

## کارایی نانو کامپوزیت سبز مغناطیسی بر پایه فریت منگنز به منظور حذف تتراسایکلین هیدرو کلراید در حضور نور فرابنفش

فاطمه گلریز خاتمی<sup>۱</sup>

لعبت تقوی<sup>۲\*</sup>

[l.taghavi@srbiau.ac.ir](mailto:l.taghavi@srbiau.ac.ir)

نگین ناصح<sup>۳</sup>

همایون احمد پناهی<sup>۴</sup>

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۱۴

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۶/۶

### چکیده

**زمینه و هدف:** آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل ویژگی زیست‌تخریب‌پذیری پایین، حلالیت و سمیت زیاد، سلامت انسان و محیط‌زیست را تهدید می‌کنند. لذا هدف از انجام این مطالعه سنتز نانو کامپوزیت سبز مغناطیسی  $MnFe_2O_4/BiOI$  و حذف آلاینده تتراسایکلین از محلول‌های آبی به کمک این نانو کامپوزیت طی فرآیند فوتوکاتالیستی در حضور نور فرابنفش است.

**روش بررسی:** در این مطالعه، نانو کامپوزیت سبز مغناطیسی  $MnFe_2O_4/BiOI$  با استفاده از عصاره گیاهی همیشه‌بهار، در سال ۱۴۰۲-۱۴۰۱ سنتز شد و کارایی آن در حذف تتراسایکلین توسط نور فرابنفش مورد ارزیابی قرار گرفت. به‌منظور تعیین مشخصات این نانو کامپوزیت، از آنالیزهای XRD، VSM، TEM، FESEM و DRS استفاده گردید.

**یافته‌ها:** نانو کامپوزیت  $MnFe_2O_4/BiOI$  دارای ابعاد در محدوده ۴۵-۱۴ نانومتر، باند گپ  $1.7\text{ eV}$  و میزان اشباع مغناطیسی  $20\text{ emu/g}$  است. نتایج حاصل از فرآیند فوتوکاتالیستی گویای حذف ۱۰۰٪ تتراسایکلین در شرایط بهینه واکنش ( $\text{pH}=9$ ، غلظت  $20\text{ mg/L}$  تتراسایکلین، دوز  $0.5\text{ g/L}$  نانو کامپوزیت  $MnFe_2O_4/BiOI$  و زمان ۲۰۰ دقیقه)، است.

۱- دانشجوی دکتری رشته علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲- دانشیار گروه علوم محیط زیست و جنگل، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران. \* (مسئول مکاتبات).

۳- دانشیار گروه آموزش بهداشت و ارتقاء سلامت، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات سلولی و مولکولی، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.

۴- استاد گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

**بحث و نتیجه‌گیری:** این مطالعه نشان داد که رویکرد فرآیند فوتوکاتالیستی  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}/\text{UV}$  در تصفیه محلول‌های آبی حاوی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین مؤثر است.

**واژه‌های کلیدی:** سنتز سبز،  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}$ ، فرآیند فوتوکاتالیستی، تتراسایکلین، شرایط بهینه.

# The efficiency of the green magnetic nanocomposite based on manganese ferrite for the removal of tetracycline in the presence of ultraviolet light

Fatemeh Golrizkhatami <sup>1</sup>

Lobat Taghavi <sup>2\*</sup>

[ltaghavi@srbiau.ac.ir](mailto:ltaghavi@srbiau.ac.ir)

Negin Nasseh <sup>3</sup>

Homayon Ahmad Panahi <sup>4</sup>

Admission Date: January 4, 2024

Date Received: August 28, 2023

## Abstract

**Background and Objective:** Antibiotics, due to their low biodegradability, high solubility, and toxicity, threaten human health and the environment. The study aims to create the green magnetic nanocomposite MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOI and use it to clean up water solutions through a photocatalytic process when ultraviolet light is present.

**Material and Methodology:** In this study, carried out in 2022-2023, a green magnetic nanocomposite, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOI, was synthesized using an extract from the *Calendula officinalis* plant. It was then tested to assess its efficiency in removing tetracycline under ultraviolet light. The characteristics of this nanocomposite were determined through XRD, VSM, TEM, FESEM, and DRS analyses.

**Findings:** Nanocomposite MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOI has dimensions ranging from 14–45 nanometers, a band gap of 1.7 eV, and a magnetic saturation level of 19.92 emu/g. The photocatalytic process eliminated all tetracycline when the conditions were right: pH = 9, 20 mg/L of tetracycline, 0.5 g/L of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOI nanocomposite, and 200 minutes of reaction time.

**Discussion and Conclusion:** The results of this study demonstrate that the photocatalytic process using MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOI/UV can effectively treat water contaminated with tetracycline-containing antibiotics.

**Keywords:** Green synthesis, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOI, Photocatalytic process, Tetracycline, Optimal conditions

---

1- Ph.D. Candidate, Department of Environmental Science and Forest, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Department of Environmental Science and Forest, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. *\*(Corresponding Author)*

3- Associate Professor, Department of Health Education and Promotion, School of Health, Cellular and Molecular Research Center, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran.

4- Professor, Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

## مقدمه

در سنتز نانوکاتالیست ناهمگن، نانو ذرات مغناطیسی باعث تثبیت واکنش، بهبود فعالیت کاتالیستی و تسهیل جداسازی توسط آهنربای خارجی می‌شوند (۱۶). فریت منگنز به دلیل پایداری گرمایی و شیمیایی بالا، شکاف نواری باریک و خواص مغناطیسی، به‌عنوان گزینه‌ای مناسب در فرآیند فوتوکاتالیستی مورد توجه قرار گیرد (۱۷).

روش‌های فیزیکی به تجهیزات گران‌قیمت، دما و فشار بالا نیاز دارند و با توجه به ایجاد مشکلات جانبی از جمله سمیت و ... در سنتز به روش شیمیایی بهتر است از سنتز سبز (استفاده از گیاهان، باکتری‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها و غیره) که روشی سازگار با محیط‌زیست و ارزان‌تر است استفاده گردد (۱۸). گیاه همیشه‌بهار گیاهی از خانواده کاسنی، بومی ایران بوده و دارای ترکیبات فنولی، فلاونوئیدها، ساپونین‌ها، کاروتنوئیدها و موسیلاژ می‌باشد (۱۹).

