VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology, Vol. 40, No. 2 (2024) 73-79

VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology

Journal homepage: https://js.vnu.edu.vn/NST

Original Article

Synthesis of $NiFe_2O_4$ Photocatalyst to Apply for Treatment of Residual Tetracycline in Aqueous Environment with Addition of H_2O_2

Dang Minh Duc, Cat Minh Hang, Dinh Tuong Van, Nguyen Viet Khoa, Tran Thuy Linh, Nguyen Thi Hanh, Pham Thanh Dong*

VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

Received 29 March 2024
Revised 08 April 2024; Accepted 09 April 2024

Abstract: In this study, $NiFe_2O_4$ was successfully synthesized by hydrothermal method for the treatment of residual tetracycline (TC) in the aqueous environment. The study also investigated the effect of H_2O_2 as an electron acceptor to enhance TC photocatalytic degradation of the synthesized $NiFe_2O_4$. The properties of synthesized materials were determined by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis absorption spectroscopy (UV-VIS), and vibrating sample magnetometer (VSM) systems. The obtained results indicated that the synthesized $NiFe_2O_4$ were nano-particles with average size of approximately 50 nm. The synthesized $NiFe_2O_4$ also exhibited high visible light absorption and magnetic ability. The TC removal results indicated that the $NiFe_2O_4$ adsorbed a certain amount of tetracycline under dark conditions. Under visible light, the $NiFe_2O_4$ further degraded significant tetracycline amount. After 180 mins, TC removal by the $NiFe_2O_4$ was 80.12% (without H_2O_2) and 90.09% (with the addition of H_2O_2). This indicated that H_2O_2 effectively acted as the electron acceptor for hydroxyl radical production to degrade tetracycline.

Keywords: $NiFe_2O_4$; tetracycline; photocatalyst; magnetic property.

* Corresponding author.
E-mail address: dong2802@vnu.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5654

Tổng hợp vật liệu xúc tác quang $NiFe_2O_4$ và khảo sát khả năng xử lý Tetracycline trong môi trường khi có mặt H_2O_2

Đặng Minh Đức, Cát Minh Hằng, Đinh Tường Vân, Nguyễn Viết Khoa, Trần Thuỳ Linh, Nguyễn Thị Hạnh, Phạm Thanh Đồng*

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 29 tháng 3 năm 2024
Chỉnh sửa ngày 08 tháng 4 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 09 tháng 4 năm 2024

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, vật liệu $NiFe_2O_4$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt để xử lý dư lượng tetracycline (TC) trong môi trường nước. Cấu trúc và các đặc trưng tính chất của vật liệu tổng hợp được xác định bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM), phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) và phép đo từ kế mẫu rung (VSM). Kết quả phân tích chỉ ra rằng vật liệu tổng hợp có độ tinh khiết cao, là các hạt nano có kích thước khoảng 50 nm và có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến. Ngoài ra, kết quả phân tích từ tính chỉ ra rằng vật liệu có tính chất siêu thuận từ, có thể được thu hồi bằng từ trường ngoài sau quá trình sử dụng. Hiệu suất phân hủy TC trên vật liệu $NiFe_2O_4$ khi không có mặt H_2O_2 và có mặt H_2O_2 sau 180 phút lần lượt đạt 80,12 và 90,09%. Kết quả này chỉ ra H_2O_2 có thể đóng vai trò như chất nhận điện tử để thúc đẩy quá trình quang xúc tác phân huỷ TC của vật liệu $NiFe_2O_4$.

Từ khóa: $NiFe_2O_4$; tetracycline; photocatalyst; manegtic property.

1. Mở đầu

Trong thế kỉ 21, tetracycline nói riêng cũng như các loại kháng sinh khác nói chung đang được sử dụng phổ biến do tính tiện lợi và khả năng kháng khuẩn tốt [1]. Tuy nhiên, việc lạm dụng tetracycline đã dẫn đến tình trạng tồn dư kháng sinh trong môi trường [2]. Sự tồn dư kháng sinh là nguyên nhân dẫn đến tình trạng kháng kháng sinh ở vi khuẩn, từ đó làm tăng tỉ lệ tử vong khi nhiễm phải vi khuẩn kháng kháng sinh và gây ảnh hưởng đến môi trường [3]. Do đó, việc xử lý lượng tetracycline tồn dư trong môi trường nói riêng và các kháng sinh khác nói chung đang là yêu cầu cấp bách cần được quan tâm, giải quyết.

