

بررسی راندمان حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی آهن صفر ظرفیتی/گرافن

امین عبادی^{۱*}، فرشته هاشمیان قهفرخی^۲

^۱ گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کازرون، کازرون، ایران، ^۲ گروه شیمی، اداره کل آموزش و پرورش استان کهگیلویه و بویراحمد، شهرستان بویراحمد، یاسوج، ایران

تاریخ وصول: ۱۴۰۲/۰۸/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۲۳

چکیده

زمینه و هدف: آنتی بیوتیک‌ها بخشی از آلاینده‌های نوپدید در محلول‌های آبی هستند که به دلیل خاصیت تجمع، اثرات سوء مختلف و ایجاد مقاومت‌های دارویی، در غلظت‌های محیطی بسیار پایین، سلامت انسان و محیط زیست را تهدید می‌کنند. این امر تأمین تسهیلات تصفیه فاضلاب در منابع تولید این مواد را ضروری می‌نماید تا از رها شدن بی‌رویه آن‌ها در محیط زیست جلوگیری به عمل آید. لذا هدف از این مطالعه تعیین و بررسی راندمان حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی آهن صفر ظرفیتی/گرافن بود.

روش بررسی: این یک مطالعه تجربی می‌باشد که در سال ۱۴۰۲ انجام شد. در این مطالعه نانوکامپوزیت‌های آهن قرار گرفته بر پایه گرافن به روش شیمی سبز و استفاده از آب انار به عنوان کاهنده سنتز شد. مشخصات فیزیکی و ساختاری جاذب سنتز شده با تکنیک‌های XRD، SEM و TEM مورد آنالیز قرار گرفت. در این مطالعه اثر متغیرهایی نظیر pH محلول (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)، دوز جاذب (۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ میلی گرم)، غلظت اولیه (۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر)، زمان تماس (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه) و دمای واکنش (۵، ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی گراد) در حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول تحت فرآیند جذب سطحی به وسیله نانو جاذب‌های آهن صفر ظرفیتی/گرافن مورد مطالعه قرار گرفت. برای اندازه‌گیری غلظت باقیمانده آنتی بیوتیک مترونیدازول از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج حداکثر جذب (۳۲۰ نانومتر) استفاده شد. داده‌های جمع‌آوری شده با استفاده از آزمون‌های آماری آنالیز واریانس تجزیه و تحلیل شدند.

یافته‌ها: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخص می‌کند که اندازه ذرات نمونه کاتالیست مذکور در محدوده بین ۴۰-۶۰ نانومتر است. همچنین شکل تقریباً کروی نانو ذرات کاتالیست مذکور نیز، از این شکل آشکار می‌شود. نتایج این مطالعه نشان داد که در pH بهینه ۵ بیشترین راندمان حذف مترونیدازول در حضور نانو ذرات ۵ درصد آهن قرار گرفته بر پایه گرافن به دست آمد. همچنین نتایج نشان داد که در زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت اولیه آنتی بیوتیک مترونیدازول، ۵۰ میلی گرم در لیتر، راندمان حذف برابر ۹۲ درصد می‌باشد. دوز بهینه و اقتصادی کاتالیست برابر ۰/۱ گرم و دمای واکنش نیز برابر با ۴۵ درجه سانتی گراد به دست آمد.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که فرآیند کاتالیستی نانو ذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن می‌تواند یک فرآیند کارآمد در زمینه حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از محلول‌های آبی باشد و با توجه به سادگی جداسازی آن به وسیله یک میدان مغناطیسی خارجی، می‌تواند جایگزین مناسبی برای سایر کاتالیست‌ها محسوب شود.

واژه‌های کلیدی: جذب آلاینده مترونیدازول، جاذب، نانو ذرات آهن، گرافن

*نویسنده مسئول: امین عبادی، کازرون، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کازرون، گروه شیمی

Email: ebadiamin88@yahoo.com

"نشریه علمی پژوهشی ارمغان دانش وابسته به دانشگاه علوم پزشکی یاسوج، یک نشریه با دسترسی آزاد است و تمامی مقالات منتشر شده در این نشریه به صورت دسترسی آزاد منتشر می‌شوند."

مقدمه

اخیرا فرآورده‌های دارویی به فراوانی در پساب تصفیه خانه‌های فاضلاب، آب‌های سطحی، زیرزمینی و به خصوص آب‌های آشامیدنی یافت شده‌اند. این فرآورده‌های دارویی، با دارا بودن نیمه عمر طولانی، در محیط زیست پایدار هستند (۱ و ۲). چنانچه این مواد در مرحله تصفیه فاضلاب حذف و یا تجزیه زیستی نشوند، به محیط زیست و در نهایت به آب آشامیدنی وارد می‌گردند. از میان ترکیبات دارویی مسبب آلودگی محیط زیست، می‌توان به آنتی‌بیوتیک‌ها اشاره نمود. این مواد باعث اختلال در فرآیند تصفیه فاضلاب و اکولوژی میکروبی آب‌های سطحی می‌شوند. این مواد، همچنین در مخازن هوادهی تصفیه فاضلاب شهری سبب غلبه باکتری‌های مقاوم در برابر سایر باکتری‌ها می‌گردد (۳ و ۴). آنتی‌بیوتیک‌ها، گروه بزرگی از مواد دارویی هستند که به طور گسترده در درمان عفونت‌های پزشکی، دامپزشکی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند، به طوری که حدود ۱۵ درصد مصرف کل داروها، مربوط به این گروه است (۵ و ۶). با توجه به این که آنتی‌بیوتیک‌ها بر اساس تأثیر بر میکروارگانیسم‌ها طراحی می‌گردند، می‌توانند ارگانیسم‌هایی مانند؛ باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌های ریز را نیز تحت تأثیر قرار دهند. گسترش باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک، بر هم زدن تعادل زیست محیطی و ایجاد عوارض پیش بینی

نشده روی انسان و حیوانات از عواقب حضور این ترکیبات خواهد بود (۷ و ۸).

همچنین آنتی‌بیوتیک‌ها دارای توانایی تأثیر بر جمعیت میکروبی سیستم‌های تصفیه فاضلاب هستند. در اثر حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در سیستم‌های تصفیه، فعالیت باکتری‌های فاضلاب مهار گردیده و این امر می‌تواند بر تجزیه مواد آلی به طور جدی تأثیرگذار باشد (۹). به طور معمول آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل ناکارآمدی تکنولوژی‌های متداول تصفیه فاضلاب، از طریق پساب خروجی به محیط زیست راه یافته‌اند. در نتیجه، وجود آنها در جریان‌های محلی و در سراسر جهان، به ویژه در جریان‌هایی که به طور مستقیم، پساب تصفیه شده را دریافت می‌کنند، مشاهده شده است (۱۰). بررسی انجام شده روی فاضلاب‌های بیمارستانی نشان داد که مواد ویژه‌ای مانند؛ ید و ترکیبات آن، آنتی‌تومورها، آنتی‌بیوتیک‌ها و ارگانوآلوزنه، غالباً بدون هیچ گونه تجزیه‌ای از تصفیه خانه فاضلاب خارج می‌شوند و می‌توانند با ایجاد عدم تعادل بیولوژیکی، آلودگی محیط زیست طبیعی را موجب گردند (۱۱ و ۱۲). آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست می‌توانند در خاک و رسوبات تجمع پیدا کرده و از این طریق باعث اثرات سو روی عملکرد طبیعی اکوسیستم و همچنین کاهش میزان تجزیه طبیعی آلاینده‌ها، از طریق تولید آنتی‌ارگانیسم‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک‌ها، شوند (۱۳ و ۱۴). علاوه بر آن، ژن‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک‌ها می‌توانند وارد منابع آب آشامیدنی شده و از این طریق، موجب تولید

بیماری‌های مقاوم به آن‌ها گردند (۱۵). بنابراین، حذف مواد دارویی، قبل از تخلیه به محیط، یک تلاش بسیار ارزشمند خواهد بود (۱۶ و ۱۷).

