



Nghiên cứu xử lý ciprofloxacin trong môi trường nước của các vật liệu thu được từ các vật liệu MgAl-hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} sau khi nung

Study on the treatment of ciprofloxacin in aqueous media of calcined materials derived from Co^{2+} modified MgAl-Hydrotalcite

Vũ Văn Nhượng^{1,*}

¹ Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên, số 20 Đường Lương Ngọc Quyến, Thái Nguyên

* Email: nhuongvv@tnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 30/07/2025

Accepted: 03/09/2025

Published: 30/09/2025

Keywords:

Photocatalytic degradation;
Ciprofloxacin;
modified hydrotalcite;
calcined, persulfate

ABSTRACT

The MgAl-hydrotalcite materials modified by Co^{2+} ions were synthesized by coprecipitation method (denoted as nCoMgH). The calcined samples were obtained by the thermal treatment of the nCoMgH materials at 500 °C in 5 hours (denoted as nCoMgH500). The characteristic structure of the calcined materials showed a layered structure similar to hydrotalcite, as well as a spinel-like structure, resulting in spherical particles on the background of the layers. Additionally, the nCoMgH500 materials had a large specific surface areas, and a significant decrease in band gap energy (for example, 1.58 eV for the 3.0CoMgH500 sample). The photocatalytic activity of the calcined materials were significantly enhanced when activated by persulfate. The highest CIP 10 ppm treatment efficiency reached up to 72.8% on the 1.5CoMgH500 sample after 240 minutes of illumination. Particularly, the 1.5CoMgH500 material was stable after 3 reused cycles.

Giới thiệu chung

Các vật liệu hydroxide lớp kép (LDHs) và hydrotalcite đã được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước nghiên cứu [1-8]. Các vật liệu này được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như hấp phụ, xúc tác, quang xúc tác, tổng hợp hữu cơ, ... Ưu điểm của các vật liệu trên là dễ dàng tổng hợp được bằng phương pháp đồng kết tủa, có khả năng trao đổi ion, có hoạt tính xúc tác cao nhờ các ion kim loại chuyển tiếp, kim loại quý trong mạng lưới buxit, có tính bền, ổn định cấu trúc... [1,2,3,9]. Bên cạnh các vật liệu hydroxide lớp kép, hydrotalcite, các nhà khoa học đã tiến hành nung các mẫu vật liệu để thu được các dạng oxide ki kiểu là MMO (hỗn hợp oxide kim loại), LDO (oxide lớp kép),... Các vật liệu nung có cấu trúc mao quản trung bình, có

diện tích bề mặt riêng phát triển, có tính bền vững về mặt hóa học và tính bền nhiệt và có khả năng tái tạo để trở về dạng hydroxide lớp kép/hydrotalcite ban đầu (hiệu ứng ghi nhớ cấu trúc)... [1,2,3,9,10].

Tuy nhiên, số lượng nghiên cứu về các vật liệu MMO chưa nhiều. Sau đây là một số dẫn chứng cụ thể: Một số hỗn hợp oxide của Al_2O_3 , MgO hoặc MgO, ZnO thu được bằng cách nung các vật liệu hydrotalcite/hydroxide lớp kép hạn chế trong việc phải sử dụng ánh sáng UV để hoạt hóa vật liệu. Do vậy, các nhà khoa học đã nghiên cứu chế tạo các vật liệu MMO, LDO được biến tính với các kim loại chuyển tiếp, kim loại quý (ví dụ, Mg-ZnO- Al_2O_3 , ZnO/Zn Al_2O_4 MMO, 5%Ag-ZnO- $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ MMO, Ca/ZnO- Al_2O_3 , CoO-NiFe $_2\text{O}_4$, 5%CuO/MgAl-LDH-C, 5%MoO $_3$ /MgAl-LDH-C, CuO/MgAl-LDHs, Nd-doped CoAl-MMO), ứng

<https://doi.org/10.62239/jca.2025.045>

98

©2025 by the authors. Licensee Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption.
This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

dụng làm xúc tác để xử lý các loại phẩm màu và nhiều loại kháng sinh trong môi trường nước dưới ánh sáng khả kiến (ciprofloxacin, metronidazole, tetracycline, ibuprofen, acid red 14 – AR14, Eriochrome black T dye, methylene blue, caffeine [1,9,11,12,13,14]. Trong báo cáo này, các vật liệu MMO được chế tạo bằng cách nung các vật liệu MgAl-hydrotalcite, nCoMgAl-hydrotalcite ở 500 °C trong 5 giờ. Các mẫu vật liệu tổng hợp được nghiên cứu đặc trưng cấu trúc, tính chất và khả năng xử lý kháng sinh ciprofloxacin (CIP) trong môi trường nước dưới ánh sáng khả kiến của đèn LED 30 W. Trên cơ sở các kết quả khảo sát, có thể xác định được tỉ lệ mol Co:Al, thời gian chiếu sáng, nồng độ persulfate, pH môi trường tối ưu và đánh giá được tính bền vật liệu sau 4 lần sử dụng lại vật liệu để xử lý CIP.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Thực nghiệm

Các hoá chất được sử dụng để tổng hợp vật liệu bao gồm: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 (đều thuộc hãng Sigma-Aldrich), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH, HCl (đến từ công ty Xilong, Trung Quốc). Kháng sinh ciprofloxacin dạng bột được mua từ hãng Sigma-Aldrich.

