

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ ĐỒNG THỜI KHÁNG SINH CIPROFLOXACIN VÀ LEVOFLOXACIN TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU BISMUTH OXIDIDE - BiOI

Nguyễn Thị Thanh Hải¹, Bùi Thị Thu Hiền¹, Lê Thị Vân Anh¹, Nguyễn Xuân Đạt¹,
Ngô Thị Thu Hương¹, Nguyễn Thị Ánh¹, Phạm Hải Long¹, Vũ Văn Tú¹,
Vũ Thị Mai², Vũ Văn Doanh², Trần Đình Hiếu²

¹Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

Tóm tắt

Sử dụng vật liệu BiOI để loại bỏ đồng thời hai chất kháng sinh ciprofloxacin và levofloxacin trong môi trường nước đã được nghiên cứu. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng quang xúc tác của BiOI như lượng chất xúc tác BiOI (0,2 - 1,5 g/L), nồng độ kháng sinh ban đầu (1 - 5 mg/L), nhiệt độ phản ứng (25 - 50°C) đã được thực hiện. Bên cạnh đó, độ ổn định của chất xúc tác BiOI trong quá trình xử lý ciprofloxacin và levofloxacin cũng được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, vật liệu BiOI có khả năng loại bỏ ciprofloxacin và levofloxacin trong điều kiện chiếu xạ ánh sáng vùng khả kiến. Với các điều kiện tối ưu như lượng chất xúc tác BiOI là 1 g/L; nồng độ kháng sinh ciprofloxacin và levofloxacin ban đầu là 1,5 mg/L; nhiệt độ phản ứng là 25 °C; thời gian phản ứng là 60 phút, hiệu suất xử lý kháng sinh ciprofloxacin và levofloxacin đạt tới 98,7 % và 99,1 %. Ngoài ra, sau 6 lần tái sử dụng, hiệu quả xử lý của BiOI đối với 2 chất kháng sinh ciprofloxacin và levofloxacin vẫn đạt tới 98 % và 98,5 %. Vì vậy, vật liệu BiOI có thể ứng dụng trong xử lý dư lượng kháng sinh trong môi trường nước ở điều kiện ánh sáng vùng khả kiến.

Từ khóa: BiOI; Quang xúc tác; Ciprofloxacin; Levofloxacin.

Abstract

Research on simultaneously removal of ciprofloxacin and levofloxacin in water by bismuth oxide - BiOI

Using BiOI to simultaneously remove ciprofloxacin, levofloxacin antibiotic in water was studied. Factors affecting the photocatalytic ability of BiOI, such as the dosage of BiOI catalyst (0.2 - 1.5 g/L), initial concentration (1-5 mg/L), reaction temperature (25 - 50°C) was assessed. In addition, the stability of BiOI catalyst during the treatment of ciprofloxacin and levofloxacin was also studied. The results showed that the BiOI can remove ciprofloxacin and levofloxacin under visible light conditions. In an optimal condition (BiOI dosage 1 g/L; ciprofloxacin, levofloxacin initial concentration 1.5 mg/L; reaction temperature 25°C; and reaction time 60 minutes) the removal efficiency of ciprofloxacin, levofloxacin were 98.7 %, 99.1 %, respectively. The results also found that after 6 times of reuse, the removal efficiency of BiOI for ciprofloxacin, levofloxacin antibiotic were 98 % and 98.5 %. Therefore, BiOI materials can be used for the treatment of antibiotic residues in water at visible light conditions.

Keywords: BiOI; Photocatalytic; Ciprofloxacin; Levofloxacin.

