



Toward Efficient Solar-Driven Photocatalytic Treatment of Water Contaminated with Various Antibiotics Using a Porous BiOBr (2D)/UiO-66 (0D) Heterojunction Nanostructure

Bahman Rezaei¹, Farhad Rahmani^{2*}, Mehrdad Khamforoush³

1. MSc. Graduate, Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

2. Assoc. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran (Corresponding Author) f.rahmanichiyane@uok.ac.ir

3. Assoc. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran



<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.535808.3502>

Original Paper

Abstract

Contamination of water resources by antibiotics poses a serious threat to public health and the environment, necessitating the development of sustainable treatment strategies. In this study, the effective treatment of water contaminated with commonly used antibiotics-tetracycline, ciprofloxacin, and amoxicillin-both individually and in mixture, was evaluated under natural sunlight irradiation using a BiOBr (2D)/UiO-66 (0D) nanocomposite. The nanocomposite was synthesized via a two-step thermochemical method with a Bi:Zr atomic ratio of 11:1 and characterized using XRD, FESEM/EDX, UV-Vis and nitrogen adsorption-desorption analyses. Characterization results confirmed the successful synthesis of a porous type-II heterojunction structure with pore sizes mainly in the range of 2-10 nm, a surface area of 25.11 m²/g, efficient solar light absorption, a layered morphology of BiOBr decorated with UiO-66 nanoparticles with relatively uniform distribution, and suitable interaction. Performance tests indicated acceptable efficiency of the synthesized nanocomposite in the photocatalytic degradation of different antibiotics and effective solar-assisted treatment of polluted water. Within 2 h under sunlight irradiation and at a dosage of 0.5 g/L, the nanocomposite achieved degradation efficiencies of 90.8, 88.7 and 66.8% for tetracycline, ciprofloxacin, and amoxicillin, respectively, in single-solute systems with an initial concentration of 10 ppm. In the mixed-antibiotic system, degradation efficiencies were 90.9, 83.3, and 28.4%, respectively. Kinetic analysis of the removal efficiencies showed that the photodegradation of all three antibiotics followed a first-order model. Reusability assessment of the nanocomposite showed structural stability and suitable photocatalytic activity over four consecutive cycles. These findings introduce the synthesized nanocomposite as an efficient, stable, reusable, and environmentally friendly photocatalyst for the treatment of antibiotic-contaminated water under sunlight.

Keywords:
Photocatalytic Treatment, Sunlight, Antibiotics, BiOBr-Based Nanocomposite, Metal-Organic Frameworks.



Received: Feb. 7, 2025
Revised: Apr. 6, 2025
Accepted: May 12, 2025

To cite this article:

Rezaei, B., Rahmani, F., Khamforoush, M. 2025. Toward efficient solar-driven photocatalytic treatment of water contaminated with various antibiotics using a porous BiOBr (2D)/UiO-66 (0D) heterojunction nanostructure. *Water and Wastewater*, 36(2), 23-42. <https://doi.org/10.22093/wwj.2025.535808.3502>.

© 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

The increasing global scarcity of clean water is a formidable challenge, primarily due to the widespread presence of persistent organic pollutants like antibiotics in industrial and urban wastewaters. The incomplete metabolism of these pharmaceuticals and the limitations of conventional treatment methods lead to their persistence in the aquatic environment, fostering the development and spread of antibiotic-resistant bacteria, a severe public health threat. Conversely, photocatalysis, a type of advanced oxidation process (AOP), is a promising green and sustainable alternative (Oelgemöller et al., 2014).

This process uses semiconductor materials to generate reactive species that can effectively mineralize pollutants. While many photocatalysts exist, most are activated by UV light, which constitutes only about 4% of the solar spectrum (Hou et al., 2006). This highlights the critical need for efficient photocatalysts that can harness abundant natural sunlight. BiOBr has emerged as a promising candidate for photocatalysis due to its unique layered structure and ability to efficiently absorb visible light (Saddique et al., 2023).

However, its high electron-hole recombination rate limits its efficiency. To overcome this, combining BiOBr with a stable and highly porous metal-organic framework¹ like UiO-66 is an effective strategy. Employing UiO-66 nanoparticles enhances pollutant adsorption and charge transfer, significantly boosting the composite performance (Sha and Wu, 2015; Rezaei et al., 2025a).

Despite the proven efficiency of BiOBr/UiO-66 nanocomposites in degrading various organic pollutants, studies on their application for different antibiotics under real-world conditions remain limited. Furthermore, most existing studies have relied on artificial light sources, which are costly and do not reflect environmental conditions. This research addresses these critical gaps by, for the first time, evaluating the photocatalytic efficiency of the porous BiOBr/UiO-66 nanocomposite for the degradation of a mixture of common antibiotics (tetracycline, ciprofloxacin, and amoxicillin) under direct sunlight. The use of commercially available drugs also makes our approach more relevant to practical pollution scenarios.

2. Methodology

The BiOBr (2D)/UiO-66 (0D) nanocomposite was synthesized via a two-step thermochemical method. Initially, 0.15 g of the pre-synthesized

UiO-66 was dispersed in 60 mL of distilled water and stirred for 20 min. Subsequently, 0.72 g of KBr was added and stirring continued for an additional 10 min. In another beaker, 2.91 g of bismuth nitrate was dissolved in 60 mL of dimethylformamide and stirred for 30 min to form a clear solution. The suspension containing UiO-66 and KBr was then gradually added to the bismuth nitrate solution under continuous stirring in an ultrasonic bath. The mixture was transferred to a reflux system and maintained at 80 °C for 4 h with continuous stirring. The resulting precipitate was separated by centrifugation, dried overnight in an oven at 80 °C, and calcined at 350 °C for 3 h to obtain the final nanocomposite powder.

2.1. Performance tests

The nanocomposite performance was evaluated under sunlight irradiation (Sanandaj, June, between 12:00 and 14:00) using a beaker placed on a magnetic stirrer and in an ice-water bath to maintain a constant temperature of the reaction mixture. Tests involved the degradation of individual (10 ppm) and triple-mixed (3.33 ppm each) antibiotics, using a catalyst dosage of 0.5 g/L. Following 60 min of dark stirring to achieve equilibrium, the mixture was exposed to sunlight for 120 min. During the illumination exposure, samples were collected every 30 min, purified from nanocomposite particles by centrifugation, and the antibiotics concentration was quantified using a spectrophotometer.

3. Discussion and results

3.1. Material characterization

XRD analysis confirmed the successful formation of both BiOBr and UiO-66 crystalline phases. FESEM images visually confirmed the characteristic layered nanosheet morphology of BiOBr decorated with UiO-66 nanoparticles, indicating a suitable physical contact between these species, which is crucial for heterojunction formation. EDX confirmed the presence and uniform distribution of all constituent elements, with an experimental Bi/Zr atomic ratio of 11.3, close to the nominal value of 11. Nitrogen adsorption-desorption analysis showed that the nanocomposite has a specific surface area of 25.11 m²/g and a porous structure. UV-Vis spectroscopy confirmed its strong absorption in the visible light region, with an absorption band edge at approximately 467 nm. The band gap energy was calculated to be 2.65 eV, making it highly suitable for solar light utilization. Based on energy level calculations, a Type-II heterojunction was confirmed between BiOBr

¹ Metal-Organic Framework (MOF)



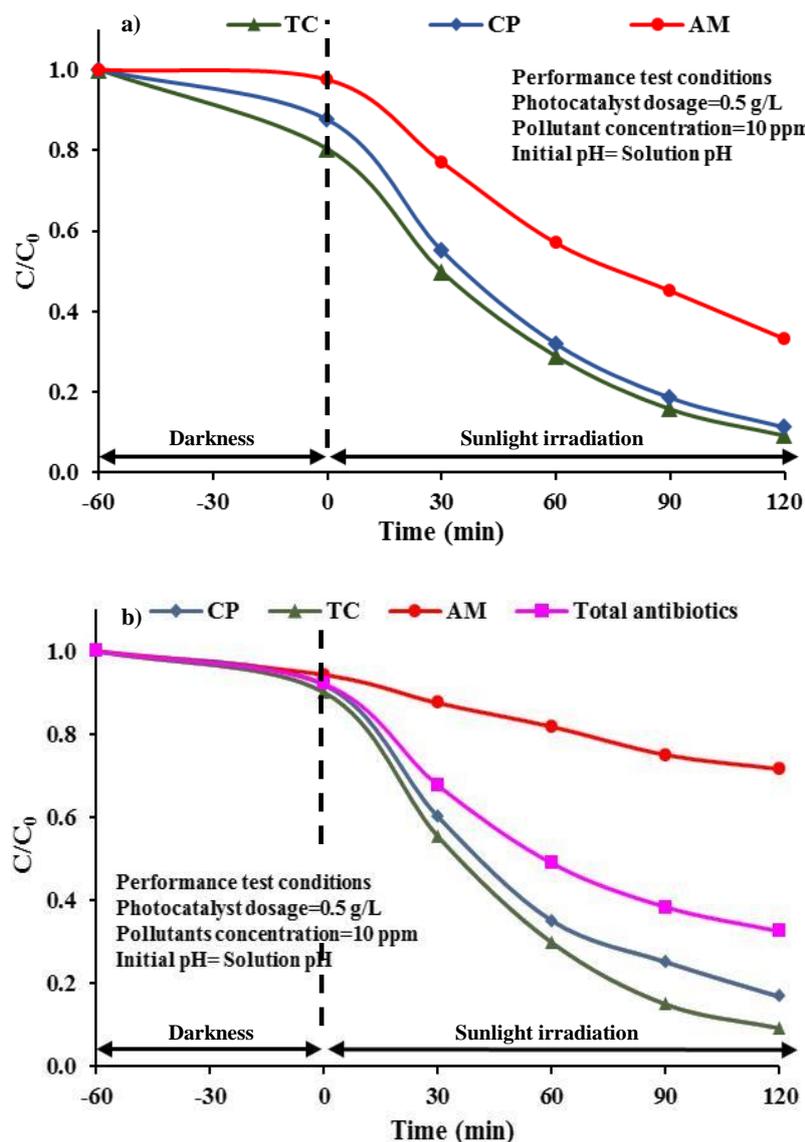


Fig. 1. Photocatalytic degradation efficiency of the nanocomposite: a) individual pollutants and b) mixed pollutants system

and UiO-66, facilitating efficient charge carrier separation.

3.2. Photocatalytic performance

The nanocomposite demonstrated exceptional photocatalytic efficiency under sunlight. Prior to the test, direct photolysis was examined, showing that tetracycline¹ and ciprofloxacin² were degraded by 13% and 8%, respectively, while amoxicillin³ showed negligible photolysis. However, with the nanocomposite, degradation efficiencies reached 90.8% for TC, 88.7% for CP,

¹ Tetracycline (TC)

² Ciprofloxacin (CP)

³ Amoxicillin (AM)

and 66.8% for AM within 120 min (Fig. 1-a). All degradation processes followed a first-order kinetic model with high correlation coefficients ($R^2 > 0.997$). The differences in degradation rates can be attributed to factors such as the chemical structure, and adsorption behavior of each antibiotic. In the more challenging mixed-pollutant system, the nanocomposite maintained its high performance (Fig. 1-b). Degradation efficiencies were 90.9% for TC, 83.3% for CP, and 28.4% for AM, with an overall degradation of 67.5% for the mixture. The decrease in efficiency for CP and AM in the mixture is attributed to competitive effects among the pollutants to access active sites on the catalyst surface and to react with the limited reactive species.



3.3. Stability and reusability

The nanocomposite showed excellent stability and reusability over four consecutive cycles. FESEM analysis confirmed its morphological integrity after four consecutive cycles of use. This high operational stability, combined with a 61% mineralization efficiency for the mixed pollutants, proves the catalyst's suitability for long-term, practical applications.

