

# Optimization of the Advanced Photocatalytic Oxidation Process in the Presence of NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti) Catalysts in Wastewater Treatment of Pharmaceutical Industry

S. Zamani<sup>1</sup>, R. Mafigholami<sup>2</sup>

1. MSc., Dept. of Environmental Science and Engineering, College of Arts and Architecture, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. PhD., Dept. of Environmental Science and Engineering, College of Arts and Architecture, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran  
(Corresponding Author) r.mafigholami@wtiau.ac.ir

(Received Sep. 23, 2021 Accepted May 14, 2022)

#### To cite this article:

Zamani, S., Mafigholami, R. 2022. "Optimization of the advanced photocatalytic oxidation process in the presence of NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti) catalysts in wastewater treatment of pharmaceutical industry" Journal of Water and Wastewater, 33(3), 101-114. Doi:10.22093/wwj.2022.306273.3180. (In Persian)

## Abstract

Discharge of pharmaceutical industry wastewater by organic compounds containing pharmaceutical compounds, especially antibiotics into aquatic environments is one of the environmental issues. Advanced oxidation processes such as photocatalytic process is one of the processes which has attracted attention. The aim of this study was to optimize the efficiency of the advanced photocatalytic oxidation process in the presence of NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti) catalyst in the treatment of pharmaceutical industry effluents. In this study, NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti) catalyst was synthesized by solvothermal method and its characteristics were investigated by SEM, EDAX, FTIR and XRD analyzes. For optimization, use of the central composite design, and the effect of pH, nanocomposite dose and reaction time variables, on the COD removal in pharmaceutical wastewater was investigated. The results of the catalyst analysis illustrated that the synthesis of catalyst was successful. Also, the proposed optimization of the model based on the correlation coefficient ( $R^2=0.99$ ), is quadratic. Optimal conditions of process were pH 6.9, reaction time 79 min, and nanocomposite dose equal to 0.5 g/L. At optimal conditions, 68% of the initial COD was removed. Adsorption and photolysis mechanisms are much less efficient than the photocatalytic process. In this study, the soluble COD decreased from 3100 mg/L to 992 mg/L. The effluent from this system can be discharged to the municipal wastewater collection system.

**Keywords:** Photocatalytic Process, NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti), Pharmaceutical Wastewater, Central Composite Design.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۳، صفحه: ۱۱۴-۱۰۱

## بهینه‌سازی فرایند اکسیداسیون پیشرفته فوتوکاتالیتیکی در حضور کاتالیست $\text{NH}_2\text{-MIL125(Ti)}$ در تصفیه فاضلاب صنعت داروسازی

سیمین زمانی<sup>۱</sup>، رویا مافی غلامی<sup>۲</sup>

۱- کارشناسی ارشد، مهندسی محیط‌زیست، گرایش آب، گروه محیط‌زیست، دانشکده هنر و معماری، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
 ۲- دکترای تخصصی، گروه محیط‌زیست، دانشکده هنر و معماری، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
 r.mafigholami@wtiau.ac.ir (نویسنده مسئول)

(دریافت ۱۴۰۰/۷/۱ پذیرش ۱۴۰۱/۲/۲۴)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

زمانی، س.، مافی غلامی، ر.، ۱۴۰۱، "بهینه‌سازی فرایند اکسیداسیون پیشرفته فوتوکاتالیتیکی در حضور کاتالیست  $\text{NH}_2\text{-MIL125(Ti)}$  در تصفیه فاضلاب صنعت داروسازی" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۳)، ۱۱۴-۱۰۱. Doi:10.22093/wwj.2022.306273.3180

### چکیده

تخلیه فاضلاب صنعت داروسازی با حضور ترکیبات آلی مانند ترکیبات دارویی به‌ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها به محیط‌های آبی، به‌عنوان یکی از مشکلات محیط‌زیستی مطرح است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند فرایند فوتوکاتالیتیکی یکی از روش‌های مورد توجه است. هدف از این پژوهش، بهینه‌سازی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته فوتوکاتالیتیکی در حضور کاتالیست  $\text{NH}_2\text{-MIL125(Ti)}$  در تصفیه پساب صنعت داروسازی بود. در این پژوهش، کاتالیست  $\text{NH}_2\text{-MIL125(Ti)}$  با روش سولوترمال سنتز شده و مشخصات آن توسط آنالیزهای SEM، EDAX، FTIR و XRD بررسی شد. در مرحله بهینه‌سازی، بر اساس طراحی ترکیبی مرکزی، تأثیر متغیرهای pH، دوز نانوکامپوزیت و زمان واکنش بر کارایی حذف اکسیژن موردنیاز شیمیایی در فاضلاب دارویی بررسی شد. نتایج آنالیز مشخص کرد که سنتز کاتالیست با موفقیت انجام شده است. همچنین بهینه‌سازی پیشنهادی مدل، بر اساس ضریب تعیین  $R^2=0/99$  از نوع دو جمله‌ای بود. شرایط بهینه واکنش عبارت است از pH برابر ۶/۹، زمان واکنش برابر ۷۹ دقیقه و دوز نانوکامپوزیت برابر ۰/۵ گرم در لیتر. در شرایط بهینه ۶۸ درصد COD اولیه کاهش یافت. مکانیزم‌های جذب سطحی و فوتولیز به تنهایی کارایی بسیار کمی نسبت به فرایند فوتوکاتالیتیکی داشتند. در این پژوهش، غلظت COD محلول از ۳۱۰۰ به ۹۹۲ میلی‌گرم در لیتر رسید. پساب خروجی از این سیستم را می‌توان به سیستم جمع‌آوری فاضلاب شهری تخلیه کرد.

**واژه‌های کلیدی:** فرایند فوتوکاتالیتیکی،  $\text{NH}_2\text{-MIL125(Ti)}$ ، فاضلاب صنعت داروسازی، طراحی ترکیبی مرکزی



## ۱- مقدمه

ترکیبات دارویی مختلف انسانی و دام و طیور و آبی، وسایل مراقبت شخصی و محصولات آرایشی و بهداشتی مثال واضحی از آلاینده‌های موجود در فاضلاب صنعت داروسازی هستند که امروزه به یک معضل محیط‌زیستی بزرگ تبدیل شده است. این ترکیبات در ورودی و خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب، آبهای آزاد، آبهای زیرزمینی و حتی در آبهای آشامیدنی شناسایی شده‌اند (Shahbeig et al., 2017, Fent et al., 2006).

تاکنون روش‌های مختلفی مانند ازن‌زنی با کاتالیست، فرایندهای مشتق شده از فتون، فرایندهای بیولوژیکی نوین و تلفیقی با سایر فرایندهای اکسیداسیون و فرایند جذب سطحی برای تصفیه این گونه فاضلاب‌ها استفاده شده‌اند (Wang and Wang, 2016).

