

# «پژوهشگر کرامی»

صفحاتی را که مشاهده می فرمائید، گزیده ای محدود از یک سند پژوهشی طولانی است که شامل:



برای مشاهده فهرست دیجیتال پایان نامه ها / رساله های می توانید به آدرس ذیل مراجعه کنید:

<http://lib.uok.ac.ir:8080>

در صورت به وجود آمدن هرگونه مشکل و پرسش در زمینه دسترسی، تهیه و استفاده از منابع الکترونیکی و دیجیتال به بخش پایان نامه ها و منابع دیجیتال کتابخانه مرکزی و مرکز اسناد مراجعه نموده و تماس بگیرید!

شماره تماس ۰۸۷-۳۳۶۲۴۰۰۶



دانشگاه کردستان  
دانشکده مهندسی  
گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی گرایش ترموسینتیک و  
کاتالیست

عنوان:

ارزیابی خواص و عملکرد نانوفتوکاتالیست‌های آلایش یافته با  
تقویت‌کننده‌های مس بنیان بر پایه سیولیت جهت تصفیه آب  
آلوده به آنتی‌بیوتیک‌ها

پژوهشگر:

رمیسا محمدی

استاد راهنما:

دکتر فرهاد رحمانی چپانه

استاد مشاور:

دکتر روجیار اکبری سنه

بهمن ۱۴۰۱

صلى الله عليه وسلم

University of Kuwait



دانشگاه کردستان  
دانشکده مهندسی  
گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی گرایش ترموسینتیک و  
کاتالیست

عنوان:

ارزیابی خواص و عملکرد نانوفتوکاتالیست های آلایش یافته با  
تقویت کننده های مس بنیان بر پایه سپیولیت جهت تصفیه آب  
آلوده به آنتی بیوتیک ها

پژوهشگر:

رمیسا محمدی

استاد راهنما:

دکتر فرهاد رحمانی چپانه

استاد مشاور:

دکتر روجیار اکبری سنه

بهمن ۱۴۰۱



دانشگاه کردستان  
دانشکده مهندسی  
گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی گرایش ترموسیتیک و کاتالیست

عنوان:

ارزیابی خواص و عملکرد نانو فتوکاتالیست های آلایش -  
یافته با تقویت کننده های مس بنیان بر پایه سیولیت جهت  
تصفیه آب آلوده به آنتی بیوتیک ها

پژوهشگر:

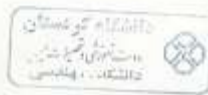
رمیسا محمدی

در تاریخ ۱۴۰۱/۱۱/۲۶ توسط کمیته تخصصی و هیات داوران زیر مورد بررسی قرار گرفت و با  
درجه عالی به تصویب رسید.

| اعضاء | مرتبۀ علمی | نام و نام خانوادگی      | هیات داوران         |
|-------|------------|-------------------------|---------------------|
|       | استادیار   | دکتر فرهاد رحمانی جیانه | ۱- استاذ راهنما     |
|       | استادیار   | دکتر روجیار اکبری سه    | ۲- استاذ مشاور      |
|       | استادیار   | دکتر روزگار احمدی       | ۳- استاذ داور خارجی |
|       | دانشیار    | دکتر مهرداد خامفروش     | ۴- استاذ داور داخلی |

مهر و امضاء معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده

دکتر یزدان پانمان

مهر و امضاء مدیر گروه

دکتر حمید علی رستگار



## چکیده

در سال‌های اخیر، فرآیندهای فتوکاتالیستی در حضور نانومواد بیسموت بنیان به‌عنوان روشی کارآمد و کم‌هزینه برای تصفیه پساب‌های دارویی از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها بسیار مورد استفاده قرار گرفته‌اند که در این میان، نیمه‌رسانای  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  به دلیل ساختار و خواص فیزیکی-شیمیایی منحصر به فرد، فعالیت در ناحیه نور مرئی و پایداری بالا در برابر خوردگی نوری توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با این حال، کارایی فتوکاتالیستی این نانومواد در ناحیه مرئی به دلایلی چون انرژی شکاف باند نسبتاً زیاد، توانایی جذب نسبتاً کم نور، باز ترکیب سریع الکترون-حفره، ظرفیت جذب پایین، تمایل به انباشتگی در محلول و نیز بازیابی دشوار چندان مطلوب نیست. از جمله راهکارهای مؤثر به منظور غلبه بر این مشکلات، تثبیت نانوذرات بر روی بستر و نیز تشکیل ساختار اتصال‌ناهمگون است. در این راستا، کانی رسی سپیولیت به دلیل هزینه پایین، فراوانی، مورفولوژی فیبری و متخلخل، سطح زیاد و نیز ظرفیت جذب بالا، انتخابی مطلوب برای بارگذاری و تثبیت نانوذرات بشمار می‌رود. از طرفی،  $\text{CuO}$  با انرژی شکاف باند بسیار باریک و قدرت اکسیداسیون بالا، نیمه‌رسانای مناسبی جهت تشکیل یک ساختار اتصال‌ناهمگون کارآمد با  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  است. لذا در این تحقیق، کارایی مقادیر مختلف بارگذاری نانوذرات  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  و نیز ترکیب درصدی مختلف ساختار اتصال‌ناهمگون  $\text{CuO-Bi}_2\text{WO}_6$  سنتزی به روش رسوبی بر روی سپیولیت در تجزیه فتوکاتالیستی تتراسایکلین تحت تابش نور شبیه‌ساز خورشید مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای XRD، FESEM، ICP، جذب-و جذب گاز نیتروژن، DRS و PL خصوصیت‌سنجی شدند. نتایج ارزیابی عملکردی گویای اثربخشی قابل توجه حضور سپیولیت و نیز مس اکسید بر روی عملکرد فتوکاتالیستی نیمه‌رسانای  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  بود. با توجه به نتایج به دست آمده، مشخص شد که ۲۰ wt.% مقدار بهینه هم به لحاظ اقتصادی و هم کارایی برای فتوکاتالیست بیسموت تنگستات جهت بارگذاری بر روی بستر سپیولیت خام است. با بارگذاری بیشتر، مقدار بازده حذف فتوکاتالیستی عمدتاً به دلیل پوشش سطحی شدید و چندلایه‌ای سپیولیت خام و تشکیل کلوخه‌ها تغییر محسوسی نمی‌کند. در ادامه، نتایج ارزیابی بارگذاری ۲۰ درصد وزنی ساختار اتصال‌ناهمگون  $\text{CuO-Bi}_2\text{WO}_6$  با ترکیب درصدی مختلف نشان داد که به کارگیری بیش از ۱۰ wt.% مس اکسید علی‌رغم کاهش بیشتر انرژی شکاف باند و فعال‌سازی بهتر در ناحیه مرئی سبب پوشش شدید سطح الیاف سپیولیت، افت محسوس خواص بافتی و در نتیجه افزایش سرعت باز ترکیب حاملان بار و نیز کاهش تعداد سایت‌های فعال جهت واکنش با آلاینده می‌گردد و از اثرگذاری مس اکسید می‌کاهد. مطالعات سینتیکی نیز بیانگر سرعت تخریب بیشتر آلاینده توسط نانو کامپوزیت

Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-CuO/Sepiolite حاوی ۱۰ درصد وزنی از هرکدام از نانوذرات مس اکسید و بیسموت تنگستات و تبعیت نتایج از واکنش مرتبه دوم بود. همچنین، اثر پارامترهای عملیاتی مؤثر بر بازده فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از طراحی آزمایش مرکب مرکزی با چهار فاکتور در پنج سطح مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به چگونگی اثرگذاری فاکتورهای عملیاتی مؤثر و برهم کنش‌های میان آن‌ها بر روی پاسخ، حداکثر میزان تجزیه فتوکاتالیستی تتراسایکلین (۹۷/۴٪) در شرایط عملیاتی بهینه pH= ۵/۰۲، دوز فتوکاتالیست ۰/۶۲ g/L، غلظت آلاینده ۱۴/۹۷ ppm و مدت زمان تابش ۱۳۳/۷۸ دقیقه به دست آمد.

واژگان کلیدی: تتراسایکلین، سپیولیت، بیسموت تنگستات، مس اکسید، ساختارناهمگون، تجزیه فتوکاتالیستی



## فهرست مطالب

| صفحه    | عنوان  |
|---------|--|
| ۱       | فصل اول: کلیات و مبانی فرآیند تصفیه فتوکاتالیستی پساب‌های دارویی.....      |
| ۱-۱-۱   | اهمیت و لزوم تصفیه پساب.....   |
| ۲-۱     | پساب‌های دارویی.....   |
| ۳-۱     | آنتی‌بیوتیک‌ها.....  |
| ۴-۱     | تتراسایکلین.....   |
| ۱-۴-۱   | تعریف و خواص دارویی.....   |
| ۲-۴-۱   | مصارف پزشکی.....   |
| ۳-۴-۱   | منابع انتشار.....  |
| ۴-۴-۱   | سمیت و اثرات زیست‌محیطی.....   |
| ۵-۱     | فرآیندهای مختلف تصفیه پساب‌های دارویی.....                                 |
| ۱-۵-۱   | فرآیند اکسیداسیون پیشرفته.....   |
| ۶-۱     | فرآیند فتوکاتالیستی.....   |
| ۱-۶-۱   | نیمه‌رساناهای مورد استفاده.....  |
| ۲-۶-۱   | مکانیزم فرآیند فتوکاتالیستی.....   |
| ۳-۶-۱   | مزایا و برتریهای فرآیند فتوکاتالیستی.....                                  |
| ۷-۱     | عوامل مؤثر بر بازده فرآیند فتوکاتالیستی.....                               |
| ۱-۷-۱   | خواص نوری و ساختاری فتوکاتالیست.....                                       |
| ۲-۷-۱   | شرایط عملیاتی.....   |
| ۱-۲-۷-۱ | مقدار فتوکاتالیست.....   |
| ۲-۲-۷-۱ | زمان تابش.....   |
| ۳-۲-۷-۱ | pH محلول.....  |
| ۴-۲-۷-۱ | ماهیت و شدت تابش.....  |
| ۵-۲-۷-۱ | ماهیت و غلظت ماده آلاینده.....   |
| ۸-۱     | چالش‌های پیش روی فرآیند فتوکاتالیستی تصفیه پساب و راهکارهای رفع آن‌ها..... |
| ۹-۱     | اتصال ناهمگون دو نیمه‌رسانا.....   |
| ۱-۹-۱   | مس اکسید.....  |

