

تخریب فتوکاتالیستی آموکسی سیلین و لووفلوکساسین از محلول‌های آبی

با استفاده از Ag/ZnO

محمد رضا رضایی*^۱؛ محمد حسین صیادی^۱؛ ندا روانخواه^۲

۱- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

۲- دانشجوی دکتری محیط زیست، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند

(تاریخ دریافت ۹۹/۱۱/۰۹-تاریخ پذیرش ۱۰/۰۷/۰۰)

چکیده:

آلودگی آب ناشی از آنتی‌بیوتیک‌ها مشکلی جدی در ایران و جهان است. بنابراین استفاده از روشی مؤثر برای حذف آلودگی آنتی‌بیوتیک ضرورت دارد. در این پژوهش، تخریب آنتی‌بیوتیک‌های آموکسی سیلین و لووفلوکساسین در محلول‌های آبی با استفاده از فتوکاتالیز Ag/ZnO تحت تابش UVA (۳۶۵ نانومتر) بررسی شد. کامپوزیت Ag/ZnO با استفاده از پراکندگی اکسید روی در نقره‌نیترا ت سنتز شد. ساختار و ویژگی‌های نانوذرات Ag/ZnO با استفاده از روش‌های XRD، FESEM و EDX مشخص شد. همچنین اثرهای pH محلول (۱۱-۳)، غلظت اولیه آموکسی سیلین و لووفلوکساسین (۳۰-۵ میلی‌گرم بر لیتر)، مقدار کاتالیست (۰/۳-۰/۷۵ گرم بر لیتر) و مدت زمان واکنش (۱۲۰-۱۵ دقیقه) بر کارایی فرایند بررسی شد. غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها و TOC (Total Organic Carbon) به ترتیب با استفاده از اسپکتروفتومتر مرئی-فرابنفش و TOC آنالایزر تعیین شد. نتایج نشان داد که بیشترین بازده حذف آموکسی سیلین ۹۳/۷ درصد در شرایط بهینه غلظت ۰/۱۵ گرم بر لیتر Ag/ZnO، pH برابر ۵، غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر آموکسی سیلین و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. میزان حذف TOC در این شرایط ۶۷/۸۶ درصد بود. شرایط بهینه حذف لووفلوکساسین در مقدار ۰/۱۵ گرم بر لیتر کاتالیست، pH برابر ۹، زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه و غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر لووفلوکساسین به دست آمد. در این شرایط، میزان حذف لووفلوکساسین و TOC به ترتیب ۸۸/۴ و ۸۴/۵۶ درصد بود. نتایج این پژوهش نشان داد که نانوذرات Ag/ZnO در حضور پرتو فرابنفش می‌توانند به‌طور مؤثری آموکسی سیلین و لووفلوکساسین را از محلول‌های آبی حذف کنند.

کلید واژگان: آنتی‌بیوتیک، تابش فرابنفش، فرایند فتوکاتالیستی، محلول آبی، نانوذره Ag/ZnO

۱. مقدمه

امروزه آلاینده‌های نوظهور به دلیل تهدید سلامت انسان و اثر نامطلوب بوم‌شناسی بر موجودات اکوسیستم از بزرگ‌ترین نگرانی‌های محیط زیستی به شمار می‌روند (Sayadi et al., 2010). داروها گروهی مهم از آلاینده‌های نوظهورند که همزمان با رشد روزافزون فعالیت‌های صنعتی تهدیدی جدی برای منابع آب محسوب می‌شوند. داروها انواعی از ترکیبات هستند که به گروه‌های مختلفی مانند داروهای ضددرد و ضدالتهاب، آنتی‌بیوتیک‌ها، داروهای ضدصرع، بتابلاکرها، هورمون‌ها و ضدافسردگی‌ها تقسیم می‌شوند. تا کنون بیش از ۵۰۰۰ ترکیب دارویی مختلف در جهان برای کاربردهای پزشکی و دامپزشکی استفاده شده است (Sayadi et al., 2012). ترکیبات دارویی به‌طور معمول ساختاری پیچیده با قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری اندک دارند که از منابع نقطه‌ای مانند فاضلاب و مراکز دفن پسماند و منابع غیرنقطه‌ای مانند رواناب مزارع و پساب‌های انسانی وارد محیط زیست می‌شوند (Zhong et al., 2020). آنتی‌بیوتیک‌ها از راه‌های گوناگونی وارد محیط زیست می‌شوند. فاضلاب و پسماند کارخانه‌های داروسازی بیمارستان‌ها از مهم‌ترین منابع آلوده‌کننده محیط زیست هستند، اما داروهای مصرف‌نشده، تاریخ‌گذشته و داروهای دفع‌شده از راه مدفوع و ادرار از مهم‌ترین منابع لووفلاکسیسن و آموکسی‌سیلین در محیط زیست هستند، به‌طوری که براساس گزارش سازمان بهداشت جهانی سهم مدفوع در آموکسی‌سیلین به محیط ۶۰ درصد است (Ghannadi, 2018). در چند دهه اخیر آنتی‌بیوتیک‌های تخلیه‌شده به آب‌های سطحی و زیرزمینی به دلیل خطر تأثیرات سمی آنها،

ایجاد مقاومت باکتریایی و تهدید سلامت عمومی در اکوسیستم‌های آبی مورد توجه بسیار قرار گرفته‌اند (Li et al., 2019). در تحقیقی در رودخانه کرج در سال ۱۳۹۴ مشخص شد که میانگین غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها در آب رودخانه تا حد چشمگیری زیاد بود، به‌طوری که برای آموکسی‌سیلین ۲/۳۰۵ میکروگرم بر لیتر گزارش شد (Mortazavi & Norozi Fard, 2017). آلودگی سیستم‌های آبی توسط آنتی‌بیوتیک‌ها تهدیدی جدی برای سلامت انسان و جوامع بشری به شمار می‌رود و حذف این ترکیبات از آب‌های آلوده بسیار دشوار است. روش‌های متعددی برای حذف این آلاینده‌ها از فاضلاب و کاهش اثرهای منفی آنها بر محیط زیست کاربرد یافته‌اند (Yazdani et al., 2018). تا کنون روش‌های حذف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی در زمینه حذف آلاینده‌های آلی استفاده شده است. روش‌های مختلف اکسیداسیون پیشرفته از جمله تابش پرتو فرابنفش، فنتون و ازن کاربرد گسترده‌ای دارند. اما این روش‌ها مشکلاتی مانند مصرف زیاد انرژی و تولید آلاینده ثانویه را سبب می‌شوند. بنابراین کاربرد فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی به دلیل ارزان بودن، مؤثر بودن، استفاده از انرژی طبیعی و تجدیدپذیر خورشید و سازگاری با محیط زیست به‌عنوان روشی مقرون به صرفه در تصفیه آلاینده‌های محیط زیستی با استقبال فراوان روبه‌رو شده است (Dou et al., 2020). در سال‌های اخیر، از فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی به‌عنوان نوعی فناوری سبز برای از بین بردن آلاینده‌های مختلف فاضلاب استفاده شده است. فتوکاتالیست‌های فعال تحت تابش نور مرئی و دوستدار محیط زیست، به دلیل کاربردهای زیاد در زمینه انرژی و تصفیه آب و

است. هدف این پژوهش، سنتز موفقیت‌آمیز و تعیین ویژگی‌های نانوفتوکاتالیست اکسید روی آرایش شده با نقره و کاربرد آن در تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک‌های آموکسی‌سیلین و لووفلوکساسین از محلول‌های آبی است. اثر پارامترهای مهم شامل غلظت کاتالیست، pH، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک‌ها و زمان تماس نیز در فرایند تخریب فتوکاتالیستی آموکسی‌سیلین و لووفلوکساسین تحت تابش فرابنفش بررسی می‌شود.

