

TỔNG HỢP VẬT LIỆU QUANG XÚC TÁC TiO_2 GẮN TRÊN CHẤT MANG SA/PVP CÓ KHẢ NĂNG THU HỒI ỨNG DỤNG XỬ LÝ KHÁNG SINH TRONG NƯỚC DƯỚI CHIẾU XẠ TIA UV VÀ ÁNH SÁNG MẶT TRỜI

LAI TRUNG QUỐC¹, TRẦN THỊ TƯỜNG VÂN¹, NGUYỄN CHÍ HIẾU^{1*}

¹ Viện Khoa học Công nghệ và Quản lý Môi Trường, trường Đại học Công Nghiệp TPHCM

* Tác giả liên hệ: nguyenchihieu_mt@iuh.edu.vn

DOIs: : <https://www.doi.org/10.46242/jstiuh.v77i5.5049>

Tóm tắt. Xu hướng phát triển vật liệu thân thiện với môi trường, có khả năng thu hồi, tái sử dụng và tiến tới loại bỏ hoàn toàn chất thải đang được quan tâm và có tiềm năng ứng dụng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu quang xúc tác bằng hai phương pháp: (1) trộn natri alginate với polyvinylpyrrolidone (SP), bột TiO_2 -P25 trộn chung vào SP và tạo thành hạt hydrogel trong dung dịch CaCl_2 (SP1- TiO_2) và (2) hạt hydrogel SP được ngâm trong huyền phù gồm TiO_2 -P25 và CaCl_2 (SP2- TiO_2). Kết quả thực nghiệm cho thấy hạt vật liệu SP1- TiO_2 -0.4 loại bỏ kháng sinh oxytetracycline (OTC) và enrofloxacin (EFX) có trong dung dịch nước dưới bức xạ đèn UV và ánh sáng mặt trời với hiệu suất lần lượt là 89,5% và 82,94% (đèn UV) và 83,89% và 77,63% (ánh sáng mặt trời). Khả năng tách và thu hồi của vật liệu này khỏi dung dịch nước duy trì ổn định sau 6 chu kỳ phân hủy liên tục (chỉ giảm khoảng 3-4%).

Từ khóa. Kháng sinh; natri alginate; hạt hydrogel; quang xúc tác; titan dioxit.

1 GIỚI THIỆU

Nhiệt độ Trái Đất đang nóng dần lên, tình trạng hạn hán và thiếu nguồn nước ngọt sử dụng đang là một vấn đề đáng báo động. Bên cạnh đó, nguồn nước sạch cũng đang dần khan hiếm do tình trạng ô nhiễm môi trường đang ngày càng gia tăng, đặc biệt từ các loại chất thải có tồn dư kháng sinh trong nuôi trồng thủy sản và dược phẩm. Vấn đề này đã và đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu môi trường trên thế giới. Thuốc kháng sinh là một loại sản phẩm chăm sóc cá nhân sử dụng phổ biến và rộng rãi trong chăn nuôi, nuôi trồng thủy sản và ngành y tế [1-3]. Gần đây, kháng sinh được biết đến như một loại chất gây ô nhiễm mới nổi, chúng là mối đe dọa tiềm tàng đối với môi trường toàn cầu [4, 5]. Hầu hết các loại kháng sinh đều được biết đến với đặc tính trao đổi chất, không phân hủy và tồn tại, tích lũy lâu dài trong môi trường [6] và nguy cơ tạo ra các chủng vi khuẩn kháng thuốc. Trong số các loại kháng sinh được phát hiện trong môi trường tự nhiên, oxytetracycline (OTC) và enrofloxacin (ERX) được biết đến là hai loại kháng sinh xuất hiện phổ biến trong nước thải dược phẩm và nuôi trồng thủy sản [7-12]. Hơn nữa, OTC đã được tìm thấy ở các vật thể bề mặt với nồng độ lên tới 200 $\mu\text{g/L}$ với sự hiện diện thường xuyên lên tới 90% [13]. Vì vậy, việc xử lý kháng sinh ở mức nồng độ cho phép trước khi thải chúng vào nguồn tiếp nhận đang là vấn đề cần giải quyết. Hiện nay có nhiều phương pháp xử lý kháng sinh như hấp phụ [14-16], lọc màng [17, 18], xử lý sinh học [19] và các quá trình oxy hóa nâng cao (AOPs). Một số nghiên cứu trước đây của nhiều tác giả cũng chỉ ra rằng việc sử dụng AOP để xử lý nước thải dần được phổ biến và có tính ứng dụng cao, tác giả D. Dimitrakopoulou và cộng sự đã sử dụng TiO_2 dưới tác dụng của tia UV để xử lý amoxicillin [20]. Tác giả Vũ Thị Thu Như cũng đã sử dụng vật liệu Ag/TiO_2 và Ag-Ni/TiO_2 dưới cơ chế quang xúc tác để loại bỏ chất hữu cơ màu trong nước [21]. Năm 2020, tác giả X. Tu và cộng sự cũng đã nghiên cứu sử dụng $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ để xử lý nước thải [22]. Gần đây nhất tác giả Nguyễn Chí Hiếu cũng đã sử dụng vật liệu quang xúc tác Ag/TiO_2 để xử lý kháng sinh oxytetracycline trong nước thải dưới tác dụng của đèn UV và ánh sáng mặt trời [13]. Tuy nhiên việc ứng dụng TiO_2 ở dạng bột sẽ tạo ra phát thải thứ cấp, rất khó tách, thu hồi và tái sử dụng vật liệu [23]. Để cải tiến khả năng thu hồi và tái sử dụng của các vật liệu quang xúc tác trên nền TiO_2 , nhiều nghiên cứu đã tiến hành nghiên cứu để cố định các hạt TiO_2 có kích thước nano trên các chất mang khác nhau như vật liệu xốp (cacbon, zeolite,...) và polyme hoặc hình thành các hạt hydrogel TiO_2 [23-28]. Trong nghiên cứu này tác giả muốn đề cập đến natri alginate (SA) là hợp chất thích hợp nhất trong số các hợp chất tạo hạt gel sinh học, được chiết xuất từ rong biển nâu, thân thiện môi trường, phân hủy sinh học và không độc hại. Để cải thiện độ xốp và độ bền cơ học của các hạt hydrogel, polyvinylpyrrolidone (PVP) đã được kết hợp với SA. Diễn hình như trong nghiên cứu gần đây nhất của tác

giả S. Wan và cộng sự cũng chỉ ra rằng việc chế tạo hạt hydrogel từ alginate, cố định TiO_2 trên đó để xử lý thuốc nhuộm bằng phương pháp quang xúc tác là lựa chọn tối ưu [29]. Tác giả Aseel M. Aljeboree cũng đã có một nghiên cứu về việc chế tạo hạt hydrogel từ bentonite, natri alginate (SA) và TiO_2 để tạo thành hạt SA-Bn- TiO_2 NPs có khả năng quang xúc tác để xử lý kháng sinh amoxicillin (AMX) với hiệu quả xử lý lên đến 87% và có khả năng tái sử dụng qua nhiều chu kỳ [30]. SA có đặc tính trương nở và hấp thụ cao, giữ nước lâu, dễ tạo mạng lưới không tan trong nước với Ca^{2+} nên thích hợp làm chất mang trong xử lý nước thải [31, 32]. Để cải thiện độ xốp của các hạt vật liệu, polyvinylpyrrolidone (PVP) đã được kết hợp với SA dưới dạng polyme tạo lỗ rỗng tự nhiên. Hỗn hợp của hai polyme này có tiềm năng làm cho hạt hydrogel TiO_2 ổn định hơn, bền hóa học, tăng độ xốp của hạt và tăng cường khả năng hấp phụ của TiO_2 [33]. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này sử dụng SA kết hợp với PVP như một chất mang với mục đích cải thiện khả năng phân tách thu hồi, tái sử dụng vật liệu. Nghiên cứu này tập trung vào với các tiêu chí như: vật liệu quang xúc tác trên chất mang SA/PVP, có khả năng xử lý OTC và ERX hiệu quả, thân thiện môi trường đặc biệt là khả năng thu hồi tái sử dụng vật liệu. Thêm vào đó, hầu như chưa có nghiên cứu nào trước đây đề cập đến việc sử dụng hạt hydrogel TiO_2 kết hợp với PVP/natri alginate để xử lý kháng sinh trong nước [31]. Đây cũng là lý do chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu quang xúc tác TiO_2 gắn trên chất mang SA/PVP với phương pháp đơn giản phù hợp với cơ sở thực tế của phòng thí nghiệm. Hạt vật liệu hydrogel này sau đó được ứng dụng xử lý chất kháng sinh trong nước, thí nghiệm được tiến hành trong điều kiện chiếu xạ UV và dưới nguồn năng lượng sẵn có là ánh sáng mặt trời (ASMT).

2 HÓA CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

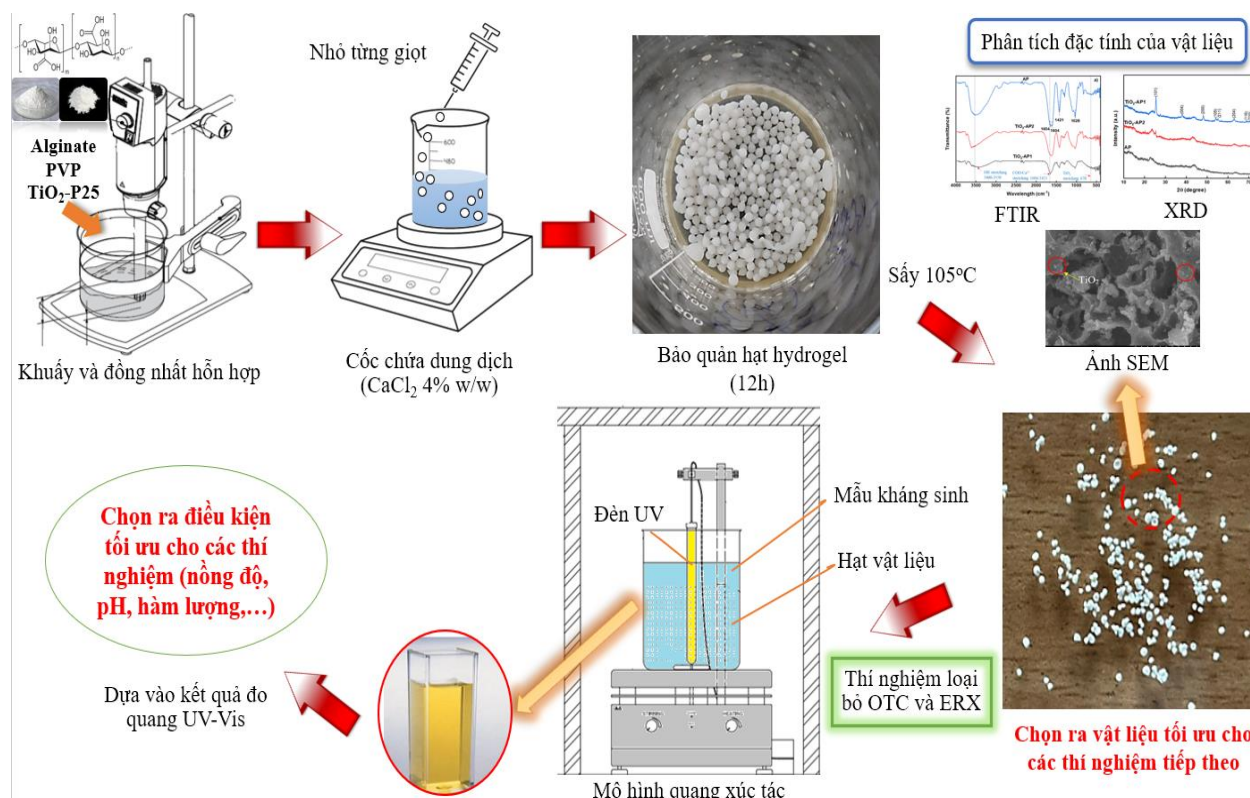
2.1 Hóa chất

Trong nghiên cứu này các hóa chất được sử dụng bao gồm: Natri alginate (SA, 85%, Trung Quốc), Polyvinylpyrrolidone (PVP, 95%, Canada), TiO_2 -P25 – 30% rutile và 70% anatase (Sigma -Aldrich, Mỹ), Oxytetracycline OTC – 95%, Enrofloxacin ERX – 99% (Merck, Đức). Các dung dịch sử dụng trong thí nghiệm được pha bằng nước cất hai lần.