روش‌های متعددی برای حذف انواع آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌های آبی پیشنهاد شده‌اند، که می‌توان به پرتو فرابنفش (۱۸)، نانو ذرات آهن (۱۹)، جذب سطحی، کواگولاسیون، شبه فنتون و سایر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (۲۰ و ۲۱)، فتوکاتالیست، نانوفیلتراسیون (۲۲)، نانو لوله‌های کربنی (۲۳)، کربن فعال و غشاها (۲۴) و غیره اشاره نمود. هر یک از روش‌های نام برده شده با وجود مزایا، معایبی نیز دارند که در اکثر موارد استفاده از آن‌ها را با مشکل روبرو می‌سازد. بر اساس محدودیت‌ها و مطالب فوق ساخت جاذب‌هایی با ظرفیت جذب بالا و کاتالیزورهای مناسب برای جداسازی سریع و آسان آلاینده‌ها مورد نیاز است، که استفاده از نانوتکنولوژی را می‌توان راه حل مشکل دانست. یکی از ویژگی‌های برجسته‌ای که باعث ظهور هر چه بیشتر فناوری نانو شده است، نسبت سطح به حجم بالای نانو مواد است. به دلیل این ویژگی برجسته و دیگر خواص منحصر به فرد، نانوذرات می‌توانند پتانسیل بالایی در جذب آلاینده‌ها از محیط‌های آلوده داشته باشند. امروزه استفاده از نانوذرات آهن به دلیل سمی نبودن، فراوانی، دسترسی آسان، ارزان بودن و قابلیت خوب در حذف آلاینده‌های شیمیایی، مورد توجه زیادی قرار گرفته است، به گونه‌ای که خاصیت مغناطیسی،

اکسایش، فتوکاتالیستی و جذب آن‌ها، کاربرد خوبی در فرآیندهای تصفیه آب و پساب داشته است. در حال حاضر، تمرکز فناوری نانو در زمینه حذف آلاینده‌ها، خصوصاً آنتی‌بیوتیک‌ها و آلاینده‌های آلی، بر سنتز نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی است (۲۵ و ۲۶). این روش دارای مزایایی بیش از جاذب‌های معمولی است، زیرا دارای انتخاب‌گری در جذب، پاسخ‌های مغناطیسی قوی، دوست‌دار محیط زیست بودن، پایداری در شرایط محیطی، هزینه ساخت کم، سرعت ساخت بالا، قابلیت احیا و استفاده مجدد، کارایی بالا و جداسازی راحت این ترکیبات می‌باشد (۲۷).

بهرامی اصل و همکاران فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری غیر همگن با کاتالیست نانوذرات اکسید منیزیم جهت حذف متروئیدازول از محلول آبی را مورد بررسی قرار دادند (۲۸). سنچولی و همکاران در بررسی کارایی فرآیند سونونانوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در حذف آنتی‌بیوتیک متروئیدازول از محیط‌های آبی را مورد مطالعه قرار دادند (۲۹). خسروی و همکاران حذف فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک متروئیدازول، با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی آهن اکسید/سیلیسیم اکسید/تیتانیوم اکسید را مورد بررسی قرار دادند (۳۰).

کالدیس و همکاران تخریب آنتی‌بیوتیک متروئیدازول را با استفاده از نانوکامپوزیت‌های گرافن اکسید/آهن اکسید به عنوان کاتالیست هتروژن و به وسیله فرآیند الکتروفنتون مورد بررسی قرار

دادند (۳۱). در گزارشی دیگر وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۸، نانوکامپوزیت‌های آهن صفر ظرفیتی/گرافن - تیتانیوم اکسید را به طور موفقیت‌آمیزی سنتز نمودند و آنها را جهت اکسایش فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول به کار بردند. این نانوکامپوزیت، فعالیت بالایی را در حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از خود نشان داد (۳۲)، لذا هدف از این مطالعه تعیین و بررسی راندمان حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی آهن صفر ظرفیتی/گرافن بود.

روش بررسی

این یک مطالعه تجربی می‌باشد که در سال ۱۴۰۲ انجام شد. در این مطالعه نانوکامپوزیت‌های آهن قرار گرفته بر پایه گرافن به روش شیمی سبز و استفاده از آب انار به عنوان کاهنده سنتز شد. مشخصات فیزیکی و ساختاری جاذب سنتز شده با تکنیک‌های XRD، SEM و TEM مورد آنالیز قرار گرفت. در این مطالعه اثر متغیرهایی نظیر pH محلول (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)، دوز جاذب (۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم)، غلظت اولیه (۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان تماس (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه) و دمای واکنش (۵، ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد) در حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول تحت فرآیند جذب سطحی به وسیله نانو جاذب‌های آهن صفر ظرفیتی/گرافن مورد مطالعه قرار گرفت.

روند کلی تهیه نانو ذرات گرافن از گرافن اکسید به صورت زیر است؛ تهیه گرافن اکسید از گرافیت با استفاده از روش هامر (۳۳)، ۳۰ دقیقه اولتراسوند گرافن اکسید آب دوست در آب (دمای اتاق - توان ۶۰ وات)، کاهش گرافن اکسید به وسیله قرار دادن آن در کوره تحت اتمسفر آرگون در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۵ دقیقه، جهت تهیه گرافن منبسط شده، ۳۰ دقیقه اولتراسوند گرافن آب گریز در حلال اتانول (دمای اتاق - توان ۶۰ وات)، صاف کردن با کاغذ صافی و خشک کردن ماده حاصل در آون در دمای ۸۰-۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت به منظور ایجاد نانو ذرات گرافن.

جهت تهیه نانو ذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن، مقادیر متفاوت از یون‌های Fe^{+3} با اضافه کردن محلول آهن کلرید ۶ آبه حل شده در آب مقطر به سوسپانسیون پودر گرافن، تهیه شد. در اینجا غلظت نانوذرات آهن ۱، ۳، ۵ و ۷ نسبت به پودر گرافن در نظر گرفته شده است. سپس محلول آب انار تازه تهیه شده به عنوان عامل کاهنده تحت هم‌زن مغناطیسی به محلول فوق اضافه گردید. در این مرحله کاهش Fe به Fe^{+2} انجام خواهد گرفت. در ادامه، سوسپانسیون حاصل، صاف شد و چندین مرتبه با آب مقطر شسته شد و سپس در آون در دمای ۸۰-۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا کاتالیست‌های (جاذب‌های) مورد نظر تهیه شود. در این تحقیق، نانو ذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن، با استفاده از آب انار به عنوان عامل کاهنده تهیه شده‌اند.

غلظت استاندارد مترونیدازول، تعدادی محلول با غلظت‌های ۵ تا ۱۷۵ میلی‌گرم در لیتر از آنتی‌بیوتیک مترونیدازول تهیه و جذب آن‌ها در طول موج ماکزیمم اندازه‌گیری گردید.

