

Optimization of Key Parameters Affecting the Treatment Efficiency of Pharmaceutical Wastewater Containing Ciprofloxacin Using TiO₂ Nanoparticle Photocatalytic Process

Ali Gholamian¹, Farhad Qaderi² * , Hasan Aminirad³, Rezvan Abedini⁴

1. M.Sc. Student in Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.
2. Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.
3. Associate Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.
4. Assistant Professor, Department of Manufacturing Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Abstract

In recent years, the increasing presence of antibiotics particularly ciprofloxacin (CIP) in aquatic environments has raised serious environmental and health concerns. This study investigated the efficiency of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles activated by ultraviolet (UV) light in removing ciprofloxacin from aqueous solutions. Experimental design was carried out using Design Expert software, and the effects of variables such as pH, reaction time, and initial drug concentration were evaluated. The results showed that increasing reaction time and decreasing initial concentration significantly improved the removal efficiency. The optimal pH range for maximum removal was found to be between 5 and 7. Additionally, the photocatalytic system used in this study demonstrated high performance, low energy consumption, and the ability to degrade the pollutant without the need for additional chemicals. These findings suggest that TiO₂-based photocatalysis is an efficient and environmentally friendly method for treating wastewater containing antibiotics.

Review History

Received: Apr 18, 2025

Accepted: May 12, 2025

Keywords

Ciprofloxacin
Antibiotic
Photocatalytic
Wastewater treatment
TiO₂
AOPs

* Corresponding Author Email: f.qadreri@nit.ac.ir - ORCID: 0000-0002-9164-4922

تعیین شرایط بهینه عوامل موثر بر راندمان تصفیه فاضلاب دارویی حاوی سیپروفلوکساسین به وسیله

فرایند فوتوکاتالیستی نانوذره TiO_2 علی غلامیان^۱، فرهاد قادری^{۲*} , حسن امینی راد^۳، رضوان عابدینی^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران.
۲. استاد گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران.
۳. دانشیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران.
۴. استادیار گروه مهندسی ساخت و تولید، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

چکیده

تاریخچه داوری

در سال‌های اخیر، حضور رو به افزایش آنتی‌بیوتیک‌ها به‌ویژه سیپروفلوکساسین (CIP) در منابع آبی، نگرانی‌های جدی زیست‌محیطی و بهداشتی ایجاد کرده است. این مطالعه به بررسی کارایی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) فعال‌شده با نور فرابنفش (UV) در حذف سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی پرداخت. طراحی آزمایش با استفاده از نرم‌افزار Design Expert انجام شد و تأثیر متغیرهای مختلفی مانند pH، زمان واکنش و غلظت اولیه دارو مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش زمان واکنش و کاهش غلظت اولیه، راندمان حذف را به طور معنی‌داری افزایش می‌دهد، در حالی که مقدار pH بهینه در بازه ۵ تا ۷ بیشترین بازده حذف را به همراه داشت. همچنین، سیستم فوتوکاتالیستی مورد استفاده دارای عملکرد مؤثر، مصرف انرژی پایین و قابلیت تجزیه آلاینده بدون نیاز به مواد شیمیایی اضافی بود. این تحقیق نشان می‌دهد که فرایند فوتوکاتالیستی با TiO_2 می‌تواند راهکاری کارآمد و دوستدار محیط‌زیست برای تصفیه پساب‌های حاوی آنتی‌بیوتیک باشد.

کلمات کلیدی

سیپروفلوکساسین

آنتی‌بیوتیک

فوتوکاتالیستی

تصفیه فاضلاب

آلاینده دارویی

۱- مقدمه

(et al., 2022). انتشار مداوم آنتی‌بیوتیک‌ها توسط صنایع

داروسازی در اکوسیستم آبی، یکی از بزرگ‌ترین مشکلات زیست‌محیطی است. روش‌های مرسوم شامل تأسیسات تصفیه فاضلاب نمی‌توانند آنتی‌بیوتیک‌ها را به‌طور کامل تخریب کنند. فاضلاب شهری نیز آنتی‌بیوتیک‌هایی آزاد می‌کند که توسط انسان و حیوانات متابولیز نمی‌شوند. تخریب جزئی و دفع نادرست منجر به ترشح ژن‌ها و مقاومت باکتری‌ها در مقابل آنتی‌بیوتیک می‌شود. این باکتری‌ها، سلامتی را هم برای حیوانات و هم برای انسان به خطر می‌اندازد (Prakash et al., 2023).