یکی از فرایندهای جذاب در تصفیه آلاینده‌های گوناگون در محیط‌های آبی، استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته<sup>۱</sup> است. این فرایندها بر پایه استفاده از رادیکال‌های اکسیدکننده و فعال مانند رادیکال هیدروکسیل، رادیکال سولفات و رادیکال‌های سوپر اکساید استوار هستند. این رادیکال‌ها با عدد اکسیداسیون و احیای بیش از ۲/۵ ولت در نهایت باعث شکسته شدن ترکیبات آلی که از نظر بیولوژیکی غیرقابل تجزیه هستند، می‌شود. در میان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته استفاده از روش فوتوکاتالیست ناهمگون که در آن از شبه‌فلزاتی مانند  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CdS}$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZnO}$  استفاده می‌شود، بسیار رونق پیدا کرده است. دلیل این امر نیز توانایی بسیار زیاد این مواد برای تجزیه و معدنی کردن طیف وسیعی از مواد مقاوم به تجزیه، تبدیل کردن کامل تر مواد مقاوم به تجزیه به محصولات معدنی و قابلیت انجام در فشار و دمای عادی است (Talwar et al., 2019).

دو ایراد اساسی کاتالیست‌های متداول، عبارت است از کارایی کم و برانگیخته شدن در طول موج‌های ناحیه ماورای بنفش در محدوده UV-C (Pudukudy et al., 2014). برای مرتفع کردن این مشکل از روش‌های مختلفی استفاده شده است که می‌توان به اتصال با مواد نیمه‌هادی دیگر یا داپ کردن عناصر فلزی و غیرفلزی (Vayssieres, Senthilraja et al., 2014)، استفاده در مقیاس نانو (Vayssieres, Senthilraja et al., 2014).

<sup>1</sup> Advanced Oxidation Processes (AOPs)

(Kashi and Hydarian, 2015) و فرایندهای هیبریدی (2003) اشاره کرد. فلزات نجیب به دلیل داشتن اختلاف انرژی بین باند والانس و هدایت، باعث می‌شود به ترتیب به‌عنوان دهنده و گیرنده الکترون عمل کنند و بر اساس شکاف بانندی موجود، باعث انجام واکنش‌های شیمیایی و اکسیداسیونی شود. سنتز نانوکامپوزیت‌های  $\text{AgBr}/\text{ZnO}$  (Krishnakumar et al., 2012)،  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{ZnO}$  (Wu, 2014) و  $\text{ZnS}/\text{ZnO}$  (Hu et al., 2012) نمونه‌ای از فوتوکاتالیست‌های جدید هستند. در فرایند فوتوکاتالیتیکی، ترکیباتی هیبریدی تحت عنوان چارچوب‌های آلی-فلزی<sup>۲</sup> کاربرد پیدا کرده‌اند. چارچوب‌های آلی-فلزی، ترکیبات متخلخل ساخته شده هستند که شامل گره‌های حاوی فلز که به‌عنوان واحدهای ساختمان ثانویه و لینکرهای آلی هستند (Chen et al., 2019, Feng et al., 2019).

در حالت معمول، واحدهای غیرآلی، یون‌های فلزی هستند و واحدهای آلی به‌عنوان لینک‌کننده‌ها یا پل‌های لیگاندی گروه دوگانه، سه‌گانه یا لیگاندی آلی تترادنتات<sup>۳</sup> مانند کربوکسیلات یا سایر آنیون‌های آلی هستند (Dey et al., 2014).

یکی از چارچوب‌های آلی-فلزی که در طی چند سال گذشته بیشتر مورد توجه بوده و کاربردهای متفاوتی گزارش شد،  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  است. این گونه از چارچوب‌های آلی فلزی، فعالیت فوتوکاتالیستی مناسب در فرایندهای فوتوکاتالیستی دارد. طراحی ترکیبی مرکزی<sup>۴</sup> یک روش آماری است که برای داده‌های کمی حاصل از آزمایش‌های تجربی برای تخمین مدل رگرسیونی و شرایط عملیاتی کاربرد دارد. CCD برای بهینه‌سازی شرایط آزمایشگاهی استفاده می‌شود. این مدل آماری کمک می‌کند روابط بین متغیرهای تأثیرگذار در آزمایش تعیین و محاسبه شود. هدف اصلی CCD تعیین شرایط بهینه بهره‌برداری است. مدل آماری CCD در ۲ مرحله کلی طراحی شده که شامل طرح مراحل آزمایش و مدل‌سازی سطحی پاسخ است (Mateen et al., 2020).

اولگان و همکاران در سال ۲۰۲۱ طی پژوهشی به بهینه‌سازی فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیتیکی و اکسیداسیون هوای مرطوب در تصفیه فاضلاب واقعی صنعت داروسازی پرداختند. در شرایط

<sup>2</sup> Metal-Organic Frameworks (MOFs)

<sup>3</sup> Tetradentate

<sup>4</sup> Central Composite Design (CCD)



بهینه فرایند فوتوکاتالیتیکی (pH برابر ۶، دوز کاتالیست برابر ۲ گرم در لیتر و غلظت هیدروژن پراکساید برابر ۰/۳۲ میلی مول در لیتر) ۷۲/۷ درصد از COD<sup>۱</sup> فاضلاب حذف شد (Olgun et al., 2021).

## ۲-۲- سنتز و تعیین مشخصات NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti)

در این بخش از پژوهش، از روش سولوترمال برای سنتز استفاده شد. به صورت خلاصه، ابتدا ۲/۵۴ گرم از ترکیب شیمیایی 2-Aminoterephthalic acid با فرمول شیمیایی C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub> و ۳/۱۹ میلی لیتر Tetrabutyl titanate با فرمول شیمیایی C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti داخل محلول N-N Dimethyl formamide با فرمول شیمیایی C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO به حجم ۵۴ میلی لیتر و متانول با فرمول شیمیایی CH<sub>3</sub>OH به حجم ۶ میلی لیتر حل شد. محلول حاصل، در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس به اتوکلاو و تفلون انتقال داده شد و در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۷۲ ساعت قرار داده شد. پس از انجام واکنش در داخل اتوکلاو، سوسپانسیون حاصل توسط فیلتر، فیلتر شد و جامدات حاصل توسط متانول و DFM چندین بار شسته شد و سرانجام در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد (Su et al., 2019, Kim et al., 2013).

مشخصات کاتالیست با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۴</sup>، طیفسنجی مادون قرمز فوریه<sup>۵</sup>، الگوی پراش اشعه ایکس<sup>۶</sup> و طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۷</sup> تعیین شد.

## ۲-۳- بهینه سازی فرایند فوتوکاتالیتیکی

در این پژوهش، از یک محفظه واکنش فتوشیمیایی در حضور امواج ماورای بنفش به حجم ۱ لیتر استفاده شد. برای بررسی تأثیر فرایند، از تعیین میزان کاهش COD استفاده شد. آزمایش‌ها با استفاده از فرایند اشاره شده با طراحی ترکیبی مرکزی، انجام شد. در شکل ۱ فرایند فوتوکاتالیتیکی نشان داده شده است. جدول ۱ متغیرهای اصلی در فرایند را نمایش می‌دهد. بر اساس طرحی، تعداد ۲۰ مرحله آزمایش تصادفی توسط نرم افزار در نظر گرفته شد.