مواد و روش‌ها

۱-۲. مواد شیمیایی لازم

آنتی‌بیوتیک‌های تجاری آموکسی‌سیلین و لووفلوکساسین (خلوص ۹۹ درصد) و اکسید روی (ZnO) با خلوص ۹۹ درصد از شرکت Sigma Aldrich آمریکا تهیه شد. نیترات نقره (AgNO_3) با خلوص ۹۹ درصد از نمایندگی شرکت Merck آلمان در تهران خریداری شد.

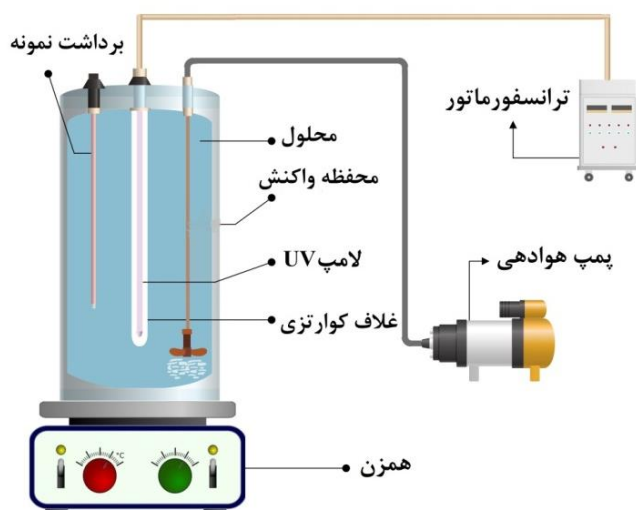
۲-۲. سنتز فتوکاتالیست Ag/ZnO

۱ گرم پودر اکسید روی (با اندازه ذرات تقریباً ۲۵ نانومتر) در ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۳ مولار نیترات نقره حل شد. ترکیب به دست آمده به مدت ۲۰ دقیقه در معرض اولتراسونیک قرار گرفت تا محلول یکنواختی ایجاد شود. محلول تشکیل شده سانتریفوژ شده و چند بار توسط آب دوبار تقطیر و اتانول شست‌وشو داده شد. ماده تولید شده نهایی به مدت ۶ ساعت در آون با دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد (Patil et al., 2014).

۳-۲. تعیین مشخصات فتوکاتالیست

تعیین ویژگی‌های ساختاری فتوکاتالیست سنتز شده Ag/ZnO با استفاده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس

فاضلاب توجه زیادی را جلب کرده‌اند (Sayadi et al., 2020). در پژوهشی درباره تخریب فتوکاتالیستی با استفاده از تیتانیوم دی‌اکسید روی آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین، نتایج در شرایط بهینه نشان داد که بازده حذف به ۸۳/۵۱ درصد رسید (Moosavi et al., 2019). در چند دهه اخیر، فتوکاتالیست ZnO به دلیل شکاف باند گسترده، سنتز آسان، حساسیت نوری و ظرفیت جذب زیاد، پایداری شیمیایی و حرارتی تحت شرایط واکنش، صرفه اقتصادی و سمی نبودن در فرایند تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های محیط‌زیستی به‌طور گسترده کاربرد یافته است. با وجود این تطبیق‌پذیری‌ها، ZnO به محدودیت‌هایی مانند تحرک زیاد الکترون آن و قابلیت بازترکیبی مجدد جفت الکترون-حفره‌ها دچار است. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، نانوساختار ZnO با استفاده از نانوذرات فلزهای نجیب مانند طلا، نقره، پالادیوم و پلاتین پوشش داده می‌شود که سبب تقویت فعالیت فتوکاتالیستی ZnO به‌عنوان نوعی فتوکاتالیست شناخته شده در تخریب آلاینده‌های آلی می‌شود (Mou et al., 2018). تحقیقات زیادی نقره را به دلیل توانایی در جداسازی جفت‌های الکترون-حفره با استفاده از جذب الکترون‌های باند هدایت، پرکاربردترین فلز برای بهبود خصوصیات فتوکاتالیستی ZnO خوانده‌اند. نقره از دیدگاه اقتصادی نیز در مقایسه با دیگر فلزات نوبل دارای قیمت مناسب‌تری است و می‌تواند خاصیت فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی را افزایش دهد (Martínez-Vargas et al., 2019). براساس بررسی منابع و تحقیقات صورت‌گرفته درباره این نانوفتوکاتالیست در فرایندهای تخریب نوری مواد آلی از جمله داروها و آنتی‌بیوتیک‌ها گزارشی ارائه نشده



شکل ۱- طرح شماتیک راکتور فتوکاتالیستی استفاده شده در فرایند

فیلیس با توان ۶ وات و طول موج ۳۶۵ نانومتر بود. این لامپ به منظور جلوگیری از اتلاف نور تابیده شده، به صورت مرکزی در امتداد طول راکتور و در محفظه‌ای از جنس کوارتز قرار گرفت که روی در فتوراکتور ثابت شد. لوله شیشه‌ای کوارتز اطراف لامپ مانع تماس مستقیم لامپ و محلول می‌شد. پمپ هوا به منظور هوادهی و یکنواخت کردن محلول به این مجموعه متصل شد. اختلاط در راکتور با استفاده از همزن مغناطیسی و مگنت صورت گرفت. نمونه‌گیری از طریق حفره تعبیه شده در قسمت فوقانی فتوراکتور انجام پذیرفت.

۲-۵. روش اجرای آزمایش‌های فتوکاتالیستی

آزمایش‌های تخریب نوری آنتی‌بیوتیک‌ها براساس طرح یک عامل در یک زمان انجام گرفت. سوسپانسیون متشکل از محلول هر یک از آنتی‌بیوتیک‌ها و کاتالیست به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر به راکتور وارد شد. بهینه بودن متغیرها با استفاده از روش یک فاکتور در هر زمان تعیین شد. طی این روش در هر مرحله یکی از پارامترها، متغیر و پارامترهای دیگر، ثابت در نظر گرفته شد. در هر

(XRD)، پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام گرفت. برای تعیین ساختار کریستالی کاتالیست از دستگاه طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس PHILIPS مدل PW1730 استفاده شد. مورفولوژی سطح و اندازه ذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی TESCAN مدل MIRA3 بررسی شد. عناصر موجود در ساختار فتوکاتالیست با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی پراکنش انرژی (EDX) TESCAN مدل MIRA3 آنالیز شدند.