Một số công nghệ đã và đang được sử dụng để loại bỏ dư lượng tetracycline tồn dư trong môi trường như công nghệ phân hủy sinh học, công nghệ hấp phụ và công nghệ quang xúc tác,…[4-6]. Trong số các công nghệ kể trên, công nghệ quang xúc tác đang được ứng dụng rộng rãi như một giải pháp kinh tế, hiệu quả và thân thiện với môi trường. Công nghệ quang xúc tác là công nghệ sử dụng vật liệu bán dẫn hoạt động dưới sự kích thích của ánh sáng có mức năng lượng phù hợp để tạo ra các gốc tự do nhằm phân hủy các chất ô nhiễm [7]. Trong số các vật liệu bán dẫn được sử dụng cho quá trình quang xúc tác thì $NiFe_2O_4$ đã và đang nổi lên là vật liệu có triển vọng do các đặc tính nổi trội như năng lượng vùng cấm tương đối thấp, giá thành rẻ, độ bền cao, có từ tính, từ đó có thể thu hồi vật liệu một cách dễ dàng sau khi sử dụng [8, 9]. Khi được sử dụng làm vật liệu quang xúc tác thì $NiFe_2O_4$ có thể hoạt động dưới sự kích thích của ánh sáng khả kiến để tạo thành các cặp điện tử và lỗ trống quang sinh. Vùng dẫn của $NiFe_2O_4$ có thế khử vào khoảng -0,6 eV, âm hơn thế khử của $O_2/O_2^{\bullet-}$ (-0,13 2V)

* Tác giả liên hệ.
Địa chỉ email: dong2802@vnu.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5654

nên khử được O_2 thành $O_2^{\bullet-}$, từ đó sinh ra các gốc hydroxyl ($HO^{\bullet}$), là tác nhân chính giúp phân huỷ các chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường [10]. Tuy nhiên quá trình quang xúc tác thường bị cản trở do sự tái tổ hợp nhanh của các cặp điện tử - lỗ trống quang sinh. Chính vì vậy, các tác nhân nhận điện tử như H_2O_2 và O_3 thường được thêm vào hệ xử lý để giảm tốc độ tái kết hợp của lỗ trống với điện tử, từ đó tạo ra thêm các gốc hydroxyl, giúp nâng cao hiệu quả quá trình quang xúc tác để xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy như tetracycline và các loại kháng sinh khác một cách hiệu quả [11]. Do đó, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp $NiFe_2O_4$ sử dụng làm vật liệu xúc tác quang để xử lý tetracycline trong môi trường nước, đồng thời khảo sát vai trò của nhận điện tử của H_2O_2 trong quá trình xử lý tetracycline của vật liệu.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Tổng hợp vật liệu $NiFe_2O_4$

Vật liệu $NiFe_2O_4$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Cụ thể, 2,376 g $NiCl_2$ (Sigma-Aldrich, 99%) và 5,406 g $FeCl_3$ (Sigma-Aldrich, 99%) được lần lượt hoà tan trong hai cốc thuỷ tinh, mỗi cốc chứa 20 mL nước đề ion. Đồng thời, 6,304 g acid citric cũng được hoà tan vào trong cốc chứa 30 mL nước đề ion. Cả ba dung dịch được khuấy trong 30 phút ở nhiệt độ phòng trước khi chia đều dung dịch acid citric để lần lượt cho vào dung dịch $NiCl_2$ và $FeCl_3$. Hai hỗn hợp thu được được tiếp tục khuấy riêng biệt thêm 30 phút, sau đó, được trộn lẫn và tiếp tục khuấy trong 3 h. Trong quá trình khuấy, dung dịch NaOH 10 M được thêm từ từ vào hỗn hợp để đạt được pH 12. Sản phẩm sau đó được chuyển vào bình Teflon 100 mL và tiến hành thủy nhiệt ở 180 ℃ trong 9 h. Sau khi kết thúc quá trình thủy nhiệt, sản phẩm sẽ được thu hồi bằng nam châm và rửa bằng quay ly tâm trong nước đề ion đến pH trung hòa trước khi sấy ở 80 ℃ trong 20 h và cuối cùng nung 400 ℃ trong 2 h.