1. Mở đầu

Dư lượng thuốc kháng sinh được xếp vào loại các chất ô nhiễm mới trong môi trường, do sự gia tăng sử dụng, thải bỏ vào môi trường và các hoạt tính sinh học của chúng. Dư lượng thuốc kháng sinh không chỉ phát hiện trong nước thải bệnh viện mà còn tìm thấy cả trong trạm xử lý nước ăn uống, nước thải nhà máy sản xuất thuốc [1, 2]. Một số nhóm kháng sinh thường được sử dụng trong điều trị bệnh như nhóm fluoroquinolon, macrolide, sulfonamides, beta-lactam và cephalosporin. Kháng sinh fluoroquinolon (FQ) là loại thuốc được sử dụng nhiều thứ tư cho con người và rất hữu ích trong điều trị nhiễm trùng sau phẫu thuật nội nhãn như đục thủy tinh thể, tăng nhãn áp và phẫu thuật giác mạc [3]. Kháng sinh FQ thường được phát hiện trong nước ngầm [4, 5], nước uống [6], nước mặt [7], trầm tích [8].

Ở Việt Nam, các nhóm kháng sinh đang được sử dụng phổ biến cho con người là cephalosporin, penicilin, quinolon, macrolide,... Một số thuốc kháng sinh đã được tìm thấy trong nước thải một số bệnh viện, công ty sản xuất thuốc và trong nước nuôi cá ở Hà Nội và Vĩnh Phúc như ciprofloxacin, ofloxacin, sulfamethoxazole và trimethoprim với nồng độ lần lượt là 41 µg/L, 85 µg/L, 252 µg/L và 107 µg/L [9]. 4 nhóm sulfonamides, quinolones, β-lactam và cephalosporin được tìm thấy trong nước mặt, trong đó, nhóm sulfonamides và quinolones là hai nhóm phổ biến. 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 amoxicillin

từ 0,1 - 0,14 µg/L; levofloxacin từ 0,21 - 70,9 µg/L; ciprofloxacin từ 0,17- 68,1 µg/L; cephalexin từ 0,11 đến 0,12 µg/L; moxifloxacin từ 0,1 - 7,9 µg/L và clarithromycin từ 0,13 - 1,5 µg/L. Như vậy có thể thấy levofloxacin và ciprofloxacin là hai chất kháng sinh 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.

Để kiểm soát rủi ro của thuốc kháng sinh nói chung và FQ nói riêng đối với môi trường và sức khỏe con người, việc xử lý chúng trong môi trường đã và đang được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm. FQ trong nước thải y tế được loại bỏ bằng bùn hoạt tính [10], hạt nano Magnetite/pectin (MPNP) và Magnetite/silica/pectin (MSPNP) [11], hạt nano oxit kim loại (10^{-9} m) [12], TiO_2 -zeolite Y [13], vật liệu BiOI mao quản trung bình [14], BiOCl, BiOBr dưới điều kiện ánh sáng mặt trời [15]. Kỹ thuật quang xúc tác được coi là phù hợp cho quá trình xử lý thuốc kháng sinh với hiệu quả cao, hoạt động đơn giản và chi phí thấp. Tuy nhiên, phần lớn các vật liệu quang xúc tác đang sử dụng chỉ có hiệu quả khi chiếu xạ tia cực tím (<380nm) làm hạn chế ứng dụng thực tế của nó dưới ánh sáng mặt trời hoặc sử dụng trong nhà. Hơn nữa, các quy trình sau lọc để tách các chất quang xúc tác và khả năng suy giảm hoạt tính quang xúc tác trong quá trình sử dụng liên tục cũng là những hạn chế cho việc ứng dụng vật liệu nano trong thực tế [16]. Do đó, sử dụng các vật liệu có khả năng quang xúc tác trong vùng ánh sáng nhìn thấy và dễ dàng thu hồi tái sử dụng trong quá trình xử lý thuốc kháng sinh là rất cần thiết. Hiện nay, vật liệu Bismuth oxyhalide (BiOX , X = Cl, Br, I) là dạng