جهت بررسی تأثیر تغییرات pH در فرآیند حذف مترونیدازول، نمونه‌های مورد نظر، با افزودن سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار و هیدروکلریک اسید (HCl) ۰/۱ مولار در دامنه pH متفاوت، تنظیم شد. در این جا محلولی از آنتی‌بیوتیک مترونیدازول با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه گردید. سپس در طی ۵ آزمایش در حضور ۰/۱ گرم از نانو ذرات آهن ۵ درصد قرار گرفته بر پایه گرافن به عنوان جاذب، هر بار با تنظیم pH در مقادیر ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱، بعد از ۶۰ دقیقه اختلاط و انجام واکنش در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، جذب هر کدام از محلول‌های حاصل به وسیله دستگاه طیف‌سنجی مری - فرابنفش در طول موج ماکزیمم تعیین شده، اندازه‌گیری گردید. در پایان، راندمان حذف مترونیدازول اندازه‌گیری شد تا pH بهینه فرآیند مشخص گردد. در مرحله بعد به ترتیب مقدار بهینه زمان، دوز نانو ذره و دما به دست آمد. در شرایط بهینه به دست آمده طی آزمایش‌های مراحل قبل، به وسیله ۶ آزمایش و با تهیه محلول‌هایی از مترونیدازول با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول بعد از انجام واکنش، محاسبه گردید. برای بررسی اثرات میزان نشست نانو ذرات آهن در فرآیند حذف مترونیدازول، چهار کاتالیست به عنوان

حجم‌های مشخصی از محلول آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری در تماس با نانو ذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن سنتز شده، قرار داده و با استفاده از هم‌زن مغناطیسی، محتوی بشر به هم زده شدند. در این مرحله، مولکول‌های آنتی‌بیوتیک مترونیدازول بر روی جاذب نانو ذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن، جذب شده و از فاز آبی جدا می‌شوند. پس از سانتریفیوژ و نیز صاف کردن با کاغذ صافی به منظور جداسازی کامل فاز آبی و جاذب، میزان آنتی‌بیوتیک مترونیدازول باقی مانده در محلول آبی به وسیله طیف‌سنجی ماوراء بنفش - مرئی تعیین شده و درصد جذب سطحی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول بر روی نانو ذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن محاسبه گردید. راندمان حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول طبق رابطه زیر تعیین شد.

$$C_0 - C_1 / C_0 \times 100 = \text{راندمان حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول}$$

$$C_0 = \text{غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک مترونیدازول،}$$

$$C_1 = \text{غلظت ثانویه آنتی‌بیوتیک مترونیدازول}$$

محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مترونیدازول با حل کردن ۱ گرم پودر مترونیدازول در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد. سپس محلول‌هایی با غلظت ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۵ میلی‌گرم در لیتر، از محلول استوک اولیه ساخته شد. جذب محلول ۵۰ میلی‌گرم در لیتر مترونیدازول به منظور تعیین طول موج ماکزیمم مترونیدازول در ناحیه طیفی ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. همچنین به منظور تعیین محدوده

جاذب مورد آزمایش قرار گرفتند. در شرایط بهینه به دست آمده طی آزمایش‌های مراحل قبل، نانو ذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن با میزان نشست متفاوت ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد از نانو ذرات آهن به کار گرفته شدند و در هر مورد راندمان حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول بعد از انجام واکنش، محاسبه گردید.

داده‌های جمع‌آوری شده با استفاده از نرم‌افزار SPSS و آزمون‌های آماری آنالیز واریانس تجزیه و تحلیل شدند.

یافته‌ها

جهت تعیین فاز نمونه‌های کاتالیست تهیه شده، از بعضی از این نمونه‌ها پراش XRD گرفته شد. در شکل ۱ الگوی پراش XRD نمونه ۵ درصد نانو ذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن، ارایه شده است. واضح است که در این الگوی پراش، نوارهای مشخصه نانو ذرات آهن ($\theta_2 = 35/4^\circ$ ، $44/7^\circ$ ، $64/8^\circ$ ، $82/3^\circ$) ظاهر شده است که در این نمونه، نانو ذرات آهن، قابل تشخیص است و کاملاً با استاندارد مربوطه مطابقت دارد. همچنین نوار مشخصه گرافن در $\theta_2 = 26/3^\circ$ ظاهر شده است که کاملاً با استاندارد مربوطه مطابقت دارد (شکل ۱).

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه کاتالیست ۵ درصد نانو ذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن را نمایش می‌دهد. این شکل مشخص می‌کند که اندازه ذرات نمونه کاتالیست مذکور در محدوده‌ی بین ۶۰-۴۰ نانومتر است. همچنین شکل

تقریباً کروی نانو ذرات کاتالیست مذکور نیز، از این شکل آشکار می‌شود. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) کاتالیست ۵ درصد نانو ذرات آهن بر پایه گرافن را نمایش می‌دهد. این شکل بار دیگر مشخص می‌کند که اندازه ذرات کاتالیست تهیه شده در محدوده ۴۰ نانومتر است.

آزمایش‌های اولیه نشان دادند که نانو ذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن توانایی جذب سطحی مولکول‌های مترونیدازول از محلول‌های آبی را دارا می‌باشد. از آنجا که محلول مترونیدازول از جذب قوی برخوردار است، میزان جذب آن طی مراحل بهینه‌سازی جذب سطحی با استفاده از روش اسپکتروفتومتری ماوراء بنفش - مرئی در طول موج ۳۲۰ نانومتر تعیین گردید. بدین ترتیب که در ابتدا جذب نمونه محلول مترونیدازول با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، به منظور تعیین طول موج ماکزیم آن در ناحیه طیفی ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد که در نتیجه، طول موج ماکزیم این آنتی‌بیوتیک ۳۲۰ نانومتر گزارش گردید. نتایج حاصل از جذب محلول‌های مترونیدازول به منظور تعیین محدوده غلظتی استاندارد آن در جدول ۱ و شکل ۴ ارایه شده است. نمودار کالیبراسیون (منحنی استاندارد) نشان می‌دهد که غلظت‌های بیشتر از ۷۵ میلی‌گرم در لیتر مترونیدازول انحراف منفی از قانون بیر-لامبرت دارد، لذا بایستی آزمایشات بعدی در غلظت‌های پایین‌تر از ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر انجام شود.

۵ در مدت زمان ۶۰ دقیقه، در تماس با وزن‌های ۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۰۷ و ۰/۱ گرم از جاذب قرار گرفتند و میزان جذب سطحی و راندمان حذف مترونیدازول به ترتیب: ۲۶، ۴۷، ۶۸، ۸۴، ۸۷ و ۹۰ درصد حاصل شد و دوز بهینه نانوذره ۰/۱ گرم با راندمان ۹۰ درصد تعیین گردید (شکل ۷).

جهت بررسی اثر دما بر میزان جذب سطحی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول بر روی جاذب، محلول‌های مترونیدازول با pH بهینه و غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در محدوده دمای ۵-۵۵ درجه سانتی‌گراد در تماس با ۰/۱ گرم نانوذرات جاذب قرار گرفته و میزان راندمان حذف مترونیدازول در هر دما، پس از گذشت ۶۰ دقیقه محاسبه شد. دمای بهینه جذب آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در این فرآیند جذب ۴۵ درجه سانتی‌گراد بود (شکل ۸).

در این مرحله از مطالعه و در شرایط بهینه pH محیط برابر ۵ و جرم جاذب برابر ۰/۱ گرم و در مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه، غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول (۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی‌گرم در لیتر) وارد محیط شده و کارایی فرآیند حذف مترونیدازول در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد، بررسی شد (شکل ۹).

برای بررسی اثرات میزان نشست نانو ذرات آهن بر روی میزان حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول، چهار کاتالیزور مورد آزمایش قرار گرفتند. در شرایط بهینه به دست آمده طی آزمایش‌های مراحل قبل، نانو ذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن با میزان نشست

به منظور تعیین pH بهینه محلول آبی حاوی مترونیدازول بر میزان جذب سطحی آن بر روی سطح جاذب، محلول‌های مترونیدازول، با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در محدوده pH ۳ تا ۱۱ تهیه شده و هر یک به مدت ۶۰ دقیقه در تماس با نانو ذرات جاذب قرار داده شد. پس از سانتریفیوژ کردن و جدا کردن محلول آبی از فاز جامد، میزان مترونیدازول موجود در محلول آبی اندازه‌گیری شده و بر این اساس، راندمان حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول (درصد) بر روی سطح جاذب محاسبه شد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، بیشترین کارایی فرآیند در حذف مترونیدازول مربوط به pH برابر با عدد ۵ می‌باشد.