Tổng hợp vật liệu

Quá trình tổng hợp vật liệu được thực hiện theo mô tả trong bài báo [7]. Ở đây, tỉ lệ mol của Mg:Al trong mẫu MgAl-hydrotalcite là 7,0:3,0. Trong các mẫu MgAl-hydrotalcite biến tính bởi ion Co^{2+} , tổng tỉ lệ mol của (Co+Mg):Al luôn đảm bảo là 7,0:3,0 (ví dụ, mẫu 1,0CoMgH có tỉ lệ mol Co:Mg:Al = 1,0:6,0:3,0). Sáu mẫu vật liệu được kí hiệu là MgH, 1,0CoMgH, 1,5CoMgH, 2,0CoMgH, 2,5CoMgH, 3,0CoMgH được tổng hợp theo các bước được trình bày trong bài báo [7]. Sau khi sấy ở 80 °C trong 24 giờ, các mẫu được nung ở 500 °C, trong 5 giờ, tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút. Sau khi nung, các vật liệu thu được bằng cách nghiền nhỏ trong cối mã não, được kí hiệu là MgH500, 1,0CoMgH500, 1,5CoMgH500, 2,0CoMgH500, 2,5CoMgH500 và 3,0CoMgH500.

Phương pháp nghiên cứu

Sử dụng các phương pháp phân tích hiện đại để nghiên cứu đặc trưng, cấu trúc, tính chất của vật liệu: giản đồ XRD được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc lớp phiến, thành phần pha tinh thể của vật liệu (thiết bị MiniFlex600 của hãng Rigaku – Nhật Bản), phổ EDS được dùng để phân tích thành phần nguyên tố trong vật liệu (thiết bị HORIBA instrument 7593-H), ảnh SEM dùng để phân tích hình thái lớp phiến, hình thái, kích thước hạt của vật liệu (thiết bị Hitachi S-4800

instrument), các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 được dùng để xác định diện tích bề mặt riêng BET, thể tích mao quản, đường kính mao quản, dạng đường cong theo IUPAC (thiết bị TriStar II 3020 3.02) và phổ UV-Vis DRS được sử dụng để xác định sự dịch chuyển bờ hấp thụ và năng lượng vùng cấm của vật liệu (thiết bị U-4100 của Shimadzu).

Xây dựng đường chuẩn và phương pháp xác định nồng độ CIP trong dung dịch, hiệu suất hấp phụ, hiệu suất xử lý CIP của các vật liệu tổng hợp

Pha một dãy các dung dịch CIP có nồng độ 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 15,0 ppm từ dung dịch gốc CIP 100 ppm. Tiến hành quét dải UV-Vis trong khoảng 200 – 400 nm và lấy giá trị độ hấp thụ (Abs) của CIP tại 271 – 272 nm ứng với các nồng độ CIP khảo sát. Từ đó, có thể xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ CIP trong dung dịch là: $y = 0,0924x + 0,0043$ ($R^2 = 0,9994$) (1). Trong đó, y là độ hấp thụ, x là nồng độ CIP trong dung dịch.

Để đánh giá khả năng hấp phụ, phân hủy quang xúc tác CIP của các mẫu vật liệu nung, các bước khảo sát được tiến hành như sau: 250 mL dung dịch CIP 10 ppm (cố định trong các lần khảo sát) được chứa trong cốc thủy tinh 500 mL. Thêm 0,2 gam mỗi vật liệu vào cốc, sau đó tiến hành khuấy trong bóng tối để xác định hiệu suất hấp phụ CIP và thời gian đạt cân bằng hấp phụ của các vật liệu.

Hiệu suất hấp phụ được xác định theo phương trình (1): $\% \text{hấp phụ CIP} = (\text{C}_0 - \text{C}_t) / \text{C}_0 \times 100\%$.

Trong đó, C_0 là nồng độ ban đầu của CIP, C_t là nồng độ của CIP ở các thời điểm khảo sát trong bóng tối.

Khả năng phân hủy quang xúc tác CIP của các vật liệu nung và ảnh hưởng các yếu tố quan trọng đến hoạt tính của vật liệu (tỉ lệ mol Co:Al, nồng độ persulfate $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, pH môi trường) được xác định như sau: Khuấy các hỗn hợp phản ứng (250 mL dung dịch CIP 10 ppm, 0,2 gam vật liệu) trong bóng tối 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Tiếp đó, 2,5 mL dung dịch $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,2N được thêm vào hỗn hợp phản ứng. Tiến hành chiếu sáng các cốc chứa hỗn hợp phản ứng để thực hiện đồng thời, sử dụng đèn pha LED 30 W (Rạng Đông, Việt Nam). Sau mỗi khoảng thời gian 30 phút, 6 – 7 mL hỗn hợp dung dịch được lấy ra, ly tâm, quét dải trong khoảng 200 – 400 nm trên máy UV 1700 – Shimadzu, lấy giá trị độ hấp thụ trong khoảng 271 – 272 nm. Từ đó, có thể xác định được hiệu suất hấp phụ trong bóng tối và hiệu suất xử lý CIP 10 ppm của các vật liệu nung.

Hiệu suất xử lý CIP (%) = $(\text{C}_0 - \text{C}_t) / \text{C}_0 \times 100\%$ (2). Trong đó, C_0 là nồng độ ban đầu của CIP, C_t là nồng độ của CIP ở các thời điểm khảo sát khi chiếu sáng.

Hiệu suất phân hủy quang xúc tác CIP (%) = Hiệu suất xử lý CIP – Hiệu suất hấp phụ CIP ở trạng thái cân bằng (%) (3)

Các khảo sát để đánh giá ảnh hưởng của nồng độ persulfate, pH môi trường cũng được tiến hành theo các bước như trên, sử dụng mẫu vật liệu 1,5CoMgH500. Tuy nhiên, để có nồng độ persulfate và pH môi trường phù hợp, thể tích $K_2S_2O_8$ 0,2 N được thay đổi để đảm bảo nồng độ persulfate trong hỗn hợp phản ứng là 0; 1, 2, 4, 6, 8, 12 mM. pH môi trường của dung dịch CIP 10 ppm được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0,1N và HCl 0,1N từ pH ban đầu 6,8 đến các giá trị 3,0; 4,0; 8,0; 10,0 và 12,0.

