



Investigation of Photocatalytic Degradation of the Antibiotic Florfenicol from Shrimp Culture Ponds Effluent Using Cu-doped ZnO

Elaheh Ilkhas¹, Laleh Roomiani^{2*}, Ali Akbar Babaei³, Reza Jalilzadeh Yengejeh⁴, Katayon Varshosaz⁵

1. PhD. Student, Dept. of Environmental Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Fisheries, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran
(Corresponding Author) Laleh.roomiani@iau.ac.ir
3. Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran
4. Assoc. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran
5. Assist. Prof., Dept. of Environmental Management-HSE, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran



<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.517613.3485>

Original Paper

Abstract

The purpose of this experimental study was to impact the influencing parameters on the elimination of photocatalytic antibiotic florfenicol from shrimp ponds using Cu-doped ZnO. The research variables included the initial pH (3, 5, 7, 9, 11), the primary concentration of florfenicol (5, 10, 15, 20 mg/L), the photocatalyst dose (0.075, 0.15, 0.3, 0.6 g/L), and reaction time (0, 15, 30, 45, 60, 90 min). Kinetic and isotherm of absorption were performed. Nanoparticle identification tests were reviewed using SEM, XRD, XPS, UV-VIS, and PL spectrum and nano-photocatalyst in optimal conditions. The results showed that copper doping effectively confirmed the optimized dioxide strip structure and SEM images, with pure nanoparticles and Cu-doped ZnO having smooth surfaces. The elements were confirmed by XRD analysis and the chemical composition of nanoparticles via XPS. The results showed that with the increase in pH and the initial concentration of florfenicol, the elimination efficiency decreased. Within 120 minutes, the performance of the photocatalytic process increased (75.2%) and then decreased by increasing the dose of nanoparticles to 0.3 g/L. The absorption kinetics followed the second-degree quasi -high -grade isotherm model. This study could be a reference for practical application of photocatalytic analysis of antibiotics.

Keywords:
Florfenicol,
Photocatalyst, Cu-doped ZnO, Shrimp Ponds Waste, Aquaculture.



Received: Dec. 31, 2025
Revised: Mar. 17, 2025
Accepted: Apr. 7, 2025

To cite this article:

Ilkhas, E., Roomiani, L., Babaei, A. A., Jalilzadeh Yengejeh, R., Varshosaz, K., 2025. Investigation of photocatalytic degradation of the antibiotic florfenicol from shrimp culture ponds effluent using Cu-doped ZnO. *Water and Wastewater*, 36(1), 1-23.
<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.517613.3485>.

© The Author(s).

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

Use your device to scan and read the article online



1. Introduction

With the rapid growth of the world's population, aquaculture has been increasingly suggested as a strategy for the production of human protein in many countries. Globally, an estimated 100,000 to 200,000 tons of antibiotics and veterinary drugs are used to treat aquatic diseases (Mahari et al., 2022), which is expected to rise by about 67% by 2030 (Mahmud et al., 2024). Among the drugs, the prevalence of antibiotics in the environment is of particular concern. The UN report warned of an increase in antimicrobial resistance associated with drug discharge in the environment. In addition, the report stated that 70% of the total amount of antibiotics is consumed by animals and 30% by humans, with 80% of the amount of antibiotics consumed through the urine and stool, which may cause antibiotic resistance. The report also showed that sewage treatment plants are not equipped for the process of antibiotic and resistant bacteria removal. (Gaze and Depledge, 2017).

Oxytetracycline and tetracycline are the main antibiotics used in fish farming systems and other aquatic species to control common bacterial diseases. However, released antibiotics are dangerous, and even species containing antibiotics in the ecosystem may affect human and animal health. In addition, large amounts of antibiotics released in the environment can lead to the mutation of antibiotic-resistant microorganisms through food chains (Chin et al., 2023). Florfenicol is one of the commonly approved antibiotics of the Agricultural Food Organization for aquaculture and is frequently used in the aquaculture industry (FAO, 2020). Florfenicol is the most widely used antibiotic in aquaculture worldwide and its use in China reaches 10,000 t per year (Qiao et al., 2018).

Florfenicol possesses stable physical and chemical properties, it is not easily decomposed, leading to large amounts of non-absorbed florfenicol being continuously discharged, and a continuous presence in the environment. The chemical nature of this fat-soluble antibiotic is acidic, with very high bioavailability and a half-life elimination of 12.2 hours, requiring daily administration (Mahari et al., 2022). This study was conducted for the first time to remove the antibiotic florfenicol from synthetic shrimp farm wastewater using Cu-doped ZnO photocatalytic nanocomposite. The parameters affecting the quality of photocatalytic degradation were investigated and degradation kinetic experiments were also performed to provide a theoretical basis for the scientific use of florfenicol in aquaculture to maintain a healthy environment.

2. Methodology

To purified zinc solution (purchased from Merck-Germany) 96% sulfuric acid was added at a concentration of 0.1 M, until the pH reached 2. 400 mL of this solution was heated on a heater to a temperature of 54 °C. 0.5 M sodium carbonate was added to the desired solution and stirred with a mechanical stirrer until a dark precipitate formed. Precipitation was completed at a pH of about 2.6 and passed through filter paper and washed with distilled water. It was dried in an oven at 70 °C for one day. The prepared precursor was heated in a furnace at a temperature of 850 °C for 2.5 h (Gojarati et al., 2020).

Hydrothermal or co-precipitation method using microwave was used to prepare ZnO and Cu-ZnO catalysts. The reactor used in this study was a batch type in the form of a mixed liquid flow. In our previous study (Ilkhas et al., 2024), the amount of antibiotics from shrimp farms was measured from the effluent of the ponds, which was higher than other antibiotics based on the results of florfenicol, which prompted us to choose the present study. In this study, a laboratory scale was carried out in a 400 mL reactor containing 200 mL of reaction solution. Synthetic effluent containing concentrations of 5, 10, 15, 20 and 40 mg/L of florfenicol were prepared. The degradation kinetics of florfenicol were evaluated using the Langmuir-Hinshelwood model (Nguyen and Juang, 2015).

The photodegradation experiments of antibiotics were considered based on a one-agent-at-a-time design. The Langmuir model was used to describe the kinetics of photocatalytic reactions with aqueous organic compounds. In the method used, one of the parameters was considered a variable and the other parameters were considered constant. The efficiency of antibiotic degradation was obtained using the following formula

$$E\% = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Where

E is the antibiotic degradation rate in percentage, and C_0 and C are the initial and final antibiotic concentrations, respectively.

The adsorption equilibrium constant and rate constant are K_{ad} and k_r , respectively. The equation can be simplified to a pseudo-first-order kinetic equation with a first-order rate constant k_{app} . The mineralization of the drug after the completion of the reaction was determined during the photocatalytic process of zinc dioxide doped with copper metal under visible light through total organic carbon.



$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = K_r k_{ad} t = k_{app} t \quad (2)$$

3. Discussion and results

The morphology of the Cu-doped ZnO composite was investigated using FESEM and TEM (Fig. 1). As shown in Fig. 1, this extension effectively prevented the formation of nanosheets and prevented their aggregation. The TEM image (Fig. 1a) shows the presence of ZnO nanoparticles. Doping of Cu metal with ZnO probably protects the composite from the adverse effects of photo-induced crystallization, thereby enhancing the active and stable photo-activation of Zn metal (Fig. 1b) (Khalid et al., 2022).

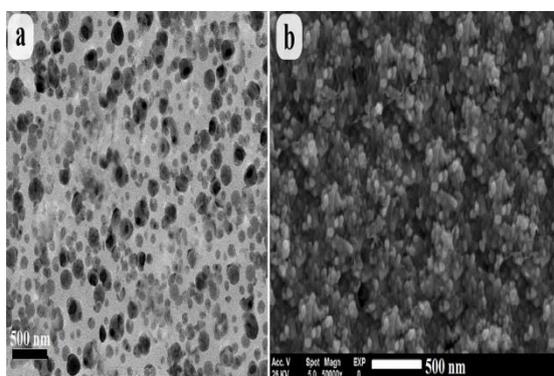
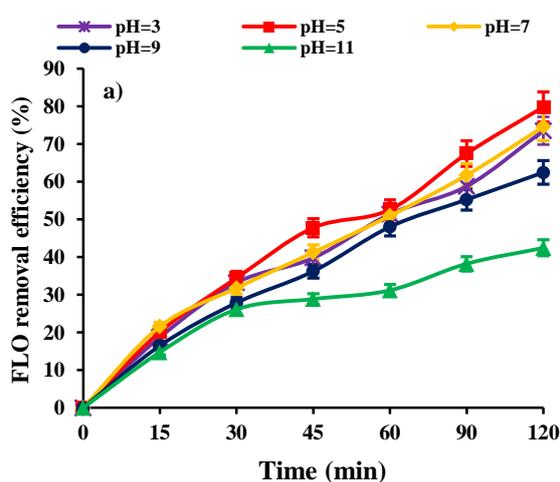


Fig. 1. a) TEM and b) FESEM, images of Cu-doped ZnO catalyst



The effect of solution pH on the efficiency of the photocatalytic degradation process of florfenicol over times of 0, 15, 30, 45, 60, 90 and 120 min and its degradation kinetics are shown in Fig. 2. The results indicate a significant effect ($P < 0.05$) of pH on the photocatalytic degradation process of the antibiotic.

The pH changes of the solution through the production of different radicals and the effect on the rate of pollutant oxidation play a very important role on the efficiency of the photocatalytic degradation process (Esfandian et al., 2024). In another study, the highest adsorption of ciprofloxacin using chitosan-zeolite composite was obtained at pH=6.7 (Alidadi et al., 2017). pH=5 was optimal for the removal of amoxicillin using titanium dioxide and zinc oxide catalysts, and with its increase, the removal efficiency decreased, which was consistent with the present study (Fazilati, 2019).

The highest degradation efficiency of florfenicol was 69.8% at a concentration of 5 mg/L (Fig. 3a). The lowest photocatalytic degradation efficiency for the antibiotic florfenicol was obtained at a concentration of 40 mg/L.

In the initial stage, a large number of empty adsorption sites on the nanoparticle surface allow for easy adsorption of the antibiotic (Tran et al., 2025).

As florfenicol molecules fill the empty adsorption sites, the adsorption rate decreases over time until it reaches equilibrium after the final stages (Fig. 3b). In another study, the highest removal efficiency of 98.99% was achieved at an initial concentration of 10 mg/L cephalexin at 30 min (Adhami et al., 2018).

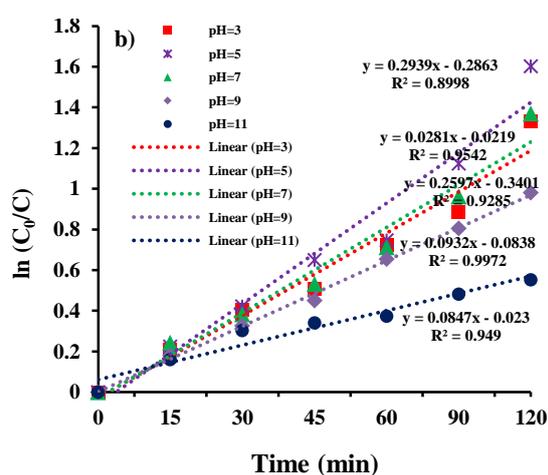


Fig. 2. Effect of different initial pH values on a) FLO photocatalysis degradation and b) degradation kinetics



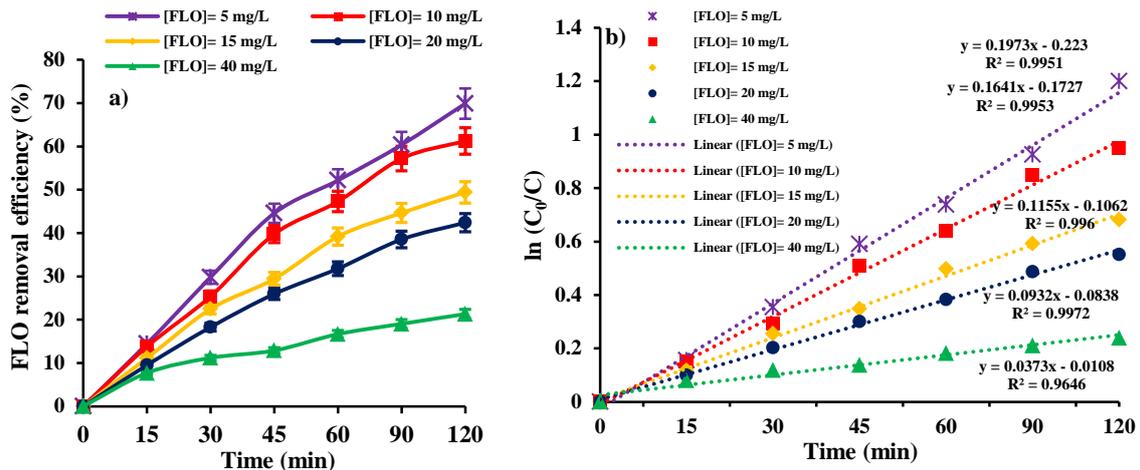


Fig. 3. Effect of initial pollutant concentration on a) FLO photocatalysis degradation and b) degradation kinetics

After determining the optimum pH and antibiotic concentration, concentrations of 0.075, 0.15, 0.30 and 0.60 g/L of ZnO and Cu-doped ZnO photocatalysts were investigated on antibiotic degradation at the optimum pH obtained for 120 min. The results showed that the highest concentration of photocatalysts failed to achieve the highest antibiotic degradation efficiency. This decrease can be attributed to the saturation of active sites and the limited availability of oxygen radicals for complete degradation of higher concentrations of antibiotic molecules. Furthermore, at higher antibiotic concentrations, the solution may become concentrated, which reduces the light penetration to the photocatalyst surface, thereby limiting the photocatalytic activity (Eskandari et al., 2023).

