

УДК 541.14 + 544.47

DOI 10.36910/775.24153966.2023.75.31

Н.В. Данилюк*Навчально-науковий центр хімічного матеріалознавства та нанотехнологій,
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника***ФОТОКАТАЛІТИЧНА ДЕГРАДАЦІЯ ТИПОВИХ АНТИБІОТИКІВ**

Антибіотики - це хімічні сполуки, які використовуються для руйнування та запобігання росту бактерій. Вони використовуються в різних сферах, таких як медицина, сільське господарство та ветеринарія. Антибіотики все частіше потрапляють у стічні води, що створює загрозу розвитку антибактеріальної резистентності, тому їх необхідно усувати зі стічних вод. В даний час найпопулярніші методи видалення антибіотиків із води включають фізичну адсорбцію, флокуляцію та хімічне окиснення, однак ці процеси залишають значну кількість хімічних реагентів і полімерних електролітів у воді. Натомість, фотокаталітичний метод їх усунення із застосуванням напівпровідників, є ефективним засобом видалення різних органічних відходів, включаючи антибіотики. Для їх видалення протестовано різноманітні напівпровідникові матеріали, незважаючи на це, дослідження все ще тривають через різні проблеми. У цій роботі підсумовуються дослідження щодо видалення антибіотиків за допомогою фотокаталізу та детально описуються останні досягнення з використанням різних фотокаталізаторів на основі наноструктур.

Ключові слова: фотокаталіз, антибіотики, напівпровідники.

N.V. Danyliuk**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF SOME TYPICAL ANTIBIOTICS**

Antibiotics are chemical compounds used to destroy and prevent the growth of bacteria. They are used in various fields such as medicine, agriculture and veterinary medicine. Antibiotics are increasingly entering wastewater, which poses a threat of the development of antibacterial resistance, so they must be removed from wastewater. Currently, the most popular methods for removing antibiotics from water include physical adsorption, flocculation, and chemical oxidation, but these processes leave significant amounts of chemical reagents and polymer electrolytes in the water. Instead, the photocatalytic method of their elimination using semiconductors is an effective means of removing various organic wastes, including antibiotics. Various semiconductor materials have been tested to remove them, however, research is still ongoing due to various challenges. This paper summarizes research on the removal of antibiotics by photocatalysis and details the recent advances using various nanostructure-based photocatalysts.

Keywords: photocatalysis, antibiotics, semiconductors.

Вступ та постановка проблеми. Зі швидким розвитком медичної промисловості споживання антибіотиків серед людей і тварин зростає. Це у свою чергу дозволило вчасно вилікувати багато хвороб та уникнути ускладнень захворювань [1]. На даний момент існують різні види антибіотиків, такі як тетрацикліни [2], сульфаніламідни, β-лактами, хінолони та пеніциліни. Тому варто приділяти значну увагу проблемі забруднення антибіотиками для збереження екосистеми і природного середовища.

Протягом останнього десятиліття було прийнято багато стратегій для вирішення проблеми антибіотиків у стічних водах [3]. Проте, очищення стічних вод вважається основним методом управління антибіотиками, оскільки стічні води збирають скиди лікарень, фармацевтичної промисловості та сільського господарства. Багато досліджень підтвердили, що звичайні методи очищення води не здатні видалити забруднюючі речовини.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В роботі [4] автори вивчали адсорбцію, десорбцію та біодеградацію сульфаніламідних антибіотиків в присутності активного мулу з біоцидом NaN_3 та без нього. Науковці в роботі [5] досліджували руйнування чотирьох антибіотиків, включаючи норфлуксацин, офлуксацин, рокситроміцин і азитроміцин, шляхом застосування фотолізу UV254, озонування та UV/O₃, досягнувши високої ефективності понад 87%. Тим не менш, застосування цих методів є обмеженим через їх високу вартість та низьку стабільність. Тому, на сьогодні вчені шукають нові методи руйнування антибіотиків у стічних водах, що робить ці дослідження популярною темою для дослідників у галузі екології та хімії.

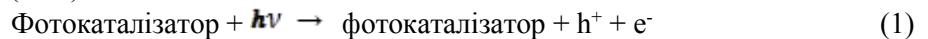
Фотокаталіз - це один з найбільш багатообіцяючих методів усунення антибіотиків, якій отримав велику увагу через його низьку вартість та ефективність під дією сонячного та УФ-опромінення [6]. Більшість антибіотиків стійкі до опромінення завдяки їхній надійній молекулярній структурі, тому основне завдання полягає в синтезі фотокаталізаторів з високою каталітичною активністю.

