

Nghiên cứu đánh giá hiệu quả xúc tác quang hóa của hệ UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂ trong phản ứng phân hủy các chất kháng sinh

Nguyễn Hữu Vinh, Nông Xuân Linh, Nguyễn Thị Thương, Trần Văn Thuận, Nguyễn Duy Trinh *

Viện Kỹ thuật Công nghệ cao Nguyễn Tất Thành, Đại học Nguyễn Tất Thành

* ndtrinh@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, hiệu quả quang xúc tác phân hủy hợp chất kháng sinh sulfamethoxazole (SMX) sử dụng hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂ được đánh giá dưới sự ảnh hưởng của các điều kiện khác nhau, bao gồm ảnh hưởng của các cation Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ và các anion NO₃⁻, Cl⁻ và SO₄²⁻. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, SMX phân hủy tốt nhất khi hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ được sử dụng, khoảng 82,36% SMX được loại bỏ sau 180 phút chiếu sáng. Ngoài ra, kết quả nghiên cứu cũng cho thấy anion và cation có ảnh hưởng mạnh đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX trên hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂. Hoạt tính quang xúc tác tăng nhẹ khi có sự hiện diện của anion Cl⁻ và cation Na⁺, khoảng 89,78% SMX được loại bỏ sau 180 phút chiếu sáng. Trong khi đó, hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX giảm đáng kể dưới sự hiện diện của anion SO₄²⁻ và cation K⁺ tương ứng với 53,70% và 60,73% SMX được loại bỏ sau 180 phút chiếu sáng...

Nhận 08.08.2019
Được duyệt 14.02.2020
Công bố 30.03.2020

Từ khóa
vật liệu TiO₂,
quang xúc tác, phân hủy
sulfamethoxazole,
chiếu xạ ánh sáng UV

© 2020 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Giới thiệu

Hiện nay, việc sử dụng các chất kháng sinh trở nên phổ biến và các kỹ thuật phân tích tiên tiến được phát triển thì sự tồn tại của các chất này trong môi trường sinh thái trở thành mối quan tâm của các nhà khoa học. Vì các chất kháng sinh là những hợp chất có độ bền và tính ổn định tương đối cao nên sự hiện diện của các chất kháng sinh trong nước thải gây ra nhiều mối đe dọa đối với môi trường[1]. Do đó, việc loại bỏ các hợp chất này trong nước thải đạt đến tiêu chuẩn cho phép trước khi đi vào hệ thống thoát nước là cần thiết. Đến nay, có nhiều công nghệ phát triển để loại bỏ chất kháng sinh trong môi trường nước như kỹ thuật điện phân, màng lọc và phương pháp oxi hóa bậc cao (advanced oxidation processes, AOPs)[2]. Tuy nhiên, việc áp dụng các công nghệ này bị hạn chế bởi một số trở ngại như chi phí cao và tiêu tốn nhiều năng lượng. Vì vậy, việc phát triển công nghệ loại bỏ các hợp chất kháng sinh trong môi trường nước đạt hiệu quả cao và phải có chi phí hợp lý cần được quan tâm nghiên cứu.

Quá trình oxi hóa bậc cao (AOPs) đang trở nên quan trọng trong việc loại bỏ triệt để các chất kháng sinh trong môi trường nước do các ưu điểm trong xử lý các chất hữu cơ bền và không bị phân hủy sinh học[3]. Về cơ bản, AOPs có thể