In a study on the removal of tetracycline from shrimp pond effluent, a removal efficiency of 0.99% followed the pseudo-second-order Langmuir equation and was consistent with the adsorption data (Kaewtrakulchai et al., 2024).

Investigation of adsorption isotherms for the removal of tetracycline using nanoclay adsorbent showed that the surface adsorption of the antibiotic followed the Langmuir isotherm (Meshinchi et al., 2022).

4. Conclusion

In this study, Cu-doped ZnO nanocomposite was synthesized using hydrothermal method and the removal of antibiotic florfenicol was successfully carried out through it. pH=5, initial concentration of florfenicol 5 mg/L, and 0.3 g/L of Cu-doped ZnO nanoparticles over 120 minutes produced the highest efficiency of florfenicol removal (75.2%). The adsorption isotherm followed the Langmuir model. The method of this study can be effective for the removal of florfenicol from aquaculture ecosystem effluent. However, these variables and other important variables such as interfering ions should be carried out on real aquaculture effluent samples.





بررسی تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک فلورفینیکل از پساب استخرهای پرورش میگو با استفاده از Cu-doped ZnO

الهه ایلخاس^۱، لاله رومیانی^{۲*}، علی اکبر بابایی^۳، رضا جلیل زاده ینگجه^۴، کتابون ورشوساز^۵

- ۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی محیط زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران
- ۲- دانشیار، گروه شیلات، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران (نویسنده مسئول) Laleh.roomiani@iau.ac.ir
- ۳- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، اهواز، ایران
- ۴- دانشیار، گروه مهندسی محیط زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران
- ۵- استادیار، گروه مدیریت محیط زیست-HSE، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران



<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.517613.3485>

مقاله پژوهشی

چکیده

واژه‌های کلیدی:
فلورفینیکل، فتوکاتالیست،
Cu-doped ZnO، پساب
استخرهای پرورش میگو،
آبزی پروری

هدف از انجام این پژوهش تجربی-کاربردی تأثیر پارامترهای مؤثر بر حذف فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک فلورفینیکل از پساب استخرهای پرورش میگو با استفاده از Cu-doped ZnO بود. متغیرهای پژوهش شامل pH اولیه (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، غلظت اولیه فلورفینیکل (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۴۰ میلی گرم در لیتر)، دوز فتوکاتالیست (۰/۷۵، ۰/۱۵، ۰/۳، ۰/۶ گرم در لیتر) و زمان واکنش (صفر، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه) بود. سینتیک و ایزوترم‌های جذب انجام شد. آزمون‌های شناسایی نانوذره با استفاده از SEM، XRD، XPS، UV-Vis و طیف PL بررسی و در شرایط بهینه حذف فلورفینیکل توسط نانوفتوکاتالیست انجام شد. نتایج نشان داد که دپوشدن مس به‌طور مؤثر ساختار نواری دی اکسید روی را بهینه و تصاویر SEM تأیید کردند که نانوذرات خالص و Cu-doped ZnO دارای سطحی صاف در مورفولوژی خود بودند. وجود عناصر توسط تجزیه و تحلیل XRD و ترکیب شیمیایی نانوذرات از طریق XPS تأیید شد. نتایج نشان داد با افزایش pH و غلظت اولیه فلورفینیکل کارایی حذف کاهش می‌یابد. در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، با افزایش دوز نانوذره تا ۰/۳ گرم در لیتر کارایی فرایند فتوکاتالیستی افزایش (۷۵/۲ درصد) و سپس کاهش پیدا کرد. سینتیک جذب از مدل شبه درجه دوم و ایزوترم جذب از مدل ایزوترم لانگمیر پیروی کرد. این پژوهش می‌تواند مرجعی برای کاربرد عملی تجزیه فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک‌ها باشد.



دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱۱
اصلاح: ۱۴۰۳/۱۲/۲۷
پذیرش: ۱۴۰۴/۱/۱۸

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

ایلخاس، ا.، رومیانی، ل.، بابایی، ع.، جلیل زاده ینگجه، ر.، ورشوساز، ک.، ۱۴۰۴، بررسی تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک فلورفینیکل از پساب استخرهای پرورش میگو با استفاده از Cu-doped ZnO، آب و فاضلاب، (۱)۳۶، ۲۳-۱. <https://doi.org/10.22093/wwj.2025.517613.3485>



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



۱- مقدمه

منجر به وجود مداوم آن در محیط زیست می‌شود. ماهیت شیمیایی این آنتی‌بیوتیک، محلول در چربی و دارای pH اسیدی است. زیست‌فراهمی آن بسیار بالا و نیمه‌عمر حذفی آن ۱۲/۲ ساعت است که نیاز به تجویز روزانه آن را ملزم می‌سازد (Mahari et al., 2022).

غلظت‌های مختلفی از بقایای فلورفنیکل در آب‌های ساحلی، رسوبات و موجودات زنده شناسایی شده است (Huang et al., 2016). پس از ۶ ماه استفاده از آنتی‌بیوتیک فلورفنیکل در مزارع پرورش ماهی قزل‌آلای رنگین‌کمان در شیلی، غلظت شناسایی شده فلورفنیکل به ۲۳/۱ نانوگرم در لیتر در استخرها رسید (Jara et al., 2021). غلظت شناسایی شده فلورفنیکل در حوضه رودخانه یانگ تسه ۸۹/۵ نانوگرم در لیتر بود و بیشترین غلظت شناسایی شده ۴۶/۶ نانوگرم در لیتر بود (Yan et al., 2013). علاوه بر این، غلظت باقیمانده فلورفنیکل در آب‌های اطراف مزارع پرورش آبریان خلیج دالبان در چین به ۱۱ میلی‌گرم در لیتر رسید (Na et al., 2013). در حالی که بیشترین غلظت فلورفنیکل در آب و رسوب رودخانه هوانگپو به ترتیب ۲۴۱/۱ و ۱/۳ میکروگرم در کیلوگرم بود (Chen and Zhou, 2014).

ترکیبات تتراسایکلین در سال ۲۰۰۹ با ۱۱۳/۸۹ میلی‌گرم در لیتر در رودخانه Huangpu شانگهای یافت شد (Jiang et al., 2011). آنتی‌بیوتیک‌ها در دریاچه‌های ویتنام در سال ۲۰۲۱ محتوای ۱۱۷/۹ میلی‌گرم در لیتر سولفونامید و غلظت سولفامتوکسازول ۸۰۶/۵ میلی‌گرم در لیتر بود (Duong et al., 2021). غلظت اکسی‌تتراسایکلین در حوضچه‌های آبی‌پروری تایوان، از ۵/۳۳ تا ۴۹۷/۹۳ میکروگرم در لیتر گزارش شده است. آن‌ها گزارش کردند حتی در غلظت‌های پایین، اکسی‌تتراسایکلین خطر زیادی برای انتخاب ژن tetR ایجاد می‌کند که باعث افزایش تکثیر ژن‌های مقاومت آنتی‌بیوتیکی می‌شود. این مقاومت با کاهش اثربخشی دارو، خطرات جدی را برای سلامت انسان و جانوران آبی به همراه دارد (Lu et al., 2021). علاوه بر این، حداکثر غلظت ۱۰ میکروگرم در لیتر اکسی‌تتراسایکلین در هجری‌های پرورش ماهی به صورت متراکم در ایالات متحده آمریکا شناسایی شد. بقایای این آنتی‌بیوتیک در سطوح بین ۹/۱ و ۳۳/۳ نانوگرم در لیتر در ۲۵۰ متری یک سیستم آبی‌پروری در پایین دست رودخانه شناسایی شد (Leal et al., 2019).

با رشد سریع جمعیت جهان، آبی‌پروری به‌عنوان یک استراتژی برای تولید پروتئین مورد نیاز انسان در بسیاری از کشورها توصیه شده و گسترش یافته است. حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ هزار تن آنتی‌بیوتیک و داروهای وابسته به دامپزشکی در سراسر جهان برای درمان بیماری‌های مربوط به آبریان استفاده می‌شوند (Mahari et al., 2022) که پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۳۰ به ۶۷ درصد برسد (Mahmud et al., 2024).

در بین داروها، شیوع آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌زیست نگران‌کننده است. گزارش سازمان ملل متحد در مورد افزایش مقاومت ضد میکروبی مرتبط با تخلیه داروها در محیط‌زیست هشدار داد. علاوه بر این، گزارش‌ها بیان کرد که ۷۰ درصد از مقدار کل آنتی‌بیوتیک‌ها توسط جانوران و ۳۰ درصد توسط انسان مصرف می‌شود که ۸۰ درصد از مقدار آنتی‌بیوتیک مصرفی از طریق ادرار و مدفوع دفع می‌شود که ممکن است باعث ایجاد مقاومت آنتی‌بیوتیک شود. این گزارش همچنین نشان داد که تصفیه‌خانه‌های فاضلاب برای حذف تمام آنتی‌بیوتیک‌ها و باکتری‌های مقاوم آماده نیستند (Gaze and Depledge, 2017).

اکسی‌تتراسایکلین، کلر تتراسایکلین و تتراسایکلین آنتی‌بیوتیک‌های اصلی مورد استفاده در سیستم‌های پرورش ماهیان و سایر گونه‌های آبی برای کنترل بیماری‌های رایج باکتریایی هستند. با این حال، آنتی‌بیوتیک‌های آزاد شده به‌طور مستقیم و حتی گونه‌هایی که حاوی آنتی‌بیوتیک در اکوسیستم هستند، خطرناک محسوب شده و بر سلامت انسان و حیوانات تأثیر می‌گذارند. علاوه بر این، مقدار زیادی آنتی‌بیوتیک آزاد شده در محیط اطراف می‌تواند منجر به جهش میکروارگانیسم‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک از طریق زنجیره‌های غذایی شود (Chin et al., 2023).

فلورفنیکل یکی از آنتی‌بیوتیک‌های مورد تأیید سازمان خواروبار کشاورزی برای استفاده در آبی‌پروری و یکی از پرکاربردترین آنتی‌بیوتیک‌ها در صنعت آبی‌پروری است (FAO, 2020). فلورفنیکل پرکاربردترین آنتی‌بیوتیک مورد استفاده در آبی‌پروری در سطح جهان است و میزان مورد استفاده آن در چین به ۱۰۰۰۰ تن در سال می‌رسد (Qiao et al., 2018). فلورفنیکل خواص فیزیکی و شیمیایی پایداری دارد، تجزیه آن آسان نیست و مقدار زیادی فلورفنیکل جذب نشده به‌طور مداوم تخلیه می‌شود که



شیمیایی و سمیت محصولات جانبی تخریب است (Qu et al., 2023) کاربرد پذیر، کارایی بالا و سازگار بودن با محیط زیست در روش فتوکاتالیست نسبت به سایر روش‌های تصفیه آنتی‌بیوتیک مانند حذف، انعقاد، اوزوناسیون، فرایند فنتون، غشاء، اکسیداسیون پیشرفته و اکسیداسیون الکتروشیمیایی استفاده از آن را بیشتر کرده است و تأیید شده که فتوکاتالیست پتانسیل تخریب آلاینده‌های آلی و تبدیل آن‌ها به محصولات بی‌ضرر را دارد که روش‌های بیان شده ندارند (Ani et al., 2020).

محدودیت‌های روش اکسیداسیون پیشرفته استفاده کم از اکسیدان، تولید بالقوه واسطه‌های سمی، نیاز به عملیات تکمیلی بعد از تصفیه، شرایط واکنش سخت (مثلاً pH اسیدی) و تجهیزات پیچیده است. محدودیت‌ها در روش جذب عبارت‌اند از: (۱) جذب‌ها پس از استفاده نیاز به احیا یا دفع دارند، (۲) هزینه‌های بالای احیا وجود دارد، (۳) به مواد آلی محلول یا قدرت یونی حساس هستند و (۴) کارایی به راحتی تحت تأثیر کیفیت آب قرار می‌گیرد (Woon et al., 2025).

نیمه هادی‌های اکسیدی مانند اکسید روی، اکسید تیتانیوم و اکسید سیلیسیوم می‌توانند سبب انتقال الکترون از باند والانس به باند هدایت شوند که در میان آن‌ها اکسید روی توانایی انتقال الکترون بیشتر، اکسیدکنندگی زیاد، واکنش سریع و پتانسیل جذب نور بیشتری را دارد. اکسید روی به‌عنوان یک فتوکاتالیست دوستدار محیط زیست، که به‌ندرت خطراتی را برای محیط زیست و سلامت انسان ایجاد می‌کند، به‌طور گسترده بررسی شده است (Gojarati et al., 2020, Nemiwal et al., 2021, Song et al., 2024).

در پژوهش‌های قبلی، اکسید روی به‌دلیل کارایی کوانتومی بالا، عملکرد استثنایی در تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌ها را از خود نشان داده است (Chen et al., 2025, Ilkhas et al., 2024, Sun et al., 2025) با این حال، تعداد زیادی از آزمایش‌ها نیز تأیید کرده‌اند که باند گپ وسیع اکسید روی توانایی آن را برای استفاده از نور محدود کرده و باعث شده بتواند تنها بخشی از تابش فرابنفش نور خورشید برای هدایت واکنش‌های فتوکاتالیستی را استفاده کند که منجر به تخریب فتوکاتالیستی نمی‌شود. برای حل این مشکل، دوپ فلزات به اکسید روی یک رویکرد مؤثر در نظر گرفته شده

از آنجایی که آنتی‌بیوتیک‌ها به‌طور کلی دارای ویژگی‌های سمی، جهش‌زا و سرطان‌زا هستند، یافتن راهی مؤثر برای حذف آن‌ها از پساب آبی‌پروری بسیار مهم است (Chin et al., 2025). آلودگی فزاینده منابع آب با آلاینده‌های دارویی، به‌ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها، چالش‌های زیست‌محیطی و بهداشت عمومی قابل توجهی را به همراه دارد (Gahrouei et al., 2024). این آلاینده‌ها در فاضلاب‌ها به توسعه باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک کمک کرده، اکوسیستم‌های آبی را مختل و وارد زنجیره غذایی می‌شوند و حذف آن‌ها به یک اولویت جهانی تبدیل شده است. روش‌های متداول تصفیه فاضلاب، اگرچه در از بین بردن بسیاری از آلاینده‌ها مؤثر هستند، اما اغلب آنتی‌بیوتیک‌ها را از بین نمی‌برند و توسعه فناوری‌های تصفیه پیشرفته‌تر را ضروری می‌سازد (Liu et al., 2024b).

