



Original Article

Study on Treatment of Ciprofloxacin in Water with Co, N Co-doped TiO₂ Photocatalysts on Vermiculite

Dau Thi Thuong¹, Tran Thi Hong^{2,*}, Nguyen Thi Hue¹

¹*Institute of Environmental Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

²*VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam*

Received 18 August 2023

Revised 04 January 2024; Accepted 02 February 2024

Abstract: This paper presents the results of the treatment of ciprofloxacin in water with Co, N-doped TiO₂ photocatalysts on a vermiculite background. Vermiculite (Ver) material after activation with HNO₃ at three concentrations of 10%, 30%, and 40% exhibits a rougher surface. The 40% HNO₃ activated material has the highest porosity and has a surface area greater than 79.4 times the total surface area of the raw material. Co- and N-doped TiO₂ photocatalysts on vermiculite were prepared by sol-gel method, using a mixture of tetraisopropylorthotitanate Ti(OC₃H₇)₄ (TTIP), ethanol (EtOH), diethanolamine C₄H₁₁NO₂ (DEA), and Co(NO₃)₂·6H₂O. The influence of doped cobalt on the structure, surface morphology, and photocatalytic properties of N,Cox-TiO₂/Ver (x=0.04; 0.06; 0.08 mol) was studied through scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis absorption spectroscopy. The SEM image shows that anatase-TiO₂ crystals are evenly coated on the surface of Ver and the spherical particles are evenly dispersed on the surface of the material. The absorption spectrum shows that the band gap of the sample N,Cox-TiO₂/Ver (x=0.04, 0.06, 0.08 mol) decreases from 3.32 eV to 2.64 eV. We implemented the preliminary experiments to test the efficiency of our synthesized material to treat the antibiotic ciprofloxacin in hospital wastewater. N,Co_{0,08}-TiO₂/Ver materials showed over 80% efficiency of removing the ciprofloxacin in these hospital wastewater samples.

Keywords: Ciprofloxacin, photocatalyst, Co, N doped TiO₂; vermiculite.

* Corresponding author.

E-mail address: tranthihong@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuces.4993>

Nghiên cứu xử lý ciprofloxacin trong nước bằng vật liệu xúc tác quang TiO₂ pha tạp Co, N trên nền vermiculite

Đậu Thị Thương¹, Trần Thị Hồng^{2,*}, Nguyễn Thị Huệ¹

¹*Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam*

²*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 18 tháng 8 năm 2023

Chỉnh sửa ngày 04 tháng 01 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 06 tháng 02 năm 2024

Tóm tắt: Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu xử lý ciprofloxacin trong nước bằng vật liệu xúc tác quang TiO₂ pha tạp Co, N trên nền vermiculite. Vật liệu vermiculite (Ver) sau khi hoạt hóa bằng axit HNO₃ với 3 nồng độ 10%; 30%; 40% có bề mặt vật liệu gồ ghề hơn. Vật liệu được hoạt hóa bằng axit HNO₃ 40% có độ xốp tốt nhất và có diện tích bề mặt lớn hơn 79,4 lần tổng diện tích bề mặt của vật liệu thô. Vật liệu xúc tác quang TiO₂ pha tạp Co, N trên nền vermiculite được chế tạo bằng phương pháp sol-gel, sử dụng hỗn hợp dung dịch tetraisopropylorthotitanat Ti(OC₃H₇)₄ (TTIP), ethanol (EtOH), diethanolamine C₄H₁₁NO₂ (DEA), và Co(NO₃)₂·6H₂O. Ảnh hưởng của coban pha tạp tới cấu trúc, hình thái bề mặt, tính chất xúc tác quang của N,Co_x-TiO₂/Ver (x=0,04; 0,06; 0,08 mol) đã được nghiên cứu thông qua hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ hấp thụ UV-Vis. Ảnh SEM cho thấy tinh thể anatase -TiO₂ phủ đều trên bề mặt Ver, các hạt hình cầu phân tán đều trên bề mặt vật liệu. Phổ hấp thụ chỉ ra rằng vùng cấm của mẫu N,Co_x-TiO₂/Ver (x=0,04; 0,06; 0,08 mol) giảm từ 3,32 eV xuống 2,64 eV. Nghiên cứu thử nghiệm khả năng xử lý kháng sinh ciprofloxacin bằng các vật liệu tổng hợp được. Bước đầu thử nghiệm trên mẫu nước thải lấy tại bệnh viện bằng vật liệu N,Co_{0,08}-TiO₂/Ver đạt hiệu suất xử lý ciprofloxacin trên 80%.