2.2. Đặc trưng vật liệu

Cấu trúc của vật liệu tổng hợp được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy AXS D8 Advance, Bruker. Hình thái bề mặt của vật liệu được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy S-4800, Hitachi. Khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại, khả kiến (UV-Vis DRS) của vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis trên máy UV-3101PC, Shimadzu. Từ tính của vật liệu được xác định bằng phép đo từ kế mẫu rung (VSM).

2.3. Khảo sát khả năng phân hủy tetracycline

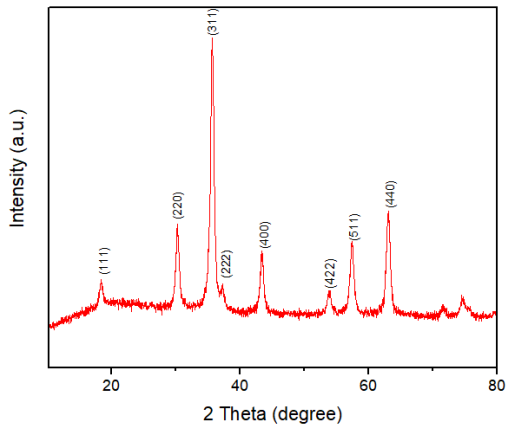
Cho 0,05 g vật liệu đã được nghiền mịn vào cốc thủy tinh chứa 200 mL dung dịch tetracycline 10 mg/L (pH 4). Hỗn hợp được khuấy trong bóng tối trong 2 h, sau đó được chiếu sáng bằng đèn compact (Rạng Đông, 40 W) và tiếp tục khuấy trong 3 giờ tiếp theo. Sau mỗi 30 phút từ khi bắt đầu quá trình khuấy, lấy 15 mL hỗn hợp đem lọc qua giấy lọc rồi sau đó ly tâm ở tốc độ 3000 vòng/phút trong 10 phút. Dung dịch thu được được phân tích định lượng bằng máy quang phổ hấp thụ UV-Vis ở bước sóng 358 nm để xác định lượng tetracycline còn lại trong dung dịch. Đối với quá trình khảo sát vài trò của H_2O_2, 0,5 mL H_2O_2 30% được thêm vào dung dịch tetracycline trước khi khuấy và tiến hành các bước thí nghiệm tương tự như quá trình khảo sát không có H_2O_2.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng vật liệu

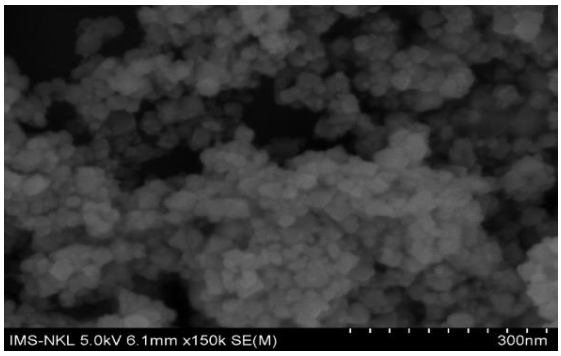
Kết quả phân tích XRD của vật liệu $NiFe_2O_4$ được trình bày ở Hình 1. Từ kết quả phân tích trên giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy, vật liệu $NiFe_2O_4$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có độ kết tinh tốt với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở vị trí góc 2θ lần lượt là 18,36º; 30,28 º; 35,69 º; 37.27 º; 43,36 º; 53,82 º; 57.52 º và 62,98 º tương ứng với các đặc trưng cho các mặt phản xạ (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) và (440) của vật liệu. Các chỉ số trên cho kết quả phù hợp cao với thẻ chuẩn PDF số 1006116 của vật liệu $NiFe_2O_4$ chuẩn. Ngoài ra, kết quả XRD không phát hiện các đỉnh nhiễu xạ lạ, từ đó cho thấy không có các tạp chất như NiO hay α-Fe_2O_3 lẫn trong vật liệu

tổng hợp. Như vậy, kết quả phân tích XRD chỉ ra rằng đã tổng hợp thành công vật liệu $NiFe_2O_4$ với độ tinh khiết cao.