được phân chia ra các quá trình như sau: ozone hóa, sóng siêu âm, oxi hóa tổng thể, UV, quá trình Fenton và xúc tác quang hóa sử dụng các vật liệu bán dẫn, phân hủy bằng phóng xạ, phương pháp điện và điện hóa[4]. Trong các quá trình này thì việc sử dụng các vật liệu bán dẫn được đánh giá cao do các ưu điểm như là xây dựng và vận hành dễ dàng ở nhiệt độ phòng. Ngoài ra, sự hình thành các cặp electron-lỗ trống trong quá trình AOPs có thể tham gia vào các phản ứng với các chất nhận điện tử như O₂ và chất cho điện tử như H₂O hoặc OH⁻ để tạo ra các gốc phản ứng, đặc biệt là các gốc hydroxyl có thể phân hủy các chất hữu cơ độc hại[5]. Về hướng nghiên cứu này, vật liệu bán dẫn TiO₂ được biết đến rộng rãi, có thể phân hủy các thuốc kháng sinh với độ bền cao và thân thiện với môi trường. TiO₂ sở hữu năng lượng vùng cấm lớn E_g = 3.2 eV. Khi chiếu bức xạ UV lên bề mặt của TiO₂, TiO₂ bị kích thích hình thành các cặp electron (e⁻) và lỗ trống (h⁺) cần thiết cho quá trình xúc tác quang hóa oxi hóa và khử. Electron (e⁻) và lỗ trống (h⁺) có thể phản ứng hiệu quả với các phân tử nước và oxi hấp phụ trên bề mặt TiO₂ để tạo ra các gốc tự do. Tuy nhiên, ngay lập tức trong quá trình này, quá trình tái tổ hợp của electron (e⁻) và lỗ trống (h⁺) cũng diễn ra, do đó hoạt tính quang hóa của quá trình bị hạn chế. Để ngăn chặn quá trình tái tổ hợp này, việc sử dụng các ion persulfate và phân tử



H_2O_2 với vai trò như là các bẫy điện tử do đó có thể nâng cao hiệu quả xúc tác của TiO_2 trong phân hủy các hợp chất hữu cơ, đặc biệt là các hợp chất kháng sinh. Về hướng nghiên cứu này, Emad S. Elmolla và Malay Chaudhuri chứng minh rằng việc thêm H_2O_2 vào hệ xúc tác UV/ TiO_2 cho kết quả là có thể phân hủy hoàn toàn amoxicillin, ampicillin, và cloxacillin trong 30 phút. DOC được loại bỏ và nitrate (NO_3^-), ammonia (NH_3), sulfate (SO_4^{2-}) được hình thành trong quá trình phân hủy. Do đó, hệ xúc tác UV/ H_2O_2 / TiO_2 được đánh giá là hiệu quả cho quá trình phân hủy amoxicillin, ampicillin và cloxacillin trong môi trường nước [6]. Bên cạnh đó, Mantzavinos và đồng nghiệp đã báo cáo hiệu quả xúc tác của TiO_2 pha tạp tungsten (W) cho phân hủy quang hóa sulfamethoxazole (SMX) với sự có mặt của persulfate dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng. Họ đã chỉ ra rằng, quá trình phân hủy SMX trải qua quá trình hình thành hàng loạt các sản phẩm chuyển hóa sơ cấp và thứ cấp (transformation by-products, TBPs) được xác định bằng phân tích LC-TOF-MS [7]. Ngoài ra, Ismail và cộng sự cũng đánh giá hiệu quả của persulfate trên các hệ phản ứng khác nhau (UV, solar light, electron, Fe(II)) trong phân hủy sulfaclozine cùng với sự ảnh hưởng cả nồng độ persulfate. Hệ UV/ TiO_2 / $K_2S_2O_8$ cho kết quả hoạt tính cao ở tất cả các nồng độ của persulfate khác nhau [8]. Do đó, sự có mặt của các tâm hoạt động như là ion persulfate và phân tử H_2O_2 với vai trò là các tâm bắt electron có thể cải thiện tốc độ phân hủy và hiệu quả của quá trình.

Gần đây, áp dụng phương pháp oxi hóa bậc cao cũng được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong nước cho phân hủy các chất kháng sinh. Ví dụ, nhóm tác giả Lê Trường Giang (Viện Hóa học, VAST) phát triển công nghệ phân hủy các chất kháng sinh sarafloxacin sử dụng hệ xúc tác UV/ H_2O_2 . Hệ xúc tác UV/HOCl/ClO⁻ cũng thu hút được sự quan tâm nghiên cứu [9]. Tuy nhiên cho đến nay, theo tìm hiểu của nhóm nghiên cứu, các nghiên cứu trước đó trong nước hầu hết chưa tập trung vào nghiên cứu đánh giá hiệu quả xúc tác quang hóa của hệ xúc tác UV/ S_2O_8 / TiO_2 và UV/ H_2O_2 / TiO_2 trong phản ứng phân hủy các chất kháng sinh. Do đó, trong nghiên cứu này, hiệu quả xúc tác quang hóa của hệ xúc tác UV/ S_2O_8 / TiO_2 và UV/ H_2O_2 / TiO_2 trong phản ứng phân hủy các chất kháng sinh được đánh giá dưới sự ảnh hưởng của các điều kiện khác nhau, bao gồm ảnh hưởng của các cation Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} và các anion NO_3^- , Cl^- và SO_4^{2-} .