از آنجایی که بحث مدیریت منابع آب در کشور مطرح است و ایران با مشکل کم آبی مواجه است، امروزه بازیابی و استفاده مجدد از پساب تصفیه شده به امری ضروری به ویژه در صنعت تبدیل شده است. از سوی دیگر پژوهشگران همواره به دنبال روش‌های نوین برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی هستند که ویژگی‌های متفاوتی نسبت به فاضلاب شهری دارند. در این پژوهش، هدف سنتز کاتالیست NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti) و بهینه سازی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته فوتوکاتالیتی در حضور کاتالیست NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti) به عنوان یک روش مناسب و نوین در تصفیه پساب صنعت داروسازی بود.

## ۲- روش کار

### ۲-۱- تجهیزات و مواد شیمیایی استفاده شده

در این پژوهش، از اسپکتروفتومتر (DR-5000، ساخت شرکت HACH آمریکا)، دستگاه هاضم و یال COD (ساخت شرکت HACH آمریکا)، همزن مکانیکی، pH متر (مدل Sensoal، ساخت شرکت HACH آمریکا)، ترازوی دیجیتالی (مدل Mizano، ساخت شرکت Chenzen چین)، لامپ و ترانس اشعه ماروای بنفش (ساخت شرکت Philips هلند)، شیشه آلات آزمایشگاهی، اتوکلاو تفلونی (ساخت شرکت روشا فرتاک باختر ایرانیان)، کوره الکتریکی، حمام التراسونیک، حمام بخار، میکسر مغناطیسی (مدل ALFA ساخت شرکت ADAK چین) و ویال‌های COD (High Range، ساخت شرکت Laviband آمریکا) استفاده شد. همچنین مواد شیمیایی اسید سولفوریک (با فرمول شیمیایی H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و ۹۸ درصد خلوص)، سدیم هیدروکسید (با فرمول شیمیایی NaOH و ۹۹ درصد خلوص)، ۲-آمینوترفتالیک اسید (با فرمول شیمیایی C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>)، تترابوتیل تیتانات (با فرمول شیمیایی C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti، N-N دی متیل فرمامید (با فرمول شیمیایی

<sup>۱</sup> Chemical Oxygen Demand (COD)

<sup>۲</sup> Merck

<sup>۳</sup> N-N Dimethyl Formamide (DFM)

<sup>۴</sup> Scanning Electron Microscope (SEM)

<sup>۵</sup> Fourier- Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

<sup>۶</sup> X-Ray Powder Diffraction (XRD)

<sup>۷</sup> Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)



جدول ۱- متغیرها و محدوده‌ها

Table 1. Variables and ranges

Factor	Name	Unit	Min	Max	LLC	HLC	Mean	C.V
A	pH	-	2	10	-1 ↔ 4	+1 ↔ 8	6	1.84
B	Catalyst dose	g/L	0.1250	0.6250	-1 ↔ 0.25	+1 ↔ 0.50	0.375	0.1147
C	Reaction time	min	20	100	-1 ↔ 40	+1 ↔ 80	60	18.35

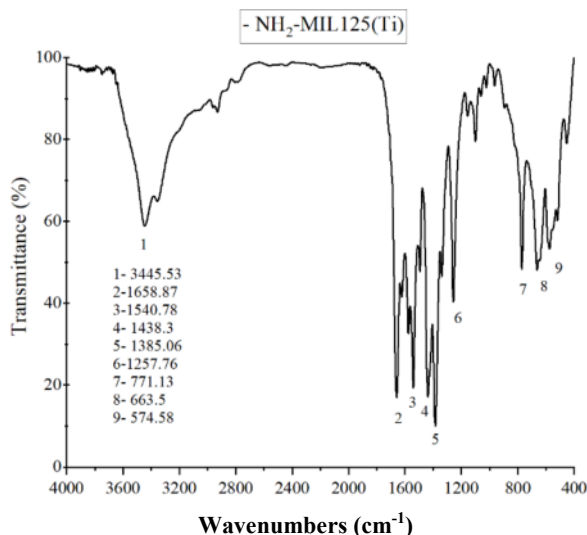


Fig. 2. FTIR pattern of NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti) catalyst  
 شکل ۲- الگوی FTIR مربوط به کاتالیست NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti)

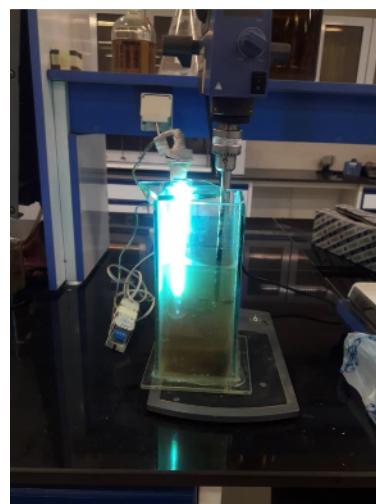


Fig. 1. Picture of the photocatalytic process reaction chamber

شکل ۱- تصویر محفظه واکنش فرایند فوتوکاتالیتیکی

C<sub>0</sub>, C<sub>e</sub> و E به ترتیب برابر غلظت اولیه COD، غلظت نهایی COD بر حسب میلی‌گرم در لیتر و کارایی فرایند بر حسب درصد است.

### ۳- نتایج

#### ۳-۱- تعیین خصوصیات فوتوکاتالیست

##### ۳-۱-۱- آنالیز FTIR

برای بررسی گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح کاتالیست در محدوده بین ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ نانومتر از آنالیز FTIR استفاده شد (شکل ۲).

##### ۳-۱-۲- آنالیز SEM

در شکل ۳، تصاویر SEM مربوط به NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti) نشان داده شده است. همان گونه که در تصاویر مشخص است، ساختار NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti) به صورت استوانه‌ای با سطح مقطع بزرگتر از طول است. با استفاده از آنالیز EDAX (شکل ۴)، مقدار C، N و Ti موجود در NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti) تعیین شد.

پس از بهینه‌سازی، انجام آنالیز آماری ANOVA<sup>۱</sup> و پیش‌بینی شرایط بهینه فرایند، تأثیر نوع اشعه تابیده شده به نمونه‌ها که شامل نور ماورای بنفش در طول موج ۲۵۴ نانومتر، ۳۸۵ نانومتر و نور مرئی و تعیین سهم هریک از فرایندهای فوتولیز و جذب سطحی و تعیین میزان هم‌افزایی سیستم بررسی شد.

هدف اصلی این پژوهش، تعیین مقدار کاهش COD به‌عنوان شاخص بار آلی فاضلاب کارخانه داروسازی در فرایند اشاره شده، بود. برای دستیابی به این موضوع، مقدار COD بر اساس روش ارائه شده در منابع معتبر اندازه‌گیری شد (Kousha et al., 2015). میزان کارایی فرایند با استفاده از معادله ۱ تعیین شد

$$E = [c_0 - c_e] / c_0 \times 100 \quad (1)$$

که در آن

<sup>1</sup> Analysis of Variance (ANOVA)



همان گونه که در این جدول مشاهده می‌شود، بر اساس ضریب تعیین تطبیق یافته و ضریب تعیین پیش‌بینی شده که به ترتیب برابر ۰/۹۹ و ۰/۸۸ بود، مدل دو جمله‌ای<sup>۱</sup> پیشنهاد شد. بر اساس پیشنهاد مدل دو جمله‌ای، آنالیز آماری ANOVA بر روی مدل انجام شد (جدول ۴).