۲-۴. مشخصات راکتور استفاده شده

آزمایش‌ها در راکتور منقطع یا ناپیوسته شامل استوانه‌ای فلزی از جنس استیل ضدزنگ با حجم مفید ۲۵۰ میلی‌لیتر انجام گرفت. طرح کلی راکتور فتوکاتالیستی استفاده شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

در این سیستم منبع تابش برای تأمین انرژی لازم به منظور انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش نانوذرات و شرایط انجام فرایند فتوکاتالیستی، یک لامپ فرابنفش از نوع UV-A black light مدل

آموکسی سیلین و لووفلوکساسین به دستگاه داده شد تا تشخیص داده شده و منحنی کالیبراسیون هر یک از آنها مشخص شود.

بازدهی تخریب (درصد) آنتی بیوتیک‌ها از معادله ۱ محاسبه شد:

$$E\% = (1 - C)/C_0 \times 100 \text{ (معادله ۱)}$$

در این معادله E میزان تجزیه آنتی بیوتیک برحسب درصد و C و C₀ به ترتیب غلظت اولیه و نهایی آنتی بیوتیک هستند (Ahmadpour et al., 2020a). حد کارایی فرایند در معدنی سازی ماده آلی از طریق اندازه گیری مقدار کل کربن آلی (دستگاه Corporation Analytic Jena 3100 TOC/TN (AG در سه تکرار سنجیده شد.

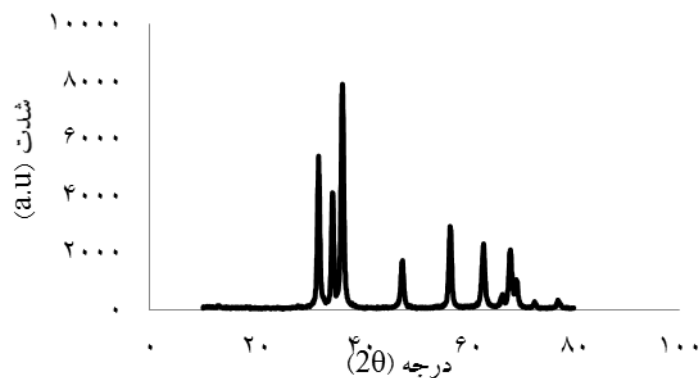
۲. نتایج

۳-۱. ویژگی های فتوکاتالیست Ag/ZnO

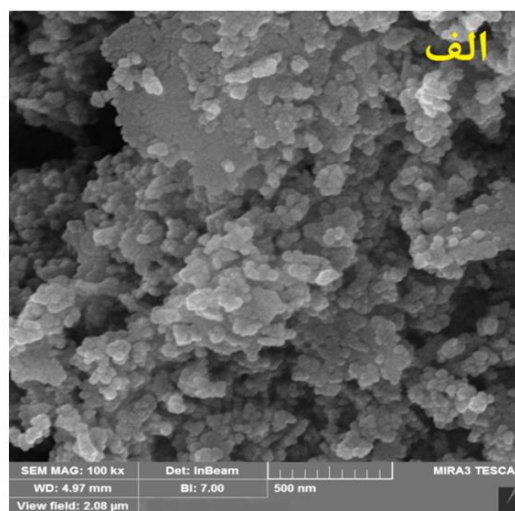
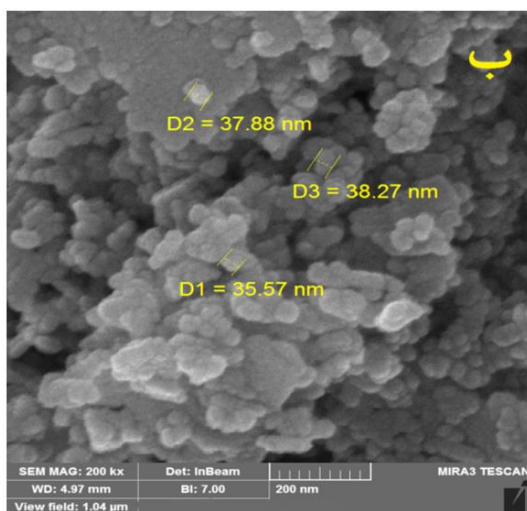
مشخصات ساختاری نانوذرات Ag/ZnO با استفاده از تکنیک های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز کیفی عنصری EDX بررسی شد. شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس Ag/ZnO در محدوده زاویه پرتو دهی $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ را نشان می دهد. با تعیین زاویه تشکیل پیک های XRD و شدت نسبی هر پیک، می توان نوع مواد و فاز آنها را به صورت کیفی شناسایی کرد. پیک های تیز و شاخص در موقعیت ۳۱، ۳۴، ۳۶، ۴۷ و ۵۶ درجه مربوط به دسته صفحات (۱۰۰) (۰۰۲) (۱۰۱) (۱۰۲) (۱۱۰) هستند که مطابقت خوبی با کارت استاندارد اکسید روی دارد. ساختار به دست آمده به صورت کریستال مکعبی بوده و شدت زیاد پیک مشخصه ZnO بیانگر زیاد بودن درصد ترکیب ZnO در ساختار فتوکاتالیست سنتز شده است.

شکل ۳ تصویر SEM مربوط به کاتالیست Ag/ZnO

مرحله از آزمایش، محلول حاوی غلظت مورد نظر آلاینده در شرایط مختلف متغیرهای طراحی شده در راکتور تزریق شد. محلول قبل از مواجهه با تابش پرتو فرابنفش، به منظور واکنش های جذب و واجذب به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی نگهداری شد. مرحله اول آزمایش ها به منظور تعیین pH بهینه انجام گرفت. تنظیم pH نمونه ها توسط محلول اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال انجام گرفت. این مرحله در pH با مقادیر ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ در زمان های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه در نمونه ای با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم در لیتر از آموکسی سیلین و لووفلوکساسین و غلظت نانوذره ۰/۱۵ گرم در لیتر انجام گرفت. مرحله دوم آزمایش ها به منظور تعیین مناسب ترین غلظت آموکسی سیلین و لووفلوکساسین در مقادیر ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم در لیتر، در pH بهینه به دست آمده از مرحله قبل و در مدت زمان های مرحله قبل به انجام رسید. مرحله نهایی به منظور تعیین غلظت بهینه کاتالیست در مقادیر ۰/۰۷۵، ۰/۱۵ و ۰/۳ گرم در لیتر بررسی شد. این مرحله در pH بهینه، غلظت بهینه آموکسی سیلین و لووفلوکساسین و همان زمان های مراحل قبلی انجام گرفت. بعد از نمونه برداری هر یک از نمونه ها برای جداسازی نانوذرات به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه سانتریفوژ با قدرت چرخش ۲۰۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت و سپس با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شد. غلظت آموکسی سیلین و لووفلوکساسین در نمونه های آزمایش شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی- فرابنفش (مدل Corporation Biospec-1601 محصول Shimadzu ژاپن) به ترتیب در ماکزیمم پیک جذب ۲۳۰ و ۲۸۸ نانومتر تعیین شد. غلظت های مشخصی از محلول های



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) فتوکاتالیست Ag/ZnO



شکل ۳- تصاویر FESEM فتوکاتالیست Ag/ZnO. (الف) مقیاس ۲۰۰ نانومتر؛ (ب) مقیاس ۵۰۰ نانومتر

ساختار نهایی Ag/ZnO تأیید می‌کند. درصد عناصر تشکیل‌دهنده در نمونه سنتز شده نیز مشخص شد. حداکثر درصد اتمی برای روی و پس از آن به ترتیب برای اکسیژن و نقره مشاهده می‌شود.