Cuối cùng là khảo sát tính bền, khả năng tái sử dụng vật liệu 1,5CoMgH500 được tiến hành như sau: Ban đầu, 6 cốc chứa hỗn hợp phản ứng được tiến hành đồng thời. Sau khi kết thúc việc lấy mẫu để xác định hiệu suất hấp phụ, hiệu suất xử lý CIP 10 ppm theo thời gian, các hỗn hợp phản ứng được gom lại, lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất, sau đó đem sấy khô ở 80 °C qua đêm. Mẫu sau lần sử dụng thứ nhất được lặp lại các bước thực nghiệm như lần đầu tiên. Các lần sử dụng sau được tiến hành tương tự. Từ các kết quả thực nghiệm thu được và kết quả phân tích giản đồ XRD sau 4 lần sử dụng mẫu 1,5CoMgH500, có thể đánh giá tính bền và khả năng tái sử dụng của mẫu vật liệu này.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng cấu trúc, tính chất của các vật liệu tổng hợp MgH500, nCoMgH500

Giản đồ XRD của các vật liệu tổng hợp (Hình 1A) cho thấy, mẫu MgH500 vẫn xuất hiện đầy đủ các pic đặc trưng cho cấu trúc lớp phiến giống hydrotalcite ở các góc nhiễu xạ tương ứng với các mặt (003), (006), (012), (015), (018), (110), (113). Các mẫu nCoMgH500 chỉ xuất hiện 3 đỉnh pic ứng với mặt (003), (006), (012) với cường độ yếu, đặc trưng cho hydrotalcite. Đồng thời, các mẫu nCoMgH500 xuất hiện các pic ứng với các mặt (111), (220), (311), (400), (511), (440) đặc trưng cho pha tinh thể Co_3O_4 và spinel Al_2MgO_4 theo thẻ chuẩn DB 9002086 [9,15]. Như vậy, ở điều kiện nung 500 °C, trong 5 giờ, các vật liệu chưa hoàn toàn bị phân hủy tạo ra hỗn hợp oxide kim loại, vẫn duy trì được một phần cấu trúc lớp phiến giống hydrotalcite, đồng thời xuất hiện các pha Co_3O_4 , spinel Al_2MgO_4 trong các mẫu hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} (nCoMgH500, n = 1,0 ÷ 3,0). Kích thước các phiến hydrotalcite ở góc 2 θ trong khoảng 11,53 – 11,61° tính theo phương trình Scherrer là 121,64; 112,61; 117,68;

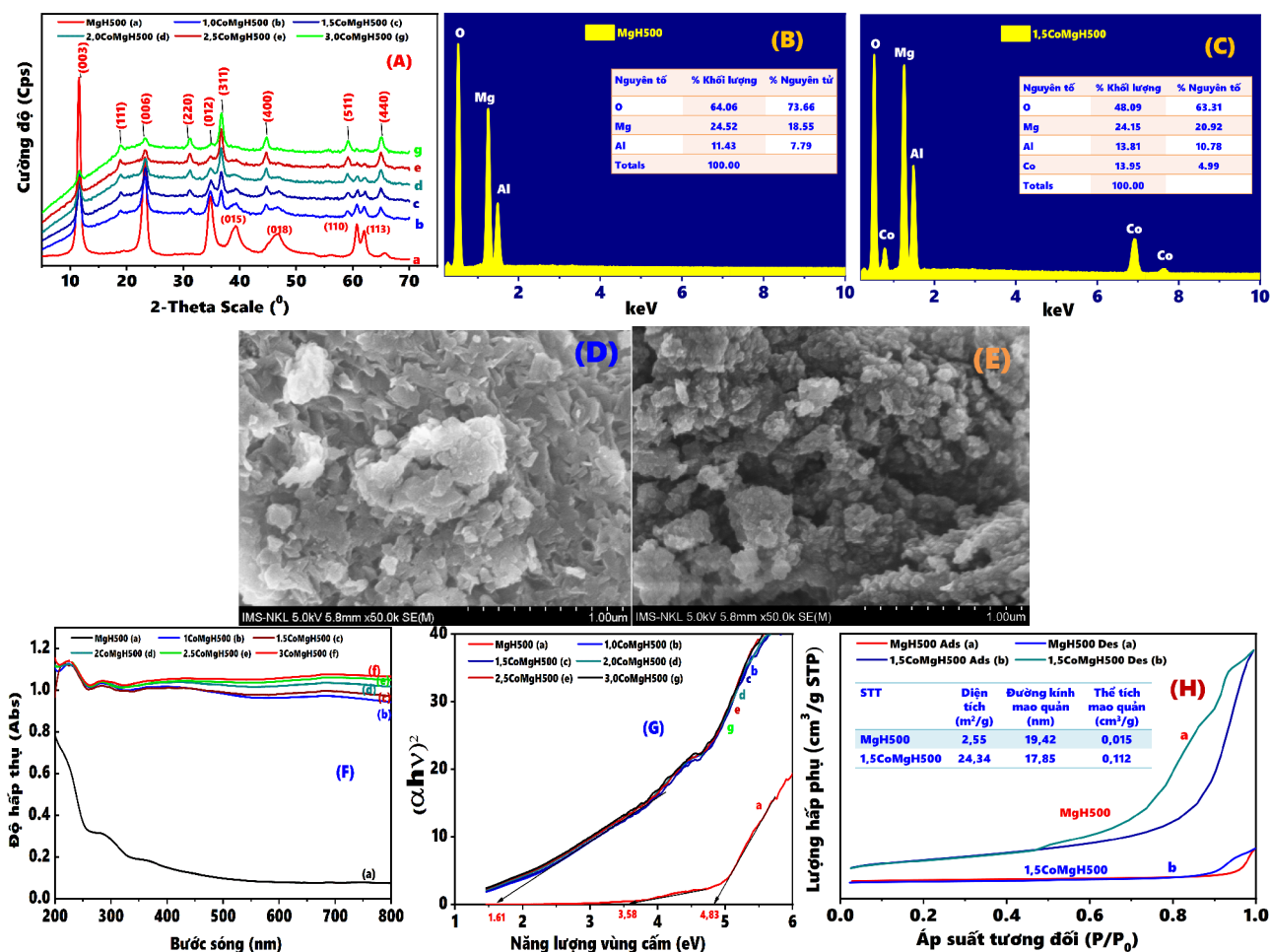
107,23; 110,53; 152,97 Å, tương ứng với các vật liệu MgH500; 1,0CoMgH500; 1,5CoMgH500; 2,0CoMgH500; 2,5CoMgH500; 3,0CoMgH500. Ngoài ra, kích thước các hạt spinel ở góc 2 θ 36,65 – 36,78° là 132,22; 123,5; 122,57; 138,45; 115,39 Å, tương ứng với các vật liệu 1,0CoMgH500; 1,5CoMgH500; 2,0CoMgH500; 2,5CoMgH500; 3,0CoMgH500.