|  |           |
|--|-----------|
| ۱۰-۱- تثبیت نیمه‌رسانا روی بسترهای مختلف.....  | ۲۴        |
| ۱۰-۱-۱- بستر معدنی سپولیت.....   | ۲۵        |
| ۱۱-۱- استفاده از فتوکاتالیستهای بیسموت بنیان.....  | ۲۹        |
| ۱۱-۱-۱- نیمه‌رسانای $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .....   | ۳۲        |
| ۱۲-۱- بیان مسئله، چالش‌ها و هدف از پژوهش حاضر.....   | ۳۳        |
| <b>فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته</b> .....   | <b>۳۵</b> |
| ۱-۲- مقدمه.....  | ۳۵        |
| ۲-۲- مروری بر پژوهش‌های پیشین در ارتباط با پژوهش حاضر.....   | ۳۵        |
| ۳-۲- جمع‌بندی و نوآوری پژوهش حاضر.....   | ۴۹        |
| <b>فصل سوم: مواد و روش‌ها</b> .....  | <b>۵۰</b> |
| ۱-۳- مقدمه.....  | ۵۰        |
| ۲-۳- مواد و تجهیزات آزمایشگاهی.....  | ۵۰        |
| ۱-۲-۳- مواد اولیه.....   | ۵۰        |
| ۲-۲-۳- تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش.....  | ۵۱        |
| ۳-۳- سنتز فتوکاتالیست‌های نانوساختار مورد استفاده.....   | ۵۲        |
| ۱-۳-۳- آماده‌سازی بستر معدنی سپولیت.....   | ۵۲        |
| ۲-۳-۳- سنتز فتوکاتالیست‌های $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ با بستر سپولیت.....                               | ۵۳        |
| ۳-۳-۳- سنتز نانوفتوکاتالیست‌های ساختار ناهمگون $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-CuO}$ با بستر سپولیت..... | ۵۴        |
| ۴-۳- تعیین خصوصیات فتوکاتالیست‌های نانوساختار سنتزی.....   | ۵۶        |
| ۵-۳- ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست‌های نانوساختار سنتزی.....  | ۵۷        |
| ۱-۵-۳- سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده.....   | ۵۸        |
| ۲-۵-۳- نحوه انجام آزمایش فتوکاتالیستی.....   | ۵۹        |
| ۳-۵-۳- روش آنالیز پساب تراسایکلین.....   | ۵۹        |
| ۶-۳- طراحی آزمایش‌ها.....  | ۶۰        |
| ۱-۶-۳- روش سطح پاسخ (RSM).....   | ۶۱        |
| ۲-۶-۳- مدل‌سازی به روش CCD.....  | ۶۱        |
| ۳-۶-۳- معرفی متغیرها و آزمایش‌های طراحی شده.....   | ۶۳        |
| <b>فصل چهارم: نتایج و بحث</b> .....  | <b>۶۴</b> |

|    |  |
|----|--|
| ۶۴ | ۱-۴- مقدمه   |
| ۶۵ | ۲-۴- تعیین خصوصیات فیزیکی-شیمیایی سیپولیت بهکار گرفته شده به عنوان بستر  |
| ۶۷ | ۳-۴- تعیین مقدار بهینه بار گذاری فاز فعال $\text{Bi}_2\text{WO}_6$   |
| ۶۸ | ۱-۳-۴- ارزیابی خصوصیات فتوکاتالیست های نانوساختار $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ بر روی بستر سیپولیت                           |
| ۶۸ | ۱-۳-۴-۱- بررسی ساختاری نمونه های سنتزی   |
| ۷۰ | ۳-۴-۱-۲- ریخت شناسی نمونه های سنتزی  |
| ۷۲ | ۳-۴-۱-۳- خواص نوری نمونه های سنتزی   |
| ۷۵ | ۳-۴-۱-۴- خواص بافتی نمونه های سنتزی  |
| ۷۷ | ۲-۳-۴- ارزیابی و مقایسه عملکرد فتوکاتالیست های اتصال ناهمگون نانوساختار $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ بر روی بستر سیپولیت     |
| ۷۹ | ۴-۴- تعیین ترکیب درصد بهینه نانوفتوکاتالیست های $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ آرایش یافته با $\text{CuO}$ بر روی بستر سیپولیت |
| ۸۰ | ۱-۴-۴- ارزیابی خصوصیات فتوکاتالیست های نانوساختار $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-CuO}$ بر روی بستر سیپولیت                |
| ۸۰ | ۴-۴-۱-۱- بررسی ساختاری نمونه های سنتزی   |
| ۸۲ | ۴-۴-۱-۲- ریخت شناسی نمونه های سنتزی  |
| ۸۳ | ۴-۴-۱-۳- خواص بافتی نمونه های سنتزی  |
| ۸۶ | ۴-۴-۱-۴- خواص نوری نمونه های سنتزی   |
| ۸۸ | ۴-۴-۱-۵- ترکیب شیمیایی نمونه های سنتزی   |
| ۸۹ | ۲-۴-۴- ارزیابی و مقایسه عملکرد فتوکاتالیست های نانوساختار $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-CuO}$ بر روی بستر سیپولیت        |
| ۹۰ | ۵-۴- مطالعه سینتیکی فتوکاتالیست های نانوساختار $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-CuO}$ تثبیت شده بر روی بستر سیپولیت         |
| ۹۲ | ۶-۴- ارزیابی و بهینه سازی شرایط عملیاتی فرآیند فتوکاتالیستی حذف تتراسایکلین  |
| ۹۲ | ۶-۴-۱- تحلیل آماری نتایج و معرفی مدل مناسب   |
| ۹۲ | ۶-۴-۲- بررسی و تحلیل اثرات تکی و متقابل پارامترهای عملیاتی بر راندمان حذف تتراسایکلین                                    |
| ۹۸ | تتراسایکلین  |

|          |   |
|----------|---|
| ۹۸.....  | ۱-۲-۶-۴ اثر مدت زمان تابش .....   |
| ۹۹.....  | ۲-۲-۶-۴ اثر دوز فتوکاتالیزت .....                                       |
| ۱۰۰..... | ۳-۲-۶-۴ اثر غلظت آلاینده.....   |
| ۱۰۲..... | ۴-۲-۶-۴ اثر pH.....   |
| ۱۰۳..... | ۵-۲-۶-۴ تحلیل نمودارهای سطح پاسخ (اثرات متقابل پارامترهای عملیاتی)..... |
| ۱۱۱..... | ۳-۶-۴ تعیین شرایط عملیاتی بهینه فرآیند و اعتبارسنجی آن .....            |
| ۱۱۲..... | <b>فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات</b> .....                           |
| ۱۱۲..... | ۱-۵ نتیجه گیری .....  |
| ۱۱۳..... | ۲-۵ پیشنهادات .....   |
| ۱۱۵..... | <b>منابع</b> .....  |



## فهرست جداول

| عنوان   | صفحه |
|---|------|
| جدول ۱-۱: دوز مصرف روزانه آنتی بیوتیک‌ها برای ۱۰۰۰ سکنه در مدت یک سال [۳۳].....                                     | ۵    |
| جدول ۱-۲: خصوصیات فیزیکی - شیمیایی تتراسایکلین.....   | ۶    |
| جدول ۱-۳: مقایسه تجزیه عنصری نمونه‌های سپیولیت برخی کشورهای جهان و ایران [۹۲] و [۹۳]                                | ۲۸   |
| جدول ۱-۴: خصوصیات سپیولیت [۹۴].....   | ۲۹   |
| جدول ۱-۳: مواد شیمیایی مورد استفاده در سنتز فتوکاتالیست‌ها.....   | ۵۱   |
| جدول ۲-۳: تجهیزات مورد استفاده برای سنتز و تست‌های فتوکاتالیست‌ها.....  | ۵۲   |
| جدول ۳-۳: مشخصات فتوکاتالیست‌های سنتز شده.....  | ۵۶   |
| جدول ۳-۴: آنالیزهای به کارگیری شده جهت تعیین خصوصیات فتوکاتالیست‌های سنتز شده.....                                  | ۵۷   |
| جدول ۳-۵: پارامترهای عملیاتی استفاده شده همراه با جزئیات و سطح بندی آن‌ها.....                                      | ۶۳   |
| جدول ۴-۱: ترکیب درصد ترکیبات شیمیایی سازنده سپیولیت خام در ذخایر معدن الیاتو فریمان.....                            | ۶۷   |
| جدول ۲-۴: آنالیز شیمیایی فتوکاتالیست‌های نانو ساختار $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-CuO/Sepiolite}$ .....            | ۸۹   |
| جدول ۳-۴: ضرایب همبستگی و ثابت‌های سرعت واکنش تجزیه فتوکاتالیستی تتراسایکلین برای نانو کامپوزیت‌های سنتزی.....      | ۹۱   |
| جدول ۴-۴: ماتریکس طراحی متغیرهای ورودی و مقادیر درصد راندمان حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین واقعی و پیش‌بینی شده..... | ۹۳   |
| جدول ۴-۵: جدول آنالیز واریانس پاسخ (ANOVA).....   | ۹۴   |
| جدول ۴-۶: شرایط عملیاتی بهینه برای دستیابی به بالاترین بازده حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین.....                      | ۱۱۱  |