فرایندهای متعارف تصفیه فاضلاب اغلب برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها با مشکل مواجه می‌شوند و ممکن است محصولات جانبی بسیار سمی تولید کنند. بنابراین، روش‌های مؤثر برای حذف آن‌ها باید توسعه یابد. روش‌های فعلی شامل تصفیه بیولوژیکی، تصفیه فیزیکی و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است. در این میان، فتوکاتالیست به‌دلیل کارایی بالا و عدم آلودگی ثانویه، یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌ها محسوب می‌شود.

فناوری فتوکاتالیست که به‌دلیل رویکرد سبز آن، مؤثر شناخته شده است (Kaewtrakulchai et al., 2024)، به‌طور گسترده برای تجزیه آنتی‌بیوتیک‌ها در تصفیه پساب بررسی شده است (Du et al., 2025, Huong et al., 2025, Jitae et al., 2025, Sasikumar et al., 2025) اما در تصفیه پساب آبی‌پروری مطالعات بسیار محدود است (Chin et al., 2023, Chin et al., 2025, Liu et al., 2024b, Woon et al., 2025, Zeng et al., 2025) با این حال، مشکل ترکیب مجدد الکترون‌های تولید شده توسط نور (e-) و حفره‌ها (h+) به‌طور قابل توجهی استفاده کارآمد از آن را محدود می‌کند. برای افزایش قابلیت جداسازی حامل‌های بار تولید شده توسط نور، پژوهش‌های اخیر بر جنبه آرایش عناصر متمرکز شده‌اند (Ahmadi et al., 2016, Wang et al., 2018).

محدودیت‌های دیگر شامل دشواری در دستیابی به تابش همگن در مقیاس بزرگتر، هزینه‌های زیاد بازیابی کاتالیزور در سوسپانسیون، وابستگی به طول‌موج‌های بالای نور، تصفیه ضعیف غلظت‌های زیاد آلاینده‌های آلی و کمبود پژوهش در مورد ساختار



به‌طور مرتب هم زده شد. محلول ۰/۲ مولار هیدروکسید سدیم به محلول پیش‌ساز اضافه شد تا از اختلاط کامل اطمینان حاصل شود و pH به ۱۲ برسد. محلول به مدت ۳۲ دقیقه به شدت هم زده شد و سپس رسوب یک‌بار با آب دیونیزه و دو بار با اتانول ۹۶ درصد حجمی شسته شد. سپس محلول به دست آمده در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ شد و به مدت ۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد تا پودر اکسید روی حاصل شود. مس دوپ شده با اکسید روی با اضافه کردن دهیدرات استات مس $(\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O})\text{Cu}$ به محلول پیش‌ساز اکسید روی اضافه شد که منجر به نمونه ZnO با بالاترین کارایی تجزیه نوری شد. محلول‌های پیش‌ساز Cu-ZnO دارای نسبت اتمی ۱/۵ درصد مس بودند (Hsieh and Ting, 2018).

۲-۲- تعیین مشخصات فتوکاتالیست ZnO و Cu-doped ZnO

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی کامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های مختلف مطرح بررسی شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۱ (Quanta FEG 450) و میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲ (Tecnai F20) برای مشاهدات میکروسکوپی و ریخت‌شناسی استفاده شد. الگوهای پراکنش X-ray (Philips PW1730) با استفاده از پراش‌سنج با تابش Cu K α در محدوده زاویه پرتو دهی ۸۰-۱۰=2 θ به دست آمد. کیفیت نوع مواد و فاز آن‌ها، با تعیین زاویه تشکیل پیک‌های XRD و شدت نسبی هر پیک مشخص شد. اندازه بلوک‌های نانوماده سنتز شده با استفاده از داده‌های پراش XRD و با کمک معادله دبای-شرر به دست آمد

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

که در آن

d اندازه بلوک کریستال، β طول بیشینه در نصف ارتفاع و θ زاویه برحسب درجه است.

داده‌های طیف‌سنجی فتوالکترون پرتوایکس^۳ با استفاده از دستگاه Fison -VG-ESCA210 با تابش Mg-K α ثبت شد.

¹ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

² Transmission Electron Microscope (TEM)

³ X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

است. دوپ‌شدن فلزات به اکسید روی می‌تواند سطوح انرژی اضافی را در شکاف باند وارد کند، بنابراین محدوده جذب نور توسط اکسید روی را گسترش داده و اکسید روی اصلاح شده‌ای را ایجاد می‌کند که تحت نور مرئی فعال هست. همچنین، دوپ‌شدن با مس نه تنها خواص فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی را با کاهش شکاف باند آن افزایش می‌دهد، بلکه بر خواص مغناطیسی نانوذرات با ترکیب بارهای الکترونیکی با حفره‌ها تأثیر می‌گذارد (Tsogoo et al., 2023).

فرایند فتوکاتالیست به دلیل کم‌هزینه بودن، کارایی آسان، دوام طولانی‌مدت، فعالیت زیاد و غیرسمی بودن و بازیافت مؤثر، کمک زیادی به بهبود محیط‌زیست می‌کند. این پژوهش برای اولین بار به منظور حذف آنتی‌بیوتیک فلورفنیکل با استفاده از نانوکامپوزیت فتوکاتالیستی Cu-doped ZnO از پساب سینتیک مزارع پرورش میگو انجام شد. پارامترهای مؤثر بر کیفیت تخریب فتوکاتالیستی بررسی و آزمایش‌های سینتیک تخریب نیز انجام شد تا مبنای نظری برای استفاده علمی از فلورفنیکل در آبی‌پروری برای حفظ یک محیط‌زیست سالم را فراهم کند.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- سنتز نانوذرات

به محلول خالص شده روی (خریداری شده از شرکت مرک آلمان) با غلظت ۰/۱ مولار، اسید سولفوریک ۹۶ درصد اضافه شد تا pH به ۲ برسد. گرم شدن ۴۰۰ میلی‌لیتر از این محلول روی هیترا تا دمای ۵۴ درجه سلسیوس انجام شد. به محلول موردنظر، کریستال سدیم ۰/۵ مولار اضافه و با همزن مکانیکی هم زده شد تا رسوب تیره‌رنگ انجام شود. در pH حدود ۶/۲ رسوب‌گذاری به اتمام رسید و از کاغذ صافی عبور داده و با آب مقطر شسته شد. به مدت یک شبانه‌روز در آون با دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد. پیش ماده تهیه شده در کوره با دمای ۸۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲/۵ ساعت حرارت داده شد (Gojarati et al., 2020). روش هیدروترمال یا هم‌رسوبی با استفاده از مایکروویو برای تهیه کاتالیست‌های ZnO و Cu-ZnO استفاده شد. یک محلول پیش‌ساز آبی حاوی ۱۰ گرم دهیدرات استات روی $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O})_2]$ ۹۹ درصد، برای سنتز پودر اکسید روی با ۲۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه آماده شد و با مگنت مغناطیسی



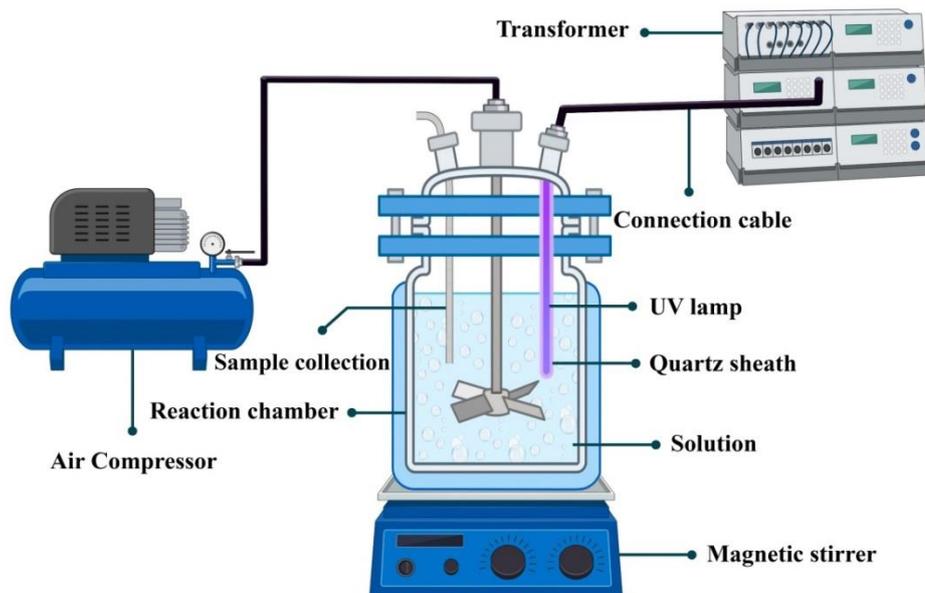


Fig. 1. Schematic image of the reactor used in this study

شکل ۱- تصویر شماتیک راکتور استفاده شده در این پژوهش

که در مرکز یک لوله خنک‌کننده از جنس کوارتز قرار داشت. شدت لامپ UV/C به‌طور منظم با استفاده از یک رادیومتر کنترل شد که $6/5 \pm 0/10 \text{ mWcm}^{-2}$ را نشان داد. دمای محلول با استفاده از یک سیستم خنک‌کننده در گردش در یک سطح تقریباً ثابت حفظ شد. محدوده دمایی ۲۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس به‌عنوان محدوده دمایی مطلوب در نظر گرفته شد. در یک آزمایش استاندارد، ۰/۵ گرم در لیتر کاتالیزور در محلول پایه فلورفنیکل، ۳۰ میلی‌گرم در لیتر با pH برابر ۹، پراکنده شد. قبل از تابش نور، محلول در ۳۰۰ دور در دقیقه به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط تاریک هم زده شد تا تعادل جذب به‌دست آید. سپس ۱ میلی‌لیتر از نمونه‌های آب در فواصل زمانی مشخص استخراج و از طریق فیلتر غشایی ۰/۲ میکرومتر برای حذف ذرات معلق فیلتر شد. غلظت فلورفنیکل در نمونه‌ها بلافاصله با HPLC (مدل Agilent-1220 ساخت کشور انگلستان) مجهز به آشکارساز اشعه ماورای بنفش با طول موج ۲۷۵ نانومتر، از طریق ستون C18 به ابعاد $4/6 \times 250$ میلی‌متر با ذرات به قطر ۰/۵ میکرون، دمای ستون ۲۳ درجه سلسیوس و حجم تزریق ۲۰ میکرولیتر با سرعت جریان ۱ میلی‌لیتر در دقیقه تجزیه و تحلیل شد. برای آنتی‌بیوتیک فلورفنیکل ترکیبی از

طیف بازتاب پراکنده UV-vis با استفاده از اسپکتروفوتومتر (Biospec-1610 Shimadzu ساخت ژاپن) اندازه‌گیری شد، در حالی که طیف نوری تابشی (PL) با استفاده از یک طیف‌سنج فلورسانس در دمای اتاق جمع‌آوری شد. خواص الکتروشیمیایی و فتوالکتروشیمیایی با استفاده از یک ایستگاه کاری الکتروشیمیایی با یک الکتروود ضد (Pt)، یک الکتروود مرجع (Ag/AgCl saturated KCl) و یک الکتروود کاری متشکل از یک فیلم نازک از کامپوزیت آماده شده روی شیشه فلئوئوراندو پد تین (FTO) ارزیابی شد. الکترودهای کار به شرح زیر تهیه شدند: فتوکاتالیست ۵۰ میلی‌گرمی به صورت اولتراسونیک در ۱۰ میلی‌لیتر $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ و یک اتصال‌دهنده برای تولید دوغاب پراکنده شد و متعاقباً روی شیشه اکسید قلع دوپ شده با فلئوئور پوشانده شد. در نهایت، شیشه در طول شب در دمای اتاق خشک شد.

۲-۳- آزمایش‌های فتوکاتالیستی

راکتور به‌کار برده شده در این پژوهش از نوع جریان ناپیوسته به شکل جریان مایع مخلوط بود (شکل ۱). این مطالعه کاربردی و آزمایشی، در یک استوانه استیل ضدزنگ با حجم ۱ لیتر مجهز به لامپ UV صدوات با طول موج ۲۵۴ نانومتر (HL100CH-5, Sen Co.) ساخت اوساکا-ژاپن) انجام شد



در پژوهش قبلی نویسندگان، میزان آنتی‌بیوتیک‌های مزارع پرورش میگو از پساب خروجی استخرها اندازه‌گیری شد که بر اساس نتایج فلورفنیکل بیش از سایر آنتی‌بیوتیک‌ها بود و دلیل انتخاب این پژوهش بود (Ikhas et al., 2024). در این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی در یک راکتور ۴۰۰ میلی‌لیتر که محتوی ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول واکنش بود انجام شد. ابتدا پساب سنتتیک محتوی غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر فلورفنیکل ساخته شد.