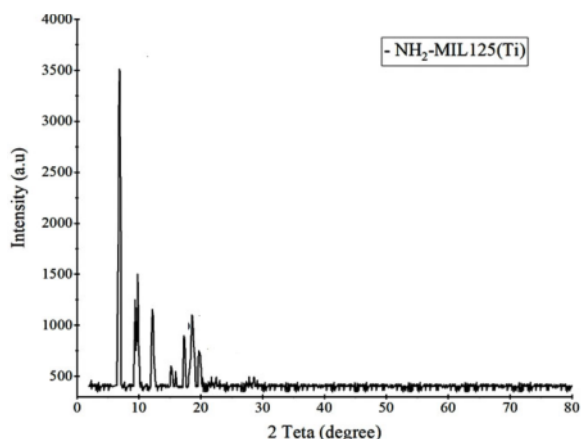


Fig. 5. XRD pattern of NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti) catalyst  
شکل ۵- الگوی XRD کاتالیست NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti)

جدول ۲- نتایج مربوط به کارایی فرایند فوتوکاتالیسی

Table 2. Results of photocatalytic process efficiency

Run	Factor 1 A:pH	Factor 2 B:Catalist dose g/L	Factor 3 C:Reaction time Min	Efficiency %
1	6	0.125	60	46
2	10	0.375	60	39
3	6	0.375	60	63
4	6	0.625	60	62
5	4	0.25	40	41
6	6	0.375	60	64
7	2	0.375	60	42
8	6	0.375	60	59
9	6	0.375	100	70
10	4	0.25	80	52
11	6	0.375	20	47
12	6	0.375	60	61
13	4	0.5	80	69
14	6	0.375	60	60
15	8	0.5	40	49
16	8	0.25	40	30
17	6	0.375	60	62
18	4	0.5	40	50
19	8	0.5	80	73
20	8	0.25	80	52

<sup>1</sup> Quadratic

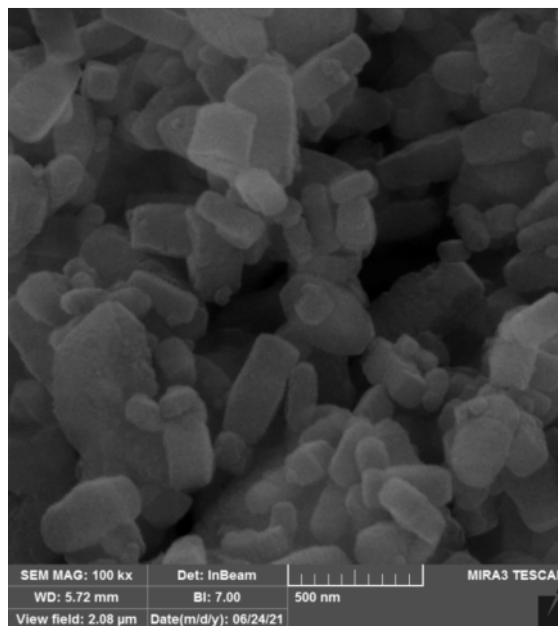


Fig. 3. SEM image of NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti) catalyst  
شکل ۳- تصویر SEM کاتالیست NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti)

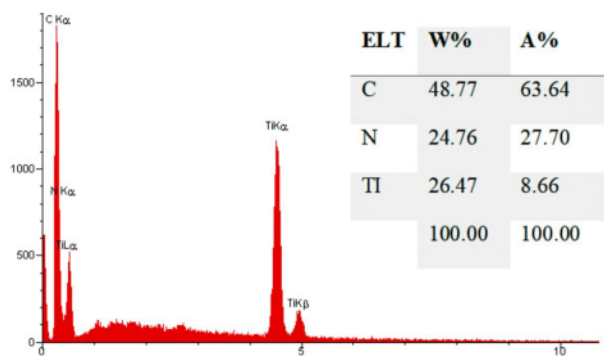


Fig. 4. EDX image of catalyst NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti)  
شکل ۴- تصویر EDX کاتالیست NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti)

### ۳-۱-۳- آنالیز XRD

در این پژوهش، برای آنالیز XRD، از اشعه ایکس CuKα با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم استفاده شد (شکل ۵).

### ۳-۲- نتایج مربوط به فرایند فوتوکاتالیسی

#### ۳-۲-۱- نتایج آنالیزهای آماری

در جدول ۲، طراحی مراحل آزمایش توسط نرم افزار Design Expert ارائه شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، کارایی فرایند فوتوکاتالیسی در محدوده تعریف شده برای هر پارامتر، بین ۳۰ تا ۷۳ درصد است. در جدول ۳، خلاصه برازش مدل ارائه شده است.



## ۳-۲-۳- بررسی برهم‌کنش متغیرها و بهینه‌سازی فرایند

در این بخش از پژوهش، برهم‌کنش بین متغیرهای بررسی شده مانند pH محیط، زمان واکنش و مقدار کاتالیست انجام شد که نتایج آن در شکل ۶ نمایش داده شده است.

بر اساس نتایج به دست آمده پارامتر pH، اثرات منحنی‌گونه بر کارایی فرایند داشت، به طوری که بیشترین کارایی فرایند در pH حدود ۶ بود و با افزایش و کاهش pH، کارایی کاهش پیدا کرد. در رابطه با پارامتر دوز کاتالیست، کارایی فرایند با افزایش دوز کاتالیست، افزایش پیدا می‌کند. شیب منحنی بخش کاتالیست نشان از کاهش تأثیر مقدار کاتالیست بر افزایش کارایی فرایند است. همچنین تأثیر پارامتر زمان واکنش همواره افزایشی است و با افزایش این متغیر، کارایی فرایند نیز افزایش پیدا می‌کند.

## ۳-۲-۳- پیش‌بینی شرایط بهینه فرایند

در این بخش، با تنظیم مقدار متغیرها در وضعیت<sup>۲</sup> و تنظیم کارایی فرایند بر روی حداکثر میزان، شرایط پیش‌بینی شده است (جدول ۴).<sup>(۵)</sup>

<sup>2</sup> In Range

## جدول ۳- خلاصه فیت کردن مدل

Table 3. Summary of model fit

Source	Sequential p-value	Adjusted R <sup>2</sup>	Predicted R <sup>2</sup>	
Linear	0.0008	0.56	0.37	
2FI	0.89	0.49	0.16	
Quadratic	0.0005	0.99	0.88	Suggested
Cubic	0.0004	0.89	0.71	Aliased

بر اساس نتایج، مدل انتخاب شده برای برازش فرایند، بر اساس شاخص‌های P-value و F-Value معنادار بود. در این مدل شاخص P-Value و F-Value به ترتیب برابر ۱۶/۶۴ و ۰/۰۰۰۱ بود که با فرض معناداری کمتر از ۰/۰۵ سنجیده شد. همچنین این دو شاخص برای پارامتر فقدان انطباق<sup>۱</sup> به ترتیب برابر ۳/۴۱ و ۰/۱۲ بود که تأکید بر مدل‌سازی مطلوب فرایند داشت. معادله ریاضی<sup>۲</sup>، معادله بهینه‌سازی را نمایش می‌دهد