## فهرست اشکال

| عنوان  | صفحه |
|--|------|
| شکل ۱-۱: شمایی از راه‌های تولید آلاینده‌های دارویی [۱۲].....   | ۲    |
| شکل ۲-۱: ساختار شیمیایی تتراسایکلین [۴۵].....  | ۶    |
| شکل ۳-۱: شمایی از موقعیت نواری نیمه‌رساناهای مختلف که سطوح انرژی نوارهای ظرفیت و رسانش به ترتیب توسط طیف سنج فتو الکترون پرتو X و آزمون الکتروشیمیایی (به وسیله منحنی‌های مات شاتکی) اندازه‌گیری شده است [۷۳]..... | ۱۳   |
| شکل ۴-۱: مکانیسم فرآیند فتوکاتالیستی [۷۵].....   | ۱۵   |
| شکل ۵-۱: فرآیند انتقال الکترون و جداسازی الکترون - حفره در نیمه‌رسانای اتصال ناهمگون [۷۴].....   | ۲۳   |
| شکل ۶-۱: الیاف‌های سپولیت ماکروسکوپی [۸۹].....   | ۲۶   |
| شکل ۷-۱: ساختار کریستالوگرافی سپولیت [۸۹].....   | ۲۶   |
| شکل ۸-۱: نقشه معدن‌های سپولیت در جهان [۸۹].....  | ۲۷   |
| شکل ۹-۱: موقعیت ذخایر سپولیت پیرامون روستای الیاتو از توابع شهرستان فریمان در شمال شرق ایران [۹۲].....   | ۲۷   |
| شکل ۱۰-۱: طبقه‌بندی فتوکاتالیستهای بیسموت بنیان [۹۷].....  | ۳۱   |
| شکل ۱۱-۱: موقعیت‌های لبه باند صاف فتوکاتالیستهای بیسموت بنیان [۹۹].....  | ۳۱   |
| شکل ۱۲-۱: شماتیکی از ساختار $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ [۱۰۰].....  | ۳۲   |
| شکل ۱-۲: (a) طیف جذب نانو کامپوزیت BWZW-10 برای تخریب فتوکاتالیستی تتراسایکلین، (b) آنالیز تخریب نوری، (c) سینتیک تخریب فتوکاتالیست تتراسایکلین، (d) مقادیر ثابت سرعت واکنش (k) برای همه نمونه‌ها [۹۸].....        | ۳۷   |
| شکل ۲-۲: طیف‌های PL فتوکاتالیستهای اتصال ناهمگون ZnO/BWO [۱۰۱].....  | ۳۸   |
| شکل ۳-۲: تصویر آنالیز HR-TEM نمونه $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ [۱۰۵].....  | ۳۹   |
| شکل ۴-۲: طیف‌های بازتابی نشر DRS اتصالات ناهمگون $\text{C}_3\text{N}_4$ - $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ [۱۰۵].....  | ۴۰   |
| شکل ۵-۲: شماتیک پیکربندی باند انرژی $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ نوع n و $\text{BiOBr}$ نوع n قبل از اتصال و مکانیسم فتوکاتالیستی طرح Z برای اتصال ناهمگون $\text{BiOBr}$ - $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ [۱۰۶].....        | ۴۱   |
| شکل ۶-۲: طیف PL نمونه‌های خالص BOC و BWO و اتصال ناهمگون BOC/BWO با نسبت مولی ۲:۱ [۱۰۸].....   | ۴۲   |

- شکل ۲-۷: نتایج طیف‌های آنالیز pL فتوکاتالیست‌های  $\text{BiVO}_4/\text{sepiolite}$  [۱۱۴]..... ۴۷
- شکل ۳-۱: مراحل سنتز نانوفتوکاتالیست‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Sepiolite}$ ..... ۵۴
- شکل ۳-۲: مراحل سنتز نانوفتوکاتالیست‌های ساختارناهمگون  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-CuO}/\text{Sepiolite}$ ..... ۵۵
- شکل ۳-۳: سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده جهت انجام فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی..... ۵۸
- شکل ۴-۱: آنالیز XRD سیپولیت خام..... ۶۶
- شکل ۴-۲: آنالیز FESEM نمونه سیپولیت خام در دو بزرگنمایی  $1\ \mu\text{m}$  و  $500\ \text{nm}$ ..... ۶۷
- شکل ۴-۳: آنالیز XRD نمونه‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  خالص و بارگذاری شده..... ۷۰
- شکل ۴-۴: تصاویر آنالیز FESEM نمونه‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  خالص و نانوفتوکاتالیست‌های ساختارناهمگون  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Sepiolite}$  با ترکیب درصد‌های متفاوت..... ۷۱
- شکل ۴-۵: طیف نشر PL نمونه  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  خالص و نانوفتوکاتالیست‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  بر روی بستر سیپولیت با ترکیب درصد‌های متفاوت..... ۷۳
- شکل ۴-۶: خواص نوری فتوکاتالیست‌های ساختارناهمگون  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Sepiolite}$  با ترکیب درصد‌های مختلف: (الف) طیف جذب عبوری DRS و (ب) نمودار Kubelka-Munk جهت محاسبه انرژی شکاف باند..... ۷۵
- شکل ۴-۷: ایزوترم‌های جذب-دفع گاز نیتروژن و نمودار توزیع حفرات سیپولیت خام و نانوفتوکاتالیست‌های ساختارناهمگون  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Sepiolite}$ ..... ۷۷
- شکل ۴-۸: میزان بازده تخریب فتوکاتالیستی آلاینده تتراسایکلین به وسیله  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  خالص و بارگذاری شده بر روی سیپولیت..... ۷۸
- شکل ۴-۹: آنالیز XRD نانوفتوکاتالیست‌های اتصال‌ناهمگون  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-CuO}/\text{Sepiolite}$  با مقادیر متفاوت CuO..... ۸۱
- شکل ۴-۱۰: تصاویر آنالیز FESEM مربوط به نانوکامپوزیت‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-CuO}/\text{Sepiolite}$  با ترکیب درصد‌های مختلف CuO..... ۸۳
- شکل ۴-۱۱: ایزوترم‌های جذب-دفع گاز نیتروژن و نمودار توزیع حفرات نانوکامپوزیت‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-CuO}/\text{Sepiolite}$  با مقادیر متفاوت CuO..... ۸۵
- شکل ۴-۱۲: طیف نشر PL نانوکامپوزیت‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-CuO}/\text{Sepiolite}$  با ترکیب درصد‌های مختلف CuO..... ۸۶

شکل ۴-۱۳: خواص نوری نمونه‌های کامپوزیتی  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-CuO/Sepiolite}$  با ترکیب درصد‌های مختلف مس اکسید: (الف) طیف‌سنجی بازتابی نشر DRS و (ب) نمودار تاووک براساس تابع Kubelka-Munk جهت محاسبه انرژی شکاف باند..... ۸۸

شکل ۴-۱۴: فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-CuO/Sepiolite}$  با ترکیب درصد‌های مختلف مس اکسید در تخریب تتراسایکلین..... ۹۰

شکل ۴-۱۵: تغییرات خطی تابع غلظت تتراسایکلین برحسب زمان برای نانوکامپوزیت‌های  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-CuO/Sepiolite}$  با ترکیب درصد‌های مختلف مس اکسید با استفاده از مدل سینتیکی مرتبه دوم..... ۹۲

شکل ۴-۱۶: نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها..... ۹۷

شکل ۴-۱۷: مقایسه پاسخ‌های مدل‌سازی و تجربی..... ۹۸

شکل ۴-۱۸: اثر تغییرات مدت زمان تابش نور خورشید شبیه‌سازی شده بر روی بازده حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین (غلظت آلاینده ۱۵ ppm، دوز فتوکاتالیست ۰/۶ g/L و  $\text{pH}=7$ )..... ۹۹

شکل ۴-۱۹: اثر تغییرات دوز فتوکاتالیست بر روی بازده حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین (غلظت آلاینده ۱۵ ppm، ۱۰۵ دقیقه تابش و  $\text{pH}=7$ )..... ۱۰۰

شکل ۴-۲۰: اثر تغییرات غلظت آلاینده بر روی راندمان حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین (۱۰۵ دقیقه تابش، دوز فتوکاتالیست ۰/۶ g/L و  $\text{pH}=7$ )..... ۱۰۱

شکل ۴-۲۱: اثر تغییرات pH بر روی بازده حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین (۱۰۵ دقیقه تابش، دوز فتوکاتالیست ۰/۶ g/L و غلظت آلاینده ۱۵ ppm)..... ۱۰۳

شکل ۴-۲۲: نمودارهای (الف) کانتور و (ب) سه‌بعدی تغییرات بازده حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین، نسبت به دوز فتوکاتالیست و مدت زمان تابش در غلظت اولیه آلاینده ۱۵ ppm و  $\text{pH}=7$  ثابت..... ۱۰۴

شکل ۴-۲۳: نمودارهای (الف) کانتور و (ب) سه‌بعدی تغییرات بازده حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین، نسبت به غلظت اولیه آلاینده و مدت زمان تابش در دوز فتوکاتالیست (۰/۶ g/L) و  $\text{pH}=7$  ثابت..... ۱۰۶

شکل ۴-۲۴: نمودارهای (الف) کانتور و (ب) سه‌بعدی تغییرات بازده حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین، نسبت به دوز فتوکاتالیست و غلظت اولیه آلاینده در مدت زمان تابش ۱۰۵ دقیقه و  $\text{pH}=7$  ثابت..... ۱۰۸

