

## TiO<sub>2</sub>/ SiO<sub>2</sub> PHA TẠP COBAN - ĐẶC TÍNH QUANG XÚC TÁC VÀ ỨNG DỤNG ĐỂ XỬ LÝ CEPHALEXIN TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Đến tòa soạn 04-12-2019

**Nguyễn Thị Huệ**

Viện Công nghệ môi trường, Viện HLKHCNVN  
Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội (USTH)

### SUMMARY

#### COBAN DOPED TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> - PHOTOCATALYTIC CHARACTERISTIC AND APPLICATION FOR CEPHALEXIN TREATMENT IN WATER ENVIRONMENT

*Removing residues of antibiotics and Cephalexin in water environment is a very difficult. Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> material has been tested to assess its ability to treat cephalexin. SiO<sub>2</sub> has absorption properties and large contact surface area suitable for impregnating TiO<sub>2</sub>. Cobalt with 0.9% concentration is doped in TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> material, which increases the photocatalytic ability of the material in visible light. Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> samples provide Cephalexin degradation faster than un-doped samples. Cephalexin from an initial concentration of 10 ppm was completely decomposed after 30 and 60 minutes of illumination (10W, 365 nm) for 9Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and 1Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> materials, respectively. Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> is one of the promising materials for cephalexin removal in water with visible light.*

**Keywords:** photocatalyst, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Coban, Cephalexin, water environment

### 1. GIỚI THIỆU

Cefalexin, còn được gọi là cephalexin, được sử dụng để điều trị nhiều chứng bệnh nhiễm trùng do các vi khuẩn khác nhau gây ra. Cephalexin được bán nhiều nhất (12,2%) trên thị trường Việt Nam hiện nay. Sự thải bỏ chất kháng sinh trong nước thải sinh hoạt, nước thải y tế ngày càng gia tăng, do vậy nồng độ kháng sinh trong các nguồn nước tiếp nhận thường cao. Kết quả phân tích kháng sinh trong nước tại các khu vực thượng lưu, trung lưu và hạ lưu của các kênh dẫn nước thải chính ở thành phố Hà Nội ra sông Hồng có nồng độ SMX: 612 - 4330 ng/L; SMZ: 16,1 - 66,2 ng/L; TRI: 23 - 1808 ng/L [1]. Tháng 11/2018, Viện Công nghệ môi trường đã thực hiện dự án điều tra dư lượng thuốc kháng sinh trong nước thải ở một số bệnh viện cho thấy, hàm lượng cephalexin từ 0,11 đến 0,12 µg/L. Như vậy có thể thấy

Cephalexin xuất hiện hầu hết trong các nước thải bệnh viện và các loại nước thải khác ở hàm lượng cao hơn nhiều so với các loại kháng sinh khác [2].

Sử dụng hiệu ứng quang xúc tác nano TiO<sub>2</sub> để phân hủy thuốc kháng sinh trong môi trường nước có ưu điểm vượt trội so với phương pháp xử lý truyền thống. Một trong các loại vật liệu được sử dụng làm chất mang TiO<sub>2</sub> được lựa chọn là hạt silicagel (SiO<sub>2</sub>). Hạt SiO<sub>2</sub> dạng xốp có diện tích bề mặt lớn, độ hấp thụ cao là vật liệu phù hợp để tẩm phủ TiO<sub>2</sub> theo kỹ thuật sol-gel.

Mặc dù TiO<sub>2</sub> là xúc tác quang triển vọng nhất hiện nay để xử lý môi trường nhưng nó cũng có một số nhược điểm. TiO<sub>2</sub> là chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm lớn nên TiO<sub>2</sub> chủ yếu hấp thụ photon tử ngoại chỉ chiếm một phần nhỏ trong dải ánh sáng mặt trời. Tốc độ tái kết hợp

của cặp lỗ trống và điện tử cao nên dẫn đến hiệu suất lượng tử thấp và hiệu quả phản ứng quang xúc tác kém. Vì vậy, để tăng cường hiệu quả quang xúc tác, cần mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng của  $\text{TiO}_2$  từ vùng UV sang vùng nhìn thấy, giảm tốc độ tái kết hợp của cặp điện tử - lỗ trống và thay đổi độ chọn lọc. Một trong các phương pháp biến tính bề mặt chất bán dẫn đó là: (1) ghép các kim loại quý như Au, Pd, v.v. vào chất bán dẫn làm thay đổi tính chất bề mặt bán dẫn; (2) Tạo chất bán dẫn composit dị cấu trúc, tức là ghép bán dẫn thứ hai vào  $\text{TiO}_2$  có thể làm tăng phân tách điện tích và mở rộng vùng năng lượng kích hoạt; (3) Ghép chất màu nhạy sáng; và (4) Pha tạp (doping) kim loại hoặc phi kim [3].