(۲)

$$\text{Efficiency}(\%) = 59.7 - 0.62 \times A + 6.25 \times B + 7.5 \times C + 1.25 \times AB + 1.25 \times AC + 1.25 \times BC - 5.1 \times A^2 - 1.9B^2 - 0.7 \times C^2$$

<sup>1</sup> Lack of Fit

## جدول ۴- نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) مدل دو جمله‌ای

Table 4. Results of analysis of variance (ANOVA) of the quadratic model

Source	Sum of squares	df	Mean square	F-value	p-value	
Model	2254.43	9	250.49	16.64	< 0.0001	Significant
A-pH	6.25	1	6.25	0.4151	0.0433	
B-Catalist dose	625.00	1	625.00	41.51	< 0.0001	
C-Reaction time	900.00	1	900.00	59.77	< 0.0001	
AB	12.50	1	12.50	0.8302	0.0321	
AC	12.50	1	12.50	0.8302	0.0398	
BC	12.50	1	12.50	0.8302	0.0383	
A <sup>2</sup>	657.47	1	657.47	43.67	< 0.0001	
B <sup>2</sup>	99.43	1	99.43	6.60	0.0279	
C <sup>2</sup>	13.72	1	13.72	0.9111	0.0362	
Residual	150.57	10	15.06			
Lack of fit	150.57	5	30.11	3.41	0.12	Not significant
Pure error	0.0000	5	0.0000			
Core total	2405.00	19				



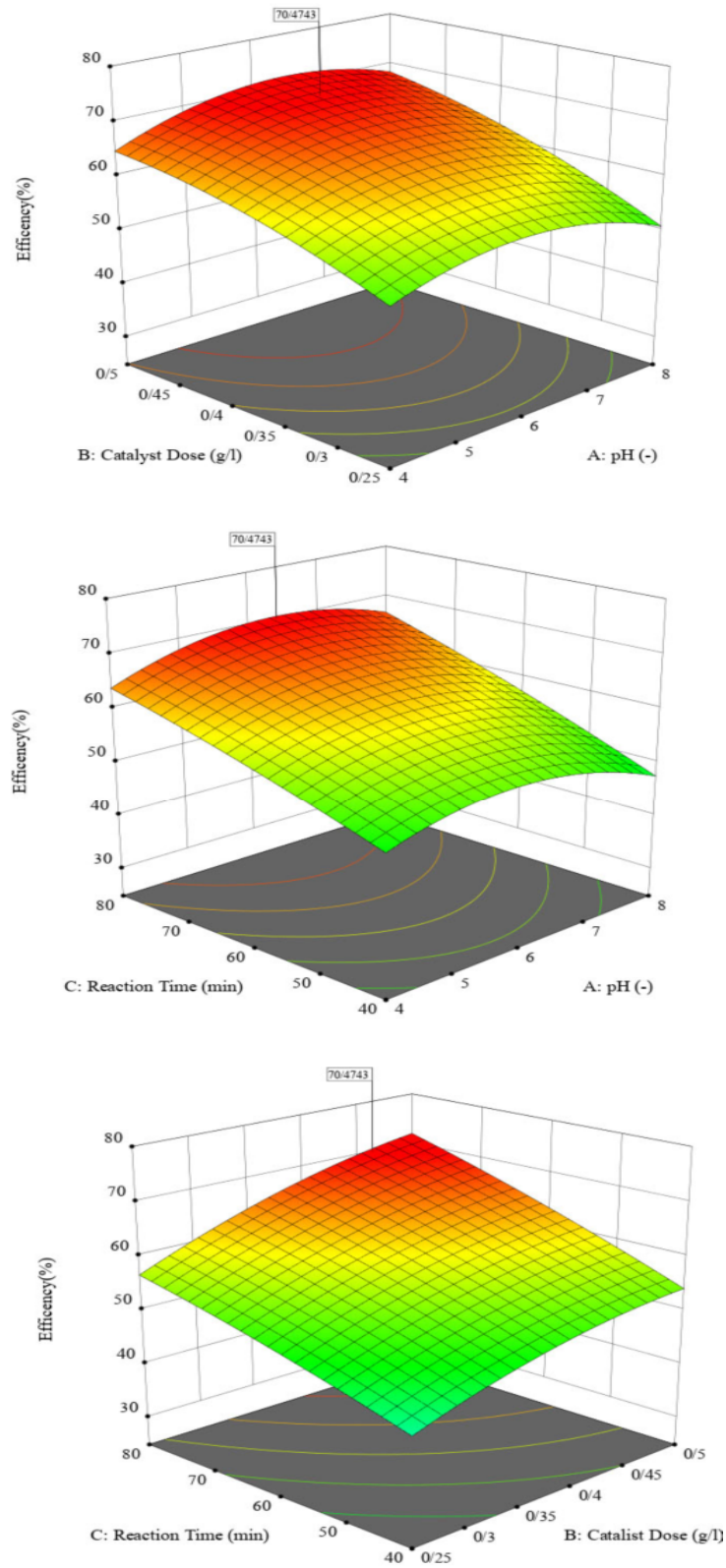


Fig. 6. The effect of parameters on the efficiency of the photocatalytic process

شکل ۶- تاثیر پارامترها بر کارایی فرایند فوتوکاتالیتیکی





## جدول ۵- نتایج بهینه‌سازی فرایند فوتوکاتالیتیکی

Table 5. Results of photocatalytic process optimization

Code	Parameter	Unit	Optimum	Theoretical efficiency (%)	Experimental efficiency (%)
A	pH	-	6.9		
B	Time	min	79	71	68
C	Catalyst dose	g/L	0.5		

نتایج این پژوهش با پژوهش اویسی و همکاران مطابقت دارد (Oveisi et al., 2018) نتایج آنالیز XRD تشکیل کریستال را تأیید کرد.

پیک‌های موجود در زاویه ۲θ در نقاط ۹/۷، ۱۱/۶، ۱۵/۲ و ۱۹/۵ را می‌توان به فاز آناتاز Ti نسبت داد (Jo et al., 2017). انعکاس فازها به ترتیب با (JCPDS NO.87-0721) و (JCPDS NO.19-0629) آنالیز شد. همچنین نتایج نشان داد که حضور گونه‌های آمین هیچ تأثیر آشکاری بر ساختار NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti) نداشته است. MIL125(Ti) کریستال‌های تیتانیوم دی‌کربوکسیل با خلل و فرج بالا هستند که پایداری خوب، مساحت سطحی زیاد و ساختار منافذ قابل تنظیم دارند. MIL125(Ti) فعال شده توسط گروه‌های آمین می‌توانند در ناحیه نور مرئی فعال شوند، انتقال حامل‌ها را تسریع ببخشند و مساحت سطحی و حجم خلل و فرج را افزایش دهند و در نهایت فعالیت فوتوکاتالیستی را بهبود ببخشند (Yue et al., 2021).

