیم pH محلول از اسیدسولفوریک (CAS # 7664939) و سدیم هیدروکسید (CAS # 1310732)، به ترتیب، با خلوص ۹۷٪ و ۹۵٪ و از هیدروژن پراکسید (CAS # 822287) با خلوص ۳۰٪ در طی آزمایش‌ها استفاده شد، که همگی از شرکت مرک خریداری شدند. آنتی‌بیوتیک مترونیدازول به کار رفته در آزمایش‌ها به صورت خالص و با آزمایشگاهی توسط شرکت داروسازی امین تأمین شد.

۲-۲ روش سنتز نانوفوتوکاتالیست

برای آماده‌سازی نمونه زئولیت، ابتدا ناخالصی‌های همراه با بلورهای زئولیت قابل رویت با چشم غیرمسلح، به روش‌های مکانیکی جدا شده و سپس با استفاده از هاون چینی، نمونه‌ها آسیاب و تبدیل به پودر شد. پودر حاصل با استفاده از غربال‌های استاندارد^۲ با ابعادی بین $200 \mu\text{m}$ تا $400 \mu\text{m}$ الک شد و پس از جداسازی ناخالصی‌های موجود در آن، نمونه با آب یون‌زدوده شستشو و سپس در دمای محیط خشک شد. به منظور دستیابی به بیشترین بازده تخریب، بر اساس پژوهش‌های پیشین، نسبت مولی Fe^{3+} به TiO_2 برابر با مقدار بهینه ۰/۰۶ اختیار و برای بهتر انجام شدن واکنش در این مرحله، pH محلول در حدود ۲ تنظیم شد [۱۸]. به منظور سنتز کاتالیست به روش هم رسوبی شیمیایی، ابتدا ۰/۴۷g پودر زئولیت آماده‌سازی شده، با آب مقطر یون‌زدوده مخلوط شده و تا دمای 70°C به آن حرارت داده شد. سپس تیتانیم کلراید ($0/686\text{mL}$) و آهن کلراید ($0/069\text{g}$) همزمان به پودر زئولیت افزوده و مخلوط شدند. محلول تهیه‌شده در همان دمای 70°C به مدت چهار ساعت همراه با اختلاط، بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. پس از آن محلول به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط رها شد تا واکنش‌ها به‌طور کامل انجام شوند. سپس، محصولات تشکیل‌شده به‌طور مکرر با آب یون‌زدوده و با عبور از کاغذ صافی به کمک قیف بوخنر شستشو داده شدند و پس از آن به مدت دو ساعت در دمای 80°C در آون خشک شدند. سرانجام، فرایند تکلیس در کوره مافلی با دمای 400°C به مدت دو ساعت جاری شد تا نانوفوتوکاتالیست نهایی حاصل شود. باید گفت که یک نمونه نانوفوتوکاتالیست تیتانیم اکسید/آهن

3. Bruker
4. Scherrer's Formula

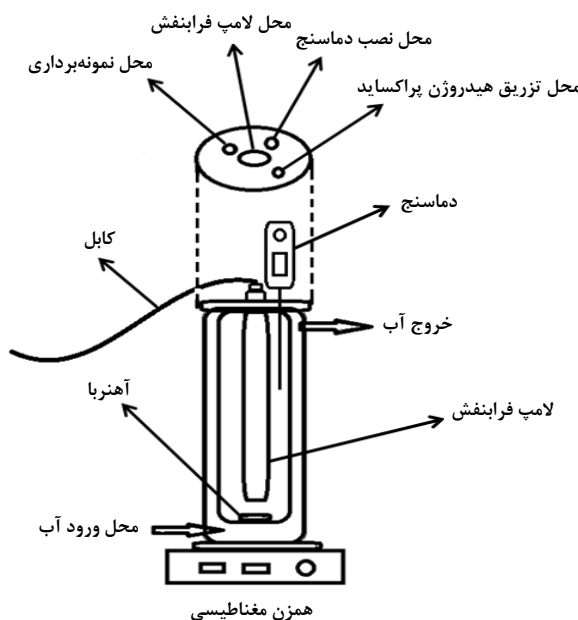
1. Merck
2. ASTM

تعداد نقاط مرکزی، تعداد متغیرها، تعداد بلوک‌ها و تعداد آزمایش‌ها در این پژوهش به ترتیب ۳، ۵، ۱ و ۴۳ تعیین شد. تأثیر تغییرات غلظت آنتی‌بیوتیک مترونیدازول (۱۰۰ و ۱۰ و ۱ mg/L)، غلظت نانوفوتوکاتالیست (۲ و ۱ و ۰/۵ mg/L)، غلظت هیدروژن پراکسید (۱۰۰ و ۵۰ و ۲۵ mg/L)، pH اولیه محلول (۱۰ و ۷ و ۴) و زمان پرتودهی (۱۸۰ و ۹۰ و ۴۵ دقیقه)، بر بازدهی تخریب مترونیدازول بررسی شد، و عوامل دیگری چون دما ($24 \pm 1^\circ\text{C}$) و لامپ فرابنفش (توان ۸W و طول موج ۲۵۴nm) ثابت فرض شدند.

۲-۶ روند انجام آزمایش‌ها

برای هر آزمایش، محلولی از آنتی‌بیوتیک مترونیدازول با غلظت موردنظر تهیه‌شده و پس از تنظیم مقدار pH آن، همراه با مقدار موردنیاز از نانوفوتوکاتالیست و هیدروژن پراکسید (با توجه به جدول طراحی آزمایش‌ها) به محفظه راکتور منتقل شد. pH محلول در مقادیر موردنظر با استفاده از محلول‌های رقیق‌شده سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید و با کمک یک pH سنج UB-10-Denver با دقت ۰/۰۱ تنظیم شد. دمای واکنش به کمک چرخش آب در خنک‌کننده غلاف تعبیه‌شده دور راکتور، در دمای اتاق ($24 \pm 1^\circ\text{C}$) ثابت نگه‌داشته شد. پس از پایان یافتن زمان واکنش به‌منظور اندازه‌گیری غلظت آنتی‌بیوتیک باقیمانده، یک محلول نمونه به حجم ۱۵mL از راکتور گرفته‌شده و ذرات نانوفوتوکاتالیست آن توسط دستگاه مرکزگریز (سانتریفیوژ) HANIL SUPRA 22K، به مدت ۱۰min با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه جدا شدند و سپس غلظت سنجی به روش طیف‌نگاری در دستگاه طیف‌نگار V-570 مدل جاسکو^۲ ژاپن، با استفاده از منحنی درجه‌بندی در طول موج حداکثر ($\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$) انجام شد [۲۶]. درجه تخریب فوتوکاتالیستی R به‌عنوان تابعی از زمان که بازده آزمایش را نشان می‌دهد، از طریق معادله زیر محاسبه شد که در آن C_0 و C_e ، به ترتیب، غلظت‌های اولیه و خروجی مترونیدازول هستند:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$



شکل ۱. سامانه آزمایشگاهی به‌کار گرفته شده.