با توجه به اثرات جانبی باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین بر محیط‌زیست، کارایی بالای فرایندهای اکسیداسیون در حذف آلاینده‌های آلی، تولید ساده و کمک به جداسازی آسان‌تر نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی، قابلیت بالای فوتوکاتالیست نیمه‌هادی در تصفیه آب و فاضلاب و نقش عصاره گیاهی به‌عنوان کاهنده و تثبیت‌کننده، در این پژوهش با استفاده از عصاره گیاه همیشه‌بهار نانو کامپوزیت  $MnFe_2O_4/BiOI$  سنتز شد و کارایی فوتوکاتالیستی آن در حضور نور فرابنفش به‌منظور حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین هیدرو کلراید از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

## مواد شیمیایی مورد استفاده

آهن سه نیترات ۹ آبه ( $FeN_3O_9 \cdot 9H_2O$ )، منگنز دی کلرید ۴ آبه ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ )، نیترات بیسموت ۵ آبه ( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ )، یدید پتاسیم (KI)، اتیلن گلیکول ( $C_2H_6O_2$ )، آب دی‌نویزه، متانول، اتانول، اسید هیدروکلریک و سود از شرکت مرک خریداری شد. نمک تتراسایکلین هیدرو کلراید ( $C_{22}H_{24}O_8N_2 \cdot HCl$ ) از سیگما آلدریچ تهیه شد.

آنتی‌بیوتیک‌ها در درمان‌های پزشکی و دامپزشکی در مبارزه با عفونت‌های باکتریایی و تغذیه آبزیان و دام‌ها استفاده می‌شوند (۱). کینولون‌ها، تتراسایکلین‌ها، آمینوگلیکوزیدها، ماکرولیدها و سولفونامیدها از رایج‌ترین آنتی‌بیوتیک‌های مورد استفاده هستند (۲). آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با ورود به محیط‌زیست می‌تواند جانوران آبی و خاکی را تحت تأثیر قرار داده و با ایجاد مقاومت باکتریایی، منجر به بروز بیماری‌های عفونی در انسان شود (۳). فرآیندهای متعددی مانند جذب سطحی (۴)، تبادل یونی (۵)، انعقاد (۶)، ازن زنی (۷)، اکسیداسیون الکتروشیمیایی (۸)، نانو فیلتر (۹)، تصفیه زیستی (۱۰) و فوتوکاتالیستی (۱۱) برای حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محیط استفاده می‌شوند، اما به دلیل چالش‌هایی مانند مصرف انرژی بالا، تجزیه ناقص، زمان طولانی و تشکیل آلاینده‌های ثانویه کارایی آن‌ها محدود است (۱۲).

فرآیند فوتوکاتالیستی مبتنی بر نیمه‌رساناها، نوعی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) است که دارای مزایایی مانند نرخ بالای اکسیداسیون آلاینده‌ها، تولید محدود آلاینده‌های ثانویه و مصرف انرژی پایین است و برای حذف آلاینده‌های آلی مخصوصاً آنتی‌بیوتیک‌ها مؤثر است (۱۲). در این فرآیند نور تابیده بر روی سطح کاتالیست منجر به ایجاد حفره‌ها ( $h^+$ ) و تحریک الکترون‌ها ( $e^-$ ) گشته، رادیکال‌های اکسیدکننده هیدروکسیل ( $HO^\bullet$ ) و سوپر اکسید ( $O_2^{\bullet-}$ ) تولید می‌شوند که توانایی بالایی در تجزیه آلاینده‌های آلی مانند تتراسایکلین دارند (۱۳ و ۱۴).

مواد نیمه‌رسانای فوتوکاتالیستی مختلف مانند  $C_3N_4$ ،  $TiO_2$ ،  $ZnO$ ،  $Fe_2O_3$  و  $CdS$  در فرآیندهای فوتوکاتالیستی به‌منظور جذب نور، تولید حفره‌های الکترونی و انتقال بار به سطوح در واکنش‌های اکسایش و کاهش مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۳). به‌منظور بهبود شکاف باند و افزایش کارایی سنتز، ماده نیمه‌رسانای جدیدی مانند  $BiOI$  به دلیل دارا بودن شکاف نواری باریک ( $2.1 - 1.63$  eV)، خواص شیمیایی پایدار، ساختار لایه‌ای، خاصیت غیر سمی و کم‌هزینه بودن بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است (۱۵).

یک گرم پودر نمک آلاینده درون بالن یک لیتری توسط آب دیونیزه به حجم رسانده، در ظرف پلاستیکی ریخته، در یخچال نگهداری و در طول فرآیند آزمایش مورد استفاده قرار گرفت.

#### انجام آزمایش‌های فوتوکاتالیستی

به منظور استفاده از منبع نور، از لامپ UV ۱۸ وات (PHILIP Co., Ltd., Pekan, Japan) استفاده شد. کارایی حذف تتراسایکلین در متغیرهای pH (۳، ۵، ۷ و ۹)، غلظت اولیه آلاینده (۰/۵، ۱/۰، ۲/۰، ۳/۰، ۴/۰، ۵/۰، ۶/۰، ۷/۰، ۸/۰ و ۹/۰ میلی‌گرم بر لیتر)، دوز نانو کامپوزیت (۰/۲۵، ۰/۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲/۰ گرم بر لیتر) و مدت زمان (۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در ظروف کوارتز ۴۰۰ میلی‌لیتری، در دمای محیط، چرخش همزن با سرعت ۳۵۰ در دقیقه انجام شد. ۲ میلی‌لیتر از نمونه محلول در زمان معین واکنش از هر ظرف خارج و سانتریفیوژ شد و غلظت باقی‌مانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (Perkin-Elmer, Shelton, CT 06484) در طول موج ۳۵۸ نانومتر قرائت شد. کارایی حذف (%) با استفاده از رابطه (۱) با قرائت غلظت تتراسایکلین در آغاز (C<sub>0</sub>) و در زمان معین (C<sub>t</sub>) محاسبه شد.

$$\text{کارایی}(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

#### نتایج و بحث

##### تعیین مشخصات

##### XRD

شکل ۱ بیانگر الگوهای پراش اشعه ایکس MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOI است. پیک‌های پراکندگی MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در مقادیر ۲θ معادل ۱۸/۱۲°، ۳۰/۱۳°، ۳۵/۵۷°، ۳۷/۳۷°، ۴۳/۰۵°، ۵۳/۵۱°، ۵۷/۰۳° و ۶۲/۵۵° نسبت داده شدند (۲۱) که با (JCPDS card no. 96-230-0586) هماهنگ است (۲۲). این پیک‌ها را می‌توان در الگوی XRD نانو کامپوزیت پس از پوشش با BiOI نیز مشاهده کرد. پیک‌های پراش در ۳۰/۰۷°، ۳۲/۰۳° و ۴۸/۱۲° نشانگر حضور BiOI است (۲۳). از معادله شرر (رابطه ۲) برای تعیین اندازه متوسط (D) استفاده شد.