2.2 Phương pháp thực nghiệm

2.2.1. Tổng hợp vật liệu

Hạt vật liệu hydrogel biến tính trên nền TiO_2 được tổng hợp bằng cách trộn hỗn hợp SA, PVP với TiO_2 -P25 bằng phương pháp sol-gel theo như nghiên cứu của một số tác giả trước đây [34, 35] với một số cải tiến trong quá trình tổng hợp. Cụ thể trong nghiên cứu này hạt vật liệu được điều chế theo hai phương pháp. Phương pháp (1) tiến hành trộn 1,0 g SA với 0,6 g PVP (SP) trong 40 ml nước cất, bột TiO_2 -P25 được trộn chung vào hỗn hợp SP. Hỗn hợp này sau đó được khuấy trong 3 giờ để thu được huyền phù đồng nhất bằng máy khuấy từ sau đó dung dịch được khuấy liên tục bằng cách sử dụng máy đồng nhất siêu âm trong 15 phút để loại bỏ các bọt khí trong dung dịch. Sử dụng ống tiêm nhựa vào 50 mL để nhỏ từng giọt hỗn hợp này vào trong dung dịch nước CaCl_2 (4% w/w). Các hạt hydrogel được hình thành nhanh chóng và lưu trữ qua đêm trong vòng 12 giờ. Hạt biohydrogel thu được được ký hiệu là SP1x- TiO_2 (x là khối lượng TiO_2 -P25 thêm vào). Phương pháp (2) cho hạt hydrogel SP được ngâm trong huyền phù gồm CaCl_2 (4% w/w) chứa 0,5% w/w TiO_2 -P25 trong 01 giờ tạo ra SP2- TiO_2 . Cuối cùng, các hạt biohydrogel tạo ra được sấy khô ở 105°C và bảo quản trong lọ thủy tinh cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 1: Mô tả quy trình tổng hợp vật liệu quang xúc tác SP1-TiO₂ và SP2-TiO₂.

2.2.2. Xác định cấu trúc và thành phần của vật liệu

Một số phương pháp đã được sử dụng trong thực nghiệm để xác định kích thước, thành phần của các mẫu vật liệu đơn và composite sau khi tổng hợp được là:

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định cấu trúc, kích thước của vật liệu. Các mẫu vật liệu nghiên cứu được ghi trên máy nhiễu xạ tia X (LabX XRD-6100, Shimadzu, Tokyo, Nhật Bản) với tốc độ quét 2/phút trên phạm vi góc (2θ) là 10-80°.

Phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR) dùng để xác định các nhóm nguyên tử đặc trưng của vật liệu TiO₂-P25, SP, SP1-TiO₂ và SP2-TiO₂. Các mẫu vật liệu tổng hợp được ghi nhận trên máy FTIR (Spectrum 10.5.2, PerkinElmer, Bucks, England), với chế độ phản xạ toàn phần suy yếu trong phạm vi bước sóng từ 4000 cm⁻¹ đến 400 cm⁻¹ với 4 cm⁻¹ độ phân giải và 32 lần quét.

Thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua (FE-SEM) dùng để xác định thành phần các nguyên tố và hình thái bề mặt của mẫu vật liệu được xác định (FE-SEM, S-4800, Hitachi, Nhật Bản) với độ phóng đại của thấu kính từ 50x-800x.

2.2.3. Thực nghiệm quang xúc tác

Để đánh giá hiệu quả loại bỏ kháng sinh bằng cách sử dụng các hạt vật liệu tổng hợp từ phần 2.2.1 (SP, SP1-TiO₂, SP2-TiO₂), các thử nghiệm về quá trình phân hủy quang hóa của OTC và ERX đã được tiến hành. Tất cả các thí nghiệm được thực hiện trong mô hình quang xúc tác hoạt động theo mô quy mô phòng thí nghiệm như được mô tả trong báo cáo trước đây của chúng tôi [13]. Cụ thể, đèn UVC công suất 5W (242 nm) được sử dụng để chiếu xạ trong thời gian phản ứng 240 phút. Khối lượng vật liệu 0,4 g/L được tổng hợp trong nghiên cứu này (SP hoặc SP1-TiO₂, SP2-TiO₂) được phân tán trong 300 mL dung dịch kháng sinh (OTC hoặc ERX) với nồng độ ban đầu là 20 mg/L. Ngoài ra, thí nghiệm cũng tiến hành tương tự trên vật liệu TiO₂-P25 để so sánh đối chứng. Tại các khoảng thời gian định trước, 3 mL dung dịch được lấy ra khỏi thiết bị phản ứng quang và được lọc bằng đầu lọc với kích thước 0.45μm để loại bỏ các chất có kích thước lớn. Nồng độ của OTC và ERX trong pha lỏng được đo bằng máy quang phổ nhìn thấy tia cực tím UV-VIS (Genesys 105, Thermo Scientific, Madison, WI, US) ở bước sóng lần lượt là 360 nm và 272 nm. Sau đó, vật liệu tối ưu có hiệu suất phân hủy quang kháng sinh OTC và ERX tốt nhất đã được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo. Tất cả các thí nghiệm được tiến hành trong điều kiện giống hệt nhau với ba

lần lặp lại. Điều này đảm bảo độ tin cậy và độ chính xác của kết quả bằng cách giảm các biến thể và tăng ý nghĩa thống kê của các phát hiện.

Hiệu suất loại bỏ OTC và ERX được tính toán và biểu thị bằng phần trăm (%) như sau:

$$\text{Hiệu quả loại bỏ (\%)} = 100 \times \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (2.1)$$

Trong đó: C_0 , C_t lần lượt là nồng độ kháng sinh tại thời điểm ban đầu và tại thời điểm 't' (mg/L).

Để nghiên cứu tốc độ phân hủy quang xúc tác của OTC và ERX bằng vật liệu tổng hợp, phương trình động học rút ra từ mô hình Langmuir Hinshelwood được sử dụng trong nghiên cứu này. Phương trình động học rút ra từ mô hình xúc tác dị thể Langmuir Hinshelwood được thể hiện trong công thức sau:

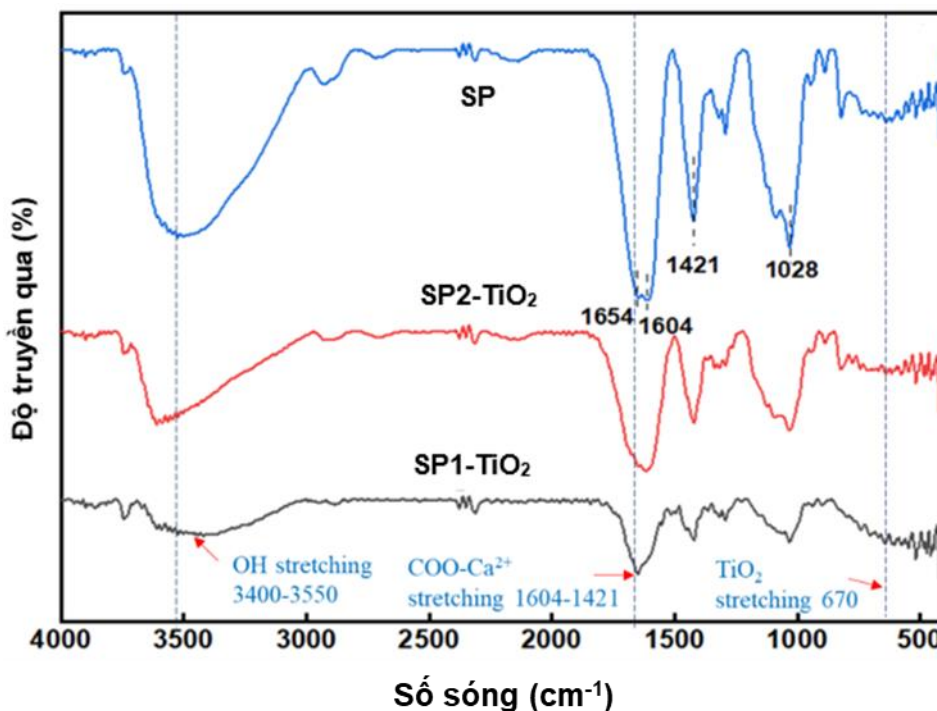
$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_T k_a t = -k_{LH} t \quad (2.2)$$

trong đó k_T , k_a và k_{LH} (min^{-1}) lần lượt là các hằng số tốc độ phản ứng cụ thể cho quá trình oxy hóa chất phản ứng, hằng số cân bằng phản ứng và hằng số tốc độ mô hình Langmuir – Hinshelwood. C_0 và C (mg/l) lần lượt là nồng độ kháng sinh OTC hoặc ERX tại thời điểm ban đầu và tại thời điểm 't'.