4. Conclusions

In this research, a porous BiOBr(2D)/UiO-66(0D) nanocomposite was synthesized and investigated for the photocatalytic degradation of widely used antibiotics (tetracycline, ciprofloxacin and amoxicillin) under sunlight irradiation. Characterization results confirmed the successful

formation of a Type-II heterojunction with suitable textural properties, nanoparticle-decorated nanosheet morphology with relatively uniform distribution and strong interaction, and efficient sunlight absorption capability. These attributes lead to more adsorption of antibiotics and effective charge carrier separation, and thereby, enhanced photocatalytic efficiency. The nanocomposite demonstrated high efficiency in both pure (individual) and mixed antibiotic systems, with the process following first-order kinetics. Moreover, maintaining the activity over four consecutive cycles emphasized its durability and reliability. In general, BiOBr/UiO-66 is introduced as an efficient and stable photocatalyst for the treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics.





امکان‌سنجی تصفیه نوری مؤثر آب‌های آلوده به آنتی‌بیوتیک‌های مختلف با استفاده از نانو ساختار اتصال ناهمگون متخلخل BiOBr (2D)/UiO-66 (0D) تحت تابش نور خورشید

بهمن رضائی^۱، فرهاد رحمانی^{۲*}، مهرداد خامفروش^۳

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران
۲- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران
(نویسنده مسئول) f.rahmanichiyane@uok.ac.ir
۳- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران



<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.535808.3502>

مقاله پژوهشی

چکیده

آلودگی منابع آبی ناشی از آنتی‌بیوتیک‌ها، تهدیدی جدی برای سلامت عمومی و محیط‌زیست محسوب می‌شود و توسعه راهکارهای تصفیه‌ای پایدار را ضروری می‌سازد. در این پژوهش، تصفیه مؤثر آب‌های آلوده به آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین، سیپروفلوکساسین و آموکسی‌سیلین به صورت منفرد و مخلوط، تحت تابش نور خورشید و با استفاده از نانو کامپوزیت BiOBr (2D)/UiO-66 (0D) ارزیابی شد. به این منظور، نانو کامپوزیت مذکور به روش ترموشیمیایی دوجمله‌ای و با نسبت اتمی Bi:Zr برابر با ۱۱:۱ سنتز و به کمک تکنیک‌های XRD، FESEM/EDX، UV-Vis و جذب-واجذب گاز نیتروژن مشخصه‌یابی شد. نتایج آنالیزهای شناسایی، سنتز موفق یک ساختار اتصال ناهمگون متخلخل از نوع II با اندازه حفره‌هایی عمدتاً در بازه ۲ تا ۱۰ نانومتر، سطح تماس $25/11 \text{ m}^2/\text{g}$ ، قابلیت جذب کارآمد نور خورشید، مورفولوژی لایه‌ای از BiOBr تزئین شده به نانو ذرات UiO-66 با توزیع نسبتاً یکنواخت و برهم‌کنش مناسب را تأیید می‌کنند. نتایج آزمون‌های عملکردی بیانگر کارایی قابل‌قبول نانو کامپوزیت سنتزی در تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک‌های مختلف و تصفیه نوری مؤثر آب‌های آلوده تحت تابش نور خورشید است. به نحوی که در مدت زمان ۲ ساعت تحت تابش نور خورشید و دوز $0/5 \text{ g/L}$ توانست تتراسایکلین، سیپروفلوکساسین و آموکسی‌سیلین در سیستم‌های منفرد با غلظت اولیه 10 ppm را به ترتیب $90/8$ ، $88/7$ و $66/8$ درصد حذف کند. در سیستم حاوی مخلوط آنتی‌بیوتیک‌ها نیز، کارایی حذف به ترتیب برابر با $90/9$ ، $83/3$ و $28/4$ درصد مشاهده شد. تحلیل سینتیکی نتایج کارایی حذف نشان داد که تخریب نوری هر سه آنتی‌بیوتیک از مدل سینتیکی مرتبه اول تبعیت می‌کند. بررسی قابلیت استفاده مجدد از نانو کامپوزیت، پایداری ساختاری و فعالیت فتوکاتالیستی مناسبی را طی چهار چرخه متوالی نشان داد. این نتایج، نانو کامپوزیت سنتز شده را به عنوان فتوکاتالیستی مؤثر، پایدار و سازگار با محیط‌زیست برای تصفیه آب‌های آلوده به آنتی‌بیوتیک‌ها تحت تابش نور خورشید معرفی می‌کنند.

واژه‌های کلیدی:
تصفیه فتوکاتالیستی، نور خورشید، آنتی‌بیوتیک‌ها، نانو کامپوزیت BiOBr، بنیان، چارچوب‌های فلز-آلی



دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۱۹
اصلاح: ۱۴۰۴/۱/۱۷
پذیرش: ۱۴۰۴/۲/۲۲

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



برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

رضائی، ب.، رحمانی، ف.، خامفروش، م.، ۱۴۰۴، امکان‌سنجی تصفیه نوری مؤثر آب‌های آلوده به آنتی‌بیوتیک‌های مختلف با استفاده از نانو ساختار اتصال ناهمگون متخلخل BiOBr (2D)/UiO-66 (0D) تحت تابش نور خورشید.

آب و فاضلاب، ۳۶(۲)، ۲۳-۴۲. <https://doi.org/10.22093/wwj.2025.535808.3502>



© 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

کرده‌اند. فرایند فتوکاتالیستی، فرایندی است که در آن مواد نیمه‌هادی با جذب انرژی نور، حامل‌های بار (الکترون و حفره) تولید می‌کنند که این حامل‌ها قادر به تجزیه مولکول‌های آلاینده هستند (Liu et al., 2025, Oelgemöller et al., 2014, Kumari et al., 2023, Khanmohammadi et al., 2024, Moradi et al., 2023).

تاکنون، تعداد زیادی فتوکاتالیست سنتز شده‌اند که عمدتاً تحت تابش نور فرابنفش فعال می‌شوند. با این حال، از آنجاکه نور فرابنفش تنها حدود ۴ درصد از کل انرژی تابش خورشید را تشکیل می‌دهد، استفاده گسترده‌تر از این فتوکاتالیست‌ها محدود شده است. بنابراین، توسعه فتوکاتالیست‌های فعال در نور مرئی و نور خورشید برای تصفیه پساب، به‌ویژه برای حذف آلاینده‌های دارویی، امری ضروری است (Hou et al., 2006).

با توجه به اهمیت فتوکاتالیست‌ها در حذف آلاینده‌ها، انتخاب نیمه‌هادی مناسب با کارایی مؤثر اهمیت ویژه‌ای دارد. در این راستا، بیسموت به‌عنوان یک جزء کلیدی در طراحی فتوکاتالیست‌ها، به دلیل خواص منحصر به فرد خود، مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. بسیاری از نیمه‌هادی‌های مبتنی بر بیسموت، مانند Bi_2WO_6 (Mandal and Pradhan, 2021)، BiVO_4 (Lakshmi Ranganatha et al., 2019)، Bi_2MoO_6 (Ma et al., 2025)، BiOCl (Yao et al., 2019)، $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ (Long et al., 2023, Huang et al., 2020) و CaBi_2O_4 (Lv et al., 2023) تحت تابش نور مرئی عملکرد مناسبی نشان می‌دهند.

در این میان، بیسموت اکسی‌هالیدها به‌ویژه BiOBr ، به دلیل ساختار لایه‌ای منحصر به فرد و توانایی جذب کارآمد نور مرئی، در سال‌های اخیر به‌عنوان فتوکاتالیست‌های مؤثر در تصفیه پساب، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند (Zandi et al., 2025, Saddique et al., 2023, Zandi et al., 2024).

با این حال، کارایی فتوکاتالیستی BiOBr به دلیل برخی محدودیت‌های ذاتی، از جمله نرخ بالای باز ترکیب جفت‌های الکترون-حفره تولید شده، اغلب تحت‌الشعاع قرار می‌گیرد. این باز ترکیب سریع، تعداد حامل‌های بار فعال در دسترس برای واکنش‌های اکسایش-کاهش سطحی را کاهش داده و در نهایت منجر به افت قابل توجه کارایی می‌شود (Li et al., 2020).

کمبود منابع آب پاک و سالم به یکی از بزرگترین چالش‌های زیست‌محیطی و بهداشتی جهان معاصر تبدیل شده است که سلامت میلیون‌ها نفر را به‌طور مستقیم تحت تأثیر قرار می‌دهد. افزایش فزاینده جمعیت، رشد صنعتی ناپایدار و بهره‌برداری بی‌رویه از منابع طبیعی، منجر به آلودگی گسترده منابع آبی شده که مقابله با آن مستلزم توسعه راهکارهای نوین، مؤثر و پایدار است (Schwarzenbach et al., 2010). در این میان، پساب‌های صنعتی، کشاورزی و شهری، حاوی آلاینده‌های آلی مقاوم و خطرناکی مانند علف‌کش‌ها، داروها و رنگ‌های مصنوعی هستند که به شدت سلامت محیط‌زیست و انسان را تهدید می‌کنند (Liu et al., 2014).

آنتی‌بیوتیک‌ها به‌عنوان یکی از مهم‌ترین گروه‌های آلاینده‌های دارویی، نگرانی‌های فزاینده‌ای را ایجاد کرده‌اند. ورود این ترکیبات به محیط آبی، حتی در غلظت‌های بسیار کم، می‌تواند منجر به ایجاد و گسترش مقاومت میکروبی در باکتری‌ها شود که خود تهدیدی جدی برای سلامت عمومی جهانی محسوب می‌شود (Mishra et al., 2025, Wu et al., 2025, Sambaza and Naicker, 2023). آنتی‌بیوتیک‌هایی مانند تتراسایکلین (Amangelsin et al., 2023) سیپروفلوکساسین (Qalyoubi et al., 2022, Mirzai et al., 2020) و آموکسی‌سیلین (Aryee et al., 2022) که از جمله پرمصرف‌ترین داروهای آنتی‌بیوتیکی هستند، پس از مصرف، به‌طور ناقص متابولیزه شده و به همراه پساب وارد محیط‌زیست می‌شوند. روش‌های متعددی برای تصفیه پساب‌های آلوده به آلاینده‌های آلی از جمله آلاینده‌های دارویی استفاده شده‌اند که از جمله آنها می‌توان به فیلتراسیون غشایی (Mortazazad Alafi et al., 2025)، جذب سطحی (Choudhary et al., 2025) و فرایندهای بیولوژیکی (Li et al., 2025) اشاره کرد.