۲-۵ طراحی آزمایش‌ها به روش روبه پاسخ^۱

به‌منظور مطالعه تجزیه فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در راکتور اکسایش پیشرفته، از روش سطح پاسخ و طراحی باکس-بهنکن استفاده شد. روش روبه پاسخ، مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضی مفید برای مدل‌سازی و تجزیه و تحلیل مسائلی است که در آن‌ها رویه پاسخ موردنظر را چند متغیر تحت تأثیر قرار می‌دهند [۲۳]. این روش می‌تواند پس از روش تاگوچی، به‌عنوان یکی از پرکاربردترین روش‌ها برای طراحی و انجام آزمایش‌ها به‌کار گرفته شود. از آنجا که در طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی این محدودیت وجود دارد که تحلیل آماری صورت گرفته، تنها در بازه سطوح در نظر گرفته‌شده برای هر عامل معتبر است، در نتیجه نمی‌توان نتایج آن را برای هر بازه‌ای از سطوح عوامل به کار برد؛ اما در روش روبه پاسخ می‌توان مقادیر بهینه برای هر عامل را در خارج از محدوده سطوح تعریف‌شده نیز به دست آورد. در سال‌های اخیر، این روش به دلیل سهولت اجرا و طراحی سریع و دقیق در زمینه تصفیه آب و فاضلاب، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۴]. این طراحی برای سه سطح از عوامل به‌کار برده می‌شود و تعداد آزمایش‌ها به‌صورت $N = 2K(K-1) + C_0$ به دست می‌آید که در آن K تعداد عوامل و C_0 تعداد نقاط مرکزی یا تکراری است [۲۵].

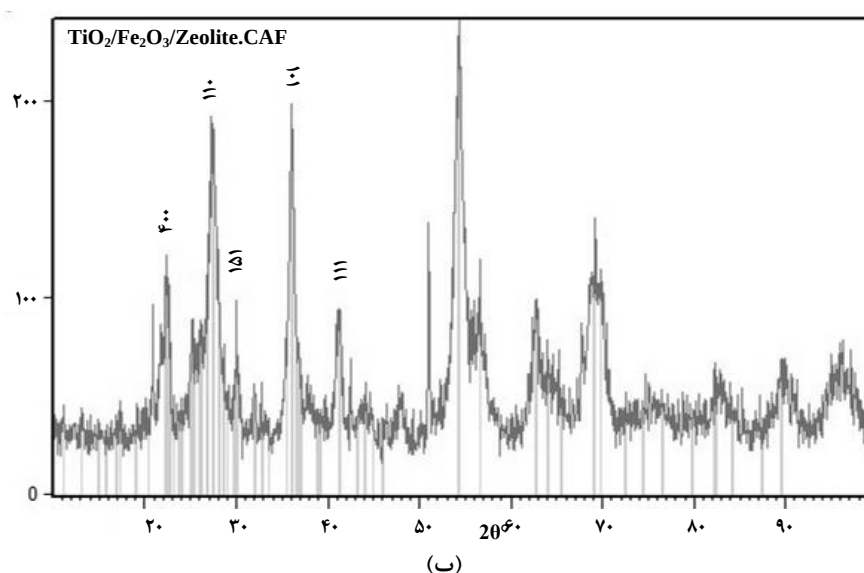
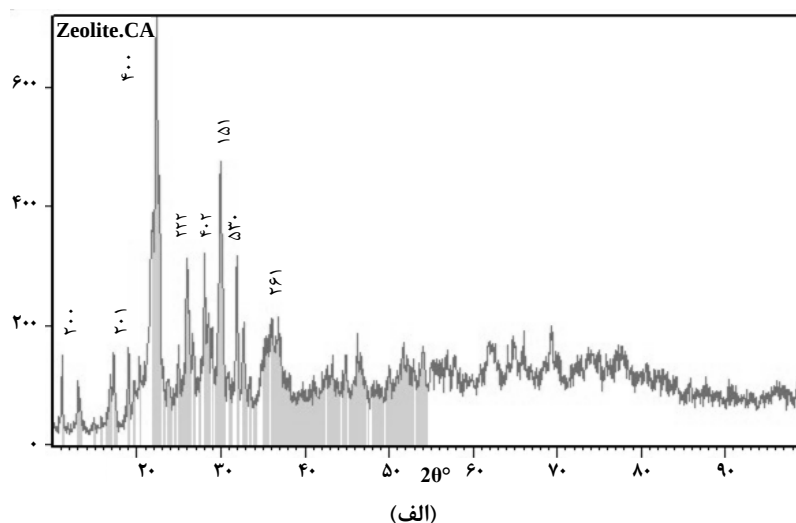
۳. نتایج و بحث

۱-۳ مشخصه یابی نانوفوتوکاتالیست

۱-۱-۳ XRD

به منظور شناسایی نانو ذرات تیتانیم اکسید بر پایه ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت و میز حصول اطمینان از حفظ ساختار ژئولیت بعد از لایه نشانی تیتانیم اکسید، آنالیز XRD انجام شد. الگوهای XRD ژئولیت کلینوپتیلولایت و نانوفوتوکاتالیست سنتز شده را در شکل (۲) مشاهده می‌کنید. بنابر نتایج به دست آمده، الگوی XRD ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت در مقادیر 2θ معادل $11/35^\circ$ ، $13/01^\circ$ و $26/1^\circ$ دارای پیک‌های اصلی است که با پیک‌های

بیان شده در متون مرجع هم‌خوانی دارد [۲۷ و ۲۸]. هرچند که به علت تفاوت ساختار ژئولیت کلینوپتیلولایت استخراج شده از منابع مختلف، تفاوت‌هایی در الگوی XRD آن‌ها مشاهده می‌شود. در الگوی XRD نانوفوتوکاتالیست سنتز شده، پیک $2\theta = 25/6^\circ$ مربوط به تیتانیم اکسید آناز قابل مشاهده است. همچنین، موقعیت پیک‌های اصلی کلینوپتیلولایت تقریباً بدون تغییر بوده که بیانگر ساختار کلینوپتیلولایت به عنوان پایه کاتالیست است. براساس داده‌های XRD و با بهره‌گیری از معادله شرر، ابعاد بلوری فوتوکاتالیست تیتانیم اکسید/ آهن اکسید/ ژئولیت کلینوپتیلولایت پس از محاسبه $45/4 \text{ nm}$ حاصل شد.



شکل ۲. آنالیز XRD برای (الف) ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت؛ و (ب) نانوفوتوکاتالیست سنتز شده.

۳-۱-۲ آنالیز XRF

جدول ۱. آنالیز XRF برای زئولیت کلینوپتیلولایت و

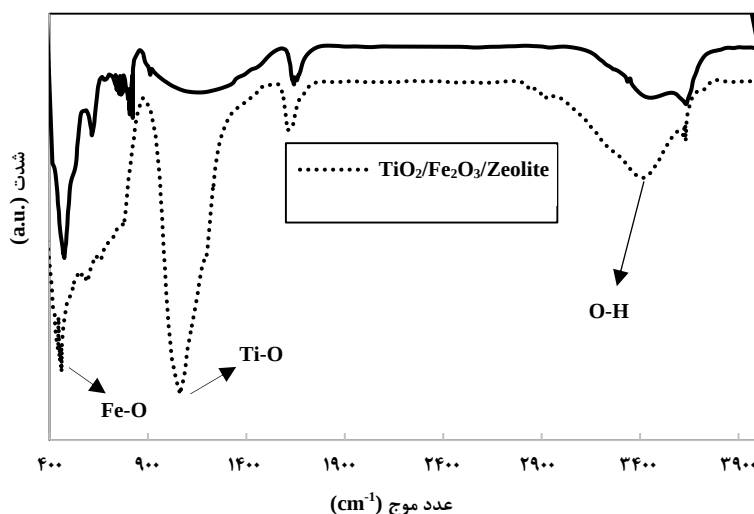
نانوفوتوکاتالیست سنتز شده.