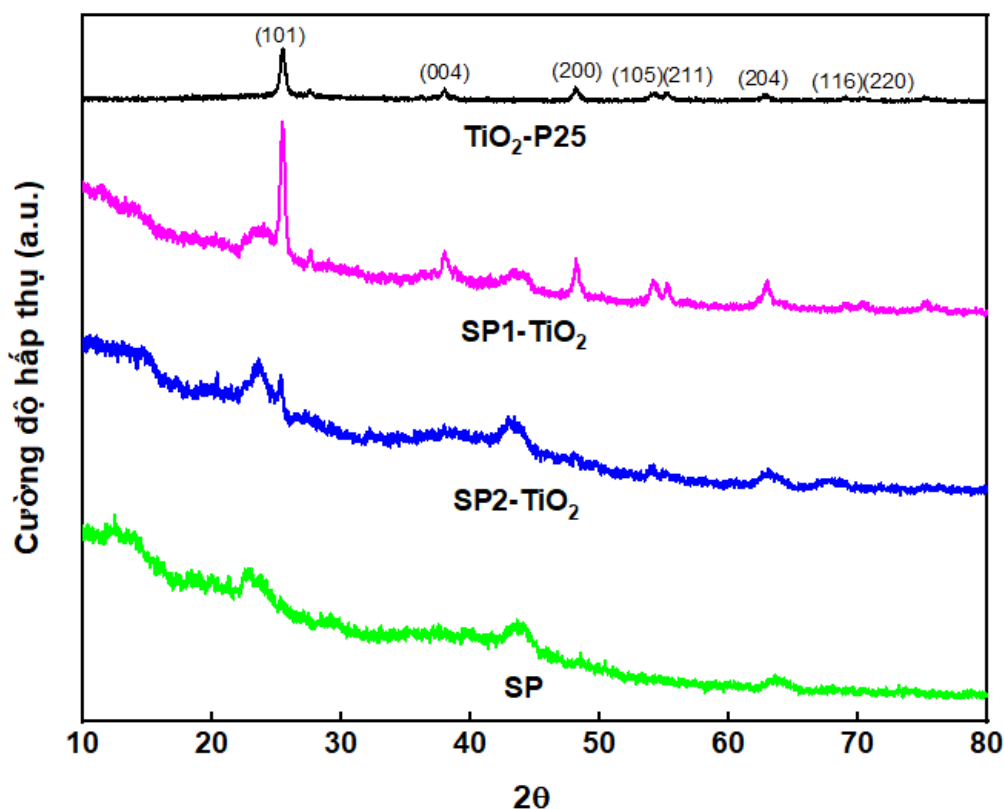
3 KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1 Phân tích cấu trúc của vật liệu

Hình 2 thể hiện phổ FT-IR và các nhóm chức của tất cả các mẫu (SP, SP1- TiO_2 , SP2- TiO_2) cho thấy số sóng chính với các vùng phổ khác nhau: $3400\text{--}3550$, 1654 cm^{-1} , có thể được phân bổ cho các dao động kéo giãn liên kết của các nhóm OH và COO tương ứng, như có trong cấu trúc alginate [36]. Liên kết ngang của alginate với Ca^{2+} dẫn đến sự giảm số sóng của COO^- từ 1654 cm^{-1} xuống 1421 cm^{-1} . Điều này là do sự tương tác giữa các nhóm Ca^{2+} và alginate carboxyl (COO^-), tạo ra dạng gel dưới dạng hạt hydrogel ($\text{COO}^- \text{Ca}^{2+}$) [37]. Người ta cũng phát hiện ra rằng cả hai mẫu hydrogel được nạp bột $\text{TiO}_2\text{-P25}$ là SP1- TiO_2 và SP2- TiO_2 đều có dao động rộng ở mức 670 cm^{-1} , cho thấy sự tồn tại của liên kết Ti-O. Ngoài ra, sự có mặt của bột TiO_2 trong mẫu SP1- TiO_2 dẫn đến dao động rộng của nhóm OH (3400 cm^{-1}). Các đỉnh đặc trưng của alginate và TiO_2 chứng tỏ hạt hydrogel của SP1- TiO_2 có cấu trúc tổ hợp của alginate và TiO_2 . Kết quả phân tích FT-IR cho thấy đã hình thành thành công vật liệu hydrogel TiO_2 gắn trên nền alginate/PVP (SP1- TiO_2).



Hình 2: Phổ FT-IR của SP, SP1- TiO_2 -0.2, SP2- TiO_2 -0.2

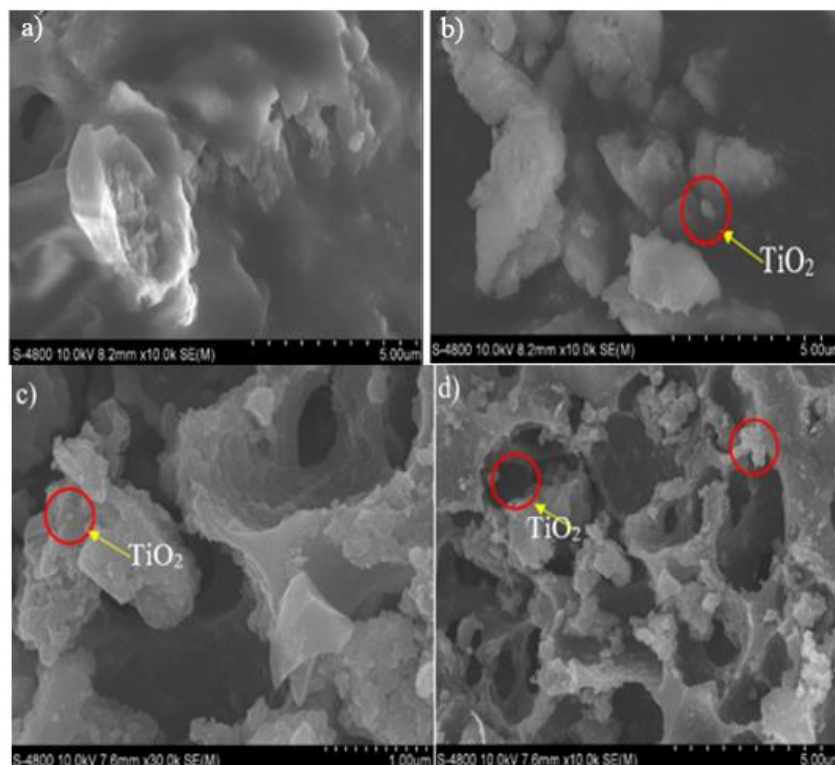


Hình 3: Giảm đồ XRD của các hạt TiO_2 -P25, của SP, SP1-TiO_2 -0.2, SP2-TiO_2 -0.2

Hình 3 biểu diễn kết quả phân tích XRD của tất cả các hạt hydrogel được tổng hợp từ nghiên cứu này. Vật liệu SP1-TiO_2 có các đỉnh đặc trưng 2θ tại $25,34^\circ$; $37,89^\circ$; $47,97^\circ$; $53,88^\circ$; $55,04^\circ$; $62,63^\circ$; $68,9^\circ$ và $70,43^\circ$ tương ứng với các bề mặt phản xạ (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116) và (220) chứng tỏ có sự hình thành pha anatase của TiO_2 trong cấu trúc của vật liệu và được thể hiện rõ ràng trên ảnh FE-SEM (Hình 4c và 4d). Kết quả cũng chỉ ra rằng các hạt vật chất SP2-TiO_2 cũng chứa TiO_2 tương tự SP1-TiO_2 tương ứng với các đỉnh 2θ tại $25,34^\circ$ (101); $53,88^\circ$ (105) và $55,04^\circ$ (211), trong khi các đỉnh còn lại khá mờ và không rõ ràng do hàm lượng TiO_2 quá thấp nên không thể phát hiện được bằng phân tích XRD. Kết quả phổ XRD của SP cũng có các đỉnh điển hình 2θ tại $12,42^\circ$; $22,92^\circ$; $43,4^\circ$ thể hiện sự có mặt của natri alginate trong vật liệu. Từ kết quả trên cho thấy, nếu TiO_2 có mặt trong vật liệu thì các đỉnh sẽ có hình dạng rõ ràng giống như kết quả phân tích TiO_2 tinh khiết trong nghiên cứu của Nguyễn Chí Hiếu và cộng sự (2023) [13]. Điều này một lần nữa chứng tỏ sự có mặt của TiO_2 trong vật liệu sẽ làm tăng hiệu quả quang xúc tác của vật liệu (Hình 5).

Hình thái của SP, SP1-TiO_2 và SP2-TiO_2 sử dụng SEM được thể hiện trên Hình 4. Hình 4a thể hiện hình thái của SP có lỗ với lớp dày. Về hình thái, SP2-TiO_2 khá giống SP, có cuộn dày nhưng trên bề mặt chứa một ít hạt nano TiO_2 dạng hạt (hình 4b). Hình 4c và 4d là hỗn hợp của SP1-TiO_2 cho thấy một ống xốp có hạt nano TiO_2 dạng hạt nhỏ được nhúng bên trong và xung quanh hạt. Hình 4d cho thấy sự hiện diện của hạt nano TiO_2 được lấp đầy và phân bố đều trên bề mặt hạt hydrogel. Trong số 3 vật liệu tổng hợp được SP1-TiO_2 có rất nhiều hạt nano TiO_2 được nhúng ở cả hai mặt, trong khi đó SP hoặc SP2-TiO_2 không có hoặc có rất ít hạt nano TiO_2 . Kết quả ảnh cũng cho thấy các hạt vật liệu hydrogel SP1-TiO_2 có màu trắng đục ở cả dạng ướt và dạng khô (Hình 5a và 5b), chứng tỏ có sự hiện diện của hạt nano TiO_2 -P25 bên trong nó. Hơn nữa, có thể thấy SP1-TiO_2 có cấu trúc xốp rộng hơn so với SP, SP1-TiO_2 , và thậm chí cả TiO_2 -P25, điều này hứa hẹn giúp cải thiện diện tích bề mặt riêng của vật liệu này và có thể làm tăng hiệu quả quang xúc tác của vật liệu SP1-TiO_2 . Trong một nghiên cứu của Dong Suk Kim và cộng sự đã chỉ ra rằng các hạt vật liệu tổng hợp theo phương pháp sol-gel khi kết hợp với polyme có diện tích bề mặt riêng dao động từ 186, 210 và $192 \text{ m}^2/\text{g}$ cao hơn khá nhiều so với diện tích bề mặt của TiO_2 . Nhóm tác giả trên cũng

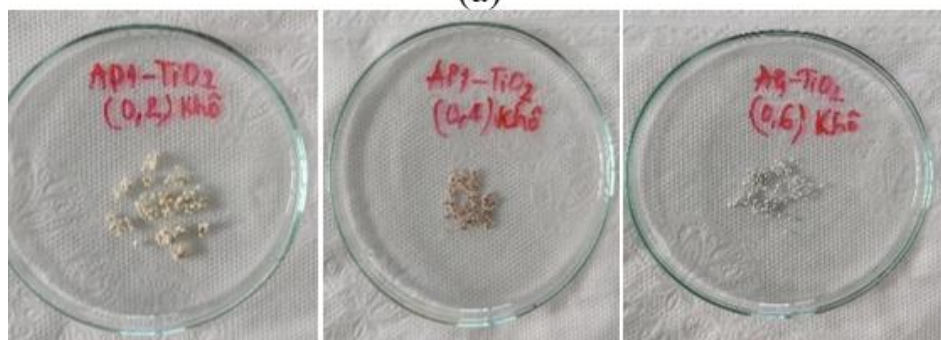
kết luận rằng hoạt động quang xúc tác của tất cả các vật liệu TiO_2 trên nền polyme được tổng hợp trong nghiên cứu đều thể hiện hiệu quả quang xúc tác tốt hơn so với TiO_2 thương mại [38]. Kết quả này có thể cho thấy rằng việc kết hợp hạt nano TiO_2 với chất mang alginate có khả năng giúp duy trì hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 trong vật liệu hydrogel vừa có khả năng cố định và phân bố đều các hạt TiO_2 có kích thước nano nhằm ứng dụng vật liệu này như là vật liệu quang xúc tác cho loại bỏ kháng sinh OTC và ERX trong nước.



