



Nghiên cứu ảnh hưởng của độ pH và vai trò của các gốc hoạt tính đến khả năng phân hủy dư lượng chất kháng sinh Ciprofloxacin trong nước sử dụng vật liệu xúc tác trên cơ sở nanocomposite graphen/halloysite và đồng ferit

Effect of pH and active radical on the photodegradation of Ciprofloxacin antibiotic in wastewater using novel catalyst based on rGO/halloysite composite decorating with copper iron oxide

Ngô Hà Sơn\*, Nguyễn Thị Linh

Trường Đại học Mở - Địa chất, 18 phố Viên, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

\*Email: [ngohason@humg.edu.vn](mailto:ngohason@humg.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 20/07/2022

Accepted: 20/09/2022

Published: 25/09/2022

#### Keywords:

Antibiotic photodecomposition, copper iron oxide, reduced graphene oxide/halloysite nanotube, pH, active radical.

#### ABSTRACT

A new generation photocatalyst  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{halloysite}$  nanotube (HNT) was manufactured using a simple procedure in this work. Material characterisation results reveal that the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  active phase with a size of around 30-40 nm is spread rather consistently across the sandwich-like structure of rGO/HNT. The material's bandgap energy is around 1.9 eV, which boosts the material's capacity to function even in the visible light area. The catalytic activity test showed that the catalyst, with an active phase composition of 70% by weight, was able to completely decomposing CIP after just 1 hour of light. The  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  value and pH impact were also investigated. The findings suggest that the material can completely handle CIP in a neutral environment ( $\text{pH} = 7$ ). Scavenger tests also demonstrated the involvement of reactive radicals in CIP degradation, with holes ( $\text{h}^+$ ) and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ) having the major effect. These important results constitute the basis for the in-depth investigations of the CIP degradation mechanism.

#### Giới thiệu chung

Kháng sinh đóng vai trò vô cùng quan trọng, nhờ có kháng sinh mà con người đã thoát khỏi nhiều bệnh tật hiểm nghèo, còn với động vật chúng không chỉ được dùng trong phòng và điều trị bệnh tật mà còn dùng để kích thích tăng trưởng. Tuy nhiên với sự hạn chế về hiểu biết và nhận thức, kháng sinh được xem là thần dược, nên con người đã sử dụng kháng sinh quá mức. Nhiều nghiên cứu đã phát hiện thấy sự có mặt của kháng sinh trong môi trường nước (nước thải, nước mặt, nước ngầm và nước uống), trong phân thải của động vật,

trong đất, trong trầm tích và trong động vật thủy sinh với nồng độ lên đến vài trăm mg/L hoặc mg/kg trọng lượng khô (Kümmerer, 2009). Nước thải từ các bệnh viện, khu công nghiệp cũng như từ các bãi chôn lấp chất thải đã được phát hiện chứa lượng kháng sinh với nồng độ cao. Nếu các hoạt động này không được xử lý triệt để khi thải ra môi trường sẽ làm mất cân bằng hệ sinh thái trong nguồn nước, không những ảnh hưởng trực tiếp đến nước ao, hồ, sông mà ngấm xuống đất, tích lũy tồn đọng trong nguồn nước ngầm và gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người, tạo nên nguy cơ ô nhiễm, lây lan dịch bệnh cho cộng đồng.

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.015>

Ciprofloxacin là một kháng sinh họ fluoroquinolone được sử dụng để điều trị một số bệnh nhiễm trùng do vi khuẩn. CIP hiện đang được sử dụng rộng rãi cho người, động vật và thực vật. Nồng độ CIP được ghi nhận vào khoảng 249 đến 405 ng/L tại nhà máy xử lý nước thải (Zaviska et al., 2013); khoảng 31 đến 50 mg/L tại các nhà máy sản xuất thuốc (Rakshit et al., 2013). Việc sử dụng liều cao CIP gây ra các tác hại nghiêm trọng đến môi trường do tích tụ kháng sinh này trong nước thải, thực vật và tế bào động vật (Corra, 2018) (Dietrich et al., 2002). Do khả năng phân hủy sinh học thấp, các phương pháp bay hơi, hấp phụ, lắng, đông tụ và sinh học thông thường không phải là cách hiệu quả để loại bỏ CIP và các kháng sinh khác khỏi môi trường nước [(Adams et al., 2002), (Malakootian et al., 2018), (Malakootian et al., 2019)]. Gần đây, các quá trình oxy hóa nâng cao (AOP) với các chất quang xúc tác được coi là một lựa chọn đầy hứa hẹn để xử lý nước thải có chứa CIP (Y. Zeng et al., 2019). AOPs với chất xúc tác quang liên quan đến việc tạo ra gốc hydroxyl hoạt tính để oxy hóa các chất ô nhiễm hữu cơ. Trong quá trình AOPs dị thể, bức xạ tia cực tím thường được sử dụng làm nguồn năng lượng kích thích chất bán dẫn (Ling Tan et al., 2019) gây ra sự chuyển dịch điện tử từ vùng hóa trị sang vùng dẫn, tạo ra các cặp electron - lỗ trống ( $h^+$ ) và gốc hydroxyl ( $\bullet OH$ ) hoặc các chất oxy hóa khác để oxy hóa các chất ô nhiễm (Coronado, 2013). Hơn nữa, hiệu quả xúc tác quang, tăng lên khi sử dụng chất xúc tác nano, do kích thước nhỏ hơn, diện tích bề mặt lớn hơn, khả năng khuếch tán cao hơn và hoạt động vượt trội của vật liệu nano (Nanda et al., 2015).

Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng CIP nhạy cảm với những thay đổi quang hóa do tiếp xúc trực tiếp với tia cực tím với sự có mặt của chất xúc tác quang và hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ). Việc xử lý nguồn nước chứa CIP bằng phương pháp quang xúc tác là phương pháp thân thiện với môi trường hiệu quả cao, chi phí thấp. Các loại xúc tác quang dùng để xử lý CIP đã được nghiên cứu và tổng hợp rất đa dạng như: xúc tác quang gốc ZnO, xúc tác quang  $AgTiO_2$ , xúc tác quang  $Cu_2O$ ... Trong đó, xúc tác  $CuFe_2O_4$  là một vật liệu được quan tâm với năng lượng vùng cấm thấp, hoạt tính cao và được duy trì trong suốt quá trình phản ứng với hiệu ứng photo-Fenton và sự có mặt của hỗn hợp kim loại (Cheng et al., 2016), (Tamaddon et al., 2019). Một giải pháp được đưa ra làm tăng hiệu quả của xúc tác là sử dụng chất mang, xúc tác được phân tán lên bề mặt của chất mang. Chất mang là những chất có bề mặt riêng lớn, độ bền cao, có tính ổn định. Một số chất mang thường được sử dụng như  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , SBA-15, MIL 141, ... Đa phần các vật liệu sử dụng làm chất mang đều được tổng hợp từ

những hóa chất tinh khiết có giá thành cao và quy trình phức tạp.