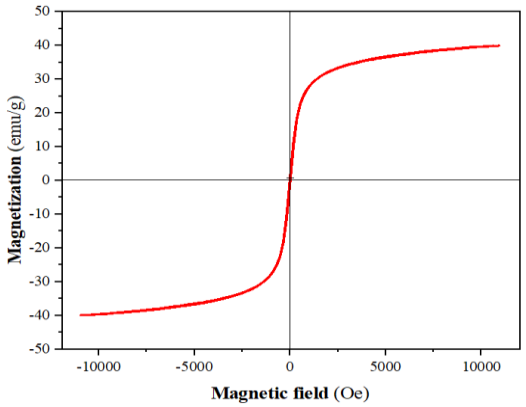
Hình 1. Kết quả phân tích XRD của vật liệu $NiFe_2O_4$.

Kết quả phân tích ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu $NiFe_2O_4$ được trình bày ở Hình 2. Từ ảnh SEM ta nhận thấy, vật liệu tổng hợp $NiFe_2O_4$ là các hạt nano có kích thước tương đối đồng đều. Bên cạnh đó, ảnh SEM cũng chỉ ra rằng, kích thước trung bình của các hạt nano này vào khoảng 50 nm.



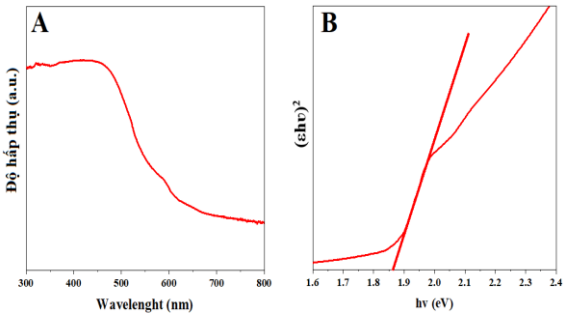
Hình 2. Ảnh SEM kích thước 300 nm của vật liệu $NiFe_2O_4$.

Kết quả phân tích từ kế mẫu rung của vật liệu được trình bày ở Hình 3. Hình 3 cho thấy đường cong từ trễ của vật liệu $NiFe_2O_4$ có dạng chữ S, lực kháng từ của vật liệu gần như bằng 0 cho thấy tính chất siêu thuận từ. Độ từ bão hòa của vật liệu là khoảng 40 emu/g. Giá trị độ từ bão hòa cao chỉ ra vật liệu có thể tách ra khỏi dung dịch khi có tác dụng của từ trường ngoài.



Hình 3. Đường cong từ trễ của vật liệu $NiFe_2O_4$.

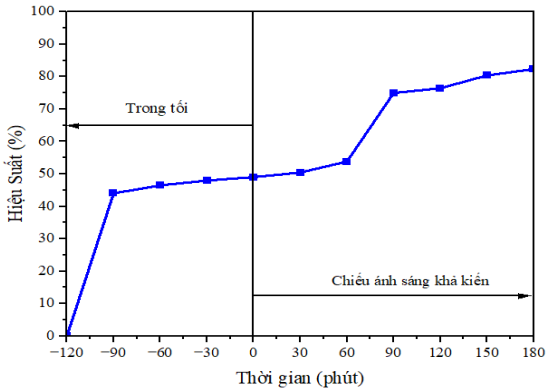
Khả năng hấp thụ quang và năng lượng vùng cấm của vật liệu $NiFe_2O_4$ được đánh giá bằng phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại-khả kiến. Kết quả thu được trình bày trên Hình 4A cho thấy có một dải hấp thụ bức xạ bắt đầu từ vùng tử ngoại trải dài sang vùng khả kiến, bờ hấp thụ phần lớn nằm trong vùng bức xạ màu xanh của quang phổ mặt trời, vật liệu có khả năng hấp thụ quang trong vùng khả kiến. Dựa trên sự kết hợp phương trình Kubelka-Munk với đồ thị Tauc, năng lượng vùng cấm của vật liệu $NiFe_2O_4$ là 1,87 eV (Hình 4B).