Nghiên cứu

vật liệu mao quản trung bình đang thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới nhờ cấu trúc phân lớp độ xốp của chúng, có thể tạo ra sự phân tách hiệu quả của các cặp điện tử - lỗ trống và đạt được hiệu suất quang xúc tác cao [17][18]. Trong nhóm các vật liệu BiOX, BiOI có năng lượng vùng cấm nhỏ nhất (~1,93 eV) và khả năng hấp thụ mạnh ở vùng ánh sáng khả kiến. Một số nghiên cứu chỉ ra rằng BiOI có khả năng phân hủy hiệu quả các hợp chất nitroblue tetrazolium (NBT) [19], hợp chất phenolic [20], chất kháng sinh [14][15] dưới ánh sáng nhìn thấy. Bên cạnh đó, các chất xúc tác BiOI có kích thước tương đối lớn sẽ thuận lợi cho quá trình thu gom và tái chế sau khi sử dụng chỉ bằng một bước để lắng tự nhiên, điều này rất quan trọng cho ứng dụng thực tế của BiOI. Sử dụng khả năng quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến của BiOI để phân hủy các chất kháng sinh nhóm Fluoroquinolone (Ciprofloxacin, Levofloxacin) trong môi trường nước vẫn còn là hướng nghiên cứu còn rất mới trên thế giới và chưa có công trình nào công bố ở Việt Nam.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và thiết bị

Chất chuẩn ciprofloxacin (CIP), levofloxacin (LEV) của hãng Sigma Aldrich (Mỹ), độ tinh khiết 98 %. Công thức hóa học của CIP, LEV lần lượt là $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ ($M = 331,34$ g/mol); $C_{18}H_{20}FN_3O_4$ ($M = 361,37$ g/mol). Các hóa chất khác và dung môi đều thuộc loại tinh khiết phân tích gồm: axit fomic (HCOOH), methanol (MeOH), acetonitril (ACN), amoniac 25 % (Merck, Đức). Máy sắc ký lỏng 2 lần khối phổ LC-MS/

MS (Agilent 1290 Infinity II - 6470), cột C18 (Agilent ZORBAX Eclipse Plus RRHD - 2,1 x 50 mm; 1,8 μ m).

2.2. Thực nghiệm

Các thí nghiệm đánh giá khả năng phân hủy kháng sinh CIP, LEV trong dung dịch nước của BiOI được thực hiện ở nhiệt độ phòng với nguồn sáng khả kiến từ đèn philip 250W. Một lượng BiOI được cho vào cốc thủy tinh chứa 50 mL hỗn hợp dung dịch kháng sinh CIP, LEV. Trước khi chiếu sáng, hỗn hợp dung dịch được khuấy trên máy khuấy từ khoảng 1 giờ trong bóng tối để đảm bảo quá trình cân bằng hấp phụ-giải hấp phụ được thiết lập. Các mẫu được lấy từ cốc theo khoảng thời gian đã định trước. Sau đó, tách bột BiOI ra khỏi dung dịch CIP, LEV bằng cách ly tâm ở tốc độ 4500 vòng/phút.

Mẫu sau phản ứng được đưa vào hệ thống LC-MS/MS để phân tích. Các điều kiện khối phổ được tiến hành với nguồn ion hóa ESI (+); nhiệt độ khí phun 300 °C; tốc độ khí phun 11L/phút; áp suất đầu phun 25 psi; thế nguồn ion hóa 4000 V và detector là hệ khối phổ 2 lần. Chương trình pha động theo chế độ gradient với dung môi gồm kênh A (H_2O và 0,1 % HCOOH); kênh B (ACN và 0,1 % HCOOH). Chất nội chuẩn sử dụng trong phân tích là kháng sinh Lomefloxacin.

2.2.1. Khảo sát lượng xúc tác BiOI

Khảo sát lượng xúc tác BiOI đến hiệu quả xử lý CIP và LEV được thực hiện với lượng BiOI là 0,2; 0,5; 1; 1,5 g/L với nồng độ CIP và LEV đầu vào là 2 mg/L.