شکل ۴-۲۵: نمودارهای (الف) کانتور و (ب) سه‌بعدی تغییرات بازده حذف فتوکاتالیستی تراسایکلین، نسبت به غلظت اولیه آلاینده و pH در مدت‌زمان تابش ۱۰۵ دقیقه و دوز فتوکاتالیست ۰/۶ g/L ثابت..... ۱۱۰



## فصل اول:

### کلیات و مبانی فرآیند تصفیه فتوکاتالیستی پساب‌های دارویی

#### ۱-۱- اهمیت و لزوم تصفیه پساب

همان‌گونه که می‌دانیم آب در زندگی انسان و سایر موجودات زنده نقش حیاتی ایفا می‌کند، از این رو بایستی تمام توان خود را برای حفظ کیفیت آن بکار گیریم. تخمین زده شده است که از ۱۴۰۰ میلیون کیلومتر مکعب آب روی زمین، فقط ۹۰۰۰ کیلومتر مکعب می‌تواند برای مصارف آشامیدنی استفاده شود؛ اما حتی این درصد کم در بسیاری از موارد به دلیل فعالیت‌های انسانی و رهاسازی پساب‌های شهری و صنعتی در محیط‌زیست و بدون تصفیه کافی قبلی، آلوده بوده و برای استفاده به‌عنوان آب آشامیدنی مناسب نیست که به یکی از بزرگ‌ترین مشکلات زیست‌محیطی سراسر جهان تبدیل شده است [۱]. رشد سریع جمعیت مهم‌ترین عامل کاهش سرانه منابع آبی جهان در قرن گذشته بوده است. در دهه‌های اخیر توجه بیشتری به ورود آلاینده‌های نوظهور<sup>۱</sup> شامل مواد دارویی، محصولات مراقبت شخصی<sup>۲</sup>، سموم دفع آفات<sup>۳</sup> و علف‌کش‌ها<sup>۴</sup> و مواد تخریب‌ناپذیر (آلی و معدنی) از جمله فلزات به محیط‌زیست شده است و از طرفی رهایی از این آلاینده‌ها از پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری<sup>۵</sup> نیز بسیار حائز اهمیت است [۲]. اگرچه میزان این آلاینده‌ها معمولاً در غلظت کم (ng/L-μg/L) در پساب‌های شهری تشخیص داده شده‌اند، اما همین مقدار کم با ورود

1. Contaminants of Emerging Concern (CECs)

2. Personal care products

3. Pesticides

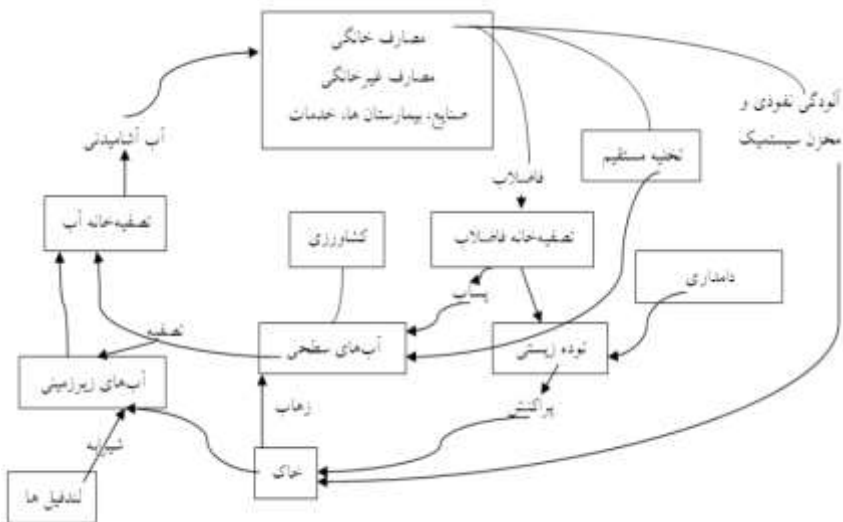
4. Herbicides

5. Urban Wastewater Treatment Plants (UWTPs)

به اکوسیستم‌های آبی، اثرات منفی و جبران‌ناپذیری بر سلامتی انسان خواهد گذاشت، به‌خصوص وقتی پساب تصفیه‌شده برای آبیاری گیاهان نیز مورد استفاده قرار گیرد [۳] و [۴].

## ۱-۲- پساب‌های دارویی

داروها عنصر بسیار مهم و جدایی‌ناپذیر زندگی مدرن امروزی به شمار می‌آیند و برای درمان بیماری‌های انسان و دام مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای این‌که دارو بتواند در بدن موجود زنده (انسان، حیوان و گیاه) جذب سلول‌های هدف شود، باید حلالیت بسیار بالایی در آب داشته باشد. در طول چند دهه گذشته، داروها و محصولات مراقبت شخصی مختلفی در پساب حاصل از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری و نیز آب‌های زیرزمینی و سطحی که به‌عنوان منابع آب آشامیدنی به کار می‌روند شناسایی شده‌اند [۵]. بیش از ۳۰۰۰ ماده مختلف شیمیایی به‌عنوان ترکیبات دارویی برای انسان، دام و کشاورزی شناخته شده‌اند [۶]. توسعه گسترده در صنعت داروسازی منجر به افزایش قابل توجهی پساب دارویی شده است [۷، ۸]. در سال‌های اخیر همراه با آلودگی‌های جدی زیست‌محیطی، شاهد صنعت تولید داروسازی با سرعت بالا بوده‌ایم [۹]. دفع پساب‌های دارویی در آب‌های طبیعی سهم بسزایی در مشکلات زیست‌محیطی داشته و از طریق زنجیره غذایی صدمات جبران‌ناپذیری به سلامت انسان وارد می‌کند [۱۰، ۱۱]. شکل ۱-۱ راه‌های تولید آلاینده‌های دارویی و نیز چرخه طی شده داروهای آزادشده در محیط زیست را نشان می‌دهد [۱۲].



شکل ۱-۱: شمایی از راه‌های تولید آلاینده‌های دارویی [۱۲]

مقدار بسیار زیادی از داروهای تجویز شده با نسخه و بدون نسخه در گروه‌های مختلف دارویی، هر ساله در سراسر جهان مصرف می‌شود، این ترکیبات دارویی شامل داروهای ضد تب<sup>۱</sup>، مسکن<sup>۲</sup>، تنظیم‌کننده چربی خون<sup>۳</sup>، آنتی‌بیوتیک‌ها<sup>۴</sup>، داروهای ضد افسردگی<sup>۵</sup>، داروهای شیمی‌درمانی<sup>۶</sup> و داروهای ضد بارداری<sup>۷</sup> است [۱۳]. اکثر داروها به‌خصوص داروهای پرمصرف به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم بدون تغییر متابولیسم به پساب شهری ریخته می‌شوند. بعضی از داروها به خاطر نیمه‌عمر طولانی، در محیط‌زیست تجمع می‌یابند. برخی از داروهای پرمصرف مثل اریترومايسين<sup>۸</sup>، سیکلوفوسفامید<sup>۹</sup>، ناپروکسن<sup>۱۰</sup>، سولفامتوکسازول<sup>۱۱</sup> یا سولفاسالازین<sup>۱۲</sup> بیشتر از یک سال در محیط می‌مانند و تجمع می‌یابند که در نتیجه با حجم کافی روی فعالیت‌های بیولوژیکی موجودات زنده اثر می‌گذارند. ماده اصلی کلوفیبرات<sup>۱۳</sup> هنوز در آب و رسوب رودخانه‌ها پس از سال‌ها جمع‌آوری این دارو از بازار، قابل مشاهده است [۱۴]. داروهایی مثل آسپرین و استامینوفن در حجم بالایی تولید و مصرف می‌شوند و مصرف آن‌ها در برخی کشورهای اروپایی مثل آلمان و انگلستان بیش از ۱۰۰۰ تن در سال و در بعضی کشورهای دیگر از این میزان هم فراتر است [۱۵]. دیکلوفناک که یک داروی ضدالتهاب غیراستروئیدی است و به‌طور گسترده برای کاهش التهاب و تسکین درد مورد استفاده قرار می‌گیرد. میزان مصرف سالانه آن در سراسر جهان در سال ۲۰۰۷، ۹۴۰ تن در سال تخمین زده شد [۱۶]. این ماده در غلظت حداکثر  $1/6 \mu\text{g/L}$  در پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شناسایی شده است که بازده حذف آن در محدوده ۲۱٪ تا ۴۰٪ متغیر است [۱۷].