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất

Titanium(IV) oxide (TiO_2 (P25), anatase, 99,8% (Sigma-Aldrich), sulfamethoxazole (Sigma-Aldrich), sodium persulfate ($Na_2S_2O_8$, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), hydrogen peroxide (H_2O_2 , 30%, hóa chất cho phân tích (analytical

reagent, AR), Xilong Chemical, Trung Quốc), nước cất (từ máy nước cất 2 lần của hãng Lasany, Ấn Độ).

2.2 Phương pháp đánh giá hoạt tính quang hóa

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá dựa trên phản ứng quang xúc tác phân hủy sulfamethoxazole (SMX) trong môi trường nước, dưới nguồn chiếu xạ là đèn UV (UV lamp; Shenzhen Yisi Technology Co., Ltd, Longhua New, Shenzhen, China; Wavelength range: 300 ~ 400nm; Main wave for peak: 365nm; Wattage: 20W). Quá trình thí nghiệm cụ thể như sau: Xúc tác (50mg) được phân tán trong dung dịch SMX (100ppm) và khuấy trong bóng tối 60 phút. Sau đó, chiếu đèn và mẫu được lấy ra theo các khoảng thời gian bằng nhau (30 phút). Dung dịch sau khi lấy ra được li tâm 5000 vòng/phút trong 10 phút để loại bỏ xúc tác. Nồng độ của SMX được kiểm tra trên máy UV-vis (Evolution 60S UV-Visible Spectrophotometer).