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (2)$$

#### سنتز نانو کامپوزیت سبز مغناطیسی MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOI

##### عصاره گیری از گیاه همیشه‌بهار

گیاه با آب دیونیزه شسته، خشک‌شده و عصاره‌گیری به روش پرکولاسیون با متانول انجام شد. محلول حاصل را در روتاری قرار داده و پس از حذف متانول، عصاره گیاه به دست آمد (۲۰).

#### سنتز نانو ذرات سبز مغناطیسی MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

به منظور سنتز نانو ذرات MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، محلول‌های آبی نمک‌های آهن و منگنز با محلول آبی عصاره گیاهی ترکیب شد، پس از افزودن NaOH به ترکیب، روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. پس از سانتریفیوژ، شستشوی متعدد، خشک کردن در آون خلأ و قرار دادن در کوره، پودر نانوذره MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به دست آمد (۲۰).

#### سنتز نانو کامپوزیت سبز مغناطیسی MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOI

۰/۵ گرم از نانو ذرات MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در ۲۰ میلی‌لیتر محلول اتیلن گلیکول حل شده و در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. سپس ۱/۵۱ گرم Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O در ۱۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول حل و روی همزن مغناطیسی به شدت هم زده شد (محلول ۱). ۰/۵ گرم KI در ۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل و به محلول ۱ اضافه شد و ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس محلول در آون خشک گردید. پس از شستشوی متعدد و جمع‌آوری توسط آهنربای N<sub>42</sub> مجدداً در آون قرار گرفت تا خشک شود (۲۰).

#### تعیین مشخصات نانو کامپوزیت سبز مغناطیسی

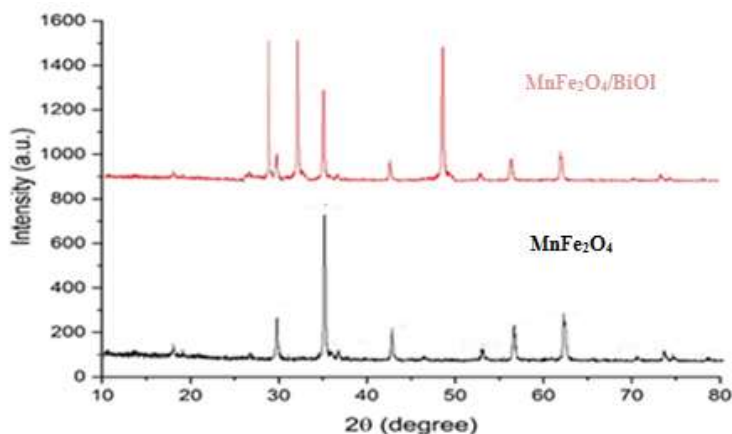
##### MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOI

به منظور بررسی تعیین مشخصات نانو کامپوزیت سبز مغناطیسی سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (Philips EM 208S)، میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (ZEISS Sigma 300)، پراش اشعه ایکس (Philips PW1730، مغناطیس‌سنج ارتعاشی (MDKB) و طیف‌سنجی بازتابی (SCINCO: S-4100) استفاده شد.

#### تهیه محلول سنتتیک تتراسایکلین

نشان‌دهنده زاویه پراش است (۲۰). میانگین اندازه بلور نمونه نانو کامپوزیت  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}$ ، ۱۴/۲۳ نانومتر به دست آمد.

در این رابطه،  $K$  مقدار ثابت،  $\lambda$  طول موج تابش اشعه ایکس،  $\beta$  عرض پیک در نیمه حداکثر در هر  $2\theta$  معین (به رادیان) و  $\theta$



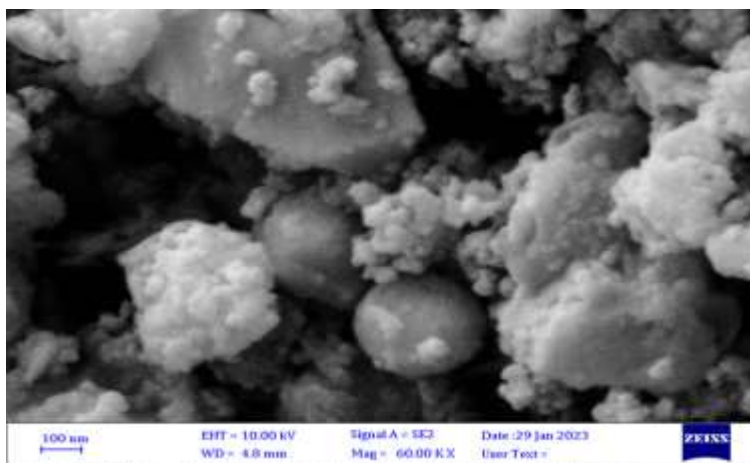
شکل ۱- آنالیز XRD نانوذره  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  و نانو کامپوزیت  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}$

Figure 1. XRD patterns of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticle and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}$  nanocomposite.

### FESEM

انباشتگی دارد. ابعاد نانو کامپوزیت سنتز شده در محدوده ۱۴ تا ۴۴ نانومتر بود.

تصویر FESEM (شکل ۲) نشان داد که  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  شکل کروی دارد،  $\text{BiOI}$  دارای لبه‌های تیز و ظاهر صفحه مانند است و ابعاد این صفحات یکسان نیست و ماده سنتز شده تمایل به



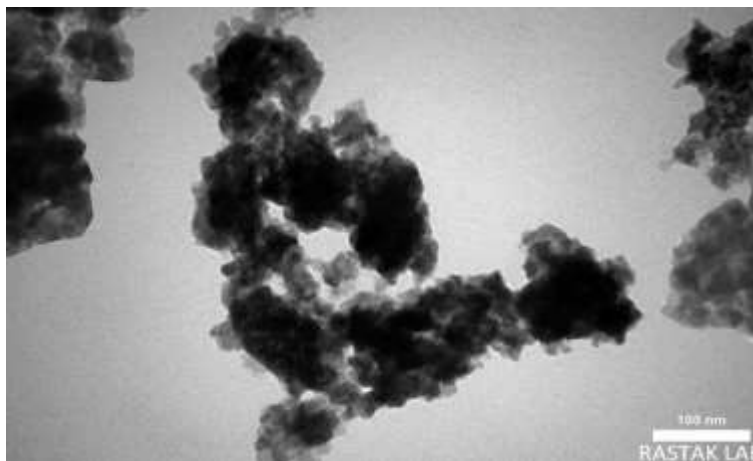
شکل ۲- تصویر FESEM نانو کامپوزیت  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}$

Figure 2. FESEM image for  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}$  nanocomposite.

### TEM

$\text{BiOI}$  در نانو کامپوزیت آمورف  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}$  قرار نگرفته است.