فلوکستین<sup>۱۴</sup> یکی از داروهای ضد افسردگی است که معمولاً تجویز می‌شوند. این دارو در غلظت بالایی  $8/6 \text{ ng/L}$  در پساب تأسیسات تصفیه فاضلاب کانادایی یافت شده است [۱۸]. تاموکسیفن<sup>۱۵</sup> یکی از پرمصرف‌ترین داروهای ضد سرطان برای بیماری‌های سرطانی است. استفاده شدید از دوز

1. Antipyretics
2. Analgesics
3. Blood lipid regulators
4. Antibiotics
5. Antidepressants
6. Chemotherapy drugs
7. Contraceptive drugs
8. Erythromycin
9. Cyclophosphamide
10. Naproxen
11. Sulphamethoxazole
12. Sulphasalazine
13. Clofibrac acid
14. Fluoxetine
15. Tamoxifen

نانوذرات مس اکسید و بیسموت تنگستات و تبعیت نتایج از واکنش مرتبه دوم بود. همچنین، اثر پارامترهای عملیاتی مؤثر بر بازده فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از طراحی آزمایش مرکب مرکزی با چهار فاکتور در پنج سطح مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به چگونگی اثرگذاری فاکتورهای عملیاتی مؤثر و برهم کنش‌های میان آن‌ها بر روی پاسخ، حداکثر میزان تجزیه فتوکاتالیستی تتراسایکلین (۹۷/۴٪) در شرایط عملیاتی بهینه  $pH=5/02$ ، دوز فتوکاتالیست  $0/62$  g/L، غلظت آلاینده  $14/97$  ppm و مدت زمان تابش  $133/78$  دقیقه به دست آمد. در نهایت، جهت دستیابی به بالاترین بازده فرآیند تخریب فتوکاتالیستی تتراسایکلین و تعیین اثر پارامترهای عملیاتی مستقل شامل غلظت اولیه تتراسایکلین، دوز فتوکاتالیست، pH محلول و مدت زمان تابش بر روی پاسخ و بهینه‌سازی آن‌ها، یک سری آنالیزهای آماری براساس طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ و مدل‌سازی به روش طراحی مرکب مرکزی در پنج سطح انجام شد. براساس تجزیه و تحلیل پاسخ‌ها، داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده از تست‌های راکتوری بیشترین مطابقت را با مدل درجه دوم کاهیده دارند. با توجه به نتایج آنالیز واریانس جهت تأیید اعتبار مدل پیشنهادی، مقدار بالای F-value مدل ( $F\text{-value}=40/76$ ) و مقدار پایین شاخص P-value مدل ( $P\text{-value} < 0/0001$ )، اهمیت آماری مدل پیشنهادی ارائه شده در پیش‌بینی درصد بازده حذف و توانایی آن در اثرگذاری متغیرها روی پاسخ فرآیند را تأیید کرد. با بررسی نحوه تأثیر پارامترهای عملیاتی و تعاملاتشان با یکدیگر بر روی پاسخ، مقادیر غلظت اولیه آلاینده  $14/97$  ppm، دوز فتوکاتالیست  $0/62$  g/L،  $pH=5/02$  و مدت زمان تابش  $133/78$  دقیقه به عنوان شرایط عملیاتی بهینه فرآیند تخریب فتوکاتالیستی تتراسایکلین تحت تابش نور خورشید شبیه‌سازی شده معین گردید و همچنین میزان بازده تخریب فتوکاتالیستی تتراسایکلین در این شرایط  $97/4\%$  به دست آمد؛ بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که در صورت رفع چالش‌های پیش روی فرآیندهای فتوکاتالیستی، سنتز فتوکاتالیست‌های ساختارناهمگون بارگذاری شده بر روی یک بستر معدنی رسی می‌تواند روشی نوین و مقرون به صرفه به منظور تصفیه آلاینده‌های آلی از پساب‌های دارویی باشد.

## ۵-۲- پیشنهادات

در پایان، با توجه به تحقیقات انجام شده در این کار، مطالعه پژوهش‌های پیشین و نتایج به دست آمده، می‌توان در ادامه مواردی را به منظور تکمیل این پژوهش پیشنهاد نمود:

- به کارگیری سایر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته کارآمد در زمینه تصفیه پساب‌های آلوده به آلاینده‌های دارویی و مواد آلی مختلف

- استفاده از سایر روش های سنتز فتوکاتالیست به منظور بارگذاری نانوذرات  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  بر روی بستر سیولیت مانند روش هیدروترمال
- ارزیابی سایر نیمه رساناهای بیسموت بنیان جهت تشکیل ساختار اتصال ناهمگون به منظور تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک تراسایکلین
- تثبیت نیمه رساناهای مورد استفاده بر روی سایر کانی های رسی به عنوان بستر
- به کارگیری و ارزیابی عملکرد نانوفتوکاتالیست منتخب در پژوهش حاضر به منظور تصفیه و تخریب سایر آلاینده های آلی و دارویی موجود در منابع آبی



## منابع

- [1] S. G. Pouloupoulos, G. Ulykbanova, and C. J. Philippopoulos, "Photochemical mineralization of amoxicillin medicinal product by means of UV, hydrogen peroxide, titanium dioxide and iron," *Environmental Technology*, vol. 42, no. 19, pp. 2941-2949, 2021.
- [2] G. Maniakova et al. "Comparison between heterogeneous and homogeneous solar driven advanced oxidation processes for urban wastewater treatment: Pharmaceuticals removal and toxicity," *Separation and Purification Technology*, vol. 236, p. 116249, 2020.
- [3] M. Rand-Weaver, L. Margiotta-Casaluci, A. Patel, G. H. Panter, S. F. Owen, and J. P. Sumpter, "The read-across hypothesis and environmental risk assessment of pharmaceuticals," *Environmental science & technology*, vol. 47, no. 20, pp. 11384-11395, 2013.
- [4] T. Malchi, Y. Maor, G. Tadmor, M. Shenker, and B. Chefetz, "Irrigation of root vegetables with treated wastewater: evaluating uptake of pharmaceuticals and the associated human health risks," *Environmental science & technology*, vol. 48, no. 16, pp. 9333-325, 2014.
- [5] S. C. Monteiro and A. Boxall, "Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment," *Reviews of environmental contamination and toxicology*, pp. 53-154, 2010.
- [6] A. A. Isari, M. Mehregan, S. Mehregan, F. Hayati, R. R. Kalantary, and B. Kakavandi, "Sono-photocatalytic degradation of tetracycline and pharmaceutical wastewater using WO<sub>3</sub>/CNT heterojunction nanocomposite under US and visible light irradiations: a novel hybrid system," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 390, p.122050, 2020.
- [7] M. Ågerstrand et al. "Improving environmental risk assessment of human pharmaceuticals," *Environmental Science & Technology*, vol. 49, no. 9, pp. 5336-5345, 2015.

- [8] L. Feng, E. D. van Hullebusch, M. A. Rodrigo, G. Esposito, and M. A. Oturan, "Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 228, pp. 944-964, 2013.
- [9] W. Chen, L. Chang, S.B. Ren, Z.C. He, G.B. Huang, and X.H. Liu, "Direct Z-scheme 1D/2D WO<sub>2</sub>. 72/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> hybrid photocatalysts with highly-efficient visible-light-driven photodegradation towards tetracycline hydrochloride removal," *Journal of hazardous materials*, vol. 384, p. 121308, 2020.
- [10] L. Doherty et al. "A review of a recently emerged technology: constructed wetland-microbial fuel cells," *Water research*, vol. 85, pp. 38-45, 2015.
- [11] A. Magdeburg, D. Stalter, M. Schlüsener, T. Ternes, and J. Oehlmann, "Evaluating the efficiency of advanced wastewater treatment: target analysis of organic contaminants and (geno-) toxicity assessment tell a different story," *Water Research*, vol. 50, pp. 35-47, 2014.
- [۱۲] ا. ر. صیادی اناری، م. اسدپور، ز. شعبانی، م. ح. صیادی اناری، برهمکنشی داروهای موجود در محیط زیست و اثرات آن بر سلامت جامعه، مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان، دوره یازدهم، ۱۳۹۱.
- [13] K. Ikehata, N. Jodeiri Naghashkar, and M. Gamal El-Din, "Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review," *Ozone: Science and Engineering*, vol. 28, no. 6, pp. 353-414, 2006.
- [14] E. Zuccato, D. Calamari, M. Natangelo, and R. Fanelli, "Presence of therapeutic drugs in the environment," *The lancet*, vol. 355, no. 9217, pp. 1789-1790, 2000.
- [15] H. Zhou et al. "Occurrence of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage treatment plants and receiving rivers in Beijing, China," *Water environment research*, vol. 82, no. 11, pp. 2239-2248, 2010.
- [16] Y. Zhang, S.U. Geißen, and C. Gal, "Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies," *Chemosphere*, vol. 73, no. 8, pp. 1151-1161, 2008.
- [17] Y. Luo et al. "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment ", *Science of the total environment*, vol. 473, pp. 619-641, 2014.
- [18] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, and E. Zambello, "Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review ", *Science of the total environment*, vol. 429, pp. 123-155, 2012.

- [19] J. M. M. Salmani, S. Asghar, H. Lv, and J. Zhou, "Aqueous solubility and degradation kinetics of the phytochemical anticancer thymoquinone; probing the effects of solvents, pH and light ", *Molecules*, vol. 19, no. 5, pp. 5925-5939, 2014.
- [20] O. Knoop, M. Woermann, H. V. Lutze, B. Sures, and T. C. Schmidt, "Ecotoxicological effects prior to and after the ozonation of tamoxifen," *Journal of hazardous materials*, vol. 358, pp. 286-293, 2018.
- [21] M. Marín-García, G. Ioele, H. Franquet-Griell, S. Lacorte, G. Ragno, and R. Tauler, "Investigation of the photodegradation profile of tamoxifen using spectroscopic and chromatographic analysis and multivariate curve resolution," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 174, pp. 128-141, 2018.
- [22] M.W. Chang, C.C. Chung, J.M. Chern, and T.S. Chen, "Dye decomposition kinetics by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Initial rate analysis by effective kinetic modelling methodology," *Chemical engineering science*, vol. 65, no. 1, pp. 135-140, 2010.
- [23] J. Niu, L. Zhang, Y. Li, J. Zhao, S. Lv, and K. Xiao, "Effects of environmental factors on sulfamethoxazole photodegradation under simulated sunlight irradiation: kinetics and mechanism," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 25, no. 6, pp. 1098-1106, 2013.
- [24] E. M. Golet, I. Xifra, H. Siegrist, A. C. Alder, and W. Giger, "Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil," *Environmental science & technology*, vol. 37, no. 15, pp. 3243-3249, 2003.
- [25] A. Watkinson, E. Murby, and S. Costanzo, "Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling," *Water research*, vol. 41, no. 18, pp. 4. 4176-164, 2007.
- [26] M. B. Ahmed, J. L. Zhou, H. H. Ngo, W. Guo, N. S. Thomaidis, and J. Xu, "Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review," *Journal of hazardous materials*, vol. 323, pp. 274-298, 2017.
- [27] Y. Zhai et al. "Synergistic enhancement effect for boosting Raman detection sensitivity of antibiotics," *ACS sensors*, vol. 4, no. 11, pp. 2958-2965, 2019.
- [28] N. Kulik, M. Trapido, A. Goi, Y. Veressinina, and R. Munter, "Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production," *Chemosphere*, vol. 70, no. 8, pp. 1525-1531, 2008.
- [29] T. An, H. Yang, G. Li, W. Song, W. J. Cooper, and X. Nie, "Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 94, no. 3-4, pp. 288-294, 2010.
- [30] J. D. Goldman, D. G. White, and S. B. Levy, "Multiple antibiotic resistance (mar) locus protects *Escherichia coli* from rapid cell killing by