Từ khóa: Ciprofloxacin, xúc tác quang, TiO₂ pha tạp Co, N; vermiculite.

1. Mở đầu

TiO₂ là chất quang xúc tác giá thành thấp, không độc hại, hoạt tính xúc tác cao, ... thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong nước và thế giới [1]. Tuy nhiên, TiO₂ có bề rộng vùng cấm lớn (3,2 eV) nên nó chỉ thể hiện tính quang xúc tác khi được chiếu bằng bức xạ tử ngoại, sóng điện từ này chiếm một phần rất nhỏ (<5%) năng lượng bức xạ mặt trời [2]. Để vật liệu TiO₂ có khả năng quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến, các trạng thái pha tạp kim loại

hoặc phi kim thường được tạo ra giữa vùng hóa trị và vùng dẫn. Khả năng quang xúc tác của TiO₂ tăng lên đáng kể khi được pha tạp với các phi kim như N, C; kim loại chuyển tiếp như Fe, Cu, Co, ... [2].

Bên cạnh đó, TiO₂ có ái lực yếu đối với các chất ô nhiễm hữu cơ, đặc biệt các chất ô nhiễm hữu cơ kỵ nước và trong quá trình quang phân, các hạt nano TiO₂ dễ dàng bị kết tụ, cản trở ánh sáng chiếu đến các trung tâm hoạt động [3]. Vì vậy, để có thể tập trung các chất ô nhiễm quanh

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: tranthihong@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4993>

hạt TiO_2 và cải thiện sự ổn định cũng như khả năng tái sử dụng của TiO_2 , nhiều nghiên cứu đã thực hiện gắn hạt nano TiO_2 lên các hạt lớn hơn, các hạt này cũng là chất hấp phụ chất ô nhiễm [4-6]. Theo nghiên cứu của Ling Jin và cộng sự, vermiculite là một silicat nhôm magiê bao gồm hai tấm tứ diện silica và một tấm bát diện magiê, có thành phần hóa học tính theo phần trăm theo trọng lượng sau khi nung ở $1000\text{ }^\circ\text{C}$ gồm 42,98% SiO_2 , 1,21% TiO_2 , 13,19% Al_2O_3 , 5,29% Fe_2O_3 , 26,62% MgO , 7,14% K_2O ,... Vermiculite biến tính có ưu điểm là diện tích bề mặt lớn, khả năng hấp phụ tốt, là một vật liệu xốp đầy hứa hẹn [7].

Bài báo này đưa ra một số kết quả nghiên cứu, tổng hợp vật liệu xúc tác quang TiO_2 pha tạp Co, N trên nền vermiculite; Xử lý kháng sinh Ciprofloxacin trong môi trường nước bằng vật liệu đã tổng hợp được, thử nghiệm xử lý mẫu nước thải Bệnh viện Hữu nghị Việt Tiếp Hải Phòng và Bệnh viện Việt Nam Thụy Điển Uông Bí, Quảng Ninh.

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất

Axit HNO_3 65%, Merk; Khoáng Vermiculite (Ver), Trung Quốc; Dung môi Ethanol (EtOH) 99,8%, Merk; Diethanolamine ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$) (DEA) 99,5%, Merk; Tetraisopropylorthotitanat $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 97% (TTIP), ciprofloxacin (CIP) 98%, Merk.