Trong 4 phương pháp trên, phương pháp doping kim loại như Co, Ni, Pb, Cu, Fe thường hay được sử dụng [4,5]. Mục đích đưa kim loại vào chất bán dẫn với một lượng nhỏ kiểm soát được để làm thay đổi các tính chất điện tử của chất bán dẫn ban đầu do sự xuất hiện các vùng năng lượng mới của chất lạ chen vào vùng cấm của chất bán dẫn. Trong số các kim loại nêu trên, Coban (Co) được pha tạp với  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  để thử nghiệm loại bỏ Cephalexin trong nước cũng như đánh giá đặc trưng tính chất quang xúc tác của vật liệu sau pha tạp là mục đích của bài báo này. Vật liệu Co- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  khi sử dụng nguồn ánh sáng khả kiến giúp giảm giá thành trong quá trình xử lý, vật liệu rất thích hợp để xử lý kháng sinh tồn dư trong nước và không để lại sản phẩm phụ.

## 2. THỰC NGHIỆM

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất có nguồn gốc, chất chuẩn Cephalexin lấy từ hãng dược phẩm của Pháp có nồng độ ban đầu là 0,086 gram. Cephalexin có nồng độ 10 ppm được dùng trong nghiên cứu. Dung môi MeOH làm pha động cho thiết bị sắc kí lỏng hiệu năng cao (HPLC) được mua từ hãng Merk, Đức có tỉ lệ hỗn hợp là MeOH :  $\text{H}_2\text{O}$  = 30:70 dùng trong phân tích nồng độ Cephalexin.

Điều kiện tối ưu cho quá trình phân tích Cephalexin trên HPLC: kích thước cột HPLC là 2,1 x 250 mm, tốc độ dòng là 0,2 L/phút, thể

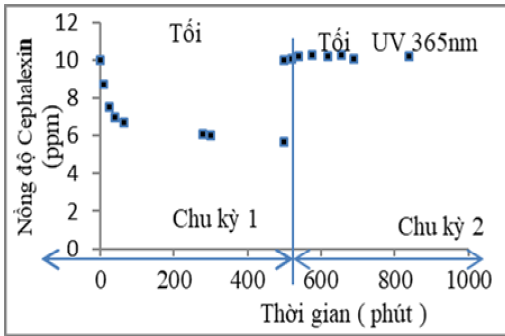
tích tiêm mẫu là 30  $\mu\text{L}$ , thời gian chạy mỗi mẫu là 10 phút, Cephalexin được xác định ở bước sóng 265 nm. Đường chuẩn của Cephalexin được thiết lập trong khoảng nồng độ từ 0 ppm đến 14 ppm có độ tuyến tính  $R^2 = 0,9933$ .

Vật liệu được chế tạo theo các nghiên cứu trước đó của nhóm tác giả [6], thí nghiệm tiến hành với mẫu  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  và mẫu  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  pha tạp Coban (kí hiệu: Co - $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), hàm lượng Co tối ưu được lựa chọn là 0,9% (kí hiệu là 9Co - $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) [7], và mẫu so sánh với lượng Co thêm 0,1 % (kí hiệu là 1Co - $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) [7]. Các điều kiện như khối lượng vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (2 g);  $\text{SiO}_2$  (2g), công suất đèn (10W, 365 nm), tốc độ dòng của hệ thí nghiệm (0,5mL/phút), thời gian lấy mẫu,.. đều như nhau trong các mẫu thí nghiệm.

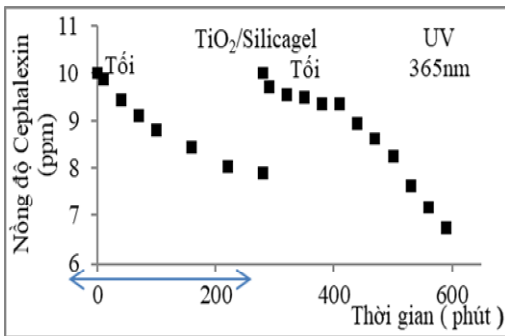
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Đánh giá khả năng hấp thụ Cephalexin của $\text{SiO}_2$