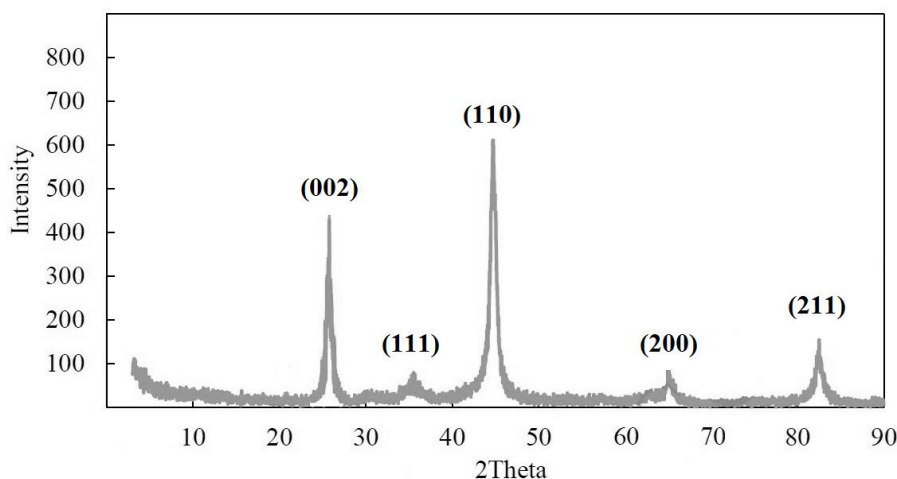
بهینه‌سازی زمان در واکنش‌های حذفی، باعث صرفه‌جویی در هزینه‌های بهره‌برداری و انرژی مصرفی می‌شود. به منظور بررسی اثر مدت زمان تماس محلول‌های آبی با نانو ذرات آهن ۵ درصد قرار گرفته بر پایه گرافن بر میزان جذب سطحی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول، محلول‌های آبی مترونیدازول با pH برابر ۵ و غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، در زمان‌های مختلف تحت شرایط آزمایشگاهی در تماس با ۰/۱ گرم جاذب قرار گرفتند. مطابق شکل ۶ بیشترین کارایی فرآیند در حذف مترونیدازول مربوط به زمان ۶۰ دقیقه با راندمان ۹۰ درصد می‌باشد.

به منظور بررسی اثر وزن نانو ذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن بر میزان جذب آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محلول‌های آبی، محلول‌های آبی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مترونیدازول با pH برابر با

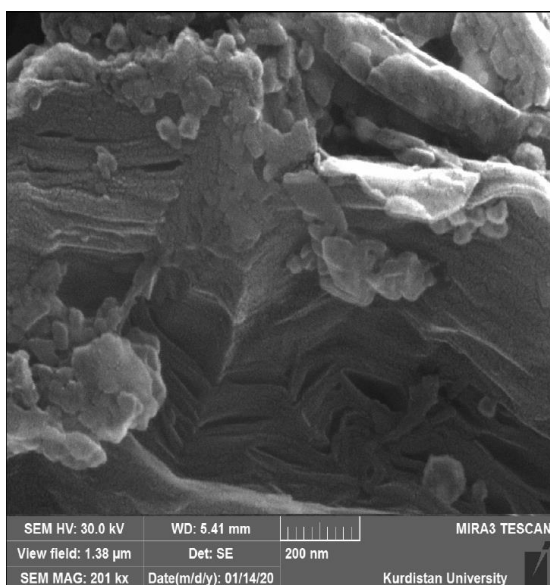
متفاوت ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد از نانو ذرات آهن به کار گرفته شدند و در هر مورد راندمان حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول بعد از انجام واکنش، محاسبه گردید (جدول ۲).

برای نشان دادن مزایای این روش کاتالیزوری، سیستم کاتالیزوری ما با چند سیستم کاتالیزوری قبلی مقایسه شد و لیست مقایسه‌ای در

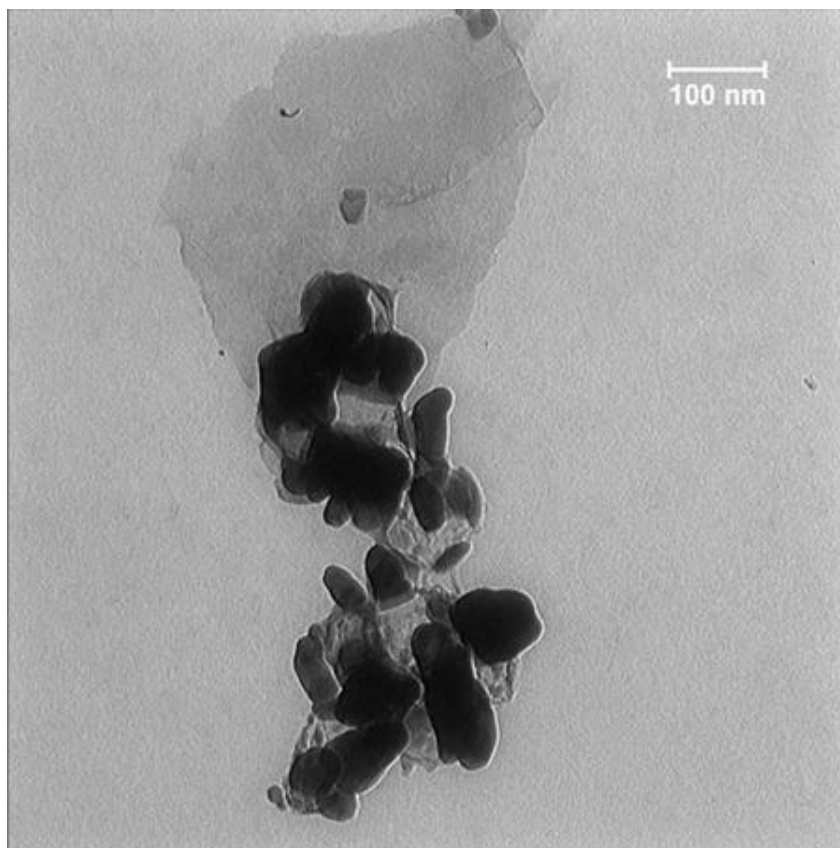
جدول ۳ خلاصه گردید. نتایج نشان می‌دهد که روش حاضر قابل مقایسه یا برتر از برخی گزارش‌های قبلی است. زمان واکنش کوتاه، بازده بالا، شرایط واکنش ملایم، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیست و جداسازی آسان کاتالیست از مخلوط واکنش، از مزایای این سیستم کاتالیزوری می‌باشد.



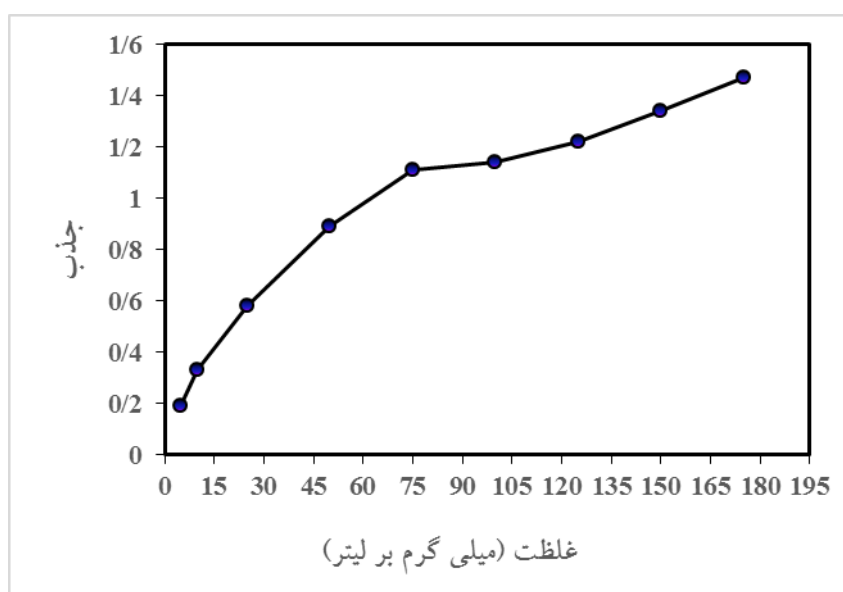
شکل ۱: الگوی پراش XRD نمونه، ۵ درصد نانو ذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن



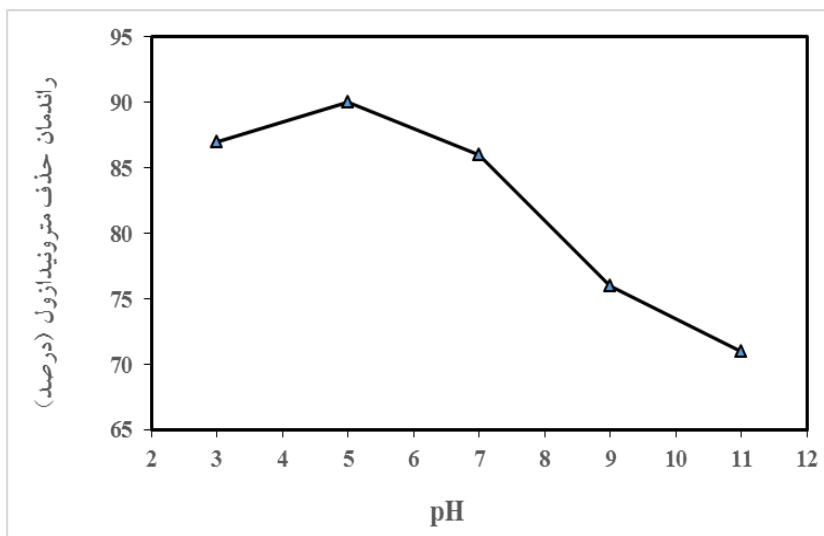
شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه ۵ درصد نانو ذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن



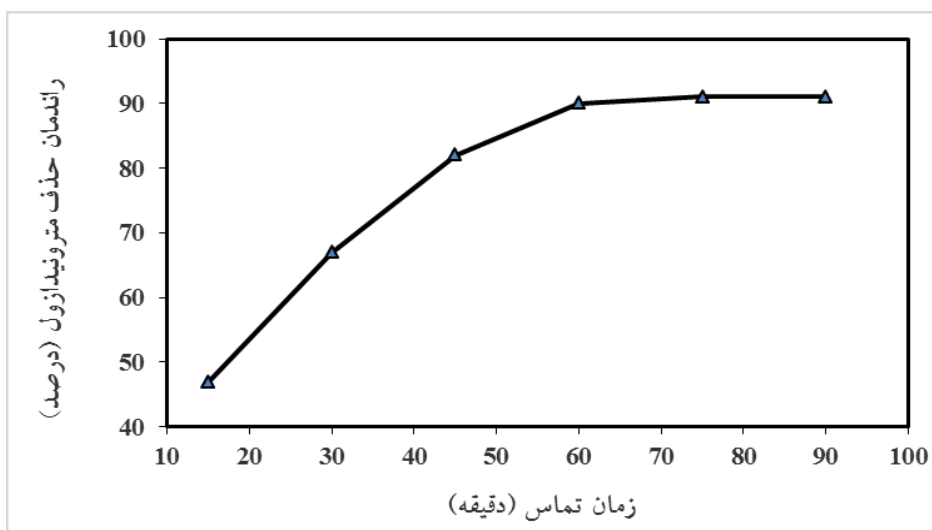
شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه ۵ درصد نانو ذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن



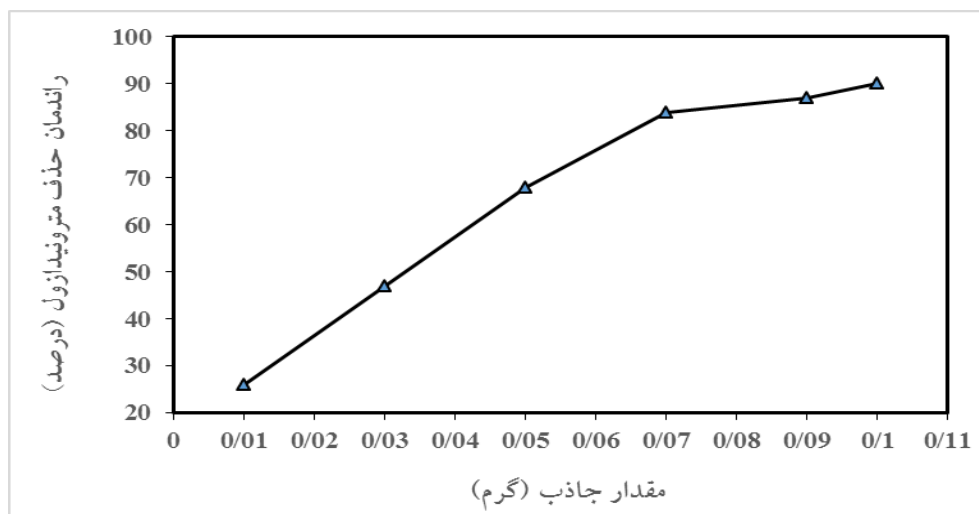
شکل ۴: منحنی استاندارد جذب در مقابل غلظت مترونیدازول



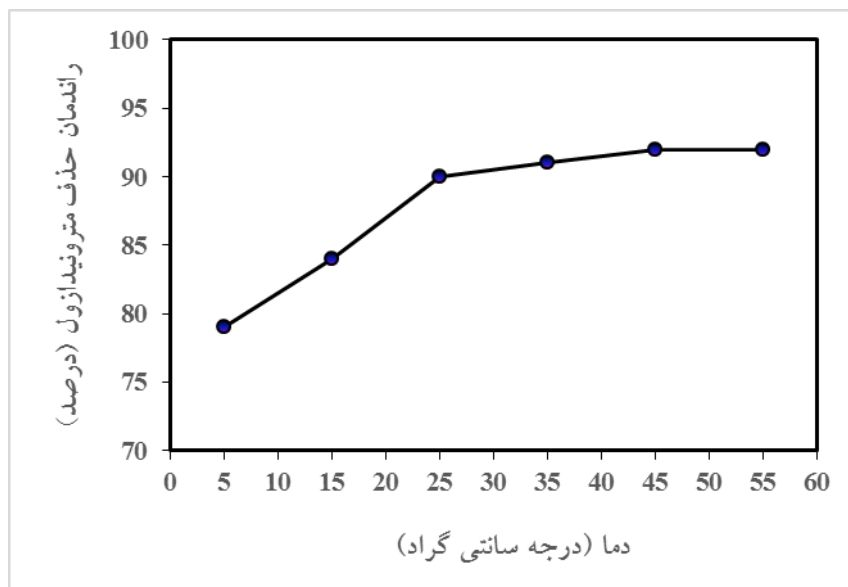
شکل ۵: اثر تغییر pH محلول بر میزان راندمان حذف متروئیدازول



شکل ۶: اثر تغییر زمان بر میزان راندمان حذف متروئیدازول



شکل ۷: اثر تغییر مقدار جاذب بر میزان راندمان حذف متروئیدازول



شکل ۸: اثر تغییر دما بر میزان راندمان حذف مترونیدازول



شکل ۹: اثر تغییر غلظت اولیه مترونیدازول بر میزان راندمان حذف مترونیدازول

جدول ۱: جذب محلول‌های با غلظت اولیه از مترونیدازول

غلظت (میلی گرم بر لیتر)	۵	۱۰	۲۵	۵۰	۷۵	۱۰۰	۱۲۵	۱۵۰	۱۷۵
جذب	۰/۱۹	۰/۳۳	۰/۵۸	۰/۸۹	۱/۱۱	۱/۱۴	۱/۲۲	۱/۳۴	۱/۴۷