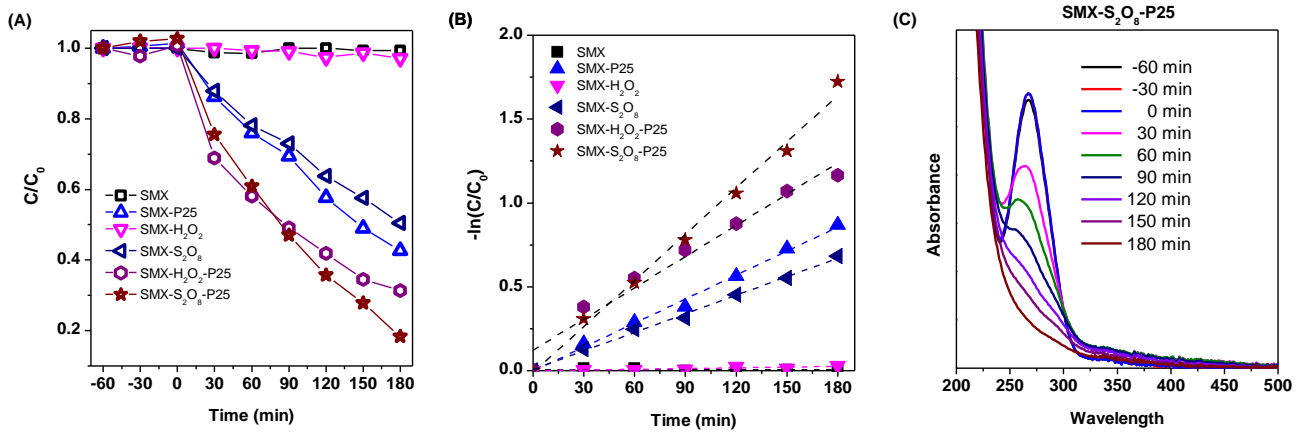
3 Kết quả và bàn luận

3.1 Kết quả hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 -P25

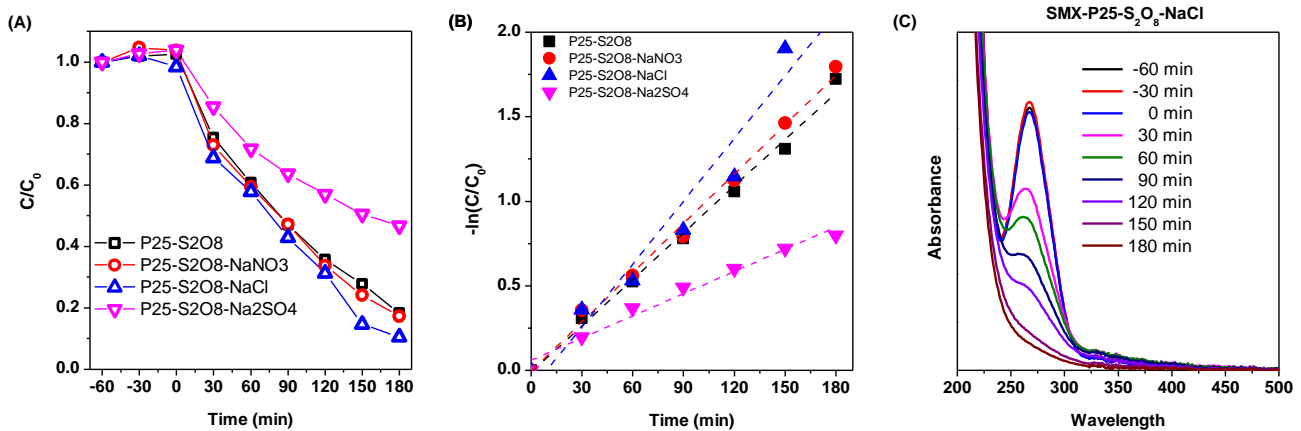
Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu TiO_2 được đánh giá thông qua phản ứng quang xúc tác phân hủy SMX trong môi trường nước dưới ánh sáng đèn UV. Theo kết quả đánh giá hoạt tính quang xúc tác được thể hiện trong Hình 1A, có thể thấy sự hiện diện của H_2O_2 và $S_2O_8^{2-}$ có ảnh hưởng quan trọng đến hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 . SMX không bị quang phân khi không có mặt của TiO_2 , cho thấy SMX bền dưới ánh sáng UV. Hiệu quả phân hủy SMX tăng từ 57,92% trên hệ UV/ TiO_2 lên 68,66% trên hệ UV/ H_2O_2 / TiO_2 sau 180 phút chiếu sáng. Kết quả này là do, H_2O_2 được sử dụng thì hiệu quả phân tách electron và lỗ trống của TiO_2 được cải thiện, từ đó nâng cao hoạt tính quang xúc tác của vật liệu do sự hình thành gốc hydroxyl nhiều bởi phản ứng của H_2O_2 với TiO_2 khi bị kích thích bởi bức xạ với bước sóng thích hợp. Ảnh hưởng của hiệu quả phân tách electron và lỗ trống lên hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 có thể quan sát rõ hơn ở hệ xúc tác UV/ S_2O_8 / TiO_2 , trước khi $S_2O_8^{2-}$ được sử dụng, khoảng 57,92% SMX được loại bỏ trên hệ xúc tác UV/ TiO_2 , khả năng phân hủy SMX tăng đáng kể với khoảng 82,36% SMX bị phân hủy sau 180 phút chiếu sáng khi hệ xúc tác UV/ S_2O_8 / TiO_2 được sử dụng.

Sự quang xúc tác phân hủy SMX theo thời gian tuân theo động học bậc nhất, được xác nhận thông qua đường tuyến tính của $\ln(C_0/C_t)$ theo t được biểu diễn trong Hình 1B. Hoạt tính quang xúc tác tăng theo thứ tự các hệ xúc tác sau: UV/ TiO_2 < UV/ H_2O_2 / TiO_2 < UV/ S_2O_8 / TiO_2 với hằng số tốc độ (k) tương ứng là $4,77 \times 10^{-3} \text{ phút}^{-1}$, $6,20 \times 10^{-3} \text{ phút}^{-1}$ và $9,17 \times 10^{-3} \text{ phút}^{-1}$.