Halloysite là một khoáng vật tự nhiên thuộc nhóm cao lanh, tồn tại nhiều ở dạng ống. Kích thước trung bình của ống halloysite khoảng 100-200 nm, các ống có lỗ xoắn. Halloysite có bề mặt riêng khoảng lớn khoảng 50-150  $m^2/g$ . Ưu điểm của vật liệu xúc tác trên cơ sở halloysite là cấu trúc dạng ống, có trật tự và kích thước đồng nhất (40-200 nm) của mao quản. Ngoài ra, HNT có độ ổn định cao, bền với các dung môi hữu cơ và dễ dàng tái sử dụng sau quá trình phản ứng. Phần lớn các nghiên cứu gần đây tập trung vào việc sử dụng halloysite như một chất mang với pha hoạt tính là các hạt nano kim loại được đưa lên bề mặt ngoài của halloysite (Zhao et al., 2006), (Fu & Zhang, 2005), (P. Liu & Zhao, 2009).

Graphen từ khi được phát hiện với tư cách 1 loại "vật liệu của tương lai" cũng đã được quan tâm nghiên cứu và được chứng minh khả năng hấp phụ cao trong các quá trình xử lý môi trường bên cạnh các ứng dụng về cơ, điện tử. Các công bố gần đây đã trình bày một số phương pháp tổng hợp các vật liệu xúc tác quang trên cơ sở chất mang graphen và có những đánh giá về hoạt tính của các xúc tác quang hoá. Graphen trong trường hợp này đóng vai trò là trung tâm nhận và trung chuyển electron, giúp cho vật liệu này dễ dàng tham gia vào các phản ứng quang hoá với mức năng lượng kích thích thấp hơn (Kuvarega et al., 2021).

Các công trình đã công bố đều cho thấy quy trình tổng hợp graphen vẫn còn gặp một số khó khăn, đặc biệt là số lượng đơn lớp cacbon và sự tái kết dính của các đơn lớp này trong graphen cũng là những vấn đề cần được nghiên cứu cải thiện để chế tạo được vật liệu có chất lượng ưu việt hơn. Như đã trình bày ở trên, xuất phát từ các tính chất ưu việt của từng loại vật liệu đơn lẻ, cụ thể là Halloysite và Graphen cùng với các nhược điểm tồn tại của chúng, đã có một vài nghiên cứu tập trung vào quá trình kết hợp 2 loại vật liệu này để tổng hợp nanocomposit. Vật liệu này bước đầu đã được nghiên cứu chế tạo, tuy nhiên mới chỉ được thử nghiệm và định hướng ứng dụng như một chất hấp phụ trực tiếp hoặc làm siêu tụ điện (Y. Liu et al., 2014), chế tạo màng sử dụng trong quá trình tách dầu nước (G. Zeng et al., 2017), pha vào vật liệu nhựa epoxy để cải thiện cơ tính và khả năng chịu nhiệt (Y. Liu et al., 2014) hay sử dụng vật liệu kết hợp với bạc kim loại như 1 chất diệt khuẩn (Yu et al., 2014). Những hiểu biết về vật liệu này còn tương đối hạn chế, vật liệu được chế tạo chủ yếu được sử dụng ở trạng thái nguyên bản và chưa được định hướng làm xúc tác, đặc biệt là xúc tác quang hoá.

Trong nghiên cứu này, quá trình tinh chế halloysite từ quặng halloysite thô được trình bày. Sau đó, ống halloysite kích thước nano sẽ được pha tạp vào graphen đã được khử để tạo thành vật liệu composite. Vật liệu này sẽ được sử dụng làm chất mang để phân bố pha hoạt tính trên cơ sở đồng ferit. Hoạt tính quang hóa và sự ảnh hưởng của độ pH cũng như sự có mặt của các gốc hoạt động trung gian trong quá trình phản ứng cũng được khảo sát và nghiên cứu tạo tiền đề xây dựng cơ chế phản ứng một cách chính xác.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất dụng cụ

Graphit được lấy từ Lào Cai (Việt Nam), quặng halloysite thô (từ mỏ tại Phú Thọ, Việt Nam) được sấy khô để loại bỏ nước hấp phụ tự do sau đó nghiền nhỏ đem tinh chế.  $\text{KMnO}_4$  loại tinh thể 98%,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, axit clohydric, axit sunfuric 98%,  $\text{Na}_2\text{NO}_3$ , hydrazin, Isopropyl alcohol (99.7%), ethylenediamine tetraacetic acid disodium (99%), p-Benzoquinone (99%), Dimethyl sulfoxide (99%) đều được mua từ Trung Quốc; ciprofloxacin (99.99%) được mua từ Merck. Các thiết bị dụng cụ được sử dụng trong quá trình thực nghiệm bao gồm máy ly tâm, bể rung siêu âm, tủ sấy, máy khuấy từ gia nhiệt, cốc thủy tinh.

### Điều chế graphen oxit

Graphen oxit được tổng hợp từ graphite bằng phương pháp Hummers (Alam et al., 2017). 5 g bột graphite được thêm vào trong 42 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% tại nhiệt độ dưới  $5^\circ\text{C}$ , khuấy trong 30 phút, tốc độ 400 vòng/phút đến khi dung dịch có màu đen. Tiếp tục thêm 15 g  $\text{KMnO}_4$  và giữ nhiệt độ không quá  $20^\circ\text{C}$  trong 4h. Nhỏ từ từ 140 ml  $\text{H}_2\text{O}$  vào hỗn hợp và giữ nhiệt độ dưới  $50^\circ\text{C}$  trong 3 giờ. 50 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% được thêm từ từ vào hỗn hợp và khuấy đều trong 20 phút đến khi dung dịch có màu nâu sáng, sau đó thêm tiếp 300 ml dung dịch HCl 0.1M vào hỗn hợp. Sau khi kết thúc phản ứng, thu lấy phần chất rắn đem lọc rửa cho tới khi pH = 7 sau đó sấy ở  $70^\circ\text{C}$  thu được graphen oxit.

### Tinh chế halloysite

Quặng halloysite lấy từ nguồn cao lanh Việt Nam được nghiền nhỏ và sàng để loại bỏ sạn. Lấy 20 g halloysite thô sấy ở  $100^\circ\text{C}$  trong 3 giờ, sau đó hòa tan với 27,5 ml nước cất. Thêm từ từ 1 ml dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% khuấy ở  $90^\circ\text{C}$  trong vòng 2 giờ. Dung dịch thu được lọc rửa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dư rồi sấy

khô. Thêm 750 ml nước cất vào hỗn hợp mẫu sấy khô khuấy trong 24 giờ, hỗn hợp thu được để lắng trong 96 giờ, sau đó lọc và gạn lấy phần trên, bỏ phần cặn phía đáy. Phần rắn thu được tiếp tục rửa bằng nước nhiều lần, đem lọc, ly tâm và sấy khô thu được halloysite tinh.

### Tổng hợp vật liệu composite rGO/HNT

Vật liệu nano composite GO/HNT được tổng hợp theo quy trình sau: phân tán 100 mg HNT trong 50 ml nước cất, vi sóng trong 10 phút (dung dịch 1). Lấy 200 mg GO phân tán trong 200 ml nước và rung siêu âm 10 phút (dung dịch 2). Trộn dung dịch 1 với dung dịch 2 và khuấy đều 10 phút, vi sóng trong 30 phút. Dung dịch được khuấy đều ở  $90^\circ\text{C}$ . Thêm từ từ 2 ml hydrazine 80%, tiếp tục khuấy ổn định trong 2 giờ. Sau đó, phần cặn được lọc và sấy khô thu được vật liệu GO/HNT.