جدول ۲: اثر میزان نشست نانو ذرات آهن بر راندمان حذف مترونیدازول شرایط آزمایش

راندمان حذف مترونیدازول (درصد)	کاتالیست (درصد)
۷۸	۱ Fe
۸۵	۲ Fe
۹۲	۵ Fe
۸۹	۷ Fe

دما ۴۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۶۰ دقیقه، وزن کاتالیست ۰/۱ گرم، pH برابر ۵، غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر

جدول ۳: مقایسه کارایی نانوکامپوزیت ۵ درصد آهن بر پایه گرافن با برخی از سیستم‌های کاتالیزوری قبلی در حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول

ردیف	کاتالیست	شرایط واکنش	زمان	بازده	رفرنس
۱	نانوذرات منیزیم اکسید	۰/۲۵ گرم کاتالیست، فرآیند ازن زنی، pH برابر ۱۰، غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر	۲۰ دقیقه	۹۳	۲۸
۲	نانوذرات تیتانیوم اکسید	۰/۴ گرم کاتالیست، pH برابر ۱۱، غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر	۶۰ دقیقه	۶۷/۱	۲۹
۳	آهن اکسید/سیلیسیم اکسید/تیتانیوم اکسید	۰/۵ گرم کاتالیست، تابش فرابنفش، pH برابر ۷، غلظت ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر	۱۸۰ دقیقه	۸۹	۳۰
۴	آهن اکسید/گرافن اکسید	فرآیند الکتروفتون، pH برابر ۳	۳۰۰ دقیقه	۸۶	۳۱
۵	گرافن-تیتانیوم اکسید	فرآیند فتوفتوتون، pH برابر ۵، دما ۵۵ درجه سانتی‌گراد	۸۰ دقیقه	۶۷/۶	۳۲
۶	۵ درصد آهن/گرافن	۰/۱ گرم کاتالیست، pH برابر ۵، غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دما ۴۵ درجه سانتی‌گراد	۶۰ دقیقه	۹۲	این کار

بحث

بر اساس نتایج به دست آمده، مشخص شد که

pH نقش مهمی در روند جذب سطحی دارد، یکی از فاکتورهای مهمی است که از طریق تأثیر بر ساختار مترونیدازول و بار سطحی جاذب در فرآیند جذب تأثیر می‌گذارد، برای مترونیدازول PKa برابر ۱۴/۸۸ گزارش شده است. با افزایش pH میزان جذب مترونیدازول تا pH=۵ افزایش یافته است، به طوری که در pH=۵ بالاترین جذب مترونیدازول روی جاذب نانو ذرات آهن ۵ درصد قرار گرفته بر پایه گرافن به دست آمد. علت این پدیده به ساختار مترونیدازول و pH_{zpc}

در سال‌های اخیر، تولید فاضلاب‌ها و پساب‌های حاوی ترکیبات دارویی و به تعاقب آن ورود این ترکیبات به طبیعت، یکی از تهدیدات عمده محیط زیست به شمار می‌رود و نیاز به یک سیستم کارآمد برای حذف این ترکیبات از محیط‌های آبی احساس می‌شود (۱۶)، لذا هدف از این مطالعه تعیین و بررسی راندمان حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی آهن صفر ظرفیتی/گرافن بود.

لذا مدت زمان ۶۰ دقیقه به عنوان مدت زمان بهینه در نظر گرفته شد تا در کمترین زمان ممکن، بیشترین جذب سطحی آنتی بیوتیک مترونیدازول بر روی جاذب ایجاد شود.

با افزایش مقدار وزن جاذب، میزان جذب سطحی مترونیدازول نیز افزایش می یابد. برای جلوگیری از مصرف اضافی ماده جاذب و به دست آوردن نتایج قابل قبول، مقدار ۰/۱ گرم به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد. افزایش راندمان حذف مترونیدازول با افزایش مقدار وزن جاذب نانو ذرات، احتمالاً مربوط به حضور جایگاه های فعال بیشتر در سطح کاتالیست و امکان برخورد بیشتر بین آنتی بیوتیک مترونیدازول با نانو ذرات می باشد. به عبارت دیگر می توان گفت که راندمان تجزیه کاتالیستی آلاینده های دارویی به تعداد سایت های فعال در کاتالیست مورد نظر بستگی دارد. با افزایش دوز نانو ذرات، مساحت سطح کلی کاتالیست افزایش یافته، در نتیجه تعداد سایت های فعال افزایش می یابد که نتیجه آن افزایش راندمان تجزیه کاتالیستی است.

نتایج به دست آمده از اثر تغییر دما بر میزان راندمان حذف مترونیدازول نشان دادند که با افزایش دما از ۵ تا ۴۵ درجه سانتی گراد، درصد جذب آنتی بیوتیک مترونیدازول بر روی جاذب بیشتر می شود. این نشان می دهد که فرآیند جذب سطحی مترونیدازول بر روی نانوذرات آهن قرار گرفته بر پایه گرافن در ابتدا یک فرآیند گرماگیر می باشد. دمای

گرافن که در نقطه pH حدود ۷ می باشد، ارتباط دارد (۳۴). بررسی ها نشان می دهد در pH بالاتر از pH_{zpc} بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذب ها به صورت بار منفی است. بر این اساس و با توجه به این که بار سطحی گرافن در pH بالاتر از ۷ منفی است، با افزایش pH، تعداد بارهای منفی افزایش یافته و با توجه به ماهیت آنیونی (PKa برابر ۱۴/۸۸) مترونیدازول و از دست دادن پروتون، نیروی دافعه میان جاذب و آلاینده مترونیدازول افزایش یافته و راندمان جذب آن کاهش می یابد. بنابراین pH برابر ۵ که در آن افزایش راندمان حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول صورت گرفته است، به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد.

با افزایش مدت زمان تماس محلول آبی با جاذب، درصد جذب سطحی آنتی بیوتیک مترونیدازول افزایش می یابد. در محدوده زمان ۶۰ تا ۹۰ دقیقه میزان جذب سطحی تقریباً ثابت باقی می ماند. درصد بالایی از جذب مترونیدازول بر روی جاذب در زمان های اولیه انجام می گیرد. از آنجا که مساحت سطح ویژه گرافن در حدود ۷۰۰ متر مربع بر گرم است، می توان گفت که در زمان های ابتدایی، تعداد مراکز فعال در دسترس (تعداد حفرات) بر روی سطح جاذب گرافن بسیار زیاد است، لذا مولکول های مترونیدازول بیشتری جذب می شوند، اما با گذشت زمان حفرات پر شده و تعداد این مراکز فعال در دسترس کاهش می یابد، بنابراین سرعت جذب آنتی بیوتیک مترونیدازول تقریباً ثابت باقی خواهد ماند،

بهینه جذب آنتی بیوتیک مترونیدازول در این فرآیند جذب ۴۵ درجه سانتی گراد بود.