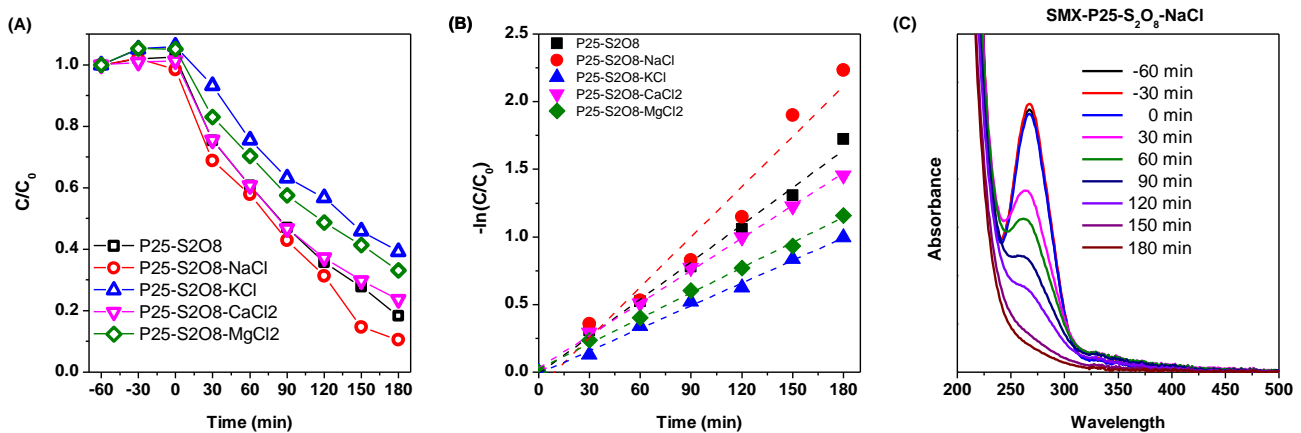
Hình 1C cho thấy sự thay đổi trong phổ hấp thụ UV-vis của SMX theo thời gian chiếu sáng khi hệ xúc tác UV/ S_2O_8 / TiO_2 được sử dụng. Khi tăng thời gian chiếu sáng, đỉnh hấp thụ cực đại của SMX ở bước sóng 266nm giảm dần.



Hình 1 Hiệu quả phân hủy SMX trên mẫu P25: (A) C/C_0 theo thời gian (t), (B) $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian (t) và (C) sự thay đổi phổ hấp thụ của SMX theo thời gian trong hệ xúc tác SMX/S₂O₈/P25.



Hình 2 Hiệu quả phân hủy SMX trên mẫu P25 dưới ảnh hưởng của các anion khác nhau: (A) C/C_0 theo thời gian (t), (B) $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian (t) và (C) sự thay đổi phổ hấp thụ của SMX theo thời gian trong hệ xúc tác SMX/S₂O₈/Cl⁻/P25.



Hình 3 Hiệu quả phân hủy SMX trên mẫu P25 dưới ảnh hưởng của các cation khác nhau: (A) C/C_0 theo thời gian (t), (B) $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian (t) và (C) sự thay đổi phổ hấp thụ của SMX theo thời gian trong hệ xúc tác SMX/S₂O₈/Na⁺/P25

Ảnh hưởng của anion và cation đến hiệu quả phân hủy SMX trên hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ cũng được nghiên cứu. Hình 2 cho thấy hiệu quả phân hủy SMX giảm đáng kể dưới sự hiện diện của anion SO₄²⁻ (giảm từ 82,36% xuống

53,70%), tuy nhiên hiệu quả phân hủy SMX tăng nhẹ dưới sự hiện diện của anion Cl⁻ (tăng từ 82,36% lên 89,78%). Trong khi đó, sự hiện diện của anion NO₃⁻ không ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả phân hủy SMX. Bên cạnh đó,

sự hiện diện của cation cũng cho thấy ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX trên hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂. Hình 3 cho thấy hiệu quả phân hủy SMX tăng nhẹ dưới sự hiện diện của cation Na⁺ (tăng từ 82,36% lên 89,78%), hiệu quả phân hủy SMX giảm nhẹ dưới sự hiện diện của cation Ca²⁺ và Mg²⁺ và giảm mạnh dưới sự hiện diện của cation K⁺ (giảm từ 82,36% xuống 60,73%). Dưới sự xuất hiện của anion và cation, sự quang xúc tác phân hủy SMX theo thời gian trên hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ vẫn tuân theo động học bậc nhất, như được xác nhận thông qua đường tuyến tính của ln(C₀/C_t) theo t được biểu diễn trong Hình 2B và 3B.