### Tổng hợp vật liệu $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /nanocomposit

Cho 0,5g Composite vào 50ml  $\text{H}_2\text{O}$  sau đó đem rung siêu âm 15 phút. Muối  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Cu}^{2+}$  với tỷ lệ 2:1 hòa tan trong 20ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  sau đó nhỏ từ từ vào dung dịch trên sau đó rung siêu âm 15 phút. Thêm  $\text{NH}_4\text{OH}$  25% vào sao cho dung dịch có pH= 10. Đem dung dịch đi ly tâm 5000 vòng/phút, thu lấy phần rắn, đem sấy khô, sau đó đem đi nung trong  $\text{N}_2$  ở  $650^\circ\text{C}$  trong 1 giờ thu được vật liệu  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /HNT@rGO. Hàm lượng pha hoạt tính  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  được điều chỉnh ở 3 mức 30%, 50% và 70% khối lượng xúc tác để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng pha hoạt tính đến hiệu quả của chất xúc tác quang.

### Đặc trưng vật liệu

Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM và kính hiển vi điện tử truyền qua TEM được đo tại viện Vệ sinh dịch tễ trung ương để xác định cấu trúc trên bề mặt vật liệu. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) dùng bức xạ tia Cu  $\text{K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5403$ , khoảng quét  $2\theta = 5-80^\circ\text{C}$  được xác định tại Trường Đại học Khoa học tự nhiên. Phương pháp hấp thụ phổ hồng FTIR xác định các đặc trưng liên kết của vật liệu trên thiết bị Jasco FT/IR-4600 tại Đại học Mở - Địa chất. Phương pháp hấp thụ phổ tử ngoại khả kiến UV-VIS bước sóng 200-800 nm đo trên thiết bị Jasco V-750 tại Phòng thí nghiệm Lọc – Hóa dầu, Đại học Mở Địa chất. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ  $\text{N}_2$  (BET) xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu bằng thiết bị Chem BET – 3030 tại nhiệt độ  $77,34^\circ\text{C}$  (Viện hóa học – Viện hàn lâm khoa học công nghệ Việt Nam).

### Đánh giá hoạt tính xúc tác

Hoạt tính của xúc tác được đánh giá với các điều kiện tiến hành phản ứng như sau: khối lượng xúc tác 10mg, 50ml dung dịch CIP nồng độ 20ppm, 25ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tốc độ khuấy 600 vòng/phút. Hệ phản ứng được khuấy trong bóng tối trong 30 phút để loại trừ ảnh hưởng của hiện tượng quang phân và đạt trạng thái cân bằng hấp phụ. Sau 30 phút, hệ được chiếu sáng bởi ánh sáng UV. Mẫu được lấy sau 30 phút hấp phụ trong bóng tối và sau mỗi 1 giờ kể từ lúc chiếu sáng, lọc bỏ xúc tác (nếu có) bằng giấy lọc và đi đo UV-vis để xác định nồng độ CIP.

### Xử lý kết quả thực nghiệm

Độ chuyển hóa của CIP trong phản ứng phân hủy quang hóa sử dụng xúc tác CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO/HNT sẽ được áp dụng để so sánh về hiệu quả của xúc tác, trong các thử nghiệm với bể và ảnh hưởng của độ pH. Thông số này được tính toán dựa trên phương trình dưới đây:

$$\text{Độ chuyển hóa (\%)} = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100$$

Trong đó: C<sub>0</sub> là nồng độ CIP trong dung dịch tại thời điểm ban đầu t = 0 (giờ)

C<sub>t</sub> là nồng độ CIP trong dung dịch đã xử lý tại thời điểm t

Các nồng độ được xác định dựa trên phương pháp phổ UV-vis và phương trình đường chuẩn được xây dựng từ phương pháp này. Cụ thể, peak tại bước sóng 273 nm được ghi nhận để tính toán nồng độ CIP trong dung dịch.

### Kết quả và thảo luận

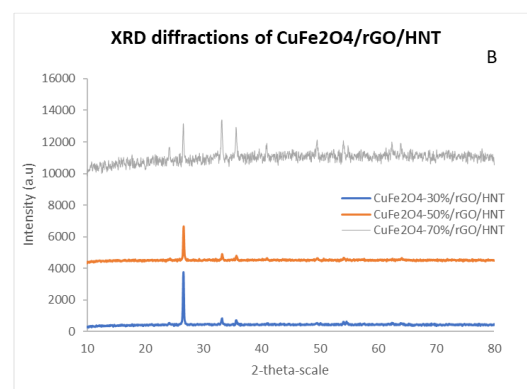
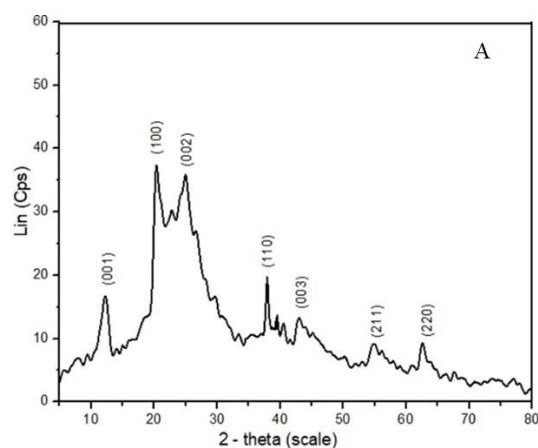
#### Phân tích cấu trúc vật liệu xúc tác

Để nghiên cứu cấu trúc của vật liệu xúc tác, các phương pháp hóa lý hiện đại đã được sử dụng.

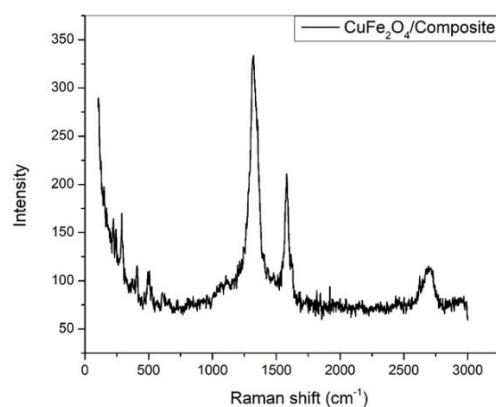
Hình 1 trình bày giản đồ XRD của chất mang và xúc tác tổng hợp được trong khoảng 2θ = 80°. Với vật liệu nền rGO/HNT (Hình 1a), có thể quan sát thấy sự xuất hiện các peak đặc trưng ở góc 2θ = 12,5°; 38°; 55,0°; 62,37° tương ứng với các mặt (001), (110), (211), (220) chứng minh sự tồn tại của HNT trong HNT@rGO; peak ở 26° và 43,6° chứng tỏ sự có mặt của rGO trong HNT@rGO. Không có peak rõ nét ở 11° chứng tỏ GO đã được khử thành rGO.