ترکیب	زئولیت کلینوپتیلولایت (درصد وزنی)	نانو فوتوکاتالیست سنتز شده (درصد وزنی)
TiO ₂	۰/۱۹۸	۵۵/۳۸
Fe ₂ O ₃	۱/۳۶	۳/۵۲
SiO ₂	۷۹/۸۳	۳۲/۸۵
Al ₂ O ₃	۱۱/۵۰	۴/۹۵
Cl	-	۰/۷۳۵
Na ₂ O	۱/۹۱	۰/۸۸۱
K ₂ O	۱/۸۲	۰/۶۷۹
MgO	۱/۰۲	۰/۴۲۸
CaO	۱/۹۳	۰/۲۷۴
SO ₃	۰/۱۸۰	۰/۱۴۰
CuO	۰/۰۲۸	۰/۰۴۱
SrO	۰/۱۰۷	۰/۰۲۹
Total	۹۹/۸۸	۹۹/۹۱

آنالیز XRF از زئولیت کلینوپتیلولایت و نانوفوتوکاتالیست سنتز شده، به منظور تعیین ترکیب درصد عناصر مختلف در ساختار نانوفوتوکاتالیست انجام شد. آنالیزهای XRF زئولیت کلینوپتیلولایت و نانوفوتوکاتالیست سنتز شده در جدول (۱) درج شده است. نتایج نشان داد که مقدار از پیش محاسبه شده نسبت مولی Fe^{3+} به TiO_2 برابر ۰/۰۶ با موفقیت به دست آمده و نانوفوتوکاتالیستی حاوی ۵۵ درصد وزنی تیتانیم اکسید سنتز شده است. با آنالیز XRD، پیک مربوط به آهن به طور واضح قابل تشخیص نبوده که این امر به دلیل کم بودن میزان آهن است [۱۸]. همان طور که از آنالیز XRF مشاهده می شود، ۳/۵۲ درصد وزنی از نانوفوتوکاتالیست سنتز شده را آهن تشکیل می دهد.

۳-۱-۳ آنالیز FT-IR

همان طور که در طیف FT-IR، شکل (۳)، مشاهده می شود، پیک های مربوط به زئولیت خام در نمونه نانوفوتوکاتالیست نیز تکرار شده است. در نمونه نانوفوتوکاتالیست در مقایسه با زئولیت خام، سه پیک اضافه در اعداد موج حدود ۵۶۰، ۱۱۰۰ و ۳۵۰۰ مشاهده می شود که، به ترتیب، مربوط به ارتعاش کششی گروه عاملی Fe-O نانو ذرات آهن اکسید [۳۰]، گروه عاملی Ti-O نانو ذرات تیتانیم اکسید [۳۱] و گروه هیدروکسیل (O-H) سطحی ذرات TiO_2 و Fe_2O_3 است.



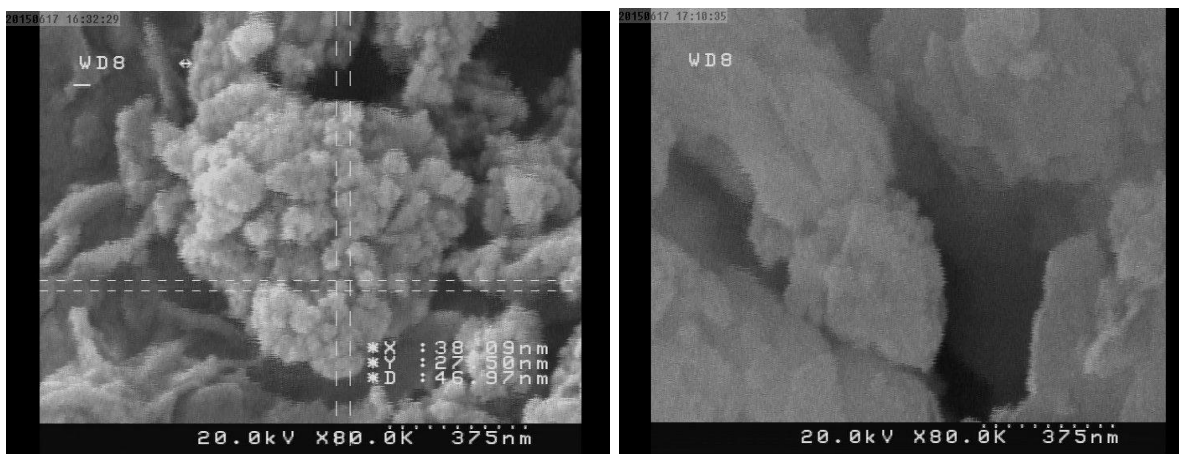
شکل ۳. طیف FT-IR نمونه زئولیت خام و فوتوکاتالیست ترکیبی شامل تیتانیم اکسید و آهن اکسید تثبیت شده.

۳-۱-۴ آنالیز FE-SEM

تصویر میکروسکوپ الکترونی از پودر ژئولیت و نانوفوتوکاتالیست سنتز شده تهیه شد. نتایج برای ژئولیت کلینوپتیلولایت را در شکل (۴-الف) و برای نانوفوتوکاتالیست سنتز شده را در شکل (۴-ب) مشاهده می‌کنید. در شکل (۴-الف) سطح صاف ژئولیت کلینوپتیلولایت را می‌بینید که بیانگر عدم تثبیت نانو ذرات بر روی آن است. شکل (۴-ب)، سطح نانوفوتوکاتالیست سنتز شده را نشان می‌دهد که حضور نانو ذرات تثبیت شده ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$) به خوبی دیده می‌شوند. بنابر تصویر تهیه شده، ابعاد ذرات، زیر 100 nm است که به‌طور نمونه،

اندازه تقریبی یک نمونه از نانو ذرات تثبیت شده 45 nm نشان داده شده است.