Sử dụng 2 vật liệu đại diện MgH500, 1,5CoMgH500 để phân tích phổ EDS, ảnh SEM và các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 (BET), kết quả phân tích được trình bày trong các Hình 1B,C,D,E,H (mẫu MgH500 đại diện cho vật liệu hydrotalcite, 1,5CoMgH500 đại diện cho vật liệu biến tính, là vật liệu có hoạt tính xúc tác tốt nhất). Tỷ lệ nguyên tử Mg:Al trong mẫu MgH500 = 18,55:7,79 $\approx$ 2,38:1 $\approx$ 7,1:3,0 (Hình 1B). Tỷ lệ nguyên tử Co:Mg:Al trong mẫu 1,5CoMgH500 = 4,99:20,92:10,78 $\approx$ 1,5:6,3:3,2 (Hình 1C). Tỷ lệ mol của các nguyên tố Mg:Al và Co:Mg:Al trong 2 mẫu MgH500, 1,5CoMgH500 theo lý thuyết tương ứng là 7,0:3,0 và 1,5:5,5:3,0. Do vậy, số liệu phân tích được có sai lệch so với lý thuyết. Ảnh SEM của 2 vật liệu MgH500, 1,5CoMgH500 cho thấy chúng vừa có cấu trúc lớp phiến và vừa xuất hiện những khối hạt hình cầu nhỏ nằm ở phía trên hoặc xung quanh các phiến. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với giản đồ XRD của các vật liệu (Hình 1D,E). Ngoài ra, các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 của 2 vật liệu MgH500, 1,5CoMgH500 đều có dạng H3, kiểu IV theo cách phân loại của IUPAC (Hình 1H). Diện tích bề mặt riêng BET tăng từ 2,55 lên 24,34 m²/g, đường kính mao quản giảm nhẹ từ 19,42 xuống 17,85 nm, thể tích mao quản tăng từ 0,015 lên 0,112 cm³/g tương ứng với hai mẫu MgH500 và 1,5CoMgH500. Kết quả này cho thấy có sự cải thiện diện tích bề mặt, thể tích mao quản trong các mẫu vật liệu nung. Ảnh SEM của mẫu 1,5CoMgH500 có nhiều hạt nhỏ và xộp hơn so với mẫu MgH500 nên diện tích bề mặt riêng BET của mẫu 1,5CoMgH500 cao hơn đáng kể so với mẫu MgH500.

Phổ UV-Vis DRS và đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm của các vật liệu tổng hợp được thể hiện trên Hình 1F,G (ở đây, phương trình Tauc có dạng $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ với α là hệ số hấp thụ, $h\nu$ là tần số của ánh sáng chiếu tới, A là hằng số tỷ lệ, E_g là năng lượng vùng cấm). Nhìn chung các vật liệu tổng hợp đều xuất hiện 3 vùng hấp thụ ứng với khoảng bước sóng từ 200 ÷ 250 nm (vùng UVC), vùng 250 ÷ 350 nm (UVB) và vùng từ 350 đến 800 nm. Tuy nhiên, các vật liệu nCoMgH500 đều có cường độ hấp thụ cao và các bờ hấp thụ dịch chuyển mạnh trong khoảng bước sóng từ 350 đến 800 nm. Điều này hoàn toàn phù hợp với màu

sắc của các vật liệu. Mẫu MgH500 sau khi nung có màu trắng. Trong khi các vật liệu nCoMgH500 đều có màu đen. Năng lượng vùng cấm E_g của mẫu MgH500 khá cao (3,58 và 4,83 eV, ứng với 2 bờ hấp thụ trong khoảng bước sóng ở trên). Trái lại, năng lượng vùng cấm của các vật liệu nCoMgH500 có sự sai khác không lớn giữa các mẫu: 1,57; 1,62; 1,56; 1,38; 1,38 eV (ứng với

vùng hấp thụ thứ 3) tương ứng với 5 vật liệu 1,0CoMgH500, 1,5CoMgH500, 2,0CoMgH500, 2,5CoMgH500, 3,0CoMgH500. Kết quả này cho phép dự đoán các vật liệu nCoMgH500 có thể được kích hoạt bằng ánh sáng khả kiến của đèn LED 30 W, góp phần nâng cao hoạt tính quang xúc tác của vật liệu dưới ánh sáng khả kiến.