- fluoroquinolones," *Antimicrobial agents and chemotherapy*, vol. 40, no. 5, pp. 1266-1269, 1996.
- [31] M. D. Hernando, M. Mezcua, A. R. Fernández-Alba, and D. Barceló, "Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments," *Talanta*, vol. 69, no. 2, pp. 334-342, 2006.
- [32] O. A. Jones, N. Voulvoulis, and J. N. Lester, "Potential impact of pharmaceuticals on environmental health," *Bulletin of the World Health Organization*, vol. 81, pp. 768-769, 2003.
- [33] F. Ansari, "Use of systemic anti-infective agents in Iran during 1997–1998," *European journal of clinical pharmacology*, vol. 57, no. 6, pp. 547-551, 2001.
- [34] L. Duan, L. Li, Z. Xu, and W. Chen, "Adsorption of tetracycline to nano-NiO: the effect of co-existing Cu (ii) ions and environmental implications," *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 16, no. 6, pp. 1462-1468, 2014.
- [35] M. Jodeyri, M. Haghghi, and M. Shabani, "Enhanced-photoreduction deposition of Ag over sono-dispersed C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Clinoptilolite used as nanophotocatalyst for efficient photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic under simulated solar-light," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 15, pp. 13877-13894, 2019.
- [36] E. Bağda, E. Yabaş, and N. Karakuş, "Feasibility of tetracycline, a common antibiotic, as chelating agent for spectrophotometric determination of UO<sub>2</sub> 2+ after cloud point extraction," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 299, no. 3, pp. 1813-1820, 2014.
- [37] C. Gu and K. Karthikeyan, "Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides," *Environmental science & technology*, vol. 39, no. 8, pp. 2660-2667, 2005.
- [38] J. Sun et al. "Enhanced oxytetracycline removal coupling with increased power generation using a self-sustained photo-bioelectrochemical fuel cell," *Chemosphere*, vol. 221, pp. 21-29, 2019.
- [39] J. Cao, L. Lai, B. Lai, G. Yao, X. Chen, and L. Song, "Degradation of tetracycline by peroxydisulfate activated with zero-valent iron: performance, intermediates, toxicity and mechanism," *Chemical Engineering Journal*, vol. 364, pp. 45-56, 2019.
- [40] Z. Guo, K. Cui, G. Zeng, J. Wang, and X. Guo, "Silver nanomaterials in the natural environment: An overview of their biosynthesis and kinetic behavior," *Science of the total environment*, vol. 643, pp. 1325-1336, 2018.
- [41] Y. Chen et al. "High-throughput profiling of antibiotic resistance gene dynamic in a drinking water river-reservoir system," *Water research*, vol. 149, pp. 179-189, 2019.

- [42] I. Chopra and M. Roberts, "Tetracycline antibiotics: mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance," *Microbiology and molecular biology reviews*, vol. 65, no. 2, pp. 232-260, 2001.
- [43] N. Moullan et al. "Tetracyclines disturb mitochondrial function across eukaryotic models: a call for caution in biomedical research," *Cell reports*, vol. 10, no. 10, pp. 1681-1691, 2015.
- [44] C. R. Ganellin, *Analogue-based Drug Discovery II*. John Wiley & Sons, 2010.
- [45] K. Kümmerer, "Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I," *Chemosphere*, vol. 75, no. 4, pp. 417-434, 2009.
- [46] A. K. Sarmah, M. T. Meyer, and A. B. Boxall, "A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment," *Chemosphere*, vol. 65, no. 5, pp. 725-759, 2006.
- [47] B. Kakavandi, N. Bahari, R. R. Kalantary, and E. D. Fard, "Enhanced sonophotocatalysis of tetracycline antibiotic using TiO<sub>2</sub> decorated on magnetic activated carbon (MAC@ T) coupled with US and UV: a new hybrid system," *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 55, pp. 75-85, 2019.
- [48] K. Kümmerer, "Significance of antibiotics in the environment," *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, vol. 52, no. 1, pp. 5-7, 2003.
- [49] H. Liu, W. Liu, J. Zhang, C. Zhang, L. Ren, and Y. Li, "Removal of cephalexin from aqueous solutions by original and Cu (II)/Fe (III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies," *Journal of hazardous materials*, vol. 185, no. 2-3, pp. 1528-1535, 2011.
- [50] X. Chu, G. Shan, C. Chang, Y. Fu, L. Yue, and L. Zhu, "Effective degradation of tetracycline by mesoporous Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> under visible light irradiation," *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, vol. 10, no. 2, pp. 211-218, 2016.
- [51] I. Michael et al. "Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review," *Water research*, vol. 47, no. 3, pp. 957-995, 2013.
- [52] A. Sadeghi, M. Dolatabadi, S. Asadzadeh, and B. F. JAMALI, "Ability of the yeast *Saccharomyces cerevisiae* for biological removal of ciprofloxacin antibiotic in aqueous solution," 2015.
- [53] W. Zheng, K. Chen, J. Zhu, and L. Ji, "A novel process for erythromycin separation from fermentation broth by resin adsorption–aqueous crystallization," *Separation and Purification Technology*, vol. 116, pp. 398-404, 2013.
- [۵۴] ن. ناصح، ب. باریک بین، ل. تقوی، م. ح. ناصری، تاثیرات مخرب آلودگی آنتی بیوتیک ها بر محیط زیست و بررسی کارآیی روش های مختلف در حذف آن ها از پساب های آلوده، پرستار و پزشک در رزم، سال ۴، شماره ۱۰ و ۱۱، ۱۳۹۵.

- [55] D. R. Dietrich, S. F. Webb, and T. Petry, "Hot spot pollutants: pharmaceuticals in the environment," *Toxicology Letters*, vol. 131, no. 1-2, pp. 1-3, 2002.
- [56] S. D. Costanzo, J. Murby, and J. Bates, "Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment," *Marine pollution bulletin*, vol. 51, no. 1-4, pp. 218-223, 2005.
- [57] A. Morse and A. Jackson, "Fate of amoxicillin in two water reclamation systems," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 157, no. 1, pp. 117-132, 2004.
- [58] N. Kemper, "Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment," *Ecological indicators*, vol. 8, no. 1, pp. 1-13, 2008.
- [59] X.J. Wen, C.G. Niu, L. Zhang, and G.M. Zeng, "Fabrication of SnO<sub>2</sub> nanoparticles/BiOI n-p heterostructure for wider spectrum visible-light photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline hydrochloride," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, no. 6, pp. 5134-5147, 2017.
- [60] J. J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, C. V. Gómez-Pacheco, and J. Rivera-Utrilla, "Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 85, no. 10, pp. 1325-1333, 2010.
- [61] S. O. Ganiyu, E. D. Van Hullebusch, M. Cretin, G. Esposito, and M. A. Oturan, "Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: a critical review," *Separation and Purification Technology*, vol. 156, pp. 891-914, 2015.
- [62] C. Zhao, Y. Zhou, D. J. de Ridder, J. Zhai, Y. Wei, and H. Deng, "Advantages of TiO<sub>2</sub>/5A composite catalyst for photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution: comparison between TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/5A composite system," *Chemical Engineering Journal*, vol. 248, pp. 280-289, 2014.
- [63] L. Rimoldi et al. "Emerging pollutant mixture mineralization by TiO<sub>2</sub> photocatalysts. The role of the water medium," *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 16, no. 1, pp. 60-66, 2017.
- [64] M. Sayadi, R. Trivedy, and R. Pathak, "Pollution of pharmaceuticals in environment," *I Control Pollution*, vol. 26, no. 1, pp. 89-94, 2010.
- [65] A. D. Shah, *Antibiotics in water treatment: The role of water quality conditions on their fate and removal during chlorination and nanofiltration*. Georgia Institute of Technology, 2008.
- [66] X. Qian et al. "Perovskite cesium lead bromide quantum dots: A new efficient photocatalyst for degrading antibiotic residues in organic system," *Journal of Cleaner Production*, vol. 249, p. 119335, 2020.
- [67] A. Khataee, M. Fathinia, S. Aber, and M. Zarei, "Optimization of photocatalytic treatment of dye solution on supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles by central composite