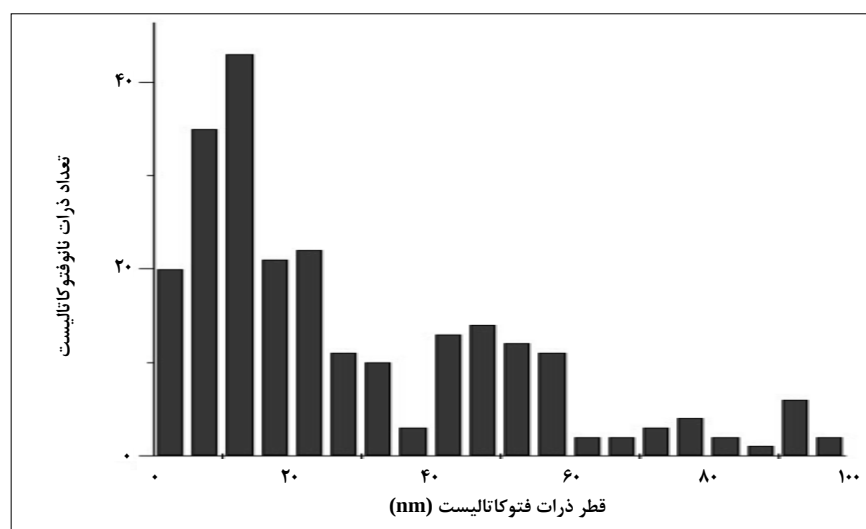
قطر ذرات نانوفوتوکاتالیست با استفاده از نرم‌افزار ImageJ 1.44p اندازه‌گیری شد و در شکل (۵)، نمودار توزیع ابعاد ذرات مشاهده می‌شود. همان‌طور که می‌بینیم توزیع ابعاد ذرات نانوفوتوکاتالیست سنتز شده در این پژوهش، بین 1 nm تا 100 nm است که در حدود 20% از ذرات نانوفوتوکاتالیست دارای قطری معادل 10 nm تا 15 nm اند. کم‌ترین سهم (کمتر از 5% درصد) مربوط به ذرات نانوفوتوکاتالیست با قطر 85 nm تا 90 nm است.



(ب)

(الف)

شکل ۴. تصویر FE-SEM برای (الف) ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت؛ و (ب) نانوفوتوکاتالیست سنتز شده.



شکل ۵. توزیع ابعاد ذرات نانوفوتوکاتالیست سنتز شده.

۲-۳- نتایج آزمایش‌های فوتوکاتالیستی مترونیدازول و

آنالیز واریانس داده‌ها

امروزه بهره‌گیری از فرایندهای فوتوکاتالیستی به‌منظور تخریب آلاینده‌هایی چون آنتی‌بیوتیک‌ها، فناوری رو به رشدی به‌شمار می‌آید. در این پژوهش تخریب فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول با استفاده از نانوفوتوکاتالیست سنتز شده در یک راکتور اکسایش پیشرفته (۴۳ آزمایش) و با تغییر عواملی چون غلظت محلول مترونیدازول، غلظت نانوفوتوکاتالیست، غلظت هیدروژن پراکسید، pH اولیه محلول و زمان پرتودهی در سه سطح مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول (۲) درج شده‌اند.

بازده هریک از واکنش‌های فوتوکاتالیستی (میانگین دو تکرار) به‌عنوان پاسخ گزارش و وارد نرم‌افزار شد. برای تجزیه و تحلیل نتایج و

بهینه‌سازی شرایط، نرم‌افزار Design Expert version 7.0.0 به‌کار رفت. مقادیر بهینه برای عوامل مؤثر در رسیدن به بازده ۱۰۰ درصد تخریب فوتوکاتالیستی مترونیدازول برای pH اولیه محلول، غلظت محلول مترونیدازول، زمان پرتودهی، غلظت نانوفوتوکاتالیست و غلظت هیدروژن پراکسید مصرفی، به ترتیب، ۴ mg/L، ۶ mg/L، ۱۰۸ min و ۰/۹ g/L با کمک نرم‌افزار تعیین شد. بعد از پیش‌بینی سطوح بهینه و نتایج آن به کمک نرم‌افزار، آزمایش در شرایط بهینه اجرا شد، تا دقت مدل و میزان صحت پیش‌بینی آن ارزیابی شود. در شرایط بهینه، بازده تخریب آنتی‌بیوتیک مترونیدازول ۹۹/۹ درصد حاصل شد که نشان می‌دهد مدل پیش‌بینی خوبی از نتایج دارد.

جدول ۲. جدول طراحی آزمایش‌ها به روش سطح پاسخ و نتایج تخریب.

شماره آزمایش	A: غلظت محلول مترونیدازول برحسب $(\pm 0/1)$ mg/L	B: غلظت نانوفوتوکاتالیست برحسب $(\pm 0/05)$ g/L	C: زمان پرتودهی برحسب (± 1) min	D: pH اولیه محلول $(\pm 0/1)$	E: غلظت هیدروژن پراکسید برحسب (± 1) mg/L	R: درصد بازده تخریب
۱	۱۰	۲	۱۸۰	۷	۵۰	۸۸/۱
۲	۱۰	۱	۱۸۰	۷	۱۰۰	۹۷/۱
۳	۱۰۰	۲	۹۰	۷	۵۰	۴۶/۷
۴	۱۰	۱	۴۵	۱۰	۵۰	۳۷/۸
۵	۱۰	۲	۹۰	۱۰	۵۰	۶۶/۹
۶	۱۰	۱	۹۰	۱۰	۱۰۰	۹۱/۲
۷	۱۰	۱	۹۰	۷	۵۰	۹۳
۸	۱	۱	۹۰	۷	۲۵	۹۹
۹	۱۰	۱	۹۰	۷	۵۰	۹۹
۱۰	۱۰	۱	۹۰	۴	۱۰۰	۹۸
۱۱	۱	۱	۹۰	۴	۵۰	۹۲/۲
۱۲	۱۰۰	۱	۹۰	۱۰	۵۰	۴۵/۴
۱۳	۱۰	۰/۵	۴۵	۷	۵۰	۶۶/۸
۱۴	۱	۱	۱۸۰	۷	۵۰	۷۴
۱۵	۱۰	۰/۵	۹۰	۱۰	۵۰	۸۷
۱۶	۱۰۰	۱	۱۸۰	۷	۵۰	۶۰
۱۷	۱۰	۲	۹۰	۷	۲۵	۹۸/۵
۱۸	۱۰۰	۱	۹۰	۴	۵۰	۷۰
۱۹	۱۰	۰/۵	۹۰	۷	۲۵	۹۹/۱
۲۰	۱۰	۱	۱۸۰	۱۰	۵۰	۹۱/۷
۲۱	۱۰	۱	۹۰	۷	۵۰	۹۶/۹
۲۲	۱۰	۲	۹۰	۷	۱۰۰	۹۷/۹
۲۳	۱۰۰	۰/۵	۹۰	۷	۵۰	۶۶/۳
۲۴	۱۰	۱	۴۵	۷	۱۰۰	۸۹/۷
۲۵	۱۰	۱	۴۵	۷	۲۵	۵۹/۷

جدول ۲. جدول طراحی آزمایش‌ها به روش سطح پاسخ و نتایج تخریب. (ادامه)