امروزه دستیابی و تأمین آب آشامیدنی برای بشر، بخصوص برای کشورهای در حال توسعه تبدیل به یک نگرانی و دغدغه بزرگ شده است. با توجه به ظهور آلاینده‌های جدید روش‌های تصفیه نیز باید تغییر پیدا کنند تا توانایی تصفیه و حذف این نوع آلاینده نیز انجام گیرد (Meena et al., 2024). ازجمله این آلاینده‌های نوظهور، می‌توان به آلاینده‌های دارویی اشاره کرد که می‌توانند به روش‌های مختلف ازجمله از طریق پساب‌های بیمارستانی و صنایع داروسازی وارد محیط‌های آبی شوند (Samal

* رایانامه نویسنده مسئول: f.qadreri@nit.ac.ir - ORCID: 0000-0002-9164-4922

(2020).

کاتالیزور TiO_2 در مقایسه با بسیاری از کاتالیزورهای دیگر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، چرا که علاوه بر هزینه‌ی پایین، غیرسمی و نامحلول بوده و می‌تواند تحت تابش اشعه ماوراء بنفش فعال شده و در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی نقش مؤثری ایفا کند (Vidal et al., 1999, Khataee and Kasiri, 2010, Eydivand and Nikazar, 2015, Fries et al., 2016). TiO_2 به عنوان یک فوتوکاتالیست هم در فاز ناهمگن (ثابت) و هم در فاز همگن (محلول) قابل استفاده است. کاتالیزورهای نانویی عملکرد مناسبی در تجزیه انواع آلاینده‌ها در مقیاس آزمایشگاهی از خود نشان داده‌اند. مرحله دوم تحقیق بر بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر راندمان این فرآیند متمرکز بود.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد شیمیایی

نانوذره Degussa P25 TiO_2 (صنایع Evoniks، ژاپن) با اندازه ذرات ۲۰ نانومتر و درصد خلوص بیش از ۹۹/۵ استفاده شد. پودر سیپروفلوکساسین هیدروکلراید با درصد خلوص ۹۹٪ (شرکت مواد دارویی تمداد، ایران) تهیه شد.

۲-۲- طراحی آزمایش

تمامی آزمایش‌ها توسط Design Expert (نسخه ۱۲/۰/۳/۰) طراحی شده است. متغیر وابسته راندمان تخریب CIP و متغیرهای مستقل غلظت اولیه آلاینده (از ۳ میلی گرم در لیتر تا ۹ میلی گرم در لیتر)، pH (از ۳ تا ۱۱) و زمان تصفیه (از ۱۵ دقیقه تا ۱۰۵ دقیقه) بود. همچنین غلظت TiO_2 به صورت ثابت و با مقدار ۱ گرم بر لیتر استفاده شده است. همچنین تمامی آزمایشات در دمای محیط انجام شد.

۲-۳- روش‌های تحلیلی

جذب UV-vis در حداکثر طول موج ($\lambda_{\text{max}}=276$ نانومتر) برای هر نمونه جمع‌آوری شده (نمونه ۴ میلی لیتر) اندازه‌گیری شد. غلظت نمونه‌ها بر اساس منحنی کالیبراسیون تولیدشده از محلول استوک CIP تعیین شد. مقدار حذف CIP بر اساس معادله زیر به صورت درصد بیان شد:

$$(\%) = \frac{[c_0 - c_t]}{c_0} \times 100 \%$$

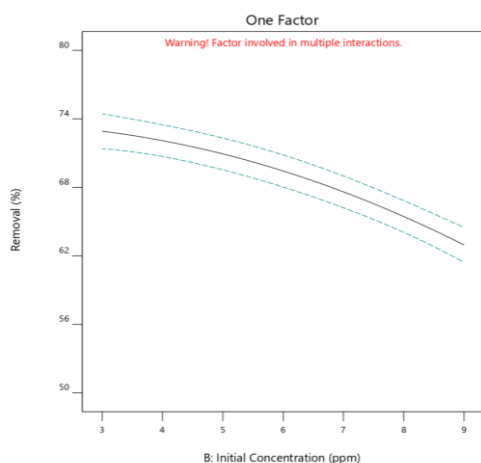
راندمان تخریب

در میان آنتی‌بیوتیک‌های رایج، سیپروفلوکساسین (CIP) یک آنتی‌بیوتیک فلوروکینولون است که به دلیل تجزیه‌پذیری کم، ماندگاری قابل توجهی در سیستم‌های محیطی از خود نشان می‌دهد (Jiang et al., 2013). برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها، به‌ویژه سیپروفلوکساسین (CIP)، از محیط‌های آبی، از رویکردهای متنوعی شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی استفاده شده است (Chandel et al., 2022, Mangla et al., 2022, Liu et al., 2022). روش‌های فیزیکی مانند جذب فرآیندهای ساده و سازگار با محیط زیست با مصرف کم انرژی هستند. اما در عمل، روش‌های فیزیکی فقط فاز CIP را از مایع به جامد بدون تخریب تغییر می‌دهند (Mangla et al., 2022, Krasucka et al., 2021, Friedman et al., 1953). همچنین با وجود مزایای بالقوه، روش‌های زیستی به علت نیاز به زمان طولانی و هزینه‌های بالا، کارایی لازم برای تصفیه فاضلاب‌های دارویی را ندارند (Isari et al., 2020). در سال‌های اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به دلیل کارایی بالا در از بین بردن آلاینده‌های نوظهور توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند (Tezcanli-Guyer and Ince, 2003, Selvam et al., 2005, Arslan-Alaton et al., 2009). در سال‌های اخیر، فوتوکاتالیست به عنوان یکی از رویکردهای پیشرو در حوزه فناوری‌های نوین تصفیه فاضلاب مطرح شده است (Ren et al., 2021). این روش، به دلیل بازده بالای آن در فرآیند فلوتورزدایی، قادر است آلاینده‌های حاوی فلوتور نظیر سیپروفلوکساسین (CIP) را به‌طور مؤثری تجزیه نماید (Olatunde et al., 2020). افزون بر این، شرایط مناسب pH، دمای معتدل و مصرف انرژی اندک در این فرآیند، آن را به گزینه‌ای امیدوارکننده برای کاربردهای تصفیه‌ای تبدیل کرده است (Schneider et al., 2014). از دیگر مزایای روش تصفیه فوتوکاتالیستی می‌توان به قدرت بالای رادیکال‌های هیدروکسیل در تخریب آلاینده‌ها، جلوگیری از ایجاد آلودگی ثانویه، کنترل خطرات ناشی از افزایش غلظت مواد اکسیدکننده، سرعت بالای انجام فرآیند و کارایی بالا در حذف آلاینده‌های آلی اشاره کرد (Li and Kim, 2005, Kavurmaci and Bekbolet, 2013, Soltani et al., 2015, Hassani et al., 2016). بر پایه یافته‌های ژائو و همکاران، میزان حذف نورفلوکساسین از طریق فرآیند فوتوکاتالیستی در مدت‌زمان ۱۶۰ دقیقه حدود ۶۵ درصد گزارش شده است (Zhao et al., 2020).

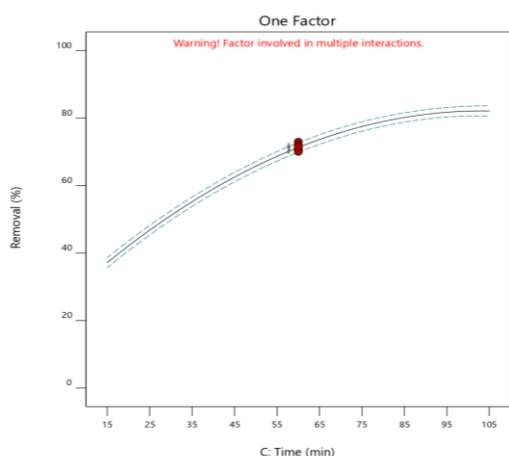
pH اسیدی نزدیک به خنثی، برهم‌کنش بین کاتالیست و مولکول‌های CIP بهینه‌تر است و تولید رادیکال‌های فعال مانند $\text{OH}^\bullet$ نیز به‌خوبی صورت می‌گیرد؛ بنابراین، pH یکی از عوامل کلیدی در عملکرد سیستم فتوکاتالیستی بوده و شرایط اسیدی متمایل به سمت خنثی محیط می‌تواند کارایی حذف آلاینده را به بیشینه مقدار برساند.