Hình 4. Phổ UV-Vis (A) và đồ thị Tauc (B) của vật liệu $NiFe_2O_4$.

3.2. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Kết quả khảo sát khả năng xử lý tetracycline trong bóng tối 2 giờ (hấp phụ) và khi được chiếu sáng 3 giờ (quang xúc tác phân hủy) được trình bày trong trong Hình 5.



Hình 5. Kết quả xử lý tetracycline của vật liệu $NiFe_2O_4$ trong bóng tối và khi được chiếu sáng.

Từ Hình 5 ta thấy, khi ở trong bóng tối, vật liệu $NiFe_2O_4$ có khả năng hấp phụ một lượng tetracycline nhất định. Việc hấp phụ tetracycline trên bề mặt vật liệu nói chung và $NiFe_2O_4$ nói riêng là một quá trình phức tạp, bao gồm nhiều tương tác khác nhau, trong đó, lực Van der Waals là một trong những nhân tố đóng vai trò quan trọng nhất [12]. Các electron chuyển động bên trong cấu trúc của $NiFe_2O_4$ và TC tạo ra lưỡng cực tạm thời, từ đó giúp cho $NiFe_2O_4$ có thể bắt giữ tetracycline bằng lực hút Van der Waals. Ngoài ra, các nhóm hydroxyl trên bề mặt $NiFe_2O_4$ cũng có thể tạo liên kết hydro với các nhóm carbonyl (C=O) và amin (NH_2) trong cấu trúc tetracycline để thúc đẩy quá trình hấp phụ [13]. Khả năng hấp phụ TC của vật liệu đạt đến cân bằng sau 30 phút (Hình 5). Hiệu suất hấp phụ tetracycline của vật liệu đạt khoảng từ 46%. Mặt khác, sau khi được chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến, vật liệu $NiFe_2O_4$ đã thể hiện hoạt tính quang xúc tác để phân huỷ thêm một lượng TC nhất định. Khi được kích thích bằng nguồn ánh sáng có năng lượng lớn hơn hoặc bằng năng lượng vùng cấm thì vật liệu $NiFe_2O_4$ có thể sinh ra các cặp electron (e^-) và lỗ trống (h^+) quang sinh lần lượt cư trú trên vùng dẫn và vùng hóa trị của vật liệu [14]. Sau đó, electron tham gia vào quá trình khử O_2 tạo các gốc tự do trung gian $O_2^{\bullet-}$ trước khi hình thành gốc $HO^\bullet$ [15]. Gốc $HO^\bullet$ hình thành có khả năng phân huỷ hiệu quả các chất hữu cơ độc hại trong môi trường nói chung và tetracycline nói riêng [16]. Cơ chế của quá trình quang xúc tác phân huỷ tetracycline của vật liệu $NiFe_2O_4$ được trình bày theo các phản ứng sau:

$NiFe_2O_4 + h\nu \rightarrow e_{CB}^- + h_{vb}^+$

$e_{CB}^- + O_2 \rightarrow {}^\bullet O_2^-$

${}^\bullet O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$

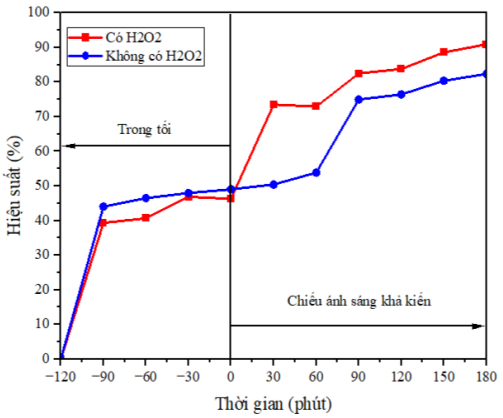
$e^- + HO_2^\bullet + H^+ \rightarrow H_2O_2$

$e^- + H_2O_2 \rightarrow {}^\bullet OH + {}^-OH$

$TC + {}^\bullet OH \rightarrow$ Sản phẩm phân hủy

Sau khi được kích thích bằng ánh sáng khả kiến trong 90 phút thì hiệu suất xử lý TC đạt mức 75,04% và tiếp tục tăng lên lần lượt là 80% và 80,12% sau 150 phút và 180 phút chiếu sáng.