شماره آزمایش	A: غلظت محلول مترونیدازول برحسب mg/L (± 0.1)	B: غلظت نانوفوتوکاتالیست برحسب g/L (± 0.05)	C: زمان پرتودهی برحسب min (± 1)	D: pH اولیه محلول (± 0.1)	E: غلظت هیدروژن پراکسید برحسب mg/L (± 1)	R: درصد بازده تخریب
۲۶	۱۰	۰/۵	۱۸۰	۷	۵۰	۹۹/۲
۲۷	۱۰	۲	۴۵	۷	۵۰	۵۵
۲۸	۱۰	۰/۵	۹۰	۴	۵۰	۹۹/۴
۲۹	۱	۲	۹۰	۷	۵۰	۹۳/۴
۳۰	۱	۰/۵	۹۰	۷	۵۰	۸۰/۵
۳۱	۱	۱	۴۵	۷	۵۰	۸۰
۳۲	۱۰۰	۱	۹۰	۷	۲۵	۶۱/۹
۳۳	۱۰	۱	۴۵	۴	۵۰	۹۶/۹
۳۴	۱	۱	۹۰	۷	۱۰۰	۹۴/۱
۳۵	۱۰	۱	۱۸۰	۷	۲۵	۹۸/۱
۳۶	۱	۱	۹۰	۱۰	۵۰	۶۰
۳۷	۱۰	۱	۹۰	۴	۲۵	۹۹
۳۸	۱۰۰	۱	۹۰	۷	۱۰۰	۶۷/۵
۳۹	۱۰۰	۱	۴۵	۷	۵۰	۲۴/۶
۴۰	۱۰	۱	۹۰	۱۰	۲۵	۶۷/۱
۴۱	۱۰	۲	۹۰	۴	۵۰	۹۲/۴
۴۲	۱۰	۱	۱۸۰	۴	۵۰	۹۰
۴۳	۱۰	۰/۵	۹۰	۷	۱۰۰	۹۸/۹

پاسخ عواملی که تعداد P- آنها کمتر از ۰/۰۵ باشد، جزء عوامل مؤثر به حساب می‌آیند. از طرفی مقدار F، نشانگر میزان اثر هر عامل است؛ بنابراین، طبق جدول (۳) عوامل غلظت محلول مترونیدازول، pH اولیه محلول، زمان پرتودهی و غلظت نانوفوتوکاتالیست مؤثر، به ترتیب، بیش‌ترین اثر را بر بازده تخریب فوتوکاتالیستی مترونیدازول داشته‌اند.

بعد از ثبت نتایج آزمایش‌های تخریب آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در سامانه اکسایش پیشرفته، تحلیل آماری داده‌ها با بهره‌گیری از روش آنالیز واریانس صورت گرفت. نتایج آنالیز واریانس داده‌های حاصل از آزمایش در جدول (۳) درج شده است. ارزیابی و تحلیل داده‌ها بر پایه مقدار P (به عنوان شاخص اهمیت عوامل) و مقدار F (شاخص الویت تأثیرگذاری عوامل) انجام شد. بر اساس مبانی روش سطح

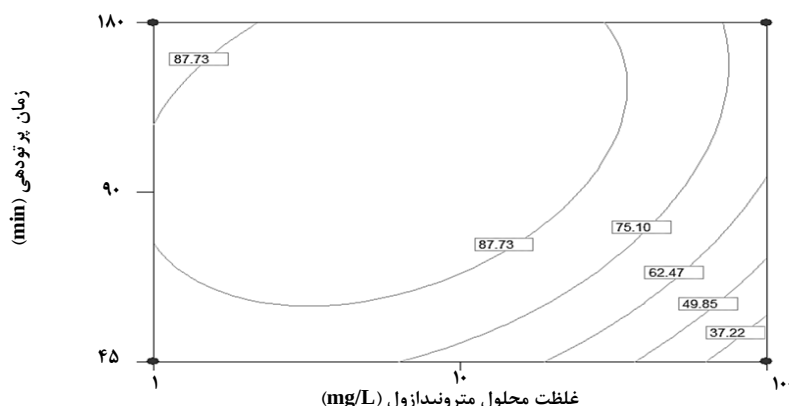
جدول ۳. جدول ANOVA.

عامل	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۱۵۶۲۵/۵۷	۲۰	۷۸۱/۲۸	۱۹/۴۶	۰/۰۰۰۱
غلظت محلول مترونیدازول	۳۳۲۹/۲۹	۱	۳۳۲۹/۲۹	۸۲/۹۴	۰/۰۰۰۱
غلظت نانوفوتوکاتالیست	۲۱۲/۴۳	۱	۲۱۲/۴۳	۵/۲۹	۰/۰۳۱۳
زمان پرتودهی	۲۲۰۱/۹۶	۱	۲۲۰۱/۹۶	۵۴/۸۶	۰/۰۰۰۱
pH اولیه محلول	۲۲۹۶/۸۱	۱	۲۲۹۶/۸۱	۵۷/۲۲	۰/۰۰۰۱
غلظت هیدروژن پراکسید	۱۶۳/۲۰	۱	۱۶۳/۲۰	۴/۰۷	۰/۰۵۶۱
عدم برازش (LACK OF FIT)	۸۵۹/۱۱	۲۰	۴۲/۹۶	۳/۵۹	۰/۲۴۰۳

۳-۳ تأثیر غلظت محلول مترونیدازول و زمان پرتودهی بر بازده تخریب مترونیدازول

اثر تغییرات غلظت محلول مترونیدازول و زمان پرتودهی بر بازده جداسازی مترونیدازول را در شکل (۶) مشاهده می‌کنید. با افزایش غلظت مترونیدازول، بازده تخریب کاهش می‌یابد. در غلظت‌های پایین محلول مترونیدازول (1 mg/L تا 10 mg/L)، زمان پرتودهی طولانی (بیشتر از 90 min) و با غلظت 50 mg/L هیدروژن پراکسید، بازده تخریب مترونیدازول حدود 88% درصد به دست آمد، درحالی‌که برای محلول‌های غلیظ مترونیدازول (در گستره 10 mg/L تا 100 mg/L)، بازدهی تخریب دارو به میزان 25% درصد کاهش یافته است. دلیل این امر را می‌توان از این قرار بیان کرد که در فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی، کارایی فوتونی به غلظت آلاینده در طول زمان وابسته است. به‌طوری‌که در غلظت‌های بالاتر آلاینده، کارایی فوتونی کاسته می‌شود زیرا در این حالت، ممکن است سطح فوتوکاتالیست اشباع شود که این امر موجب غیرفعال شدن کاتالیست از طریق ممانعت در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود و درنهایت بازدهی فرایند تخریب فوتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد [۱۵].

همچنین، مطابق شکل (۶)، با افزایش زمان پرتودهی، بازده تخریب آنتی‌بیوتیک افزایش یافته است که به علت ساختار پیچیده مترونیدازول، تخریب آن از طریق فرایند فوتوکاتالیستی به زمان واکنش بیشتری نیاز دارد. در این پژوهش، نتایج حاصل از اثر تغییرات غلظت محلول مترونیدازول بازمان، با نتایج پژوهش‌های پیشین هماهنگی دارد [۳۲ و ۳۳]. مثلاً، در حذف فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات تیتانیم اکسید، با افزایش غلظت مترونیدازول از 10 mg/L تا 40 mg/L ، حدود 20% درصد کاهش حذف گزارش شده است.