4 Kết luận

Đề tài đã nghiên cứu hiệu quả quang xúc tác phân hủy hợp chất kháng sinh SMX sử dụng hệ xúc tác

UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂ dưới ảnh hưởng của các điều kiện khác nhau, bao gồm ảnh hưởng của các cation Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ và các anion NO₃⁻, Cl⁻, và SO₄²⁻. Kết quả quang xúc tác chỉ ra rằng, hiệu quả phân hủy SMX sử dụng hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ cao hơn UV/H₂O₂/TiO₂. Sự hiện diện của anion Cl⁻ và cation Na⁺ làm tăng hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX trên hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂. Trong khi đó, sự hiện diện của anion SO₄²⁻ và cation K⁺ làm giảm đáng kể hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX. Nghiên cứu này mở ra tiềm năng ứng dụng lớn của TiO₂ trong lĩnh vực xử lý chất kháng sinh gây ô nhiễm môi trường.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ NTTU, đề tài mã số 2019.01.23/HĐKH-CN.

Tài liệu tham khảo

1. P. Huo, X. Gao, Z. Lu, X. Liu, Y. Luo, W. Xing, J. Li, Y. Yan, Photocatalytic degradation of antibiotics in water using metal ion@TiO₂/HNTs under visible light, *Desalin. Water Treat.* 52 (2014) 6985–6995. doi:10.1080/19443994.2013.822327.
2. N. Olama, M. Dehghani, M. Malakootian, The removal of amoxicillin from aquatic solutions using the TiO₂/UV-C nanophotocatalytic method doped with trivalent iron, *Appl. Water Sci.* 8 (2018) 97. doi:10.1007/s13201-018-0733-7.
3. W. Wang, X. Liu, J. Fang, C. Lu, TiO₂@g-C₃N₄ heterojunction with directional charge migration behavior for photodegradation of tetracycline antibiotics, *Mater. Lett.* 236 (2019) 622–624. doi:https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.025.
4. S. Shehu Imam, R. Adnan, N.H. Mohd Kaus, Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in aqueous media: a short review, *Toxicol. Environ. Chem.* 100 (2018) 518–539. doi:10.1080/02772248.2018.1545128.
5. M. Farzadkia, E. Bazrafshan, A. Esrafil, J.-K. Yang, M. Shirzad-Siboni, Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO₂ nanoparticles, *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 13 (2015) 35. doi:10.1186/s40201-015-0194-y.
6. E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis, *Desalination.* 252 (2010) 46–52. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.003.
7. E. Ioannidou, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, D. Venieri, I. Konstantinou, D.I. Kondarides, D. Mantzavinos, Solar photocatalytic degradation of sulfamethoxazole over tungsten – Modified TiO₂, *Chem. Eng. J.* 318 (2017) 143–152. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.012.
8. L. Ismail, C. Ferronato, L. Fine, F. Jaber, J.-M. Chovelon, Elimination of sulfaclozine from water with SO₄⁻ radicals: Evaluation of different persulfate activation methods, *Appl. Catal. B Environ.* 201 (2017) 573–581. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.046.
9. N.N.T. Lê Trường Giang, Bùi Thị Ngọc Thơm, Đào Hải Yến, Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy thuốc kháng sinh sarafloxacin bằng quang hóa UV, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học.* 20 (2015) 1–6.

Study on the evaluation of UV/S₂O₈/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ process efficiency for degradation of antibiotics from aqueous solutions

Nguyen Huu Vinh, Nong Xuan Linh, Nguyen Thi Thuong, Tran Van Thuan, Duy Trinh Nguyen *

NTT Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University

*ndtrinh@ntt.edu.vn

Abstract In this study, the photocatalytic effect of decomposition of sulfamethoxazole (SMX) using UV/S₂O₈/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ systems was evaluated under the influence of different conditions, including the effects of Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ cations and NO₃⁻, Cl⁻, and SO₄²⁻ anions. The results indicate that about 82.36% SMX was removed after 180 minutes of lighting using UV/S₂O₈/TiO₂ catalytic system. In addition, the results also showed that anion and cation have a strong influence on photocatalytic activity of SMX decomposition on UV/S₂O₈/TiO₂ system. The photocatalytic activity slightly increased in the presence of Cl⁻ anion and Na⁺ cation, and about 89.78% SMX was removed after 180 minutes of illumination. Meanwhile, SMX degradation photocatalytic activity significantly reduced in the presence of SO₄²⁻ anion and K⁺ cation, approximately 53.70%, and 60.73% SMX were removed after the 180 minutes of lighting in the appearance of SO₄²⁻ anion and K⁺ cation, respectively.

Keywords TiO₂ material, photocatalysis, sulfamethoxazole degradation, UV irradiation