نتایج حاصل با نتایج دو همکاران مطابقت دارد، مرفولوژی سطح کاتالیست توسط تصاویر FESEM بررسی شد (Du et al., 2020) همان گونه که مشخص است، ساختار NH<sub>2</sub>-MIL125(Ti) به صورت ساختار مکعبی یا استوانه‌ای با اندازه تقریبی ۵۰۰ نانومتر است. همچنین نتایج EDAX مشخص کرد که عنصر کربن با ۶۳ درصد، بیشترین میزان غلظت را در ساختار کاتالیست تشکیل می‌دهد. نتایج این پژوهش با پژوهش Bakiro و همکاران در سال ۲۰۲۱ مطابقت دارد (Du et al., 2020).

استفاده از امواج UV در فعال‌سازی نانوکامپوزیت برای تولید رادیکال هیدروکسیل دلیل اصلی افزایش کارایی فرایند فوتوکاتالیتیکی است. با اعمال نیرو (توسط امواج نوری ماورای بنفش و مرئی)، الکترون از باند والانس<sup>۱</sup> کاتالیست به باند

### ۳-۳- تعیین تأثیر منبع نوری (نور ماورای بنفش و مرئی) بر روی میزان کاهش COD فاضلاب

در این بخش از پژوهش، برای تعیین تأثیر نوع منبع نور، سه نوع منبع نور (اشعه ماورای بنفش در طول موج ۲۵۴ نانومتر، ۳۸۵ نانومتر و لامپ ساطع‌کننده نور مرئی با طول موج بیش از ۴۰۰ نانومتر) در شرایط بهینه، بررسی شد. نتایج نشان داد که فرایند در حضور امواج ماورای بنفش با طول موج ۲۴۵ نانومتر، ماورای بنفش با طول موج ۳۸۵ نانومتر و نور مرئی به ترتیب ۶۸، ۶۰ و ۳۹ درصد از COD را حذف می‌کند.

### ۳-۴- تعیین تأثیر سهم مکانیزم‌ها بر میزان کاهش COD فاضلاب

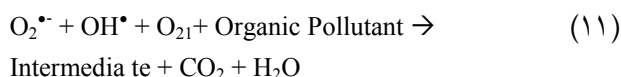
در این بخش از پژوهش، سهم هر یک از مکانیزم‌های دخیلی بر کارایی فرایند بررسی شد. دو مکانیزم عمده تأثیرگذار بر کارایی فرایند، مکانیزم جذب سطحی و مکانیزم فوتولیز بود که با تلفیق دو مکانیزم، فرایند فوتوکاتالیتیکی انجام شد. کارایی فرایندهای فوتوکاتالیتیکی، فوتولیز، جذب سطحی و همچنین میزان هم‌افزایی مکانیزم‌ها به ترتیب ۶۸، ۱۹، ۴/۲۵ و ۴۴/۸ درصد بود.

### ۴- بحث

طیف‌سنجی FTIR برای آنالیز کیفی مواد به‌ویژه برای شناسایی و تشخیص گروه‌های عاملی ترکیبات آلی استفاده می‌شود (Oschatz et al., 2016) نتایج مربوط به FTIR کاتالیست در شکل ۲ ارائه شده است. بر اساس پژوهش‌های پیشین، پیک‌های موجود در محدوده ۴۰۰ تا ۸۰۰ متعلق به ارتعاش کششی O-Ti-O بود. همچنین پیک‌های موجود در طول موج بیش از ۳۰۰۰، به ارتعاش کششی آمین اولیه و مولکول‌های حلال آزاد اختصاص داشت. پیک‌های موجود در بازه ۱۲۰۰ تا ۱۴۰۰ نیز به کشش ارتعاشی بین C-N آمین‌های آروماتیک و ارتعاش خمشی N-H مربوط بود.

<sup>1</sup> Valance Band





کارایی فرایند در محیط‌های نسبتاً اسیدی pH معادل ۶/۹ بهبود می‌یابد. pH محیط در فرایند فوتوکاتالیستی بر روی میزان جذب آلاینده بر روی کاتالیست و همچنین نرخ تجزیه‌پذیری آلاینده تأثیرگذار است (Shi et al., 2014).

جذب بهتر آلاینده بر روی کاتالیست باعث تجزیه بهتر آلاینده‌ها می‌شود. همان‌گونه که الکترون-حفره‌های طول عمر کوتاهی دارند، مولکول‌های جذب شده آلاینده سریع‌تر از مولکول‌هایی که در داخل توده محلول هستند تجزیه می‌شود، زیرا انتقال یا نفوذ ممکن است باعث از بین رفتن حامل‌های بار الکتریکی شود (Kumar et al., 2017).

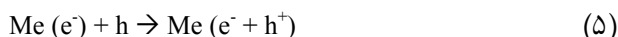
شرایط اسیدی یا بازی خیلی قوی، برای تجزیه فوتوکاتالیستی مناسب نیست. اولاً در شرایط خیلی قلیایی، سطح کاتالیست و آنتی‌بیوتیک دارای بار منفی می‌شوند و منجر به دفع حفره‌ها می‌شود. ثانیاً شرایط خیلی قلیایی باعث از دیاد تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود که ممکن است محل‌های فعال سایت را بلاک کند. در شرایط خیلی اسیدی آنتی‌بیوتیک و کاتالیست دارای بار مثبت خواهند بود و بنابراین تمایل به تشکیل باند دارند. علاوه بر آن، شرایط خیلی اسیدی ممکن است باعث تخریب فوتوکاتالیست شود (Kumar et al., 2018). همچنین هنگامی که pH افزایش پیدا می‌کند، غلظت یون هیدروژن در محلول کاهش پیدا می‌کند و ترکیب  $O_2^{\bullet-}$  کمتری توسط یون هیدروژن مصرف می‌شود (معادلات ۱۲ و ۱۳)



هدایت<sup>۱</sup> منتقل شده و تولید الکترون-حفره ( $e^- - h^+$ ) می‌کند. تحریک نوری<sup>۲</sup> الکترون در باند هدایت (-1.3 eV, Vs NHE) می‌تواند باعث انتقال، با پیوندهای فوتوکاتالیستی در CB فلز می‌تواند باعث انتقال، با پیوندهای فوتوکاتالیستی در CB فلز (+0.8 eV, Vs NHE) در نانوکامپوزیت به دلیل تفاوت در پتانسیل احیا شود (Wen et al., 2017, Zhang et al., 2016). انتقال الکترون بعد از تحریک نانوکامپوزیت به صورت مؤثری می‌تواند در فلز تیتانیوم ذخیره شود (Wood et al., 2001).

کاهش احتمال باز تولید الکترون-حفره و افزایش جداسازی جفت الکترون-حفره در کاتالیست، تحریک نوری الکترون در CB، قسمت فلزی می‌تواند توسط اکسیژن محلول ربایش شود که به عنوان گیرنده الکترون است و تولید رادیکال سوپراکسید ( $O_2^{\bullet-}$ ) می‌کند. همچنین فلز به کار رفته در ساختار کاتالیست می‌تواند توسط اثر پاسخ پلاسما سطح موضعی تحریک شده و تولید الکترون تحریک شده کند و در نهایت رادیکال سوپراکسید از مولکول اکسیژن را تولید کند. تجزیه فوتوکاتالیستی رادیکال سوپراکسید به صورت خودکفا است و به عنوان اکسیژن که از طریق تخریب و تجزیه مولکول آب توسط حفره تولید می‌شود. واکنش سوپراکسید طی معادلات ۳ تا ۱۱ باعث تولید رادیکال‌های اکسیدکننده ثانویه قوی مانند رادیکال هیدروکسیل و  $O_2^1$  می‌شود (Zhang et al., 2017, Yang et al., 2017).