۳-۴- تأثیر همزمان pH و اثرات غلظت اولیه بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین

شکل ۴ کانتور ارائه شده اثرات متقابل دو پارامتر حیاتی را بر تخریب فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین نشان می‌دهد: pH محلول



شکل ۱: تأثیر غلظت اولیه سیپروفلوکساسین بر درصد حذف



شکل ۲: تأثیر زمان واکنش بر درصد حذف

که در آن C_t غلظت CIP بعد از تصفیه و C_0 غلظت اولیه CIP است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر غلظت اولیه سیپروفلوکساسین بر درصد حذف

در شکل ۱، تأثیر غلظت اولیه سیپروفلوکساسین (CIP) بر درصد حذف در شرایط ثابت زمان و کاتالیست بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه از حدود ۳ تا ۹ میلی گرم بر لیتر، درصد حذف به‌طور معناداری کاهش یافته است. این رفتار را می‌توان به دلایلی از جمله افزایش میزان مولکول‌های آلاینده در محلول و اشباع شدن سطح کاتالیست با آلاینده نسبت داد. همچنین، در غلظت‌های بالاتر، نور UV کمتر به سطح TiO_2 می‌رسد که در نتیجه تولید رادیکال‌های فعال مانند $(\text{OH}^\bullet)$ کاهش می‌یابد؛ بنابراین، در غلظت‌های پایین‌تر، شرایط بهینه‌تری برای انجام فرآیند فتوکاتالیستی فراهم می‌شود.

۳-۲- تأثیر زمان واکنش بر درصد حذف

شکل ۲ نشان‌دهنده رابطه مستقیم بین زمان واکنش و درصد حذف CIP در حضور TiO_2 و نور UV است. با افزایش زمان از حدود ۱۵ تا ۱۰۵ دقیقه، درصد حذف به‌صورت پیوسته افزایش یافته است. این نتیجه قابل پیش‌بینی است، چرا که افزایش زمان فرصت بیشتری را برای تماس بین آلاینده و رادیکال‌های فعال فراهم می‌کند. همچنین در زمان‌های طولانی‌تر، امکان کامل‌تر شدن فرآیندهای اکسیداسیون فراهم شده و به همین دلیل راندمان حذف افزایش می‌یابد. به‌عبارتی، زمان یکی از پارامترهای کلیدی در بهینه‌سازی عملکرد سیستم فتوکاتالیستی محسوب می‌شود.

۳-۳- تأثیر pH محیط بر درصد حذف سیپروفلوکساسین

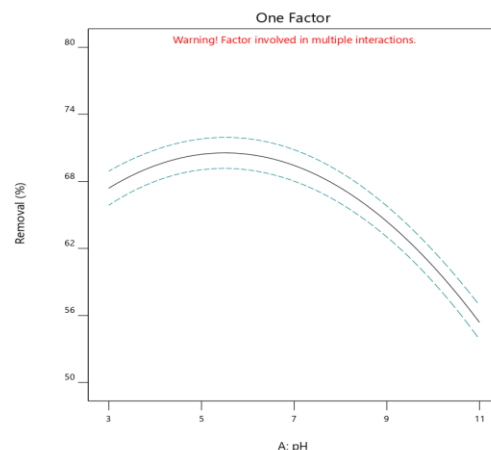
در شکل ۳، تأثیر تغییرات pH بر بازده حذف سیپروفلوکساسین توسط کاتالیست TiO_2 تحت تابش نور UV بررسی شده است. مطابق با نتایج، درصد حذف در pH اسیدی (در محدوده ۵ تا ۶/۵) به حداکثر مقدار خود رسیده و در pH‌های اسیدی (پایین‌تر از ۴) و بازی (بالا‌تر از ۹) کاهش یافته است. این رفتار را می‌توان با توجه به مشخصات سطحی کاتالیست و ویژگی‌های ساختاری CIP توضیح داد. سیپروفلوکساسین دارای گروه‌های عاملی متفاوتی است که در pH‌های مختلف می‌توانند یونیزه یا غیر یونیزه باشند. در