سینتیک تخریب فلورفنیکل با استفاده از مدل Langmuir-Hinshelwood ارزیابی شد (Nguyen and Juang, 2015). آزمایش‌های تخریب نوری آنتی‌بیوتیک بر اساس طرح یک عامل در یک زمان در نظر گرفته شد. مدل لانگمیر برای توصیف سینتیک واکنش‌های فتوکاتالیستی با ترکیبات آلی آبی استفاده شد. در روش به‌کار رفته یکی از پارامترها به‌عنوان متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شدند. سوسپانسیون حاوی فلورفنیکل و کاتالیست به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر به راکتور تحت شرایط مختلف متغیرهای طرح شده، به راکتور تزریق شد. به‌منظور واکنش‌های جذب و واجذب، محلول قبل از مواجهه با تابش فرابنفش، به مدت زمان ۳۰ دقیقه در تاریکی نگهداری شد.

در مرحله اول، تعیین pH بهینه انجام شد. برای تنظیم pH از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال استفاده شد. pH با مقدار ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ طی زمان‌های صفر، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه ۱۲۰ دقیقه با غلظت اولیه ۱۰ mg/L فلورفنیکل و غلظت کاتالیست ۰/۱۵ گرم در لیتر انجام شد.

در مرحله دوم برای مشخص کردن مناسب‌ترین غلظت آنتی‌بیوتیک در ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر در pH بهینه به‌دست آمده از مرحله قبل و در مدت‌زمان‌های مشخص شده بررسی شد.

در مرحله سوم به‌منظور تعیین غلظت بهینه کاتالیست مقدار ۰/۰۷۵، ۰/۱۵ و ۰/۳۰ گرم در لیتر در نظر گرفته شد. در این مرحله در همان pH بهینه و غلظت بهینه آنتی‌بیوتیک و زمان‌های موردنظر انجام شد. بعد از نمونه‌برداری، برای جداسازی کاتالیست به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با ۲۰۰۰ دور در دقیقه و با استفاده از کاغذ صافی فیلتر انجام شد.

استونیتریل ۸۸ درصد، متانول ۱۰ درصد و بافر فسفات به‌عنوان فاز متحرک استفاده شد. هر آزمایش با سه تکرار در شرایط یکسان انجام شد.

۲-۴- سینتیک تخریب

استخرهای پرورش میگو در روستای چوئیده (در امتداد رودخانه بهمنشیر در شمال غربی و به فاصله ۶۵ کیلومتری آبادان و طول شرقی ۳۵ و ۴۸ درجه و عرض شمالی ۱۰ و ۳۰ درجه و با ارتفاع ۱/۵ متر از سطح دریا) آبادان قرار داشتند. ۱۸ استخر با مساحت ۷۰۰ مترمربع که با تراکم ۱۵ قطعه بر مترمربع میگوی وانامی ذخیره‌سازی شده بودند، که قبلاً از نظر بهداشتی (به‌دلیل پیشگیری از بیماری ویروسی لکه سفید) آماده‌سازی نیز شده بودند، انتخاب شدند. آب خروجی استخرها در نهایت از طریق لوله‌های جداگانه‌ای به یک استخر ریخته می‌شد. استخرهای موردنظر خاکی بودند.

دما (با استفاده از دماسنج جیوه‌ای با دقت ۰/۱ سلسیوس)، شوری (شوری سنج الکتروسولیمیر)، اکسیژن محلول (روش وینکلر با دقت ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر) و pH (دستگاه پرتابل مدل WTW320) روزانه ثبت می‌شد. کدورت با کدورت‌سنج ۲۱۰۰Q اندازه‌گیری شد. روش رنگ‌سنجی، با استفاده از رنگ‌سنج دستی HI775 از شرکت HANNA Instruments-USA برای اندازه‌گیری کلیانیت در محدوده صفر تا ۵۰۰ میلی‌گرم کربنات کلسیم در لیتر به‌کار گرفته شد (جدول ۱). غذای میگوها از کارخانه تولید غذای میگو تأمین و در ۴ نوبت انجام شد.

جدول ۱- فاکتورهای فیزیکی-شیمیایی مزارع پرورش میگوی

مورد مطالعه

Table 1. Physical-chemical factors of the studied shrimp culture ponds

Water sample	Parameters
8.11 ± 0.03	pH
32.03 ± 0.07	T (°C)
5.66 ± 0.04	DO (mg/L)
47.11 ± 2.41	TOC (mg/L)
2936.61 ± 12.30	TDS (mg/L)
46.72 ± 0.5	کدورت (NTU)
372.01 ± 0.00	Alkanity (mg/L CaCO ₃)



اکسید روی، ساختاری با دو مد فونون اپتیکی فعال IR به نام‌های A1 و E1 دارد. این ساختار به دلیل ترکیب مناسب و تجزیه و تحلیل‌های XRD، به عنوان یک ساختار وورتزیت پلی کریستالی شناسایی می‌شود (Bano et al., 2023). شکل ۲-ب وجود ذرات ZnO تقریباً گروی و آگومره شده در داخل ماده را نشان می‌دهد. این مشاهدات با یافته‌های سایر پژوهش‌ها (Esfandian et al., 2024, Hsieh and Ting, 2018, Wu et al., 2024) مطابقت دارد و نشان می‌دهد که نانوذرات تمایل به خوشه‌بندی باهم دارند و دانه‌های بزرگتری را تشکیل می‌دهند که در این پژوهش دارای ذرات با اندازه ۱۸ نانومتر بودند. به نظر می‌رسد که ذرات ZnO کمی کشیده با دوپ شدن مس به ذرات گروی‌مانند تبدیل می‌شوند. این موضوع می‌تواند به تغییر انرژی سطح صفحه کریستالی در اثر دوپ شدن مس نسبت داده شود (Li et al., 2005).

نتایج XRD، XPS، UV-vis و PL (شکل ۳) موفقیت‌آمیز بودن سنتز فتوکاتالیست‌ها را تأیید کردند. ویژگی‌های ذرات سنتز شده حاکی از آن بود که فلز مس به‌طور مناسب در ساختار ZnO جای گرفته است. دوپینگ موفقیت‌آمیز ممکن است به شعاع یونی مشابه یون‌های مس و روی، همراه با حلالیت متقابل بالا بین دو فلز مربوطه نسبت داده شود (Kumar and Gedam, 2024). افزودن مس منجر به افزایش جهت‌گیری ترجیحی ۱۰۱ شد (۳-ا)، که نشان می‌دهد مس باعث رشد و افزایش صفحات ۱۰۱ شده است (Muthukumaran and Gopalakrishnan, 2012).

به‌طور خاص، پیک‌ها در مقدار 20 در ۳۱/۷، ۳۴/۵، ۳۶/۲، ۴۷/۶، ۵۶/۵، ۶۲/۲، ۶۴/۰، ۶۷/۷، منسوب به بازتاب‌های براگ (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۱۱۲) و (۲۰۱) به ترتیب، مربوط به صفحات کریستالی اکسید روی هستند (Liang et al., 2015, Tran et al., 2019, Zhao et al., 2017).

دو پیک مشخص در مقدار ۶۷/۷ و ۶۹/۷ مربوط به زوایای (۱۱۲) و (۲۰۱) ساختار صفحه شبکه مکعبی نانوذرات مس است (JCPDS card no: 004-0836). ماهیت کریستالی خوب نانوکامپوزیت Cu-ZnO سنتز شده با پیدایش پیک‌های پراش تیز در طیف XRD مشخص شده است (شکل ۳). اندازه متوسط نانوکامپوزیت سنتز شده برابر با ۲۳ نانومتر ارزیابی شد. الگوهای

غلظت آنتی‌بیوتیک فلورفیکل در نمونه‌ها با استفاده از اسپکتوفتومتر فرابنفش مدل بیواسپکتوفتومتر Corporation-Biospec-1601-Shimadzu ساخت کشور ژاپن، در پیک جذب ۲۳۰ و ۲۸۸ نانومتر مشخص شد. غلظت‌هایی از محلول فلورفیکل به دستگاه داده شد تا منحنی کالیبراسیون تعیین شود. کارایی یا بازدهی تخریب آنتی‌بیوتیک با استفاده از معادله ۲ به دست آمد

$$E\% = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن

E میزان تجزیه آنتی‌بیوتیک بر حسب درصد و C_0 و C به ترتیب غلظت اولیه و نهایی آنتی‌بیوتیک بودند

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = K_r k_{ad} t = k_{app} t \quad (3)$$

ثابت تعادل جذب و ثابت سرعت به ترتیب K_{ad} و k_r هستند. معادله را می‌توان به معادله سینتیکی شبه درجه اول با ثابت سرعت درجه اول k_{app} ساده کرد. طی فرایند فتوکاتالیستی دی‌اکسید روی دوپ شده با فلز مس تحت نور مرئی از طریق کرین آلی کل، معدنی شدن دارو بعد از اتمام واکنش تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات فتوکاتالیست

مورفولوژی کامپوزیت Cu-doped ZnO با استفاده از FESEM و TEM بررسی شد (شکل ۲). همان طور که در این شکل نشان داده شده است، این گستردگی به طور مؤثری از تشکیل ورقه‌های نانو جلوگیری کرد و مانع از تجمع آن‌ها شد. تصویر TEM (شکل ۲-ا) حضور نانوذرات ZnO را نشان می‌دهد. دوپ شدن فلز مس با اکسید روی احتمالاً ترکیب را در برابر اثرات نامطلوب کریستاله شدن ناشی از تابش نور محافظت می‌کند و در نتیجه نور فعال و پایدار بر فلز روی را افزایش می‌دهد (Khalid et al., 2022). همگن بودن نانوذرات سنتز شده، اتصال خوب بین ذرات، گروی بودن آن‌ها (حدود ۱۱ تا ۳۳ نانومتر) با دوپ شدن فلز مس مشاهده شد (شکل ۲-ب). ساختمان پلی کریستالی و وورتزیت^۱

¹ Polycrystalline Wurtzite



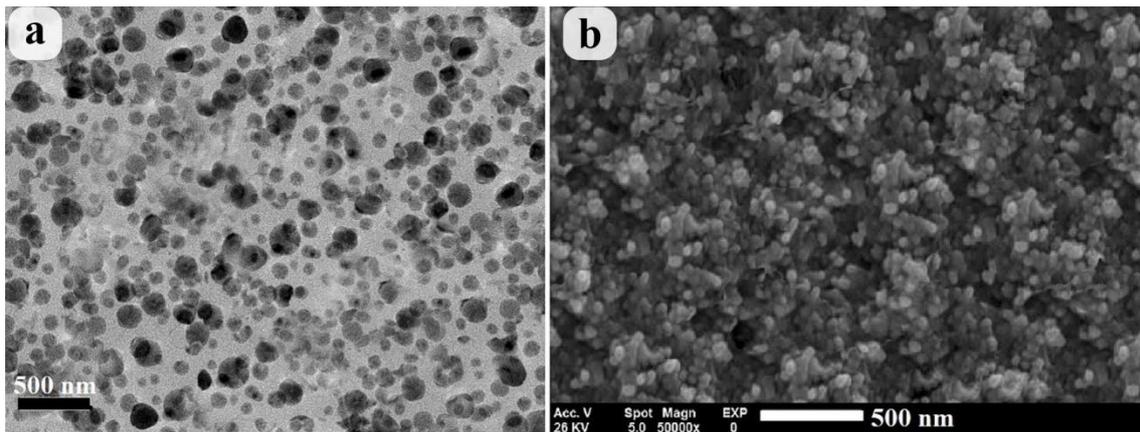


Fig. 2. a) TEM and b) FESEM images of Cu-doped ZnO catalyst
 Cu-doped ZnO (شکل ۲- تصاویر a) TEM و b) FESEM مربوط به کاتالیست

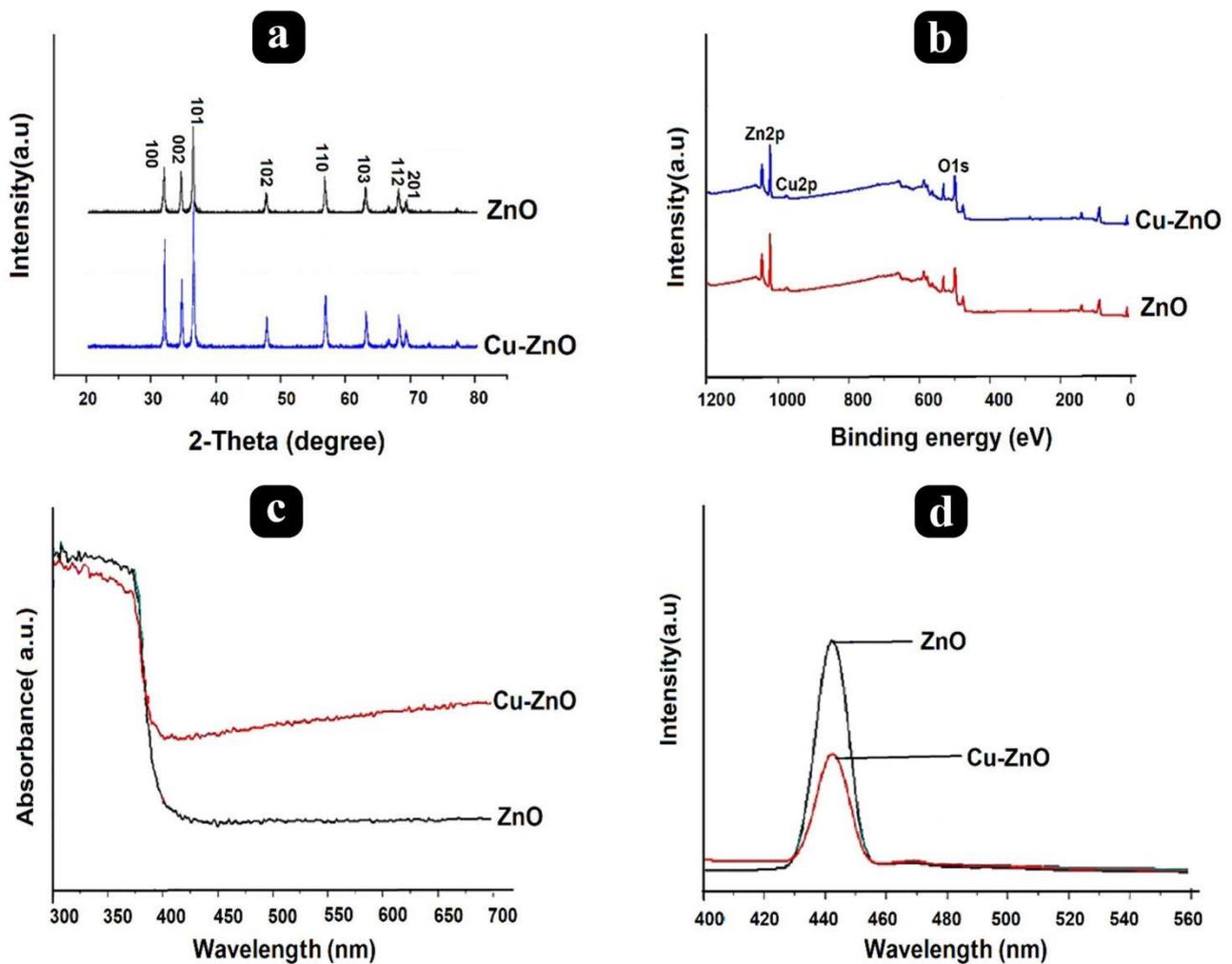


Fig. 3. a) XRD patterns, b) XPS spectra, c) UV-vis absorption spectra and d) PL spectra of ZnO, Cu-doped ZnO
 Cu-doped ZnO و ZnO. PL طیف (d و UV-vis جذب طیف (c, طیف XPS (b, الگوی XRD (a (شکل ۳- د) طیف PL