Фотодеградація антибіотиків була нещодавно розглянута в [7,8]. Однак знання механізмів деградації та основних реакційних шляхів типових фотокаталізаторів потребує глибшого вивчення. Крім того, впровадження широко використовуваних фотокаталітичних матеріалів та їх застосування в деградації антибіотиків має важливе значення для підтвердження їх практичної цінності та ефективності очищення води. У цьому огляді узагальнено вплив антибіотиків на живі організми, а також основний механізм фотокаталітичного розкладу антибіотиків. Детально розглядаються широко використовувані фотокаталітичні матеріали та обговорюються останні досягнення у використанні фотокаталізу для деградації антибіотиків.

Постановка завдання. Розкрити основні принципи фотокаталітичного очищення води від типових антибіотиків за допомогою напівпровідників.

Викладення основного матеріалу дослідження. Фармацевтичні препарати, значною мірою покращують здоров'я та якість життя людей, якщо їх використовувати для лікування інфекційних захворювань, однак неправильне використання ліків, особливо антибіотиків, завдає серйозних наслідків навколишньому середовищу та здоров'ю людей [9]. З точки зору мікроорганізмів, вивільнення антибіотиків у навколишнє середовище призводить до хромосомних мутацій нативних бактерій, викликаючи розвиток стійких до антибіотиків штамів бактерій, що може спричинити екологічні загрози, такі як токсикологічний вплив на патогени, зміна структури і розповсюдження угруповань водоростей. З іншого боку, споживання води або сільськогосподарських і побічних продуктів, що містять антибіотики, може викликати ряд симптом у людей, включаючи, блювоту, тремор, головний біль, діарею та нервозність.

Механізм фотокаталітичного розкладу антибіотиків. Ключові етапи фотодеградації антибіотиків напівпровідниками показані на Рис. 1. Механізми фотокаталітичної деградації антибіотиків можна поділити на три основні стадії: поглинання фотонів, збудження та руйнування [10]. Як тільки фотокаталізатор поглинає фотони з енергією, яка є вищою за енергію забороненої зони, електрони у валентній зоні (VB) можуть збуджуватися та переміщуватися в зону провідності (CB), де утворюється дірка (h^{+}_{VB}):

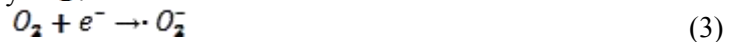


Фотогенеровані електрони та дірки ефективно відокремлюються та переміщуються на поверхню фотокаталізатора, запускаючи вторинні реакції з адсорбованими антибіотиками. Як правило, фотогенеровані дірки можуть безпосередньо атакувати антибіотики, призводячи до деградації токсичних антибіотиків:



Існує два механізми фотодеградації антибіотиків. Перший — це відновний метод, який виникає, якщо потенціал CB напівпровідника є меншим порівняно з потенціалом окисно-

відновного потенціалу $\frac{O_2}{\cdot O_2^{-}}$ (0.13 eV), де фотозбуджені електрони можуть реагувати з електроном. Акцептори, такі як O_2 , зосереджуються на поверхні каталізатора, тим самим відновлюючи його до утворення аніону супероксидного радикалу $\cdot O_2^{-}$:



Інший метод, відноситься до окисаційного механізму, який активується, коли дірки мігрували до поверхні фотокаталізатора, що супроводжується утворенням гідроксильного

радикалу ($\cdot OH$), при окисненні $\frac{H_2O}{OH^{-}}$ в залежності від pH середовища:

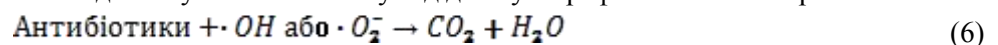


Після збудження іони водню можуть рекомбінувати з електронами та генерувати теплову енергію, що зменшує ефективність фотодеградації:



Відомо, що стандартний окисно-відновний потенціал фотокаталізаторів у цьому випадку має

бути вищим, ніж потенціал $\frac{OH}{OH^{-}}$ (+1.99 eV). Обидва реакційноздатні радикали ($\cdot OH$ і $\cdot O_2^{-}$) є високоактивними окислювачами [11]. Вони можуть ефективно мінералізувати будь-які антибіотики з утворенням води та вуглекислого газу під дією ультрафіолетового випромінювання:



Багато досліджень показали, що обидва методи (відновний і окисдаційний) повинні відбуватися синергетично, щоб запобігти накопиченню електронів у СВ і збільшити можливість рекомбінації електронів і дірок. Аналіз ефективності фотокаталітичного матеріалу, полягає у вимірюванні енергії забороненої зони (E_g), і є дуже важливим фактором для оцінки фотокаталітичної ефективності [12].