فتوکاتالیستی سیپروفلوکسازین کمتر مطلوب است. نمودار همچنین نشان می‌دهد که در غلظت‌های اولیه بالاتر (۸ تا ۹ میلی گرم بر لیتر)، ظرفیت حذف سیستم به طور کلی بدون توجه به pH کاهش می‌یابد، اگرچه هنوز در محدوده اسیدی تا خنثی عملکرد بهتری دارد. این رفتار وابسته به غلظت با اصول فتوکاتالیستی سازگار است، که در آن مولکول‌های آلاینده بیش از حد می‌توانند مکان‌های فعال روی سطح کاتالیزور را اشباع کنند و یا نفوذ نور را کاهش دهند و در نتیجه کارایی تخریب را محدود کنند. عملکرد بهینه در محدوده pH نسبتاً اسیدی تا خنثی را می‌توان به عوامل مکانیکی متعددی نسبت داد. از جمله این عوامل می‌توان به جذب سیپروفلوکسازین مطلوب بر روی سطح کاتالیزور به دلیل برهمکنش‌های الکترواستاتیکی، افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، و گونه‌زایی غالب سیپروفلوکسازین در این مقادیر pH اشاره کرد.

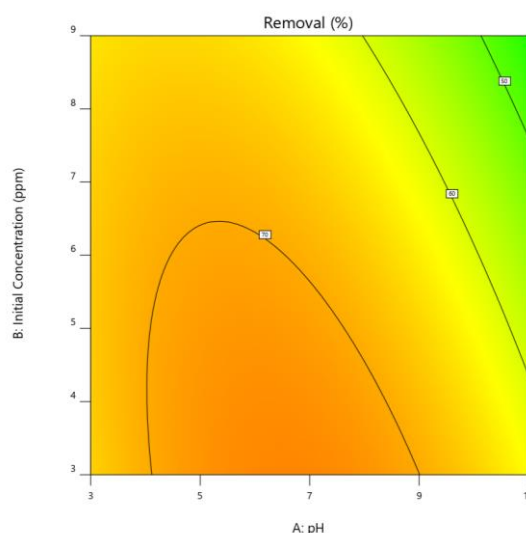
۳-۵- تأثیر همزمان pH و اثرات زمان تصفیه بر راندمان حذف

سیپروفلوکسازین

شکل ۵ کانتور ارائه شده تأثیر ترکیبی pH (عامل A، محور x) و زمان تصفیه (عامل C، محور y) را بر حذف فتوکاتالیستی سیپروفلوکسازین نشان می‌دهد. این شکل دیدهای مهمی را در مورد ماهیت وابسته به زمان فرآیند تخریب تحت شرایط pH مختلف ارائه می‌دهد. گرادیان رنگ یک همبستگی مثبت قوی بین زمان تصفیه و راندمان حذف را نشان می‌دهد، با بالاترین نرخ حذف (بیش از ۸۰٪) در قسمت بالایی (مناطق نارنجی تیره تا قرمز)، مربوط به زمان تصفیه بیش از ۸۵ دقیقه است. این افزایش عملکرد با زمان واکنش طولانی با ماهیت جنبشی فرآیندهای فتوکاتالیستی، که معمولاً از مدل‌های واکنش شبه مرتبه اول پیروی می‌کنند، سازگار است. یک مشاهدات قابل توجه، اثر هم افزایی آشکار بین pH و زمان تصفیه است. در دوره‌های تصفیه طولانی‌تر (بیش از ۷۵ دقیقه)، سیستم عملکرد قوی را در محدوده pH وسیع (۳-۱۱) نشان می‌دهد، اگرچه شرایط خنثی تا قلیایی را کمی ترجیح می‌دهد. برعکس، در زمان‌های تصفیه کوتاه‌تر (کمتر از ۳۵ دقیقه)، راندمان حذف به طور چشمگیری به ۴۰ درصد و پایین‌تر (مناطق سبز) کاهش می‌یابد و در کوتاه‌ترین زمان‌ها و بالاترین مقادیر pH به تنها ۲۰ درصد (ناحیه آبی) می‌رسد.