2.2. Chế tạo vật liệu

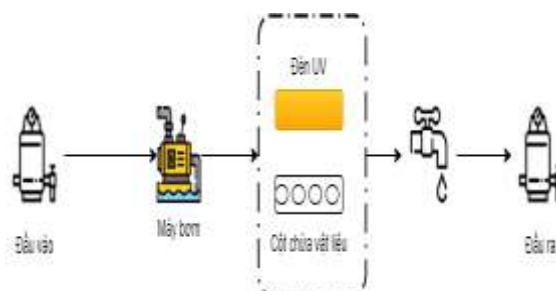
TiO_2 pha tạp N, Co được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Sol được tạo thành từ TTIP, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, DEA và EtOH với tỉ lệ số mol phân tử là $2(1-x) : 2x : 1 : 34$ với $x = 0,04; 0,06; 0,08$ khuấy đều trong 60 phút. Vật liệu Ver được rửa bằng nước khử ion, sấy khô, nghiền nhỏ và sàng qua rây, được hoạt hóa bằng HNO_3 nồng độ 10%, 30%, và 40% bằng cách lắc đều trong 24 giờ, sau đó lọc rửa vật liệu bằng nước cất. Sấy khô vật liệu ở $105\text{ }^\circ\text{C}$ trong 2 giờ rồi nung ở $600\text{ }^\circ\text{C}$ trong 4 giờ [7]. Với dung dịch sol đã pha và vật liệu Ver sau khi đã hoạt hóa, tiến

hành ngâm tẩm vật liệu bằng cách cho ngập dung dịch sol lên vật liệu Ver (1,5 g Ver được ngâm tẩm khoảng 5 ml Sol TiO_2), lắc bằng máy lắc trong 2 giờ. Quá trình phủ diễn ra trong vòng 5-7 ngày, sau 7 ngày ngâm tẩm đem vật liệu đi sấy khô ở nhiệt độ $120\text{ }^\circ\text{C}$ trong 3 giờ, sau đó nung vật liệu ở $500\text{ }^\circ\text{C}$ trong 30 phút và $550\text{ }^\circ\text{C}$ trong 4 giờ. Vật liệu được để nguội từ từ đến nhiệt độ phòng [8].

Diện tích bề mặt vật liệu được xác định bằng phương pháp BET trên thiết bị Gemini VII 2390, Mỹ, sai số $\pm 2\%$. Hình thái học của vật liệu được xác định qua kính hiển vi điện tử quét (SEM) Hitachi TM4000Plus, Nhật Bản. Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được khảo sát trên thiết bị D5005, Bruker, Đức. Phổ EDS được đo trên thiết bị NanoSEM 450, FEI, Mỹ, sai số $\pm 4\%$.

2.3. Xử lý ciprofloxacin trong phòng thí nghiệm

- Thí nghiệm được thực hiện tại Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam theo sơ đồ sau:



Thí nghiệm được thực hiện dưới nguồn sáng 1 đèn UV công suất 20 W, khoảng cách từ đèn đến vật liệu là 5 cm, cột chứa khoảng 1g vật liệu hấp phụ. Mẫu được bơm qua 1 cột chứa vật liệu bằng bơm cao áp với lưu lượng 1 mL/phút. Mẫu được lấy liên tục sau mỗi giờ tại van đầu ra để tiến hành đo nồng độ kháng sinh CIP sau khi xử lý.

- Mẫu giả kháng sinh trong phòng thí nghiệm được pha từ chất chuẩn ciprofloxacin; mẫu nước thải được lấy tại bể đầu ra của hệ thống xử lý nước thải Bệnh viện Hữu nghị Việt Tiếp Hải Phòng và Bệnh viện Việt Nam Thụy Điển Uông Bí.

- Sử dụng máy sắc ký lỏng cao áp (HPLC) Shimadzu LC-20A để xác định hàm lượng CIP trước và sau xử lý.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả khảo sát nồng độ axit HNO_3 sử dụng để hoạt hóa bề mặt vật liệu Ver

Kết quả chụp BET 3 mẫu vật liệu được thể hiện trong Bảng 1.

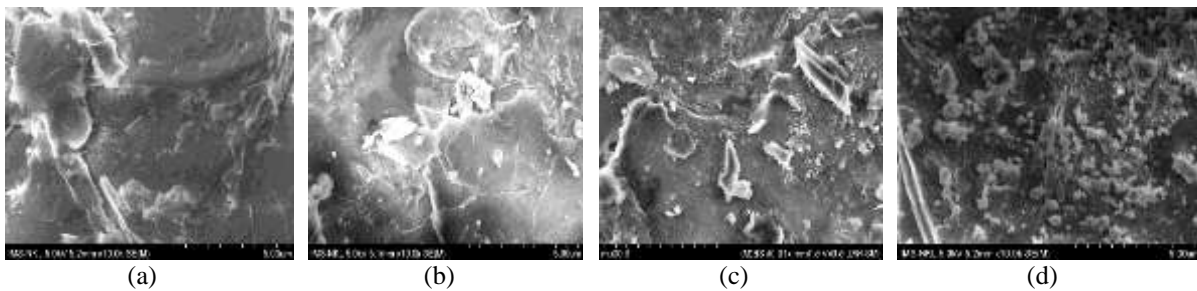
Số liệu Bảng 1 cho thấy vật liệu sau khi hoạt hóa bằng axit HNO_3 30% có tổng diện tích bề mặt lớn hơn 33,4 lần tổng diện tích bề mặt của vật liệu thô. Kết quả hoạt hóa vật liệu bằng axit HNO_3 40% có diện tích bề mặt lớn hơn 79,4 lần tổng diện tích bề mặt của vật liệu thô. Kết quả