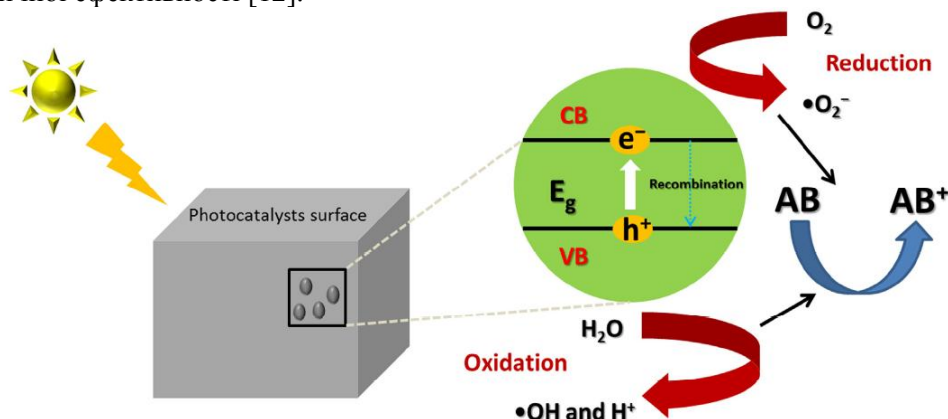


Рис. 1. Фотокаталітичний механізм деградації антибіотиків шляхом утворення фотоіндукованих носіїв заряду (e^-/h^+) на поверхні фотокаталізаторів [6].

Напівпровідникові фотокаталізатори на основі оксидів металів. Металооксидні напівпровідники використовуються, як первинні фотокаталізатори або їх композити з іншими матеріалами для покращення деградації органічних забруднювачів, таких як пестициди, барвники та ароматичні вуглеводні [13]. Загалом оксиди металів мають деякі недоліки, такі як висока енергія забороненої зони і швидка рекомбінація електронно-діркової пари. TiO_2 , є одним із найпопулярніших оксидів металів через його хороші оптичні та електронні властивості, хімічну стабільність і можливість повторного використання [14]. Крім того, ZnO є ще одним напівпровідниковим матеріалом, який має кращу квантову ефективність і вищу фотокаталітичну ефективність порівняно з TiO_2 , особливо якщо використовується для фотодеградації антибіотиків в нейтральному рН [15]. WO_3 є ще одним фотокаталізатором, який привернув значну увагу науковців, завдяки своїй поширеності, економічній ефективності та нетоксичності. Натомість, $W_{18}O_{49}$ вважається кращим фотокаталізатором із вищою ефективністю порівняно з WO_3 [16]. Проте, він схильний до окиснення до WO_3 , незважаючи на його чудові фотокаталітичні характеристики. Таким чином, науковці зосереджують увагу на конструкціях гібриду $W_{18}O_{49}$ з іншими оксидами металів, щоб подолати цей окисдаційний бар'єр.

Фотокаталізатори на основі аргентуму. Застосування фотокаталізаторів на основі аргентуму, таких як AgX ($X = Cl, Br, I$), Ag_2O , Ag_3PO_4 і Ag_2CO_3 , детально описано в [17]. У випадку Ag_2CO_3 проблема полягає в тому, що Ag_2CO_3 є нестабільним через перетворення з Ag^+ на Ag^0 , за рахунок прийнятих електронів під час фотокаталітичних реакцій [18]. Крім того, Ag_2O демонструє низьку стабільність і швидку електронно-діркову рекомбінацію [19]. Їх висока фотокаталітична ефективність під час деградації антибіотиків залежить від сповільненої електронно-діркової рекомбінації та пов'язана з широкими смугами поглинання у видимій області світла, зумовленими локалізованими ефектами поверхневого плазмонного резонансу, індукованими наночастинками Ag^0 [20].