2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ kháng sinh ban đầu

Các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ kháng sinh ban đầu đến hiệu

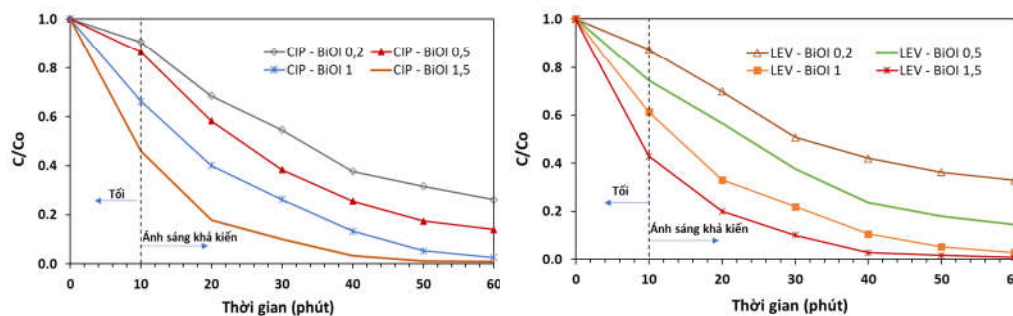
quả xử lý của vật liệu BiOI được thực hiện với nồng độ CIP và LEV lần lượt là 1 mg/l; 1,5 mg/l; 2 mg/l; 5 mg/l.

2.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình quang xúc tác CIP, LEV của vật liệu BiOI được thực hiện với các điều kiện tối ưu được lựa chọn ở mục 2.2.1 và 2.2.2. Nghiên cứu được thực hiện với các mức nhiệt độ lần lượt là 25°C, 40°C và 50°C.

2.2.4. Độ ổn định của chất xúc tác

Độ ổn định của chất xúc tác được thực hiện bằng cách tiến hành 6 lần thí nghiệm trên vật liệu BiOI với các điều kiện tối ưu được lựa chọn từ mục 2.2.1; 2.2.2; 2.2.3.



Hình 1: Ảnh hưởng của lượng chất xúc tác BiOI đến khả năng phân hủy kháng sinh ciprofloxacin (trái) và levofloxacin (phải)

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của lượng chất xúc tác BiOI đến khả năng phân hủy các chất kháng sinh CIP và LEV thể hiện trong hình 1 cho thấy khi tăng hàm lượng xúc tác BiOI từ 0,2 - 1,5 g/L, khả năng phân hủy CIP và LEV tăng tăng do sự gia tăng các vị trí hoạt động trên bề mặt chất xúc tác. Với lượng BiOI là 1 g/L, tốc độ phản ứng tuy xảy ra chậm hơn so với lượng BiOI 1,5 g/L nhưng khi thời gian phản ứng là 60 phút, lượng kháng sinh phân hủy gần như hoàn toàn. Do đó các nghiên cứu tiếp theo sẽ chọn

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khảo sát lượng chất xúc tác BiOI

Lượng chất xúc tác là một trong những yếu tố có ảnh hưởng nhất định tới quá trình quang xúc tác. Khi tăng khối lượng chất xúc tác sẽ tăng cường khả năng tiếp xúc giữa chất xúc tác với các chất kháng sinh dẫn đến lượng chất kháng sinh bị phân hủy sẽ tăng. Do đó nghiên cứu đặc điểm của quá trình quang xúc tác cần phải khảo sát lượng chất xúc tác cần thiết sử dụng nhằm tối ưu hiệu quả xúc tác. Để đánh giá ảnh hưởng của lượng chất xúc tác BiOI đến quá trình quang xúc tác, các thí nghiệm được đã tiến hành đối với 2 loại kháng sinh CIP, LEV ở nồng độ 2 mg/L; thời gian phản ứng 60 phút với lượng vật liệu BiOI là 0,2; 0,5; 1; 1,5 g/L.

lượng xúc tác BiOI là 1 g/L. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với nghiên cứu của A.Dehghan, khi tăng chất xúc tác đến một lượng nhất định, hiệu suất xử lý kháng sinh sẽ tăng [21].