یکی از ویژگی‌های جذب اکسید روی است که از تابش الکترونیکی مستقیم به نوار رسانایی ناشی می‌شود (Goveas et al., 2023). با استفاده از معادله تجربی $E_g = 1240/\lambda g$ فاصله باند ZnO و Cu-ZnO به ترتیب برابر با ۳/۱۹ و ۲/۹۲ eV برآورد شد. در شکل ۳-d طیف PL فتوکاتالیست‌های سنتز شده ارائه شد. شدت PL به‌طور قابل توجهی در حضور Cu-ZnO کاهش یافت که نشان می‌دهد معرفی ناخالصی‌های مس در ساختار ZnO به‌طور مؤثری نوترکیب الکترون-حفره را سرکوب می‌کند و در نتیجه کارایی فتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد (Khumphon et al., 2025).

۲-۳- نتایج پارامترهای مؤثر بر جذب و سینتیک تخریب
 ۲-۳-۱- تأثیر pH محلول بر کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی
 تأثیر pH محلول بر کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی فلورفنیکل طی زمان‌های صفر، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه و سینتیک تخریب آن در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان‌دهنده تأثیر معنی‌دار ($P < 0.05$) بر فرایند تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک است. در pH برابر ۵، طی زمان ۱۲۰ دقیقه، بیشترین درصد تخریب فلورفنیکل ۸۷/۹۱ درصد بود. با افزایش pH کارایی حذف فلورفنیکل کاهش یافت (شکل ۴-a)، به‌طوری که در pH معادل ۱۱ به ۳۹/۱۱ درصد رسید. تغییرات pH محلول از طریق تولید رادیکال‌های مختلف و تأثیر بر سرعت اکسیداسیون آلاینده نقش بسیار مهمی بر کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی دارد (Esfandian et al., 2024).
 در پژوهشی دیگر، بیشترین جذب سیپروفلوکساسین با استفاده از کامپوزیت کیتوزان-ژنولیت در pH معادل ۶/۷ به دست آمد (Alidadi et al., 2017).

pH برابر ۵ برای حذف آموکسی‌سیلین با استفاده از کاتالیست‌های دی‌اکسید تیانوم و اکسید روی بهینه بود و با افزایش آن کارایی حذف کاهش یافت که با این پژوهش هم‌خوانی داشت (Fazilati, 2019). نتیجه این پژوهش نشان داد که با افزایش pH کارایی حذف کاهش یافت که با نتایج پژوهش حاضر مطابقت دارد. در محیط‌های اسیدی، یون‌های H^+ به زوج‌های آزاد اتم‌های اکسیژن حمله می‌کنند که پیوند داتیو تشکیل و سبب تغییر ساختار آنتی‌بیوتیک می‌شود.

XRD نمونه‌ها، نشان‌دهنده آن است که پیک‌های اکسید روی با دوپ‌شدن فلز مس تیزتر و شدیدتر شدند که تأییدکننده ذرات تولید شده بزرگتر و کریستالی‌تر است. برای شناسایی حالت‌های اکسیداسیون عناصر و انواع پیوندهای شیمیایی موجود در نانوکامپوزیت‌ها آنالیز XPS انجام شد. به‌طور معمول، Zn 2p دو قله را نشان می‌دهد: Zn 2p_{1/2} و Zn 2p_{3/2}. در ZnO، این پیک‌ها یا سیگنال‌های قوی به ترتیب در ۱۰۴۴/۳۱ و ۱۰۲۱/۳eV قرار دارند (شکل ۳-b). با دوپ‌شدن فلز مس، این پیک‌ها به سمت انرژی‌های بیشتر تغییر می‌کنند که نشان‌دهنده وجود دوپ‌شدن مس و خمش باند است (Ahmad et al., 2020). Cu 2p_{1/2} و Cu 2p_{3/2} در ۹۳۵/۹۳ و ۹۵۷/۷۳eV قرار گرفتند که نشان می‌دهد فلز مس به احتمال زیاد در یک وضعیت دو ظرفیتی قرار دارد (Pashchanka et al., 2011).

با عطف به طیف‌های سطح هسته O_{1s} در شکل، سه قله مشاهده می‌شود که مربوط به پیوند Zn-O، O²⁻ و OH است. گروه هیدروکسیل روی سطح ZnO با حفره‌های نوری تولیدشده واکنش می‌یابد و رادیکال‌های هیدروکسیل را تشکیل می‌دهند که از e-h جلوگیری می‌کند و کارایی فتوکاتالیستی را بهبود می‌بخشد (Goveas et al., 2023, Vinayagam et al., 2023).
 به دنبال دوپ‌شدن فلز مس، نسبت OH/Zn-O افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش کارایی فرایند فتوکاتالیست است. جای خالی اکسیژن (O²⁻) نیز با دوپ‌شدن مس افزایش می‌یابد. جای خالی اکسیژن در کاهش باز ترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها نقش دارد (Tanyawong et al., 2020).

طیف جذب UV-vis فتوکاتالیست‌های سنتز شده در شکل ۳-c ارائه شده است. جذب اکسید روی خام حدود ۳۸۷ نانومتر مشاهده شد که نشان‌دهنده استفاده ناکارآمد از نور مرئی است. با این حال، نتیجه ZnO با دوپ‌شدن فلز مس منجر به افزایش قابل توجهی در لبه جذب می‌شود که برای Cu-ZnO به حدود ۴۲۲ نانومتر می‌رسد. این نتیجه را می‌توان به حضور ناخالصی‌های فلز مس نسبت داد، که سطح انرژی متوسطی ایجاد می‌کند، شکاف باند را باریک و انتقال الکترون برانگیخته شده را تسهیل می‌کند (Khumphon et al., 2025).

نوار جذب قوی که در ناحیه جذب ۴۰۰ نانومتر دیده می‌شود،



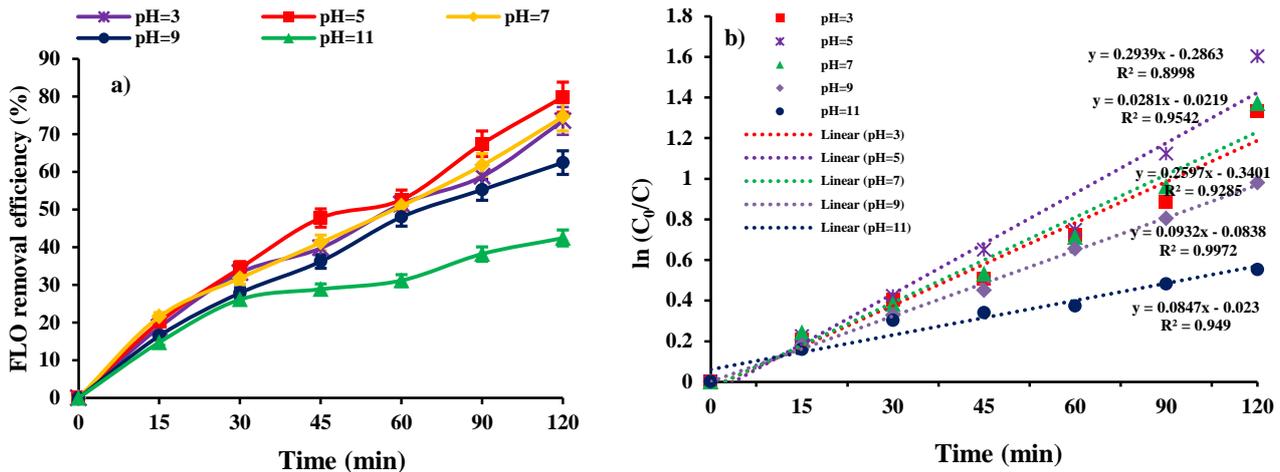


Fig. 4. Effect of different initial pH values on a) FLO photocatalysis degradation and b) degradation kinetics

شکل ۴- اثر مقدار مختلف pH اولیه بر (a) تخریب فتوکاتالیستی فلورفنیکل و (b) سینتیک تخریب آن

آنتی‌بیوتیک‌ها از محلول‌های آبی داشته باشد و بستگی به ساختار آنتی‌بیوتیک‌ها دارد.

سینتیک واکنش فتوکاتالیستی با ضریب تعیین (R^2) و ثابت سرعت ظاهری (k_{app}) در pH های مختلف در شکل ۴-b نشان داده شده است. این شکل نشان‌دهنده برازش بین معادله مدل و داده‌های تجربی در مجاورت UV و نور مرئی است. پارامتر برازش و ضریب هم‌بستگی (R^2) نشان‌دهنده نتایج با معادله شبه‌درجه اول اعتبارسنجی شده‌اند.

۲-۲-۳- تأثیر غلظت اولیه فلورفنیکل بر کارایی تخریب فتوکاتالیستی

بیشترین کارایی تخریب فلورفنیکل در غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر ۶۹/۸ درصد به دست آمد (شکل ۵). کمترین کارایی تخریب فتوکاتالیستی برای آنتی‌بیوتیک فلورفنیکل در غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر حاصل شد. با افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک کارایی تخریب فتوکاتالیستی کاهش پیدا کرد. غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر غلظت بهینه در نظر گرفته شد (شکل ۵-a). با افزایش زمان تا ۱۲۰ دقیقه کارایی حذف افزایش یافت.

در پژوهش تران و همکاران که بر حذف تتراسایکلین از پساب آبی‌پروری انجام شده بود، نشان داده شد که در تمام غلظت‌های مورد مطالعه (۴۰ تا ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر) در ۸ ساعت اول پژوهش بیشترین حذف آنتی‌بیوتیک انجام شد، اما پس از آن کاهش

در پژوهش لیو و همکاران در سال ۲۰۲۴، نتایج نشان داد که pH اولیه محلول تأثیر قابل توجهی بر عملکرد جذب فتوکاتالیستی نانوذر دارد و کارایی حذف روند افزایشی و متعاقباً کاهش با افزایش مقدار pH نشان داد (Liu et al., 2024a).

در پژوهش هونگ و همکاران در سال ۲۰۲۵، بیشترین کارایی حذف تتراسایکلین با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم از ۷۶/۳ درصد در pH معادل ۵ به ۹۷/۱ درصد در pH برابر ۹ اتفاق افتاد که با نتایج پژوهش حاضر هم‌خوانی نداشت. در pH های بالاتر، به واسطه افزایش غلظت‌های یون OH^- رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید و افزایش تخریب انجام می‌شود (Huong et al., 2025). در بررسی دیگر نشان داده شد که در pH های بالاتر کارایی حذف سفالکسین با استفاده از UV-ZnO کاهش یافت و بیشترین حذف در pH معادل ۳، ۵۸/۳۲ درصد به دست آمد. آن‌ها علت این موضوع را تولید رادیکال‌های آزاد H^+ در محیط اسیدی دانستند (Adhami et al., 2018).