trên phù hợp với kết quả của Santos và đồng nghiệp về sự tăng diện tích bề mặt của Ver sau khi hoạt hóa bằng HNO_3 [9].

Bảng 1. Kết quả diện tích bề mặt của vật liệu

Tên mẫu	S_{BET} (m^2/g)	So sánh diện tích bề mặt vật liệu sau hoạt hóa với Ver thô (lần)
Ver thô	4,0743	-
Ver – HNO_3 30%	136,0698	33,4
Ver – HNO_3 40%	323,4095	79,4

Kết quả chụp SEM của các vật liệu Ver trước và sau khi biến tính bằng HNO_3 với các nồng độ 10%, 30%, 40% được thể hiện trên Hình 1.



Hình 1. Ảnh SEM chụp Ver thô (a), Ver sau khi hoạt hóa bằng HNO_3 10% (b), Ver sau khi hoạt hóa bằng HNO_3 30% (c), Ver sau khi hoạt hóa bằng HNO_3 40% (d).

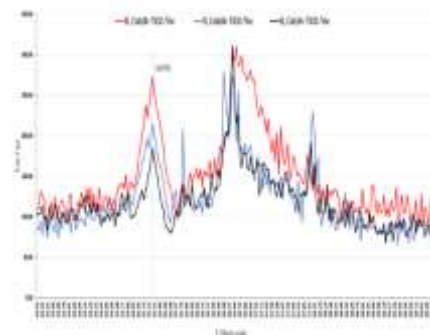
Hình 1 cho thấy, trước biến tính bề mặt vật liệu trơn, phẳng còn sau khi đã biến tính bằng axit HNO_3 ta có thể thấy bề mặt vật liệu gồ ghề hơn, với nồng độ axit HNO_3 40% vật liệu có độ xốp tốt nhất, do đó lựa chọn vật liệu Ver hoạt hóa bằng HNO_3 40% làm vật liệu sử dụng cho quá trình sol-gel phủ N, Co, TiO_2 .

3.2. Đánh giá tính chất bề mặt vật liệu chế tạo được

Giản đồ XRD của các mẫu N,Co- TiO_2 /Ver được thể hiện trên Hình 2.

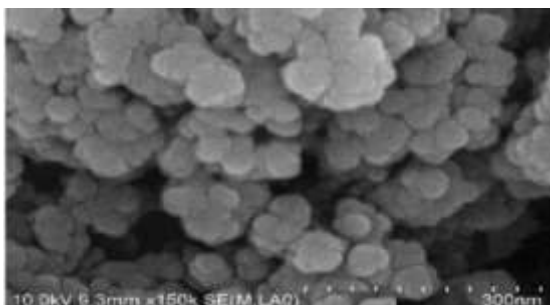
Hình 2 cho thấy, tất cả các vật liệu đều có anatase TiO_2 với các đỉnh peak đặc trưng tại góc nhiễu xạ $2\theta = 25,28^\circ$; $38,6^\circ$; $47,6^\circ$; $55,1^\circ$, pic đặc

trung có cường độ mạnh tại góc nhiễu xạ $2\theta = 25,28^\circ$. Cường độ pic tăng khi tăng tỷ lệ mol Co.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của cấu trúc N,Co- TiO_2 /Ver ở tỷ lệ pha tạp khác nhau.