تصویر TEM از نانوکاتالیست (شکل ۳) ذرات کروی  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  را نشان می‌دهد که به دلیل خاصیت مغناطیسی تمایل به تجمع دارند و خاصیت مغناطیسی تحت تأثیر پوشش



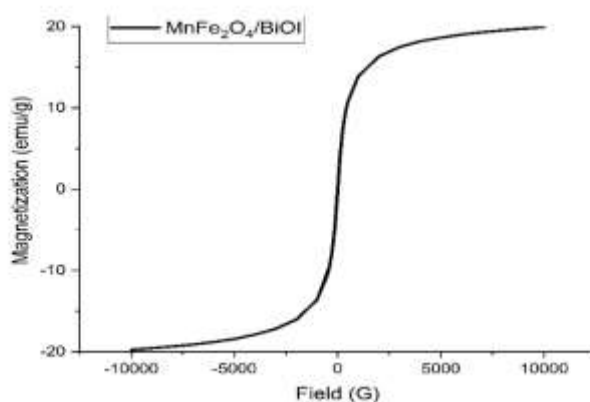
شکل ۳- تصویر TEM نانو کامپوزیت  $MnFe_2O_4/BiOI$ .

Figure 3. TEM image for  $MnFe_2O_4/BiOI$  nanocomposite.

### VSM

مغناطیسی بر روی هسته مغناطیسی است. با وجود این،  $MnFe_2O_4/BiOI$  هنوز دارای ویژگی‌های مغناطیسی قابل توجهی است که آن را قادر می‌سازد بدون زحمت از محلول‌های آبی با آهنربا خارج شود.

مقدار اشباع مغناطیسی  $MnFe_2O_4/BiOI$ ،  $19/92 \text{ emu/g}$  مشاهده شد (شکل ۴). علت کاهش سطح اشباع مغناطیسی در این نانو کامپوزیت نسبت به مقدار اشباع مغناطیسی  $MnFe_2O_4$  ( $31/88 \text{ emu/g}$ ) در مقالات (۲۴) وجود مواد غیر



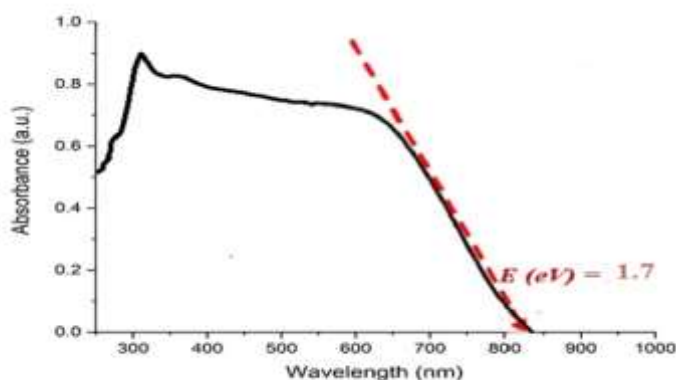
شکل ۴- آنالیز VSM نانو کامپوزیت  $MnFe_2O_4/BiOI$ .

Figure 4. VSM spectra of  $MnFe_2O_4$  nanoparticle and  $MnFe_2O_4/BiOI$  nanocomposite.

### DRS

$(\alpha \times hv)^2 = B (hv - E_g)$  (۳)  
در این معادله،  $B$  ضریب ثابت،  $hv$  انرژی فوتون (eV)،  $E_g$  شکاف باند (eV) و  $\alpha$  ضریب جذب نوری ( $1 \text{ eV/cm}^2$ ) است (۲۶).

شکاف نواری نانو کامپوزیت در شکل ۵ نشان داده شده است. طبق تحقیقات قبلی،  $BiOI$  دارای باند گپ ( $1/6 - 1/9 \text{ eV}$ ) است (۲۵). شکاف نواری نانو کامپوزیت  $MnFe_2O_4/BiOI$  با استفاده از رابطه (۳)  $1/7 \text{ eV}$  محاسبه شد که نشان می‌دهد پس از پوشاندن  $BiOI$  روی  $MnFe_2O_4$  تغییری در باند گپ ایجاد نشده است.



شکل ۵- آنالیز DRS نانو کامپوزیت  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}$

Figure 5. DRS analysis of the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}$  nanocomposite.

آمفوتریک و گروه‌های عاملی یونیزه متعدد آن افزایش یافت (۲۹). سه گروه عاملی پروتونه در مولکول تتراسایکلین  $\text{TC}_1$ ،  $\text{TC}_2$  و  $\text{TC}_3$  بوده که در محیط‌های آبی در pH های مختلف، دارای  $\text{pK}_a$  مختلفی هستند. به طوری که تتراسایکلین در  $\text{pH} < 3$  به صورت  $(\text{H}_4\text{TC}^+)$  و در  $3 < \text{pH} < 8$  به حالت خنثی  $(\text{H}_3\text{TC})$  و در  $8 < \text{pH} < 10$  به صورت  $(\text{H}_2\text{TC}^-)$  وجود دارد. این مطالعه نشان داده است که در فرآیند فوتوکاتالیستی زمانی که در محیط گونه  $\text{H}_4\text{TC}^+$  بیشتر است، حذف تتراسایکلین کمینه و زمانی که  $\text{H}_2\text{TC}^-$  بیشتر است، درصد حذف بیشینه است، زیرا دانسیته الکترونی در ساختار حلقه‌ای  $\text{H}_2\text{TC}^-$  در مقابل  $\text{H}_4\text{TC}^+$  بالاتر بوده و سبب افزایش حمله گونه‌های رادیکالی می‌گردد. نتایج این پژوهش با یافته‌های مطالعه Entezami و همکاران (۲۰۲۲) که باهدف بررسی کارایی حذف تتراسایکلین در حضور نور فرابنفش توسط نانو کامپوزیت  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZIF}-67$  انجام شده بود هم‌خوانی دارد (۳۰).

از طرفی در فرآیندهای فوتوکاتالیستی، رادیکال‌های هیدروکسیل حاصل از واکنش بین یون‌های هیدروکسید و حفره‌های مثبت به‌عنوان عاملی مهم در اکسیداسیون آلاینده در pH های خنثی و قلیایی عمل می‌کنند. همچنین سطح قابل‌دسترس نانو کامپوزیت به‌منظور جذب آلاینده تتراسایکلین و فوتون‌های نوری در محلول‌های آبی با pH اسیدی کاهش می‌یابد زیرا ذرات نانو کامپوزیت تمایل به تجمع و آگلومره شدن

تأثیر پارامترهای عملیاتی بر حذف تتراسایکلین در فرآیند فوتوکاتالیستی در حضور نور فرابنفش  
تأثیر pH اولیه

بررسی pH در تجزیه آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین ضروری است، زیرا بار سطح فوتوکاتالیست به شدت بر روی روند جذب نانو کامپوزیت و همچنین عملکرد فوتوکاتالیستی تأثیرگذار است (۲۷).