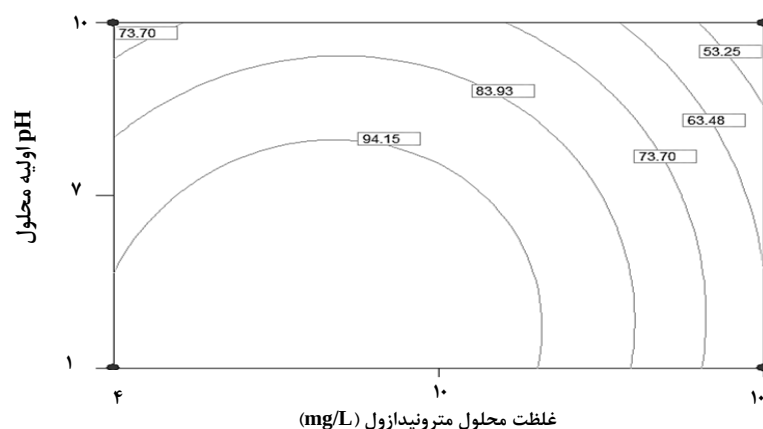


شکل ۶. بازده واکنش برحسب تغییرات غلظت محلول مترونیدازول و زمان پرتودهی (غلظت نانو فوتوکاتالیست: 1 g/L ، غلظت هیدروژن پراکسید: 50 mg/L و $\text{pH}=7$).

همچنین با طولانی‌تر شدن زمان پرتودهی تا 180 min ، بازده حذف مترونیدازول به 80% درصد رسیده است [۱۴].

۳-۴ تأثیر pH اولیه محلول بر بازده تخریب مترونیدازول

نمودار خطوط هم تراز بازده واکنش برحسب تغییرات غلظت محلول آنتی‌بیوتیک مترونیدازول و pH اولیه محلول را در شکل (۷) مشاهده می‌کنید که تأثیر معکوس pH بر بازده تخریب مترونیدازول را نشان می‌دهد. نتایج بیانگر این است که در غلظت مترونیدازول معادل با 10 mg/L ، غلظت نانو فوتوکاتالیست 1 g/L ، زمان پرتودهی 90 min و غلظت هیدروژن پراکسید 50 mg/L ، چنان‌چه pH محیط از ۴ به ۱۰ افزایش یابد، بازده تخریب آلاینده از حدود 100% درصد به 73% درصد کاهش می‌یابد. علت این امر می‌تواند حضور بیشتر یون‌های هیدروژن در محیط اسیدی باشد که منجر به تشکیل رادیکال‌های هیدروژن، و درنهایت تبدیل به رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شوند [۱۴]. همچنین، در فرایندهای اکسایش پیشرفته فوتوکاتالیستی، pH نقش مهمی در تخریب آلاینده‌ها دارد زیرا بر بار سطح فوتوکاتالیست تأثیر می‌گذارد. درواقع، برهم‌کنش الکتروستاتیکی بین سطح نیم‌رسانا، مولکول‌های حلال و رادیکال‌های باردار تشکیل شده در خلال اکسایش فوتوکاتالیستی، به pH محلول وابسته است [۳۴]. در پژوهش‌های پیشین، در فرایند حذف فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در محلول‌های آبی با بهره‌گیری از نانو ذرات تیتانیم اکسید، مقدار pH مطلوب در حالت اسیدی $4/5$ به دست آمده است [۱۴]. بهروزی نوید و همکاران [۳۳] اثر pH را در حذف فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در محدوده ۲ تا ۱۰ بررسی کردند که در $\text{pH} = 4$ ، حذف آنتی‌بیوتیک 95% درصد را گزارش کردند.

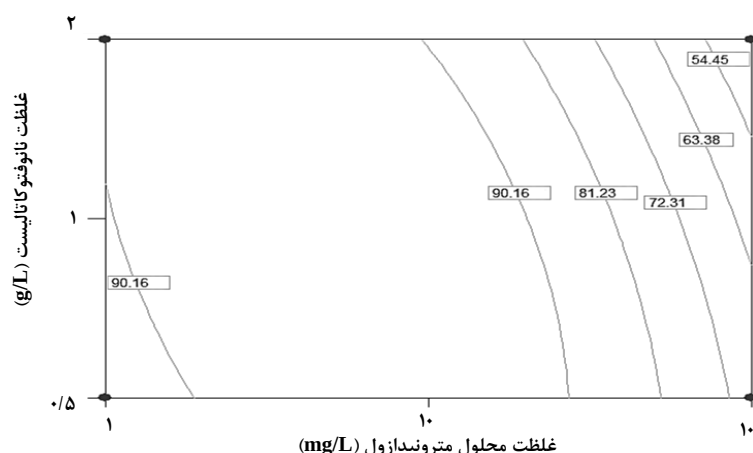


شکل ۷. بازده واکنش برحسب تغییرات غلظت محلول مترونیدازول و pH اولیه محلول (غلظت نانوفوتوکاتالیست: ۱ g/L، زمان پرتودهی: ۹۰ min و غلظت هیدروژن پراکسید: ۵۰ mg/L).

۳-۵ تأثیر غلظت نانوفوتوکاتالیست بر بازده تخریب مترونیدازول

نمودار خطوط هم تراز بازده واکنش برحسب تغییرات غلظت محلول آنتی‌بیوتیک مترونیدازول و غلظت نانوفوتوکاتالیست را در شکل (۸) مشاهده می‌کنید. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نانوفوتوکاتالیست، بازده تخریب مترونیدازول کاهش می‌یابد. این موضوع نشانگر این مزیت است که با مصرف مقادیر کمتری از نانوفوتوکاتالیست (۰/۵ g/L)، می‌توان به بازده مطلوب (در حدود ۹۰ درصد) دست یافت. به‌طور کلی، در واکنش‌های اکسایش پیشرفته فوتوکاتالیستی، با افزایش غلظت فوتوکاتالیست، سرعت حذف آلاینده‌ها افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، غلظت‌های بالای فوتوکاتالیست، بر سرعت واکنش فوتوکاتالیستی تأثیر می‌گذارند، زیرا مانع رسیدن نور مرئی می‌شوند و واکنش را تحت تأثیر خود قرار

می‌دهند [۳۵]. در پژوهش‌های پیشین، در فرایند حذف فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در محلول‌های آبی دارای نانو ذرات روی اکسید با غلظت اولیه ۸۰ mg/L مترونیدازول، با افزایش میزان کاتالیست از ۰/۵ g/L به ۱/۵ g/L، اثر افزایشی بر حذف مترونیدازول نداشتند و در ادامه با افزایش بیشتر غلظت کاتالیست تا مقدار ۳ g/L، روند کاهشی در حذف مترونیدازول مشاهده شده است [۱۲]. در پژوهشی که وانگ و همکاران [۳۲] انجام دادند، بازده حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول با کاتالیست $K_6Nb_{10}O_{30}$ با غلظت اولیه ۱۰ mg/L مترونیدازول، برای کم‌ترین حد کاتالیست معادل با ۰/۵ g/L، ۵۵ درصد بوده که با افزودن غلظت کاتالیست به ۱ g/L، بازده حذف به ۶۵ درصد رسید. همچنین در حداکثر غلظت ۱/۵ g/L کاتالیست به کار رفته، ۷۵ درصد حذف مترونیدازول حاصل شده است.