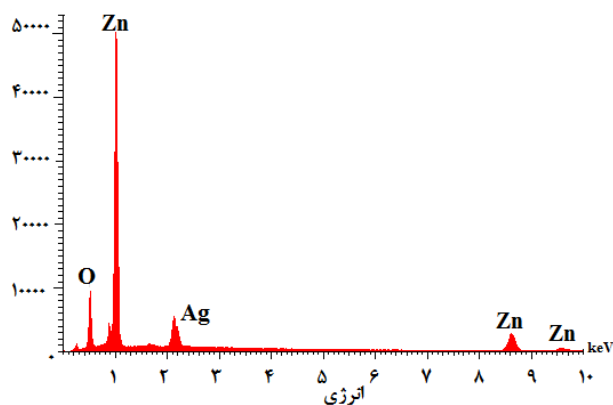
۳-۲. تأثیر pH محلول بر کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی آموکسی‌سیلین و

لووفلوکسازین

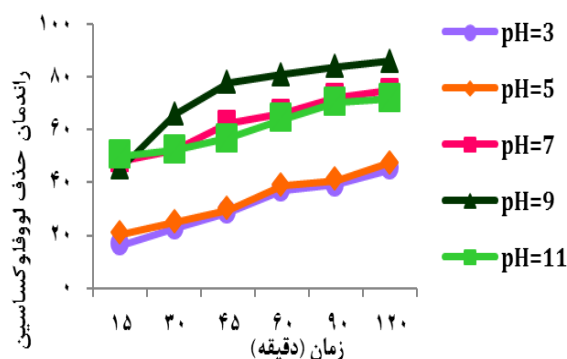
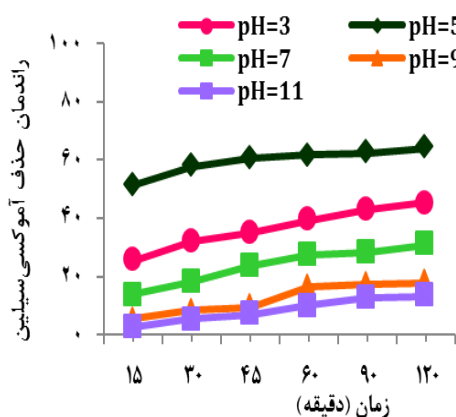
تأثیر pH محلول بر کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک‌های آموکسی‌سیلین و لووفلوکسازین در محدوده ۳ تا ۱۱ با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر آموکسی‌سیلین و لووفلوکسازین،

را نشان می‌دهد. ذرات شکل‌گرفته ساختاری کروی دارند و میانگین اندازه ذرات در حدود ۳۷ نانومتر است. این شکل خوشه‌هایی از ذرات را نشان می‌دهد که خود از به هم پیوستن نانوذرات کروی تشکیل شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که سنتز نانوذرات نقره روی ذرات ZnO موفقیت‌آمیز بوده است و می‌توان گفت یون‌های نقره در شبکه کریستالی میزبان قرار گرفته‌اند. نانوذره‌های نقره از نانوذره‌های اکسید روی روشن‌تر به نظر می‌رسند و قابل شناسایی‌اند.

ترکیب عنصری مواد سنتز شده، با استفاده از روش EDX شناسایی شد. طیف به‌دست‌آمده از آنالیز EDX در شکل ۴ وجود روی، اکسیژن و نقره را در



شکل ۴- طیف حاصل از آنالیز SEM-EDX فتوکاتالیست Ag/ZnO



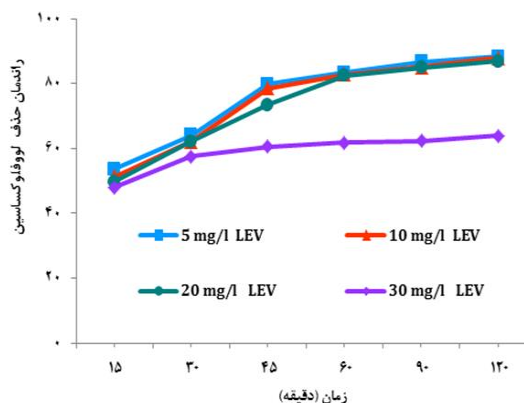
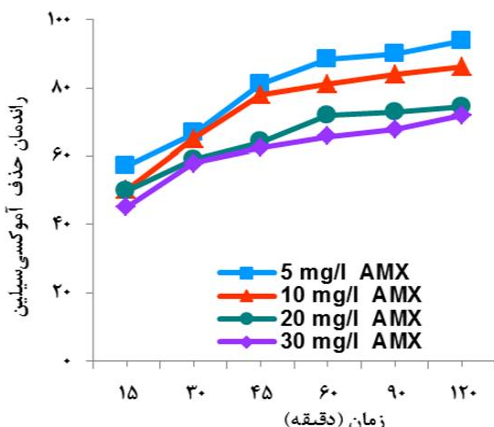
شکل ۵- تأثیر pH محلول بر کارایی فرایند تخریب (درصد حذف) فتوکاتالیستی آموکسی سیلین و لووفلوکساسین (غلظت اولیه آموکسی سیلین و لووفلوکساسین ۱۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت فتوکاتالیست ۰/۱۵ گرم بر لیتر)

لووفلوکساسین افزایش پیدا کرد و سپس در pH برابر ۱۱ کارایی فرایند کاهش یافت.

۳-۳. تأثیر غلظت های اولیه آموکسی سیلین و لووفلوکساسین بر کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی

پس از تعیین pH بهینه، تأثیر غلظت های مختلف آموکسی سیلین و لووفلوکساسین (۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر) بر کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی در شرایط pH برابر ۵ و ۹ به ترتیب برای آموکسی سیلین و لووفلوکساسین، غلظت ۰/۱۵ گرم بر لیتر فتوکاتالیست و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه

غلظت ۰/۱۵ گرم بر لیتر فتوکاتالیست و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه در شکل ۵ آورده شده است. نتایج نشان داد که مقدار pH محلول بر کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی آموکسی سیلین و لووفلوکساسین بسیار مؤثر است. بیشترین شدت تخریب آموکسی سیلین در pH برابر ۵ با ۶۳/۹۳ درصد بود. به طوری که با افزایش pH از ۵ به ۱۱، کارایی تخریب آموکسی سیلین به ترتیب از ۶۳/۹۳ درصد به ۳۰/۷، ۱۸ و ۱۳/۲ درصد کاهش یافت. بیشترین کارایی تخریب لووفلوکساسین در pH برابر ۹ با حدود ۸۶ درصد به دست آمد. همچنان که مشهود است، با افزایش pH از ۳ تا ۹، کارایی تخریب فتوکاتالیستی



شکل ۶- تأثیر غلظت اولیه آموکسی سیلین و لووفلوکساسین بر کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی (غلظت اولیه فتوکاتالیست ۰/۱۵ گرم بر لیتر، pH محلول آموکسی سیلین و لووفلوکساسین به ترتیب ۵ و ۹)

(شکل ۷). مطابق شکل ۷، با افزایش غلظت فتوکاتالیست Ag/ZnO از ۰/۰۷۵ تا ۰/۱۵ گرم، بیشترین کارایی تخریب آموکسی سیلین و لووفلوکساسین مشاهده شد؛ اما با افزایش غلظت به ۰/۳ گرم، کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی آموکسی سیلین و لووفلوکساسین کاهش یافت. نتایج ارائه شده در شکل ۷ گویای عملکرد بهتر فتوکاتالیست در غلظت ۰/۱۵ گرم بر لیتر است که غلظت بهینه فتوکاتالیست در نظر گرفته شد.