با این حال، هر یک از این روش‌ها دارای محدودیت‌هایی مانند تولید پسماندهای جانبی، هزینه بالا، زمان‌بر بودن و یا کارایی محدود در تخریب کامل ترکیبات آلی پیچیده و مقاوم، به‌ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها هستند. در این میان، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، به‌ویژه فرایند فتوکاتالیستی، به‌عنوان یک راهکار نوین و سبز، به دلیل قابلیت تجزیه حداکثری آلاینده‌ها به محصولات غیر سمی مانند آب و دی‌اکسید کربن، توجه ویژه‌ای را به خود جلب



هم افزایی هر دو ماده به همراه خواهد داشت. بر اساس مطالعات پیشین، ۷/۵ تا ۸ درصد وزنی به عنوان مقدار بهینه برای این ماده در سیستم‌های مشابه به لحاظ شرایط آماده‌سازی و ماهیت آلاینده هدف گزارش شده است (Li et al., 2020, Rezaei et al., 2025a).
 مروری بر پژوهش‌های گذشته نشان می‌دهد که اگرچه از این نانو کامپوزیت در تخریب آلاینده‌های آلی مختلفی استفاده شده است، با این وجود، مطالعات بسیار محدودی در زمینه امکان‌سنجی تخریب آلاینده‌های دارویی به ویژه آنتی‌بیوتیک‌های مختلف توسط این نانو کامپوزیت انجام شده است و از طرفی، اکثر این مطالعات مشابه، در شرایط آزمایشگاهی کنترل شده و با منابع نوری پراثری مصنوعی انجام شده‌اند که نه تنها هزینه‌بر و انرژی‌بر هستند بلکه محدودیت‌هایی در مقیاس‌پذیری و انطباق با شرایط واقعی محیطی دارند. بهره‌گیری مستقیم و مؤثر از نور طبیعی خورشید به عنوان منبع انرژی تجزیه فتوکاتالیستی نه تنها شرایط واقعی‌تر محیطی را شبیه‌سازی می‌کند، بلکه گامی مهم برای توسعه فناوری‌های سبز، پایدار و کم‌هزینه برای تصفیه پساب‌های دارویی به شمار می‌آید.
 استفاده از نور طبیعی خورشید به عنوان منبع نوری تجدیدپذیر و فراگیر، علاوه بر بهره‌وری بالای انرژی و رایگان بودن آن، مزایایی چون در دسترس بودن، گستره وسیع طیف تابشی، کاهش هزینه‌های عملیاتی و حذف نیاز به تجهیزات پرهزینه نوری را به همراه دارد و امکان اجرای فرایند در مقیاس وسیع و خارج از آزمایشگاه را فراهم می‌کند. بر این اساس، قابلیت فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت متخلخل (BiOBr (2D)/UiO-66 (0D) در تجزیه مؤثر آنتی‌بیوتیک‌های مختلف (تتراسایکلین، سیپروفلوکساسین و آموکسی سیلین) تحت تابش نور خورشید به صورت مجزا و مخلوط برای نخستین بار در شرایط فضای باز ارزیابی شد که از نظر مقیاس‌پذیری صنعتی و انطباق با شرایط واقعی محیطی، نوآوری مهمی محسوب می‌شود. علاوه بر این، در حالی که بسیاری از پژوهش‌های پیشین بر حذف آنتی‌بیوتیک‌های خالص تمرکز داشته‌اند، در این پژوهش از آنتی‌بیوتیک‌های تجاری تهیه شده از داروخانه استفاده شد که این امر، رویکرد پژوهش را به شرایط واقعی تری از آلودگی‌های دارویی نزدیک کرد و به مزیت کاربردی کار افزود.

بنابراین در این پژوهش، نانو کامپوزیت متخلخل BiOBr (2D)/UiO-66 (0D) به روش ترموشیمیایی دومرحله‌ای و با نسبت

برای غلبه بر این چالش‌ها و بهبود کارایی فتوکاتالیستی BiOBr، استراتژی‌های متعددی توسعه یافته‌اند. یکی از راهکارهای بسیار امیدبخش، ایجاد اتصال ناهمگون با سایر مواد نیمه‌رسانا و یا مواد متخلخل است. در این راستا، ترکیب BiOBr با چارچوب‌های فلز-آلی^۱ به عنوان یک رویکرد مؤثر مطرح شده است (Bibi et al., 2018).

ساختار مستحکم و پایداری بالا در محیط‌های آبی و نیز توانایی مشارکت فعال در فرایند فتوکاتالیستی، UiO-66 و مشتقات آن (مانند UiO-66-NH₂) را در میان طیف گسترده‌ای از MOF‌های توسعه یافته تا به امروز به گزینه‌هایی جذاب برای کاربرد در فرایند فتوکاتالیستی و تصفیه پساب تبدیل کرده است (Solís et al., 2022).

در این راستا، نانو کامپوزیت‌های BiOBr/UiO-66 سنتز شده به روش‌های مختلف برای تخریب رنگ (رودامین ب^۲ (Sha and Wu, 2015) و متیل اورانژ (Rezaei et al., 2025a))، آفت‌کش (آترازین (Xue et al., 2018) و بنتازون (Rezaei et al., 2025a)) و دارو (تتراسایکلین (Li et al., 2020) و دیکلوفناک (Rezaei et al., 2025a)) تحت تابش لامپ‌های مختلف بررسی شده‌اند. نتایج این مطالعات گویای اثربخشی استفاده از مقدار مناسب نانو ذرات UiO-66 بر خواص و کارایی فتوکاتالیستی نیمه‌رسانای BiOBr است. مساحت سطح بالای UiO-66، با فراهم‌سازی بستر مناسبی برای تجمع آلاینده‌های آلی در نزدیکی سایت‌های فعال فتوکاتالیستی، موجب افزایش تماس مؤثر آلاینده‌ها با این نواحی شده و در نتیجه، انتقال الکترون را تسهیل، باز ترکیب جفت‌های الکترون-حفره را مهار و پایداری عملکرد فتوکاتالیست را به طور چشمگیری ارتقا می‌بخشد (Rezaei et al., 2025a, Sha and Wu, 2015).

با این حال، اثربخشی این مواد بر خواص و عملکرد نوری به مقدار بهینه MOF در نانو کامپوزیت بستگی دارد. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که مقدار بیش از حد MOF می‌تواند کارایی فتوکاتالیستی را کاهش دهد (Sha and Wu, 2015, Rezaei et al., 2025a).

استفاده از مقدار بهینه UiO-66 حداکثر بهبود را در کارایی فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت و بهره‌برداری کامل از مزایای

¹ Metal-Organic Frameworks (MOFs)

² Rhodamine B



شد، سپس به سیستم رفلاکس منتقل و در دمای 80°C به مدت ۴ ساعت تحت اختلاط نگه‌داری شد. در پایان، رسوب حاصل جداسازی شده در دمای 80°C خشک و به مدت ۳ ساعت در دمای 350°C کلسینه شد.

۲-۳- روش‌های مشخصه‌یابی نانو کامپوزیت

خواص ساختاری، مورفولوژی، ترکیب شیمیایی، ویژگی‌های بافتی و نوری نانو کامپوزیت سنتزی با استفاده از تکنیک‌های تحلیلی پیشرفته ارزیابی شدند. الگوی پراش پرتو ایکس^۱ برای بررسی خواص بلورینگی و فازهای موجود، با استفاده از دستگاه X'PertPro ساخت کمپانی فیلیپس هلند در محدوده زاویه 2θ از ۵ تا 80° درجه و طول موج استاندارد $\text{Cu K}\alpha$ (1.5406 \AA) انجام شد. مورفولوژی سطحی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ و به کمک دستگاه MIRA3-TESCAN ساخت جمهوری چک، در ولتاژهای شتاب‌دهنده ۲۵ و ۳۰ کیلوولت و با استفاده از دکتور الکترون ثانویه (SE Detector) بررسی شد. برای بررسی آنالیز شیمیایی اجزا روی سطح، از دستگاه VEGA-TESCAN ساخت کشور جمهوری چک مجهز به آشکارساز BSE استفاده شد. خواص جذب نوری فتوکاتالیست و میزان انرژی شکاف باند با استفاده از طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی توسط دستگاه UV-Vis ساخت ژاپن در محدوده طول موج ۲۰۰ تا ۹۰۰ nm انجام شد. ویژگی‌های بافتی نانو کامپوزیت با انجام آنالیز جذب-واجذب گاز نیتروژن در دمای 77°C درجه کلوین و پس از گاز زدایی نمونه در دمای 180°C درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت، با استفاده از دستگاه BELSORP-mini II ساخت ژاپن ارزیابی شدند. در نهایت، برای ارزیابی میزان معدنی‌سازی آنتی‌بیوتیک‌ها در پساب، آنالیز کل کربن آلی^۳ با استفاده از دستگاه Analytic Jena N/C 3300 ساخت آلمان انجام شد.

۲-۴- روش ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت

عملکرد فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت سنتز شده تحت تابش نور طبیعی خورشید ارزیابی شد. آزمایش‌ها در خردادماه، بین ساعات

اتمی بهینه بیسموت به زیرکونیوم در سیستم‌های مشابه سنتز و توسط آنالیزهای XRD، FESEM/EDX، UV-Vis و جذب-واجذب گاز نیتروژن مشخصه‌یابی شد و در نهایت کارایی فتوکاتالیستی آن در حذف آنتی‌بیوتیک‌های مختلف تتراسایکلین، سیپروفلوکساسین و آموکسی سیلین (خالص و مخلوط) تحت تابش نور طبیعی خورشید ارزیابی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

نیترات زیرکونیوم با فرمول شیمیایی $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ از شرکت BDH انگلستان، اسید ترفتالیک با فرمول $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ و خلوص ۹۸ درصد و دی‌متیل‌فرم‌آمید با فرمول $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ و خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. نیترات بیسموت پنج آبه با فرمول شیمیایی $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و خلوص ۹۸ درصد از شرکت سیگما-آلدریچ تهیه شد. همچنین، پتاسیم برمید (KBr) با خلوص ۹۹ درصد از شرکت مرک آلمان و اتانول با خلوص ۹۶ درصد از شرکت پارس الکل ایران تأمین شدند. کپسول تتراسایکلین از شرکت ایران دارو، قرص سیپروفلوکساسین از شرکت زاگرس دارو و کپسول آموکسی سیلین از شرکت داروسازی دانا به‌عنوان آلاینده‌های هدف استفاده شدند. از آب مقطر (برای سنتز و آماده‌سازی محلول‌ها) نیز در کلیه مراحل آزمایشگاهی استفاده شد.

۲-۲- آماده‌سازی نانو کامپوزیت متخلخل

نانو کامپوزیت دوبعدی /صفر بعدی $\text{BiOBr}/\text{UiO}-66$ به روش ترموشیمیایی دومرحله‌ای و با نسبت اتمی بیسموت به زیرکونیوم معادل ۱۱ به ۱ سنتز شد. به‌این منظور، ابتدا مقدار 0.15 گرم از چارچوب فلز-آلی $\text{UiO}-66$ که با استفاده از روش حلال‌گرمایی سنتز شده بود (Li et al., 2020) به 60 میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و سوسپانسیون حاصل به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد. سپس 0.72 گرم KBr به آن افزوده شد و هم زدن برای مدت ۱۰ دقیقه دیگر ادامه یافت. در ظرف دیگری، $2/91$ گرم نیترات بیسموت به 60 میلی‌لیتر دی‌متیل‌فرم‌آمید اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سوسپانسیون حاوی KBr و نانو ذرات $\text{UiO}-66$ به محلول بیسموت نیترات تحت هم زدن مداوم در حمام اولتراسونیک اضافه

¹ X-Ray Diffraction (XRD)

² Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

³ Total Organic Carbon (TOC)



زوایای حدود ۱۰/۹، ۲۱/۹، ۲۵/۳، ۳۱/۷، ۳۲/۱، ۳۹/۴، ۴۴/۷، ۴۶/۳، ۵۰/۸، ۵۳/۴، ۵۶/۱، ۵۷/۱، ۶۲/۰، ۶۶/۲، ۶۷/۴، ۷۱/۰ و ۷۶/۶ درجه در طیف نانو کامپوزیت کاملاً مشهود هستند. این امر حاکی از بلورینگی بالا و حفظ یکپارچگی ساختار کریستالی BiOBr در حین فرایند کامپوزیت‌سازی است. علاوه بر این، در الگوی XRD نانو کامپوزیت، چند پیک پراش مربوط به فاز کریستالی UiO-66 نیز با شدت نسبتاً ضعیف قابل تشخیص هستند. این شدت کم پیک‌های UiO-66 را می‌توان به سهم کمتر فاز UiO-66 در ترکیب کلی نانو کامپوزیت و نیز توزیع مناسب و یکنواخت جزء UiO-66 در نتیجه روش سنتز به‌کار گرفته شده نسبت داد. عدم وجود پیک‌های اضافی قابل توجه در طیف نانو کامپوزیت، خلوص بالای فازهای بلوری تشکیل دهنده را تأیید می‌کند.