Ở Hình 1, có thể thấy các peak xuất hiện trong phổ đồ thể hiện cấu trúc pha tứ diện đặc trưng của pha hoạt tính CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (theo phân loại của JCPDS số 34-0425). Cụ thể, các đỉnh nhiễu xạ ở góc 2θ = 18,5°; 30,1°; 35,6°

; 38°; 42,9°; 53,2°; 56,8°; 62,2° đặc trưng cho cấu trúc spinel của vật liệu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và tương đồng với các kết quả thu được trong các tài liệu tham khảo (Dhanda & Kidwai, 2016), (Ali et al., 2017). Peak xuất hiện ở góc 2θ = 26° tương ứng với sự có mặt của rGO trong vật liệu xúc tác. Peak ở 43° và 55° chứng tỏ sự có mặt của chất mang rGO/Halloysite trong vật liệu. Sự có mặt của từng pha xúc tác tiếp tục được chứng minh định tính bằng kỹ thuật Raman và FT-IR cũng như EDX



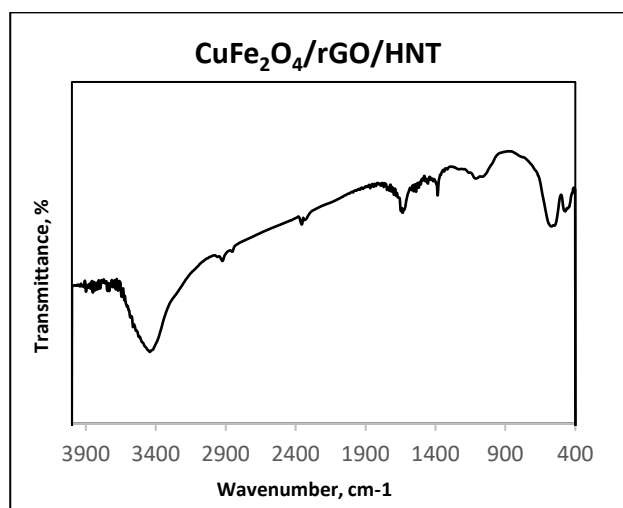
Hình 1: Phổ XRD của vật liệu rGO/HNT và CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO/HNT



Hình 2: Phổ Raman của vật liệu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 70%/rGO/HNT

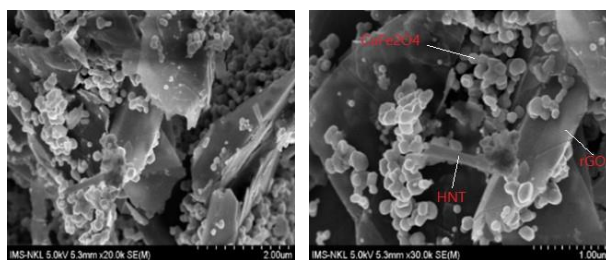
Hình 2. chỉ ra kết quả đặc trưng vật liệu bằng phương pháp phổ Raman. Kết quả phép đo thể hiện peak đặc trưng của HNT và rGO ở các bước sóng  $1345.9\text{ cm}^{-1}$  và  $1593.7\text{ cm}^{-1}$ . Sự có mặt của kim loại Cu được thể hiện thông qua peak ghi nhận được ở bước sóng  $497\text{ cm}^{-1}$ . Sự xuất hiện của kim loại Fe được xác nhận bởi peak ứng với bước sóng  $2823\text{ cm}^{-1}$ .

Để có thông tin rõ ràng hơn về các liên kết đặc trưng hình thành trong vật liệu xúc tác, phương pháp phổ FT-IR được sử dụng và kết quả được trình bày trong Hình 3.



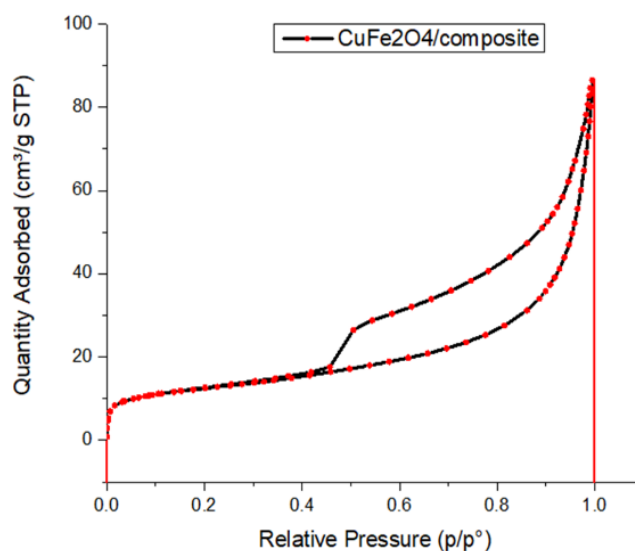
Hình 3: Phổ FT-IR của vật liệu  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-70\%/rGO/HNT}$

Các dao động đặc trưng với số sóng ở vùng  $1060\text{ cm}^{-1}$  (Si-O),  $752\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si) chứng minh sự tồn tại của HNT trong rGO/HNT. Không còn dao động của nhóm cacboxyl ( $1714\text{ cm}^{-1}$ ) cho thấy đã khử GO thành rGO trong quá trình tổng hợp rGO/HNT. Dao động ở  $1633\text{ cm}^{-1}$  và  $1086\text{ cm}^{-1}$  có thể được gán cho dao động kéo dài của nhóm C=C và C=O trong rGO (Gao et al., 2016) (Muthu et al., 2016). Các dao động đặc trưng với tần số  $450\text{ cm}^{-1}$  và  $570\text{ cm}^{-1}$  chứng minh tồn tại liên kết Cu-O và Fe-O trong vật liệu ứng với sự có mặt của  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  được cố định trên chất mang rGO/HNT (Zhang et al., 2016) (Dey et al., 2020).



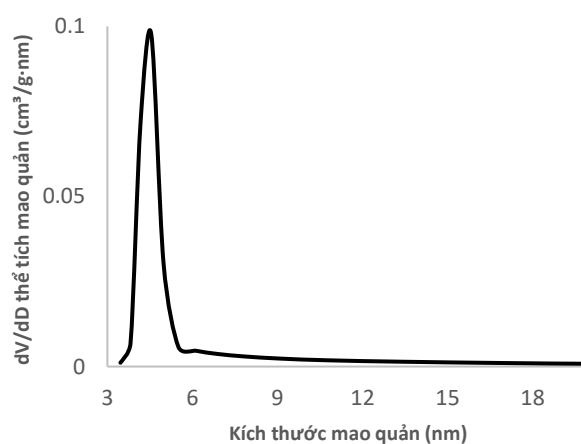
Hình 4: Hình ảnh SEM của vật liệu  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-70\%/rGO/HNT}$

Hình thái bề mặt vật liệu được đặc trưng bằng hình ảnh của phương pháp kính hiển vi điện tử quét. Bên cạnh đó, diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản và đường kính mao quản của  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{/rGO/HNT}$ , phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ  $\text{N}_2$  ở  $77,3\text{K}$  theo BET được tiến hành đối với mẫu vật liệu quang xúc tác. Các kết quả SEM và BET được trình bày ở Hình 4, 5 và 6.