۳-۵. تأثیر زمان واکنش بر کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی آموکسی سیلین و لووفلوکساسین

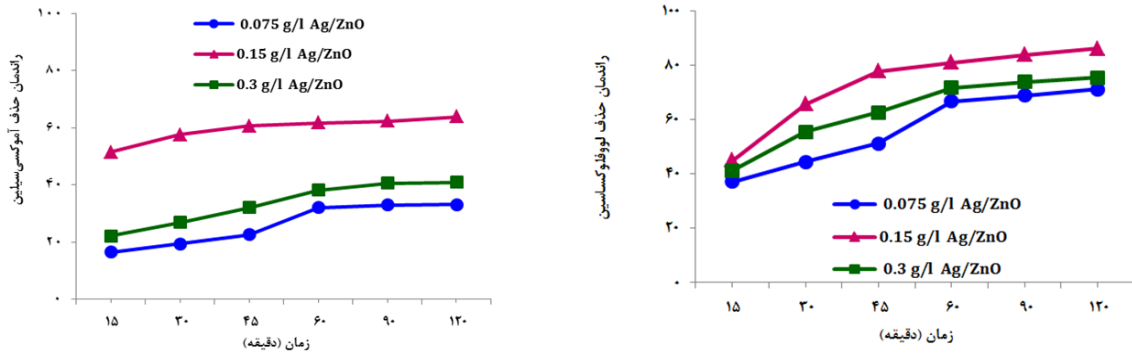
در این مرحله تأثیر مدت زمان واکنش بر تخریب فتوکاتالیستی در شرایط pH برابر ۵ و ۹ به ترتیب برای آموکسی سیلین و لووفلوکساسین، غلظت ۰/۱۵ گرم بر لیتر فتوکاتالیست و غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر آموکسی سیلین و لووفلوکساسین بررسی شد. شکل ۸ نتایج آزمایش طی مدت زمان های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه را نشان می دهد. همان طور که در شکل ۸ مشخص است، به طور کلی با افزایش مدت

بررسی شد که نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. بیشترین کارایی تخریب آموکسی سیلین در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر با ۹۳/۷ درصد و کمترین کارایی آن در غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر با ۷۱/۹ درصد به دست آمد. کارایی تخریب فتوکاتالیستی برای غلظت های ۵ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر لووفلوکساسین به ترتیب ۸۸/۴ و ۶۳/۹۳ درصد بود. در شکل ۶ مشهود است که با افزایش غلظت ورودی آنتی بیوتیک ها، کارایی فرایند تخریب کاهش یافت. بنابراین، غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر آموکسی سیلین و لووفلوکساسین به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

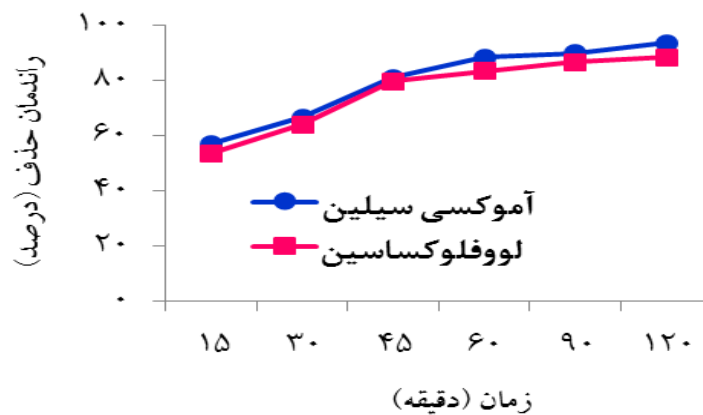
۳-۴. تأثیر غلظت فتوکاتالیست بر فرایند تخریب آموکسی سیلین و لووفلوکساسین

پس از تعیین pH و غلظت بهینه آنتی بیوتیک ها در مراحل قبل، تأثیر غلظت های مختلف فتوکاتالیست Ag/ZnO (۰/۰۷۵، ۰/۱۵ و ۰/۳ گرم بر لیتر) بر فرایند تخریب فتوکاتالیستی در pH برابر ۵ و ۹ به ترتیب برای آموکسی سیلین و لووفلوکساسین، غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر آموکسی سیلین و لووفلوکساسین و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه بررسی شد

تخریب فتوکاتالیستی آموکسی سیلین و لووفلوکساسین از محلول‌های



شکل ۷- تأثیر غلظت فتوکاتالیست بر فرایند تخریب آموکسی سیلین و لووفلوکساسین (غلظت اولیه آموکسی سیلین و لووفلوکساسین ۵ میلی گرم بر لیتر، pH محلول آموکسی سیلین و لووفلوکساسین به ترتیب ۵ و ۹)



شکل ۸- تأثیر زمان واکنش بر کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی آموکسی سیلین و لووفلوکساسین (غلظت اولیه آموکسی سیلین و لووفلوکساسین ۵ میلی گرم بر لیتر، غلظت اولیه فتوکاتالیست ۰/۱۵ گرم بر لیتر، pH برای آموکسی سیلین و لووفلوکساسین به ترتیب ۵ و ۹)

میلی گرم بر لیتر آموکسی سیلین و لووفلوکساسین، pH آموکسی سیلین و لووفلوکساسین به ترتیب ۵ و ۹ در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه با تابش لامپ UV با توان ۶ وات انجام گرفت. نتایج نشان داد که حداکثر تخریب در تابش لامپ UV به مدت ۱۲۰ دقیقه برای آموکسی سیلین و لووفلوکساسین به ترتیب ۳/۱۴ و ۲/۷۳ درصد بود.