Thử nghiệm khả năng hấp thụ Cephalexin ( nồng độ ban đầu là 10 ppm) của  $\text{SiO}_2$  được tiến hành trong bóng tối và ánh sáng. Kết quả trong hình 1 cho thấy, ở chu kỳ 1, nồng độ Cephalexin giảm xuống còn khoảng 6 ppm sau 24 giờ và giá trị này hầu như không thay đổi. Ở chu kỳ 2, nồng độ Cephalexin không thay đổi trong điều kiện tối, chứng tỏ hạt  $\text{SiO}_2$  đã đạt trạng thái hấp thụ Cephalexin bão hòa và nồng độ Cephalexin không thay đổi theo thời gian chiếu sáng. Kết quả này khẳng định vật liệu mang hạt  $\text{SiO}_2$  không có khả năng quang xúc tác mà chỉ có khả năng hấp thụ Cephalexin. Đối với vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , hình 2 cho thấy, ở chu kỳ đầu, trong điều kiện tối, vật liệu vẫn thể hiện tính hấp thụ Cephalexin và trong chu kỳ tiếp theo, sau 3 giờ không chiếu sáng thì nồng độ Cephalexin không giảm nữa, nhưng khi chiếu sáng thì nồng độ Cephalexin giảm mạnh. Như vậy,  $\text{TiO}_2$  có khả năng phân hủy Cephalexin trong điều kiện ánh sáng.



Hình 1: Khả năng hấp thụ Cephalexin của hạt SiO<sub>2</sub>.



Hình 2: Khả năng hấp thụ/xúc tác Cephalexin của TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

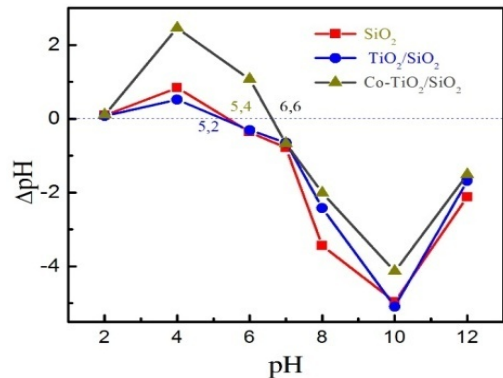
### 3.2. Đánh giá khả năng quang xúc tác của vật liệu Co - TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

Với vật liệu pha tạp 9Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> có khả năng hấp thụ tốt hơn so với mẫu không pha tạp. Khi tính chất xốp của hai loại vật liệu tương đương nhau thì khả năng hấp thụ hợp chất hữu cơ của chúng có thể giải thích dựa trên giá trị điểm đẳng điện pzc (point of zero charge). Giá trị pzc thể hiện trên hình 3 cho thấy, khi đưa Co vào mạng tinh thể TiO<sub>2</sub> dẫn tới điểm điện tích không tăng từ pzc = 5,2 đối với mẫu không pha tạp TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> tới pzc = 6,6 đối với mẫu pha tạp 9Co -TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Chính vì vậy ở môi trường trung tính, bề mặt của vật liệu có các nhóm OH<sup>-</sup> mang điện âm có thể hấp phụ tốt các hợp chất hữu cơ có điện tích dương. Điều này được khẳng định về kết quả thử khả năng quang xúc tác phân hủy Cephalexin của TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (hình 4) và 9 Co -TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (hình 5). Như vậy, nồng độ Cephalexin giảm mạnh và tốc độ giảm nồng độ

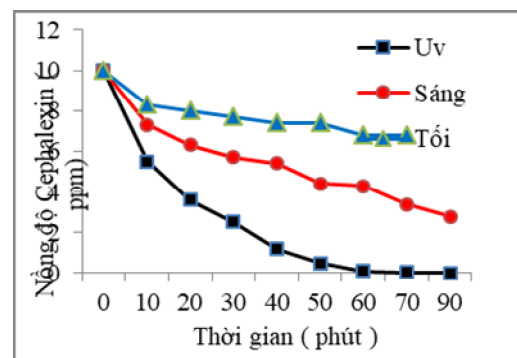
Cephalexin tương tự nhau trong các điều kiện chiếu sáng khả kiến, UV 365 nm và ngay cả trong bóng tối.

Hiệu quả quang xúc tác của mẫu Co - TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> được đánh giá trong điều kiện không chiếu sáng và chiếu sáng. Hình 6 thể hiện khả năng quang xúc tác phân hủy Cephalexin của TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> và Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ở các nồng độ pha tạp 0,1% và 0,9%. Mẫu TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pha tạp coban cho khả năng phân hủy Cephalexin nhanh hơn mẫu không pha tạp. Nồng độ Coban lớn thì khả năng phân hủy nhanh hơn.