۳-۱-۲- تحلیل مورفولوژی

مورفولوژی نانو کامپوزیت BiOBr/UiO-66 با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بررسی شد. تصویر حاصل در شکل ۲، به‌وضوح حضور دو ساختار با مورفولوژی‌های کاملاً متمایز را آشکار می‌سازد. در این نانو کامپوزیت، ساختارهای نانو صفحه‌ای و لایه‌ای نامنظم مشاهده می‌شوند. همان‌طور که انتظار می‌رفت، این مورفولوژی مشخصه بارز BiOBr است که به‌طور معمول به‌صورت نانو صفحات دوطبقه سنتز می‌شود (Sha and Wu, 2015, Li et al., 2020, Xue et al., 2018, Yang et al., 2019). در کنار و بر روی سطح این نانو صفحات، نانوذرات تقریباً گروی شکل با توزیع نسبتاً یکنواخت قابل مشاهده هستند. این مورفولوژی نیز همان‌طور که انتظار می‌رفت، منطبق بر ساختار شناخته شده از نانو ذرات UiO-66 است (Sha and Wu, 2015, Rezaei et al., 2025a). توزیع فضایی نزدیک و تماس مؤثر بین این دو جزء در ساختار نانو کامپوزیت، به‌وضوح نشان‌دهنده سنتز موفقیت‌آمیز و اتصال فیزیکی قوی بین آنها است. این تماس نزدیک در فصل مشترک دو فاز، برای تشکیل ساختارهای اتصال ناهمگون کارآمد بسیار حیاتی است. برای تأیید ترکیب عنصری در نانو کامپوزیت، آنالیز EDX هم‌زمان با تصویربرداری FESEM انجام شد. نتایج آنالیز عنصری نمونه‌های سنتزی حضور

۱۲:۰۰ تا ۱۴:۰۰، در شهر سنندج/کردستان در یک بشر قرار گرفته بر روی همزن مغناطیسی و داخل حمام آب یخ برای ثابت نگه‌داشتن دمای مخلوط واکنش انجام شد. در این آزمایش‌ها، غلظت اولیه آلاینده‌های هدف ۱۰ ppm و دوز فتوکاتالیست g/L ۰/۵ در نظر گرفته شد. مدت‌زمان کلی تابش نور خورشید ۱۲۰ دقیقه و آزمایش‌ها در pH اولیه محلول‌های آلاینده انجام شدند. مقدار pH اولیه محلول‌های منفرد به ترتیب برای تتراسایکلین، سیپروفلوکساسین و آموکسی سیلین ۶/۱، ۷/۴ و ۶/۸ اندازه‌گیری شد. همچنین، pH محلول مخلوط ۶/۵ به دست آمد. برای انجام آزمایش فتوکاتالیستی، ابتدا ۰/۱ g از فتوکاتالیست سنتز شده به ۲۰۰ mL از محلول آبی حاوی ۱۰ ppm آنتی‌بیوتیک اضافه شد. سپس، محلول حاصل به مدت ۱ ساعت در محیط تاریک (در غیاب نور) و تحت هم‌زدن قرار داده شد تا به تعادل جذب-دفع دست یابد. پس از برقراری تعادل جذب سطحی، محلول آلاینده-فتوکاتالیست به مدت ۱۲۰ دقیقه تحت تابش مستقیم نور خورشید قرار گرفت. در طول این مدت، نمونه‌برداری در فواصل زمانی مشخص (هر ۳۰ دقیقه یک‌بار) انجام شد. هر نمونه پس از جمع‌آوری، بلافاصله سانتریفیوژ شد تا ذرات فتوکاتالیست از محلول جدا شوند. غلظت باقیمانده آلاینده در فاز مایع شفاف، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (PG Instruments, T80+) در طول موج جذب حداکثر مربوط به هر آلاینده (۲۵۷ nm برای تتراسایکلین، ۲۷۵ nm برای سیپروفلوکساسین و ۲۲۹ nm برای آموکسی سیلین) اندازه‌گیری شد و در نهایت، کارایی حذف آلاینده‌ها محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مشخصات نانو کامپوزیت سنتزی

۳-۱-۱- تحلیل ساختار کریستالی و شناسایی فازهای بلوری

الگوی پراش پرتو ایکس برای نانو کامپوزیت BiOBr/UiO-66 در محدوده زاویه ۲θ از ۵ تا ۸۰ درجه در شکل ۱ آورده شده است. در طیف XRD نانو کامپوزیت، حضور پیک‌های پراش مشخصی که به فاز تترراگونال BiOBr با شماره کارت ۰۳۹۳-۰۹ تعلق دارند، به‌وضوح قابل مشاهده است. از آنجایی که BiOBr بخش عمده‌ای از این نانو کامپوزیت را تشکیل می‌دهد، پیک‌های مشخصه آن در



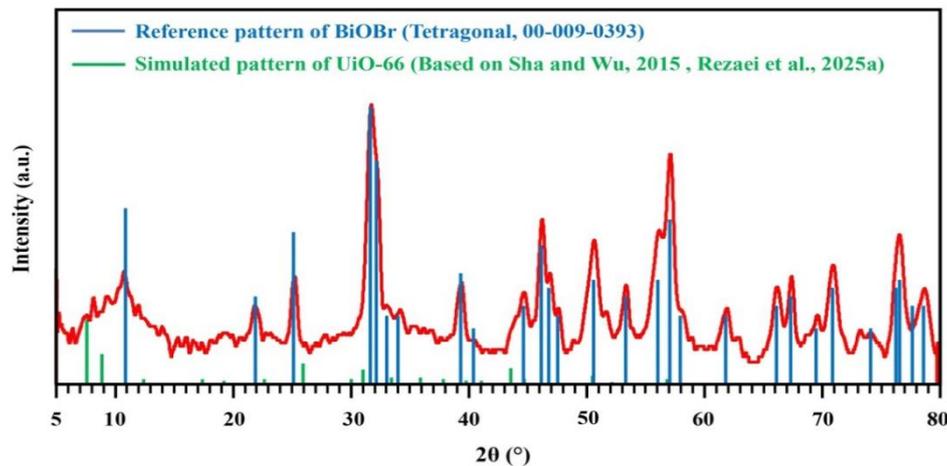


Fig. 1. XRD pattern of the BiOBr/Uio-66 nanocomposite

شکل ۱- الگوی XRD نانو کامپوزیت BiOBr/Uio-66

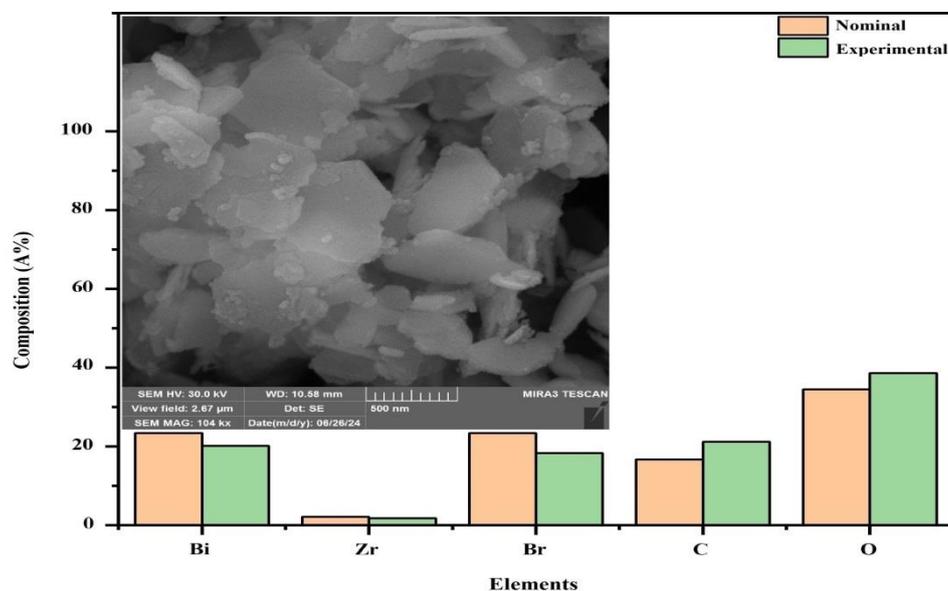


Fig. 2. FESEM image and comparative chart of nominal and actual percentages of the constituent elements in the BiOBr/Uio-66 nanocomposite

شکل ۲- تصویر FESEM و نمودار مقایسه‌ای درصد‌های اتمی و تجربی عناصر سازنده نانو کامپوزیت BiOBr/Uio-66

هم‌خوانی به نحوی می‌تواند بیانگر یکنواختی ترکیب شیمیایی نانو کامپوزیت سنتزی در نتیجه توانایی روش سنتز در توزیع هرچه بهتر ذرات UiO-66 باشد. همان طوری که مشاهده می‌شود، نسبت اتمی Bi/Zr در نمونه سنتزی برابر با ۱۱/۳ است که به مقدار اتمی در نظر گرفته شده در سنتز نزدیک بوده و در کنار مشاهدات بالا و نیز تصاویر FESEM و تشکیل فازهای کریستالی مربوطه گواه صحت و موفقیت آمیز بودن سنتز نانو کامپوزیت مورد ادعا هستند.

تمامی عناصر ادعا شده و مورد استفاده در سنتز و همچنین عدم وجود ناخالصی در ساختار نمونه را نشان می‌دهد. حضور عناصر Bi، Br و O بیانگر وجود BiOBr و مشاهده Zr و C همراه با O، دلیلی بر حضور UiO-66 در ساختار نانو کامپوزیت است. نمودار میله‌ای شکل ۲، درصد‌های اتمی تجربی و اتمی عناصر را نمایش می‌دهد که انطباق قابل قبولی میان آنها مشاهده می‌شود. اختلافات جزئی به ماهیت سطحی و موضعی آنالیز EDX نسبت داده می‌شود. این



۳-۱-۳- تحلیل ویژگی‌های بافتی

ویژگی‌های بافتی نیمه‌رساناها، مانند مساحت سطح ویژه، حجم کل حفره‌ها و نیز توزیع اندازه حفره‌ها از جمله پارامترهای کلیدی در ارزیابی قابلیت آنها برای کاربردهای فتوکاتالیستی به شمار می‌روند. در این راستا، آزمون جذب-واجذب گاز نیتروژن برای نانو کامپوزیت BiOBr/Uio-66 انجام شد و پارامترهای بافتی مهم آن با استفاده از مدل‌های BET و BJH تعیین شد. این نانو کامپوزیت، با داشتن مساحت ویژه معادل $25/11 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم کل حفره‌ها برابر با $0/17 \text{ cm}^3/\text{g}$ ، خواص بافتی مناسبی برای استفاده در فرایندهای هتروژنی از خود نشان می‌دهد. همچنین، اندازه حفره‌های این نانو کامپوزیت با میانگینی معادل تقریباً 26 nm ، عمدتاً در بازه 2 nm تا 10 nm متمرکز است. این حفره‌ها می‌توانند به‌طور مؤثری انتقال جرم و حرارت را در طول واکنش‌های فتوکاتالیستی تسهیل کرده و در نتیجه، کارایی کلی فرایند را افزایش دهند.

۳-۱-۴- تحلیل خواص نوری

خواص جذب نوری نانو کامپوزیت سنتزی با استفاده از طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی بررسی شد. با توجه به طیف جذبی، لبه باند جذب نانو کامپوزیت در حدود 467 nm نانومتر تعیین و انرژی شکاف باند نانو کامپوزیت $2/65$ الکترون‌ولت محاسبه شد. این مقدار با مقدار گزارش شده در پژوهش‌های پیشین برای کامپوزیت‌های BiOBr/Uio-66 که عموماً در بازه $2/6$ تا $2/9$ الکترون‌ولت هستند، انطباق دارد (Sha and Wu, 2015, Xue et al., 2018, Li et al., 2020). این انطباق، ضمن تأیید اعتبار نتایج ما، نشان می‌دهد که روش سنتز مورد استفاده به تشکیل یک ساختار مطلوب منجر شده که توانایی جذب مؤثر نور مرئی را دارد. این ویژگی که پتانسیل بالای نانو کامپوزیت را برای بهره‌برداری کارآمد از انرژی فوتون‌های نور خورشید و ارتقای فعالیت فتوکاتالیستی نشان می‌دهد را می‌توان به برهم‌کنش‌های الکترونیکی قوی و تشکیل یک فصل مشترک کارآمد در ساختار نانو کامپوزیت نسبت داد. چنین برهم‌کنش‌هایی، زمینه را برای جداسازی مؤثرتر جفت‌های الکترون-حفره تولید شده توسط نور فراهم می‌آورند که عاملی حیاتی برای افزایش طول عمر آنها و در نتیجه بهبود قابل توجه کارایی فتوکاتالیستی است.