۳-۷. بررسی اثر فرایند تخریب فتوکاتالیستی بر

میزان حذف TOC در شرایط بهینه

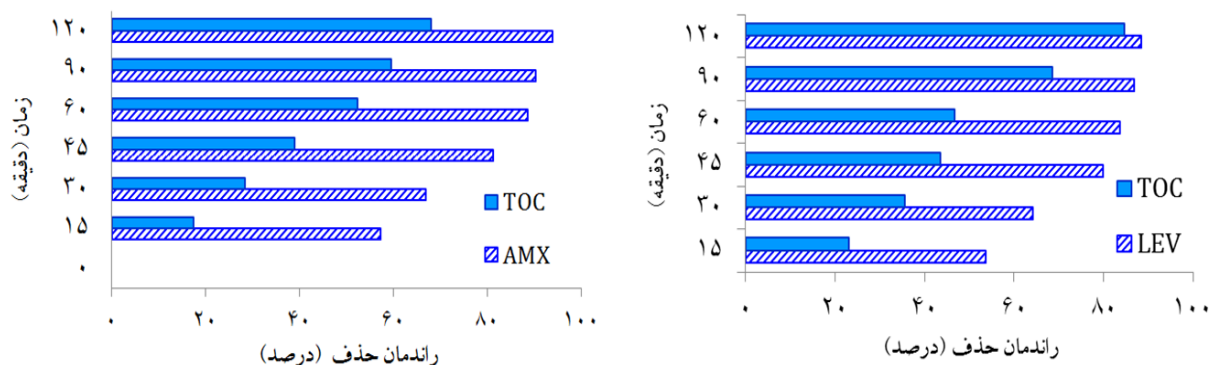
میزان تخریب آموکسی سیلین، لووفلوکساسین و TOC در شرایط بهینه فرایند تخریب فتوکاتالیستی (pH برابر ۵ و ۹ به ترتیب برای آموکسی سیلین و

زمان واکنش، کارایی سیستم تخریب فتوکاتالیستی آموکسی سیلین و لووفلوکساسین افزایش یافت، چنانکه کارایی تخریب برای آموکسی سیلین از ۶۶/۷ درصد در زمان ۳۰ دقیقه به ۹۳/۷ درصد در زمان ۱۲۰ دقیقه و برای لووفلوکساسین از ۶۴/۱ درصد در زمان ۳۰ دقیقه به ۸۸/۴ درصد در زمان ۱۲۰ دقیقه رسید.

۳-۶. تأثیر شدت تابش و تخریب فتولیزی

آموکسی سیلین و لووفلوکساسین

در این آزمایش تأثیر شدت تابش و تخریب فتولیزی آموکسی سیلین و لووفلوکساسین بدون حضور کاتالیست بررسی شد. این آزمایش با غلظت اولیه ۵



شکل ۹- بازده حذف آموکسی سیلین و TOC (الف) و لووفلوکسازین و TOC (ب) در شرایط بهینه (غلظت کاتالیست ۰/۱۵ گرم در لیتر، غلظت اولیه آموکسی سیلین و لووفلوکسازین ۵ میلی گرم بر لیتر، pH محلول آموکسی سیلین و لووفلوکسازین به ترتیب ۵ و ۹)

است که نقره به طور مناسبی در ساختار اکسید روی جای گرفته است. این نتایج با یافته‌های Vaiano و همکاران (۲۰۱۸) مطابقت دارد. تغییرات pH محلول از طریق تولید رادیکال‌های متنوع و تأثیر بر میزان اکسیداسیون آلاینده، اثر بسیار مهمی در کارایی فرایندهای تخریب فتوکاتالیستی دارد. در این پژوهش مناسب‌ترین pH برای آموکسی سیلین برابر ۵ و برای لووفلوکسازین برابر ۹ تعیین شد. Sayadi و همکاران (۲۰۱۹) به نتایج مشابهی در حذف آزیترومیسن از محیط‌های آبی با استفاده از

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{SnO}_2$ دست یافتند، به طوری که نشان دادند pH اسیدی تأثیر مهمی در حذف آزیترومیسن دارد. صفری و همکاران (۲۰۱۴) نیز در تحقیقی درباره حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از اکسیداسیون پیشرفته، بیشترین بازده حذف را در pH برابر ۵ گزارش کردند. آنها در پژوهش خود به منظور بررسی تجزیه فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی با استفاده از UV/TiO_2 و $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ به این نتیجه رسیدند که حداکثر بازده حذف (۹۱/۴ درصد) در pH برابر ۵ حاصل می‌شود که با نتایج این پژوهش همخوانی دارد. در پژوهش Gupta و

لووفلوکسازین، غلظت ۰/۱۵ گرم بر لیتر فتوکاتالیست، غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر آموکسی سیلین و لووفلوکسازین و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه) در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مدت زمان واکنش، میزان تخریب آموکسی سیلین، لووفلوکسازین و TOC افزایش یافت. نتایج نشان می‌دهد که تحت این شرایط بهینه، میزان حذف ۶۷/۸۶ و ۸۴/۵۶ درصد از TOC به ترتیب در طی فرایند تخریب فتوکاتالیستی آموکسی سیلین و لووفلوکسازین به دست آمد.

۳. بحث و نتیجه گیری

در این پژوهش، کارایی فتوکاتالیست Ag/ZnO در تخریب آنتی‌بیوتیک‌های آموکسی سیلین و لووفلوکسازین از محلول‌های آبی تحت شرایط آزمایشگاهی و با در نظر گرفتن تأثیر پارامترهای pH، غلظت‌های اولیه متفاوت آنتی‌بیوتیک‌ها، غلظت‌های مختلف کاتالیست و مدت زمان واکنش بررسی شد. نتایج مشترک آنالیزهای XRD، FESEM و EDX، موفقیت‌آمیز بودن سنتز نانوذرات Ag/ZnO را تأیید کرده است. ویژگی‌های ذرات سنتز شده حاکی از آن

که در نتیجه این کاهش نفوذ تابش در غلظت‌های بیشتر، آلاینده نمی‌تواند دچار تخریب شود. همچنین با افزایش غلظت آلاینده، از آنجا که در شرایط ثابت، تولید رادیکال هیدروکسیل یکسان است، مولکول‌های جدید آنتی‌بیوتیک قادر به جذب روی سطح فتوکاتالیست نخواهند شد و بازده واکنش به‌مراتب کاهش می‌یابد (Poorsajadi *et al.*, 2020). یکی دیگر از عوامل مؤثر بر کارایی فرایند، غلظت فتوکاتالیست است که مقدار بهینه آن به نوع آلاینده، غلظت اولیه آن و سرعت تولید رادیکال‌های آزاد بستگی دارد. بدین صورت که در این پژوهش، با افزایش غلظت فتوکاتالیست Ag/ZnO تا ۰/۱۵ گرم بر لیتر، بازده تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها افزایش یافت، ولی ادامه روند افزایش غلظت از ۰/۱۵ به ۰/۳ گرم بر لیتر، به ترتیب کاهش عملکرد سیستم تخریب آموکسی سیلین و لووفلوکساسین از ۶۳/۹۳ به ۴۰/۹۵ درصد و از ۸۶/۲۵ به ۷۵/۵ درصد را در پی داشت. عامل اصلی افزایش بازده فرایند تخریب در مقدار بهینه غلظت فتوکاتالیست، توانایی بیشتر کاتالیست در جذب پرتو تابیده‌شده، برخورد بیشتر ذرات آنتی‌بیوتیک با سطح کاتالیست و نیز افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل است (Ahmadpour *et al.*, 2020b). افزایش بیش از حد غلظت بهینه فتوکاتالیست، تجمع بیش از اندازه نانوذرات را در پی دارد و کدورت محیط واکنش را افزایش می‌دهد. افزایش کدورت محلول تأثیر مهمی در کاهش نفوذ نور و افزایش پراکندگی آن در محیط دارد و در نتیجه سبب کاهش عملکرد کلی سیستم تخریب کاتالیستی می‌شود (Poorsajadi *et al.*, 2020). افزایش غلظت کاتالیست تا حد خاصی سبب افزایش بازده واکنش و پس از آن به دلیل کاهش سطح در دسترس برای