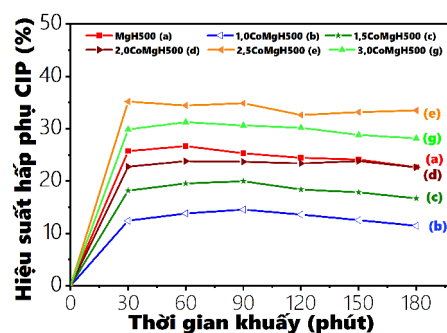


Hình 1. Giản đồ XRD của các vật liệu nung (A); phổ EDS của mẫu MgH500 (B), 1,5CoMgH500 (C); Ảnh SEM của mẫu MgH500 (D), 1,5CoMgH500 (E); Phổ UV-Vis DRS (F) và đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm của các vật liệu (G); Các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N₂ của 2 vật liệu đại diện MgH500, 1,5CoMgH500 (H)

Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ CIP 10 ppm trong bóng tối của dãy vật liệu tổng hợp

Hình 2 trình bày kết quả hiệu suất hấp phụ CIP 10 ppm trong bóng tối của các vật liệu tổng hợp. Hiệu suất hấp phụ của cả 6 vật liệu nung đều tăng nhanh trong khoảng 30 phút đầu tiên, sau đó tăng chậm và có xu hướng giảm nhẹ trong khoảng thời gian 120 đến 180 phút khuấy trong bóng tối. Thời gian cân bằng hấp phụ của các vật liệu được chọn là 60 phút. Mẫu 2,5CoMgH500 có hiệu suất hấp phụ cực đại cao nhất, đạt 35,2%. Tiếp theo là mẫu 3,0CoMgH500 (31,3%) và mẫu MgH500 (26,7%). Các vật liệu 1,0CoMgH500,

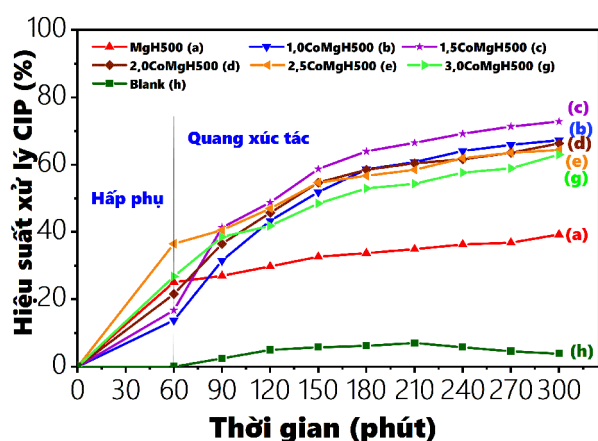
1,5CoMgH500, 2,0CoMgH500 đều có hiệu suất hấp phụ CIP 10 ppm thấp hơn so với mẫu MgH500.



Hình 2. Hiệu suất hấp phụ CIP 10 ppm trong bóng tối theo thời gian khuấy

Kết quả khảo sát khả năng xử lý CIP 10 ppm của dãy vật liệu tổng hợp

Sau khi đạt cân bằng hấp phụ, 6 cốc chứa hỗn hợp phản ứng đồng thời được chiếu sáng bằng nguồn sáng đèn LED 30 W và được khuấy đều trên 6 máy khuấy từ, kết quả khảo sát thu được (Hình 3) cho thấy, các vật liệu nCoMgH500 đều có hiệu suất phân hủy quang xúc tác cao hơn nhiều so với mẫu MgH500 (đường a, $H\%_{\text{phân hủy}} \approx 14\%$) và trường hợp không có vật liệu, chỉ có $S_2O_8^{2-}$ (đường h, $H\%_{\text{phân hủy}} \approx 7\%$). Trong đó, vật liệu 1,5CoMgH500 cho thấy hoạt tính xúc tác nổi trội trong số các vật liệu nCoMgH500. Hiệu suất xử lý CIP 10 ppm của mẫu 1,5CoMgH500 cao nhất, đạt được 72,8% sau 300 phút khảo sát. Kết quả này là sự phù hợp của tỉ lệ mol Co:Al và năng lượng vùng cấm của các vật liệu nCoMgH500 khi so sánh với mẫu MgH500. Do vậy, tỉ lệ mol Co:Al tối ưu được lựa chọn là 1,5:3,0 theo lý thuyết để có được vật liệu với khả năng xử lý CIP tốt nhất.



Hình 3. Hiệu suất xử lý CIP 10 ppm theo thời gian của các vật liệu tổng hợp MgH500, nCoMgH500

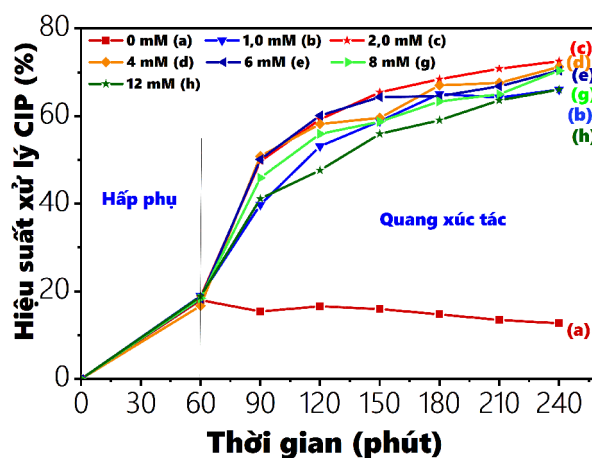
So sánh với một số vật liệu MMO/LDO khác về khả năng xử lý các loại kháng sinh khác nhau: Các mẫu vật liệu (LDH-Ag₂O/Ag) có thể phân hủy quang xúc tác tetracycline 40 mg.L⁻¹ với hiệu suất trong khoảng 65 ÷ 92% sau 90 phút chiếu sáng bằng đèn Xe 300 W [16]; vật liệu 5%MoO₃/MgAlLDH-C có thể phân hủy metronidazole 10 ppm với hiệu suất khoảng 80% sau 160 phút chiếu sáng bằng ánh sáng mặt trời [13]; vật liệu Nd-doped AlCo-MMO có hiệu suất phân hủy ciprofloxacin 10 ppm và ibuprofen 10 ppm đạt 66,6% và 52,4% sử dụng đèn huỳnh quang (10 – 50 W) sau 180 phút chiếu sáng [9]; Các vật liệu Cu₄/LDH và Cu₄C/LDH cho hiệu suất phân hủy CIP 10 ppm tương ứng 99,7% và 69,7% chỉ sau 30 phút [17]. Như vậy, có thể thấy rằng hiệu suất xử lý CIP của mẫu 1,5CoMgH500 đạt 72,8% sau 300 phút khảo sát cao

hơn so với các vật liệu Nd-doped AlCo-MMO và Cu₄C/LDH, đồng thời thấp hơn đáng kể so với các vật liệu Cu₄/LDH. Ngoài ra, các vật liệu nung MMO đã cho thấy khả năng xử lý nhiều loại kháng sinh với hiệu suất phân hủy khác nhau phụ thuộc vào loại kháng sinh và loại vật liệu tổng hợp.