Hình 5: Giản đồ đẳng nhiệt hấp phụ - nhả hấp phụ  $\text{N}_2$  của vật liệu xúc tác  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-70\%/rGO/HNT}$

Phân bố kích thước mao quản

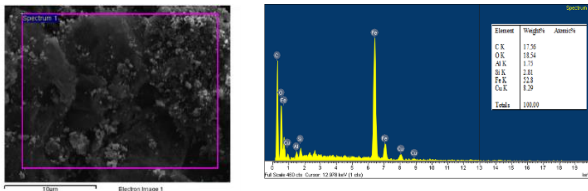


Hình 6: Phân bố kích thước mao quản của vật liệu  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-70\%/rGO/HNT}$

Từ ảnh SEM, có thể thấy sự xen kẽ các ống halloysite kích thước nano vào giữa các lớp rGO có tác dụng chống lại sự kết dính các lớp rGO này. Ngoài ra, ảnh SEM cũng xác định được sự hình thành các hạt pha hoạt tính  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  phân bố trên các lớp rGO và các ống halloysite. Kích thước hạt xúc tác xác định dựa trên ảnh SEM vào khoảng  $100\text{ nm}$ .

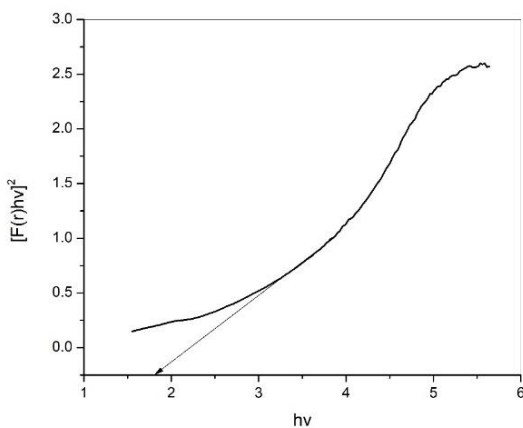
Với kết quả BET, diện tích bề mặt riêng của vật liệu xúc tác đo được là khoảng 130 m<sup>2</sup>/g và đường kính mao quản trung bình tính toán bằng phương pháp BJH khoảng 5 nm. Ngoài ra, hình dạng vòng trễ của đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N<sub>2</sub> của vật liệu tổng hợp được có dạng IV theo phân loại của IUPAC, đặc trưng cho vật liệu chứa mao quản trung bình. Kết quả này cho thấy sự cải thiện đáng kể về diện tích bề mặt riêng khi phân tán pha hoạt tính lên trên chất mang vì diện tích bề mặt riêng của CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> chỉ vào khoảng 10 – 30 m<sup>2</sup>/g (Kumar et al., 2017) (H. Kamel et al., 2020). Bề mặt riêng xấp xỉ 130 m<sup>2</sup>/g và kích thước mao quản trung bình của xúc tác tổng hợp được rất thích hợp để ứng dụng xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm theo cơ chế hấp phụ - xúc tác.

Cuối cùng, để kiểm tra sự có mặt của các nguyên tố có trong vật liệu và thành phần phần trăm của các nguyên tố này, kỹ thuật EDX được sử dụng.



Hình 7: Kết quả EDX của vật liệu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 70%/rGO/HNT

Kết quả cho thấy sự có mặt của tất cả các nguyên tố tạo thành vật liệu composit. Thành phần phần trăm của pha hoạt tính CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vào khoảng 64% khá tương đồng với con số tính toán ban đầu khi tổng hợp (mẫu có 70% khối lượng là pha hoạt tính).



Hình 8: Năng lượng vùng cấm của vật liệu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 70%/rGO/HNT

Năng lượng vùng cấm của vật liệu xúc tác được xác định bằng cách sử dụng phương pháp đo phổ tán xạ khuếch

tán UV-vis rắn biểu diễn mối tương quan giữa [F(R)hv]<sup>2</sup> theo hv sẽ tìm được năng lượng vùng cấm của các vật liệu.

Giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu được xác định bằng phương trình Wood-Tauc:

$$\alpha \cdot hv = A (hv - E_g)/n$$

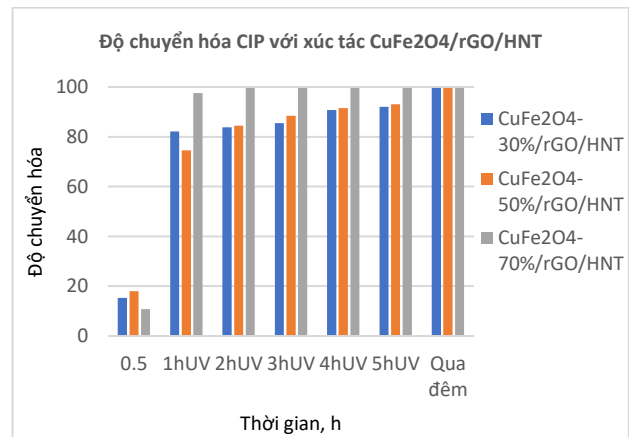
Trong đó:  $\alpha$  là độ hấp thụ quang;  $hv$  là năng lượng của photon;  $A$  là hằng số;  $E_g$  là năng lượng vùng cấm;  $n$  là hằng số và  $n = 2$ . Kết quả được thể hiện ở Hình 8

Có thể thấy, năng lượng vùng cấm  $E_g$  của vật liệu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO/HNT là 1.9 eV. Giá trị này làm cho xúc tác hoạt động được ở vùng ánh sáng khả kiến và hoạt tính của xúc tác được tăng cường.

### Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu trong phản ứng phân hủy CIP

#### Ảnh hưởng của hàm lượng pha hoạt tính

Hoạt tính của các vật liệu chế tạo được được thử nghiệm trong phản ứng phân hủy quang chất kháng sinh CIP (điều kiện tiến hành được chỉ ra ở phần thực nghiệm). Hình 9 chỉ ra kết quả so sánh hoạt tính của các mẫu xúc tác với hàm lượng pha hoạt tính khác nhau.