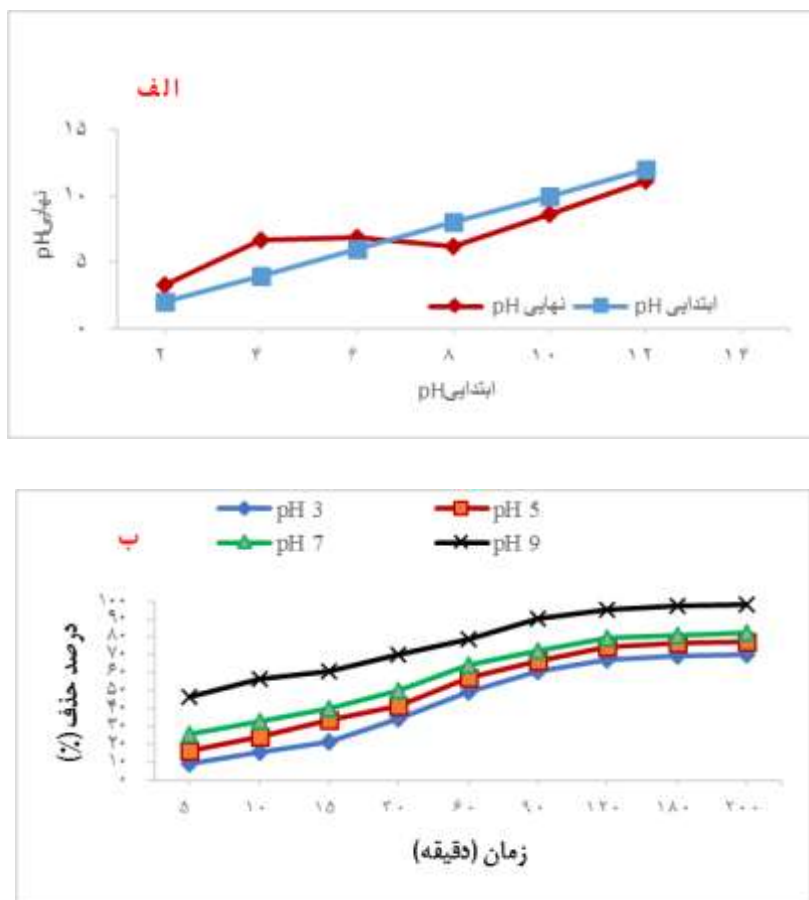
از این رو، تعیین  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  برای تشخیص طیف pH که در آن سطح  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}$  مثبت یا منفی است، ضروری است. شکل ۶ الف نشان می‌دهد که  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6/63$   $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}$  است. زمانی که pH محلول از  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  بیشتر شود سطح  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}$  دارای بار منفی است. برعکس، هنگامی که pH کمتر است، سطح دارای بار مثبت می‌شود؛ بنابراین جذب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین روی این نانو کامپوزیت سبز مغناطیسی به دلیل نیروی دافعه ایجاد شده در pH اسیدی کاهش می‌یابد. نتایج این پژوهش با یافته‌های مطالعه Rouhani و همکاران (۲۰۲۲) که باهدف بررسی کارایی حذف تتراسایکلین توسط نانو کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Clinoptilolite}$  انجام شده بود هم‌خوانی دارد (۲۸).

در این پژوهش بیشترین و کمترین درصد حذف به ترتیب در مقادیر  $\text{pH} = 9$  و  $\text{pH} = 3$  مشاهده شد (شکل ۶ ب). با افزایش pH محلول، بازده حذف تتراسایکلین به دلیل ماهیت



داشته و در نتیجه در محیط با pH های اسیدی درصد حذف

کاهش می‌یابد (۳۱).



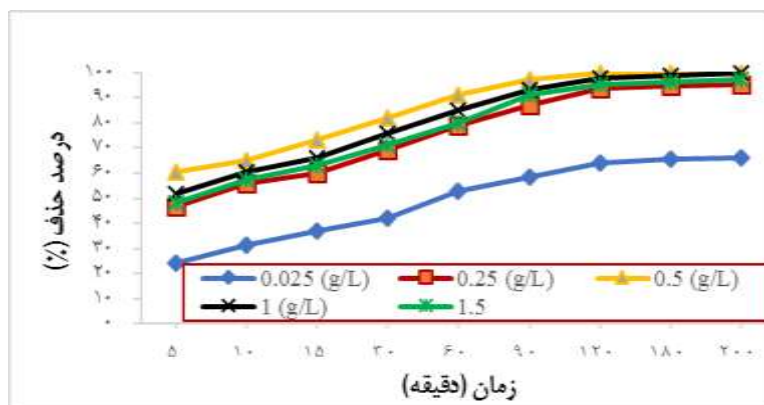
شکل ۶- الف) بررسی تغییرات pH بر میزان حذف تتراسایکلین. (ب) بررسی تغییرات pH بر میزان حذف تتراسایکلین.

Figure 6. (a)  $pH_{pzc}$ . (b) Investigating the effects of pH on the removal efficiency of tetracycline.

#### تأثیر دوز نانو کامپوزیت

Wang و همکاران (۲۰۲۱) که باهدف بررسی کارایی حذف تتراسایکلین در فرآیند فوتوکاتالیستی در حضور نور فرابنفش توسط  $TiO_2$  انجام شده بود هم‌خوانی دارد. در مدت دو ساعت، با افزایش دوز نانو کامپوزیت از ۰/۵ به ۱ گرم بر لیتر، افزایش درصد حذف تتراسایکلین مشاهده شد. افزایش دوز  $TiO_2$  منجر به تولید جفت‌های الکترون-حفره بیشتر شد و حذف تتراسایکلین را افزایش داد. اگرچه، دوز بالاتر از ۱ گرم بر لیتر  $TiO_2$  منجر به رسوب ذرات، کاهش تعداد مکان‌های فعال و کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی شد (۳۳).