Trong các khảo sát tiếp theo để đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý CIP (nồng độ persulfate, pH môi trường, tính bền của vật liệu), mẫu 1,5CoMgH500 được lựa chọn để đại diện cho dãy vật liệu tổng hợp do có khả năng xử lý CIP tốt nhất trong dãy.

Ảnh hưởng của nồng độ persulfate đến khả năng xử lý CIP 10 ppm của mẫu 1,5CoMgH500

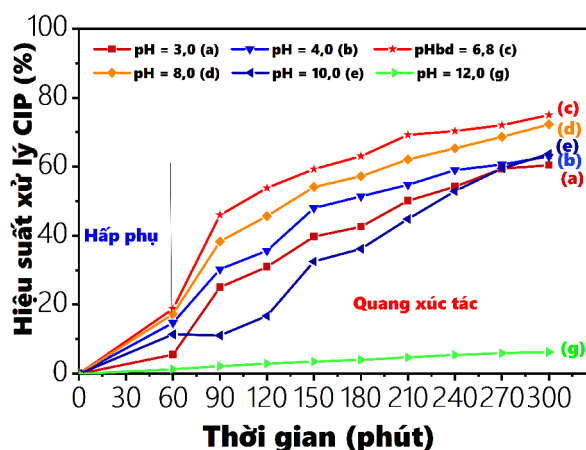
Trong trường hợp không sử dụng persulfat (K₂S₂O₈) để hoạt hóa, hiệu suất xử lý CIP 10 ppm của mẫu 1,5CoMgH500 có xu hướng giảm chậm dần sau 180 phút chiếu sáng (Hình 4, đường a). Khi thêm S₂O₈²⁻ vào hỗn hợp phản ứng và chiếu sáng, hiệu suất phân hủy CIP tăng theo thời gian chiếu sáng. Sau 180 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy CIP đạt cao nhất 53,8% trên tổng số hiệu suất xử lý CIP 72,5% tại nồng độ persulfate 2 mM. Khi tăng nồng độ S₂O₈²⁻ vượt quá 2 mM, hiệu suất phân hủy CIP giảm dần. Những kết quả này đã cho thấy rằng, S₂O₈²⁻ đã kết hợp với các cặp electron – lỗ trống quang sinh tạo ra các gốc sulfate hoạt động SO₄^{•-} tham gia vào quá trình phân hủy CIP. Nếu không có K₂S₂O₈, chỉ có vật liệu hoặc không có vật liệu, chỉ có K₂S₂O₈, hiệu suất phân hủy CIP tăng không đáng kể, nguyên nhân là do gốc SO₄^{•-} không được tạo ra hoặc chỉ được tạo ra với lượng nhỏ. Ngoài ra, khi nồng độ S₂O₈²⁻ quá cao, các ion S₂O₈²⁻ sẽ phản ứng với gốc SO₄^{•-} sinh ra các dạng kém hoạt động hơn (SO₄²⁻, S₂O₈^{•-}), làm giảm hiệu suất xử lý của vật liệu [18,19].



Hình 4. Hiệu suất xử lý CIP 10 ppm của vật liệu 1,5CoMgH500 phụ thuộc nồng độ persulfate