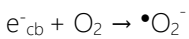
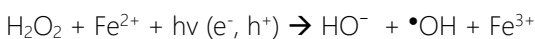
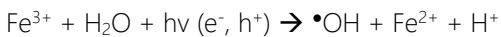
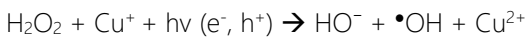
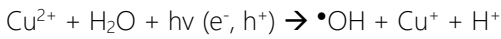


Hình 9: So sánh độ chuyển hóa của CIP trong phản ứng quang xúc tác sử dụng vật liệu CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO/HNT

Có thể nhận thấy độ chuyển hóa của mẫu 3 (70% pha hoạt tính) sau 2h chiếu đèn UV là 99 % cao hơn mẫu 1 (30% pha hoạt tính) và 2 (50% pha hoạt tính) lần lượt là 85% và 88%. Điều này chứng tỏ xúc tác CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO/HNT với 70 % pha hoạt tính có hoạt tính xúc tác tốt hơn xúc tác CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO/HNT với 30 % pha hoạt tính và xúc tác CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO/HNT với 50 % pha hoạt tính. Khi hàm lượng pha hoạt tính cao, chúng tác dụng với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và nước tạo ra nhiều gốc •OH hơn. Do sự chuyển hóa liên tục từ Fe<sup>3+</sup> về Fe<sup>2+</sup> và Cu<sup>2+</sup> về Cu<sup>+</sup> và



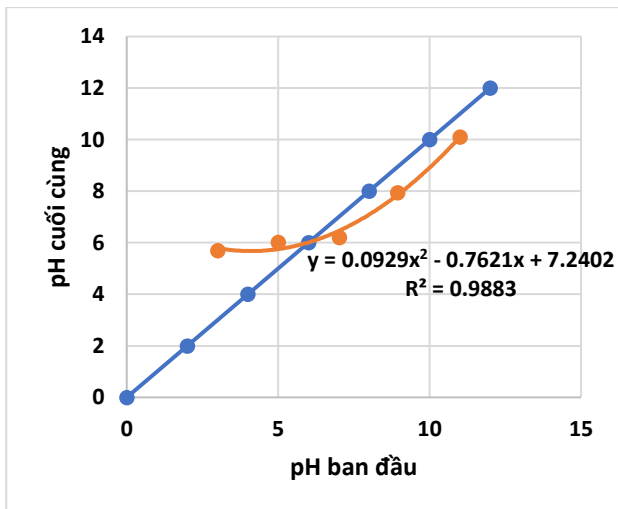
ngược lại nên tính bền của hệ ferit được tồn tại trong suốt quá trình phân hủy và các tác nhân  $\bullet\text{OH}$  liên tục được tạo ra, sau đó chính các gốc  $\bullet\text{OH}$  này phản ứng với CIP tạo thành  $\text{CO}_2$  và nước theo cơ chế được đề xuất như sau:



$\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$  + CIP  $\rightarrow$   $\text{CO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$  + các sản phẩm cấu tạo đơn giản khác.

### Ảnh hưởng của độ pH

Để hiểu rõ hơn về ảnh hưởng của độ pH dung dịch đến khả năng phân hủy CIP, điểm đẳng điện của vật liệu cũng như độ chuyển hóa của CIP ở các giá trị pH khác nhau được so sánh. Điểm đẳng điện của xúc tác được xác định bằng phương pháp Drift (Noh & Schwarz, 1989) và kết quả được chỉ ra ở Hình 10.

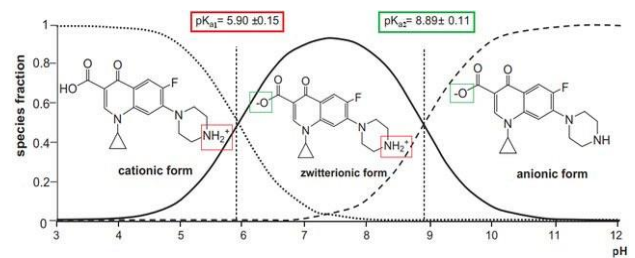


Hình 10: Đồ thị xác định giá trị điểm đẳng điện ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) của vật liệu xúc tác

Giá trị điểm đẳng điện xác định được dựa trên phương pháp Drift và biểu đồ là 6.02. Ở  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$  bề mặt của chất xúc tác có điện tích hoàn toàn trung tính. Khi pH nhỏ hơn giá trị  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , bề mặt chất hấp phụ mang điện tích dương, kết quả sẽ hấp phụ anion tốt hơn. Ngược lại, khi pH lớn hơn giá trị  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , bề mặt của chất hấp phụ mang điện tích âm, sẽ hấp phụ tốt hơn các cation.

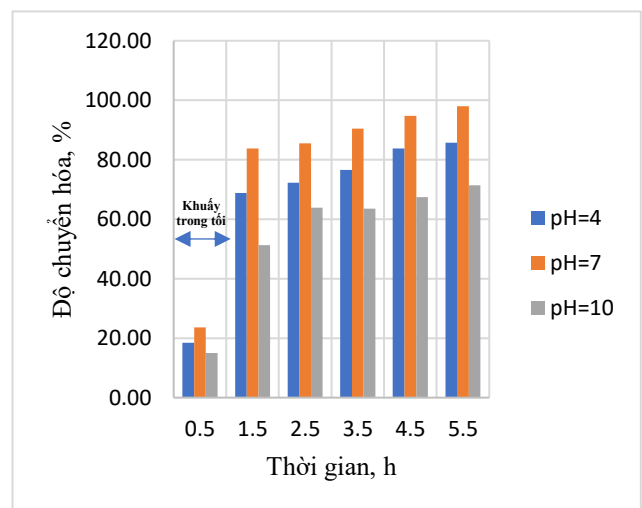
CIP là một hợp chất lưỡng tính có giá trị  $\text{pKa}$  là 5,9 đối với nhóm cacboxylic và 8,89 đối với nitơ trên vòng piperazinyl. Kết quả là, CIP tồn tại ở ba dạng tùy thuộc

vào độ pH của dung dịch phản ứng: dạng cation ở giá trị pH thấp hơn 5,9, dạng zwitterionic trong khoảng pH từ 6,9 đến 8,89 và dạng anion ở giá trị pH cao hơn 8,89 (minh họa ở Hình 11).



Hình 11: Các dạng ion của CIP dựa trên  $\text{pKa}$  (Ilgwegbe et al., 2021)

Do đó, chúng tôi đã nghiên cứu hiệu quả của việc loại bỏ CIP bằng xúc tác  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{HNT}$  ở ba giá trị pH là 4, 7 và 10. Khảo sát được thực hiện trong điều kiện cố định gồm 50 ml dung dịch CIP 20 ppm, 0.25 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  và 7,5 mg  $\text{CuFe}_2\text{O}_4 - 70\%/\text{rGO}/\text{HNT}$ , pH thay đổi lần lượt là 4, 7, 10, sau đó thu được kết quả được thể hiện trong Hình 12.



Hình 12: Ảnh hưởng của độ pH đến hiệu quả của phản ứng phân hủy quang hóa CIP với xúc tác  $\text{CuFe}_2\text{O}_4 - 70\%/\text{rGO}/\text{HNT}$

Dựa trên Hình 12, độ chuyển hóa của CIP tăng lên khi giá trị pH chuyển từ axit sang trung tính, sau đó giảm ở  $\text{pH} = 10$ . Sau 5 giờ trong điều kiện ánh sáng UV, giá trị độ chuyển hóa loại bỏ CIP thu được ở  $\text{pH} = 4, 7, 10$  là 85%; 98%; và 71 %. Từ kết quả thu được ở trên, có thể rút ra một số kết luận như sau về ảnh hưởng của độ pH dung dịch đối với hiệu quả phân hủy CIP:

- Điểm đẳng điện ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) của chất xúc tác là 6,02. Tại điểm  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ , bề mặt của chất xúc tác sẽ mang điện tích dương đối với các anion cần hấp phụ và ngược lại với  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$

- Ở pH = 4, khi bề mặt chất xúc tác quang và phân tử CIP đều mang điện tích dương, xuất hiện lực đẩy tĩnh điện dẫn đến tốc độ phân hủy giảm. Ngoài ra, sự ổn định tối đa của phân tử được quan sát thấy trong dung dịch phản ứng có pH 4,0, ở pH thấp với nồng độ proton cao, có sức hút cao hơn đối với các anion hydroxyl, dập tắt sự hình thành các gốc hydroxyl. Khi các ion hydroxyl tự do trong hệ thống bị giảm, sự hình thành các gốc hydroxyl trở nên hạn chế (Das et al., 2018).