Hình 4: Ảnh FE-SEM của hạt hydrogel tổng hợp
(a) SP, (b) SP2- TiO_2 -0.2 và (c, d) SP1- TiO_2 -0.2 ở hai độ phóng đại.



(a)



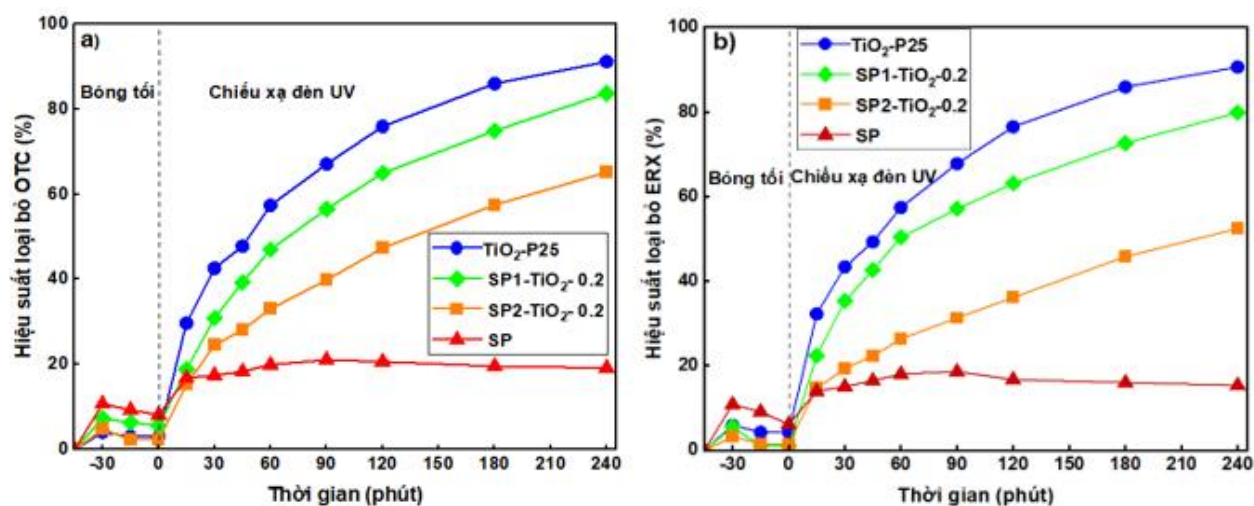
(b)

Hình 5: Hình ảnh thực tế của các hạt hydrogel SP1-TiO₂-0.2, SP1-TiO₂-0.4, SP1-TiO₂-0.6 (a) ở trạng thái ướt, (b) ở trạng thái khô.

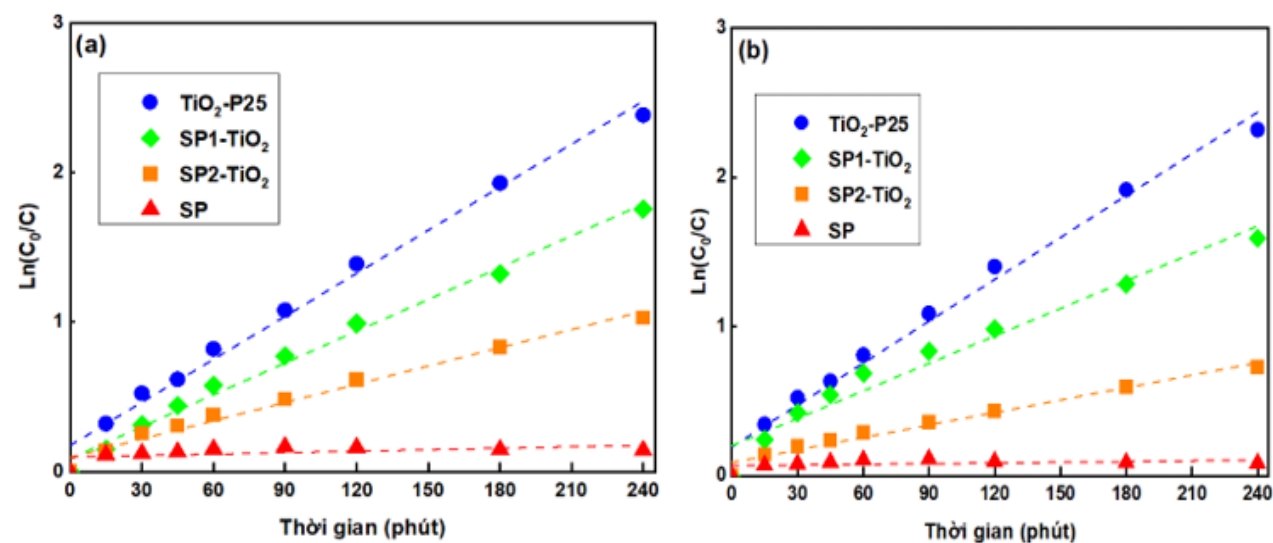
3.2 Đánh giá lựa chọn vật liệu quang xúc tác tối ưu

3.2.1 Ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp vật liệu đến hiệu suất quang xúc tác của các vật liệu khác nhau

Hiệu suất phân hủy quang của OTC và ERX sử dụng các vật liệu khác nhau được trình bày trong Hình 6. Kết quả thực nghiệm cho thấy, hiệu quả loại bỏ cao nhất đối với cả kháng sinh OTC và ERX đều đạt được sau 240 phút chiếu tia UV trên hạt nano TiO₂-P25 với hiệu suất lần lượt là 91,1% và 90,6%. Tiếp theo là vật liệu SP1-TiO₂-0.2, hiệu suất loại bỏ ERX và OTC lần lượt đạt 79,9% và 83,7% sau 240 phút chiếu tia UV. Vật liệu SP2-TiO₂-0.2 cũng cho hiệu suất quang xúc tác tương đối tốt nhưng thấp hơn vật liệu TiO₂-P25 và SP1-TiO₂. Hiệu suất loại bỏ OTC và EXR sau 240 phút chiếu tia UV sử dụng SP2-TiO₂-0.2 nguyên liệu lần lượt là 65,1% và 52,4%. Mặt khác, vật liệu SP dường như không thể hiện hoạt tính xúc tác quang khi chiếu tia UV, hiệu suất loại bỏ của cả kháng sinh OTC và EXR chỉ khoảng 20% sau 240 phút, có thể được coi là quá trình phân hủy dưới tác động của tia UV đối với hai loại kháng sinh [39].



Hình 6: Hiệu suất phân hủy quang kháng sinh bằng cách sử dụng các vật liệu khác nhau (a) OTC và (b) ERX (điều kiện thí nghiệm: nồng độ OTC và ERX 20 mg/L, liều lượng xúc tác quang 0,2 g/L, giá trị pH tự nhiên, công suất đèn UV 5W và nhiệt độ phòng ~25°C).



Hình 7: Động học phân hủy kháng sinh $\ln(C_0/C)$ theo thời gian (a) OTC và (b) ERX (điều kiện thí nghiệm: nồng độ OTC và ERX 20 mg/L, liều lượng xúc tác quang 0,2 g/L, giá trị pH tự nhiên, công suất đèn UV 5W và nhiệt độ phòng $\sim 25^\circ\text{C}$).

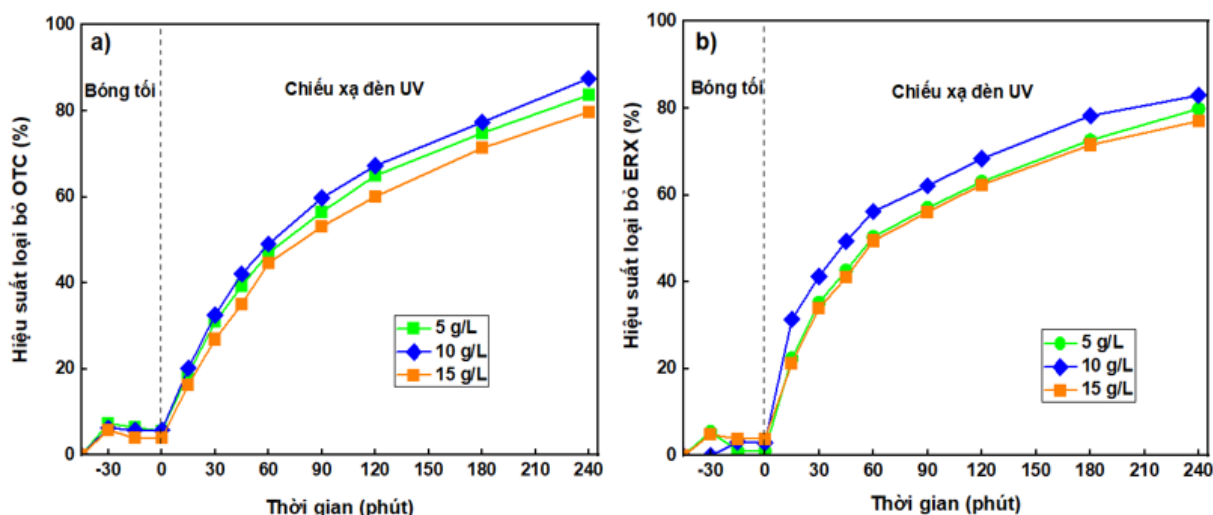
Bảng 1. Hằng số tốc độ biểu kiến (k_{app}) của quá trình quang xúc tác phân hủy kháng sinh OTC và ERX trong dung dịch nước sử dụng các vật liệu tổng hợp khác nhau:

Vật liệu	R^2		$k_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$	
	OTC	ERX	OTC	ERX
$\text{TiO}_2\text{-P25}$	0,9886	0,9849	96×10^{-3}	93×10^{-3}
$\text{SP1-TiO}_2\text{-0.2}$	0,9912	0,9608	71×10^{-3}	61×10^{-3}
$\text{SP2-TiO}_2\text{-0.2}$	0,9809	0,9712	41×10^{-3}	28×10^{-3}
SP	0,2727	0,153	$0,3 \times 10^{-3}$	$0,2 \times 10^{-3}$