میزان حذف تتراسایکلین در برابر نور فرابنفش تحت تأثیر دوز نانو کامپوزیت  $MnFe_2O_4/BiOI$  (۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۰/۲۵، ۰/۱۲۵، ۰/۰۵، ۰/۰۲۵) ۱/۵ گرم بر لیتر) و زمان تماس (۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ دقیقه) در  $pH=9$  و غلظت  $20\text{ mg/L}$  تتراسایکلین مورد بررسی قرار گرفت. مطابق شکل ۷، با افزایش دوز نانو کامپوزیت تا  $1\text{ g/L}$ ، کارایی تخریب تتراسایکلین از ۶۶٪ به ۱۰۰٪ افزایش یافت؛ اما در دوز  $1/5\text{ g/L}$ ، تجمع و رسوب ذرات منجر به ایجاد کدورت و کارایی حذف کمتر (۹۷/۰۸٪) شد (۳۲). نتایج این پژوهش با یافته‌های مطالعه



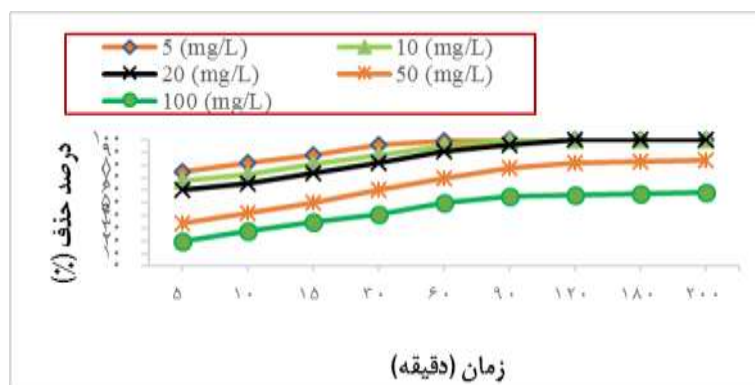
شکل ۷- بررسی تغییرات دوز نانو کامپوزیت  $MnFe_2O_4/BiOI$  بر میزان حذف تتراسایکلین.

Figure 7. Investigating the effects of dosage of  $MnFe_2O_4/BiOI$  nanocomposite on the removal efficiency of tetracycline.

#### اثر غلظت اولیه

تتراسایکلین، به ترتیب دارای کارایی حذف ۸۴٪ و ۵۸/۱۷٪ بودند. افزایش غلظت مولکول‌های تتراسایکلین منجر به کاهش کارایی فوتوکاتالیستی می‌شود؛ افزایش جذب نور دلیل اصلی کاهش عملکرد فوتوکاتالیستی می‌باشد (۳۴). نتایج این پژوهش با یافته‌های مطالعه Divakaran و همکاران (۲۰۲۱) که با هدف بررسی کارایی حذف تتراسایکلین در فرآیند فوتوکاتالیستی  $TiO_2@SCN$  در حضور نور فرابنفش توسط نانو کامپوزیت انجام شده بود همخوانی دارد (۲۷).

کارایی حذف تتراسایکلین در برابر نور فرابنفش تحت تأثیر غلظت اولیه تتراسایکلین (۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و زمان تماس (۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ دقیقه)، در  $pH=9$  و دوز بهینه  $0.5 \text{ g/L}$  نانو کامپوزیت  $MnFe_2O_4/BiOI$  مورد بررسی قرار گرفت. نتایج (شکل ۸)، نشان می‌دهد که در غلظت ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر تتراسایکلین، ۱۰۰ درصد کارایی حذف در ۲۰۰ دقیقه مشاهده شد، در حالی که غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر



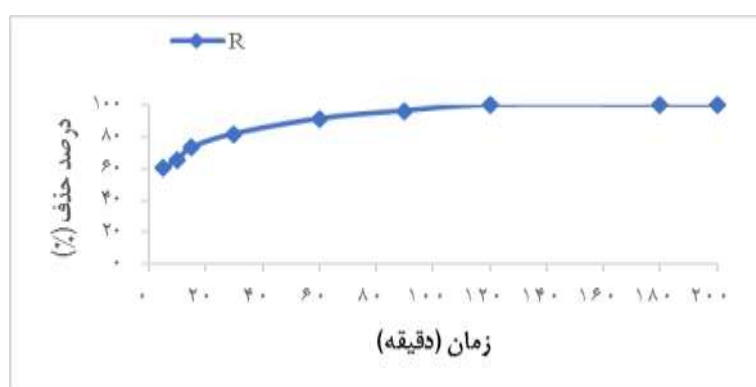
شکل ۸- بررسی تغییرات غلظت اولیه بر میزان حذف تتراسایکلین با استفاده از نانو کامپوزیت  $MnFe_2O_4/BiOI$ .

Figure 8. Investigating the effects of initial concentration on the removal efficiency of tetracycline using  $MnFe_2O_4/BiOI$  nanocomposite.

## تأثیر زمان تماس

الکترون- حفره ایجاد می‌کنند. این امر سبب تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و حفره‌های دارای بار مثبت می‌شود و در نتیجه قدرت اکسیدکنندگی نانو کامپوزیت افزایش می‌یابد (۳۵). نتایج این پژوهش با یافته‌های مطالعه Beni و همکاران (۲۰۲۰) که باهدف بررسی کارایی حذف تتراسایکلین در فرآیند فوتوکاتالیستی در حضور نور فرابنفش توسط نانو کامپوزیت ZIF-8@PTA@AuNP انجام شده بود هم‌خوانی دارد (۳۶).

در pH=۹، دوز بهینه ۰/۵ گرم بر لیتر نانو کامپوزیت سبز مغناطیسی  $MnFe_2O_4/BiOI$  و غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر تتراسایکلین اثربخشی حذف تتراسایکلین در برابر پرتو فرابنفش در زمان‌های گوناگون (۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج (شکل ۹)، نشان می‌دهد با افزایش زمان تماس، درصد حذف افزایش یافت به طوری که ۱۰۰٪ کارایی حذف در ۲۰۰ دقیقه مشاهده شد. با افزایش زمان، ذرات نانو کامپوزیت برانگیخته شده و جفت



شکل ۹- بررسی تغییرات زمان بر میزان حذف تتراسایکلین با استفاده از نانو کامپوزیت  $MnFe_2O_4/BiOI$ .

Figure 9. Investigating the effects of time on the removal efficiency of tetracycline using  $MnFe_2O_4/BiOI$  nanocomposite.

## مقایسه نتایج مطالعه حاضر با تحقیقات گذشته

در جدول ۱ پتانسیل فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت این مطالعه در حذف تتراسایکلین با پژوهش‌های گذشته مقایسه شده است.

جدول ۱-مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت  $MnFe_2O_4/BiOI$  در حذف تتراسایکلین با تحقیقات گذشته.

Table 1. Performance comparison of photocatalytic activity for  $MnFe_2O_4/BiOI$  nanocomposite in tetracycline removal with previous studies.