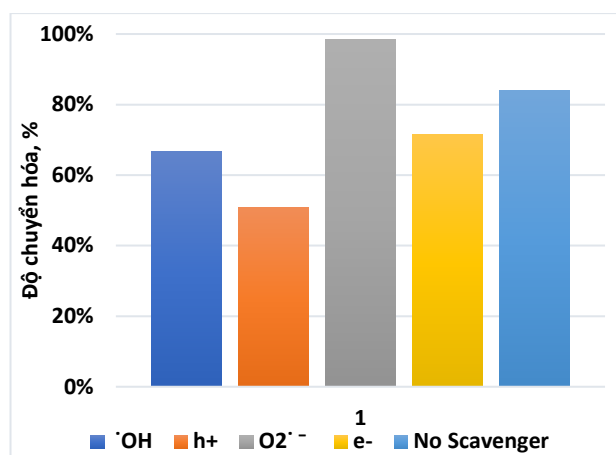
- Với pH = 7, giá trị này khá tương đồng với điểm đẳng điện hoặc zwitterionic của CIP (pH = 7,4). Do đó, ciprofloxacin dường như nhạy cảm nhất với sự phân hủy quang xúc tác ở độ pH gần với dạng zwitterionic của nó. Kết quả là lực tương tác tĩnh điện mạnh của dạng zwitterionic của CIP với điện tích hơi âm của bề mặt chất xúc tác tạo ra độ chuyển hóa cao nhất ở pH = 7. Điều này tương đồng với kết quả thu được bởi Nhi và cộng sự (Nhi et al., 2020).

- Ở pH = 10, chất xúc tác quang và phân tử CIP mang điện tích âm, lực đẩy tĩnh điện sinh ra và sự phân hủy CIP bị giảm. Ngoài ra, do mật độ cao của các ion hydroxyl tích điện âm, chất xúc tác quang ngăn bức xạ UV và làm giảm hiệu quả loại bỏ. Ở điều kiện kiềm, CO<sub>2</sub> trong dung dịch có xu hướng chuyển hóa thành HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> và CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Các hợp chất này được coi là các gốc hydroxyl thoái hóa. Ở pH cao, bicarbonat được chuyển thành ion cacbonat, làm giảm tốc độ oxy hóa bằng cách loại bỏ gốc •OH (Nasiri et al., 2019). Tóm lại, sự phân hủy quang hóa CIP bằng cách sử dụng CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO/HNT xảy ra thuận lợi trong môi trường pH từ trung tính đến kiềm nhẹ (cụ thể độ chuyển hóa cao nhất đạt được ở giá trị pH = 7). Một số báo cáo đã chỉ ra rằng giá trị pH của nước thải bệnh viện vào khoảng 6-9 (Anjana Anand et al., 2016) nên việc ứng dụng CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ rGO/ HNT để xử lý dư lượng kháng sinh ở nhiệt độ, áp suất thường là hoàn toàn phù hợp và có tính ưu việt.

### Vai trò của các gốc hoạt động

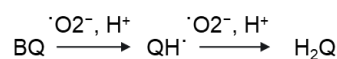
Thí nghiệm với bẫy được thực hiện để xác định mức độ tham gia của các gốc hoạt động vào sự phân hủy quang của ciprofloxacin.

Các bẫy khác nhau như p-benzoquinone (p-BQ), dinatri ethylenediaminetetraacetate (2Na-EDTA), isopropyl alcohol (IPA) và dimethyl sulfoxide (DMSO) được sử dụng để nhận ra các gốc hoạt động tương ứng (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>), lỗ trống (h<sup>+</sup>), gốc hydroxyl (•OH) và electron (e<sup>-</sup>), tương ứng. Hình 13 chỉ ra vai trò của các gốc hoạt động khác nhau có liên quan đến sự phân hủy quang của chất kháng sinh.



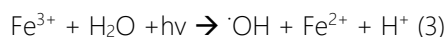
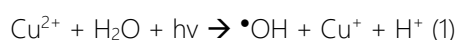
Hình 13: Ảnh hưởng của bẫy gốc hoạt động đến độ chuyển hóa của CIP

Từ Hình 13, có thể thấy rằng sau khi thêm bẫy vào hệ thống phản ứng, hiệu suất phân hủy CIP đã giảm đáng kể. Trong đó, khi sử dụng bẫy 2Na-EDTA (bẫy h<sup>+</sup>) cho thấy hiệu suất quang hóa giảm cao nhất (từ 85% xuống 50%), bẫy IPA (bẫy gốc hydroxyl •OH) giảm từ 85% xuống 67% và bẫy DMSO (hiệu suất bẫy electron (e<sup>-</sup>) giảm từ 85% xuống 70%. Từ đó có thể thấy rằng các lỗ trống (h<sup>+</sup>), các gốc hydroxyl (•OH) và các điện tử (e<sup>-</sup>) đóng vai trò chính trong phản ứng phân hủy CIP. Tuy nhiên, với bẫy gốc p-BQ (bẫy gốc •O<sub>2</sub><sup>-</sup>), hiệu suất phản ứng tăng từ 85% lên 96%, sở dĩ có hiện tượng này là do cơ chế hoạt động của bẫy p-BQ. Phản ứng như sau:



Dựa vào phản ứng có thể thấy p-BQ không chỉ phản ứng với •O<sub>2</sub><sup>-</sup> mà còn phản ứng với H<sup>+</sup> và làm lượng H<sup>+</sup> giảm dần.

Bên cạnh đó, từ cơ chế phân hủy quang hóa của chất xúc tác.