- design: intermediates identification," *Journal of hazardous materials*, vol. 181, no. 1-3, pp. 886-897, 2010.
- [68] A. Asghar, A. A. A. Raman, and W. M. A. W. Daud, "Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review," *Journal of cleaner production*, vol. 87, pp. 826-838, 2015.
- [69] G. Iervolino, I. Zammit, V. Vaiano, and L. Rizzo, "Limitations and prospects for wastewater treatment by UV and visible-light-active heterogeneous photocatalysis: a critical review," *Heterogeneous photocatalysis*, pp. 225-264, 2020.
- [70] P. Gholami, A. Khataee, R. D. C. Soltani, L. Dinpazhoh, and A. Bhatnagar, "Photocatalytic degradation of gemifloxacin antibiotic using Zn-Co-LDH@ biochar nanocomposite," *Journal of hazardous materials*, vol. 382, p. 121070, 2020.
- [71] S. Heidari, M. Haghghi, and M. Shabani, "Sono-photodeposition of Ag over sono-fabricated mesoporous Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-two dimensional carbon nitride: Type-II plasmonic nano-heterojunction with simulated sunlight-driven elimination of drug," *Chemical Engineering Journal*, vol. 389, p. 123418, 2020.
- [72] C. Belver, J. Bedia, A. Gómez-Avilés, M. Peñas-Garzón, and J. J. Rodriguez, "Semiconductor photocatalysis for water purification," in *Nanoscale materials in water purification*: Elsevier, pp. 581-651, 2019.
- [73] X. Li, J. Yu, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, and J. Xie, "Graphene in photocatalysis: a review," *Small*, vol. 12, no. 48, pp. 6640-6696, 2016.
- [74] P. A. K. Reddy, P. V. L. Reddy, E. Kwon, K.H. Kim, T. Akter, and S. Kalagara, "Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media," *Environment international*, vol. 91, pp. 94-103, 2016.
- [75] R. Mohamed, D. McKinney, and W. Sigmund, "Enhanced nanocatalysts," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 73, no. 1, pp. 1-13, 2012.
- [76] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, "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, no. 1, pp. 1-12, 2008.
- [77] M. N. Chong, B. Jin, C. W. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review," *Water research*, vol. 44, no. 10, pp. 2997-3027, 2010.
- [78] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery," *Catalysis today*, vol. 53, no. 1, pp. 51-59, 1999.

- [79] A. Majumdar and A. Pal, "Recent advancements in visible-light-assisted photocatalytic removal of aqueous pharmaceutical pollutants," *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 22, no. 1, pp. 11-42, 2020.
- [80] H. Çağlar Yılmaz, E. Akgeyik, S. Bougarrani, M. El Azzouzi, and S. Erdemoğlu, "Photocatalytic degradation of amoxicillin using Co-doped TiO<sub>2</sub> synthesized by reflux method and monitoring of degradation products by LC-MS/MS," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 41, no. 3, pp. 414-425, 2020.
- [81] J. Wang, Q. Zhang, F. Deng, X. Luo, and D. D. Dionysiou, "Rapid toxicity elimination of organic pollutants by the photocatalysis of environment-friendly and magnetically recoverable step-scheme SnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-heterojunctions," *Chemical engineering journal*, vol. 379, p. 122264, 2020.
- [82] B. Dindar and S. İçli, "Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 140, no. 3, pp. 263-268, 2001.
- [83] M. Akkari, P. Aranda, A. Mayoral, M. García-Hernández, A. B. H. Amara, and E. Ruiz-Hitzky, "Sepiolite nanoplatform for the simultaneous assembly of magnetite and zinc oxide nanoparticles as photocatalyst for improving removal of organic pollutants," *Journal of hazardous materials*, vol. 340, pp. 281-290, 2017.
- [84] S.y. Liu, J. Ru, and F. Liu, "NiP/CuO composites: Electroless plating synthesis, antibiotic photodegradation and antibacterial properties," *Chemosphere*, vol. 267, p. 129220, 2021.
- [85] X. Meng et al. "Novel CuO/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunction with enhanced visible light photoactivity," *Advanced Powder Technology*, vol. 28, no. 12, pp. 3247-3256, 2017.
- [86] A. Sudharani, K. S. Kumar, R. Mangiri, Y. Ratnakaram, and R. Vijayalakshmi, "Morphology driven enhanced photocatalytic activity of CuO/BiOI nanocomposites," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 258, p. 123891, 2021.
- [87] A. Maged, J. Iqbal, S. Kharbish, I. S. Ismael, and A. Bhatnagar, "Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2: 1 layered clay mineral: characterization, sorption and mechanistic studies," *Journal of hazardous materials*, vol. 384, p. 121320, 2020.
- [88] J. Liu and G. Zhang, "Recent advances in synthesis and applications of clay-based photocatalysts: a review," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 18, pp. 8178-8192, 2014.
- [89] G. Tian, G. Han, F. Wang, and J. Liang, "Sepiolite nanomaterials: structure, properties and functional applications," in *Nanomaterials from Clay Minerals*: Elsevier, pp. 135-201, 2019.

- [90] F. Zhou, C. Yan, H. Wang, S. Zhou, and S. Komarneni, "Sepiolite-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for photocatalysis: Synthesis by microwave hydrothermal treatment versus calcination," *Applied Clay Science*, vol. 146, pp. 246-253, 2017.
- [91] H. Khademi and A. Mermut, "Source of palygorskite in gypsiferous Aridisols and associated sediments from central Iran," *Clay minerals*, vol. 33, no. 4, pp. 561-578, 1998.
- [۹۲] س. حجتی، ح. خادمی، بررسی برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و کانی‌شناسی ذخایر سیپولیت شمال خاور ایران، علوم زمین، سال ۲۳، شماره ۹۰، صفحه ۱۷۴-۱۶۵، ۱۳۹۲.
- [۹۳] م. مؤمن، ع. کریمی، ا. حلاج‌نیا، پ. میرحسینی موسوی، یک روش ساده فیزیکی خالص-سازی سیپولیت، نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)، جلد ۳۱، شماره ۵، صفحه ۱۴۴۵-۱۴۴۷، ۱۳۹۶.
- [94] A. Alvarez, J. Santaren, A. Esteban-Cubillo, and P. Aparicio, "Current industrial applications of palygorskite and sepiolite," in *Developments in clay science*, vol. 3: Elsevier, pp. 281-298, 2011.
- [95] L. Lescano, L. Castillo, S. Marfil, S. Barbosa, and P. Maiza, "Alternative methodologies for sepiolite defibering," *Applied Clay Science*, vol. 95, pp. 378-382, 2014.
- [96] G. Yu, H. Ma, J. Wang, S. Qin, Z. Yang, and Y. Li, "Highly flexible and active potassium-supported sepiolite paper catalysts for soot oxidation," *Catalysis Science & Technology*, vol. 10, no. 6, pp. 1875-1880, 2020.
- [97] S. Wang, L. Wang, and W. Huang, "Bismuth-based photocatalysts for solar energy conversion," *Journal of materials chemistry A*, vol. 8, no. 46, pp. 24307-24352, 2020.
- [98] B. Babu, R. Koutavarapu, J. Shim, and K. Yoo, "Enhanced solar light-driven photocatalytic degradation of tetracycline and organic pollutants by novel one-dimensional ZnWO<sub>4</sub> nanorod-decorated two-dimensional Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoflakes," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 110, pp. 58-70, 2020.
- [99] X. Meng and Z. Zhang, "Bismuth-based photocatalytic semiconductors: introduction, challenges and possible approaches," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 423, pp. 533-549, 2016.
- [100] L. Zhang, H. Wang, Z. Chen, P. K. Wong, and J. Liu, "Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> micro/nano-structures: synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 106, no. 1-2, pp. 1-13, 2011.
- [101] T. Chankhanittha, V. Somaudon, T. Photiwat, S. Youngme, K. Hemavibool, and S. Nanan, "Enhanced photocatalytic performance of ZnO/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

- heterojunctions toward photodegradation of fluoroquinolone-based antibiotics in wastewater," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 153, p. 109995, 2021.
- [102] Z. Wei and Y. Zhu, "Synthesis and performance enhancement for  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  as high-activity visible-light-driven photocatalysts," in *Nanostructured Photocatalysts*: Springer, pp. 359-389, 2016.
- [103] C. Huang, L. Chen, H. Li, Y. Mu, and Z. Yang, "Synthesis and application of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  for the photocatalytic degradation of two typical fluoroquinolones under visible light irradiation," *RSC advances*, vol. 9, no. 48, pp. 27768-27779, 2019.
- [104] L. Wang et al. "Fabrication of the flower-flake-like  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  heterostructure as efficient visible-light driven photocatalysts: Performance, kinetics and mechanism insight," *Applied Surface Science*, vol. 495, p. 143521, 2019.
- [105] Y. Tian, B. Chang, J. Lu, J. Fu, F. Xi, and X. Dong, "Hydrothermal synthesis of graphitic carbon nitride- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activities," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 5, no. 15, pp. 7079-7085, 2013.
- [106] K. Liu et al. "Fabrication of nn isotype  $\text{BiOBr-Bi}_2\text{WO}_6$  heterojunctions by inserting  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanosheets onto  $\text{BiOBr}$  microsphere for the superior photocatalytic degradation of Ciprofloxacin and tetracycline," *Separation and Purification Technology*, vol. 274, p. 118992, 2021.
- [107] W. Mao, L. Zhang, T. Wang, Y. Bai, and Y. Guan, "Fabrication of highly efficient  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CuS}$  composite for visible-light photocatalytic removal of organic pollutants and Cr (VI) from wastewater," *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, vol. 15, no. 4, pp. 1-13, 2021.
- [108] Z. Wu, X. Yan, H. Shen, J. Li, and W. Shi, "Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity of  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Z-scheme heterojunction photocatalysts for tetracycline degradation," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 231, pp. 86-92, 2018.
- [109] F. Rabanimehr, M. Farhadian, A. R. S. Nazar, and M. Moghadam, "Fabrication of Z-scheme  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNT}/\text{TiO}_2$  heterostructure with enhanced cephalexin photodegradation: Optimization and reaction mechanism," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 339, p. 116728, 2021.
- [110] M. Arya, M. Kaur, A. Kaur, S. Singh, P. Devi, and S. K. Kansal, "Hydrothermal synthesis of  $\text{rGO-Bi}_2\text{WO}_6$  heterostructure for the photocatalytic degradation of levofloxacin," *Optical Materials*, vol. 107, p. 110126, 2020.
- [111] R. Koutavarapu et al. "An effective  $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  heterostructured photocatalyst: Analyzing a charge-transfer mechanism for the enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline and organic pollutants," *Chemosphere*, vol. 287, p. 132015, 2022.