همکاران (۲۰۱۷) با هدف تجزیه فتوکاتالیستی لووفلوکساسین از محلول‌های آبی با استفاده از Ag/AgBr/BiOBr تحت تابش نور مرئی حداکثر بازده حذف (۷۴ درصد) در pH برابر ۸ به دست آمد. ایشان نشان دادند که در تجزیه فتوکاتالیستی لووفلوکساسین از محلول‌های آبی، فعالیت فتوکاتالیستی در محیط قلیایی بیشتر از محیط اسیدی است. نتایج مشابهی در این خصوص برای تخریب فتوکاتالیستی لووفلوکساسین با کامپوزیت Bi₃O₄Cl/BiOCl ارائه شده است (Zhong *et al.*, 2020). غلظت اولیه آلاینده از دیگر عوامل مؤثر بر کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی است. تخریب فتوکاتالیستی آموکسی سیلین و لووفلوکساسین بیانگر آن است که کارایی فرایند تخریب با افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک کاهش می‌یابد. در پژوهش Mostafapour و همکاران (۲۰۱۶) برای حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در غلظت‌های ۱۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با استفاده از نانوذرات اکسید مس در محیط‌های آبی توسط فرایند فتوکاتالیستی نتیجه مشابهی به دست آمد. Gholami و همکاران در سال ۲۰۱۹ نیز در تجزیه فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک کلیندامایسین در غلظت‌های گوناگون با استفاده از نانوکاتالیست تیتانیوم به این مهم دست یافتند که با افزایش غلظت اولیه کلیندامایسین، بازده حذف کاهش می‌یابد. توجه کاهش کارایی تخریب با افزایش غلظت آموکسی سیلین و لووفلوکساسین این است که با افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک مدت زمان بیشتری برای انجام فرایند تجزیه فتوکاتالیستی نیاز است. از سوی دیگر افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک مانع جذب پرتو UV تابیده‌شده توسط کاتالیست می‌شود

فرایند فتوکاتالیستی [UV / ZnO] ۷۴/۶۵ درصد در پارامترهای بهینه در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به دست آمد (Chavoshan *et al.*, 2020). براساس نتایج، فرایند تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک‌های آموکسی‌سیلین و لووفلوکسازین در حذف TOC و معدنی‌سازی قابلیت مناسبی داشت و با افزایش زمان، درصد حذف TOC افزایش یافت. تحقیق Amraei و همکاران (۲۰۱۷) برای حذف آموکسی‌سیلین نشان داد که میزان حذف TOC در شرایط بهینه ۳۶/۴۲ درصد بود. همچنین مشخص شد که این فرایند در حذف آموکسی‌سیلین کارایی مناسبی داشت؛ اما با توجه به اینکه فرایند معدنی‌سازی کندتر از حذف آلاینده انجام می‌گیرد، برای حذف مناسب TOC به زمان بیشتری نیاز است. Chen و همکاران (۲۰۱۵) نیز در پژوهشی درباره حذف لووفلوکسازین از محلول‌های آبی، در مدت زمان ۶۰ دقیقه به حدود ۵۵ درصد و پس از ۱۲۰ دقیقه به ۹۰ درصد حذف TOC دست یافتند که همسو با نتایج پژوهش فعلی است. انتخاب مدت زمان واکنش بهینه در فرایند حذف فتوکاتالیستی آلاینده عاملی مؤثر بر دیگر پارامترهای عملیاتی است. از این‌رو در این تحقیق با افزایش زمان تماس واکنش بازده تخریب افزایش یافت. این موضوع نشان‌دهنده تأثیر بیشتر مدت زمان تابش بر افزایش رادیکال‌های حاصل از واکنش و در نتیجه بهبود کارایی تخریب آنتی بیوتیک است. این نتایج با یافته Mostafapour و همکاران (۲۰۱۶) سازگار است. آنان نشان دادند که استفاده از Ag/ZnO تحت تابش پرتو فرابنفش در حذف آنتی بیوتیک از هر دو محیط اسیدی و قلیایی کارایی مناسبی خواهد داشت. براساس نتایج این پژوهش و با توجه به عملکرد قابل قبول نانوذرات Ag/ZnO،

جذب نور، موجب کاهش بازده تجزیه آنتی بیوتیک می‌شود (Ahmadpour *et al.*, 2020 a and b). Esrafilii و همکاران (۲۰۱۸) در تحقیقی با هدف حذف فتوکاتالیستی مترونی‌دازول با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ تحت تابش پرتو فرابنفش به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت کاتالیست از ۰/۵ به ۲ گرم در لیتر بازده حذف از ۸۹/۱۵ درصد به ۹۷/۴ می‌رسد و افزایش بیشتر کاتالیست، سبب کاهش بازده حذف تا ۹۴/۱۸ درصد می‌شود. در تحقیقی، نتایج مشابه در حذف آنتی بیوتیک از محیط‌های آبی به دست آمد، چنانکه مشخص شد غلظت کاتالیست اثر مهمی در حذف آنتی بیوتیک‌ها دارد (Ahmadpour *et al.*, 2020a). همچنین Amraei و همکاران (۲۰۱۷) در بررسی کارایی کاتالیست $CuFe_2O_4$ با هدف حذف آنتی بیوتیک آموکسی‌سیلین از محیط‌های آبی به نتایج مشابهی دست یافتند. بنابراین افزایش حذف آموکسی‌سیلین تا مقدار معینی از غلظت فتوکاتالیست مشاهده می‌شود. Debnath و همکاران (۲۰۲۱) در تحقیقی درباره تخریب آنتی بیوتیک AMX با تجزیه فوتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسید، نشان دادند که ۹۰ درصد AMX ممکن است در تابش ۱۲۰ دقیقه تحت تابش-UV B به روش فتوکاتالیستی تخریب شود. در تحقیق دیگری، حذف فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک پنی‌سیلین G از فاضلاب شبیه‌سازی شده با استفاده از نوعی فرایند فوتوکاتالیستی [UV / ZnO] بررسی شد. پس از به دست آوردن پارامترهای بهینه، غلظت باقی‌مانده پنی‌سیلین G با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتری با طول موج ۲۸۳ نانومتر اندازه‌گیری شد. نتایج تحقیق نشان داد که بازده حذف پنی‌سیلین G از

پیشنهاد می‌شود تا نتایج کاربردی تری به دست آید.

تشکر و قدردانی

این تحقیق در قالب طرح پژوهشی به شماره ابلاغیه ۱۳۹۷/۵/۳۱۶۷ مورخ ۱۶/۲/۱۳۹۷ با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه بیرجند انجام شده است که بدینوسیله تشکر و قدردانی می‌شود.