Hơn nữa, động học phân hủy quang đã được khảo sát thông qua mô hình phân hủy quang xúc tác không đồng nhất Langmuir-Hinshelwood như đã được thể hiện trong công thức (2.2). Như trình bày ở Bảng 1, hệ số tương quan (R^2) $\geq 0,96$ (trừ vật liệu SP), cho thấy mô hình động học bậc nhất phù hợp để mô tả quá trình phân hủy quang của kháng sinh OTC và ERX sử dụng vật liệu tổng hợp ($\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{SP1-TiO}_2\text{-0.2}$, $\text{SP2-TiO}_2\text{-0.2}$ và SP). Tương tự như hiệu suất loại bỏ, có thể quan sát thấy giá trị (k_{app}) của quá trình phân hủy OTC khi sử dụng chất xúc tác quang $\text{TiO}_2\text{-P25}$ đạt giá trị cao nhất là $0,096 \text{ phút}^{-1}$ và tiếp theo theo thứ tự $\text{SP1-TiO}_2\text{-0.2}$ ($k_{\text{app}} = 0,071 \text{ phút}^{-1}$) > $\text{SP2-TiO}_2\text{-0.2}$ ($k_{\text{app}} = 0,041 \text{ phút}^{-1}$) > AP ($k_{\text{app}} = 0,0003 \text{ phút}^{-1}$) (Hình 7a). Kết quả phân hủy quang ERX cũng cho thấy xu hướng tương tự theo thứ tự $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ($0,093 \text{ phút}^{-1}$) > $\text{SP1-TiO}_2\text{-0.2}$ ($0,061 \text{ phút}^{-1}$) > $\text{SP2-TiO}_2\text{-0.2}$ ($k_{\text{app}} = 0,028 \text{ phút}^{-1}$) > AP ($k_{\text{app}} = 0,0002 \text{ phút}^{-1}$) (Hình 7b). Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng hoạt động quang xúc tác của vật liệu SP1-TiO_2 tương đương với $\text{TiO}_2\text{-P25}$ nhưng khả năng phân tách của vật liệu này tốt hơn rất nhiều so với vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Vì vậy, tùy thuộc vào khả năng tách khỏi dung dịch nước và hiệu suất quang xúc tác vượt trội so với các vật liệu khác, vật liệu hạt hydrogel $\text{SP1-TiO}_2\text{-0.2}$ đã được lựa chọn để nghiên cứu sâu hơn trong các thí nghiệm tiếp theo.

3.2.2 Ảnh hưởng của hàm lượng $\text{TiO}_2\text{-P25}$ thêm vào hạt vật liệu SP1-TiO_2 đến khả năng quang xúc tác của vật liệu tổng hợp được

Hình 8a và 8b thể hiện ảnh hưởng của hàm lượng $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (5g/L, 10g/L, 15g/L và kí hiệu tương ứng lần lượt là $\text{SP1-TiO}_2\text{-0.2}$, $\text{SP1-TiO}_2\text{-0.4}$, $\text{SP1-TiO}_2\text{-0.6}$) có trong vật liệu SP1-TiO_2 đến hiệu suất quang xúc tác loại bỏ OTC và ERX. Có thể thấy, sự thay đổi tỷ lệ khối lượng $\text{TiO}_2\text{-P25}$ trong hạt vật liệu ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu hạt hydrogel SP1-TiO_2 . Kết quả thực nghiệm cho thấy, hiệu suất loại bỏ cao nhất 89,5% ($k_{\text{app}} = 0,0087 \text{ phút}^{-1}$) và 82,94% ($k_{\text{app}} = 0,0067 \text{ phút}^{-1}$) đối với cả OTC và ERX đều đạt được ở mức 10 g/L $\text{TiO}_2\text{-P25}$ được thêm vào ($\text{SP1-TiO}_2\text{-0.4}$). Tuy nhiên, khi khối lượng hạt nano $\text{TiO}_2\text{-P25}$ tăng lên 15 g/L ($\text{SP1-TiO}_2\text{-0.6}$), hiệu suất loại bỏ OTC và ERX lại giảm xuống, chỉ đạt 79,76% ($k_{\text{app}} = 0,0369 \text{ min}^{-1}$) và 77,05% ($k_{\text{app}} = 0,0057 \text{ phút}^{-1}$). Vì vậy chúng tôi đã lựa chọn vật liệu $\text{SP1-TiO}_2\text{-0.4}$ cho các thí nghiệm tiếp theo.



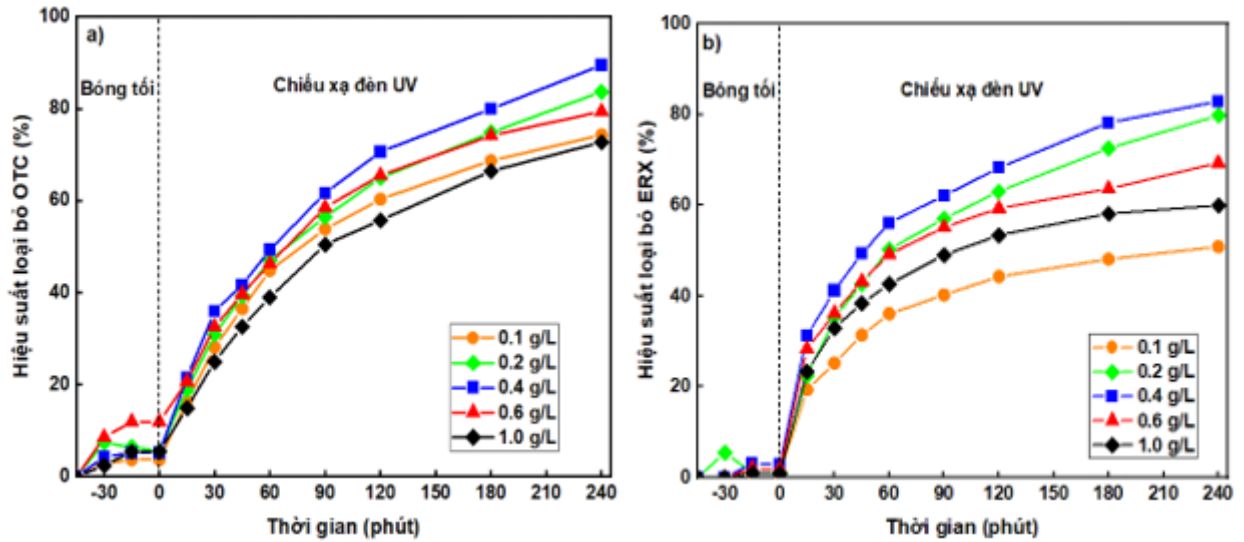
Hình 8: Ảnh hưởng của liều $\text{TiO}_2\text{-P25}$ có trong SP1-TiO_2 đến hiệu suất phân hủy quang kháng sinh (a) OTC và (b) ERX (điều kiện thí nghiệm: nồng độ OTC và ERX 20 mg/L, liều lượng xúc tác quang 0,4 g/L, giá trị pH tự nhiên, công suất đèn UV 5W và nhiệt độ phòng $\sim 25^\circ\text{C}$).

Sau khi khảo sát qua các thực nghiệm tại mục 3.2.1 và 3.2.2 chúng tôi chọn ra được vật liệu tối ưu $\text{SP1-TiO}_2\text{-0,4}$ để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo với mục đích chọn ra điều kiện thí nghiệm tối ưu cho quá trình quang xúc tác loại bỏ OTC và ERX.

3.3 Khảo sát các thông số ảnh hưởng đến khả năng phân hủy kháng sinh OTC và ERX trên vật liệu SP1-TiO_2

3.3.1 Ảnh hưởng của liều lượng vật liệu xúc tác quang SP1-TiO_2 đến khả năng phân hủy của kháng sinh OTC và ERX

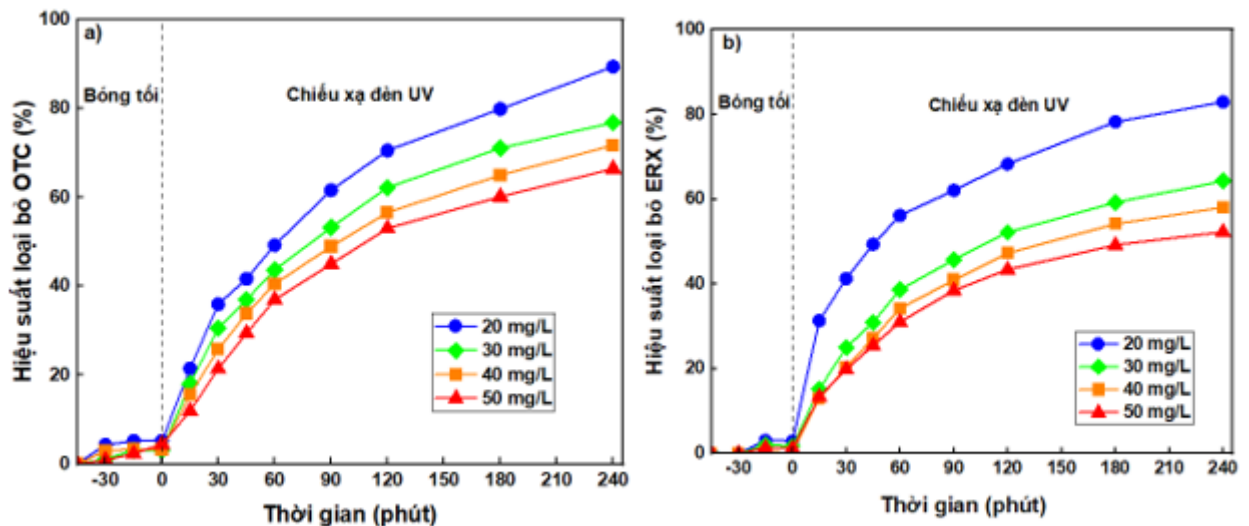
Để đánh giá ảnh hưởng của liều lượng quang xúc tác đến quá trình phân hủy quang OTC và ERX, liều lượng vật liệu $\text{SP1-TiO}_2\text{-0,4}$ được thay đổi trong khoảng từ 0,1 g/L đến 1,0 g/L. Kết quả phân hủy quang OTC và ERX khi thay đổi liều lượng chất xúc tác quang được thể hiện trên Hình 9a và 9b. Đặc biệt, hiệu quả loại bỏ OTC được nâng lên khi tăng liều lượng vật liệu từ 0,1 đến 0,4 g/L và giảm ở mức 0,6 và 1,0 g/L (Hình 9a). Hiệu suất loại bỏ OTC cao nhất đạt được ở khối lượng nguyên liệu 0,4 g/L đạt 89,5% và tiếp theo là 0,2 g/L (83,7%) > 0,6 g/L (79,4%) > 1,0 g/L (72,7%). Hiệu suất loại bỏ ERX với các liều lượng nguyên liệu khác nhau cũng tương tự như xu hướng của OTC, với giá trị cao nhất là 82,94% ở mức 0,4g/L và giá trị thấp nhất là 50,89% ở mức 0,1 g/L (Hình 9b). Từ kết quả thực nghiệm cho thấy liều lượng chất xúc tác quang ảnh hưởng đáng kể đến khả năng phân hai loại kháng sinh OTC và ERX. Nguyên nhân giải thích hiệu suất loại bỏ thấp ở liều lượng quang xúc tác nhỏ là do các chất hoạt hóa hình thành từ quá trình quang xúc tác không đủ để phân hủy các phân tử kháng sinh.