۳-۱-۵- تعیین نوع ساختار اتصال ناهمگون و گونه‌های فعال محتمل در فرایند تخریب

پس از بررسی خواص نوری نانو کامپوزیت، اطمینان از تشکیل و نوع ساختار اتصال ناهمگون و نیز شناسایی گونه‌های فعال دخیل در فرایند فتوکاتالیستی اهمیت زیادی دارد. برای این منظور، پتانسیل نوارهای انرژی اجزای نانو کامپوزیت دقیق بررسی شد. با استناد به مطالعات پیشین، پتانسیل نوار ظرفیت^۱ مربوط به BiOBr عموماً در بازه $3/1$ تا $3/4$ و پتانسیل نوار هدایت^۲ آن در بازه $0/30$ تا $0/61$ الکترون‌ولت گزارش شده است (Tian et al., 2021, Rezaei et al., 2025a, Rezaei et al., 2025b, Yang et al., 2019).

به‌طور مشابه برای Uio-66، سطوح انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده^۳ و بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده^۴ که معادل نوارهای هدایت و ظرفیت در نیمه‌رساناها هستند، به ترتیب حدود $0/61$ - و 3 الکترون‌ولت گزارش شده‌اند (Tian et al., 2021).

آرایش لبه باندهای BiOBr و Uio-66 با توجه به سطوح انرژی گزارش شده برای آنها نشان‌دهنده شکل‌گیری یک ساختار اتصال ناهمگون نوع II است. این آرایش ساختاری تحت تابش نور، منجر به جداسازی مؤثر و افزایش طول عمر جفت‌های الکترون-حفره می‌شود. با در نظر گرفتن پتانسیل گونه‌های مختلف، نقش این حامل‌های بار در تولید رادیکال‌های فعال مشخص می‌شود. با توجه به پتانسیل اکسیداسیون بالای حفره‌های تجمع یافته بر روی نوار ظرفیت BiOBr و Uio-66 که مثبت‌تر از پتانسیل‌های استاندارد تبدیل H_2O به OH^\cdot ($2/27 \text{ V}$) در مقابل NHE) و OH^- به OH^\cdot ($1/99 \text{ V}$ در مقابل NHE) است، قادر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\cdot) هستند. از سوی دیگر، با توجه به پتانسیل احیای مناسب الکترون‌های تجمع یافته بر روی سطح Uio-66 که منفی‌تر از پتانسیل کاهش O_2 به O_2^- ($0/33 \text{ V}$ در مقابل NHE) است، این الکترون‌ها قادر به احیای O_2 به رادیکال‌های سوپر اکسید (O_2^-) هستند. همچنین، این الکترون‌ها و الکترون‌های نوار هدایت BiOBr می‌توانند تبدیل O_2

¹ Valence Band (VB)

² Conduction Band (CB)

³ Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)

⁴ Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)



بالا را می‌توان به میزان جذب بالای آلاینده، خواص بافتی و سطحی مناسب، قابلیت جذب کارآمد نور خورشید و نیز تشکیل ساختار اتصال ناهمگون مؤثر بین BiOBr و UiO-66 که جداسازی کارآمد جفت‌های الکترون-حفره تولید شده توسط نور را تسهیل کرده و نرخ بازترکیب آنها را کاهش می‌دهد، ارتباط داد. تفاوت در میزان حذف این آنتی‌بیوتیک‌ها می‌تواند به عوامل مختلفی از جمله ساختار شیمیایی مولکول‌های آنتی‌بیوتیک و میزان تمایل به جذب سطحی آنها بر روی فتوکاتالیست نسبت داده شود.

درک مکانیسم و تعیین سرعت واکنش‌های فتوکاتالیستی نقش کلیدی در بهینه‌سازی فرایند و مقایسه کارایی فتوکاتالیست‌ها ایفا می‌کند. در همین راستا، سینتیک تجزیه فتوکاتالیستی هر سه آنتی‌بیوتیک تحت تابش نور خورشید بررسی شد. داده‌های تجربی مربوط به کاهش غلظت آلاینده‌ها در زمان‌های مختلف به‌منظور بررسی تطابق با مدل‌های سینتیکی متداول شامل مرتبه صفر، مرتبه اول و مرتبه دوم تحلیل شدند. نتایج حاصل نشان داد که تجزیه فتوکاتالیستی هر سه آنتی‌بیوتیک با مدل سینتیکی مرتبه اول انطباق بسیار خوبی دارد، به‌طوری‌که ضریب هم‌بستگی (R^2) برای تتراسایکلین، سیپروفلوکساسین و آموکسی‌سیلین بیش از ۰/۹۹۷ به‌دست آمد (شکل ۳-d). علاوه بر این، بررسی ثابت‌های سرعت ظاهری واکنش (k) نشان داد که مقدار k برای تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بیشتر از آموکسی‌سیلین است که نشان‌دهنده اثر ساختار شیمیایی آنتی‌بیوتیک بر سرعت تجزیه آن است.

۳-۲-۲- تجزیه مخلوط آنتی‌بیوتیک‌ها و بررسی اثرات رقابتی

پس از بررسی کارایی نانو کامپوزیت سنتز شده در تجزیه منفرد هر یک از آنتی‌بیوتیک‌ها، مطالعه تجزیه آنها در قالب یک مخلوط حاوی ۱۰ ppm از هر سه آنتی‌بیوتیک با غلظت اولیه برابر ۳/۳۳ ppm تحت تابش نور طبیعی خورشید انجام شد. این رویکرد به‌منظور شبیه‌سازی شرایط پیچیده‌تر و واقع‌بینانه‌تر پساب‌های آنتی‌بیوتیکی و ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست در حضور رقابت بین آلاینده‌های آنتی‌بیوتیکی انجام شد. نتایج کارایی حذف برای هر یک از آنتی‌بیوتیک‌ها در مخلوط، در شکل ۴ ارائه شده است. نتایج نشان داد که نانو کامپوزیت سنتز شده در سیستم حاوی

به H_2O_2 (۷ V در مقابل NHE) را تسهیل کنند. بنابراین، بر مبنای تحلیل‌های انجام شده، گونه‌های فعال احتمالی که در فرایند فتوکاتالیستی تخریب آلاینده‌های آلی توسط نانو کامپوزیت BiOBr/UiO-66 نقش ایفا می‌کنند، شامل رادیکال‌های هیدروکسیل ($\cdot OH$)، رادیکال‌های سوپر اکسید (O_2^-)، حفره‌ها و هیدروژن پراکسید (H_2O_2) هستند.

۳-۲-۲- ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت سنتزی

برای ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت سنتزی در فرایند تجزیه آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین (TC)، سیپروفلوکساسین (CP) و آموکسی‌سیلین (AM) به‌صورت خالص و نیز مخلوط تحت تابش نور خورشید، آزمایش‌های فتوکاتالیستی در شرایط pH اولیه محلول‌های آلاینده با غلظت ۱۰ ppm، مقدار فتوکاتالیست ۰/۵ g/L و مدت‌زمان تابش ۱۲۰ دقیقه انجام شد.

۳-۲-۱- تجزیه آنتی‌بیوتیک‌های خالص و بررسی اثرات ماهیت آنها

شکل ۳ عملکرد نانو کامپوزیت سنتزی در تجزیه فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک‌های خالص را نشان می‌دهد. برای ارزیابی بهتر و دقیق‌تر عملکرد فتوکاتالیستی، در ابتدا پدیده فتولیز مستقیم آنتی‌بیوتیک‌ها تحت تابش نور خورشید و در غیاب فتوکاتالیست بررسی شد (شکل ۳-a). نتایج نشان داد که تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین به ترتیب حدود ۱۳ و ۸ درصد در مدت‌زمان تابش ۲ ساعت تجزیه می‌شوند، در حالی‌که آموکسی‌سیلین تقریباً فتولیزی از خود نشان نمی‌دهد. در مقابل، نانو کامپوزیت سنتز شده کارایی حذف قابل‌توجهی را در تجزیه این آنتی‌بیوتیک‌ها به‌صورت منفرد نشان می‌دهد، به‌طوری‌که میزان حذف برای تتراسایکلین، سیپروفلوکساسین و آموکسی‌سیلین به ترتیب ۸/۹۰، ۷/۸۸ و ۸/۶۶ درصد در شرایط مشابه به‌دست آمد (شکل ۳-b و c). این نتایج، کارایی فتوکاتالیستی بالای نانو کامپوزیت را در حذف و تخریب تمامی آنتی‌بیوتیک‌های مورد بررسی به‌وضوح نشان می‌دهد و این عملکرد چشمگیر، نشان‌دهنده اثربخشی استراتژی طراحی کامپوزیتی و ایجاد موفق یک ساختار اتصال ناهمگون به‌منظور بهینه‌سازی خواص فتوکاتالیستی است. دلایل احتمالی این کارایی



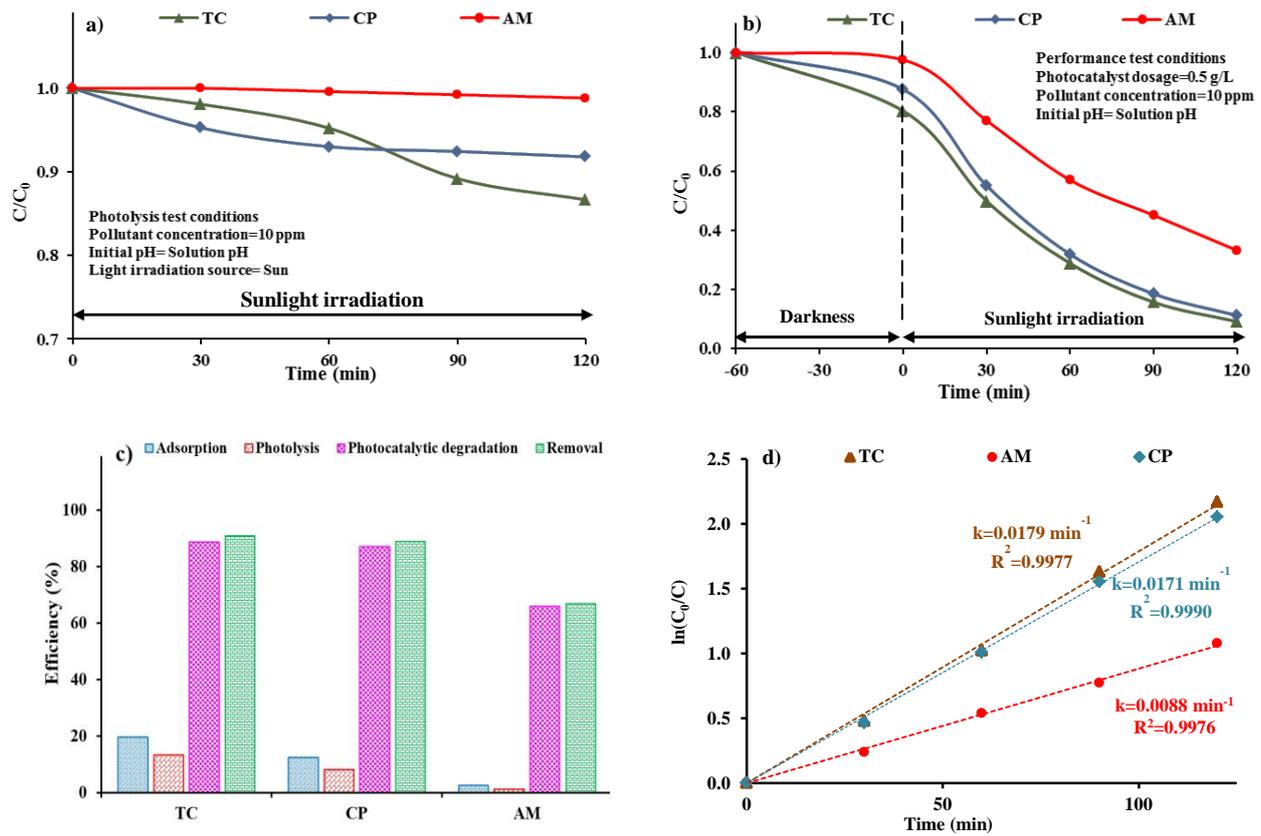


Fig. 3. Evaluation of the BiOBr/UiO-66 nanocomposite performance in the photocatalytic degradation of the individual antibiotics: a) photolysis, b) relative concentration changes over time, c) final efficiency and d) time-dependent concentration variations based on the linearized form of the first-order kinetic model