استفاده از این فتوکاتالیست در حذف دیگر آنتی‌بیوتیک‌ها تحت تابش پرتو فرابنفش پیشنهاد می‌شود. همچنین در تحقیقات تکمیلی آینده، بررسی تأثیر پارامترهای دیگر مانند دما و شدت تابش، شناسایی و بررسی فرآورده‌های جانبی تولیدشده در طی فرایند تخریب فتوکاتالیستی و نیز قابلیت احیای فتوکاتالیست به کاررفته توسط دیگر پژوهشگران

References

- Ahmadpour, N., Sayadi, M. H., Sobhani, S., Hajiani, M., 2020a. A potential natural solar light active photocatalyst using magnetic ZnFe₂O₄@TiO₂/Cu nanocomposite as a high performance and recyclable platform for degradation of naproxen from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production* 268, 122023.
- Ahmadpour, N., Sayadi, M.H., Sobhani, S., Hajiani, M., 2020b. Photocatalytic degradation of model pharmaceutical pollutant by novel magnetic TiO₂@ ZnFe₂O₄/Pd nanocomposite with enhanced photocatalytic activity and stability under solar light irradiation. *Journal of Environmental Management* 271, 110964.
- Amraei, B., Rezaei, R., Jonidi, A., Gholami, M., 2017. Efficiency of CuFe₂O₄ Bimetallic in Removing Amoxicillin from Aqueous Solutions. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences* 27, 259-275.
- Chavoshan, S., Khodadadi, M., Nasseh, N., 2020. Photocatalytic degradation of penicillin G from simulated wastewater using the UV/ZnO process: isotherm and kinetic study. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 1-11.
- Chen, Q., Xin, Y., Zhu, X., 2015. Au-Pd nanoparticles-decorated TiO₂ nanobelts for photocatalytic degradation of antibiotic levofloxacin in aqueous solution. *Electrochimica Acta* 186, 34-42.
- Debnath, P., Sen, K., Mondal, A., Mondal, A., Mondal, N.K., 2021. Insight into Photocatalytic Degradation of Amoxicillin by Biofabricated Granular Zinc Oxide Nanoparticle: Mechanism, Optimization and Toxicity Evaluation. *International Journal of Environmental Research* 1-13.
- Dou, M., Wang, J., Gao, B., Xu, C., Yang, F., 2020. Photocatalytic difference of amoxicillin and cefotaxime under visible light by mesoporous g-C₃N₄: Mechanism, degradation pathway and DFT calculation. *Chemical Engineering Journal* 383, 123134.
- Esrafil, A., Khosravi, S., Gholami, M., Farzadkia, M., Abdorahimi, G., 2018. Photocatalytic Removal of Metronidazole Using Magnetic TiO₂ Nanocatalyst (Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂): Synthesis, Characterization, and Operational Parameters. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences* 28, 97-115.
- Ghannadi, M., 2018. Drugs in Water: Environmental Concerns, an Alarming Truth. *Journal of Water and Wastewater Science and Engineering* 3(3), 3-16.
- Gholami, A., Hajiani, M., Sayadi, M.H. 2019. Investigation of photocatalytic degradation of clindamycin by TiO₂. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology* 4(2), 139-146.
- Gupta, G., Kaur, A., Sinha, A.S., Kansal, S.K., 2017. Photocatalytic degradation of levofloxacin in aqueous phase using Ag/AgBr/BiOBr microplates under visible light. *Materials Research Bulletin*, 88, 148-55.
- Li, Q., Jia, R., Shao, J., He, Y., 2019. Photocatalytic degradation of amoxicillin via TiO₂ nanoparticle coupling with a novel submerged porous ceramic membrane reactor. *Journal of Cleaner Production* 209, 755-261.
- Martínez-Vargas, B.L., Durón-Torres, S.M., Bahena, D., Rodríguez-López, J.L., Peralta-Hernández, J.M., Picos, A., 2019. One-pot synthesis of ZnO-Ag and ZnO-Co nanohybrid materials for photocatalytic applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 135, 109-120.

- Moosavi, F., Tavakoli, T., Nikravech, M., Khley, C., Kanaev, A., 2019. Investigation of removal of amoxicillin antibiotic from water by photocatalyst in different operating conditions. *Journal of Natural Environment* 72(3), 379-388.
- Mortazavi, S., Norozi Fard, P., 2017. Tracing Antibiotic Compounds (amoxicillin, erythromycin, gentamicin and cephalexin) in Karaj River, Iran 2015. *Journal of Mazandaran University Medical Sciences* 27, 141-156.
- Mostafapour, F., Bazrafshan, E., Belarak, D., Khoshnamvand, N., 2016. Survey of Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin Antibiotic Using Copper Oxide Nanoparticles (UV/CuO) in Aqueous Environment. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences* 15(4), 307-318.
- Mou, H., Song, C., Zhou, Y., Zhang, B., Wang, D., 2018. Design and synthesis of porous Ag/ZnO nanosheets assemblies as super photocatalysts for enhanced visible-light degradation of 4-nitrophenol and hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental* 221, 565-73.
- Patil, R.S., Kokate, M.R., Shinde, D.V., Kolekar, S.S., Han, S.H., 2014. Synthesis and enhancement of photocatalytic activities of ZnO by silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 122:113-7.
- Poorsajadi, F., Sayadi, M.H., Hajiani, M., Rezaei, M.R., 2020. Synthesis of CuO/Bi₂O₃ nanocomposite for efficient and recycling photodegradation of methylene blue dye. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 1-14.
- Sayadi, A. R., Asadpour, M., Shabani, Z., Sayadi, M.H., 2012. Pharmaceutical pollution of the eco-system and its detrimental effects on public health. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences* 11(3), 269-284.
- Safari, G., Hoseini, M., Kamali, H., Moradirad, R., Mahvi, A., 2014. Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions Using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂. *Journal of Health* 5(3), 203-2013.
- Sayadi, M.H., Homaeigohar, S., Rezaei, A., Shekari, H., 2020. Bi/SnO₂/TiO₂-graphene nanocomposite photocatalyst for solar visible light-induced photodegradation of pentachlorophenol. *Environmental Science and Pollution Research* 1-12.
- Sayadi, M.H., Trivedy, R.K., Pathak, R.K., 2010. Pollution of pharmaceuticals in environment. *I Control Pollution* 26(1), 89-94.
- Sayadi, M.H., Sobhani, S., Shekari, H. 2019. Photocatalytic degradation of azithromycin using GO@ Fe₃O₄/ZnO/SnO₂ nanocomposites. *Journal of Cleaner Production* 232, 127-136.
- Vaiano, V., Matarangolo, M., Murcia, J.J., Rojas, H., Navío, J.A., Hidalgo, M.C., 2018. Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag. *Applied Catalysis B: Environmental* 225, 197-206.
- Yazdani, A., Sayadi, M.H., 2018. Sonochemical degradation of azithromycin in aqueous solution. *Environmental Health Engineering and Management* 5(2), 85-92.
- Zhong, X., Zhang, K.X., Wu, D., Ye, X.Y., Huang, W., Zhou, B.X., 2020. Enhanced photocatalytic degradation of levofloxacin by Fe-doped BiOCl nanosheets under LED light irradiation. *Chemical Engineering Journal* 383, 123148.