Hình 9: Ảnh hưởng của liều TiO_2 -P25 có trong SP1- TiO_2 đến hiệu suất phân hủy quang kháng sinh (a) OTC và (b) ERX (điều kiện thí nghiệm: nồng độ OTC và ERX 20 mg/L, giá trị pH tự nhiên, công suất đèn UV 5W và nhiệt độ phòng $\sim 25^\circ\text{C}$)

3.3.2 Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của OTC và ERX

Nồng độ ban đầu của OTC và ERX ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất quang xúc tác của SP1- TiO_2 -0.4. Có thể thấy, hiệu quả loại bỏ giảm dần khi tăng nồng độ kháng sinh ban đầu từ 20 mg/L lên 50 mg/L (Hình 10). Cụ thể, hiệu suất loại bỏ của OTC và ERX có giá trị cao nhất ở nồng độ 20 mg/L lần lượt là 89,5% và 82,94 %, thấp nhất ở nồng độ 50 mg/L lần lượt là 66,5% và 52,3%. Kết quả này có thể là do số lượng gốc hoạt động hiệu quả được hình thành từ quá trình quang xúc tác là không đổi, trong khi nồng độ chất ô nhiễm ban đầu tăng lên, dẫn đến nhiều phân tử kháng sinh không phản ứng với các gốc hoạt động. Kết quả dẫn đến hiệu quả phân hủy kháng sinh giảm khi nồng độ ban đầu tăng. Bên cạnh đó, một lý do khác có thể được cho là càng nhiều phân tử kháng sinh có thể cản trở việc tạo ra các gốc hoạt tính quang sinh, gây ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu SP1- TiO_2 -0.4.

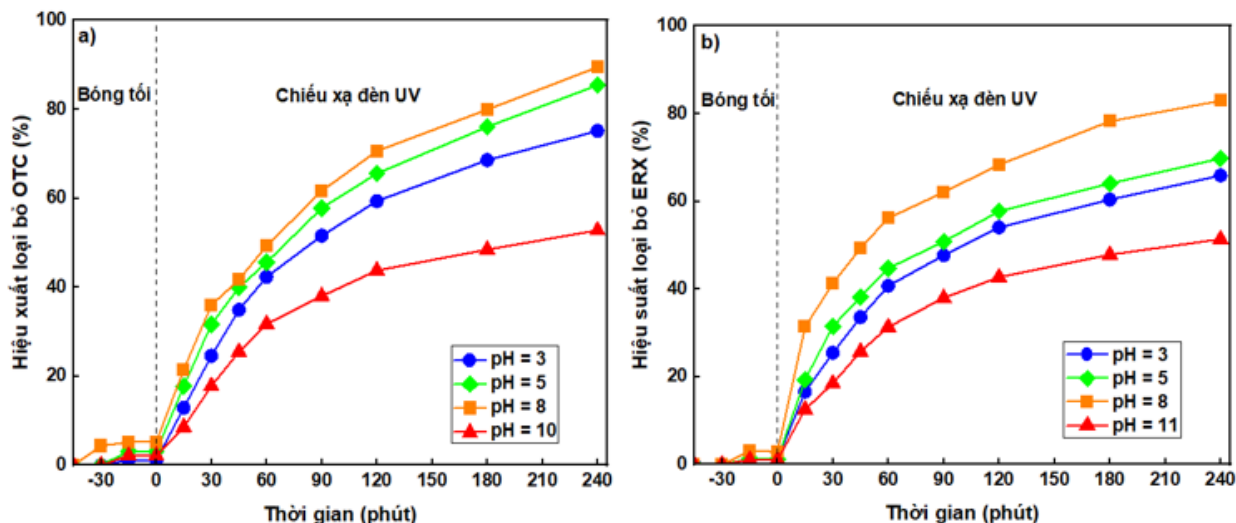


Hình 10: Ảnh hưởng của nồng độ kháng sinh ban đầu đến hiệu quả loại bỏ a) OTC và b) ERX (điều kiện thí nghiệm: liều lượng quang xúc tác 0,4 g/L, giá trị pH tự nhiên, công suất đèn UV 5W và nhiệt độ phòng $\sim 25^\circ\text{C}$).

3.3.3 Ảnh hưởng của giá trị pH trong dung dịch kháng sinh OTC và ERX

Hình 11 cho thấy ảnh hưởng của độ pH của dung dịch kháng sinh đến khả năng loại bỏ OTC và ERX. Các thí nghiệm được thực hiện với sự thay đổi giá trị pH trong khoảng từ 3 đến 11. Thực nghiệm cho thấy giá trị pH ảnh hưởng đối với quá trình phân hủy quang xúc tác ở cả hai kháng sinh OTC và ERX với chất xúc

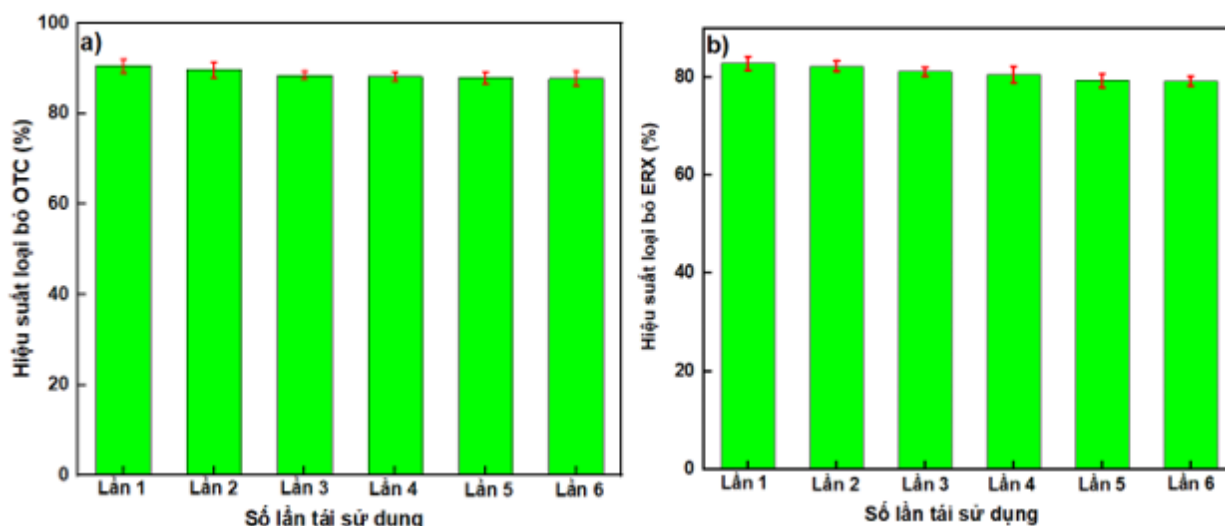
tác quang sử dụng là SP1-TiO₂-0.4. Kết quả thực nghiệm cho thấy trong môi trường axit và kiềm nhẹ (pH ≤8), hiệu quả loại bỏ của cả hai kháng sinh tốt hơn trong môi trường kiềm mạnh. Cụ thể, trong cả hai trường hợp phân hủy quang OTC và ERX, hiệu suất loại bỏ cao nhất (89,5%) và (82,94%) đạt được ở giá trị pH là 8 và hiệu suất loại bỏ thấp nhất (52,8%) và 51,4% ở pH tương ứng là 11 (Hình 11). Từ kết quả nhận được ta thấy ở pH=8 hiệu suất xử lý kháng sinh tốt nhất ở cả OTC và ERX.



Hình 11: Ảnh hưởng của giá trị pH ban đầu trong dung dịch chứa kháng sinh a) OTC và b) ERX (điều kiện thí nghiệm: nồng độ OTC và ERX 20 mg/L, liều lượng quang xúc tác 0,4 g/L, công suất đèn UV 5W, và phòng nhiệt độ ~25°C).

3.3.4 Khảo sát khả năng tái sử dụng của vật liệu SP1-TiO₂ đến quá trình quang xúc tác loại bỏ kháng sinh OTC và ERX

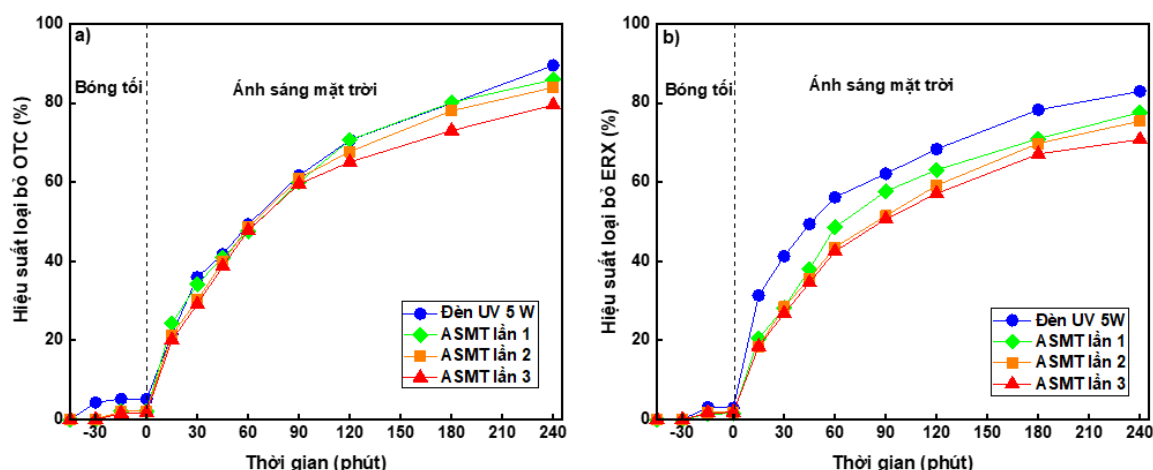
TiO₂-P25 được biết đến là một sản phẩm thương mại nổi tiếng và một chất xúc tác quang phổ biến, vượt trội trong việc loại bỏ hầu hết các chất ô nhiễm trong môi trường nước. Tuy nhiên, vật liệu này có thể tạo ra ô nhiễm thứ cấp khi các hạt nhỏ (ở dạng nano) bị phân tán và khó tách chúng ra khỏi nước thải sau xử lý. Vì vậy, việc thu hồi và tái sử dụng vật liệu nano TiO₂-P25 rất tốn kém, khó thực hiện. Đây chính là trở ngại lớn nhất đã hạn chế việc ứng dụng loại vật liệu này vào thực tế trong xử lý nước thải. Trong nghiên cứu này, khả năng phân tách và tái sử dụng của SP1-TiO₂-0.4 đã được nghiên cứu trong sáu chu kỳ liên tiếp cho cả quá trình phân hủy quang OTC và ERX dưới bức xạ tia UV. Sau mỗi chu kỳ, SP1-TiO₂-0.4 được tách ra khỏi dung dịch bằng phương pháp lắng và lọc bằng giấy lọc. Vật liệu sau khi tách được rửa nhiều lần bằng nước cất để đảm bảo không ảnh hưởng đến nồng độ ban đầu của kháng sinh trong dung dịch cần xử lý ở chu kỳ tiếp theo. Sau khi rửa, SP1-TiO₂-0.4 được sấy khô ở 105°C để bảo quản và sẵn sàng cho các chu kỳ tiếp theo với điều kiện thí nghiệm tương tự như chu kỳ đầu tiên. Kết quả thí nghiệm tái sử dụng SP1-TiO₂-0.4 để phân hủy xúc tác quang OTC và ERX được thể hiện tại Hình 12. Tác giả nhận thấy rằng hạt hydrogel SP1-TiO₂-0.4 vẫn duy trì hiệu suất xúc tác quang tuyệt vời qua sáu lần sử dụng đối với cả kháng sinh OTC và ERX với giá trị lần lượt là 87,7% và 79,5%, điều này cho thấy độ ổn định tốt của vật liệu. Điều này có nghĩa là hoạt tính quang xúc tác của SP1-TiO₂-0.4 vẫn rất tốt, hiệu quả loại bỏ kháng sinh chỉ giảm khoảng 3-4% sau 6 chu kỳ liên tiếp. Những kết quả này có thể khẳng định hạt hydrogel SP1-TiO₂ được tổng hợp từ alginate/PVP đã cải thiện đáng kể khả năng phân tách và tái sử dụng so với hạt nano TiO₂-P25. Một trong những đặc tính quan trọng nhất của vật liệu tổng hợp được trong xử lý nước thải là khả năng phân tách, tái sử dụng và không tạo ra chất thải thứ cấp. Điều đặc biệt là kết quả nghiên cứu này đã đạt được mục tiêu như mong đợi, mở ra xu hướng ứng dụng rộng rãi vật liệu trong thực tế.