Ảnh hưởng của pH môi trường đến khả năng xử lý CIP 10 ppm của mẫu 1,5CoMgH500

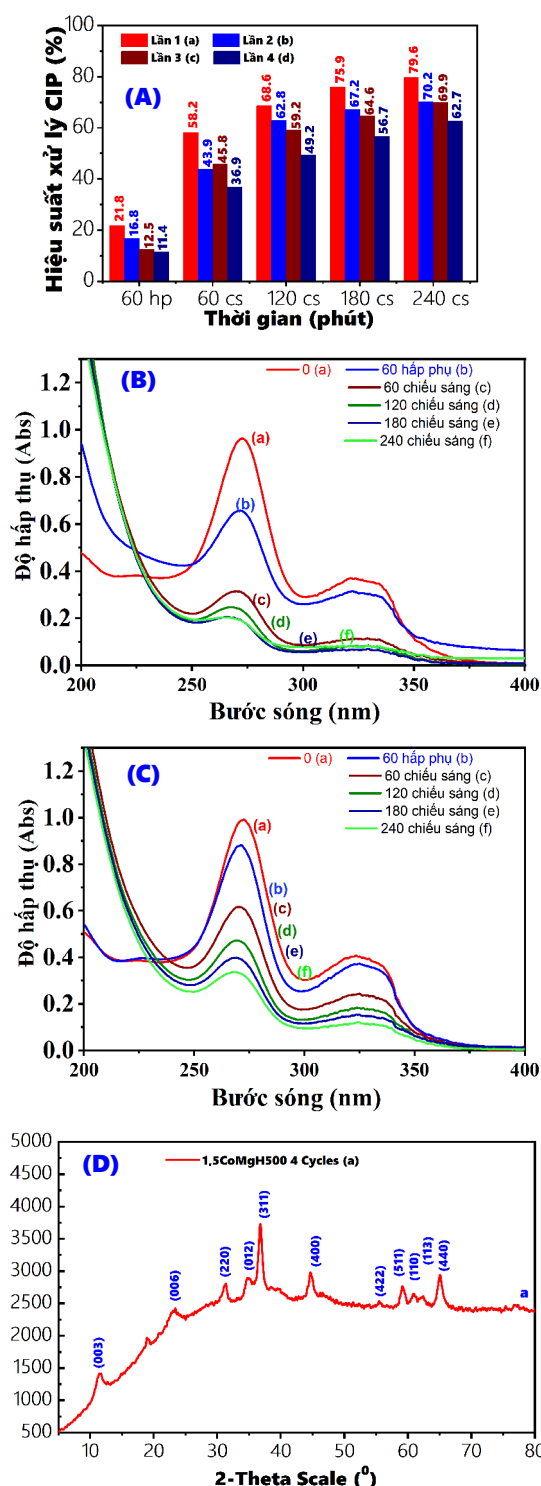
pH môi trường là một thông số quan trọng ảnh hưởng đến dạng tồn tại của CIP do CIP có 2 giá trị pK_a ($pK_{a1} = 5.9 \pm 0.15$, $pK_{a2} = 8.89 \pm 0.11$), điện tích bề mặt của vật liệu, độ nhớt của dung dịch, tốc độ hòa tan của vật liệu trong môi trường acid mạnh [8,20]. Do đó, khả năng hấp phụ và phân hủy CIP của vật liệu cũng phụ thuộc vào pH môi trường. Kết quả khảo sát thu được trên Hình 5 cho thấy, hiệu suất hấp phụ CIP của vật liệu khảo sát giảm trong khoảng base yếu (pH 6,0 ÷ 8,0), giảm mạnh trong vùng acid mạnh và base mạnh (pH = 12,0). Hiệu suất xử lý CIP đều giảm nhẹ khi tăng giá trị pH môi trường từ môi trường ban đầu (pH = 6,8) lên môi trường base có pH = 8,0. CIP tồn tại ở dạng ion lưỡng cực trong khoảng pH 6,8 ÷ 8,0. Trong môi trường acid (pH = 3,0 và 4,0) và môi trường base có pH = 10,0, hiệu suất xử lý CIP đều giảm khi so sánh với hiệu suất xử lý CIP ở pH ban đầu 6,8. Đặc biệt là hiệu suất xử lý CIP giảm rất mạnh tại pH môi trường base mạnh 12,0. Do vậy, pH tối ưu để xử lý CIP thuộc khoảng 6,8 ÷ 8,0. Trong môi trường acid mạnh, tốc độ hòa tan của oxide tăng, làm giảm số lượng tâm xúc tác của vật liệu, dẫn đến hoạt tính xúc tác của vật liệu giảm [8]. Hơn nữa, trong môi trường acid mạnh, CIP tồn tại ở dạng cation, bề mặt vật liệu tích điện dương nên không thuận lợi cho quá trình hấp phụ và quang xúc tác. Trong môi trường base, CIP tồn tại ở dạng anion (pH > 8,89) nên xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa anion CIP^- và OH^- , đồng thời độ nhớt của dung dịch tăng, hạn chế khả năng hấp phụ của vật liệu. Ngoài ra, có sự suy giảm mạnh gốc hoạt động $SO_4^{\cdot-}$ do xảy ra các phản ứng sau: $SO_4^{\cdot-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + HO^{\cdot}$ (4); $SO_4^{\cdot-} + HO^{\cdot} \rightarrow HSO_4^- + 0,5O_2$ (5) [19,21]. Kết quả là, hiệu suất xử lý CIP giảm mạnh trong môi trường có pH > 10,0.



Hình 5. Hiệu suất xử lý CIP 10 ppm của mẫu 1,5CoMgH500 phụ thuộc pH môi trường

Kết quả khảo sát tính bền và khả năng tái sử dụng của mẫu 1,5CoMgH500

Tiến hành nghiên cứu khả năng tái sử dụng vật liệu, kết quả được thể hiện trên Hình 6A.



Hình 6. Hiệu suất xử lý CIP 10 ppm của mẫu 1,5CoMgH500 sau 4 lần sử dụng (A), phổ UV-Vis của CIP theo thời gian tại lần sử dụng đầu tiên (B) và lần sử dụng thứ 4 (C), giản đồ XRD của vật liệu 1,5CoMgH500 sau 4 lần sử dụng (D)

Sau 4 lần sử dụng vật liệu, hiệu suất hấp phụ và hiệu suất xử lý CIP 10 ppm tại pH ban đầu 6,8 đều có xu hướng giảm. Tại lần sử dụng vật liệu thứ 2, hiệu suất hấp phụ CIP giảm từ 21,8% xuống 16,8% và hiệu suất xử lý CIP giảm từ 79,6% xuống 70,2%. Sau 3 lần tái sử dụng, hiệu suất hấp phụ và xử lý CIP tương ứng đạt được là 11,4% và 62,7% (hiệu suất hấp phụ giảm 10,4% và hiệu suất xử lý giảm 16,9%). Sau lần sử dụng thứ 4 của vật liệu 1,5CoMgH500, phổ UV-Vis của CIP có cường độ ở 272 nm giảm chậm dần theo thời gian chiếu sáng (Hình 6C), trong khi cường độ đỉnh pic giảm mạnh chỉ sau 60 phút chiếu sáng ở lần sử dụng đầu tiên (Hình 6B). Tính bền cấu trúc của vật liệu được thể hiện qua kết quả phân tích giản đồ XRD của mẫu 1,5CoMgH500 sau 4 lần sử dụng vật liệu. Nhìn chung, các đỉnh pic đặc trưng cho cấu trúc lớp phiến giống hydrotalcite, pha tinh thể Co_3O_4 và pha spinel đều tồn tại sau 4 lần sử dụng. Kết hợp với hiệu suất xử lý CIP của vật liệu, có thể kết luận rằng vật liệu có tính bền cấu trúc và duy trì tốt hoạt tính xúc tác sau 4 lần sử dụng vật liệu. Kết quả này sẽ hứa hẹn khả năng ứng dụng trong thực tiễn xử lý kháng sinh tồn dư trong môi trường nước và góp phần giảm thiểu chi phí sử dụng xúc tác do tính bền, ổn định cấu trúc và khả năng duy trì hoạt tính của vật liệu.