شکل ۳: تأثیر pH محیط بر درصد حذف سیپروفلوکسازین



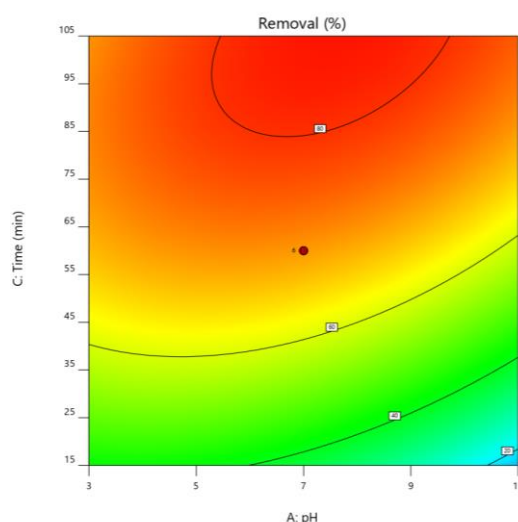
شکل ۴: تأثیر همزمان pH و اثرات غلظت اولیه بر راندمان حذف سیپروفلوکسازین

(عامل A، محور x) و غلظت اولیه سیپروفلوکسازین (عامل B، محور y). این نمایش دو بعدی دستاوردهایی را در مورد شرایط عملیاتی بهینه برای فرآیند تصفیه ارائه می‌دهد. موثرترین عملکرد تخریب (حذف $\geq 70\%$) در یک منطقه کاملاً تعریف شده با محدوده pH بین ۵ الی ۷ و غلظت‌های اولیه بین ۴-۷ ppm مشاهده می‌شود که توسط ناحیه نارنجی تیره نشان داده می‌شود. این منطقه بهینه یک رابطه هم افزایی بین شرایط pH نسبتاً اسیدی تا خنثی و غلظت آلاینده‌های متوسط را نشان می‌دهد. با افزایش pH بیش از ۷ به سمت شرایط قلیایی‌تر (۹-۱۱)، کاهش قابل توجهی در راندمان حذف در تمام سطوح غلظت رخ می‌دهد. این روند تأیید می‌کند که شرایط قلیایی به طور کلی برای تخریب

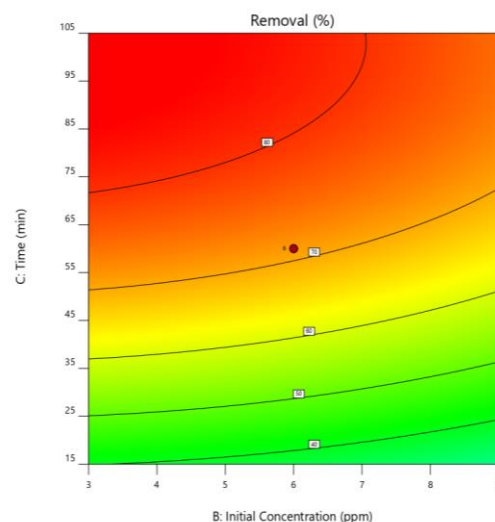
تمام غلظت‌های اولیه مشهود است و تأیید می‌کند که زمان واکنش طولانی به طور قابل توجهی فرآیند تخریب را بدون توجه به غلظت آلاینده اولیه افزایش می‌دهد. خطوط کانتور چندین نکته کلیدی را در مورد رفتار سیستم فوتوکاتالیستی نشان می‌دهد که در زمان‌های تصفیه کوتاه‌تر (۱۵-۳۵ دقیقه)، راندمان حذف نسبتاً پایین (۴۰-۵۰٪) باقی می‌ماند و تنها تغییرات متوسطی در غلظت‌های اولیه مختلف دارد. این نشان می‌دهد که در مراحل اولیه واکنش، ظرفیت حذف سیستم در درجه اول توسط سینتیک واکنش به جای بار آلاینده اولیه محدود می‌شود. با افزایش زمان تصفیه (بیش از ۵۰ دقیقه)، اثر بارزتر غلظت اولیه آشکار می‌شود. خط کانتور حذف ۷۰ درصد نشان می‌دهد که این سطح از کارایی را می‌توان در غلظت‌های اولیه پایین‌تر (تقریباً ۵۰ دقیقه در ۳ ppm) در مقایسه با غلظت‌های بالاتر (حدود ۶۰ دقیقه در ۹ ppm) سریع‌تر به دست آورد. بالاترین راندمان حذف (بیش از ۸۰٪ ناحیه قرمز تیره) با زمان تصفیه بیش از ۷۰-۸۰ دقیقه به دست می‌آید. این نشان می‌دهد که سیستم می‌تواند به طور موثر غلظت‌های آلاینده بالاتری را تحمل کند اما برای دستیابی به نرخ حذف قابل توجه به زمان بیشتری نیاز دارد. این کانتور همچنین نشان می‌دهد که سیستم فوتوکاتالیستی کارایی خود را در طیف وسیعی از غلظت‌های اولیه حفظ می‌کند و استحکام این فناوری را برای تصفیه آب‌هایی با سطوح مختلف آلودگی سیپروفلوکساسین برجسته می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