Hình 12: Khả năng tái sử dụng vật liệu SP1-TiO₂-0.4 để phân hủy quang xúc tác kháng sinh trong 6 chu kỳ a) OTC; và b) ERX (điều kiện thí nghiệm: nồng độ OTC và ERX 20 mg/L, liều quang xúc tác 0,4 g/L, giá trị pH tự nhiên, công suất đèn UV 5W và nhiệt độ phòng ~ 25°C).

3.3.5 Khảo sát hiệu suất xử lý của vật liệu dưới ánh sáng mặt trời đến quá trình quang xúc tác loại bỏ kháng sinh OTC và ERX

Nghiên cứu cường độ ánh sáng mặt trời ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý kháng sinh OTC và ERX của vật liệu SP1-TiO₂-0.4 được thể hiện kết quả trong Hình 13. Cụ thể, đối với chiếu ASMT lần 1 được ASMT chiếu trực tiếp và liên tục nên hiệu quả xử lý sau 240 phút cho cả 2 chất kháng sinh đều tốt nhất với hiệu quả 85,89% cho OTC và 77,63% cho ERX. Trong thí nghiệm chiếu ASMT lần 2 và lần 3 do ASMT không chiếu liên tục nên hiệu quả xử lý sau 240 phút của cả OTC và ERX giảm với hiệu suất lần lượt là 83,89% và 79,46% với OTC và 75,42% và 70,78% đối với ERX. Kết quả này có thể thấy rằng các yếu tố như thời tiết (cường độ bức xạ mặt trời, hướng gió), vị trí có thể ảnh hưởng rất lớn đến điều kiện sử dụng ánh sáng mặt trời cho quá trình quang xúc tác, làm cho hiệu quả xử lý kém và không có tính ổn định. Do thí nghiệm được thực hiện dưới điều kiện ánh sáng mặt trời nên các yếu tố ảnh hưởng như cường độ bức xạ mặt trời, thời gian chiếu sáng trực tiếp, vị trí mẫu ảnh hưởng lớn đến kết quả thí nghiệm. Qua thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý kháng sinh OTC và ERX của vật liệu SP1-TiO₂-0.4 cho thấy vật liệu đều có hiệu quả xử lý không đều sau những lần thí nghiệm vì ánh sáng mặt trời không có tính ổn định về bức xạ nhiệt và bước sóng, tuy nhiên nếu duy trì được tính ổn định về các yếu tố nói trên thì khả năng xử lý của ánh sáng mặt trời vẫn đạt được hiệu quả cao. Kết quả này cho thấy việc cố định vật liệu TiO₂ trên nền của chất mang alginate và PVP có thể giúp quá trình kết hợp electron – lỗ trống chậm lại cải thiện điện tích bề mặt riêng, dẫn đến kết quả là làm tăng hoạt tính xúc tác quang [40]. Tuy vậy, hiệu quả loại bỏ cả hai loại kháng sinh OTC và ERX bằng vật liệu SP1-TiO₂-0.4 dưới điều kiện chiếu đèn UV 5W vẫn tốt và ổn định hơn so với trường hợp được chiếu bằng ASMT. Đặc biệt đối với trường hợp xử lý ERX, hiệu quả đạt được trong trường hợp chiếu sáng bằng đèn UV 5W (82,9%) cao hơn khá nhiều so với trường hợp sử dụng ASMT. Kết quả này có thể được giải thích là do trong ánh sáng mặt trời chỉ có khoảng 5% - 10% các tia tử ngoại mà TiO₂ có thể hấp thụ do vậy hiệu quả quang xúc tác đạt được thấp hơn trong trường hợp sử dụng đèn UV.



Hình 13: Khảo sát khả năng loại bỏ kháng sinh của vật liệu dưới ánh sáng mặt trời (ASMT) a) OTC và b) ERX (điều kiện thí nghiệm: nồng độ OTC và ERX 20 mg/L, liều xúc tác quang 0,4 g/L, giá trị pH tự nhiên và nhiệt độ phòng ~ 25°C).

KẾT LUẬN

Hạt hydrogel TiO_2 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel đơn giản. Hạt hydrogel tổng hợp được thể hiện cấu trúc, hình thái xốp và có sự hiện diện của TiO_2 -P25 trong cấu trúc tinh thể. Tất cả các vật liệu tổng hợp được đều thể hiện khả năng quang xúc tác khá tốt. Khảo sát thực nghiệm quang xúc tác xử lý kháng sinh OTC và ERX trong dung dịch nước ở điều kiện phòng thí nghiệm cho thấy vật liệu SP1- TiO_2 -0.4 có khả năng xử lý tốt nhất, hiệu quả loại bỏ OTC và ERX trong điều kiện sử dụng bức xạ đèn UVC lần lượt là 89,5% và 82,94%; trong khi đó dưới điều kiện chiếu sáng ASMT đạt lần lượt 83,89% và 77,63% ở nồng độ 20 mg/L, trong môi trường pH 8 với thời gian chiếu sáng 240 phút. Vật liệu SP1- TiO_2 -0.4 cũng thể hiện khả năng phân tách hiệu quả vượt trội so với vật liệu TiO_2 -P25. Vật liệu TiO_2 hydrogel cũng thể hiện khả năng tái sử dụng cao với hiệu quả loại bỏ OTC và ERX vẫn đạt lần lượt 87,7% và 79,5% sau 6 lần hoàn nguyên.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin gửi lời cảm ơn chân thành đến Viện Khoa học Công nghệ và Quản lý Môi trường - Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh đã tạo điều kiện thuận lợi cho chúng tôi trong suốt quá trình thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Y. Done, A. K. Venkatesan, R. U. Halden, "Does the recent growth of aquaculture create antibiotic resistance threats different from those associated with land animal production in agriculture?," *The AAPS Journal*, vol. 17, pp. 513-524, 2015. DOI.org/10.1208/s12248-015-9722-z.
- [2] Lê Công Tuấn và cộng sự, "Tình hình sử dụng kháng sinh trong nuôi tôm thẻ chân trắng (*Litopenaeus vannamei* Boone, 1931) trên cát ở tỉnh Thừa Thiên Huế," *Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn*, số. 130, tr. 131-145, 2021. DOI.org/10.26459/hueunijard.v130i3D.6181
- [3] Nguyễn Trung Hiếu và Lê Thị Thùy Trang, "Hiện trạng sử dụng và tác hại của kháng sinh trong nuôi trồng thủy sản," *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, số 12, tr. 54-56, 2021.
- [4] E. Bayan, L. Pustovaya, M. J. Volkova, "Recent advances in TiO_2 -based materials for photocatalytic degradation of antibiotics in aqueous systems," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 24, p. 101822, 2021. DOI.org/10.1016/j.eti.2021.101822.
- [5] M. Kumar, S. Jaiswal, K. K. Sodhi, P. Shree, D. K. Singh, P. K. Agrawal, P. Shukla, "Antibiotics bioremediation: Perspectives on its ecotoxicity and resistance," *Environment International*, vol. 124, pp. 448-461, 2019. DOI.org/10.1016/j.envint.2018.12.065.
- [6] C. H. Nguyen, C.C. Fu, D.Y. Kao, T. T. Van Tran, R. E. Juang, "Adsorption removal of tetracycline from water using poly (vinylidene fluoride)/polyaniline-montmorillonite mixed matrix membranes,"

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 112, pp. 259-270, 2020. DOI.org/10.1016/j.jtice.2020.06.007.

[7] M. Gros, S. Rodríguez-Mozaz, D. J. Barceló, "Rapid analysis of multiclass antibiotic residues and some of their metabolites in hospital, urban wastewater and river water by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry," *Journal of Chromatography A*, vol. 1292, pp. 173-188, 2013. DOI.org/10.1016/j.chroma.2012.12.072.

[8] A. Ikem, C.H. Lin, B. Broz, M. Kerley, H. L. Thi, "Occurrence of enrofloxacin in overflows from animal lot and residential sewage lagoons and a receiving-stream," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 3, pp. 409-431, 2017. DOI: 10.1016/j.heliyon.2017.e00409.

[9] D. Li, T. Yu, Y. Zhang, M. Yang, Z. Li, M. Liu, R. Qi, "Antibiotic resistance characteristics of environmental bacteria from an oxytetracycline production wastewater treatment plant and the receiving river," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 76, no. 11, pp. 3444-3451, 2010. DOI: https://doi.org/10.1128/AEM.02964-09.

[10] B. S. Rath, P. S. Kumar, and P. L. Show, "A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research," *Journal of hazardous materials*, vol. 409, p. 124413, 2021. DOI.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413.

[11] R. Wei, F. Ge, M. Chen, and R. J. Wang, "Occurrence of ciprofloxacin, enrofloxacin, and florfenicol in animal wastewater and water resources," *Journal of environmental quality*, vol. 41, no. 5, pp. 1481-1486, 2012. DOI.org/10.2134/jeq2012.0014.

[12] M. Harrabi, D. A. M. Alexandrino, F. Aloulou, B. Elleuch, B. Liu, Z. Jia, C. R. Almeida, A. P. Mucha, M. F. Carvalho, "Biodegradation of oxytetracycline and enrofloxacin by autochthonous microbial communities from estuarine sediments," *Science of The Total Environment*, vol. 648, pp. 962-972, 2019. DOI.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.193.