در مقدار pH بالاتر، چگالی رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\bullet) در سطح کاتالیزور بالاتر فرض می‌شود که نقش مهمی در فرایند تخریب دارند (Huong et al., 2025). کاهش حذف آنتی‌بیوتیک با افزایش pH را می‌توان به تغییر شکل جزئی در ساختار دانه‌ای نانوکامپوزیت توسط محلول آنتی‌بیوتیک قلیائی نسبت داد (Luo et al., 2019) با در نظر گرفتن مقایسه بین نتایج این پژوهش و سایر مطالعات، تنظیم pH می‌تواند اثرات مثبت یا خنثی بر حذف



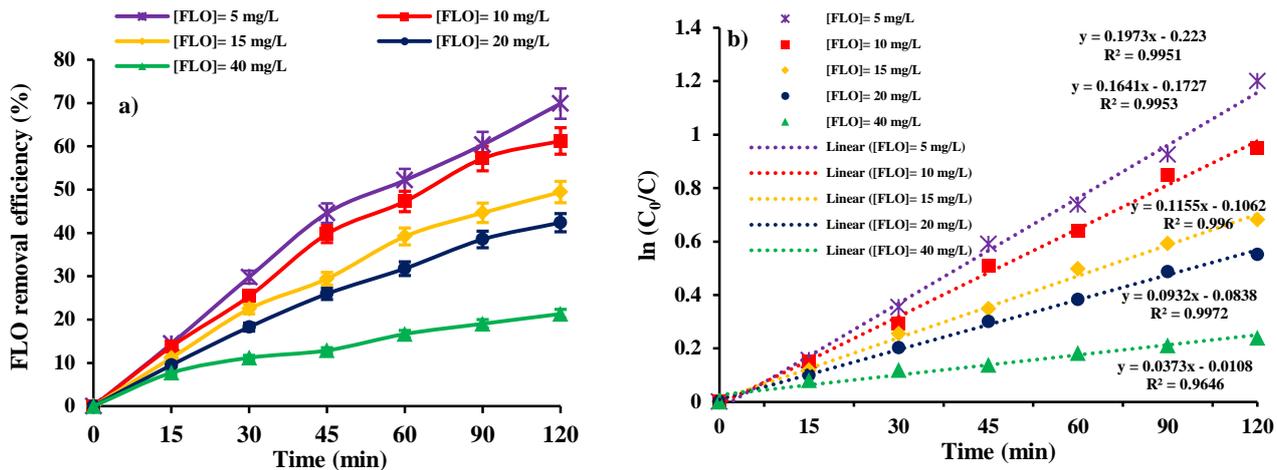


Fig. 5. Effect of initial pollutant concentration on a) FLO photocatalysis degradation and b) degradation kinetics (شکل ۵- اثر مقدار اولیه غلظت فلورفینیکل بر (a) تخریب فتوکاتالیستی فلورفینیکل و (b) سینتیک تخریب

محدود است، یعنی با افزایش غلظت آنتی بیوتیک‌ها درصد حذف آن‌ها کاهش می‌یابد. شکل ۵-b نشان می‌دهد که k_{app} بیشتر نشان‌دهنده سرعت تخریب فتوکاتالیستی سریع تر است که با نتایج پژوهش استفاده از $Zn-TiO_2$ در تخریب فتوکاتالیستی متیلن‌بلو مطابقت داشت (Yusuff et al., 2022). مقدار R^2 برای غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر فلورفینیکل به ترتیب ۰/۹۹۵، ۰/۹۹۶، ۰/۹۹۵، ۰/۹۹۷ و ۰/۹۶۴ بودند و از آنجایی که این مقدار بیش از ۰/۷۵ بودند، می‌توان فرض کرد که مدل شبه مرتبه اول L-H به‌طور دقیق تجزیه فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک توسط نانوفتوکاتالیست را پیش‌بینی می‌کند (Hamza et al., 2013).

۳-۲-۳- اثر دوز فتوکاتالیست بر کارایی تخریب آنتی بیوتیک
 زمانی که pH بهینه و غلظت بهینه آنتی بیوتیک تعیین شد، غلظت‌های ۰/۰۷۵، ۰/۱۵، ۰/۳۰، ۰/۶۰ و ۰/۱۰۰ گرم در لیتر از فتوکاتالیست‌های ZnO و Cu-doped ZnO بر تخریب آنتی بیوتیک در pH بهینه به دست آمده در زمان ۱۲۰ دقیقه بررسی شد (شکل ۶). نتایج نشان داد که بیشترین غلظت فتوکاتالیست‌ها نتوانست بیشترین کارایی تخریب آنتی بیوتیک را به دست آورد. همچنین کارایی تخریب ZnO کمتر از Cu-doped ZnO بود. بیشترین کارایی تخریب فلورفینیکل توسط ZnO در غلظت‌های ۰/۳۰ و ۰/۱۵ گرم در لیتر به ترتیب برابر ۲۶/۷۱ و ۲۳/۹۱ درصد بود

یافت و غلظت ۶۰ میلی‌گرم در لیتر توانست بیشترین کارایی حذف را ایجاد کند. در مرحله اولیه، تعداد زیادی مکان جذب خالی روی سطح نانوذره، امکان جذب آسان آنتی بیوتیک را فراهم کرد (Tran et al., 2025). همان‌طور که مولکول‌های فلورفینیکل مکان‌های جذب خالی را پر می‌کنند، سرعت جذب در طول زمان کاهش می‌یابد تا زمانی که پس از طی مراحل نهایی به تعادل برسد (شکل ۵-b). در بررسی دیگر، بیشترین کارایی حذف در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر سفالکسین در زمان ۳۰ دقیقه ۹۹/۹۸ درصد حاصل شد (Adhami et al., 2018).

پژوهشی دیگر نشان داد که تخریب فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین حل شده در محلول‌های آبی با استفاده از $Cu-ZnO/g-C_3N_4$ سنتز شده، می‌تواند به‌سرعت و به‌طور مؤثر ۱ میلی‌گرم در لیتر آنتی بیوتیک را پس از ۱۸۰ دقیقه که به حذف کامل نزدیک می‌شود، تخریب کند. هنگامی که غلظت آنتی بیوتیک از ۱ به ۲۰ میلی‌گرم در لیتر افزایش پیدا کرد، بازده تخریب کاهش یافت. نتایج آن‌ها نشان داد که pH معادل ۷ بیشترین کارایی را در حذف دارد. سیپروفلوکساسین حل شده در شرایط اسیدی دارای بار مثبت و در شرایط قلیایی دارای بار منفی است (Shen et al., 2022).

با نگاهی اجمالی به نتایج فوق، مشخص می‌شود که غلظت آنتی بیوتیک‌هایی که با فرایندهای فتوکاتالیستی قابل تجزیه هستند



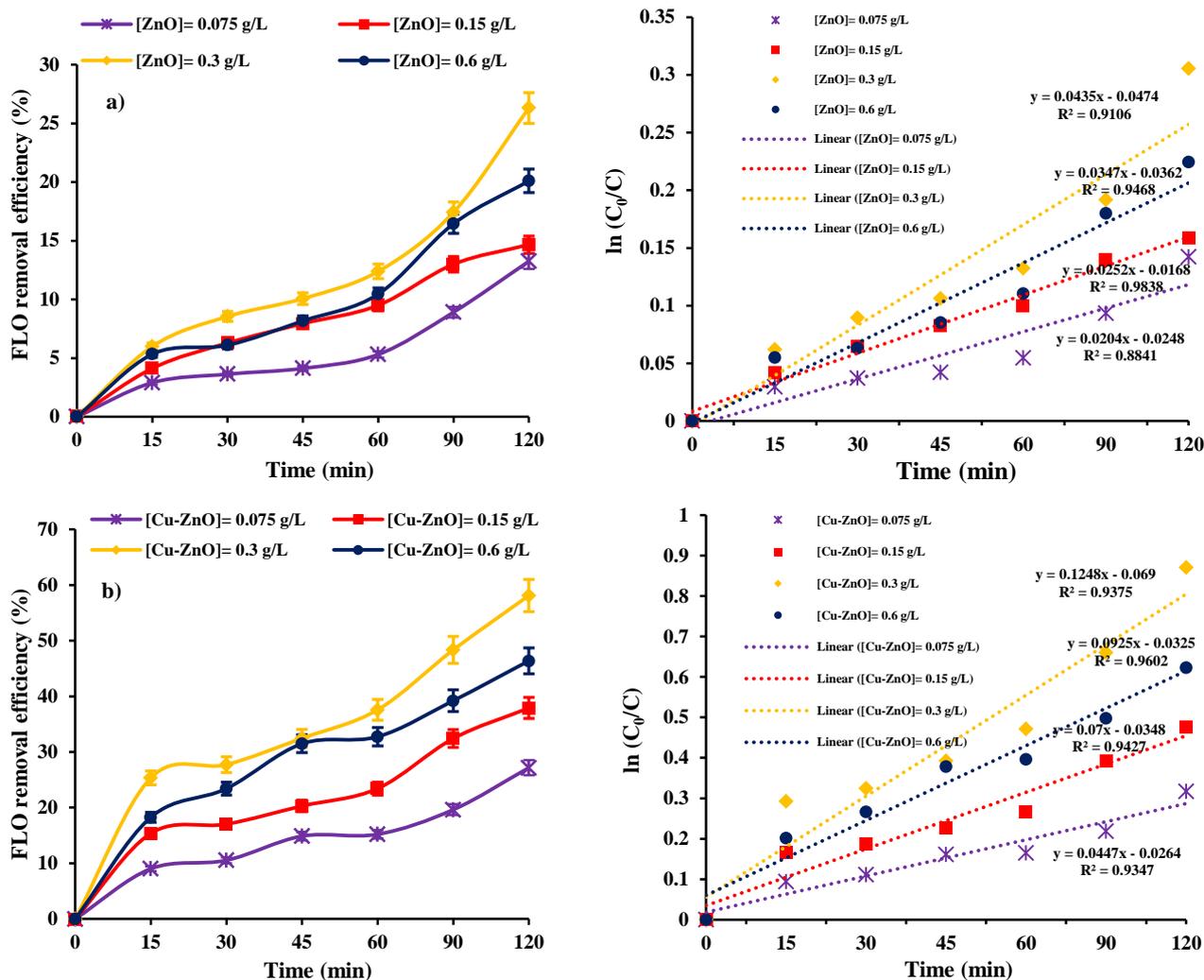


Fig. 6. Effect of catalyst dosage of a) ZnO and b) Cu-doped ZnO on FLO photocatalysis degradation and degradation kinetics

شکل ۶- اثر دوز کاتالیست (a) ZnO و (b) Cu-doped ZnO بر تخریب فتوکاتالیستی فلورفنیکل و سینتیک تخریب آن‌ها

داد دوپ شدن اکسید مس بر دی اکسید روی سبب افزایش ۸۹/۹۰ درصد تخریب، در زمان ۶۰ دقیقه با غلظت اولیه ۸/۳۶ میلی‌گرم در لیتر آنتی‌بیوتیک، (که ۴/۹۹ بار بیشتر از دی اکسید روی به تنهایی بود) شد (Liu et al., 2024a).

تخریب فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین با استفاده از نانوذره Cu-ZnO/g-C₃N₄ انجام شد و نتایج نشان داد با افزایش دوز نانوذره از ۰/۱ به ۰/۵ گرم در لیتر تخریب آنتی‌بیوتیک افزایش یافت. احتمالاً دوز بالاتر، منبع کافی برای سایت‌های فعال را تضمین می‌کند که منجر به جذب، انتشار انبوه و واکنش‌پذیری برای بهبود تخریب آلاینده‌های آلی می‌شود (Su et al., 2017).

(شکل ۶-ا). رابطه خطی بین C_0/C_t و زمان (t) در شکل ۶-ب نشان داده شده است. با استفاده از شیب منحنی، مقدار برای ضریب ثابت و رگرسیون (R^2) تعیین و ارائه شد. زمانی که فلز مس بر دی اکسید روی دوپ شد، افزایش درصد تخریب بیش از دی اکسید روی به تنهایی بود. اما همچنان بیشترین غلظت مؤثر بر تخریب فلورفنیکل ۰/۳۰ گرم در لیتر طی ۱۲۰ دقیقه بود. شکل ۶ نشان داد که ۵۱/۵۶ درصد تخریب فلورفنیکل توسط Cu-doped ZnO در غلظت ۰/۳۰ گرم در لیتر حاصل شد.

در پژوهش دیگر، تخریب تتراسایکلین از پساب فعالیت‌های آبی‌پروری در دریا با استفاده از ZnO/CuO انجام شد. نتایج نشان

پارامتر برازش و ضریب همبستگی (R^2) برای سینتیک شبه درجه اول نشان داده شده است. k_{app} برای فلورفینیکل در غلظت ۵ گرم در لیتر 0.1973 min^{-1} به دست آمد. R^2 در غلظت ۵ گرم در لیتر فلورفینیکل 0.9951 بود. k_{app} در غلظت ۴۰ گرم در لیتر فلورفینیکل 0.373 min^{-1} با R^2 0.9646 بود. در غلظت‌های بالاتر از k_{app} تمایل بیشتری به سمت صفر داشت.

در این پژوهش بهینه غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک فلورفینیکل برای تخریب فتوکاتالیستی با استفاده از Cu-ZnO ۵ میلی‌گرم در لیتر بود که کارایی تخریب ۷۵/۲ درصد به دست آمد، در حالی‌که تخریب فتوکاتالیستی ZnO ۱۰/۱ درصد بود.

در پژوهش چین و همکاران اثر غلظت اولیه اکسی‌تراسایکلین بر کارایی تخریب آن در پساب واقعی آبی‌پروری با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم رابطه معکوس داشت، به طوری‌که کارایی تخریب در غلظت ۵ و ۱۰ ppm به ترتیب ۷۴/۱۹ و ۵۹/۸۸ درصد بود (Chin et al., 2025).

این کاهش به اشباع سایت‌های فعال و در دسترس بودن محدود رادیکال‌های اکسیژن برای تخریب کامل غلظت بالاتر مولکول‌های آنتی‌بیوتیک‌ها نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، در غلظت‌های آنتی‌بیوتیک بالاتر، محلول ممکن است غلیظ شود که باعث کاهش نفوذ نور به سطح فتوکاتالیست و محدود کردن فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود (Eskandari et al., 2023).

در پژوهشی که بر حذف تراسایکلین از پساب استخرهای پرورش میگو انجام شد، کارایی حذف ۹۹ درصد از معادله لانگمیر شبه درجه دوم تبعیت کرد و با داده‌های جذب مطابقت داشت (Kaewtrakulchai et al., 2024). بررسی ایزوترم‌های جذب برای حذف تراسایکلین با استفاده از جاذب نانوسر نشان داد که جذب سطحی آنتی‌بیوتیک از ایزوترم لانگمیر پیروی کرد (Meshinchi et al., 2022).

جدول ۲ مقایسه‌ای بین این پژوهش با سایر پژوهشگران مبتنی بر حذف آنتی‌بیوتیک‌ها به روش فتوکاتالیست از پساب را نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول مشخص است درصد کارایی حذف آنتی‌بیوتیک فلورفینیکل در محدوده کارایی کاتالیست‌های دیگر است (۷۱/۳ تا ۹۴ درصد). آنچه مسلم است شرایط واکنش تأثیر زیادی بر فرایند فتوکاتالیست‌ها دارد.