علاوه بر این، هیدروژن پراکساید می‌تواند از طریق رادیکال سوپراکساید تولید شود که متعاقباً با الکترون و حفره واکنش داده و تولید رادیکال هیدروکسیل کند (Oh et al., 2018)



<sup>1</sup> Conduct Band

<sup>2</sup> Photoexcited



جداگانه بررسی شد. نتایج نشان داد که هر یک از پارامترها به صورت مجزا، کارایی خیلی کمتری نسبت به استفاده مداوم پارامترها دارند. امواج ماورای بنفش به صورت مستقیم باعث فوتولیز و اکسیداسیون مستقیم آلاینده می‌شود و با تولید رادیکال هیدرکسیل به صورت غیرمستقیم باعث اکسیداسیون مستقیم می‌شود (Mehralipour and Kermani, 2021).

### ۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سنتز نانوکامپوزیت  $\text{NH}_2\text{-MIL125(Ti)}$  و تصفیه فاضلاب صنعت داروسازی با فرایند فوتوکاتالیستی به عنوان دو هدف اصلی انجام شد. نتایج این پژوهش نشان داد که سنتز کاتالیست توسط روش سولوترمال به خوبی انجام شد و در کارایی مناسبی به عنوان کاتالیست در فرایند فوتوکاتالیتیکی بود. بهینه‌سازی متغیرهای فرایند مانند pH، زمان واکنش و دوز کاتالیست توسط روش طراحی ترکیبی مرکزی انجام شد. شرایط بهینه فرایند شامل pH برابر ۶/۹، دوز نانوکامپوزیت برابر ۰/۵ گرم در لیتر و زمان واکنش برابر ۷۹ دقیقه بود. در شرایط بهینه، کارایی تئوریک برای ۷۱ درصد و کارایی آزمایشگاهی ۶۸ درصد تعیین شد. نتایج این پژوهش نشان داد که فرایند تصفیه‌ای به شدت وابسته به pH بوده و در محیط‌های نسبتاً اسیدی حذف این آلاینده در زمان‌های کوتاه‌تری رخ می‌دهد. فرایندهای فوتولیز و جذب سطحی به صورت منفرد، کارایی بسیار کمتری نسبت به فرایند فوتوکاتالیتیکی دارند.

### ۶- قدردانی

این پژوهش، نتایج حاصل از پایان‌نامه مقطع کارشناسی ارشد مهندسی عمران در دانشگاه آزاد تهران غرب است. نویسندگان پژوهش، قدردانی خود را از عوامل تأثیرگذار بر انجام پژوهش اعلام می‌کنند.

بر اساس نتایج، غلظت بیشتر  $\text{O}_2^{\bullet-}$  در واکنش با آلاینده باعث افزایش کارایی می‌شود، زیرا  $\text{O}_2^{\bullet-}$  گونه واکنش‌پذیر در تجزیه فتوشیمیایی است. نتایج این پژوهش با پژوهش Kamranifar و همکاران هم‌خوانی دارد (Ma et al., 2018).

با افزایش غلظت کاتالیست کارایی حذف COD تا دوز بهینه افزایش می‌یابد که این امر به دلیل تشکیل گونه‌های اکسیدکننده زیاد مانند رادیکال هیدروکسیل است. افزایش کارایی فرایند با افزایش دوز کاتالیست به دلیل افزایش چگالی سایت‌های فعال احیای کاتالیستی برای فعال‌سازی عوامل اکسیدکننده مانند هیدروژن پراکسید است، اما افزایش غلظت کاتالیست از حد بهینه، منجر به ثابت ماندن کارایی حذف و حتی در مقدار بیشتر باعث افت کارایی می‌شود. کاهش کارایی حذف در غلظت‌های زیاد کاتالیست به این دلیل رخ می‌دهد که حضور مقدار زیاد از کاتالیست در محلول مانع از نفوذ مؤثر UV در داخل راکتور شده و این امر منجر به افت کارایی می‌شود (Ma et al., 2018). علاوه بر این، غلظت زیاد کاتالیست می‌تواند منجر به افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل شود که این عمل خود نیز می‌تواند به عنوان یک رادیکال خوار عمل کند و رادیکال هیدرکسیل‌های تشکیل شده در محیط از بین بروند و در نتیجه افت کارایی را شاهد خواهیم بود (Saeedi et al., 2015).

لازم به ذکر است که به دلیل حضور ترکیبات آلی و غیرآلی در محیط واکنش به عنوان رباينده‌های رادیکال، کارایی فرایند تحت تأثیر این عوامل قرار گرفته است. این پژوهش با پژوهش هاو و همکاران هم‌خوانی دارد (Hao et al., 2016). با افزایش غلظت آلاینده‌ها کارایی حذف نیز کاهش می‌یابد که این امر به دلیل افزایش نسبت آلاینده‌ها به اکسیدکننده رخ می‌دهد، به همین دلیل COD نیازمند زمان‌های واکنش بیشتری برای حذف هستند. نتایج این پژوهش با پژوهش جی و همکاران هم‌خوانی دارد (Ji et al., 2013).

در این پژوهش، پارامترهای تأثیرگذار بر کارایی فرایندها

## References

Chen, Z., Hanna, S. L., Redfern, L. R., Alezi, D., Islamoglu, T. & Farha, O. K. 2019. Reticular chemistry in the rational synthesis of functional zirconium cluster-based MOFs. *Coordination Chemistry Reviews*, 386, 32-49.