منابع	نرخ حذف (%)	مدت زمان (دقیقه)	دوز نانو کامپوزیت (g/L)	مقدار آلاینده (mg/L)	pH	کاتالیست
(۳۷)	۹۶/۶	۹۰	۰/۴۸	۲۰	۷/۲	ZnO@BiOBr/UiO-66-NH <sub>2</sub>
(۳۸)	۸۶/۷	۶۰	۰/۱	۲۰	۷/۰	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /rGO
(۳۵)	۹۲	۶۲	۱/۳	۲۵	۵/۷	TiO <sub>2</sub> /N/S
(۳۹)	۹۹	۶۰	۰/۰۲	۵۰	۷	Ce-SPC
(۴۰)	۹۷	۱۸۰	۱	۵	۷	Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> /BiOI@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
پژوهش حاضر	۱۰۰	۲۰۰	۰/۵	۲۰	۹	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BiOI

- photodegradation of tetracycline and bacteria. *Chemosphere*, 280, p.130803.
4. Aliyu, M., Abdullah, A.H. and bin Mohamed Tahir, M.I., 2022. Adsorption tetracycline from aqueous solution using a novel polymeric adsorbent derived from the rubber waste. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 136, p.104333.
  5. Zhu, Y., Shen, J., Guo, M., Zheng, H. and Cao, Y., 2023. Nitrogen-doped magnetic porous carbon material from low-cost anion-exchange resin as an efficient adsorbent for tetracyclines in water. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(10), pp.27315-27327.
  6. Lu, S., Liu, L., Yang, Q., Demissie, H., Jiao, R., An, G. and Wang, D., 2021. Removal characteristics and mechanism of microplastics and tetracycline composite pollutants by coagulation process. *Science of the Total Environment*, 786, p.147508.
  7. Wu, J., Jiang, Y., Zha, L., Ye, Z., Zhou, Z., Ye, J. and Zhou, H., 2010. Tetracycline degradation by ozonation, and evaluation of biodegradability and toxicity of ozonation byproducts. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 37(11), pp.1485-1491.
  8. Wang, L., Liu, Y., Pang, D., Song, H. and Zhang, S., 2022. Simultaneous electrochemical degradation of tetracycline and metronidazole through a high-efficiency and low-energy-consumption advanced oxidation process. *Chemosphere*, 292, p.133469.
  9. Żyła, R., Ledakowicz, S., Boruta, T., Olak-Kucharczyk, M., Foszpańczyk, M., Mrozińska, Z. and Balcerzak, J., 2021. Removal of tetracycline oxidation products in the nanofiltration process. *Water*, 13(4), p.555.

## نتیجه‌گیری

از عصاره گیاه همیشه‌بهار در سنتز نانو کامپوزیت‌های  $MnFe_2O_4/BiOI$  استفاده شد.  $MnFe_2O_4/BiOI$  در دمای محیط دارای خاصیت فوق پارامغناطیس ( $19/92 \text{ emu/g}$ ) بود، بنابراین در میدان مغناطیسی می‌تواند از محلول جدا شود. کارایی حذف تتراسایکلین توسط نانو کامپوزیت  $MnFe_2O_4/BiOI$  در برابر نور فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تتراسایکلین در  $pH=9$ ، غلظت  $20 \text{ mg/L}$  تتراسایکلین، دوز  $0/5 \text{ g/L}$   $MnFe_2O_4/BiOI$  و در زمان ۲۰۰ دقیقه می‌تواند به‌طور کامل حذف شود. یافته‌های این مطالعه بیانگر قابلیت  $MnFe_2O_4/BiOI$  در حذف آلاینده آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از بوم‌سازگان‌های آبی است. با توجه به محدودیت‌های زمانی و مالی، به‌منظور ارزیابی توجیه‌پذیری اقتصادی، پیشنهاد می‌شود کارایی این نانو کامپوزیت در حذف باقی‌مانده سایر ترکیبات دارویی در مطالعات آتی مورد بررسی قرار بگیرد.

## References

1. Yuan, X., Qu, S., Huang, X., Xue, X., Yuan, C., Wang, S., Wei, L. and Cai, P., 2021. Design of core-shelled  $g-C_3N_4@ZIF-8$  photocatalyst with enhanced tetracycline adsorption for boosting photocatalytic degradation. *Chemical Engineering Journal*, 416, p.129148.
2. Liu, C., Mao, S., Wang, H., Wu, Y., Wang, F., Xia, M. and Chen, Q., 2022. Peroxymonosulfate-assisted for facilitating photocatalytic degradation performance of 2D/2D  $WO_3/BiOBr$  S-scheme heterojunction. *Chemical Engineering Journal*, 430, p.132806.
3. Talreja, N., Afreen, S., Ashfaq, M., Chauhan, D., Mera, A.C., Rodríguez, C.A. and Mangalaraja, R.V., 2021. Bimetal (Fe/Zn) doped BiOI photocatalyst: An effective

- dihydroquinazoline-4 (1H)-ones. *Journal of Synthetic Chemistry*, 1(1), pp.37-41.
17. Zhao, W., Wei, Z., Zhang, X., Ding, M., Huang, S. and Yang, S., 2020. Magnetic recyclable MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>/SnS<sub>2</sub> ternary nano-photocatalyst for photo-Fenton degradation. *Applied Catalysis A: General*, 593, p.117443.
  18. Joseph, J., Keren, D.S., Raghavi, R., Mary, S.A. and Aruni, W., 2021. Green synthesis of silver nanoparticles using *Phyllanthus amarus* Seeds and their antibacterial activity assessment. *Biomedical and Biotechnology Research Journal (BBRJ)*, 5(1), pp.35-38.
  19. Gu, J., Aidy, A. and Goorani, S., 2022. Anti-human lung adenocarcinoma, cytotoxicity, and antioxidant potentials of copper nanoparticles green-synthesized by *Calendula officinalis*. *Journal of Experimental Nanoscience*, 17(1), pp.285-296.
  20. Golrizkhatami, F., Taghavi, L., Nasseh, N. and Panahi, H.A., 2023. Synthesis of novel MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOI green nanocomposite and its application to photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride:(LC-MS analyses, mechanism, reusability, kinetic, radical agents, mineralization, process capability, and purification of actual pharmaceutical wastewater). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 444, p.114989.
  21. Desai, H.B., Hathiya, L.J., Joshi, H.H. and Tanna, A.R., 2020. Synthesis and characterization of photocatalytic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Materials*
  10. Liu, Z., Yang, Y., Liu, G. and Fang, J., 2023. Study on a novel immobilized microbe pellets constructed with *Alcaligenes* sp. R3 and its ability to remove tetracycline. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2), p.109378.
  11. Wu, S., Li, X., Tian, Y., Lin, Y. and Hu, Y.H., 2021. Excellent photocatalytic degradation of tetracycline over black anatase-TiO<sub>2</sub> under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 406, p.126747.
  12. Xia, G., Zheng, Y., Sun, Z., Xia, S., Ni, Z. and Yao, J., 2022. Fabrication of ZnAl-LDH mixed metal-oxide composites for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(26), pp.39441-39450.
  13. Yu, H., Zhu, J., Qiao, R., Zhao, N., Zhao, M. and Kong, L., 2022. Facile Preparation and Controllable Absorption of a Composite Based on PMo<sub>12</sub>/Ag Nanoparticles: Photodegradation Activity and Mechanism". *ChemistrySelect*, 7(2), p.e202103668.
  14. Chen, F., Zhang, Y. and Huang, H., 2023. Layered photocatalytic nanomaterials for environmental applications. *Chinese Chemical Letters*, 34(3), p.107523.
  15. Li, D., Xu, K. and Zhang, C., 2022. Improvement of Photocatalytic Performance by Building Multiple Heterojunction Structures of Anatase–Rutile/BiOI Composite Fibers. *Nanomaterials*, 12(21), p.3906.
  16. Gupta, S., 2022. Sulfuric acid heterogenized on magnetic nanoparticles functionalized with glycerol catalyzed synthesis of 2, 3-