در پژوهش دیگر، غلظت ۰/۵ گرم در لیتر نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO-CS/SA}$ توانست سبب تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک‌های سیروفلوکساسین و سولفامتوکسازول به میزان ۹۴/۷۷ و ۹۳/۳۱ درصد طی ۱۸۰ دقیقه شود (Roy et al., 2022). غلظت ۰/۶۵ گرم در لیتر کاتالیست $\text{ZnO@g-C}_3\text{N}_4$ طی ۶۰ دقیقه توانست ۹۰/۴ درصد سولفامتوکسازول را تخریب فتوکاتالیستی کند (Mirzaei et al., 2018).

تخریب فتوکاتالیستی اکسی‌تراسایکلین با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم در پساب واقعی آبی‌پروری انجام شد و نتایج نشان داد که با افزایش دوز فتوکاتالیست از ۰/۵ به ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر کارایی تخریب از ۵۹/۸۸ به ۷۹/۲ درصد افزایش پیدا کرد. آن‌ها تولید بیشتر رادیکال‌های آزاد اکسیژن و افزایش جذب آنتی‌بیوتیک از سطوح نانوذره را عامل این افزایش دانستند (Chin et al., 2025). کارایی جذب ۲ میلی‌گرم در لیتر نانوکربن متخلخل در حذف اکسی‌تراسایکلین از پساب آبی‌پروری ۹۹/۹۸ درصد بود (Kaewtrakulchai et al., 2024).

دوز نانوذرات تمام مطالعات بیان شده بیش از پژوهش حاضر بود، اما مطالعات دیگری نیز نشان دادند که دوز نانوذره کمتر یا برابر با ۰/۳ گرم در لیتر می‌تواند کارایی تخریب بالایی ایجاد کند مانند سنتز ZnO/PiC (Zhao et al., 2022) و $\text{CoMnO}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Zhang et al., 2024) که دوز ۰/۲ گرم در لیتر توانست سبب تخریب به ترتیب ۹۷/۱ و ۹۹/۸ درصد مترونیدازول شود.

با توجه به نتایج فوق، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار کاتالیزورها از یک مقدار مشخص، درصد حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محلول‌های آبی کاهش می‌یابد. دوز بالاتر کاتالیست از تشکیل جفت-الکترون توسط سایت‌های فعال جلوگیری کرده که در نتیجه آن نرخ واکنش کاهش می‌یابد. اضافه بر آن کلوخه شدن کاتالیست و پراکنش نور به علت کدورت وجود دارد (Gahrouei et al., 2024).

برای مطالعه سینتیک تخریب فتوکاتالیستی فلورفینیکل، آزمایش‌هایی با استفاده از غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، دوز فتوکاتالیست و pH بهینه برای آنتی‌بیوتیک انجام شد (شکل ۶). شکل‌ها تناسب بین معادله مدل و داده‌های تجربی را نشان می‌دهد.



جدول ۲- مقایسه این پژوهش با مطالعات دیگر در مورد تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک‌ها

Table 2. Comparison of the present study with other research on photocatalytic degradation of antibiotics

Nanocomposite	Antibiotic	Antibiotic dose	Catalyst dose	Removal efficiency	References
ZnO/γ-Fe ₂ O ₃	Tetracycline	20 mg/L	20 mg/L	88.52	(Rout et al., 2022)
Fe-ZnO/WO ₃	Levofloxacin	50 mg/L	20 mg/L	90	(Hakimi Tehrani et al., 2022)
g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	Sulfamethoxazole	50 μg/L	15 mg/L	72.8	(Liu et al., 2023)
N-TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	Tetracycline	10 mg/L	membrane	84.5	(You et al., 2022)
CuO/TiO ₂ @GCN	Ketoprofen	10 mg/L	1%	94	(Mofokeng et al., 2022)
TiO ₂ /CQDs-CA	Sulfadiazine	10 mg/L	500 mg/L	71.3	(Silva et al., 2023)
Cu-doped ZnO	Florfenicol	15 mg/L	0.3 g/L	75.2	(Present study)

۴- نتیجه‌گیری

می‌تواند برای حذف فلورفنیکل از پساب آکوسیستم‌های آبی‌پرووری مؤثر باشد. هرچند این متغیرها و متغیرهای مهم دیگر مانند یون‌های مداخله‌گر بر نمونه‌های واقعی پساب آبی‌پرووری باید انجام شود.

در این پژوهش نانوکامپوزیت اکسید روی دوپ‌شده با مس Cu-doped ZnO با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شد و حذف آنتی‌بیوتیک فلورفنیکل از طریق آن با موفقیت انجام شد. بررسی خواص فتوکاتالیستی Cu-doped ZnO از طریق XRD، SEM و XPS شناسایی شد. pH برابر ۵، غلظت اولیه فلورفنیکل ۵ میلی‌گرم در لیتر، میزان ۰/۳ گرم در لیتر نانوذره Cu-doped ZnO طی زمان ۱۲۰ دقیقه توانست بیشترین کارایی حذف فلورفنیکل به میزان ۷۵/۲ درصد را ایجاد کند. ایزوترم جذب از مدل لانگمیر پیروی کرد. روش این پژوهش

۵- قدردانی

این پژوهش برگرفته از پایان‌نامه دکترای نویسنده اول با کد ۱۰۶۳۴۸۴۲۰۰۲۲۱۳۰۵۴۷۰۰۰۱۶۲۴۲۱۷۹۶ است و نویسندگان کمال تشکر و قدردانی را از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز اعلام می‌دارند.

References

- Adhami, S., Fazlzadeh, M. and Hazrati, S., 2018. Photocatalytic removal of cephalixin by UV/ZnO process from aqueous solutions. *Environmental Health Engineering*, 5, 173-183. (In Persian). [Link].
- Ahmad, I., Akhtar, M. S., Ahmed, E., Ahmad, M., Keller, V., Khan, W. Q. et al., 2020. Rare earth co-doped ZnO photocatalysts: solution combustion synthesis and environmental applications. *Separation and Purification Technology*, 237, 116328. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116328>.
- Ahmadi, M., Rahmani, H., Takdastan, A., Jafarzadeh, N. and Mostoufi, A., 2016. A novel catalytic process for degradation of bisphenol A from aqueous solutions: a synergistic effect of nano-Fe₃O₄@Alg-Fe on O₃/H₂O₂. *Process Safety and Environmental Protection*, 104, 413-421. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.09.008>.
- Alidadi, H., Dolatabadi, M., Mehrabpour, M. and Dehghan, A., 2017. The efficacy of ciprofloxacin removal by Chitosan/Zelite composite from aqueous solution: response surface methodology, kinetic and isotherm studies. *Journal of Health in the Field*, 5, 1-12. [Link].
- Ani, I. J., Akpan, U. G., Olutoye, M. A. and Hameed, B. H., 2020. Solar light responsive TiO₂-ZnO modified with graphitic carbon nitride nano-sheet degradation of AB29. *Chemical Technology and Biotechnology*, 95, 2674-2683. <https://doi.org/10.1002/jctb.6439>.



- Bano, K., Kaushal, S., Lal, B., Joshi, S. K., Kumar, R. and Singh, P. P., 2023. Fabrication of CuO/ZnO heterojunction photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of tetracycline and ciprofloxacin under direct sun light. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 20, 100863. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100863>.
- Chen, K. and Zhou, J., 2014. Occurrence and behavior of antibiotics in water and sediments from the Huangpu River, Shanghai, China. *Chemosphere*, 95, 604-612. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.119>.
- Chen, S., Zhang, L., Alshammari, D. A., Hedsien, M. M., Yu, W., Cui, L. et al., 2025. Z-scheme Ag₂O/ZnO heterostructure on carbon fibers for efficient photocatalysis of tetracycline. *Separation and Purification Technology*, 354, 129414. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129414>.
- Chin, J. Y., Ahmad, A. L. and Low, S. C., 2023. Antibiotics oxytetracycline removal by photocatalyst titanium dioxide and graphitic carbon nitride in aquaculture wastewater. *Journal of Environmental Management*, 343, 118231. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118231>.
- Chin, J. Y., Ahmad, A. L. and Low, S. C., 2025. Green synthesis of TiO₂ phases for efficient photocatalytic degradation of oxytetracycline in real aquaculture wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 69, 106644. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106644>.
- Du, Y., Li, L., Tang, Y., Li, J., Guo, Q. and Yue, G., 2025. Effective degradation of multiple antibiotics by 0D/3D/2D dual Z-heterojunction photocatalyst CdS QDs/Bi₂WO₆/g-C₃N₄ and study of degradation mechanism. *Applied Surface Science*, 163004. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.163004>.
- Duong, H. A., Phung, T. V., Nguyen, T. N., Phanhi, L. A. and Pham, H. V., 2021. Occurrence, distribution, and ecological risk assessment of antibiotics in selected urban lakes of Hanoi, Vietnam. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 10, 6631797. <https://doi.org/10.1155/2021/6631797>.
- Esfandian, H., Mirzaei, S., Chari, A. S., Ghadi, R. A. and Moqadam, I. H., 2024. Photocatalytic degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solution using Cu-doped TiO₂/GO photocatalysis vicinity of UV and visible light. *Materials Science and Engineering: B*, 305, 117385. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117385>.
- Eskandari, P., Amarloo, E., Zangeneh, H., Rezakazemi, M. and Aminabhavi, T. M., 2023. Photocatalytic degradation of metronidazole and oxytetracycline by novel l-Arginine (C, N codoped)-TiO₂/g-C₃N₄: RSM optimization, photodegradation mechanism, biodegradability evaluation. *Chemosphere*, 337, 139282. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139282>.
- FAO, 2020. *The State of World Fisheries and Aquaculture 2020*. Sustainability in action. Rome, Italy. <https://doi.org/10.4060/ca9229en>.
- Fazilati, M., 2019. Photocatalytic degradation of amoxicillin, cephalixin, and tetracycline from aqueous solution: comparison of efficiency in the usage of TiO₂, ZnO, or GO-Fe₃O₄ nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 169, 222-231. <http://doi.10.5004/dwt.2019.24632>.
- Gahrouei, A. E., Vakili, S., Zandifar, A. and Pourebrahimi, S., 2024. From wastewater to clean water: recent advances on the removal of metronidazole, ciprofloxacin and sulfamethoxazole antibiotics from water through adsorption and advanced oxidation processes (AOPs). *Environmental Research*, 119029. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119029>.
- Gaze, W. and Depledge, M., 2017. Antimicrobial Resistance: Investigating the Environmental Dimension-Frontiers 2017: Emerging Issues of Environmental Concern Chapter 1. pp.12-22. [Link].
- Gojarati, S. S., Hajisafari, M. and Khosravirad, M. M., 2020. Study of photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticles extracted from leaching residue of zinc melting factory to remove NB21 dye in UV light. *Journal of Water and Wastewater*, 31(4), 87-98. (In Persian). <https://doi.org/10.22093/wwj.2020.187540.2875>.



- Goveas, L. C., Nayak, S., Vinayagam, R., Selvaraj, R. and Pugazhendhi, A., 2023. Recent advances of nano-photocatalysts involved in hydrogen production by water splitting. *Fuel*, 348, 128460. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128460>.
- Hakimi-Tehrani, M. J., Hasanzadeh-Tabrizi, S. A., Koupaei, N., Saffar, A. and Rafiei, M., 2022. Synthesis of g-C₃N₄/ZnO/WO₃ nanocomposite as a highly efficient antibacterial adsorbent for water treatment. *Diamond and Related Materials*, 130, 109506. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109506>.
- Hamza, A., Mohammed, H. A. and Waziri, S. M., 2013. Treatment of tannery effluent using ZnO-ZnF₂O₄ composite photocatalyst. *Nigerian Society Chemical Engineers*, 7, 1-7. [Link].
- Hsieh, S. H. and Ting, J. M., 2018. Characterization and photocatalytic performance of ternary Cu-doped ZnO/Graphene materials. *Applied Surface Science*, 427, 465-475. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.176>.
- Huang, X., Feng, Y., Hu, C., Xiao, X., Yu, D. and Zou, X., 2016. Mechanistic model for interpreting the toxic effects of sulfonamides on nitrification. *Hazardous Materials*, 305, 123-129. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.037>.
- Huong, N. T. M., Thuy, N. T., Hoai, P. T. T. and Huong, P. T., 2025. Effective inhibition of antibiotic residues and bacterial pathogens in wastewater using TiO₂ metal oxide photocatalyst. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 60, 70-78. <http://doi.org/10.1080/03601234.2025.2450931>.
- Ilkhas, E., Babaei, A. A., Roomiani, L., Jalilzadeh Yengejeh, R. and Varshosaz, K., 2024. Enhancing aquaculture management: utilizing Cu-doped ZnO/graphene nanocomposite for effective reduction of antibiotics and antibiotic-resistant Bacteria in shrimp culturing ponds. *Aquaculture*, 586, 740797. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2024.740797>.
- Jara, B., Tucca, F., Srain, B. M., Méjanelle, L., Aranda, M., Fernández, C. et al., 2021. Antibiotics florfenicol and flumequine in the water column and sediments of Puyuhuapi Fjord, Chilean Patagonia. *Chemosphere*, 275, 130029. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130029>.
- Jiang, L., Hu, X., Yin, D., Zhang, H. and Yu, Z., 2011. Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China. *Chemosphere*, 82, 822-828. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.028>.
- Jitae, K., Nguyen, M. V. and Huong, P. T., 2025. Visible light-driven CoMoO₄/g-C₃N₄ photocatalyst for removal of antibiotic contaminant from wastewater. *Materials Chemistry and Physics*, 334, 130433. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130433>.
- Kaewtrakulchai, N., Samattakarn, N., Chanpee, S., Assawasaengrat, P., Manatura, K., Wongrerkdee, S. et al., 2024. Solid shrimp waste derived nanoporous carbon as an alternative bio-sorbent for oxytetracycline removal from aquaculture wastewater. *Heliyon*, 10, e32427. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e32427>.
- Khalid, A., Ahmad, P., Khan, A., Muhammad, S., Khandaker, M. U., Alam, M. M. et al., 2022. Effect of Cu Doping on ZnO nanoparticles as a photocatalyst for the removal of organic wastewater. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 30, 9459886. <http://doi.org/10.1155/2022/9459886>.
- Khumphon, J., Ahmed, R., Imboon, T., Giri, J., Chattham, N., Mohammad, F. et al., 2025. Boosting photocatalytic activity in rhodamine B degradation using Cu-doped ZnO nanoflakes. *ACS Omega*, 10, 9337-9350. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c10034>.
- Kumar, R. and Gedam, R., 2024. Synthesis and characterization of bi-functional Cu and Ni co-doped ZnO photocatalysts for organic pollutant degradation and antimicrobial activity. *Ceramics International*, 50, 24716-24724. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.208>.
- Leal, J. F., Santos, E. B. and Esteves, V. I., 2019. Oxytetracycline in intensive aquaculture: water quality during and after its administration, environmental fate toxicity and bacterial resistance. *Reviews in Aquaculture*, 11, 1176-1194. <https://doi.org/10.1111/raq.12286>.