- Dey, C., Kundu, T., Biswal, B. P., Mallick, A. & Banerjee, R. 2014. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 70, 3-10.
- Du, J., Zhang, J., Yang, T., Liu, R., Li, Z., Wang, D., et al. 2020. The research on the construction and the photocatalytic performance of BiOI/NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) composite. *Catalysts*, 11, 24.
- Feng, Y., Wang, H., Zhang, S., Zhao, Y., Gao, J., Zheng, Y., et al. 2019. Antibodies@ MOFs: an in vitro protective coating for preparation and storage of biopharmaceuticals. *Advanced Materials*, 31, 1805148.
- Fent, K., Weston, A. A. & Caminada, D. 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76, 122-159.
- Hao, R., Wang, G., Tang, H., Sun, L., Xu, C. & Han, D. 2016. Template-free preparation of macro/mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187, 47-58.
- Hu, L., Yan, J., Liao, M., Xiang, H., Gong, X., Zhang, L., et al. 2012. An optimized ultraviolet-a light photodetector with wide-range photoresponse based on ZnS/ZnO biaxial nanobelt. *Advanced Materials*, 24, 2305-2309.
- Ji, H., Chang, F., Hu, X., Qin, W. & Shen, J. 2013. Photocatalytic degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 218, 183-190.
- Jo, W. K., Kumar, S., Isaacs, M. A., Lee, A. F. & Karthikeyan, S. 2017. Cobalt promoted TiO<sub>2</sub>/GO for the photocatalytic degradation of oxytetracycline and Congo Red. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 159-168.
- Kashi, G. & Hydarian, N. 2015. Optimization electrophotocatalytic removal of sulfanilamide from aqueous water by taguchi model. *Journal of Mathematics*, 2015, 86-98.
- Kim, S. N., Kim, J., Kim, H. Y., Cho, H. Y. & Ahn, W. S. 2013. Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH<sub>2</sub>-MIL-125. *Catalysis Today*, 204, 85-93.
- Krishnakumar, B., Subash, B. & Swaminathan, M. 2012. AgBr-ZnO-An efficient nano-photocatalyst for the mineralization of Acid Black 1 with UV light. *Separation and Purification Technology*, 85, 35-44.
- Kumar, A., Kumar, A., Sharma, G., Ala'a, H., Naushad, M., Ghfar, A. A., et al. 2018. Quaternary magnetic BiOCl/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-junction for visible light and solar powered degradation of sulfamethoxazole from aqueous environment. *Chemical Engineering Journal*, 334, 462-478.
- Kumar, A., Kumar, A., Sharma, G., Naushad, M., Stadler, F. J., Ghfar, A. A., et al. 2017. Sustainable nano-hybrids of magnetic biochar supported g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FeVO<sub>4</sub> for solar powered degradation of noxious pollutants-synergism of adsorption, photocatalysis & photo-ozonation. *Journal of Cleaner Production*, 165, 431-451.
- Kousha, M., Tavakoli, S., Daneshvar, E., Vazirzadeh, A., Bhatnagar, A. 2015. Central composite design optimization of Acid Blue 25 dye biosorption using shrimp shell biomass. *Journal of Molecular Liquids*, 207, 266-273.
- Ma, Q., Zhang, H., Guo, R., Li, B., Zhang, X., Cheng, X., et al. 2018. Construction of CuS/TiO<sub>2</sub> nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced visible light photoelectrocatalytic decomposition and mechanism of penicillin G. *Electrochimica Acta*, 283, 1154-1162.



- Mateen, Q. S., Khan, S. U., Islam, D. T., Khan, N. A. & Farooqi, I. H. 2020. Copper (II) removal in a column reactor using electrocoagulation: parametric optimization by response surface methodology using central composite design. *Water Environment Research*, 92, 1350-1362.
- Mehralipour, J. & Kermani, M. 2021. Ultrasonic coupling with electrical current to effective activation of Persulfate for 2, 4 Dichlorophenoxyacetic acid herbicide degradation: modeling, synergistic effect and a by-product study. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 19, 625-639.
- Oh, W. D., Lok, L. W., Veksha, A., Giannis, A. & Lim, T. T. 2018. Enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A with Ag-decorated S-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under solar irradiation: performance and mechanistic studies. *Chemical Engineering Journal*, 333, 739-749.
- Olgun, Ö. B., Palas, B., Atalay, S. & Ersöz, G. 2021. Photocatalytic oxidation and catalytic wet air oxidation of real pharmaceutical wastewater in the presence of Fe and LaFeO<sub>3</sub> doped activated carbon catalysts. *Chemical Engineering Research and Design*, 171, 421-432.
- Oschatz, M., Pre, P., Dörfler, S., Nickel, W., Beaunier, P., Rouzaud, J. N., et al. 2016. Nanostructure characterization of carbide-derived carbons by morphological analysis of transmission electron microscopy images combined with physisorption and Raman spectroscopy. *Carbon*, 105, 314-322.
- Oveisi, M., Asli, M. A. & Mahmoodi, N. M. 2018. MIL-Ti metal-organic frameworks (MOFs) nanomaterials as superior adsorbents: synthesis and ultrasound-aided dye adsorption from multicomponent wastewater systems. *Journal of Hazardous Materials*, 347, 123-140.
- Pudukudy, M., Hetieqa, A. & Yaakob, Z. 2014. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of annealing dependent quasi spherical and capsule like ZnO nanostructures. *Applied Surface Science*, 319, 221-229.
- Saeedi, S., Godini, H., Almasian, M., Shams-Khorramabadi, G., Kamarehie, B., Mostafaie, P., et al. 2015. Photocatalytic degradation of phenol in water solutions using ZnO nanoparticles immobilized on glass. *Journal of Advances in Environmental Health Research*, 3, 204-213.
- Senthilraja, A., Subash, B., Krishnakumar, B., Swaminathan, M. & Shanthi, M. 2014. Novel Sr-Au-ZnO: synthesis, characterization and photocatalytic activity. *Superlattices and Microstructures*, 75, 701-715.
- Shahbeig, H., Mehrnia, M. R., Mohammadi, A. R., Moghaddam, P. E. & Rouini, M. R. 2017. Pharmaceutical wastewater treatment using membrane bioreactor-ozonation system. *Water and Environment Journal*, 31, 57-63.
- Shi, S., Gondal, M., Al-Saadi, A., Fajgar, R., Kupcik, J., Chang, X., et al. 2014. Facile preparation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified BiOCl hybrid photocatalyst and vital role of frontier orbital energy levels of model compounds in photoactivity enhancement. *Journal of Colloid and Interface Science*, 416, 212-219.
- Su, Z., Zhang, B., Shi, J., Tan, D., Zhang, F., Liu, L., et al. 2019. An NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)/Pt/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalyst promoting visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> production. *Sustainable Energy and Fuels*, 3, 1233-1238.
- Talwar, S., Chaudhary, P., Sangal, V. K. & Verma, A. 2019. Study of degradation of pharmaceutical drug cetirizine using TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Sustainable Engineering*, 30, 303-310.
- Vayssieres, L. 2003. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. *Advanced Materials*, 15, 464-466.



- Wang, J. & Wang, S. 2016. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review. *Journal of Environmental Management*, 182, 620-640.
- Wen, J., Xie, J., Chen, X. & Li, X. 2017. A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts. *Applied Surface Science*, 391, 72-123.
- Wu, C. 2014. Synthesis of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZnO nanocomposite with visible light-driven photocatalytic activity. *Materials Letters*, 136, 262-264.
- Wood, A., Giersig, M., Mulvaney, P. 2001. Fermi level equilibration in quantum dot- metal nanojunctions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(37), 8810-8815.
- Yang, Z., Xu, X., Liang, X., Lei, C., Cui, Y., Wu, W., et al. 2017. Construction of heterostructured MIL-125/Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite as an efficient bifunctional visible light photocatalyst for the organic oxidation and reduction reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 42-54.
- Yue, K., Zhang, X., Jiang, S., Chen, J., Yang, Y., Bi, F., et al. 2021. Recent advances in strategies to modify MIL-125 (Ti) and its environmental applications. *Journal of Molecular Liquids*, 335, 116108.
- Zhang, W., Zhou, L. & Deng, H. 2016. Ag modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with enhanced visible-light photocatalytic activity for diclofenac degradation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 270-276.
- Zhang, Y., Wu, J., Deng, Y., Xin, Y., Liu, H., Ma, D., et al. 2017. Synthesis and visible-light photocatalytic property of Ag/GO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ternary composite. *Materials Science and Engineering: B*, 221, 1-9.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