- [112] Q. Yang, Y. Dai, Z. Huang, J. Zhang, M. Zeng, and C. Shi, "Synthesis of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Na-bentonite}$  composites for photocatalytic oxidation of arsenic (iii) under simulated sunlight," *RSC advances*, vol. 9, no. 51, pp. 29689-29698, 2019.
- [113] L. Guishui, C. Lijun, Z. Bing, and L. Yi, "Novel  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  loaded sepiolite photocatalyst: Preparation and characterization," *Materials Letters*, vol. 168, pp. 143-145, 2016.
- [114] H. H. Naing, K. Wang, Y. Li, A. K. Mishra, and G. Zhang, "Sepiolite supported  $\text{BiVO}_4$  nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants: Insight into the interface effect towards separation of photogenerated charges," *Science of The Total Environment*, vol. 722, p. 137825, 2020.
- [115] X. Hu, C. Li, J. Song, S. Zheng, and Z. Sun, "Multidimensional assembly of oxygen vacancy-rich amorphous  $\text{TiO}_2\text{-BiOBr}$ -sepiolite composite for rapid elimination of formaldehyde and oxytetracycline under visible light," *Journal of colloid and interface science*, vol. 574, pp. 61-73, 2020.
- [116] X. Hu, Z. Sun, J. Song, G. Zhang, C. Li, and S. Zheng, "Synthesis of novel ternary heterogeneous  $\text{BiOCl/TiO}_2$ /sepiolite composite with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity towards tetracycline," *Journal of colloid and interface science*, vol. 533, pp. 238-250, 2019.
- [117] R. Ghelich, M. R. Jahannama, H. Abdizadeh, F. S. Torknik, and M. R. Vaezi, "Central composite design (CCD)-Response surface methodology (RSM) of effective electrospinning parameters on PVP-B-Hf hybrid nanofibrous composites for synthesis of HfB<sub>2</sub>-based composite nanofibers," *Composites Part B: Engineering*, vol. 166, pp. 527-541, 2019.
- [118] V. A. Sakkas, M. A. Islam, C. Stalikas, and T. A. Albanis, "Photocatalytic degradation using design of experiments: a review and example of the Congo red degradation," *Journal of hazardous materials*, vol. 175, no. 1-3, pp. 33-44, 2010.
- [119] M. Akkari, P. Aranda, C. Belver, J. Bedia, A. Ben Haj Amara, and E. Ruiz-Hitzky, "ZnO/sepiolite heterostructured materials for photocatalytic degradation of emerging pollutants in wastewater," 2017.
- [120] F. Franco, M. Pozo, J. Cecilia, M. Benítez-Guerrero, E. Pozo, and J. M. Rubí, "Microwave assisted acid treatment of sepiolite: The role of composition and "crystallinity"," *Applied clay science*, vol. 102, pp. 15-27, 2014.
- [121] A. Miura et al. "Acid, base, and heat-induced degradation behavior of Chinese sepiolite," *Ceramics International*, vol. 38, no. 6, pp. 4677-4684, 2012.
- [122] M. Suárez and E. García-Romero, "Variability of the surface properties of sepiolite," *Applied Clay Science*, vol. 67, pp. 72-82, 2012.

- [123]F. Zhou et al. "Purification and defibering of a Chinese sepiolite," Applied Clay Science, vol. 124, pp. 119-126, 2016.
- [124]Y. Qiu, J. Lu, Y. Yan, and J. Niu, "Enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline by 16% Er<sup>3+</sup>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalyst," Journal of Hazardous Materials, vol. 422 ,p. 126920, 2022.
- [125]S. Sharma et al. "Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/C-Dots/TiO<sub>2</sub>: a novel Z-scheme photocatalyst for the degradation of fluoroquinolone levofloxacin from aqueous medium," Nanomaterials, vol. 10, no. 5, p. 910, 2020.
- [126]X. Mo et al. "Surface modification of micro-sized CuO by in situ-growing heterojunctions CuO/Cu<sub>2</sub>O and CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu: effect on surface charges and photogenerated carrier lifetime," Applied Physics A, vol. 124, no. 10, pp. 1-8, 2018.



## Abstract

Recently, photocatalytic processes in the presence of bismuth-based nanomaterials have been widely used as an efficient and low-cost method to treat pharmaceutical wastewater, including antibiotics. Among these photocatalysts, the  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  semiconductor due to its structure and unique physico-chemical properties, activity in the visible light region and high stability against photocorrosion has attracted much attention. However, the photocatalytic efficiency of these nanomaterials in the visible region is not very favorable due to relatively high band gap energy, relatively low light absorption ability, fast electron-hole recombination, low absorption capacity, tendency to accumulate in solution, and difficult recovery. The effective strategies to overcome these problems are the stabilization of nanoparticles on support and the formation of a heterojunction structure. In this regard, sepiolite clay mineral is considered as a favorable choice for loading and immobilizing nanoparticles due to its low cost, abundance, fibrous and porous morphology, high surface area, and high absorption capacity. On the other hand, CuO with very narrow band gap energy and high oxidation power is a suitable semiconductor for forming an efficient heterojunction structure with  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Therefore, in this research, the effectiveness of different loadings of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoparticles as well as the various compositions of CuO- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  heterojunction structure synthesized by precipitation method over sepiolite in the photocatalytic degradation of tetracycline under simulated solar light were investigated. The synthesized samples were characterized using XRD, FESEM,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption, DRS, and PL analyses. The performance results showed the significant effectiveness of the sepiolite and copper oxide existence on the photocatalytic performance of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  semiconductor. According to the obtained results, it was found that 20 wt.% is the optimal content of bismuth tungstate photocatalyst for loading over raw sepiolite both economically and efficiently. With higher loading, the photocatalytic removal efficiency does not change significantly mainly due to the intense and multi-layered surface coverage of raw sepiolite and the formation of agglomerates. The evaluation results of 20 wt.% loading of CuO- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  heterojunction structure with different compositions showed that the use of more than 10 wt.% of copper oxide, despite the further reduction of the band gap energy and better activation in the visible region, causes intense surface coverage of the sepiolite fibers and noticeable loss of texture properties and thereupon, increase in the recombination rate of charge carriers as well as a decrease in the number of active sites for reaction with pollutants and reduce the effectiveness of copper oxide. Kinetic studies also showed that the degradation rate of the contaminant over  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -CuO/Sepiolite nanocomposite containing 10wt.% of each of copper oxide and bismuth tungstate nanoparticles is higher and follows the second-order kinetics reaction. Also, the effect of operating parameters on the efficiency of the photocatalytic process was evaluated using a central composite design with four factors at five levels. According to how effective operational factors and interactions between them affect the response, the maximum photocatalytic degradation of tetracycline (97.4%) under optimal operating conditions of pH =5.02, photocatalyst dosage of 0.62 g/L, initial tetracycline concentration of 14.97 ppm and irradiation time of 133.78 min was obtained.

**Key word:** Tetracycline, Sepiolite, Bismuth tungstate, Copper oxide, Heterostructure, Photocatalytic degradation



**University of Kurdistan  
Faculty of Engineering  
Department of Chemical Engineering**

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of M.Sc. in Chemical Engineering

**Title:  
Evaluation of Characteristics and Performance of  
Sepiolite-Supported Nanophotocatalysts Decorated with  
Cu-based Promoters for Treatment of Antibiotics-  
contaminated Water**

**By:  
Ramisa Mohammadi**

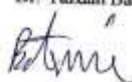
The above thesis was evaluated and approved by the following members of  
the thesis committee with **excellent** quality on 15 February 2023.

| <u>Position</u>       | <u>Title and Name</u>                      | <u>Signature</u>      |
|-----------------------|--|-----------------------|
| 1. Supervisor:        | Assist. Prof. Dr. Farhad Rahmani Chiaynech | <i>F. Rahmani</i>     |
| 2. Advisor:           | Assist. Prof. Dr. Rojiar Akbari Sene       | <i>R. Akbari</i>      |
| 3. External Examiner: | Assist. Prof. Dr. Rezgar Ahmadi            | <i>R. Ahmadi</i>      |
| 4. Internal Examiner: | Assoc. Prof. Dr. Mehrdad Khamforoush       | <i>M. Khamforoush</i> |

Head of Department:  
Dr. Seyed Omid Rastegar

*S. Omid Rastegar*  


Faculty Graduate Coordinator:  
Dr. Yazdan Batmani

*Y. Batmani*  






**University of Kurdistan  
Faculty of Engineering  
Department of Chemical Engineering**

A thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of M.Sc. In Chemical Engineering

**Titel:**

**Evaluation of Characteristics and Performance of  
Sepiolite-Supported Nanophotocatalysts Decorated with  
Cu-based Promoters for Treatment of Antibiotics-  
contaminated Water**

**By:**

**Ramisa Mohammadi**

**Supervisor:**

**Dr. Farhad Rahmani Chiyaneh**

**Advisor:**

**Dr. Rojjar Akbari Sene**

February 2023



**University of Kurdistan  
Faculty of Engineering  
Department of Chemical Engineering**

A thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of M.Sc. In Chemical Engineering

**Titel:**

**Evaluation of Characteristics and Performance of  
Sepiolite-Supported Nanophotocatalysts Decorated with  
Cu-based Promoters for Treatment of Antibiotics-  
contaminated Water**

**By:**

**Ramisa Mohammadi**

**Supervisor:**

**Dr. Farhad Rahmani Chiyaneh**

**Advisor:**

**Dr. Rojjar Akbari Sene**

February 2023