Kết quả xử lý tetracycline của vật liệu $NiFe_2O_4$ ở trong điều kiện có và không có H_2O_2 được trình bày ở Hình 6.



Hình 6. Kết quả xử lý tetracycline của vật liệu $NiFe_2O_4$ khi có và không có H_2O_2.

Ta thấy, trong bóng tối, sự có mặt của H_2O_2 không làm thay đổi hiệu suất xử lý TC của vật liệu một cách đáng kể. Từ đó cho thấy, H_2O_2 không hỗ trợ quá trình hấp phụ TC của vật liệu $NiFe_2O_4$. Tuy nhiên khi được chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến thì hiệu suất xử lý TC của vật liệu tăng lên một cách nhanh chóng. Một trong những nhược điểm của vật liệu quang xúc tác nói chung và $NiFe_2O_4$ nói riêng là sự tái kết hợp nhanh chóng của cặp electron và lỗ trống quang sinh sau khi được sinh ra [15]. Khi H_2O_2 được sử dụng, nó có thể tham gia phản ứng với electron (nhận electron) để tạo thành gốc tự do $^\bullet OH$:

$H_2O_2 + e^- \rightarrow {}^\bullet OH + {}^-OH$

Quá trình này không những giúp tạo ra thêm gốc tự do •OH mà còn giúp làm giảm sự tái tổ hợp của electron và lỗ trống quang sinh [16], từ đó giúp phân hủy tetracycline một cách hiệu quả hơn.

Từ kết quả ở Hình 6 có thể thấy, hiệu suất phân hủy tetracycline của vật liệu $NiFe_2O_4$ khi có mặt H_2O_2, và sau 30 phút chiếu sáng là 73,52%, cao hơn rất nhiều so với khi không có mặt H_2O_2 (50,40%). Khi tiếp tục được chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến, thì hiệu suất xử lý TC của vật liệu tăng. Kết quả này cho thấy H_2O_2 có thể hoạt động hiệu quả như chất nhận electron để gia tăng hiệu quả xử lý TC của vật liệu $NiFe_2O_4$. Cụ thể, hiệu suất phân hủy TC trên vật liệu $NiFe_2O_4$ khi không có mặt H_2O_2 và có mặt H_2O_2 sau 180 phút lần lượt đạt 80,12 và 90,09%.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tổng hợp thành công vật liệu $NiFe_2O_4$ bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu tổng hợp $NiFe_2O_4$ có độ tinh khiết cao, là các hạt tinh thể nano có kích cỡ khoảng 50 nm, có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Ngoài ra, vật liệu $NiFe_2O_4$ cũng thể hiện từ tính cao với độ từ bão hòa khoảng 40 emu/g, từ đó cho thấy có thể thu hồi vật liệu sau quá trình sử dụng bằng từ trường ngoài. Kết quả khảo sát khả năng xử lý TC cho thấy, vật liệu $NiFe_2O_4$ đồng thời thể hiện khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác (dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến) để xử lý TC với hiệu suất đạt 80,12%. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy H_2O_2 đóng vai trò quan trọng để thúc đẩy quá trình quang xúc tác phân huỷ TC, qua đó, nâng cao hiệu suất phân hủy TC của vật liệu. Cụ thể, H_2O_2 phản ứng với các electron quang sinh giúp sinh ra nhiều gốc •OH hơn và cũng làm giảm khả năng tái tổ hợp của electron với lỗ trống quang sinh. Hiệu suất xử lý TC của vật liệu $NiFe_2O_4$ khi có mặt H_2O_2 đạt trên 90,09% sau 180 phút chiếu sáng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.05-2021.89.