Фотокаталізатори на основі металоорганічних структур (metal-organic frameworks - МОФ). Металоорганічні структури (МОФи) — це новий клас координаційних полімерів з періодичними сітчастими структурами, утвореними шляхом самоскладання між іонами металів та органічними лігандами. Шляхом модифікації лігандів із застосуванням функціональних груп можна отримати високопористі структури з великою площею поверхні [21]. МОФи проявили себе, як високоефективні матеріали для фотокаталітичного руйнування антибіотиків [22]. Видалення антибіотиків фотокаталітичними матеріалами на основі МОФів, зумовлене наявністю активних центрів та великою площею поверхні [23]. Органічний ліганд виконує роль VB, тоді як металевий кластер діє, як СВ. Під впливом світла МОФи поведуться, як напівпровідники, тому їх можна вважати потенційними фотокаталізаторами для високоефективної деградації антибіотиків, завдяки їх високій термічній і механічній стабільності [24].

Фотокаталізатори на основі графітових нітридів карбону ($g-C_3N_4$). Графітовий нітрид карбону ($g-C_3N_4$) – це новий клас полімерних напівпровідникових матеріалів, який є ще одним різновидом перспективного матеріалу для застосування в фотокаталітичних реакціях [25]. $g-C_3N_4$ має ширину забороненої зони близько 2.7 eV, і можна використовувати для фотокаталітичного руйнування антибіотиків у видимому спектрі світла. Однак чистий $g-C_3N_4$ показує низьку швидкість деградації, тому необхідна модифікація його поверхні [26]. Відомо, що допування іонами благородних металів покращує фотокаталітичну продуктивність в результаті швидкого розділення електронів і дірок, що утворюються на поверхні матеріалу. Проте, все ще триває велика кількість досліджень модифікації $g-C_3N_4$, щоб отримати найвищу фотокаталітичну продуктивність видалення антибіотиків [27].

Фотокаталітична деградація ципрофлоксацину. Ципрофлоксацин — це фторхінолоновий антибіотик, який використовується для руйнування бактерій та запобігання різного роду інфекцій. Хімічна структура ципрофлоксацину показана на Рис 2-а. Ципрофлоксацин становить 73% від загального споживання антибіотиків, і має широкий антимікробний ефект, який впливає на грампозитивні і грамнегативні бактерії [28]. Однак присутність ципрофлоксацину у високих концентраціях обмежує фотосинтетичні шляхи і призводить до морфологічних деформацій у вищих організмів. Це у свою чергу призводить до серйозної шкоди здоров'ю людини. На сьогодні, в різних дослідженнях описано використання модифікованих фотокаталізаторів для забезпечення високої фотокаталітичної ефективності розкладу ципрофлоксацину. В роботі [29] автори підготували частинки Cu_2O доповані Zn сольвотермальним методом для фотокаталітичного руйнування ципрофлоксацину. Фотокаталітичні експерименти показали, що оксид Cu_2O легований Zn, проявляє вищі фотокаталітичні характеристики та можливість повторного використання, порівняно з нелегованим Cu_2O . 94.6% ципрофлоксацину було зруйновано в присутності Cu_2O , допованого атомами Zn. Після 5 циклів деградації ципрофлоксацину, відсоток руйнування все ще залишається 91%, що пов'язано з підвищеною інтенсивністю поглинання у видимому діапазоні світла, ніж у нелегованого Cu_2O . Крім того, новий фотокаталізатор $SeO_2-Ag/AgBr$ був описаний в роботі [30]. Результати продемонстрували підвищену фотокаталітичну активність під час фотодеградації ципрофлоксацину під опроміненням видимим світлом. Висока ефективність пояснюється, швидким процесом міжфазного перенесення заряду та посиленням розділенням фотогенерованих електронно-діркових пар.