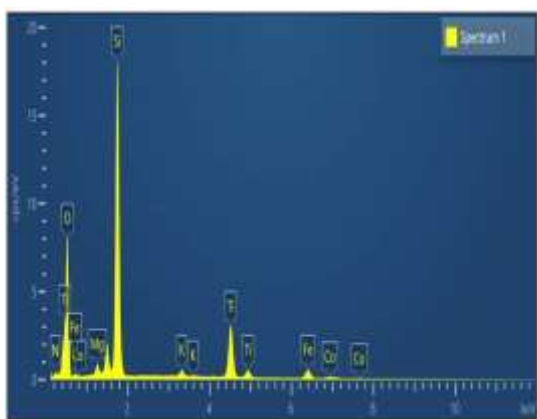
Ảnh SEM vật liệu $N,Co_{0,08}-TiO_2/Ver$ được đưa ra trên Hình 3.



Hình 3. Ảnh SEM vật liệu $N,Co_{0,08}-TiO_2/Ver$.

Hình 3 cho thấy tinh thể anatase - TiO_2 phủ đều trên bề mặt Ver. Các hạt hình cầu phân tán đều trên bề mặt vật liệu.

Kết quả phân tích phổ tán sắc năng lượng (EDS) để xác định thành phần của vật liệu $N,Co_{0,04}-TiO_2/Ver$ được thể hiện trên Hình 4.



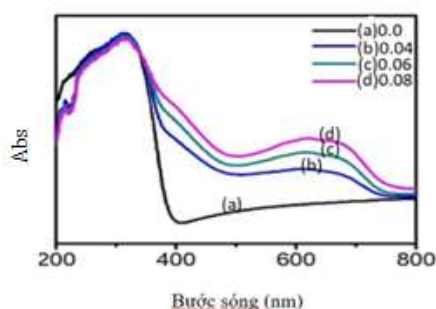
Hình 4. Phổ EDS của mẫu $N,Co_{0,04},TiO_2/Ver$.

Dữ liệu trên ảnh chụp vật liệu $N,Co_{0,04}-TiO_2/Ver$ ở Hình 4 khẳng định sự có mặt của Co, N trong vật liệu được chế tạo.

Tính chất hấp thụ quang của vật liệu $N,Co-TiO_2/Ver$ ở các tỷ lệ mol Co pha tạp khác nhau được thể hiện qua phổ UV-Vis trên Hình 5.

Từ bước sóng ban đầu (374 nm), khi thêm N, Co vào, bờ hấp thụ chuyển dịch sang vùng ánh sáng khả kiến 388 nm, 452 nm và 470 nm tương ứng với sự thay đổi hàm lượng Co là 0,04; 0,06; 0,08 mol, ứng với sự tăng dần hàm lượng Co pha

tạp, năng lượng vùng cấm (E_g) giảm dần. Độ rộng vùng cấm là yếu tố quan trọng để xác định hoạt động quang xúc tác của vật liệu. Sự có mặt của các nguyên tử N, Co trong các đơn vị mạng TiO_2 đã sinh ra các trạng thái năng lượng ở giữa vùng hóa trị và vùng dẫn, do đó thu hẹp độ rộng vùng cấm của vật liệu.



Hình 5. Phổ UV-Vis của mẫu (a): Ver thô, (b): $N,Co_{0,04}-TiO_2/Ver$, (c): $N,Co_{0,06}-TiO_2/Ver$, (d): $N,Co_{0,08}-TiO_2/Ver$.

Giá trị biên hấp thụ ánh sáng λ và năng lượng vùng cấm E_g của mẫu $N, Co_x-TiO_2/Ver$ được đưa ra trong Bảng 2.

Bảng 2. Giá trị biên hấp thụ ánh sáng λ và năng lượng vùng cấm E_g của mẫu $N, Co_x-TiO_2/Ver$

$N,Co_x-TiO_2/Ver$	E_g (eV)	λ (nm)
x = 0,00	3,32	374
x = 0,04	3,20	388
x = 0,06	2,74	452
x = 0,08	2,64	470

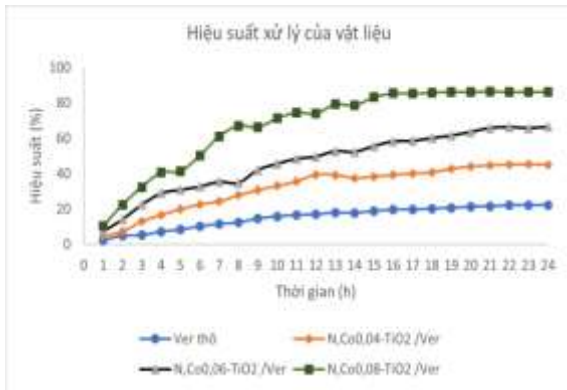
Trong đó: x - lượng Co (mol) thêm vào; N= 1 mol.