شکل ۳- بررسی عملکرد نانو کامپوزیت BiOBr/UiO-66 در تجزیه فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک‌ها به صورت منفرد: (a) فتولیز، (b) تغییرات غلظت نسبی برحسب زمان، (c) کارایی نهایی و (d) تغییرات غلظت برحسب زمان براساس فرم خطی مدل سینتیکی مرتبه اول

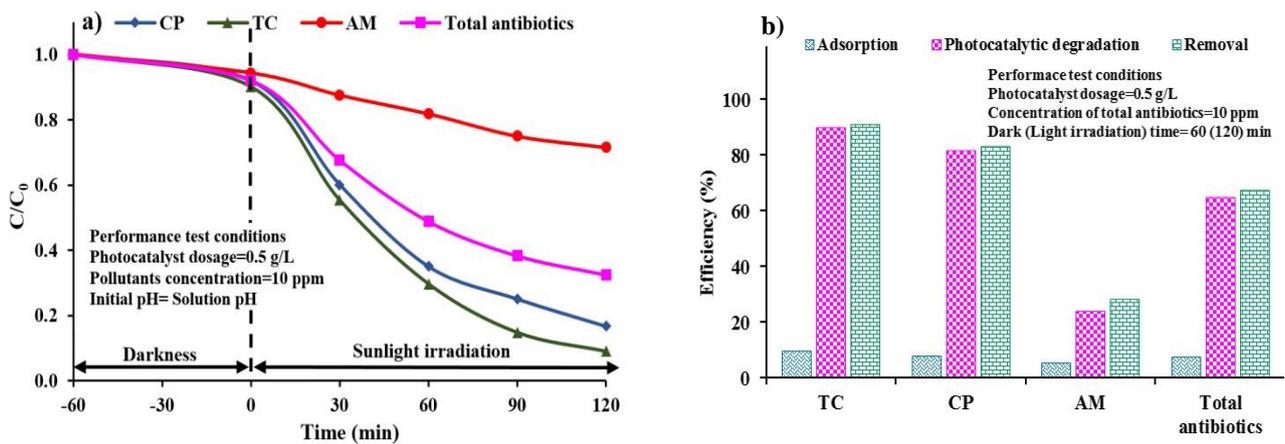


Fig. 4. Photocatalytic degradation assessment of a mixture of three antibiotics by the BiOBr/UiO-66 nanocomposite: a) relative concentration changes over time and b) final efficiency

شکل ۴- ارزیابی تجزیه فتوکاتالیستی مخلوط سه آنتی بیوتیک توسط نانو کامپوزیت BiOBr/UiO-66:

(a) تغییرات غلظت نسبی برحسب زمان و (b) کارایی نهایی



به‌عنوان یک شاخص کلیدی برای ارزیابی میزان معدنی‌سازی کامل آلاینده‌های آلی در فرایندهای تصفیه، استفاده می‌شود. به‌منظور ارزیابی جامع‌تر عملکرد نانو کامپوزیت سنتز شده در شرایط واقعی و پیچیده‌تر زیست‌محیطی، آنالیز TOC بر روی محلول اولیه و پسماند حاصل از فرایند تجزیه مخلوط آنتی‌بیوتیک‌ها انجام شد. اتخاذ این رویکرد از آن‌ نظر حائز اهمیت است که پساب‌های واقعی غالباً ترکیبی پیچیده از آلاینده‌ها هستند. از این‌ رو، بررسی میزان معدنی‌سازی کلی در چنین ماتریس‌هایی، شاخصی دقیق‌تر و واقع‌گرایانه‌تر از کارایی فتوکاتالیست در شرایط عملیاتی کاربردی فراهم می‌آورد. با انجام تحلیل TOC بر روی محلول اولیه و پس از فرایند فتوکاتالیستی، کاهش قابل‌ملاحظه‌ای در غلظت کل کربن آلی مشاهده شد. این کاهش، حاکی از کارایی معدنی‌سازی کلی ۶۱ درصد برای مخلوط سه آنتی‌بیوتیک است. این کارایی با وجود احتمال تشکیل ترکیبات واسطه آلی در مسیرهای تجزیه، نشان‌دهنده توانایی قابل‌ملاحظه فتوکاتالیست در تخریب آلاینده‌ها و کاهش مؤثر بار آلی کلی محلول است. اگرچه شناسایی دقیق این واسطه‌ها نیازمند تکنیک‌های پیشرفته‌ای مانند کروماتوگرافی مایع متصل به طیف‌سنج جرمی (LC-MS) است که به دلیل محدودیت‌های تجهیزاتی و امکانات موجود، خارج از دامنه این پژوهش بوده است، دستیابی به ۶۱ درصد معدنی‌سازی کلی به‌وضوح بر قدرت اکسیداسیون بالای نانو کامپوزیت و کارایی آن در مواجهه با آلاینده‌های آلی پیچیده تأکید می‌کند. این امر، پتانسیل بالای نانو کامپوزیت را برای کاربردهای تصفیه پساب‌های دارویی حاوی آنتی‌بیوتیک‌ها به اثبات می‌رساند.

با توجه به ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، ارزیابی ایمنی نانو مواد و کنترل رهایش آنها به پساب بسیار ضروری است. بررسی مطالعات پیشین حاکی از آن است که نانو ذرات UiO-66 در آزمایش‌های برون‌تنی بر روی رده سلولی گلیوبلاستوما انسانی U251، سمیت نسبتاً پایینی از خود نشان می‌دهند و ویژگی‌های سلولی مانند زیست‌پذیری و چرخه سلولی را تغییر نمی‌دهند (Arcuri et al., 2018). همچنین نانو صفحات BiOBr، به‌طورکلی اثرات سمیت کمتری بر زیست‌پذیری سلول و اندامک‌های درون سلولی در پستانداران در قیاس با TiO₂ بروز داده‌اند (Gao et al., 2015). با این وجود، به‌منظور تضمین کاربرد ایمن و پایدار در مقیاس صنعتی، طراحی سیستم‌های تصفیه با

مخلوط آنتی‌بیوتیک‌ها، قادر به حذف ۹۰/۹ درصد از تتراسایکلین، ۸۳/۳ درصد از سیپروفلوکساسین و ۲۸/۴ درصد از آموکسی سیلین و در کل ۶۷/۵ درصد از کل آنتی‌بیوتیک‌ها در مدت زمان ۲ ساعت تابش نور خورشید است.

با مقایسه این نتایج با داده‌های حاصل از تجزیه منفرد، مشاهده می‌شود که حضور هم‌زمان آنتی‌بیوتیک‌ها در پساب، منجر به کاهش کارایی تجزیه برای آنتی‌بیوتیک‌های سیپروفلوکساسین و آموکسی سیلین شده است. این کاهش کارایی، به‌وضوح نشان‌دهنده اثرات رقابتی بین مولکول‌های آلاینده برای دسترسی به سایت‌های فعال روی سطح کاتالیست و همچنین رقابت برای واکنش با گونه‌های فعال تولید شده در فرایند فتوکاتالیستی است. گونه‌های فعال اکسیژن مانند رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپر اکسید غیرانتخابی بوده و با تمامی مولکول‌های آلی موجود در محلول، واکنش می‌دهند. در نتیجه، در حضور چند آلاینده، این گونه‌های فعال آنها توزیع شده و غلظت مؤثر آنها برای تجزیه هر آلاینده به‌صورت جداگانه کاهش می‌یابد. بررسی عمیق‌تر نتایج، حاکی از آن است که آموکسی سیلین بیشترین تأثیر منفی را از اثرات رقابتی پذیرفته است. کاهش شدید کارایی تجزیه آموکسی سیلین می‌تواند به دلیل پایداری نسبی ساختار مولکولی آن در مقایسه با تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین باشد. با وجود مشاهده اثرات رقابتی، نکته حائز اهمیت آن است که نانو کامپوزیت سنتز شده همچنان قادر به حذف بخش قابل‌توجهی از تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین در یک سیستم پیچیده حاوی سه آنتی‌بیوتیک است. این نتایج تأکید می‌کند که نانو کامپوزیت سنتز شده تنها در محیط‌های ایده‌آل (آلاینده منفرد) بلکه در شرایط چالش‌برانگیزتر (مخلوط آلاینده‌ها) نیز عملکرد قابل‌قبولی را از خود نشان می‌دهد.

۳-۲-۳- ارزیابی سازگاری نانو کامپوزیت BiOBr/UiO-66 با ملاحظات زیست‌محیطی

در این پژوهش، رویکردی دوجبه برای ارزیابی سازگاری فرایند فتوکاتالیستی به‌کار گرفته شده با ملاحظات زیست‌محیطی اتخاذ شد. در گام نخست، عملکرد فرایند از طریق بررسی میزان معدنی‌سازی آنتی‌بیوتیک‌ها با استفاده از آنالیز TOC ارزیابی شد. در ادامه، امکان آزادسازی نانو ذرات و پیامدهای زیست‌محیطی ناشی از سمیت آنها بررسی و تحلیل شد. تحلیل کل کربن آلی



پایداری مورفولوژیکی نانو کامپوزیت پس از چرخه چهارم فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از آنالیز FESEM بررسی شد که نتایج آن در شکل ۵ ارائه شده است.

بررسی تصاویر نمونه‌های قبل و بعد از آزمایش‌های قابلیت استفاده مجدد نشان می‌دهد که ساختار غالب همچنان شامل نانو صفحات BiOBr است. با این حال، در مقایسه با تصویر قبل از استفاده در فرایند که در شکل ۲ آمده است، یک افزایش در تجمع نانو صفحات پس از استفاده‌های مکرر مشاهده می‌شود. این امر می‌تواند ناشی از فرایند جذب آلاینده و احتمالاً رسوب برخی محصولات جانبی بر روی سطح کاتالیست باشد که منجر به چسبندگی بیشتر ذرات شده است. با این حال، ساختار کلی نانو کامپوزیت تخریب نشده و مورفولوژی اصلی آن حفظ شده است. این مشاهدات نشان می‌دهند که نانو کامپوزیت سنتز شده از پایداری سطحی و ساختاری قابل قبولی در طول چهار چرخه استفاده متوالی برخوردار است.