Фотокаталітична деградація тетрацикліну. Тетрацикліни - це серія антибіотиків широкого спектру дії, які вперше були прийняті для застосування в 1940 році, їх хімічна структура показана на Рис 2-б. Усі тетрацикліни мають протизапальну дію і раніше використовувалися для лікування ревматизму. Хоча тетрациклін відіграє важливу роль у медицині, наявність тетрацикліну у водному середовищі викликає негативний вплив на навколишнє середовище, включаючи канцерогенність та токсичність для навколишнього середовища. За останні роки було проведено низку досліджень, пов'язаних з деградацією тетрацикліну за допомогою різних фотокаталітичних матеріалів [31]. Новий фотокаталізатор розкладу тетрацикліну був запропонований в роботі [32]. Нанокompatитний $TiO_2/g-C_3N_4$ фотокаталізатор був отриманий за допомогою полімеризації графітового нітриду карбону на поверхні діоксиду титану. Представлений фотокаталізатор продемонстрував найвищу швидкість розкладу тетрацикліну, яка становить 2.2 мг/хв, що у 2 рази вище, ніж у випадку чистого TiO_2 , і в 2.3 разів вище, ніж активність вихідного $g-C_3N_4$. В роботі [33] описано новий гетероструктурований фотокаталізатор $AgI/BiVO_4$, результати досліджень продемонстрували чудову фотоактивність під час руйнування тетрацикліну під дією видимого світла. Протягом 60 хвилин молекули тетрацикліну руйнувалися на 94.91%, що значно більше, ніж ефективність чистого $BiVO_4$ (62.68%) та AgI (75.43%), за однакових експериментальних умов.

Фотокаталітична деградація норфлоксацину. Норфлоксацин – ще один антибіотик із групи фторхінолонів, який широко використовується для лікування інфекцій сечовивідних шляхів. На Рис 2-в показано хімічну структуру норфлоксацину. В даний час, існує декілька досліджень про розклад норфлоксацину фотокаталітичним методом з використанням різних матеріалів [34]. В роботі [35] автори підготували іммобілізовану плівку TiO_2/Ti з відкритими гранями {001} за допомогою простого гідротермального методу. Експериментальні результати продемонстрували чудову фотокаталітичну активність щодо розкладу норфлоксацину в різній водній матриці. Визначено, що гідроксильні радикали в основному беруть участь у фотокаталітичній деградації норфлоксацину і утворюються на поверхні грані {001} плівки TiO_2/Ti . Науковці в роботі [36] реалізували фотодеградацію норфлоксацину за допомогою нового фотокаталізатора за Z-схемою

Ag/FeTiO₃/Ag/BiFeO₃, синтезованого з використанням золь-гель методу. Результати показали, що ступінь фотокаталітичної деградації норфлуксацину досягає 96.5% протягом 150 хв при використанні композиту Ag/FeTiO₃/Ag/BiFeO₃, який можна повторно використовувати, ще декілька циклів фотодеградації антибіотику.

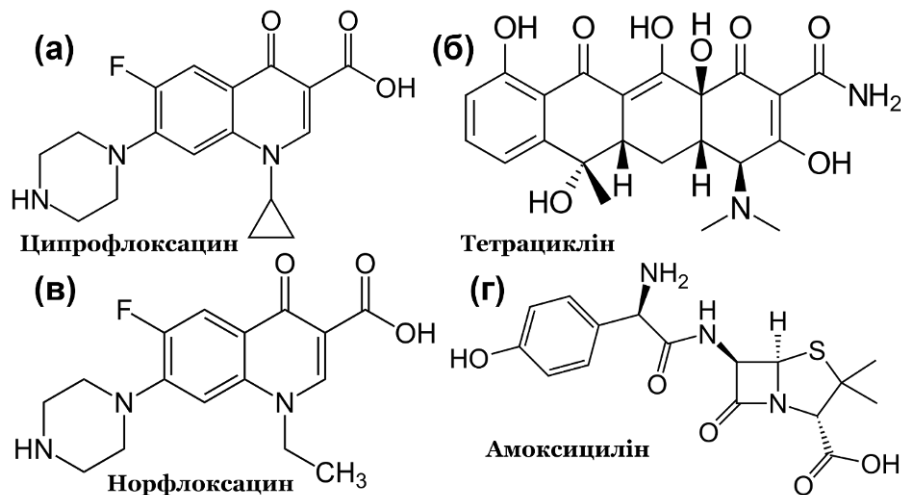


Рис. 2. Зображення хімічної структури досліджуваних антибіотиків у фотокаталітичних процесах: (а) Ципрофлоксацин; (б) Тетрациклін; (в) Норфлуксацин; (г) Амоксицилін.