- tetracycline under visible light using TiO<sub>2</sub>@ sulfur doped carbon nitride nanocomposite synthesized via in-situ method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), p.105560.
28. Rouhani, M., Ashrafi, S.D., Taghavi, K., Joubani, M.N. and Jaafari, J., 2022. Evaluation of tetracycline removal by adsorption method using magnetic iron oxide nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and clinoptilolite from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 356, p.119040.
29. Doosti, M., Jahanshahi, R., Laleh, S., Sobhani, S. and Sansano, J.M., 2022. Solar light induced photocatalytic degradation of tetracycline in the presence of ZnO/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a new and highly efficient magnetically separable photocatalyst. *Frontiers in Chemistry*, 10, p.1013349.
30. Entezami, N., Farhadian, M., Nazar, A.R.S. and Tangestaninejad, S., 2022. Synthesis and characterization of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZIF-67 nanocomposite integration with capacitive deionization system in the degradation tetracycline. *Process Safety and Environmental Protection*, 164, pp.747-760.
31. Nasseh, N., Barikbin, B. and Taghavi, L., 2020. Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by FeNi<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/CuS magnetic nanocomposite under simulated solar irradiation: Efficiency, stability, kinetic and pathway study. *Environmental Technology & Innovation*, 20, p.101035.
32. Al-Musawi, T.J., Rajiv, P., Mengelizadeh, N., Arghavan, F.S. and Balarak, D., 2021. Photocatalytic efficiency of CuNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles loaded on multi-walled Today: *Proceedings*, 21, pp.1905-1910.
22. Durán, S.V., Lapo, B., Meneses, M. and Sastre, A.M., 2020. Recovery of neodymium (III) from aqueous phase by chitosan-manganese-ferrite magnetic beads. *Nanomaterials*, 10(6), p.1204.
23. Han, J., Zhu, G., Hojamberdiev, M., Peng, J., Zhang, X., Liu, Y., Ge, B. and Liu, P., 2015. Rapid adsorption and photocatalytic activity for Rhodamine B and Cr (VI) by ultrathin BiOI nanosheets with highly exposed {001} facets, *New Journal of Chemistry*, 39(3), 1874-1882.
24. Ahmadi, A., Foroutan, R., Esmaeili, H. and Tamjidi, S., 2020. The role of bentonite clay and bentonite clay@ MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite and their physico-chemical properties on the removal of Cr (III) and Cr (VI) from aqueous media. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(12), pp.14044-14057.
25. Xiao, Y., Ji, Z., Zou, C., Xu, Y., Wang, R., Wu, J., Liu, G., He, P., Wang, Q. and Jia, T., 2021. Construction of CeO<sub>2</sub>/BiOI S-scheme heterojunction for photocatalytic removal of elemental mercury. *Applied Surface Science*, 556, p.149767.
26. Ghazai, A.J., Abdulmunem, O.M., Qader, K.Y., Chiad, S.S. and Habubi, N.F., 2020, March. Investigation of some physical properties of Mn doped ZnS nano thin films. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2213, No. 1). AIP Publishing.
27. Divakaran, K., Baishnisha, A., Balakumar, V., Perumal, K.N., Meenakshi, C. and Kannan, R.S., 2021. Photocatalytic degradation of

37. Ghorbani, M., Nazar, A.R.S., Frahadian, M. and Tangestaninejad, S., 2023. Fabrication of novel ZnO@BiOBr/UiO-66-NH<sub>2</sub> core-shell heterojunction for improved tetracycline degradation. *Applied Surface Science*, 612, p.155819.
38. Shan, J., Wu, X., Li, C., Hu, J., Zhang, Z., Liu, H., Xia, P. and Huang, X., 2023. Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO magnetic nanocomposite mechanism: modeling and optimization. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(3), pp.8098-8109.
39. He, X., Qin, W. and Xie, Y., 2023. Degradation of Tetracycline with Photocatalysis by CeO<sub>2</sub>-Loaded Soybean Powder Carbon. *Nanomaterials*, 13(6), p.1076.
40. Mengting, Z., Kurniawan, T.A., Yanping, Y., Othman, M.H.D., Avtar, R., Fu, D. and Hwang, G.H., 2020. Fabrication, characterization, and application of ternary magnetic recyclable Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOI@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for photodegradation of tetracycline in aqueous solutions. *Journal of environmental management*, 270, p.110839.
- carbon nanotubes as a novel photocatalyst for ampicillin degradation. *Journal of molecular liquids*, 337, p.116470.
33. Wang, P. and Yuan, Q., 2021. Photocatalytic degradation of tetracyclines in liquid digestate: Optimization, kinetics and correlation studies. *Chemical Engineering Journal*, 410, p.128327
34. Adabavazeh, H., Saljooqi, A., Shamspur, T. and Mostafavi, A., 2021. Synthesis of polyaniline decorated with ZnO and CoMoO<sub>4</sub> nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of imidacloprid pesticide under visible light. *Polyhedron*, 198, p.115058.
35. Sadat, S.A., Salimi, L., Ghafourian, H., Yadegarian Hadji Abadi, L. and Sadatipour, S.M., 2022. Study of the performance of improved TiO<sub>2</sub>/N/S photo-catalyst on the removal of tetracycline from aqueous solutions. *Chemical Engineering Communications*, 209(11), pp.1468-1481.
36. Beni, F.A., Gholami, A., Ayati, A., Shahrak, M.N. and Sillanpää, M., 2020. UV-switchable phosphotungstic acid sandwiched between ZIF-8 and Au nanoparticles to improve simultaneous adsorption and UV light photocatalysis toward tetracycline degradation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 303, p.110275.