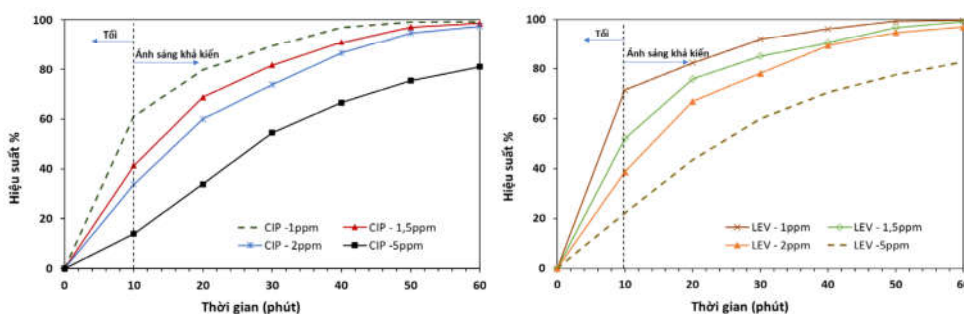
3.2. Khảo sát nồng độ kháng sinh ban đầu

Trong quá trình quang xúc tác, nồng độ đầu là một yếu tố quan trọng cần phải khảo sát. Nồng độ đầu cao sẽ làm tăng khả năng khuếch tán của các chất kháng sinh trong dung dịch đến bề mặt chất xúc tác dẫn đến tốc độ phân hủy sẽ tăng. Ảnh

Nghiên cứu

hường của nồng độ kháng sinh ban đầu đến quá trình phân hủy được thực hiện với thời gian phản ứng 60 phút, lượng BiOI là 1 g/L, nồng độ CIP và LEV thay đổi từ 1 - 5 mg/L. Kết quả thể hiện trong hình 2 cho thấy, khi nồng độ kháng sinh ban đầu tăng từ 1 - 2 mg/L, tốc độ phân hủy tăng nhanh. Khi nồng độ kháng sinh ban đầu tăng lên tới 5 mg/L, tốc độ phân hủy tăng chậm hơn. Điều này được giải thích là khi nồng độ ban đầu thấp, các trung tâm hoạt động trên bề mặt của BiOI vẫn chưa được lấp đầy bởi các chất kháng sinh nên khả năng phân hủy cao. Nhưng khi tăng nồng độ kháng sinh thì các trung tâm trên đã được che phủ kín thì khả năng phân hủy giảm rất nhanh. Bề mặt chất xúc tác bị bão hòa bởi các chất kháng sinh. Bên cạnh đó, tốc độ

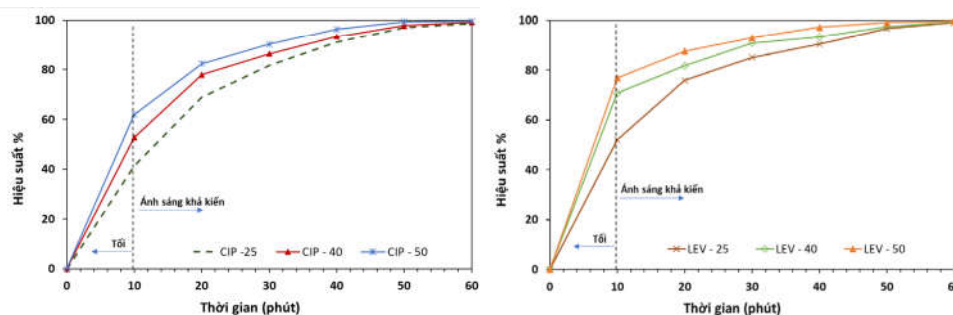
phân hủy quang hóa liên quan đến sự hình thành gốc $\cdot\text{OH}$ trên bề mặt chất xúc tác và khả năng phản ứng giữa gốc $\cdot\text{OH}$ với chất ô nhiễm. Nồng độ CIP, LEV ban đầu tăng kéo theo một lượng lớn hơn CIP, LEV hấp phụ trên các tâm hoạt động bề mặt của chất xúc tác BiOI, và do đó sự hấp phụ của các ion hydroxyl (OH^-) trên cùng số tâm hoạt động này giảm, nghĩa là tốc độ hình thành các gốc $\cdot\text{OH}$ giảm theo. Mặt khác, theo định luật Beer-Lambert, khi nồng độ CIP, LEV tăng, chiều dài đường dẫn các photon vào trong dung dịch giảm và các photon có thể bị chắn trước khi tiến đến bề mặt xúc tác; do đó, sự hấp thụ photon của chất xúc tác giảm đi, kết quả là sự phân hủy quang hóa bị giảm. Kết quả này tương tự nghiên cứu của M. Galedari et al., [22].



