

PHÂN HỦY NHÓM THUỐC DƯỢC PHẨM VÀ SẢN PHẨM CHĂM SÓC CÁ NHÂN (PPCPs) BẰNG HỆ QUANG XÚC TÁC NÂNG CAO UV/PERSULFATE VÀ UV/H₂O₂: ĐỘNG HỌC VÀ VAI TRÒ GỐC OXY HÓA

DEGRADATION OF PPCPs USING UV/PERSULFATE AND UV/H₂O₂: KINETIC AND ROLE OF RADICALS

Nguyễn Minh Tùng¹, Bùi Đình Nhi¹, Đoàn Văn Dương², Nguyễn Tiên Hoàng^{2*}

¹Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì, Việt Trì, Phú Thọ

²Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng

*Tác giả liên hệ: nthoang@ued.udn.vn

(Nhận bài: 08/5/2023; Chấp nhận đăng: 21/8/2023)

Tóm tắt - Nghiên cứu đã khảo sát động học phân hủy của nhóm thuốc dược phẩm và sản phẩm chăm sóc cá nhân (PPCPs) bao gồm Caffeine (CF), Levofloxacin (LEV), Paracetamol (PCM) trong quá trình UV/persulfate (UV/PS) và UV/H₂O₂. Khi tăng liều lượng của PS và H₂O₂ từ 0,4 mM đến 1,2 mM, tốc độ phân hủy của PPCPs tăng lên đáng kể trong cả hai quá trình UV/PS và UV/H₂O₂. Trong quá trình UV/PS, gốc hydroxyl (•OH) và SO₄^{•-} là các gốc đóng góp chính vào sự phân hủy PPCPs, chiếm tổng thể trên 90% vào sự phân hủy PPCPs. Trong quá trình UV/H₂O₂, •OH đóng vai trò chính vào sự phân hủy PPCPs. Tốc độ phân hủy bậc 1 của CF, LEV, và PCM có liên quan đến hằng số phản ứng bậc 2 của chúng với •OH. Các ion trong ma trận nước ảnh hưởng đến tốc độ phân hủy của PPCPs và hằng số tốc độ phân hủy bậc 1 của CF và LEV được xếp theo thứ tự sau trong cả hai quá trình UV/PS và UV/H₂O₂: $k_{CF/LEV}$ (trong NO₃⁻) < $k_{CF/LEV}$ (trong Cl⁻) < $k_{CF/LEV}$ (trong SO₄²⁻) < $k_{CF/LEV}$ (trong HCO₃⁻).

Từ khóa - UV/PS; UV/H₂O₂; các gốc tự do; PPCPs; hằng số tốc độ phản ứng

1. Đặt vấn đề

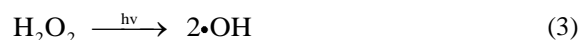
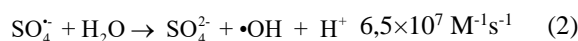
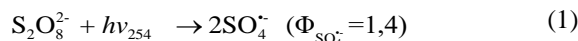
Thuốc dược phẩm và sản phẩm chăm sóc cá nhân (PPCPs: pharmaceuticals and personal care products) là nhóm các hợp chất gây ô nhiễm đang được quan tâm nghiên cứu phân hủy bởi các nhà khoa học trên thế giới trong những năm gần đây bởi vì chúng ảnh hưởng đến sức khỏe con người, môi trường và cả hệ sinh thái xung quanh [1]. Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng một số PPCPs không được xử lý hiệu quả bởi quá trình xử lý nước thải sinh học và xử lý nước uống thông thường như đông tụ, lắng và lọc [2]. Một số hợp chất không bị phân hủy bởi quá trình quang phân UV và quá trình oxy hóa bởi chlorine hoặc ozone, trong khi những hợp chất khác không bị hấp phụ bởi than hoạt tính [3], [4]. Từ những vấn đề cấp thiết trên, việc tìm kiếm các công nghệ xử lý tiên tiến nâng cao để xử lý chất hữu cơ ô nhiễm đang được các nhà khoa học trong lĩnh vực quan tâm trong những năm gần đây. Quá trình oxy hóa nâng cao (AOP) được coi là công nghệ hiệu quả để loại bỏ các chất hữu cơ thông qua việc tạo ra các gốc oxy hóa mạnh như •OH, SO₄^{•-}, Cl[•], ... Trong UV-AOP, UV/persulfate (UV/PS) được xem là hệ xúc tác mạnh nhờ vào sự tạo thành gốc oxy hóa mạnh •OH và SO₄^{•-}, đóng góp vai trò chủ yếu vào quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ

Abstract - The study investigated the degradation kinetics of the group of pharmaceutical drugs and personal care products (PPCPs) including caffeine (CF), levofloxacin (LEV), paracetamol (PCM) during UV/persulfate (UV/PS) and UV/H₂O₂ processes. When the dosage of PS and H₂O₂ was increased from 0.4 mM to 1.2 mM, the degradation rate of PPCPs increased significantly in both UV/PS and UV/H₂O₂ processes. In the UV/PS process, hydroxyl radicals (•OH) and SO₄^{•-} are the main contributors to the degradation of PPCPs, accounting for more than 90% of the total degradation of PPCPs. In the UV/H₂O₂ process, •OH plays a major role in the degradation of PPCPs. The degradation rates of CF, LEV, and PCM are related to their second-order reactivity constants with •OH. The ions in the water matrix affect the degradation rate of PPCPs. The first-order degradation rate constants of CF and LEV are ranked in the following order in both UV/PS and UV/H₂O₂ processes: $k_{CF/LEV}$ (in NO₃⁻) < $k_{CF/LEV}$ (in Cl⁻) < $k_{CF/LEV}$ (in SO₄²⁻) < $k_{CF/LEV}$ (in HCO₃⁻).

Key words - UV/PS; UV/H₂O₂; free radical; PPCPs; reaction rate constant

khác nhau như: Methylene Blue [5], Rhodamine B [6], Clofibric Acid [7], Acetaminophen [8], Phenacetin [9]. PS là một chất oxy hóa chi phí thấp và ổn định trong quá trình xử lý mẫu nước thực nghiệm. Nó được kích hoạt bằng tia UV tạo ra gốc oxy hóa SO₄^{•-} với hiệu suất lượng từ 1,4 – 1,8 mol E⁻¹ (Phương trình (1) và (2)).

Thế oxy hóa khử của SO₄^{•-} (E⁰ = 2,5 – 3,1 V vs. NHE) có thể cao hơn so với •OH (E⁰ = 1,9 – 2,8 V vs. NHE). SO₄^{•-} có thời gian tồn tại lâu hơn (lên đến 30 – 40 μs) so với •OH (100 ns). Do đó, nó có thể phản ứng với nhiều chất hữu cơ hiệu quả hơn [9]. Vì thế, UV/PS là một giải pháp thay thế đầy hứa hẹn cho các quy trình xử lý nước thông thường để xử lý nước bị ô nhiễm bởi dược phẩm.



Trong khi đó, UV/H₂O₂ là một quá trình AOP thông thường dựa trên sự tạo thành gốc •OH chủ yếu (Phương trình (3)). Sản lượng •OH và hệ số hấp phụ của H₂O₂ ở bước sóng 254 nm lần lượt là 0,5 mol E⁻¹ và 18,6 M⁻¹ cm⁻¹. Quá trình UV/H₂O₂ phân hủy hiệu quả đối với nhiều chất PPCPs, như

¹ Viet Tri University of Industry, Viet Tri, Phu Tho (Nguyễn Minh Tùng, Bùi Đình Nhi)

² The University of Danang - University of Science and Education (Đoàn Văn Dương, Nguyễn Tiên Hoàng)