شکل ۸. بازده واکنش برحسب تغییرات غلظت محلول مترونیدازول و غلظت نانوفوتوکاتالیست (زمان پرتودهی: ۹۰ min، غلظت هیدروژن پراکسید: ۵۰ mg/L و pH=۷).

تجربی و نتایج پیش‌بینی‌شده از مدل برای میزان تخریب مترونیدازول را در شکل (۹) مشاهده می‌کنید.

برای نشان دادن تطابق مطلوب بین پاسخ‌های تجربی و پاسخ‌های پیش‌بینی‌شده به کمک مدل، از معیار R^2 استفاده می‌شود که مقدار این متغیر بین صفر تا یک است [۲۵]. مقدار R^2 در مدل این پژوهش ۰/۹۵ است که نشان از تطابق مطلوب داده‌های تجربی با داده‌های پیش‌بینی‌شده از مدل دارد (شکل ۸). همچنین، مقدار R^2 اصلاح‌شده معادل ۰/۹۳ است که بیانگر دقت برازش مدل است.

۴. نتیجه‌گیری کلی

این پژوهش نشان داد که نانوفوتوکاتالیست ترکیبی تیتانیم اکسید و آهن اکسید بر پایه زئولیت طبیعی ایرانی (کلینوپتیلولایت)، می‌تواند به‌عنوان یک گزینه کاربردی برای تخریب آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از فاضلاب‌های صنایع دارویی و منابع آب به‌کار گرفته شود. تحلیل نتایج با بهره‌گیری از نرم‌افزارهای آماری بر اساس روش سطح پاسخ نشان داد که افزایش زمان پرتودهی و کاهش pH، بازدهی تخریب مترونیدازول را افزایش می‌دهد. این درحالی‌است که با افزایش غلظت آلاینده، بازدهی حذف کاهش می‌یابد. همچنین، بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، بازده فرایند تخریب فوتوکاتالیستی مترونیدازول با بهره‌گیری از این نانوفوتوکاتالیست، به‌نحو چشمگیری بالا بوده (۹۹/۴ درصد) و حتی در کم‌ترین سطح محدوده غلظت (۰/۵ mg/L) و بالاترین غلظت آلاینده (۱۰۰ mg/L)، قادر به تخریب مترونیدازول در حدود ۷۰ درصد است.

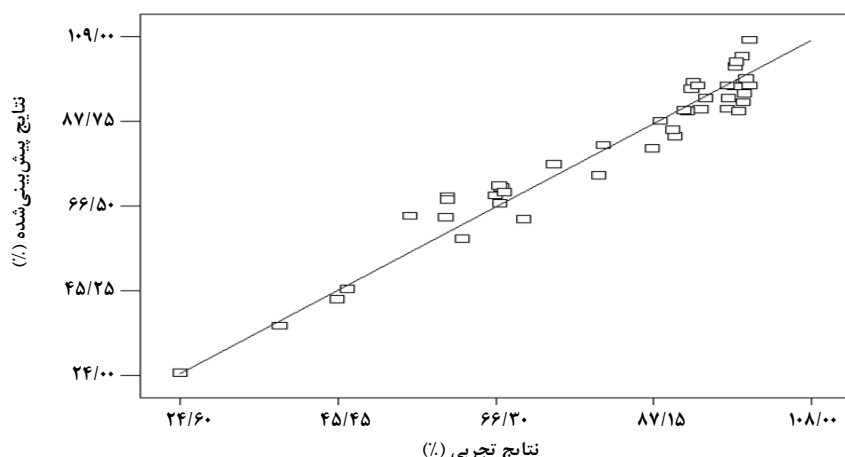
باید گفت که اثر دمای واکنش، غلظت نمک‌های محلول و تداخل بین آلاینده‌های دارویی در این پژوهش بررسی نشده است که می‌تواند موضوع مطالعات قرار گیرد.

۳-۶ مدل استخراجی برای تخریب آنتی‌بیوتیک مترونیدازول

مدل آماری مرتبه دومی که طراحی Design Expert برای تخریب مترونیدازول در این پژوهش ارائه می‌دهد، در قالب رابطه (۳) بیان می‌شود:

$$R = +96.60 - 14.42 * A - 3.64 * B + 11.73 * C - 11.98 * D + 3.19 * E \quad (3)$$

در مدل ارائه شده، ضریب هر عامل با نصف اثر آن برابر است. به این ترتیب، غلظت محلول مترونیدازول (A) با ضریب ۱۴/۴۲- بیشترین تأثیر را در تخریب مترونیدازول دارد، به‌طوری‌که با افزایش غلظت آلاینده، بازده تخریب کاهش می‌یابد. pH اولیه محلول (D) با ضریب ۱۱/۹۸- دومین عامل مؤثر در تخریب مترونیدازول است که در بازدهی حذف دارو تأثیر معکوس دارد. سومین عامل مؤثر، مدت زمان پرتودهی (C) با ضریب ۱۱/۷۳+ است که با افزایش زمان، بازده تخریب آلاینده زیست تخریب ناپذیر افزایش می‌یابد. غلظت نانوفوتوکاتالیست (B) با ضریب ۳/۶۴- چهارمین عامل مؤثر در حذف آلودگی است. اثر معکوس غلظت نانوفوتوکاتالیست در بازده تخریب مترونیدازول به این معناست که در غلظت‌های پایین نانوفوتوکاتالیست می‌توان به بازده بالای تخریب آلاینده رسید. نتایج



شکل ۹. نتایج تجربی (مربع‌ها) و نتایج پیش‌بینی‌شده از مدل (خط تیره) برای تخریب مترونیدازول.

- [9] Naddeo, V., Uyguner-Demirel, C. S., Prado, M., Cesaro, A., Belgiorno, V., Ballesteros, F., "Enhanced ozonation of selected pharmaceutical compounds by sonolysis", *Environmental Technology*, Vol. 36, pp. 1876-1883, (2015).
- [10] Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F. R., Silva, A. M. T., "An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU", *Environment International*, Vol. 75, pp. 33-51, (2015).
- [11] Poyatos, J. M., Muñoz, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., Osorio, F., "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art", *Water, Air, Soil Pollution*, Vol. 205, pp. 187-204, (2010).
- [12] Farzadkia, M., Esrafil, A., Baghapour, M. A., Shahamat, Y. D., Okhovat, N., "Degradation of metronidazole in aqueous solution by nano-ZnO/UV photocatalytic process", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 52, pp. 4947-4952, (2014).
- [13] El-Sayed, G. O., Dessouki, H. A., Jahin, H. S., Ibrahim, S. S., "Photocatalytic Degradation of Metronidazole in Aqueous Solutions by Copper oxide nanoparticles", *Journal of Basic and Environmental Sciences*, Vol. 1, pp. 102-110, (2014).
- [14] نجفی، ص.، پهنزادی، م.، و شکری، م.، "مطالعه حذف فتوکاتالیزوری آنتی بیوتیک مترونیدازول در محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات TiO_2 تحت تابش UV-A تاثیر پارامترهای عملیاتی"، شانزدهمین همایش ملی بهداشت محیط ایران، تبریز، ۷-۱، (مهر ۱۳۹۲).
- [15] Gaya, U. I., Abdullah, A. H., "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 9, pp. 1-12, (2008).
- [16] Ganesh Rajal, G., Parthiban, R., Pandian, K., "Effective removal of antibiotic metronidazole from water by using bimetallic nanoparticles", *Journal of Innovative Research and Solution (JIRAS)*, Vol. 1, pp. 245-253, (2014).
- [17] Hernández, A., Maya, L., Sánchez-Mora, E., Sánchez, E. M., "Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxide $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ ", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 42, pp. 71-78, (2007).
- [18] Wang, C., Shi, H., Li, Y., "Synthesis and characteristics of natural zeolite supported Fe^{3+} - TiO_2 photocatalysts", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 6873-6877, (2011).
- [19] Rajaeiyan, A., Bagheri-Mohagheghi, M. M., "Comparison of sol-gel and co-precipitation methods on the structural properties and phase transformation of γ and α - Al_2O_3 nanoparticles", *Advances in Manufacturing*, Vol. 1, pp. 176-182, (2013).