Hình 2: Ảnh hưởng của nồng độ kháng sinh ciprofloxacin (trái) và levofloxacin (phải) ban đầu đến hiệu suất phân hủy của vật liệu BiOI

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình phân hủy CIP, LEV của vật liệu BiOI được tiến hành ở thời gian phản ứng 60 phút, lượng BiOI 1g/L, nồng độ CIP, LEV ban đầu 1,5 mg/L. Kết quả nghiên cứu được trình bày trong Hình 3.



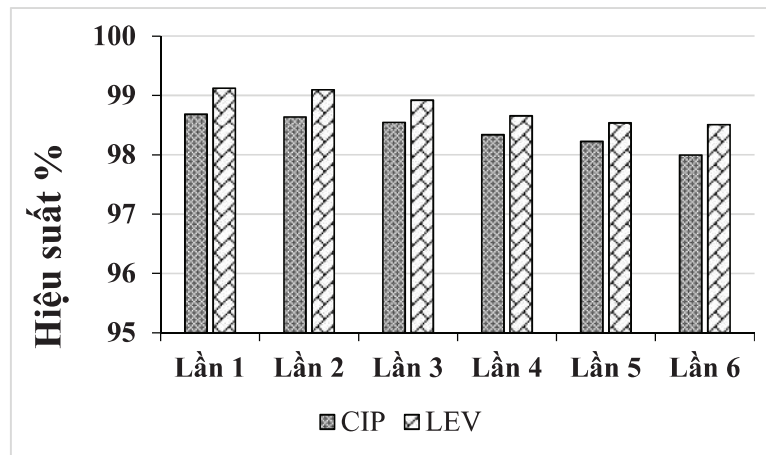
Hình 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng phân hủy ciprofloxacin (trái) và levofloxacin (phải) của vật liệu BiOI

Từ Hình 3 có thể thấy khi nhiệt độ tăng từ 25 - 50 °C hiệu suất phân hủy các chất kháng sinh CIP, LEV của vật liệu BiOI có xu hướng tăng nhẹ. Khi nhiệt độ tăng, tốc độ phản ứng tăng, nên khả năng phân hủy CIP, LEV của BiOI tăng. Mặt khác, khi nhiệt độ tăng dẫn đến sự gia tăng quá trình khuếch tán của CIP, LEV đến bề mặt BiOI làm tăng khả năng tiếp xúc giữa chất xúc tác và chất bị xúc tác.

3.4. Khảo sát độ ổn định của chất xúc tác

Các thí nghiệm đánh giá độ ổn định của chất xúc tác BiOI đối với quá trình xử

lý đồng thời kháng sinh CIP, LEV trong nước được tiến hành với các điều kiện tối ưu đã lựa chọn ở trên. Vật liệu BiOI sau mỗi lần thử nghiệm khả năng quang xúc tác sẽ được lọc, rửa sạch bằng nước cất và được tiếp tục sử dụng để xử lý dung dịch có chứa hỗn hợp CIP và LEV. Các thí nghiệm được lặp lại 6 lần mẫu. Kết quả thể hiện trong Hình 4 cho thấy sau 6 lần thử nghiệm, hiệu suất phân hủy CIP, LEV của BiOI giảm không đáng kể. Như vậy, có thể thấy rằng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu BiOI rất ổn định.