۳-۲-۵- مقایسه اثربخشی فتوکاتالیست‌های مختلف در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها با این پژوهش

در راستای ارزیابی کارایی نانو کامپوزیت سنتز شده در این پژوهش، مقایسه‌ای میان نتایج حاصل از این پژوهش با برخی پژوهش‌های پیشین در جدول ۱ انجام شده است. بر اساس جدول مقایسه‌ای، می‌توان دریافت که عملکرد سیستم پیشنهادی این پژوهش در تجزیه آنتی‌بیوتیک‌ها در شرایط نوری طبیعی بسیار رضایت‌بخش بوده است. در مقایسه با پژوهش‌هایی که از فتوکاتالیست‌های مختلف مانند ZnWO₄-ZnO nanosheets, BiVO₄, ZnO/CD, Kaolinite و ترکیبات مبتنی بر بیسموت استفاده کرده‌اند، می‌توان گفت که ساختار معرفی شده در این پژوهش از منظر کارایی، شرایط عملیاتی و سازگاری با محیط زیست در جایگاه قابل قبولی قرار دارد.

در برخی مطالعات مشابه، درصد حذف پایین‌تری نسبت به این پژوهش گزارش شده است که نشان‌دهنده کارایی بالاتر این ساختار است. در مجموع، نتایج نشان داد که نانو کامپوزیت به‌کاررفته در این پژوهش، علاوه بر برخورداری از ساختاری مؤثر، در شرایط عملیاتی قابل تعمیم به مقیاس واقعی، عملکرد بسیار مطلوبی در تجزیه آنتی‌بیوتیک‌ها دارد.

توانایی تثبیت مؤثر نانو مواد بر روی بسترهای مناسب، امری ضروری است. این رویکرد مهندسی شده، علاوه بر ممانعت از انتشار ذرات آزاد به محیط آبی، به نحو چشمگیری خطرات زیست‌محیطی و ایمنی مرتبط با نانو ذرات را کاهش داده و پایداری عملیاتی فتوکاتالیست را تضمین می‌کند.

۳-۲-۴- قابلیت استفاده مجدد و پایداری نانو کامپوزیت سنتز شده

یکی از معیارهای اصلی برای ارزیابی پتانسیل کاربرد عملی یک فتوکاتالیست در تصفیه پساب، پایداری و قابلیت استفاده مجدد آن در چرخه‌های متعدد است. پایداری فتوکاتالیست نه تنها بر جنبه‌های اقتصادی فرایند تأثیرگذار است، بلکه سازگاری آن با ملاحظات زیست‌محیطی را نیز تعیین می‌کند. به همین منظور، پایداری فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت سنتزی در تجزیه مخلوط آنتی‌بیوتیک‌ها طی چهار چرخه متوالی تحت تابش نور خورشید بررسی شد. در پایان هر چرخه، فتوکاتالیست از سوسپانسیون جدا، با محلول اتانول/آب مقطر شستشو داده شد، خشک شد و مجدداً برای چرخه بعدی استفاده شد. نتایج کارایی حذف مخلوط آنتی‌بیوتیک‌ها در طول این چرخه‌های متوالی در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهدات به‌وضوح نشان می‌دهند که نانو کامپوزیت در طول چهار چرخه متوالی فتوکاتالیستی، پایداری قابل قبولی را از خود بروز می‌دهد، به طوری که پس از چهار چرخه استفاده، کارایی حذف برای آنتی‌بیوتیک‌ها، در حالت کلی کمتر از ۱۱ درصد کاهش یافته است. این میزان کاهش، در فعالیت نانو کامپوزیت پس از چرخه‌های متعدد می‌تواند به عوامل مختلفی نسبت داده شود. به‌عنوان مثال، در طول فرایندهای جداسازی، شستشو و خشک کردن پس از هر چرخه، مقدار جزئی از ذرات فتوکاتالیست ممکن است از دست بروند که منجر به کاهش دوز مؤثر فتوکاتالیست در چرخه‌های بعدی می‌شود. همچنین، برخی از محصولات میانی تجزیه آلاینده‌ها یا مواد آلی معدنی نشده ممکن است بر روی سایت‌های فعال روی سطح فتوکاتالیست جذب شده و منجر به مسدود شدن این سایت‌ها شوند. با این وجود، می‌توان نتیجه گرفت که نانو کامپوزیت سنتز شده پایداری عملیاتی مناسبی دارد.

در راستای ارزیابی قابلیت استفاده مجدد نانو کامپوزیت،



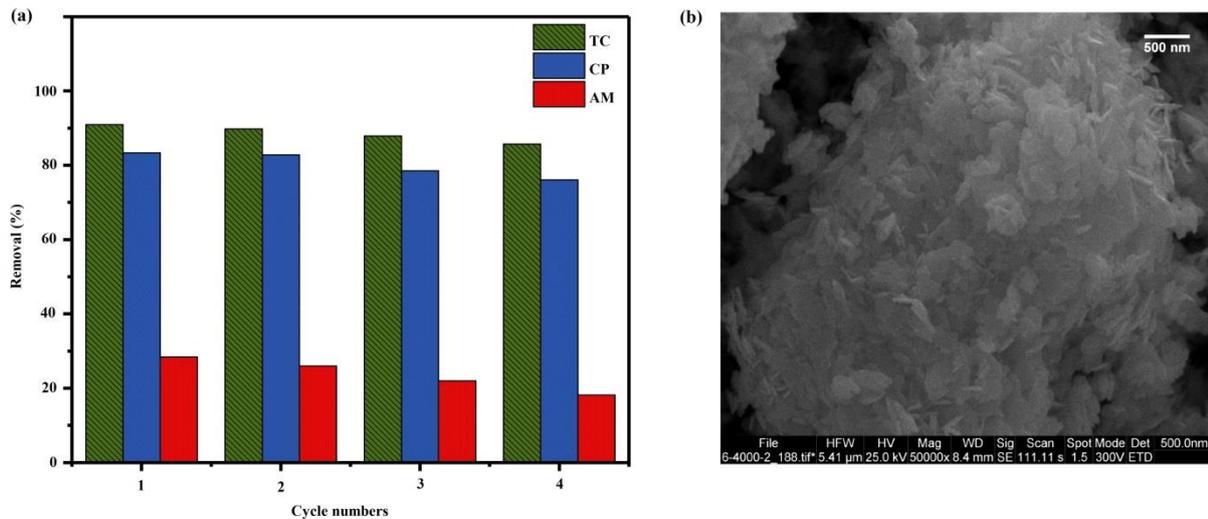


Fig. 5. a) Photocatalytic performance of the BiOBr/Uio-66 nanocomposite in treatment of wastewater containing the antibiotics mixture over four successive cycles and b) FESEM image of the BiOBr/Uio-66 nanocomposite after the fourth cycle

شکل ۵-ا) فعالیت فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت BiOBr/Uio-66 در تصفیه پساب حاوی مخلوط آنتی‌بیوتیک‌ها طی چهار چرخه (استفاده متوالی و b) تصویر FESEM نانو کامپوزیت BiOBr/Uio-66 پس از پایان چرخه چهارم

جدول ۱- مقایسه این پژوهش با سایر پژوهش‌های مشابه

Table 1. Comparison of the present study with similar previous researches

Photocatalyst	Dosage (g/L)	Light source	Time (min)	Initial antibiotic concentration (ppm)	Removal efficiency (%)	Reference
BiOBr/Uio-66	0.5	Sunlight	120	Tetracycline (10)	90.8	Present study
				Ciprofloxacin (10)	88.7	
				Amoxicillin (10)	66.8	
ZnO nanosheets	0.5	Sunlight	150	Ciprofloxacin (3.31)	92.6	(Bhuin et al., 2024)
ZnWO ₄ -Kaolinite	0.1	Sunlight	300	Ampicillin (50)	98	(Alfred et al., 2022)
BiOCl/BiOBr-Bi ₂₄ O ₃₁ Br ₁₀	1	400 W halogen lamp	180	Levofloxacin (50)	80.2	(Heidari et al., 2020)
				Ofloxacin (50)	78.3	
				Norfloxacin (50)	65.5	
				Ciprofloxacin (50)	43.3	
ZnO/CD	0.6	Sunlight	110	Ciprofloxacin (12)	98	(Mukherjee et al., 2021)
BiVO ₄	0.25	Sunlight	240	Oxytetracycline (10)	83	(Senasu et al., 2021)
BiOBr/Uio-66	1	300 W xenon lamp	120	Tetracycline (30)	91.8	(Li et al., 2020)



۴- نتیجه‌گیری

و پایداری عملیاتی مناسب طی چهارچرخه متوالی بر قدرت اکسیداسیون، دوام و قابلیت اطمینان این نانو کامپوزیت تأکید کرد. این پژوهش، پتانسیل بالای نانو کامپوزیت BiOBr/Uio-66 را به‌عنوان فتوکاتالیستی مؤثر، پایدار، قابل استفاده مجدد و دوستدار محیط‌زیست برای تصفیه پساب‌های دارویی و کاهش انتشار مقاومت آنتی‌بیوتیکی به اثبات می‌رساند. برای توسعه بیشتر این پژوهش، می‌توان مطالعات عمیق‌تری بر روی مسیرهای تجزیه محصولات میانی آلاینده‌ها انجام داد. همچنین، بررسی اثرات ماتریس واقعی پساب بر کارایی نانو کامپوزیت و امکان مقیاس‌بندی فرایند در سیستم‌های راکتوری بزرگتر، می‌تواند پتانسیل کاربردی این نانو کامپوزیت را بیش‌ازپیش نمایان سازد.

۵- قدردانی

نویسندگان به‌این‌وسیله از دانشگاه کردستان برای فراهم آوردن امکانات و زیرساخت‌های لازم برای انجام این پژوهش قدردانی می‌کنند.

در این پژوهش، نانو کامپوزیت متخلخل BiOBr (2D)/Uio-66 (OD) باهدف تخریب فتوکاتالیستی مؤثر آنتی‌بیوتیک‌های پرکاربرد (تتراسایکلین، سیپروفلوکساسین و آموکسی‌سیلین) تحت تابش نور طبیعی خورشید سنتز و مشخصه‌یابی شد. نتایج آنالیزهای شناسایی شده تشکیل موفقیت‌آمیز یک ساختار متخلخل اتصال ناهمگون از نوع II با خواص بافتی مناسب، مورفولوژی نانو صفحه‌ای آلاینده به نانو ذرات با توزیع نسبتاً یکنواخت و برهم‌کنش قوی و نیز توانایی جذب کارآمد نور خورشید را تأیید کردند که به بهبود میزان جذب آلاینده و نیز جداسازی مؤثر حامل‌های بار و در نهایت، ارتقای عملکرد فتوکاتالیستی انجامید. نانو کامپوزیت سنتزی کارایی تخریب فتوکاتالیستی بالایی را در هر دو سیستم خالص و مخلوط آنتی‌بیوتیک‌ها نشان داد که از سینتیک مرتبه اول تبعیت می‌کرد. همچنین، رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپر اکسید، حفره‌ها و هیدروژن پراکسید به‌عنوان گونه‌های فعال محتمل در پیشبرد این فرایند شناسایی شدند. معدنی‌سازی قابل توجه آلاینده‌ها

References

- Alfred, M. O., Olorunnisola, C. G., Oyetunde, T. T., Dare, P., Vilela, R. R., De Camargo, A. et al., 2022. Sunlight-driven photocatalytic mineralization of antibiotic chemical and selected enteric bacteria in water via zinc tungstate-imprinted kaolinite. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 15, 705-723. <https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2124889>.
- Amangelsin, Y., Semenova, Y., Dadar, M., Aljofan, M. and Bjørklund, G., 2023. The impact of tetracycline pollution on the aquatic environment and removal strategies. *Antibiotics*, 12, 440. <https://doi.org/10.3390/antibiotics12030440>.
- Arcuri, C., Monarca, L., Ragonese, F., Mecca, C., Bruscoli, S., Giovagnoli, S. et al., 2018. Probing internalization effects and biocompatibility of ultrasmall zirconium metal-organic frameworks Uio-66 NP in U251 glioblastoma cancer cells. *Nanomaterials (Basel)*, 8, 867. <https://doi.org/10.3390/nano8110867>.
- Aryee, A. A., Han, R. and Qu, L., 2022. Occurrence, detection and removal of amoxicillin in wastewater: a review. *Journal of Cleaner Production*, 368, 133140. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133140>.
- Bhuin, A., Udayakumar, S., Gopalarethinam, J., Mukherjee, D., Girigoswami, K., Ponraj, C. et al., 2024. Photocatalytic degradation of antibiotics and antimicrobial and anticancer activities of two-dimensional ZnO nanosheets. *Scientific Reports*, 14, 10406. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-59842-6>.
- Bibi, R., Shen, Q., Wei, L., Hao, D., Li, N. and Zhou, J., 2018. Hybrid BiOBr/Uio-66-NH(2) composite with enhanced visible-light driven photocatalytic activity toward RhB dye degradation. *RSC Advances*, 8, 2048-2058. <https://doi.org/10.1039/C7RA11500H>.
- Choudhary, M., Chakinala, N., Saini, P., Suroliya, P. K. and Chakinala, A. G., 2025. Carbon foams derived from biomass