Kết quả Bảng 2 cho thấy độ rộng vùng cấm giảm từ 3,32 eV đến 2,64 eV khi tăng hàm lượng Co từ 0,04 đến 0,08 mol. Kết quả này phù hợp với quan sát của Stella và cộng sự khi pha tạp Co vào vật liệu TiO_2 [10].

3.3. Xử lý CIP bằng vật liệu TiO_2 , N và Co trên nền Ver

Xử lý mẫu trên các nền vật liệu Ver thô; $N,Co_{0,04}-TiO_2/Ver$; $N,Co_{0,06}-TiO_2/Ver$; $N,Co_{0,08}-TiO_2/Ver$ được thực hiện bằng hệ tuần hoàn

trong phòng thí nghiệm. Với nồng độ CIP đầu vào khoảng 10 ppm, mẫu đầu ra được tiến hành đo nồng độ CIP sau mỗi giờ liên tiếp. Quá trình thực nghiệm với mỗi vật liệu được thực hiện liên tục trong 24 giờ, kết quả xử lý được đưa ra trong Hình 6.



Hình 6. Hiệu suất xử lý của vật liệu.

Hình 6 cho thấy, cả 4 loại vật liệu Ver thô; N,Co_{0,04}-TiO₂/Ver; N,Co_{0,06}-TiO₂/Ver; N,Co_{0,08}-TiO₂/Ver đều có khả năng xử lý CIP. Hiệu suất

xử lý CIP tăng mạnh trong khoảng 18 giờ, sau đó tăng chậm cho đến 24 giờ thì hiệu suất xử lý gần như không tăng thêm. Hiệu suất xử lý CIP của các vật liệu Ver thô, N,Co_{0,04}-TiO₂/Ver, N,Co_{0,06}-TiO₂/Ver, N,Co_{0,08}-TiO₂/Ver lần lượt là 22,24%, 45,02%, 66,49%, 86,35% sau 24 giờ. Như vậy, hiệu suất xử lý CIP bằng vật liệu N,Co_{0,08}-TiO₂/Ver cao hơn nhiều so với công bố của Ngô Thị Cẩm Quyên và cộng sự [11] khi xử lý CIP trong môi trường nước bằng than hoạt tính từ vỏ bưởi đạt cao nhất là 62,5%.

3.4. Kết quả xử lý mẫu nước thải

Sử dụng vật liệu N,Co_{0,08}-TiO₂/Ver để xử lý CIP trong nước thải lấy tại bể đầu ra của hệ thống xử lý nước thải Bệnh viện Hữu Nghị Việt Tiệp Hải Phòng (ký hiệu mẫu là: M1.1; M1.2; M1.3) và Bệnh viện Việt Nam Thụy Điển Uông Bí (ký hiệu mẫu là: M2.1; M2.2; M2.3), mẫu được lấy 3 lần vào 3 ngày liên tiếp, hiệu suất xử lý CIP trong các mẫu nước thải bệnh viện được trình bày trong Bảng 3.

Bảng 3. Hiệu suất xử lý CIP trong mẫu nước thải bệnh viện

Địa điểm lấy mẫu	Bệnh viện Hữu nghị Việt Tiệp Hải Phòng			Bệnh viện Việt Nam Thụy Điển Uông Bí		
	M1.1	M1.2	M1.3	M2.1	M2.2	M2.3
Ký hiệu mẫu	M1.1	M1.2	M1.3	M2.1	M2.2	M2.3
Nồng độ CIP trước xử lý (ppb)	37,3±0,04	25,80±0,01	49,72±0,03	30,30±0,03	42,10±0,02	37,50±0,02
Nồng độ CIP sau xử lý (ppb)	4,32±0,04	4,32±0,01	6,56±0,03	4,89±0,02	5,21±0,02	4,54±0,02
Hiệu suất xử lý (%)	88,42	83,26	86,81	83,86	87,62	87,89

Số liệu Bảng 3 cho thấy, kết quả xử lý CIP trong các mẫu nước thải bệnh viện bằng vật liệu N, Co_{0,08}-TiO₂/Ver đều đạt hiệu suất trên 80%.