Hình 4: Kết quả đánh giá độ ổn định của chất xúc tác BiOI đối với quá trình xử lý kháng sinh ciprofloxacin (trái) và levofloxacin (phải)

4. Kết luận

Vật liệu BiOI có khả năng xử lý hiệu quả kháng sinh Ciprofloxacin và Levofloxacin trong nước trong điều kiện ánh sáng vùng khả kiến ở điều kiện tối ưu như lượng chất xúc tác BiOI là 1 g/L; nồng độ kháng sinh Ciprofloxacin và Levofloxacin ban đầu là 1,5 mg/L; nhiệt độ phản ứng là 25 °C (nhiệt độ phòng); thời gian phản ứng là 60 phút. Hiệu suất xử lý kháng sinh CIP và LEV đạt tới 98,7 % và 99,1 %. Ngoài ra, BiOI có độ ổn định xúc tác cao, hiệu quả xử lý đạt

98 % và 98,5 % sau 6 lần tái sử dụng. Các kết quả này cho thấy BiOI là vật liệu rất khả thi nhằm loại bỏ kháng sinh Ciprofloxacin và Levofloxacin trong môi trường nước.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số VAST 07.03/21-22.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. T. A. Ternes et al (2002). *Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment*. Environ. Sci. Technol, vol. 36, no. 17, pp. 3855 - 3863. Doi: 10.1021/es015757k.

- [2]. R. Rodil, J. B. Quintana, E. Concha-Graña, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, and D. Prada-Rodríguez (2012). *Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain)*. Chemosphere, vol. 86, no. 10, pp. 1040 - 1049. Doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2011.11.053.
- [3]. H. Yao, J. Lu, J. Wu, Z. Lu, P. C. Wilson, and Y. Shen (2013). *Adsorption of fluoroquinolone antibiotics by wastewater sludge biochar: role of the sludge source*. Water, Air, Soil Pollut., vol. 224, no. 1, p. 1370.
- [4]. N. Gottschall et al (2012). *Pharmaceutical and personal care products in groundwater; subsurface drainage, soil, and wheat grain, following a high single application of municipal biosolids to a field*. Chemosphere, vol. 87, no. 2, pp. 194 - 203.
- [5]. Y. Ma, M. Li, M. Wu, Z. Li, and X. Liu (2015). *Occurrences and regional distributions of 20 antibiotics in water bodies during groundwater recharge*. Sci. Total Environ., vol. 518, pp. 498 - 506.
- [6]. M. J. Focazio et al (2008). *A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - II) Untreated drinking water sources*. Sci. Total Environ., vol. 402, no. 2 - 3, pp. 201 - 216.
- [7]. J.-F. Yang, G.-G. Ying, J.-L. Zhao, R. Tao, H.-C. Su, and Y.-S. Liu (2011). *Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China*. J. Environ. Sci. Heal. Part B, vol. 46, no. 3, pp. 272 - 280.
- [8]. L.-J. Zhou et al (2011). *Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River; Hai River and Liao River in northern China*. Environ. Pollut., vol. 159, no. 7, pp. 1877 - 1885.
- [9]. P. K. Thai et al (2018). *Occurrence of antibiotic residues and antibiotic-resistant bacteria in effluents of pharmaceutical manufacturers and other sources around Hanoi, Vietnam*. Sci. Total Environ., vol. 645, pp. 393 - 400. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.126.
- [10]. X. Guo et al (2017). *Removal mechanisms for extremely high-level fluoroquinolone antibiotics in pharmaceutical wastewater treatment plants*. Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 24, no. 9, pp. 8769 - 8777.
- [11]. O. A. Attallah, M. A. Al-Ghobashy, M. Nebsen and M. Y. Salem (2016). *Adsorptive removal of fluoroquinolones from water by pectin-functionalized magnetic nanoparticles: process optimization using a spectrofluorimetric assay*. ACS Sustain. Chem. Eng., Vol. 5, No. 1, pp. 133 - 145.
- [12]. E. M. Van Wieren, M. D. Seymour and J. W. Peterson (2012). *Interaction of the fluoroquinolone antibiotic, ofloxacin, with titanium oxide nanoparticles in water: Adsorption and breakdown*. Sci. Total Environ, vol. 441, pp. 1 - 9. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.067>.
- [13]. F. Maraschi et al (2014). *TiO₂-modified zeolites for fluoroquinolones removal from wastewaters and reuse after solar light regeneration*. J. Environ. Chem. Eng., vol. 2, no. 4, pp. 2170 - 2176. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.08.009>.
- [14]. R. Hao, X. Xiao, X. Zuo, J. Nan and W. Zhang (2012). *Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres*. J. Hazard. Mater., vol. 209 - 210, pp. 137 - 145. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.006.
- [15]. S. Heidari, M. Haghghi and M. Shabani (2020). *Sunlight-activated BiOCl/BiOBr-Bi₂₄O₃₁Br₁₀ photocatalyst for the removal of pharmaceutical compounds*. J. Clean. Prod., vol. 259, p. 120679. Doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120679.
- [16]. M. Anpo and M. Takeuchi (2003). *The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation*. J. Catal., vol. 216, no. 1, pp. 505 - 516.
- [17]. X. Chang et al (2009). *BiOX (X*