نتایج تعیین غلظت مترونیدازول بهینه بر میزان حذف مترونیدازول بر روی جاذب بیانگر این موضوع است که با افزایش غلظت مترونیدازول، راندمان حذف مترونیدازول کاهش می یابد به طوری که در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر مترونیدازول، حداکثر کارایی حذف مشاهده شد که برابر ۹۸ درصد است و با افزایش غلظت مترونیدازول به ۷۵ میلی گرم در لیتر، کارایی حذف به ۸۴ درصد کاهش یافت. بر اساس نتایج به دست آمده، روند افزایشی غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر راندمان حذف تأثیر عکس داشت. دلیل این امر شاید این باشد که افزایش غلظت آنتی بیوتیک به معنی افزایش ماده تحت واکنش است که نیاز به زمان بیشتری برای انجام فرآیند تجزیه و حذف دارد. در نتیجه، روند افزایش سرعت فرآیند با روند افزایش غلظت آنتی بیوتیک، در دو نقطه مقابل هم قرار می گیرند. با توجه به یکسان بودن سایر پارامترها، کاهش راندمان در مقابل افزایش غلظت را می توان بدین صورت توجیه کرد که نظر به این که در تمامی غلظت ها، سایر پارامترهای مورد نظر یکسان می باشند، بنابراین حذف آنتی بیوتیک در غلظت های کمتر، بیشتر خواهد بود. همان گونه که در بخش تئوری اشاره شد آنتی بیوتیک ها در غلظت های مختلف در محیط یافت می شوند. بنابراین تعیین تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر کارایی فرآیندها از جمله فرآیند مورد مطالعه، ضروری است. علاوه بر این طبق

پژوهش های انجام شده، غلظت آنتی بیوتیک ها در مقیاس واقعی و در پساب های بیمارستانی حدود ۵۰ میلی گرم بر لیتر می باشد (۲۸-۳۲).

نتایج اثر میزان نشست نانو ذرات آهن بر حذف مترونیدازول بر روی جاذب نشان داد که بالاترین راندمان حذف مترونیدازول، در حضور کاتالیزور Fe/graphene ۵ درصد اتفاق می افتد. این حقیقت مشخص می کند که نانو ذرات آهن، می توانند به طور بالایی بر روی سطح گرافن، در میزان نشست ۵ درصد پراکنده شوند. کاهش راندمان حذف مترونیدازول با کاتالیست های با میزان نشست بالاتر از ۵ درصد، ممکن است به علت اشغال بیشتر منافذ سطح پایه و در نتیجه کاهش سطح ویژه کاتالیست باشد. تحت این شرایط واکنش، فعالیت کاتالیستی، به این صورت دنبال می شود که فعالیت کاتالیستی ۵ درصد آهن بیشتر از ۷ درصد آهن است. همچنین فعالیت کاتالیستی ۷ درصد آهن بیشتر از ۳ درصد آهن و ۳ درصد آهن بیشتر از ۱ درصد آهن می باشد.

در این مطالعه نانو کامپوزیت های آهن قرار گرفته بر پایه گرافن به روش شیمی سبز و استفاده از آب انار به عنوان عامل کاهنده سنتز شد و کاربرد آن در حذف کاتالیستی آنتی بیوتیک مترونیدازول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که کاتالیست سنتز شده عملکرد کاتالیستی بسیار خوبی در حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول داشته است و در شرایط بهینه (pH برابر با ۵، دوز کاتالیست ۰/۱ گرم، غلظت آلاینده برابر با ۵۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس

تعارض منافع

بنا بر اظهار نویسندگان هیچ تعارض منافی وجود ندارد.

حمایت مالی

این تحقیق با حمایت مالی معاونت محترم پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد کازرون به انجام رسیده است.

ملاحظات اخلاقی

پیروی از اصول اخلاق پژوهش در این کار در نظر گرفته شده است. پژوهش حاضر منتج از طرح پژوهشی با کد اخلاق IR.IAU.KAU.REC.1402.095 از دانشگاه آزاد اسلامی واحد کازرون می‌باشد.

مشارکت نویسندگان

نویسنده اول و مسئول مکاتبات، کار طراحی آزمایشات، انجام عملی آزمایشات و نگارش مقاله را بر عهده داشته است. هم‌چنین نویسنده دوم در کارهای عملی مشارکت داشته است.

۶۰ دقیقه و دمای فرآیند ۴۵ درجه سانتی‌گراد راندمان حذف ۹۲ درصد به دست آمده است. بنابراین کاتالیست می‌تواند در حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول مؤثر باشد و با توجه به سادگی جداسازی آن به وسیله یک میدان مغناطیسی خارجی، می‌تواند جایگزین مناسبی برای سایر کاتالیست‌های صنعتی محسوب شود.

با توجه به گستردگی کار در این زمینه و محدودیت‌های متغیرهای موجود در این پژوهش، لذا برای کارهای آینده مراحل زیر شامل؛ طراحی یک سیستم پایلوت برای تولید انبوه کاتالیست مورد نظر، استفاده از اکسیدهای فلزی و فلزات واسطه دیگر به عنوان فاز فعال کاتالیست، بررسی قدرت خصلت فوتوکاتالیستی این کاتالیست‌ها، تحت تابش نور مرئی برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها، جایگزینی پایه کاتالیست با پایه‌هایی مانند SiO_2 ، TiO_2 و زئولیت‌ها و حذف سایر آنتی‌بیوتیک‌ها در شرایط بهینه به دست آمده پیشنهاد می‌شود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مراتب تشکر و قدarnی خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد کازرون و اداره کل آموزش و پرورش استان کهگیلویه و بویراحمد که در انجام این پژوهش با آن‌ها همکاری کرده‌اند، اعلام می‌دارند.

REFERENCES

1. Kestioslu K, Yonar T, Azbar N. Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes [AOPs] as a means of pretreatment of olive mill effluent. *J Process Bio-chemistry* 2005; 40: 2409-16.
2. Sarkar S, Sondhi K, Das R, Chakraborty S, Choi H, Bhattacharjee C. Development of a mathematical model to predict different parameters during pharmaceutical wastewater treatment using TiO₂ coated membrane. *Ecotoxicol Environ Saf* 2015; 121: 193-8.
3. Kümmerer K. Significance of antibiotics in the environment. *J Antimicrob Chemother* 2003; 52(1): 5-7.
4. Seidmohammadi A, Asgari G, Torabi I. Removal of metronidazole using ozone activated persulfate from aqua solutions in presence of ultrasound. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016; 26(143): 160-73.
5. Kulik N, Trapido M, Goi A, Veressinita Y, Munter R. Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere* 2008; 70(8): 1525-31.
6. Rahmani A, Shabanlo A, Majidi S, Tarlani Azar M, Mehralipour J. Efficiency of ciprofloxacin removal by ozonation process with calcium peroxide from aqueous solutions. *J Qazvin Univ Med Sci* 2015; 19(2): 55-64.
7. Emad S, Elmolla ES, Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination* 2010; 256: 43-7.
8. Samarghandi M. Optimization of electrocoagulation via response surface methodology to remove ciprofloxacin from aqueous media. *J Water Wastewater* 2017; 28(108): 19-21.
9. Safari G, Hosseini M, Kamali H, Moradirad R, Mahvi A. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic from aqueous solutions using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂. *J Health* 2014; 5(3): 203-13.
10. Dehghani S, Joneydi A, Farzadkia M, Gholami M. Investigation of the efficiency of fenton's advanced oxidation process in sulfadiazine antibiotic removal from aqueous solutions. *J Arak Uni Med Sci* 2012; 15(7): 19-29.
11. Rahmani AR, Shabanlo A, Majidi S, Tarlani Azar M, Mehralipour J. Efficiency of ciprofloxacin (CIP) removal from pharmaceutical effluents using the ozone/persulfate (O₃/PS) process. *J Water Wastewater* 2016; 27(1): 40-8.
12. Kakavand B, Kalantary R, Joneidi JA, Seraph A, Gholizadeh A, Azari A. Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe₃O₄ nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solutions: equilibrium and kinetic studies of adsorption process. *Iran J Health & Environ* 2014; 7(1): 21-34.
13. Hoseini M, Safari GH, Kamani H, Jaafari J, Mahvi A. Survey on removal of tetracycline antibiotic from aqueous solutions by nano-sonochemical process and evaluation of the influencing parameters. *Iran J Health & Environ* 2015; 8(2): 141-52.
14. Nezamzadeh-Ejhieh A, Shirzadi A. Enhancement of the photocatalytic activity of ferrous oxide by doping onto the nano-clinoptilolite particles towards photodegradation of tetracycline. *Chemosphere* 2014; 107: 136-44.
15. Hai L, Weifeng L, Jian Z, Chenglu Z, Liang R, Ye L. Removal of cephalixin from aqueous solutions by original and Cu(II)/Fe(III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks kinetics and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 2011; 185(2-3): 1528-35.
16. Zheng W, Chen K, Zhu J, Ji L. A novel process for erythromycin separation from fermentation broth by resin adsorption-aqueous crystallization. *Sep Purif Technol* 2013; 116: 398-404.
17. Hassani A, Torabian A, Rahimi K. Performance of iron-zero (nZVI) nanno particles in removal of cephalixin from synthetic wastewater. *J Water Wastewater* 2014; 25: 85-92.
18. Fang Z, Chen J, Qiu X, Qiu X, Cheng W, Zhu L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination* 2011; 268(1-3): 60-7.
19. Nasseh N, Barikbin B, Taghavi L, Nasser MA. Antibiotics pollution damaging effects on environment and review of efficiency of differen methods for removing them. *J Nurse Phys Within War* 2016; 4(10 and 11): 50-62.
20. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-a review. *J Environ Manage* 2011; 92(10): 2304-47.
21. Suty H, De Traversay C, Cost M. Applications of advanced oxidation processes: present and future. *Water Sci Technol* 2004; 49(4): 227-33.