4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu TiO₂ pha tạp Co, N trên nền Ver với 3 tỷ lệ mol Co là 0,04; 0,06; 0,08 mol và 1 mol N. Vật liệu sau khi thêm N, Co vào, bờ hấp thụ chuyển dịch sang vùng

ánh sáng khả kiến, năng lượng vùng cấm giảm dần từ 3,32 eV xuống 2,64 eV, tương ứng với sự thay đổi hàm lượng Co là 0,04; 0,06; 0,08 mol. Thử nghiệm khả năng xử lý CIP bằng các vật liệu đã tổng hợp được cho thấy hiệu suất xử lý CIP của vật liệu Ver thô; N,Co_{0,04}-TiO₂/Ver; N,Co_{0,06}-TiO₂/Ver; N,Co_{0,08}-TiO₂/Ver lần lượt là 22,24%; 45,02%; 66,49%; 86,35%. Bước đầu thử nghiệm trên mẫu nước thải bệnh viện bằng vật liệu N,Co_{0,08}-TiO₂/Ver đạt hiệu suất xử lý CIP trên 80%.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trong khuôn khổ đề tài mã số NCVCC.30.02/22-23 và đề tài ĐTĐLCN.47/21.

Tài liệu tham khảo

- [1] P. V. Kamat, TiO₂ Nanostructures: Recent Physical Chemistry Advances, *J. Phys. Chem. C.*, Vol. 116, No. 22, 2012, pp. 11849-11851, <https://doi.org/10.1021/jp305026h>.
- [2] N. M. Nghia, N. T. Hue, Study on Photocatalyst Activity of TiO₂ Doping Fe Covered on Silica Gel, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, Vol. 32, No. 4, 2016, pp. 24-29.
- [3] H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, Z. He, Y. He, An Overview on Limitations of TiO₂ - Based Particles for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and the Corresponding Countermeasures, *Water Research*, Vol. 79, No. 1, 2015, pp. 123-146, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>.
- [4] A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi, S. A. Rashid, Immobilisation of Titanium Dioxide Onto Supporting Materials in Heterogeneous Photocatalysis: A Review, *Appl. Catal., A-Gen.*, Vol. 389, Iss. 1-2, 2010, pp. 1-8, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.053>.
- [5] C. H. Ao, S. C. Lee, Indoor Air Purification by Photocatalyst TiO₂ Immobilized on an Activated Carbon Filter Installed in An Air Cleaner, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 60, Iss. 1, 2005, pp. 103-109, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.01.073>.
- [6] I. A. M. Ibrahim, A. A. F. Zikry, M. A. Sharaf, Preparation of Spherical Silica Nanoparticles: Stober Silica, *J. Am. Sci.*, Vol. 6, No. 11, 2010, pp. 985-989.
- [7] L. Jin, B. Dai, TiO₂ Activation Using Acid-Treated Vermiculite As A Support: Characteristics and photoreactivity, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 258, No. 8, 2012, pp. 3386-3392, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.017>.
- [8] R. Benedix, F. Dehn, J. Quaas, M. Orgass, Application of TiO₂ Photocatalyst to Create Self-Cleaning Building Material, *Lacer*, Vol. 5, No. 7, 2000, pp. 157-167.
- [9] S. S. G. Santos, H. R. M. Silva, A. G. D. Souza, A. P. M. Alves, E. C. D. S. Filho, M. G. Fonseca, Acid-leached Mixed Vermiculites Obtained by Treatment with Nitric Acid, *Appl. Clay Sci.*, Vol. 104, 2015, pp. 286-294, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.008>.
- [10] C. Stella, D. Prabhakar, M. Prabhu, N. Soundararajan, K. Ramachandran, Oxygen Vacancies Induced Room Temperature Ferromagnetism and Gas Sensing Properties of Co-Doped TiO₂ Nanoarticles, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, Vol. 27, 2015, pp. 1636-1644, <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3935-x>.
- [11] N. T. C. Quyen, C. H. Dung, L. V. Tan, Research on the Ability to Adsorb the Antibiotic Ciprofloxacin in Water Using Activated Carbon from Grapefruit Peel Made by Microwave-Assisted Method, *Journal of Industry and Trade*, Vol. 15, 2022, pp. 110-115 (in Vietnamese).