این مطالعه نشان داد که نانوذرات TiO_2 همراه با اشعه فرابنفش (UV) می‌تواند در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط آبی موثر باشد. همچنین مشخص شد که کارایی فرایند فتوکاتالیستی در حذف سیپروفلوکساسین رابطه مستقیمی با زمان و رابطه معکوس با غلظت اولیه داشت. علاوه بر این pH در کارایی فرایند فتوکاتالیستی موثر بوده؛ به طوری که در pH حدود ۵ الی ۷ بیشترین درصد حذف مشاهده شد. این فرآیند با افزایش قابلیت تجزیه آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیر و کاهش مصرف انرژی و هزینه مواد، عملکردی پایدار و رضایت‌بخش از خود نشان داد. این نتایج می‌تواند به توسعه فناوری‌های نوین در تصفیه فاضلاب‌های دارویی و مقابله با بحران مقاومت آنتی‌بیوتیکی کمک شایانی نماید.



شکل ۵: تأثیر همزمان pH و اثرات زمان تصفیه بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین



شکل ۶: تأثیر همزمان غلظت اولیه و اثرات زمان تصفیه بر حذف سیپروفلوکساسین

۳-۶ تجزیه و تحلیل غلظت اولیه و اثرات زمان تصفیه بر حذف سیپروفلوکساسین

شکل ۶ کانتور رابطه بین غلظت اولیه سیپروفلوکساسین (عامل B، محور x، در محدوده ۳-۹ ppm) و زمان تصفیه (عامل C، محور y، در محدوده ۱۵-۱۰۵ دقیقه) را بر راندمان حذف فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین نشان می‌دهد. گرادیان رنگ از سبز (درصد حذف پایین‌تر) در پایین به قرمز شدید (درصد حذف بالاتر) در بالای کانتور تغییر می‌کند، که نشان‌دهنده همبستگی مثبت قوی بین زمان تصفیه و راندمان حذف است. این رابطه در