Tài liệu tham khảo

[1] G. M. Eliopoulos, M. C. Roberts, Tetracycline Therapy: Update Clinical Infectious Diseases, Vol. 36, No. 4, 2003, pp. 462-467.

[2] Y. Amangelsin, Y. Semenova, M. Dadar, M. Aljofan, G. Bjørklund, The Impact of Tetracycline Pollution on the Aquatic Environment and Removal Strategies, Antibiotics, Vol. 12, No. 3, 2023, pp. 440.

[3] M. Thaker, P. Spanogiannopoulos, G. D. Wright, The Tetracycline Resistome, Cellular and Molecular Life Sciences, Vol. 67, 2010, pp. 419-431.

[4] X. Chen, Y. Yang, Y. Ke, C. Chen, S. Xie, A Comprehensive Review on Biodegradation of Tetracyclines: Current Research Progress and Prospect, Science of the Total Environment, Vol. 814, 2022, pp. 152852.

[5] Y. Gao, Y. Li, L. Zhang, H. Huang, J. Hu, S. M. Shah, X. Su, Adsorption and Removal of Tetracycline Antibiotics from Aqueous Solution by Graphene Oxide, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 368, No. 1, 2012, pp. 540-546.

[6] Q. Zhang, L. Jiang, J. Wang, Y. Zhu, Y. Pu, W. Dai, Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotics using Three-Dimensional Network Structure Perylene Dimide Supramolecular Organic Photocatalyst under Visible-Light Irradiation, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 277, 2020, pp. 119-122.

[7] M. R. A. Mamun, S. Kader, M. S. Islam, M. Z. H. Khan, Photocatalytic Activity Improvement and Application of UV-TiO_2 Photocatalysis in Textile Wastewater Treatment: A Review, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 7, No. 5, 2019, pp. 103248.

[8] K. Maaz, S. Karim, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, J. Liu, J. L. Duan, Synthesis and magnetic Characterization of Nickel Ferrite Nanoparticles Prepared by Co-Precipitation Route, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 321, No. 12, 2009, pp. 1838-1842.

[9] P. Chavan, L. R. Naik, Investigation of Energy Band Gap and Conduction Mechanism of Magnesium Substituted Nickel Ferrite Nanoparticles, Physica Status Solidi, Vol. 214, No. 9, 2017, pp. 1700077.

[10] S. Banerjee, S. C. Pillai, F. P. Laras, K. E. O'shea, J. A. Byrne, D. D. Dionysiou, New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis,

The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 5, No. 15, 2014, pp. 2543-2554.

[11] Y. Ding, W. Jiang, B. Liang, J. Han, H. Cheng, M. R. Haider, A. Wang, UV Photolysis as an Efficient Pretreatment Method for Antibiotics Decomposition and Their Antibacterial Activity Elimination, Journal of Hazardous Materials, Vol. 392, 2020, pp. 122321.

[12] M. Yehia, S. M. Ismail, S. S. A. Allah, S. Labib, M. B. Mohamed, Structural and Magnetic Properties of Ni Nanoferrites Doped With Rare Earth and Transition Metals, In Magnetic Nanostructured Materials, Elsevier, 2018, pp. 323-350.

[13] B. S. Speer, N. B. Shoemaker, A. A. Salyers, Bacterial Resistance to Tetracycline: Mechanisms, Transfer, and Clinical Significance, Clinical Microbiology Reviews, Vol. 5, No. 4, 1992, pp. 387-399.

[14] N. Arumugham, A. Mariappan, J. Eswaran, S. Daniel, R. Kanthapazham, P. Kathirvel, Nickel Ferrite-Based Composites and its Photocatalytic Application-A Review, Journal of Hazardous Materials Advances, Vol. 8, 2022, pp. 100156.

[15] K. Wenderich, G. Mul, Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review, Chemical Reviews, Vol. 116, No. 23, 2016, pp. 14587-14619.

[16] Q. Zhang, L. Jiang, J. Wang, Y. Zhu, Y. Pu, W. Dai, Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotics using Three-Dimensional Network Structure Perylene Diimide Supramolecular Organic Photocatalyst under Visible-Light Irradiation, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 277, 2020, pp. 119-122.