Khi lượng H<sup>+</sup> giảm, phản ứng (1) (3) sẽ chuyển dịch theo chiều tăng ion H<sup>+</sup> và do đó cũng tạo ra nhiều •OH hơn. Theo kết quả bẫy thu được ở trên, •OH đóng một vai trò lớn trong sự phân hủy quang hóa của CIP, vì vậy mẫu có bẫy 1,4-BQ có kết quả chuyển hóa cao hơn mẫu không có bẫy. Ngược lại, •O<sub>2</sub><sup>-</sup> có vai trò rất nhỏ trong quá trình phân hủy quang hóa của CIP. Khi đó, •O<sub>2</sub><sup>-</sup> tham gia vào phản ứng theo hướng tạo ra thêm •OH và đẩy mạnh vai trò của gốc hoạt tính này trong phản ứng phân hủy



Do đó, có thể kết luận rằng sự đóng góp của các gốc này vào sự phân hủy quang CIP theo thứ tự quan trọng như sau:  $h^+ > \bullet OH > e^- > \bullet O_2^-$

## Kết luận

Từ các kết quả FTIR, XRD, BET và SEM cho thấy rằng sự kết hợp của  $CuFe_2O_4$  trên chất mang rGO/HNT dẫn đến những thay đổi các đặc trưng hóa lý của vật liệu. Do đó, xúc tác  $CuFe_2O_4/rGO/HNT$  được tổng hợp có các đặc tính vượt trội như diện tích bề mặt riêng và kích thước mao quản phù hợp, cấu trúc xen kẽ tạo hiệu quả không gian tốt hơn rGO nguyên bản. Các đặc tính này giúp vật liệu quang xúc tác tổng hợp được cho hiệu quả cao trong phản ứng chuyển hóa chất kháng sinh CIP. Cụ thể, chất kháng sinh CIP nồng độ 20 ppm đã được chuyển hóa hoàn toàn sau 1 tiếng thực hiện phản ứng quang xúc tác. Bên cạnh đó, từ các dữ liệu thử nghiệm với bẫy, có thể kết luận mức độ ảnh hưởng cũng như sự đóng góp của các gốc vào quá trình phân hủy quang CIP với xúc tác  $CuFe_2O_4/rGO/HNT$  tuân theo thứ tự quan trọng như sau:  $h^+ > \bullet OH > e^- > \bullet O_2^-$ . Từ thực nghiệm, giá trị  $pH_{pzc}$  của  $CuFe_2O_4/rGO/HNT$  được xác định là 6,02. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH ở 3 giá trị 4, 7, 10 đưa đến kết luận rằng phản ứng quang hóa phân hủy CIP bằng  $CuFe_2O_4/rGO/HNT$  đạt hiệu quả tốt nhất ở pH từ 6-9 và đạt hoạt tính cao nhất ở pH = 7. Kết quả này mở ra khả năng ứng dụng cao của vật liệu vào quá trình xử lý sâu dư lượng kháng sinh trong nước thải.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2021-MDA-02.

## Tài liệu tham khảo

- Adams C, Wang Y, Loftin K, Meyer M, J Environ Eng 128 (2002) 253–260. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:3\(253\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:3(253))
- Alam SN, Sharma N, Kumar L, Graphene 6 (2017) 1–18. <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>
- Ali K, Bahadur A, Jabbar A, et al., J Magn Magn Mater 434 (2017) 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.009>
- Anjana Anand AS, Adish Kumar S, Rajesh Banu J, Ginni G Desalination Water Treat 57 (2016) 8236–8242. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1021843>
- Cheng R, Fan X, Wang M, et al., RSC Adv 6 (2016) 18990–18995. <https://doi.org/10.1039/C5RA27221A>
- Coronado JM, Photons, Electrons and Holes: Fundamentals of Photocatalysis with Semiconductors. In: Coronado JM, Fresno F, Hernández-Alonso MD, Portela R (eds) Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications. Springer, London, 2013, p.5–33
- Corra L, J Health Pollut 8 (2018) 180916. <https://doi.org/10.5696/2156-9614-8.19.180916>
- Das S, Ghosh S, Misra AJ, et al., Int J Environ Res Public Health 15 (2018) 2440. <https://doi.org/10.3390/ijerph15112440>
- Dey C, De D, Nandi M, Goswami MM, Mater Chem Phys 242 (2020) 122237. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122237>
- Dhanda R, Kidwai M, RSC Adv 6 (2016) 53430–53437. <https://doi.org/10.1039/C6RA08868F>
- Dietrich DR, Webb SF, Petry T, Toxicol Lett 131 (2002) 1–3. [https://doi.org/10.1016/s0378-4274\(02\)00062-0](https://doi.org/10.1016/s0378-4274(02)00062-0)
- Gao C, Li B, Chen N, et al., RSC Adv 6 (2016) 49228–49235. <https://doi.org/10.1039/C6RA01279E>
- H. Kamel A, Hassan AA, Amr AE-GE, et al., Nanomaterials 10 (2020) 586. <https://doi.org/10.3390/nano10030586>
- Igwegbe CA, Oba SN, Aniagor CO, et al., J Ind Eng Chem 93 (2021) 57–77. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.023>
- Kumar A, Rout L, Achary LSK, et al., Sci Rep 7 (2017) 42975. <https://doi.org/10.1038/srep42975>
- Kümmerer K, Chemosphere 75 (2009) 417–434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
- Kuvarega AT, Selvaraj R, Mamba BB, Graphene-Based Photocatalytic Materials: An Overview. In: Balakumar S, Keller V, Shankar MV (eds) Nanostructured Materials for Environmental Applications. Springer International Publishing, Cham, 2021, p. 433–454
- Ling Tan H, F. Abdi F, Hau Ng Y, Chem Soc Rev 48 (2019) 1255–1271. <https://doi.org/10.1039/C8CS00882E>
- Liu P, Zhao M, Appl Surf Sci 255 (2009) 3989–3993. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.094>
- Liu Y, Jiang X, Li B, et al., J Mater Chem A 2 (2014) 4264–4269.

- <https://doi.org/10.1039/C3TA14594H>
21. Malakootian M, Kannan K, Gharaghani MA, et al., *J Environ Chem Eng* 7 (2019) 103457. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103457>
  22. Malakootian M, Nasiri A, Mahdizadeh H, *Water Sci Technol* 78 (2018) 2158–2170. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.494>
  23. Muthu RN, Rajashabala S, Kannan R, *RSC Adv* 6 (2016) 79072–79084. <https://doi.org/10.1039/C6RA13865A>
  24. Nanda KK, Swain S, Satpati B, et al., *ACS Appl Mater Interfaces* 7 (2015) 7970–7978. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00022>
  25. Nasiri A, Tamaddon F, Mosslemin MH, et al., *Environ Health Eng Manag* 6 (2019) 41–51. <https://doi.org/10.15171/EHEM.2019.05>
  26. Nhi LTT, Thuan LV, Uyen DM, et al., *RSC Adv* 10 (2020) 16330–16338. <https://doi.org/10.1039/D0RA01854F>
  27. Noh JS, Schwarz JA, *J Colloid Interface Sci* 130 (1989) 157–164. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90086-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90086-6)
  28. Rakshit S, Sarkar D, Elzinga EJ, et al., *J Hazard Mater* 246–247 (2013) 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.032>
  29. Tamaddon F, Nasiri A, Yazdanpanah G, *MethodsX* 7 (2019) 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.12.005>
  30. Yu L, Zhang Y, Zhang B, Liu J, *Sci Rep* 4 92014) 4551. <https://doi.org/10.1038/srep04551>
  31. Zaviska F, Drogué P, Grasmick A, et al., *J Membr Sci* 429 (2013) 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.022>
  32. Zeng G, He Y, Ye Z, et al., *Ind Eng Chem Res* 56 (2017) 10472–10481. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02723>
  33. Zeng Y, Chen D, Chen T, et al., *Chemosphere* 227 (2019) 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.039>
  34. Zhang X, Feng M, Qu R, et al., *Chem Eng J* 301 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.096>
  35. Zhao D, Zhou J, Liu N, *Mater Sci Eng A* 431 (2006) 256–262. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.06.001>