Фотокаталітична деградація амоксициліну. Амоксицилін — це антибіотик пеніцилінового ряду, який широко використовується для лікування різноманітних бактеріальних інфекцій, таких як зубні інфекції, інфекції грудної клітки, вуха та горла. На Рис 2-г показано хімічну структуру амоксициліну. Однак амоксицилін у водному середовищі вважається новим забруднювачем, який може спричинити негативний вплив на здоров'я водних організмів у присутності розчинених молекул у воді. На сьогодні, є деякі дослідження про використання різних фотокаталітичних матеріалів для розкладу амоксициліну [37]. Наприклад, фотодеградація амоксициліну наночастинками діоксиду титану, завантаженими на оксид графену (GO/TiO₂) гідротермальним методом, описана в [38]. Автори представили, що ключові показники, такі як рН, доза GO/TiO₂, інтенсивність УФ-випромінювання та початкова концентрація амоксициліну мали значний ефект на продуктивність розкладу амоксициліну. Максимальна ефективність розкладу амоксициліну (99%) була досягнута за наступних експериментальних умов: рН = 6, дозування GO/TiO₂ 0.4 г/л, концентрація амоксициліну 50 мг/л та інтенсивність УФ-випромінювання 36 Вт. Крім того, науковці в [39] синтезували новий фотокаталізатор із фторованого графіту на основі нітриду карбону з магнітними властивостями гідротермальним методом, який можна використовувати для розкладу амоксициліну у воді. Порівняно з g-C₃N₄, фторований Fe₃O₄/g-C₃N₄ з великою питомою площею поверхні (243 м²г⁻¹), призвів до покращення ефективності розкладу амоксициліну та повної мінералізації розчину.

Висновки. У цьому огляді підсумовано дослідження щодо фотокаталітичної деградації антибіотиків. Розглянуто можливі механізми фотокаталітичного розкладу антибіотиків залежно від утворених вільних радикалів та активних форм кисню. Проаналізовано широко використовувані антибіотики, а також представлено ряд використовуваних фотокаталізаторів. Визначено, що допування гетероатомами використовується, як метод підвищення фотокаталітичної ефективності матеріалів. Однак слід зазначити, що металеві допанти можуть служити центрами рекомбінації, які можуть спричинити зниження ефективності фотокаталізаторів. Отже, майбутні дослідження повинні зосередитися на різних варіантах підвищення ефективності існуючих фотокаталізаторів, включаючи легування неметалами, такими як азот, бор та фосфор. Тим часом, утворення гетеропереходу з іншими напівпровідниками, також може відігравати значну роль у модифікації фотокаталізаторів та покращити деградацію антибіотиків. Таким чином, ці методи можуть створити фотокаталізатори видимого спектру світла з підвищеною фотокаталітичною активністю, шляхом звуження ширини забороненої зони фотокаталізатора. Фізико-хімічні властивості, такі як морфологія та площа поверхні, також є дуже важливими факторами в роботі фотокаталізаторів. Тому, вивчення механізму фотокаталітичної деградації на атомарному рівні, є необхідним завданням для підвищення ефективності деградації антибіотиків.

Список використаних джерел:

- [1] E.Y. Klein, T.P. Van Boeckel, E.M. Martinez, S. Pant, S. Gandra, S.A. Levin, H. Goossens, R. Laxminarayan, Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 115 (2018) 3463–3470. <https://doi.org/10.1073/pnas.1717295115>.
- [2] J. Jeong, W. Song, W.J. Cooper, J. Jung, J. Greaves, Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes, *Chemosphere*. 78 (2010) 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.024>.
- [3] F. Barancheshme, M. Munir, Strategies to combat antibiotic resistance in the wastewater treatment plants, *Front. Microbiol.* 8 (2018) 2603. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.02603>.
- [4] S.F. Yang, C.F. Lin, A. Yu-Chen Lin, P.K. Andy Hong, Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: Experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions, *Water Res.* 45 (2011) 3389–3397. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.052>.
- [5] P. Liu, H. Zhang, Y. Feng, F. Yang, J. Zhang, Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes, *Chem. Eng. J.* 240 (2014) 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.057>.
- [6] X. Bai, W. Chen, B. Wang, T. Sun, B. Wu, Y. Wang, Photocatalytic Degradation of Some Typical Antibiotics: Recent Advances and Future Outlooks., *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022) 8130. <https://doi.org/10.3390/ijms23158130>.
- [7] S. Shurbaji, P.T. Huong, T.M. Altahtamouni, Review on the visible light photocatalysis for the decomposition of ciprofloxacin, norfloxacin, tetracyclines, and sulfonamides antibiotics in wastewater, *Catalysts*. 11 (2021) 437. <https://doi.org/10.3390/catal11040437>.
- [8] Z. Wei, J. Liu, W. Shangguan, A review on photocatalysis in antibiotic wastewater: Pollutant degradation and hydrogen production, *Chinese J. Catal.* 41 (2020) 1440–1450. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63448-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63448-0).
- [9] S.I. Polianciuc, A.E. Gurzău, B. Kiss, M.G. Ștefan, F. Loghin, Antibiotics in the environment: causes and consequences., *Med. Pharm. Reports*. 93 (2020) 231–240. <https://doi.org/10.15386/mpr-1742>.
- [10] J.O. Adeyemi, T. Ajiboye, D.C. Onwudiwe, Mineralization of Antibiotics in Wastewater Via Photocatalysis, *Water. Air. Soil Pollut.* 232 (2021) 1–28. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05167-3>.
- [11] T. Hirakawa, K. Yawata, Y. Nosaka, Photocatalytic reactivity for O²- and OH radical formation in anatase and rutile TiO₂ suspension as the effect of H₂O₂ addition, *Appl. Catal. A Gen.* 325 (2007) 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.015>.
- [12] B. Ohtani, Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 11 (2010) 157–178. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001>.
- [13] M.M. Khan, S.F. Adil, A. Al-Mayouf, Metal oxides as photocatalysts, *J. Saudi Chem. Soc.* 19 (2015) 462–464. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.04.003>.
- [14] I. Mironyuk, N. Danyliuk, L. Turovska, I. Mykytyn, Structural, morphological and photocatalytic properties of TiO₂ obtained by thermolytic decomposition of the [Ti(OH₂)₆]³⁺•3Cl⁻ aquacomplex, *Phys. Chem. Solid State*. 23 (2022) 741–755. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.741-755>.
- [15] B. Abebe, H.C.A. Murthy, E. Amare, Enhancing the photocatalytic efficiency of ZnO: Defects, heterojunction, and optimization, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 14 (2020) 100336. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100336>.
- [16] C. Feng, L. Tang, Y. Deng, J. Wang, W. Tang, Y. Liu, Z. Chen, J. Yu, J. Wang, Q. Liang, Synthesis of branched WO₃@W₁₈O₄₉ homojunction with enhanced interfacial charge separation and full-spectrum photocatalytic performance, *Chem. Eng. J.* 389 (2020) 124474. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124474>.
- [17] H. Cheng, P. Wang, Z. Wang, Y. Liu, B. Huang, Silver-based visible light-responsive photocatalysts, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102890-2.00013-0>.
- [18] H. Dong, G. Chen, J. Sun, C. Li, Y. Yu, D. Chen, A novel high-efficiency visible-light sensitive Ag₂CO₃ photocatalyst with universal photodegradation performances: Simple synthesis, reaction mechanism and first-principles study, *Appl. Catal. B Environ.* 134–135 (2013) 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.041>.
- [19] X. Wang, S. Li, H. Yu, J. Yu, S. Liu, Ag₂O as a new visible-light photocatalyst: Self-stability and high photocatalytic activity, *Chem. - A Eur. J.* 17 (2011) 7777–7780. <https://doi.org/10.1002/chem.201101032>.
- [20] K.C. Lee, S.J. Lin, C.H. Lin, C.S. Tsai, Y.J. Lu, Size effect of Ag nanoparticles on surface plasmon resonance, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 5339–5342. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.080>.
- [21] H.C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi, Introduction to metal-organic frameworks, *Chem. Rev.* 112 (2012) 673–674. <https://doi.org/10.1021/cr300014x>.
- [22] P. Li, J. Li, X. Feng, J. Li, Y. Hao, J. Zhang, H. Wang, A. Yin, J. Zhou, X. Ma, B. Wang, Metal-organic frameworks with photocatalytic bactericidal activity for integrated air cleaning, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10218-9>.