[13] C. H. Nguyen, T. T. Van Tran, M. L. Tran, R.S. Juang, "Facile synthesis of reusable Ag/ TiO_2 composites for efficient removal of antibiotic oxytetracycline under UV and solar light irradiation," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 145, p. 104825, 2023. DOI.org/10.1016/j.jtice.2023.104825.

[14] K. H. Chu, M. A. Hashim, "Removal of antibiotics through fixed bed adsorption: Comparison of different breakthrough curve models," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 56, p. 104512, 2023. DOI.org/10.1016/j.jwpe.2023.104512.

[15] M. Stylianou, A. Christou, C. Michael, A. Agapiou, P. Papanastasiou, D. J. Fatta-Kassinos, "Adsorption and removal of seven antibiotic compounds present in water with the use of biochar derived from the pyrolysis of organic waste feedstocks," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 5, p. 105868, 2021. DOI.org/10.1016/j.jece.2021.105868.

[16] X. Zhang, T. Bhattacharya, C. Wang, A. Kumar, P. V. Nidheesh, "Straw-derived biochar for the removal of antibiotics from water: Adsorption and degradation mechanisms, recent advancements and challenges," *Environmental Research*, vol. 237, p. 116998, 2023. DOI.org/10.1016/j.envres.2023.116998.

[17] C. Liang, D. Wei, S. Zhang, Q. Ren, J. Shi, L. Liu, "Removal of antibiotic resistance genes from swine wastewater by membrane filtration treatment," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 210, p. 111885, 2021. DOI.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111885.

[18] L. Yang, C. Xia, J. Jiang, X. Chen, Y. Zhou, C. Yuan, L. Bai, S. Meng, G. Cao, "Removal of antibiotics and estrogens by nanofiltration and reverse osmosis membranes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 461, p. 132628, 2024. DOI.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132628.

[19] T. T. Zhu, Z. X. Su, W. X. Lai, Y. B. Zhang, and Y. J. Liu, "Insights into the fate and removal of antibiotics and antibiotic resistance genes using biological wastewater treatment technology," *Science of The Total Environment*, vol. 776, p. 145906, 2021. DOI.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132628.

[20] D. Dimitrakopoulou, I. Rethemiotaki, Z. Frontistis, N. P. Xekoukoulotakis, D. Venieri, D. J. Mantzavinos, "Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/ TiO_2 photocatalysis," *Journal of Environmental Management*, vol. 98, pp. 168-174, 2012. DOI.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.010.

[21] Vũ Thị Thu Như, "Nghiên cứu chế tạo vật liệu Ag/ TiO_2 , Ag-Ni/ TiO_2 bằng phương pháp chiếu xạ tia gamma-60 ứng dụng làm xúc tác quang hoá phân huỷ chất màu hữu cơ," Luận án tiến sĩ, Trường đại học Bách Khoa, TP.HCM, 2019.

- [22] X. Tu, X. Meng, Y. Pan, J. C. Crittenden, Y. J. C. Wang, "Degradation kinetics of target compounds and correlations with spectral indices during UV/H₂O₂ post-treatment of biologically treated acrylonitrile wastewater," *Chemosphere*, vol. 243, p. 125384, 2020. DOI.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125384.
- [23] M. Malakootian, A. Nasiri, M. J. A. Gharaghani, "Photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic by TiO₂ nanoparticles immobilized on a glass plate," *Chemical Engineering Communications*, vol. 207, no. 1, pp. 56-72, 2020. DOI.org/10.1080/00986445.2019.1573168.
- [24] Y. Davarikia, A. Aroujalian, P. J. Salimi, E. Protection, "Immobilization of TiO₂ nanoparticles on PES substrate via dopamine and poly (vinyl alcohol) for long-term oil/water purification," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 166, pp. 656-668, 2022. DOI.org/10.1016/j.psep.2022.08.067.
- [25] A. Hernández-Zanoletty, O. Cabezuelo, A. París-Reche, I. Oller, M. Polo-López, A. Agüera, P. Plaza, M. L. Marín, F. Boscá, S. Malato, "Assessment of new immobilized photocatalysts based on TiO₂ for wastewater decontamination," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, no. 6, p. 111291, 2023. DOI.org/10.1016/j.jece.2023.111291.
- [26] C. H. Nguyen, H. N. Tran, C. C. Fu, Y.T. Lu, R. S. Juang, "Roles of adsorption and photocatalysis in removing organic pollutants from water by activated carbon-supported titania composites: Kinetic aspects," vol. 109, pp. 51-61, 2020. DOI.org/10.1016/j.jtice.2020.02.019.
- [27] M. Rehan, E. J. Elhaddad, "An efficient multi-functional ternary reusable nanocomposite based on chitosan@ TiO₂@ Ag-NP immobilized on cellulosic fiber as a support substrate for wastewater treatment," *Environmental Pollution*, vol. 340, p. 122850, 2024. DOI.org/10.1016/j.envpol.2023.122850.
- [28] S. Sanguanpak, W. Shongkittikul, C. Saengam, W. Chiemchaisri, C. J. Chiemchaisri, "TiO₂-immobilized porous geopolymer composite membrane for removal of antibiotics in hospital wastewater," *Chemosphere*, vol. 307, p. 135760, 2022.
- [29] S. Wan, W. Zhao, D. Xiong, S. Li, Y. Ye, L. E. Du, "Novel alginate immobilized TiO₂ reusable functional hydrogel beads with high photocatalytic removal of dye pollutions," *Journal of Polymer Engineering*, vol. 42, no. 10, pp. 978-985, 2022. DOI.org/10.1515/polyeng-2022-0017.
- [30] A. M. Aljeboree, Z. D. Alhattab, U. S. Altimari, A. K. Aldulaim, A. K. Mahdi, A. F. S. Alkaim, "Enhanced removal of amoxicillin and chlorophenol as a model of wastewater pollutants using hydrogel nanocomposite: Optimization, thermodynamic, and isotherm studies," *Caspian Journal of Environmental Sciences*, vol. 21, no. 2, pp. 411-422, 2023. DOI: 10.22124/CJES.2023.6535.
- [31] A. N. Elessawy, M. H. Elnouby, M. S. Zahran, H. F. Hashim, M. M. Abd El-Latif " Novel sodium alginate/polyvinylpyrrolidone/TiO₂ nanocomposite for efficient removal of cationic dye from aqueous solution," *Applied Sciences*, vol. 11, p. 9186, 2021. DOI.org/10.3390/app11199186.
- [32] N. T. C. Duong, A. Uthairatanakij, N. Laohakunjit, P. Jitareerat, N. Kaisangsri, " An innovative single step of cross-linked alginate-based edible coating for maintaining postharvest quality and reducing chilling injury in rose apple cv. 'Tabtimchan' (*Syzygium samarangense*)," *Scientia Horticulturae*, vol. 292, p. 110648, 2022. DOI.org/10.1016/j.scienta.2021.110648.
- [33] K. M. Koczur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S. E. Skrabalak, " Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis," *Dalton transactions*, vol. 44, p. 17883-17905, 2015. DOI.org/10.1039/C5DT02964C.
- [34] S. Chkirida, N. Zari, R. Achour, H. Hassoune, A. Lachehab, A. Qaiss, R. Bouhfid, "Highly synergic adsorption/photocatalytic efficiency of Alginate/Bentonite impregnated TiO₂ beads for wastewater treatment," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 412, p. 113215, 2021. DOI.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113215.
- [35] N. A. Elessawy, M. H. Gouda, M. S. Elnouby, H. F. Zahran, A. Hashim, M. M. Abd El-Latif, D. M. F. Santos, "Novel sodium alginate/polyvinylpyrrolidone/TiO₂ nanocomposite for efficient removal of cationic dye from aqueous solution," *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, vol. 11, no. 19, p. 9186, 2021. DOI.org/10.3390/app11199186.
- [36] T. Patra, M. K. Gupta, "Evaluation of sodium alginate for encapsulation-vitrification of testicular Leydig cells," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 153, pp. 128-137, 2020. DOI.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.233.
- [37] J. Li, Y. Wu, J. He, Y. M. S. Huang, "A new insight to the effect of calcium concentration on gelation process and physical properties of alginate films," *Journal of Materials Science*, vol. 51, pp. 5791-5801, 2016. DOI.org/10.1007/s10853-016-9880-0.

- [38] D. S. Kim, S. J. Han, S. Y. Kwak, "Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 with the surface area, crystallite size, and pore size," *Journal of colloid and interface science*, vol. 316, pp. 85-91, 2007. DOI.org/10.1016/j.jcis.2007.07.037
- [39] M. Yu, J. Wang, L. Tang, C. Feng, H. Liu, H. Zhang, Q. Xie, "Intimate coupling of photocatalysis and biodegradation for wastewater treatment: mechanisms, recent advances and environmental applications," *Water research*, vol. 175, pp. 115673, 2020. DOI.org/10.1016/j.watres.2020.115673.
- [40] Lê Thị Hương, "Tổng hợp vật liệu xúc tác quang nano lanthanum orthoferrite (LaFeO_3) cho phản ứng polymer hóa monomer thuộc họ methacrylate," Luận văn thạc sĩ, Trường Đại học Sư phạm, TP.HCM, 2020.

SYNTHESIS OF PHOTOCATALYTIC MATERIALS OF TiO_2 LOADED ON SA/PVP SUPPORT WITH RECOVERY ABILITY FOR APPLICATION OF ANTIBIOTICS TREATMENT FROM WATER UNDER UV AND SOLAR LIGHT IRRADIATION

LAI TRUNG QUOC, TRAN THI TUONG VAN, NGUYEN CHI HIEU*

Institute of Environmental Science, Engineering and Management

*Corresponding author: nguyenchihiu_mt@iuh.edu.vn

Abstract. The trend of developing environmentally friendly materials that can be recovered and reused to completely eliminate waste is of interest and has potential for application. In this work, we synthesized photocatalytic materials using two methods: (1) TiO_2 -P25 powder mixed into a mixture of sodium alginate and polyvinylpyrrolidone (SP) and forming hydrogel beads using CaCl_2 solution (SP1- TiO_2) and (2) SP hydrogel beads soaked in suspension consisting of TiO_2 -P25 and CaCl_2 (SP2- TiO_2). The experimental results demonstrated that high efficiency of SP1- TiO_2 -0.4 material particles removed antibiotics oxytetracycline (OTC) and enrofloxacin (EFX) in aqueous solution under UV light (89.5% and 82.94%, respectively) and under sunlight irradiation (83.89% and 79.46%, respectively). The separation and recovery ability of this material from aqueous solution remained stable after six continuous decomposition cycles (only decreased by about 3-4%).

Keywords. Antibiotics; sodium alginate; hydrogel bead; photocatalysis; titanium dioxide.

Ngày gửi bài: 22/4/2024

Ngày chấp nhận đăng: 04/04/2025