References

- ARSLAN-ALATON, I., TURELI, G. & OLMEZ-HANCI, T. 2009. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202, 142-153.
- CHANDEL, N., AHUJA, V., GURAV, R., KUMAR, V., TYAGI, V. K., PUGAZHENDHI, A., KUMAR, G., KUMAR, D., YANG, Y.-H. & BHATIA, S. K. 2022. Progress in microalgal mediated bioremediation systems for the removal of antibiotics and pharmaceuticals from wastewater. *Science of the Total Environment*, 825, 153895.
- EYDIVAND, S. & NIKAZAR, M. 2015. Degradation of 1, 2-dichloroethane in simulated wastewater solution: a comprehensive study by photocatalysis using TiO₂ and ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Communications*, 202, 102-111.
- FRIEDMAN, I., ZUCKERMAN, S. & MCCATTY, E. 1953. The inactivation of antibiotics by cation exchange resins.
- FRIES, E., CROUZET, C., MICHEL, C. & TOGOLA, A. 2016. Interactions of ciprofloxacin (CIP), titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles and natural organic matter (NOM) in aqueous suspensions. *Science of The Total Environment*, 563, 971-976.
- HASSANI, A., KHATAEE, A., KARACA, S. & FATHINIA, M. 2016. Heterogeneous photocatalytic ozonation of ciprofloxacin using synthesized titanium dioxide nanoparticles on a montmorillonite support: parametric studies, mechanistic analysis and intermediates identification. *RSC Advances*, 6, 87569-87583.
- ISARI, A. A., HAYATI, F., KAKAVANDI, B., ROSTAMI, M., MOTEVASSEL, M. & DEHGHANIFARD, E. 2020. N, Cu co-doped TiO₂@functionalized SWCNT photocatalyst coupled with ultrasound and visible-light: an effective sono-photocatalysis process for pharmaceutical wastewaters treatment. *Chemical Engineering Journal*, 392, 123685.
- JIANG, W.-T., CHANG, P.-H., WANG, Y.-S., TSAI, Y., JEAN, J.-S., LI, Z. & KRUKOWSKI, K. 2013. Removal of ciprofloxacin from water by birnessite. *Journal of Hazardous Materials*, 250, 362-369.
- KAVURMACI, S. S. & BEKBOLET, M. 2013. Photocatalytic degradation of humic acid in the presence of montmorillonite. *Applied clay science*, 75, 60-66.
- KHATAEE, A. & KASIRI, M. B. 2010. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328, 8-26.
- KRASUCKA, P., PAN, B., OK, Y. S., MOHAN, D., SARKAR, B. & OLESZCZUK, P. 2021. Engineered biochar—A sustainable solution for the removal of antibiotics from water. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126926.
- LI, Y. & KIM, S.-J. 2005. Synthesis and characterization of nano titania particles embedded in mesoporous silica with both high photocatalytic activity and adsorption capability. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 12309-12315.
- LIU, P., WU, Z., CANNIZZO, F. T., MANTEGNA, S. & CRAVOTTO, G. 2022. Removal of antibiotics from milk via ozonation in a vortex reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 440, 129642.
- MANGLA, D., SHARMA, A. & IKRAM, S. 2022. Critical review on adsorptive removal of antibiotics: Present situation, challenges and future perspective. *Journal of Hazardous Materials*, 425, 127946.
- MEENA, V., SWAMI, D., CHANDEL, A., JOSHI, N. & PRASHER, S. O. 2024. Selected emerging contaminants in water: Global occurrence, existing treatment technologies, regulations and associated risk. *Journal of Hazardous Materials*, 136541.
- OLATUNDE, O. C., KUVAREGA, A. T. & ONWUDIWE, D. C. 2020. Photo enhanced degradation of polyfluoroalkyl and perfluoroalkyl substances. *Heliyon*, 6.
- PRAKASH, O., TRIPATHY, P., PANCHAL, D., SHARMA, A. & PAL, S. 2023. Advance oxidation processes for remediation of antibiotics from wastewater. *Degradation of Antibiotics and Antibiotic-Resistant Bacteria from Various Sources*. Elsevier.
- REN, G., HAN, H., WANG, Y., LIU, S., ZHAO, J., MENG, X. & LI, Z. 2021. Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A review. *Nanomaterials*, 11, 1804.
- SAMAL, K., MAHAPATRA, S. & ALI, M. H. 2022. Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. *Energy Nexus*, 6, 100076.
- SCHNEIDER, J., MATSUOKA, M., TAKEUCHI, M., ZHANG, J., HORIUCHI, Y., ANPO, M. & BAHNEMANN, D. W. 2014. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical reviews*, 114, 9919-9986.
- SELVAM, K., MURUGANANDHAM, M. & SWAMINATHAN, M. 2005. Enhanced heterogeneous ferrioxalate photo-fenton degradation of reactive orange 4 by solar light. *Solar energy materials and solar cells*, 89, 61-74.
- SOLTANI, R. D. C., REZAEI, A., SAFARI, M., KHATAEE, A. & KARIMI, B. 2015. Photocatalytic degradation of formaldehyde in aqueous solution

- using ZnO nanoparticles immobilized on glass plates. *Desalination and Water Treatment*, 53, 1613-1620.
- TEZCANLI-GUYER, G. & INCE, N. 2003. Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, 235-240.
- VIDAL, A., DÍAZ, A., EL HRAIKI, A., ROMERO, M., MUGURUZA, I., SENHAJI, F. & GONZÁLEZ, J. 1999. Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plant studies. *Catalysis Today*, 54, 283-290.
- ZHAO, W., DUAN, J., JI, B., MA, L. & YANG, Z. 2020. Novel formation of large area N-TiO₂/graphene layered materials and enhanced photocatalytic degradation of antibiotics. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 102206.