Kết luận

Các vật liệu tổng hợp MgH500, nCoMgH500 thu được sau khi nung ở 500 °C, trong 5 giờ từ các vật liệu MgH, nCoMgH tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Đặc trưng cấu trúc vật liệu cho thấy các vật liệu tổng hợp đều duy trì cấu trúc lớp phiến giống hydrotalcite, nhưng các phiến bị suy giảm tạo nên các hạt hình cầu của spinel phân bố trên các phiến và bên ngoài các phiến hydrotalcite. Diện tích bề mặt riêng BET tăng lên đáng kể sau khi nung của mẫu 1,5CoMgH500 khi so sánh với mẫu MgH500. Đặc biệt là có sự dịch chuyển mạnh bờ hấp thụ sang vùng khả kiến và năng lượng vùng cấm hẹp của các mẫu nCoMgH500 khi so sánh với mẫu MgH500. Khả năng xử lý CIP 10 ppm của các mẫu nCoMgH500 đều cao hơn đáng kể so với mẫu MgH500. Hiệu suất xử lý CIP 10 ppm tốt nhất thuộc về mẫu 1,5CoMgH500 (hiệu suất xử lý CIP trong khoảng $72,8 \div 79,6\%$ sau 300 phút khảo sát). Hoạt tính xúc tác của mẫu 1,5CoMgH500 được nâng cao trong sự có mặt của $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 2 mM ÷ 4 mM, được duy trì ở mức cao sau 4 lần sử dụng (hiệu suất xử lý CIP đạt được 62,7%). Ngoài ra, cấu trúc của vật liệu 1,5CoMgH500 ít bị thay đổi sau ba lần tái sử dụng vật liệu.

Tài liệu tham khảo

1. N. Taoufik, M. Sadiq, M. Abdenouni, S. Qourzal, A. Khataee, M. Sillanpää, N. Barka, Mater. Res. Bull. 154 (2022) 111924. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111924>
2. Y. Fu, X. Fu, W. Song, Y. Li, X. Li, L. Yan, Mater. 16 (2023) 5723. <https://doi.org/10.3390/ma16165723>
3. A. Farhan, A. Khalid, N. Maqsood, S. Iftikhar, H.M.A. Sharif, F. Qi, M. Sillanpää, M.B. Asif, Sci. Total Environ. 912 (2024) 169160. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169160>
4. T.T.H. Nguyễn, T. Phương, T.N. Nguyễn, J. Trop. Sci. Technol. 24 (2024) 240–249. <https://doi.org/10.58334/vrtcjst.n24.25>
5. H.C. Kiên, J. Agric. Sci. Technol. Viet. 9 (142) (2022) 109–114.
6. M.V. Phan, T.K. Thoa Tran, Q.N. Pham, M.H. Do, T.H.N. Nguyen, M.T. Nguyen, T.T. Phan, T.X.H. To, Nanoscale Adv. 6 (2024) 606–619. <https://doi.org/10.1039/d3na00570d>
7. V.V. Nhung, P.T.H. Thanh, J. Anal. Chem. Phys. Biol. 30 (2A) (2024) 65–73.
8. V.N. Vu, T.H.T. Pham, T.T.L. Nguyen, T.K.N. Tran, Mater. Sci. Eng. B 320 (2025) 118444. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.118444>
9. F. Khodam, H.R. Amani-Ghadim, S. Aber, A.R. Amani-Ghadim, I. Ahadzadeh, J. Ind. Eng. Chem. 68 (2018) 311–324. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.08.002>
10. M. Takemoto, Y. Tokudome, H. Murata, K. Okada, M. Takahashi, A. Nakahira, Appl. Clay Sci. 203 (2021) 106006. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106006>
11. A. Elhalil, R. Elmoubarki, M. Farnane, A. Machrouhi, F.Z. Mahjoubi, M. Sadiq, S. Qourzal, N. Barka, Mater. Today Commun. 16 (2018) 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.06.005>
12. A.A. Oladipo, A.O. Ifebajo, M. Gazi, Appl. Catal. B Environ. 243 (2019) 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.050>
13. F. Aoudjit, F. Touahra, L. Aoudjit, O. Cherifi, D. Halliche, Water Sci. Technol. 82 (12) (2020) 2837–2846. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.519>
14. H.T. Berede, D.M. Andoshe, N.S. Gultom, D.H. Kuo, X. Chen, H. Abdullah, T.H. Wondimu, Y. Wu, O.A. Zelekew, Sci. Rep. 14 (2024) 2314. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-52547-w>
15. G.M. Al-Senani, N.M. Deraz, O.H. Abd-Elkader, Processes 8 (2020) 844. <https://doi.org/10.3390/pr8070844>
16. C.-R. Chen, H.-Y. Zeng, M.-Y. Yi, G.-F. Xiao, R.-L. Zhu, X.-J. Cao, S.-G. Shen, J.-W. Peng, Ecotoxicol. Environ. Saf. 172 (2019) 423–431. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.080>
17. Y. Zhang, C. Zhang, Z. Zhou, Y. Wu, S. Xing, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021) 106178. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106178>
18. G.Z. Kyzas, N. Mengelizadeh, M.K. Saloot, S. Mohebi, D. Balarak, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 642 (2022) 128627. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128627>
19. P. Liu, Z. Wu, A.V. Abramova, G. Cravotto, Ultrason. Sonochem. 74 (2021) 105566. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105566>
20. V.F. Meseguer, J.F. Ortuño, M.I. Aguilar, M. Lloréns, A.B. Pérez-Marín, E. Fuentes, Processes 12 (2024) 199. <https://doi.org/10.3390/pr12010199>
21. Z. Yang, X. Li, Y. Huang, Y. Chen, A. Wang, Y. Wang, C. Li, Z. Hu, K. Yan, J. Clean. Prod. 310 (2021) 127584. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127584>