- with ultra-high adsorption capacity for the removal of tetracycline. *Materials Advances*, 6, 7450-7468. <https://doi.org/10.1039/d5ma00720h>.
- Gao, X., Wang, Y., Peng, S., Yue, B., Fan, C., Chen, W. et al., 2015. Comparative toxicities of bismuth oxybromide and titanium dioxide exposure on human skin keratinocyte cells. *Chemosphere*, 135, 83-93. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.075>.
- Heidari, S., Haghghi, M. and Shabani, M., 2020. Sunlight-activated BiOCl/BiOBr–Bi₂₄O₃₁Br₁₀ photocatalyst for the removal of pharmaceutical compounds. *Journal of Cleaner Production*, 259, 120679. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120679>
- Hou, L. R., Yuan, C. Z. and Peng, Y., 2006. Preparation and photocatalytic property of sunlight-driven photocatalyst Bi₃₈ZnO₅₈. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252, 132-135. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.048>
- Huang, L., Yang, L., Li, Y., Wang, C., Xu, Y., Yanhua, S. et al., 2020. p-n BiOI/Bi₃O₄Cl hybrid junction with enhanced photocatalytic performance in removing methyl orange, bisphenol A, tetracycline and *Escherichia Coli*. *Applied Surface Science*, 527, 146748. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146748>.
- Oelgemöller, M. Kanakaraju, D. and Glass, B. D., 2014. Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 12, 27-47. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-013-0428-0>.
- Khanmohammadi, M., Rahmani, F., Shahrouzi, J. R. and Sene, R. A., 2024. Insightful properties-performance study of Ti-Cu-O heterojunction sonochemically embedded in mesoporous silica matrix for efficient tetracycline adsorption and photodegradation: RSM and ANN-based modeling and optimization. *Chemosphere*, 352, 141223. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141223>.
- Kumari, H., Sonia, Suman, Ranga, R., Chahal, S., Devi, S. et al., 2023. A review on photocatalysis used for wastewater treatment: dye degradation. *Water, Air and Soil Pollution*, 234, 349. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06359-9>.
- Lakshmi Ranganatha, V., Shivaganga, G. S., Pramila, S., Nagaraju, G., Parameswara, P. Al-Odayni, A. B. et al., 2025. From green chemistry to clean water: Bi₂O₃ nanoparticles as photocatalyst. *Ionics*, 31, 3537-3550. <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-025-06109-3>.
- Li, X., Zhang, D., Bai, R., Mo, R., Yang, C., Li, C. et al., 2020. Zr-MOFs based BiOBr/UiO-66 nanoplates with enhanced photocatalytic activity for tetracycline degradation under visible light irradiation. *AIP Advances*, 10. <https://doi.org/10.1063/5.0030228>.
- Li, Z. Y., Cui, Y. W., Liang, H. K., Yan, H. J. and Yang, R. C., 2025. Tetracycline degradation by a mixed culture of halotolerant fungi-bacteria under static magnetic field: mechanism and antibiotic resistance genes transfer. *Journal of Hazardous Materials*, 492, 138181. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.138181>.
- Liu, X., Guo, Z., Zhou, L., Yang, J., Cao, H., Xiong, M. et al., 2019. Hierarchical biomimetic BiVO₄ for the treatment of pharmaceutical wastewater in visible-light photocatalytic ozonation. *Chemosphere*, 222, 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.084>.
- Liu, Y., Wang, Z., Fan, W., Geng, Z. and Feng, L., 2014. Enhancement of the photocatalytic performance of Ni-loaded TiO₂ photocatalyst under sunlight. *Ceramics International*, 40, 3887-3893. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.030>.
- Liu, Z., Roosh, M., Lu, M., Arshad, A., Xian, W., Shen, Y. et al., 2025. Empowering wastewater treatment with step scheme heterojunction ternary nanocomposites for photocatalytic degradation of nitrophenol. *Scientific Reports*, 15, 3299. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-025-86975-z>.



- Long, Z., Guo, T., Chen, C., Zhang, G. and Zhu, J., 2023. Preparation and application of Ag plasmon $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ photocatalyst for removal of emerging contaminants under visible light. *Frontiers in Microbiology*, 14, 1210790. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1210790>.
- Lv, T., Zhao, Y., Li, S., Zhang, L., Wu, F., Liu, Z. et al., 2023. One-pot synthesis of a CaBi_2O_4 /graphene hybrid aerogel as a high-efficiency visible-light-driven photocatalyst. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 174, 111164. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111164>.
- Ma, Z., Cao, K., Gao, S., Chen, X. and He, Y., 2025. Fabrication of S-scheme 0D/3D $\text{CeO}_2\text{QDs}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ micro-sphere heterostructures for tetracycline degradation from actual pharmaceutical wastewater. *Journal of Environmental Management*, 376, 124561. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.124561>.
- Mandal, R. K. and Pradhan, S. K., 2021. Superior photocatalytic performance of mechanosynthesized $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ nanocomposite in wastewater treatment. *Solid State Sciences*, 115, 106587. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106587>.
- Mirzai, M., Akhlaghian, F. and Rahmani, F., 2020. Photodegradation of ciprofloxacin in water using photocatalyst of zinc oxide nanowires doped with copper and cerium oxides. *Water and Environment Journal*, 34, 420-431. <https://doi.org/10.1111/wej.12477>.
- Mishra, P., Tripathi, G., Mishra, V., Ilyas, T., Firdaus, S., Ahmad, S. et al., 2025. Antibiotic contamination in wastewater treatment plant effluents: current research and future perspectives. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 101047. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2025.101047>.
- Moradi, M., Sene, R. A., Rahmani, F. and Rezakazemi, M., 2023. Efficient photodegradation of paraquat herbicide over $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ heterojunction embedded in diatomite matrix and process optimization. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 99675-99693. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-29306-x>.
- Mortazazad Alafi, N., Barzegar, B., Habibi, R., Aghdasinia, H. and Altinkaya, S. A., 2025. High-performance polyether sulfone (PES) membranes modified with sunflower seed shell-derived activated carbon (SSAC)@ZIF-11 nanoparticles for enhanced antibiotic removal and antifouling properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 315, 144429. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.144429>.
- Mukherjee, I., Cilamkoti, V. and Dutta, R. K., 2021. Sunlight-driven photocatalytic degradation of ciprofloxacin by carbon dots embedded in ZnO nanostructures. *ACS Applied Nano Materials*, 4, 7686-7697. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00883>.
- Qalyoubi, L., Al-Othman, A. and Al-Asheh, S., 2022. Removal of ciprofloxacin antibiotic pollutants from wastewater using nano-composite adsorptive membranes. *Environmental Research*, 215, 114182. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114182>.
- Rezaei, B., Khamforoush, M. and Rahmani, F., 2025a. In situ visible/UV-light effective degradation of pure and mixed bentazon, diclofenac, and methyl-orange pollutants on BiOBr nanoplates UiO-66 nanoparticle-decorated, sonochemically. *Journal of Cleaner Production*, 145744. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.145744>.
- Rezaei, B., Rahmani, F. and Khamforoush, M., 2025b. Photocatalytic and kinetics studies of colored and agriculture wastewater treatment using bismuth oxybromide reinforced with a trace amount of metal-organic framework (Zr) nanoparticles. *Journal of Studies in Color World*, 15, 281-295. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167497.1227>.
- Saddique, Z., Imran, M., Javaid, A., Latif, S., Hussain, N., Kowal, P. et al., 2023. Band engineering of BiOBr based materials for photocatalytic wastewater treatment via advanced oxidation processes (AOPs)-A review. *Water Resources and Industry*, 29, 100211. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2023.100211>.



- Sambaza, S. S. and Naicker, N., 2023. Contribution of wastewater to antimicrobial resistance: a review article. *Journal of Global Antimicrobial Resistance*, 34, 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.jgar.2023.05.010>.
- Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., Von Gunten, U. and Wehrli, B., 2010. Global water pollution and human health. *Annual Review of Environment and Resources*, 35, 109-136. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-100809-125342>.
- Senasu, T., Youngme, S., Hemavibool, K. and Nanan, S., 2021. Sunlight-driven photodegradation of oxytetracycline antibiotic by BiVO₄ photocatalyst. *Journal of Solid State Chemistry*, 297, 122088. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122088>.
- Sha, Z. and Wu, J., 2015. Enhanced visible-light photocatalytic performance of BiOBr/Uio-66 (Zr) composite for dye degradation with the assistance of UiO-66. *RSC Advances*, 5, 39592-39600. <https://doi.org/10.1039/C5RA04869A>.
- Solís, R. R., Peñas-Garzón, M., Belver, C., Rodriguez, J. J. and Bedia, J., 2022. Highly stable UiO-66-NH₂ by the microwave-assisted synthesis for solar photocatalytic water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107122. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107122>.
- Tian, H., Gu, Y., Zhou, H., Huang, Y., Fang, Y., Li, R. et al., 2021. BiOBr@UiO-66 photocatalysts with abundant activated sites for the enhanced photodegradation of rhodamine b under visible light irradiation. *Materials Science and Engineering: B*, 271, 115297. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115297>.
- Wu, J., Han, Z., Ma, X., Su, M., Hamidian, A. H., Zhang, Y. et al., 2025. A database on antibiotics and antibiotic resistance in wastewater and solid waste from pharmaceutical industry based on a systematic review. *China CDC Weekly*, 7, 92. <http://dx.doi.org/10.46234/ccdcw2025.015>.
- Xue, Y., Wang, P., Wang, C. and Ao, Y., 2018. Efficient degradation of atrazine by BiOBr/Uio-66 composite photocatalyst under visible light irradiation: Environmental factors, mechanisms and degradation pathways. *Chemosphere*, 203, 497-505. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.017>.
- Yang, Z., Tong, X., Feng, J., He, S., Fu, M., Niu, X. et al., 2019. Flower-like BiOBr/Uio-66-NH₂ nanosphere with improved photocatalytic property for norfloxacin removal. *Chemosphere*, 220, 98-106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.086>.
- Yao, K., Jia, M., Wu, H., Li, Y., Chen, C. and Huang, Y., 2019. Synthesis of BiOCl using Cl source from industrial wastewater and its application for wastewater treatment. *Environmental Technology*, 40, 374-385. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1393014>.
- Zandi, A., Akbari Sene, R. and Rahmani, F., 2024. Evaluation of structural-optical properties and catalytic performance of BiOI-CuO heterojunction photocomposite embedded in zeolitic matrix. *Journal of Mineral Resources Engineering*, 9, 95-113. <https://doi.org/10.30479/jmre.2024.18720.1642>.
- Zandi, A., Akbari Sene, R. and Rahmani, F., 2025. Design and construction of clinoptilolite-decorated BiOBr-TiO₂ heterojunction as efficient and affordable photocatalyst for herbicide contaminated wastewater splitting. *Scientific Reports*, 15, 42720. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-26882-5>.