۵. تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از نتایج پایان‌نامه کارشناسی ارشد با عنوان ارزیابی تخریب داروهای مترونیدازول و دیفن هیدرامین در آب‌های آلوده توسط نانوفتوکاتالیست‌های تیتانیم اکسید/ آهن اکسید و روی اکسید/ آهن اکسید بر پایه زئولیت کلینوپتیلولایت استوار است که با همکاری و حمایت آزمایشگاه مرکزی و پژوهشکده محیط‌زیست دانشگاه اصفهان و شرکت داروسازی امین اجرا شده است.

مراجع

- [۱] روئینا، م.، و شایگان، ج.، "مروری بر طراحی، ساخت و عملکرد استخرهای تثبیت فاضلاب"، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۱۴، ۱۳-۲۵، (۱۳۹۴).
- [۲] خبرگزاری مهر، "اسامی ۱۰ قلم داروی اول تجویزی توسط پزشکان ایرانی"، <http://www.mehrnews.com>، (۱۱ بهمن ۱۳۹۲).
- [3] Ahmed, M. J., Theydan, S. K., "Microporous activated carbon from Siris seed pods by microwave-induced KOH activation for metronidazole adsorption", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 99, pp. 101-109, (2013).
- [4] Dong, S., Li, Y., Sun, J., Yu, C., "Facile synthesis of novel ZnO/RGO hybrid nanocomposites with enhanced catalytic performance for visible-light-driven photodegradation of metronidazole", Vol. 145, pp. 357-365, (2014).
- [5] Farzadkia, M., Bazrafshan, E., Esrafil, A., Yang, J.-K., Shirzad-Siboni, M., "Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO_2 nanoparticles", *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, Vol. 13, pp. 1-8, (2015).
- [6] 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, biodegradability improvement", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, pp. 16435-16444, (2016).
- [7] Fang, T., Liao, L., Xu, X., Peng, J., Jing, Y., "Removal of COD and colour in real pharmaceutical wastewater by photoelectrocatalytic oxidation method", *Environmental Technology*, Vol. 34, pp. 779-786, (2013).
- [8] Homem, V., Santos, L., "Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review", *Journal of Environmental Management*, Vol. 92, pp. 2304-2347, (2011).

- [20] Faramarzpour, M., Vossoughi, M., Borghei, M., "Photocatalytic degradation of furfural by titania nanoparticles in a floating-bed photoreactor", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 146, pp. 79-85, (2009).
- [21] Bu, X., Wang, Y., Li, J., Zhang, C., "Improving the visible light photocatalytic activity of TiO_2 by combining sulfur doping and rectorite carrier", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 628, pp. 20-26, (2015).
- [22] Boxi, S. S., Paria, S., "Effect of silver doping on TiO_2 , CdS , ZnS nanoparticles for the photocatalytic degradation of metronidazole under visible light", *RSC Advances*, Vol. 4, pp. 37752-37760, (2014).
- [23] Oehlert, G. W., "A First Course in Design and Analysis of Experiments", New York, United States: W.H. Freeman & Co Ltd, pp. 1-12, (2010).
- [24] Guaracho, V. V., Kaminari, N. M. S., Ponte, M. J. J. S., Ponte, H. A., "Central Composite experimental design applied to removal of lead and nickel from sand", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172, pp. 1087-1092, (2009).
- [25] [25] Betianu, C., Caliman, F. A., Gavrilescu, M., Cretescu, I., Cojocaru, C., Poullos, I., "Response surface methodology applied for Orange II photocatalytic degradation in TiO_2 aqueous suspensions", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 83, pp. 1454-1465, (2008).
- [۲۶] داوری، ن، "ارزیابی تخریب داروهای مترونیدازول و دیفن هیدرامین از آب‌های آلوده توسط نانوفتوکاتالیست‌های تیتانیوم اکسید/ آهن اکسید و اکسید روی/ آهن اکسید بر پایه زئولیت طبیعی (کلینوپتیلولایت)"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی گرایش محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه اصفهان، (۱۳۹۵).
- [27] Korkuna, O., Lebeda, R., Skubiszewska-Zięba, J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V. M., Ryczkowski, J., "Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 87, pp. 243-254, (2006).
- [28] Majdan, M., Kowalska-Ternes, M., Pikus, S., Staszczuk, P., Skrzypek, H., Zięba, E., "Vibrational and scanning electron microscopy study of the mordenite modified by Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Cd", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 649, pp. 279-285, (2003).
- [29] Cruciani, G., "Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 67, pp. 1973-1994, (2006).
- [30] Battisha, I. K., Afify, H. H., Ibrahim, M., "Synthesis of Fe_2O_3 concentrations and sintering temperature on FTIR and magnetic susceptibility measured from 4 to 300 K of monolith silica gel prepared by sol-gel technique", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 306, pp. 211-217, (2006).
- [31] Kannaiyan, D., Kochuveedu, S. T., Jang, Y. H., Jang, Y. J., Lee, J. Y., Lee, J., Lee, J., Kim, J., Kim, D. H., "Enhanced Photophysical Properties of Nanopatterned Titania Nanodots/Nanowires upon Hybridization with Silica via Block Copolymer Templated Sol-Gel Process", *Polymers*, Vol. 2, pp. 490, (2010).
- [32] Wang, H., Zhang, G., Gao, Y., "Photocatalytic degradation of metronidazole in aqueous solution by niobate $\text{K}_6\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ", *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, Vol. 15, pp. 345-349, (2010).
- [۳۳] بهروزی نوید، م، علیا، م، و منکچیان، ک، "حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از فاضلاب کارخانه‌های داروسازی به روش اکسایش پیشرفته $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ "، پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، تهران، ۹-۱۰، (۱۳۹۰).
- [34] Hapeshi, E., Achilleos, A., Vasquez, M. I., Michael, C., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D., Kassinos, D., "Drugs degrading photocatalytically: Kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions", *Water Research*, Vol. 44, pp. 1737-1746, (2010).
- [35] Elmolla, E. S., Chaudhuri, M., "Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO_2 and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ photocatalysis", *Desalination*, Vol. 252, pp. 46-52, (2010).