- Li, Q., Kumar, V., Li, Y., Zhang, H., Mark, T. J. and Chang, R. P., 2005. Fabrication of ZnO nanorods and nanotubes in aqueous solutions. *Chemistry of Materials*, 17, 1001-1006. <https://doi.org/10.1021/cm048144q>.
- Liang, Y., Guo, N., Li, L., Li, R., Ji, G. and Gan, S., 2015. Fabrication of porous 3D flower-like Ag/ZnO heterostructure composites with enhanced photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 332, 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.116>.
- Liu, H., Zhang, H., Dong, X., Wu, C. and Lichtfouse, E., 2023. Removal of antibiotics from black water by a membrane filtration-visible light photocatalytic system. *Water Process Engineering*, 53, 103605. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103605>.
- Liu, J., Yu, R., Zhu, Y., Yang, N., Liu, Y. and Shang, J., 2024a. Visible light-responsive ZnO-based composite photocatalysts for the degradation of tetracycline in mariculture wastewater. *Water Process Engineering*, 68, 106555. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106555>.
- Liu, Z., Xu, Z., Zhu, X., Yin, L., Yin, Z., Li, X. et al., 2024b. Calculation of carbon emissions in wastewater treatment and its neutralization measures: a review. *Science of The Total Environment*, 912, 169356. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169356>.
- Lu, T. H., Chen, C. Y., Wang, W. M. and Liao, C. M., 2021. A risk-based approach for managing aquaculture used oxytetracycline-induced TetR in surface water across Taiwan regions. *Frontiers in Pharmacology*, 12, 803499. <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.803499>.
- Luo, Z., Chen, H., Wu, S., Yang, C. and Cheng, J., 2019. Enhanced removal of bisphenol a from aqueous solution by aluminum-based MOF/sodium alginate-chitosan composite beads. *Chemosphere*, 237, 124493. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124493>.
- Mahari, W. A. W., Waiho, K., Fazhan, H., Necibi, M. C., Hafsa, J., Mrid, R. B. et al., 2022. Progress in valorisation of agriculture, aquaculture and shellfish biomass into biochemicals and biomaterials towards sustainable bioeconomy. *Chemosphere*, 291, 133036. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133036>.
- Mahmud, F., Banhi, T. S., Roy, H., Dihan, M. R., Islam, S., Cai, Y. et al., 2024. Antibiotic-contaminated wastewater treatment and remediation by electro-advanced oxidation processes (EAOPs). *Groundwater for Sustainable Development*, 101181. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2024.101181>.
- Meshinchi, P., Aghdasinia, H., Peighambaroust, S. J. and Zarei, M., 2022. Investigating removal efficiency of tetracycline antibiotic from aqueous solutions using nanoclay adsorbent and study of effective parameters, kinetic models and adsorption isotherms. *Environment and Water Engineering*, 8, 810-824. <https://doi.org/10.22034/jewe.2022.316438.1680>.
- Mirzaei, A., Yerushalmi, L., Chen, Z. and Haghghat, F., 2018. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by hierarchical magnetic ZnO@g-C₃N₄: RSM optimization, kinetic study, reaction pathway and toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, 359, 516-526. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.077>.
- Mofokeng, L. E., Hlekelele, L., Moma, J., Tetana, Z. N. and Chauke, V. P., 2022. Energyefficient CuO/TiO₂@GCN cellulose acetate-based membrane for concurrent ion and photodegradation of ketoprofen in drinking and groundwater. *Applied Sciences*, 12, 1649. <https://doi.org/10.3390/app12031649>.
- Muthukumar, S. and Gopalakrishnan, R., 2012. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method. *Optical Materials*, 34, 1946-1953. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.004>.
- Na, G., Fang, X., Cai, Y., Ge, L., Zong, H., Yuan, X. et al., 2013. Occurrence, distribution, and bioaccumulation of antibiotics in coastal environment of Dalian, China. *Marine Pollution Bulletin*, 69, 233-237. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.12.028>.



- Nemiwal, M., Zhang, T. C. and Kumar, D., 2021. Recent progress in g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO based photocatalysts for dye degradation: strategies to improve photocatalytic activity. *Science of The Total Environment*, 767, 144896. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144896>.
- Nguyen, A. T. and Juang, R. S., 2015. Photocatalytic degradation of p-chlorophenol by hybrid H₂O₂ and TiO₂ in aqueous suspensions under UV irradiation. *Environmental Management*, 147, 271-277. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.023>.
- Pashchanka, M., Hoffmann, R. C., Gurlo, A., Swarbrick, J. C., Khanderi, J., Engstler, J. et al., 2011. A molecular approach to Cu doped ZnO nanorods with tunable dopant content. *Dalton Transactions*, 40, 4307-4314. <https://doi.org/10.1039/C0DT01567A>.
- Qiao, M., Ying, G., Singer, A. C. and Zhu, Y., 2018. Review of antibiotic resistance in China and its environment. *Environment International*, 110, 160-172. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.016>.
- Qu, Z., Jing, Z., Chen, X., Wang, Z., Ren, H. and Huang, L., 2023. Preparation and photocatalytic performance study of dual Z-scheme Bi₂Zr₂O₇/g-C₃N₄/Ag₃PO₄ for removal of antibiotics by visible-light. *Environment Sciences*, 125, 349-361. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.01.010>.
- Roy, N., Kannabiran, K. and Mukherjee, A., 2022. Studies on photocatalytic removal of antibiotics, ciprofloxacin and sulfamethoxazole, by Fe₃O₄-ZnO-Chitosan/Alginate nanocomposite in aqueous systems. *Advanced Powder Technology*, 33, 103691. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103691>.
- Rout, D. R., Chaurasia, S. and Jena, H. M., 2022. Enhanced photocatalytic degradation of malachite green using manganese oxide doped graphene oxide/zinc oxide (GO-ZnO/Mn₂O₃) ternary composite under sunlight irradiation. *Environment Management*, 318, 115449. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115449>.
- Sasikumar, K., Thangabalu, S. and Muthuramamoorthy, M., 2025. Ni-doped WO₃ nanoparticles: an efficient dual-functional material for photocatalytic and antibacterial applications. *Ceramics International*, 51, 21424-21440. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.02.302>.
- Shen, J. H., Chiang, T. H., Tsai, C. K., Jiang, Z. W. and Horng, J. J., 2022. Mechanistic insights into hydroxyl radical formation of Cu-doped ZnO/g-C₃N₄ composite photocatalysis for enhanced degradation of ciprofloxacin under visible light: efficiency, kinetics, products identification and toxicity evaluation. *Environmental Chemical Engineering*, 10, 107352. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107352>.
- Silva, V., Fernandez, J. F. A., Tomas, M. C., Silva, C. P., Calisto, V., Otero, M. et al., 2023. Enhanced solar driven photocatalytic removal of antibiotics from aquaculture effluents by TiO₂/carbon quantum dot composites. *Catalysis Today*, 419, 114150. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114150>.
- Song, Y., Meng, C., Lyu, Y., Liu, Y., Li, Y., Jiang, Z. et al., 2024. Self-cleaning foulant attachment on near-infrared responsive photocatalytic membrane for continuous dynamic removing antibiotics in sewage effluent environment. *Water Research*, 248, 120867. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120867>.
- Su, Y., Chen, P., Wang, F., Zhang, Q., Chen, T., Wang, Y. et al., 2017. Decoration of TiO₂/gC₃N₄ Z-scheme by carbon dots as a novel photocatalyst with improved visible-light photocatalytic performance for the degradation of enrofloxacin. *RSC Advances*, 7, 34096-3410. <https://doi.org/10.1039/C7RA05485H>.
- Sun, Y., Wu, Y., Cai, D., Zou, D. and Li, Y., 2025. Enhanced adsorption-photocatalysis synergy by S-scheme In-MOG/carbon doped ZnO for rapid chlortetracycline removal: exploring synergistic mechanisms, environmental implications and continuous flow applications. *Separation and Purification Technology*, 354, 129394. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129394>.
- Tanyawong, S., Tang, I. M., Herng, T. S. and Thongmee, S., 2020. Enhancement of virtual magnetic moment formation in ZnO NPs by Li⁺ ion doping. *Superconductivity and Novel Magnetism*, 33, 2851-2859. [Link].



- Tran, M. L., Nguyen, C. H., Fu, C. C. and Juang, R. S., 2019. Hybridizing Ag-doped ZnO nanoparticles with graphite as potential photocatalysts for enhanced removal of metronidazole antibiotic from water. *Environmental Management*, 252, 109611. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109611>.
- Tran, U. B., Vo-Tran, N. T., Nguyen, D. A., Tran, Q. N., Nguyen, H. Q., Lee, J. et al., 2025. Synthesis of a multicomponent cellulose-based absorbent for tetracycline removal from aquaculture water. *Beilstein Archives*, 16, 728-739. <https://doi.org/10.3762/bjnano.16.56>.
- Tsogoo, A., Tsedev, N., Gibaud, A., Daniel, P., Kassiba, A., Fukuda, M. et al., 2023. Experimental and ab initio studies on the structural, magnetic, photocatalytic and antibacterial properties of Cu-doped ZnO nanoparticles. *RSC Advances*, 13, 1256-1266. <https://doi.org/10.1039/D2RA07204A>.
- Vinayagam, R., Hebbar, A., Kumar, P. S., Rangasamy, G., Varadavenkatesan, T., Murugesan, G. et al., 2023. Green synthesized cobalt oxide nanoparticles with photocatalytic activity towards dye removal. *Environmental Research*, 216, 114766. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114766>.
- Wang, F., Feng, Y., Chen, P., Wang, Y., Su, Q., Zhang, Y. et al., 2018. Photocatalytic degradation of fluoroquinolone antibiotics using ordered mesoporous g-C₃N₄ under simulated sunlight irradiation: kinetics, mechanism and antibacterial activity elimination. *Applied Catalysis*, 227, 114-122. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.024>.
- Woon, X. W., Lam, S. M., Sin, J. C., Mohamed, A. R., Zeng, H., Li, H. et al., 2025. Hydrothermally devised visible light-activated NiFe₂O₄/Bi₄O₅I₂ composite for aquaculture wastewater decontamination and plastic waste photoreforming applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 175, 114188. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114188>.
- Wu, Y., Xie, Y. and Jin, Z., 2024. Large scale photocatalytic hydrogen production from original natural Yellow River water and solvent (0.35 M Na₂S and 0.25 M Na₂SO₃) over nano Cu@graphdiyne/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 357, 124348. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124348>.
- Yan, C., Yang, Y., Zhou, J., Liu, M., Nie, M. Shi, M. et al., 2013. Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: occurrence, distribution and risk assessment. *Environment Pollution*, 175, 22-29. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.12.008>.
- You, X., Liu, F., Jiang, G., Chen, S., An, B. and Cui, R., 2022. S-g-C₃N₄/N-TiO₂@PTFE membrane for photocatalytic degradation of tetracycline. *Chemistry Select*, 7, e202203024. <https://doi.org/10.1002/slct.202203024>.
- Yusuff, A. S., Thompson-Yusuff, K. A., Adeniyi, O. D. and Olutoye, M. A., 2022. Siliceous termite hill supported ZnO-TiO₂ as a solar light responsive photocatalyst: synthesis, characterization and performance in degradation of methylene dye. *Surface and Interfaces*, 34, 102360. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102360>.
- Zeng, Y., Wang, X., Chen, P., Zhang, Q., Lv, W. and Liu, G., 2025. Treatment of antibiotics in mariculture wastewater via phosphate-doped porous coralline carbon nitride/porous mullite honeycomb sunlight-driven photocatalytic system: morphological control, long-term and continuous flow application. *Separation and Purification Technology*, 355, 129604. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129604>.
- Zhang, H., Zhou, L., Dong, Z., Wang, Y., Yang, Z., Chang, K. et al., 2024. Integrating bimetallic nanoclusters onto a porous g-C₃N₄ support for efficient degradation of metronidazole: performance and mechanism study. *Separation and Purification Technology*, 330, 125239. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125239>.
- Zhao, X., Su, S., Wu, G., Li, C., Qin, Z., Lou, X. et al., 2017. Facile synthesis of the flower-like ternary heterostructure of Ag/ZnO encapsulating carbon spheres with enhanced photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 406, 254-264. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.155>.
- Zhao, Y., Zhao, C., Yang, Y., Li, Z., Qiu, X., Gao, J. et al., 2022. Adsorption of sulfamethoxazole on polypyrrole decorated volcanics over a wide pH range: mechanisms and site energy distribution consideration. *Separation and Purification Technology*, 283, 120165. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120165>.