- = Cl, Br, I) photocatalysts prepared using NaBiO₃ as the Bi source: Characterization and catalytic performance. Catal. Commun., vol. 11, no. 5, pp. 460 - 464. Doi: 10.1016/j.catcom.2009.11.023.
- [18]. Z. Deng, D. Chen, B. Peng and F. Tang (2008). From bulk metal Bi to two-dimensional well-crystallized BiOX (X = Cl, Br) micro- and nanostructures: Synthesis and characterization. Cryst. Growth Des., vol. 8, no. 8, pp. 2995 - 3003. Doi: 10.1021/cg800116m.
- [19]. Y. Wang, K. Deng and L. Zhang (2011). Visible light photocatalysis of BiOI and its photocatalytic activity enhancement by in situ ionic liquid modification. J. Phys. Chem. C, vol. 115, no. 29, pp. 14300 - 14308. Doi: 10.1021/jp2042069.
- [20]. Y. Li, J. Wang, H. Yao, L. Dang and Z. Li (2011). Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation. J. Mol. Catal. A Chem, vol. 334, no. 1 - 2, pp. 116 - 122. Doi: 10.1016/j.molcata.2010.11.005.
- [21]. A. Dehghan, M. H. Dehghani, R. Nabizadeh, N. Ramezani, M. Alimohammadi and A. A. Najafpoor (2018). Adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride from aqueous solutions using 3D hierarchical mesoporous BiOI: Synthesis and characterization, process optimization, adsorption and degradation modeling. Chem. Eng. Res. Des., vol. 129, pp. 217 - 230. Doi: 10.1016/j.cherd.2017.11.003.
- [22]. M. Galedari, M. Mehdipour Ghazi and S. Rashid Mirmasoomi (2019). Photocatalytic process for the tetracycline removal under visible light: Presenting a degradation model and optimization using response surface methodology (RSM). Chem. Eng. Res. Des., vol. 145, pp. 323 - 333. Doi: 10.1016/j.cherd.2019.03.031.
- BBT nhận bài: 12/4/2022; Phản biện xong: 25/4/2022; Chấp nhận đăng: 28/6/2022