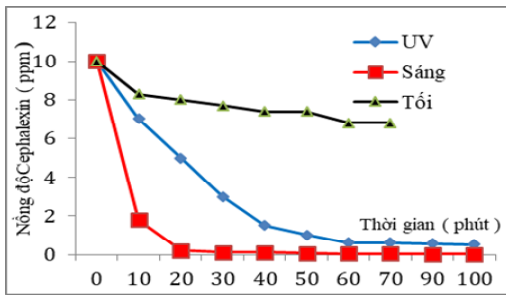
Cephalexin đã bị phân hủy hoàn toàn sau 30 phút chiếu sáng đối với vật liệu 9 Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> và 60 phút đối với 1Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> và cephalexin bị hấp thụ một lượng nhỏ khi sử dụng vật liệu TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sau 100 phút. Như vậy, quá trình quang xúc tác đã làm tăng khả năng phân hủy cephalexin, phản ứng quang hóa xảy ra nhanh và đã xử lý được hoàn toàn cephalexin.



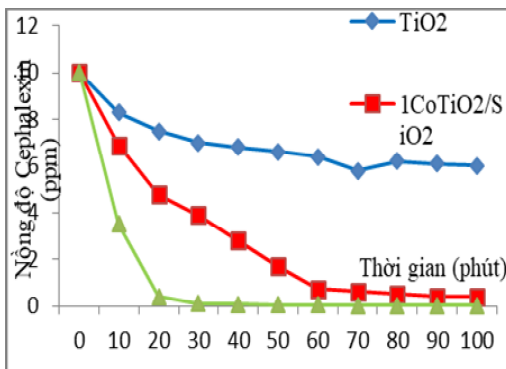
Hình 3: Đồ thị xác định điểm đẳng điện của SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> và 9Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>



Hình 4: Khả năng quang xúc tác phân hủy Cephalexin của TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.



Hình 5: Khả năng quang xúc tác phân hủy Cephalaxin của  $9\text{Co-TiO}_2/\text{SiO}_2$ .



Hình 6: Khả năng quang xúc tác phân hủy Cephalaxin của  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  và  $\text{Co-TiO}_2/\text{SiO}_2$  ở các nồng độ pha tạp khác nhau

#### 4. KẾT LUẬN

Vật liệu  $\text{Co-TiO}_2/\text{SiO}_2$  vừa có tính hấp thụ vừa có tính quang xúc tác. Hiệu quả xử lý Cephalaxin trong môi trường nước rất cao. Khả năng quang xúc tác của  $1\text{Co-TiO}_2/\text{SiO}_2$  thấp hơn  $9\text{Co-TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Các vật liệu này hoạt động tốt trong các điều kiện chiếu sáng khả kiến và UV 365 nm. Đây là vật liệu tiềm năng trong xử lý tồn dư chất kháng sinh có trong môi trường nước.

**Lời cảm ơn:** Bài báo này được hoàn thành nhờ sự hỗ trợ kinh phí từ Chương trình hỗ trợ nghiên cứu viên cao cấp, năm 2019 mã số NVCC 30.04/19-19. Tác giả trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ của ban lãnh đạo Viện HLKH & CNVN.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Phạm Kim Thái, Lê Xuân Kỳ, *Occurrence of antibiotic residues and antibiotic-resistant bacteria in effluents of pharmaceutical manufacturers and other sources around*

*Hanoi, Vietnam, Sci. total environment, 645, 393 - 400. Doi:10.1016/j.scitotenv. 2018.07.126 (2018).*

[2] Tổng cục môi trường, Dự thảo “*Báo cáo hiện trạng tồn dư chất kháng sinh trong nước thải bệnh viện*” (2019).

[3] A. Fujishima, *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, In Bkc, Inc., (1999).

[4] Dong H., Zeng G., Tang L., Fan C., Zhang C., He X., He Y., *An overview on limitations of TiO<sub>2</sub> - based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures*, Water Research, 79, 128 - 46 (2015).

[5] Liu, Y., *Enhancement of the photocatalytic performance of Ni - loaded TiO<sub>2</sub> photocatalyst under sunlight*, Ceramics International, 40 (3), 3887-3893 (2014).

[6] Nguyễn Mạnh Nghĩa, N.Negishi, Nguyễn Thị Huệ, *Nghiên cứu tính chất quang xúc tác của TiO<sub>2</sub> pha tạp sắt phủ trên silicagel*, Tạp chí KHĐHKHCN, Khoa học tự nhiên và công nghệ, 32,1S, 325-330 (2016).

[7] Nguyễn Mạnh Nghĩa, N.Negishi, Nguyễn Thị Huệ, *Enhanced adsorption and photocatalytic activities of Co-doped TiO<sub>2</sub> immobilized on silica for Paraquat*, J.of Electronic Material, DOI 10.1007/s11664 - 017 - 5838 - 5 (2107).