22. Wang H, Zhang G, Gao Y. Photocatalytic degradation of metronidazole in aqueous solution by niobate $K_6Nb_{10.8}O_{30}$. Wuhan Univ J Nat Sci 2010; 15(4): 345-9.
23. Zazouli MA, Ulbricht M, Nasser S, Susanto H. Effect of hydrophilic and hydrophobic organic matter on amoxicillin and cephalexin residuals rejection from water by nanofiltration. Iran J Environ Health Sci Eng 2010; 7(1): 15-24.
24. Rivera-Utrilla J, Gómez-Pacheco CV, Sánchez-Polo M, López-Peñalver JJ, Ocampo-Pérez R. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. J Environ Manage 2013; 131: 16-24.
25. Sadat S, Salimi L, Ghafourian H, Yadegarian Hadji Abadi L, Taghi Sadatipour S. Optimization and modeling of tetracycline antibiotic removal using $TiO_2/N/S$ nanocatalyst in the presence of visible light in aqueous solutions. Armaghane-danesh 2022; 27(2): 241-56.
26. Raygan Shirazi Nejad A, Jorfi S, Tabatabaei T, Amiri F. Photocatalytic degradation of gentamicin antibiotics using $Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2$ nanocomposites synthesized in aqueous solutions in the presence of sunlight. Armaghane-danesh 2022; 27(3): 349-64.
27. Edwine T, Khalil H, Evens E. Experimental and modeling studies of sorption of tetracycline onto iron oxides-coated quartz. Colloids Surfaces A 2008; 327(1-3): 57-63.
28. Kermani M, Bahrami-Asl F, Esrafil A, Farzadkia M, Salahshour-Arian S. Identification of oxidation intermediates and investigation of toxicity changes in heterogenic catalytic ozonation process in the presence of MgO nanoparticles for metronidazole removal from aqueous solution. HSR 2016; 12(2): 140-5.
29. Kamani H, Bazrafshan E, Ashrafi SD, Sancholi F. Efficiency of sono-nano-catalytic process of TiO_2 nano-particle in removal of erythromycin and metronidazole from aqueous solution. J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27(151): 140-54.
30. Esrafil A, Khosravi S, Gholami M, Farzadkia M, Abdorahimi G. Photocatalytic removal of metronidazole using magnetic TiO_2 nanocatalyst ($Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$): synthesis, characterization, and operational parameters. J Mazandaran Univ Med Sci 2018; 28(159): 97-115.
31. Görmez F, Görmez Ö, Gözmen B, Kalderis D. Degradation of chloramphenicol and metronidazole by electro-fenton process using graphene oxide- Fe_3O_4 as heterogeneous catalyst. J Environ Chem Eng 2019; 7(2): 102990.
32. Wang X, Wang A, Lu M, Ma J. Synthesis of magnetically recoverable Fe^0 /graphene- TiO_2 nanowires composite for both reduction and photocatalytic oxidation of metronidazole. Chem Eng J 2018; 337: 372-84.
33. Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. J Am Chem Soc 1958; 80: 1339.
34. Lu N, He G, Liu J, Liu G, Li J. Combustion synthesis of graphene for water treatment. Ceramics International 2017; 44(2): 2463-9.

Investigating the Removal Efficiency of Metronidazole Antibiotic from Aqueous Solutions Using Fe⁰/graphene Magnetic Nanocomposites

Ebadi A^{1*}, Hashemian Qhahfarokhi F²

¹Department of Chemistry, Kazerun Branch, Islamic Azad University, Kazerun, Iran, ²Department of Chemistry, General Department of Education of Kohgiluyeh and Boyerahmad province, Boyerahmad District, Yasuj, Iran.

Received: 05 Nov 2023 Accepted: 13 Jan 2024

Abstract

Background & aim: Antibiotics are a group of emerging contaminants in the aquatic environment that due to cumulative effects, different adverse effects, and leading to drug resistance, residues threaten the human health and ecosystem in the low concentrations found in the environment. This makes it necessary to provide wastewater treatment facilities in the production sources of these materials to prevent their unnecessary release into the environment. Therefore, the purpose of this study was to determine and catalytic analysis of the antibiotic metronidazole by using iron nanoparticles supported on the synthesized graphene in aqueous solutions.

Methods: In the present experimental study conducted in 2023, graphene-supported iron nanocomposites were synthesized using green chemistry method and pomegranate juice as a reducing agent. The physical and structural characteristics of the synthesized adsorbent were analyzed by XRD, SEM and TEM techniques. In this study, the effect of variables such as solution pH (3, 5, 7, 9 and 11), adsorbent dose (10, 30, 50, 70, 90 and 100 mg), initial concentration (5, 10, 25, 50, 75 and 100 mg/L), contact time (15, 30, 45, 60, 75 and 90 min) and reaction temperature (5, 15, 25, 35, 45 and 55 °C) in the removal of metronidazole antibiotic under the process of surface absorption by Fe/Graphene nano-absorbents were studied. A spectrophotometer was used to measure the residual concentration of metronidazole antibiotic at the wavelength of maximum absorption (320 nm). The collected data were analyzed using statistical tests of analysis of variance.

Results: The Scanning Electron Microscope (SEM) image indicated that the particle size of the catalyst sample was in the range of 40-60 nm. Moreover, the practically spherical shape of catalyst nanoparticles was revealed from the image. The results of the present study indicated that at the optimal pH 5, the highest removal efficiency of metronidazole was obtained in the presence of 5% iron nanoparticles supported on the graphene. With a 60-minute contact time and 50 mg/L initial concentration of metronidazole, the removal efficiency was 92%. The optimal and economical dose of catalyst was also obtained at 0.1 g and reaction temperature was 45 °C.

Conclusion: The results indicated that the catalytic process of iron nanoparticles supported on the graphene can be an efficient process in the field of removing the antibiotic metronidazole from aqueous solutions and due to the simplicity of its separation by an external magnetic field, therefore it can be considered a suitable substitute for other catalysts.

Keywords: Absorption of metronidazole pollutant, Adsorbent, Fe nanoparticles, Graphene

***Corresponding author:** Ebadi A, Department of Chemistry, Kazerun Branch, Islamic Azad University, Kazerun, Iran

Email: ebadiamin88@yahoo.com

Please cite this article as follows: Ebadi A, Hashemian Qhahfarokhi F. Investigating the Removal Efficiency of Metronidazole Antibiotic from Aqueous Solutions Using Fe⁰/graphene Magnetic Nanocomposites. Armaghane-danesh 2024; 29(2): 185-202.

The scientific research journal Armaghan Danesh, affiliated with Yasuj University of Medical Sciences, is an open-access publication. All articles published in this journal are freely available to the public.