- [23] X. Chen, X. Peng, L. Jiang, X. Yuan, J. Fei, W. Zhang, Photocatalytic removal of antibiotics by MOF-derived Ti^{3+} - and oxygen vacancy-doped anatase/rutile TiO_2 distributed in a carbon matrix, *Chem. Eng. J.* 427 (2022) 130945. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130945>.
- [24] S. Cheng, C. Zhang, J. Li, X. Pan, X. Zhai, Y. Jiao, Y. Li, W. Dong, X. Qi, Highly efficient removal of antibiotic from biomedical wastewater using Fenton-like catalyst magnetic pullulan hydrogels, *Carbohydr. Polym.* 262 (2021) 117951. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117951>.
- [25] N. Lakshmana Reddy, V.S. Kumbhar, K. Lee, M. V. Shankar, Graphitic carbon nitride-based nanocomposite materials for photocatalytic hydrogen generation, Elsevier Inc., 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819552-9.00009-9>.
- [26] Y. Wu, Y. Wang, M. Li, Progress in photocatalysis of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and its modified compounds, *E3S Web Conf.* 233 (2021) 1–6. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202123301114>.
- [27] W.K. Darkwah, Y. Ao, Mini Review on the Structure and Properties (Photocatalysis), and Preparation Techniques of Graphitic Carbon Nitride Nano-Based Particle, and Its Applications, *Nanoscale Res. Lett.* 13 (2018). <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2702-3>.
- [28] T.K. Kim, T. Kim, H. Park, I. Lee, A. Jo, K. Choi, K.D. Zoh, Degradation of ciprofloxacin and inactivation of ciprofloxacin resistant *E. faecium* during UV-LED (275 nm)/chlorine process, *Chem. Eng. J.* 394 (2020) 124803. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124803>.
- [29] X. Yu, J. Zhang, J. Zhang, J. Niu, J. Zhao, Y. Wei, B. Yao, Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using Zn-doped Cu_2O particles: Analysis of degradation pathways and intermediates, *Chem. Eng. J.* 374 (2019) 316–327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.177>.
- [30] X.J. Wen, C.G. Niu, L. Zhang, C. Liang, H. Guo, G.M. Zeng, Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by a novel Z-scheme $\text{CeO}_2\text{-Ag/AgBr}$ photocatalyst: Influencing factors, possible degradation pathways, and mechanism insight, *J. Catal.* 358 (2018) 141–154. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.11.029>.
- [31] P. Semeraro, S. Bettini, S. Sawalha, S. Pal, A. Licciulli, F. Marzo, N. Lovergine, L. Valli, G. Giancane, Photocatalytic degradation of tetracycline by $\text{ZnO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ paramagnetic nanocomposite material, *Nanomaterials.* 10 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.3390/nano10081458>.
- [32] W. Wang, J. Fang, S. Shao, M. Lai, C. Lu, Compact and uniform $\text{TiO}_2@g\text{-C}_3\text{N}_4$ core-shell quantum heterojunction for photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics, *Appl. Catal. B Environ.* 217 (2017) 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.037>.
- [33] F. Chen, Q. Yang, J. Sun, F. Yao, S. Wang, Y. Wang, X. Wang, X. Li, C. Niu, D. Wang, G. Zeng, Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline by AgI/BiVO_4 Heterojunction under Visible-Light Irradiation: Mineralization Efficiency and Mechanism, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 32887–32900. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12278>.
- [34] I. Ahmad, R. Bano, S.G. Musharraf, M.A. Sheraz, S. Ahmed, H. Tahir, Q. Ul Arfeen, M.S. Bhatti, Z. Shad, S.F. Hussain, Photodegradation of norfloxacin in aqueous and organic solvents: A kinetic study, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 302 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.01.005>.
- [35] M. Sayed, L.A. Shah, J.A. Khan, N.S. Shah, J. Nisar, H.M. Khan, P. Zhang, A.R. Khan, Efficient photocatalytic degradation of norfloxacin in aqueous media by hydrothermally synthesized immobilized TiO_2/Ti films with exposed (001) facets, *J. Phys. Chem. A.* 120 (2016) 9916–9931. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b09719>.
- [36] J. Tang, R. Wang, M. Liu, Z. Zhang, Y. Song, S. Xue, Z. Zhao, D.D. Dionysiou, Construction of novel Z-scheme $\text{Ag/FeTiO}_3/\text{Ag/BiFeO}_3$ photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance for degradation of norfloxacin, *Chem. Eng. J.* 351 (2018) 1056–1066. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.171>.
- [37] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/ TiO_2 and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ photocatalysis, *Desalination.* 252 (2010) 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.003>.
- [38] D. Balarak, N. Mengelizadeh, P. Rajiv, K. Chandrika, Photocatalytic degradation of amoxicillin from aqueous solutions by titanium dioxide nanoparticles loaded on graphene oxide, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 49743–49754. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13525-1>.
- [39] A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghghat, L. Yerushalmi, Magnetic fluorinated mesoporous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for photocatalytic degradation of amoxicillin: Transformation mechanism and toxicity assessment, *Appl. Catal. B Environ.* 242 (2019) 337–348. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.009>.