Bisphenol A, Caffeine, Carbamazepine, Chloramphenicol, Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen, Metoprolol, Primidone, Ronidazole và Sulfamethoxazole với hằng số tốc độ phản ứng bậc hai (k) của chúng tương đối cao với $\bullet\text{OH}$ ($10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [1]. Trong dung dịch nước, $\text{HO}\bullet$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ bị loại bỏ đáng kể bởi các thành phần ion trong nước ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, Cl^- , Br^- , NO_3^- , humic acid và các chất hữu cơ hòa tan (NOM)...) tạo ra các gốc oxy hóa thứ cấp ($\text{CO}_3^{\bullet-}$, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, $\text{Br}\bullet$, $\text{O}^{\bullet-}$, ...) có thể thúc đẩy hoặc suy giảm hiệu suất quá trình UV-AOPs, dựa vào hàm lượng gốc tự do tạo ra và hằng số tốc độ phản ứng bậc hai của chúng đối với các chất PPCPs ($k_{\text{radical,PPCPs}}$) [7], [10], [11]. Vì vậy, việc xác định đóng góp từng gốc oxy hóa trên vào quá trình phân hủy PPCPs, xác định nồng độ gốc tự do và $k_{\text{radical,PPCPs}}$ có ý nghĩa quan trọng trong việc hiểu sâu về động học phân hủy khác nhau của PPCPs. Điều này có thể thực hiện được bằng phương pháp hóa chất bẫy (như sử dụng hóa chất Nitrobenzene (NB), Benzoic Acid (BA), *Tert*-butanol (TBA)...). Theo khảo sát của nhóm tác giả, chưa có bất kỳ nghiên cứu nào đánh giá về sự suy giảm động học của Caffeine (CF), Levofloxacin (LEV), và Paracetamol (PCM) trong quá trình UV/PS và UV/H₂O₂ trong khi chúng là chất hữu cơ ô nhiễm điển hình của PPCPs. Vì vậy, mục tiêu của nghiên cứu này đó là: (1) đánh giá so sánh sự phân hủy động học của CF, LEV và PCM trong hai quá trình UV/PS và UV/H₂O₂; (2) tính toán tỷ lệ đóng góp của các tác nhân oxy hóa vào quá trình phân hủy PPCPs trên trong hai hệ quang xúc tác; (3) xác định hằng số tốc độ phản ứng của PPCPs đối với $\bullet\text{OH}$; (4) đánh giá ảnh hưởng của các ion đến tốc độ phân hủy bậc 1 của PPCPs trong hai quá trình UV/PS và UV/H₂O₂.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Hoá chất

Caffeine (> 98%), levofloxacin (> 97%), và paracetamol (> 97%) được mua từ Sigma-Aldrich. K₂S₂O₈ và H₂O₂ (30%) được mua từ Merck (Đức). Nitrobenzene (NB, > 95%), Benzoic Acid (BA, > 98%), Methanol (MeOH, > 98%), và *Tert*-butanol (> 97%) dạng phân tích HPLC, được mua từ Merck (Đức). Các hóa chất khác bao gồm: NaHCO₃ (> 98%, Sigma-Aldrich), NaCl (99%, Sigma-Aldrich), Na₂SO₄ (99%, Merck), và NaNO₃ (99%, dạng phân tích, Sigma-Aldrich).

Dung dịch phản ứng được chuẩn bị từ nước cất hai lần (IDO-4D; LASANY, India).

2.2. Quy trình thí nghiệm

Thiết kế thí nghiệm quang hóa có thể tìm thấy tương tự trong nghiên cứu trước đây của nhóm tác giả [12]. Thông số kỹ thuật đèn UV (254 nm, UV Philips TUV PL-S-9W, 9 W) tương tự như trong nghiên cứu trước [12]. Nhiệt độ dung dịch được giữ ở 25±1 °C bằng hệ thống làm lạnh. Tại các khoảng thời gian (từ 0 đến 10 phút), 2 mL dung dịch được rút ra và đo ngay lập tức bằng máy quang phổ UV-Vis. Đối với phép đo HPLC, dung dịch phản ứng được thêm 0,4 mL Methanol trước khi phân tích bằng HPLC nhằm dập tắt các phản ứng phân hủy bởi gốc tự do có thể xảy ra trong dung dịch. Mỗi thí nghiệm được thực hiện hai hoặc ba lần để xác minh so sánh.

2.3. Thí nghiệm phân tích

Phổ hấp thụ UV-Vis của CF, LEV, và PCM được đo lần lượt ở 275, 292, và 243 nm sử dụng máy đo quang phổ UV-Vis (UV-1750, Jasco, Nhật Bản). Phổ UV-Vis của

PPCPs trong hệ xúc tác UV/PS theo thời gian được thể hiện trong Hình S1. Các quá trình khác như UV/H₂O₂ hoặc tương tự như trong Hình S1. Nồng độ BA và NB được đo tại bước sóng 227 và 270 nm bằng UV-Vis (Hình S1e,f) hoặc bằng HPLC trong một số trường hợp bị nhiễu [13]. Máy HPLC (Agilent 1200 Đức) được trang bị đầu dò UV và cột C18 (250 mm × 4,6 mm, 5 μm). Pha động bao gồm Metanol và nước (chứa 1% axit photphoric) theo tỷ lệ 65:35 (v/v) với tốc độ dòng 1 mL min⁻¹. Nhiệt độ cột là 30 °C.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. So sánh sự phân hủy PPCPs trong quá trình UV/PS và UV/H₂O₂

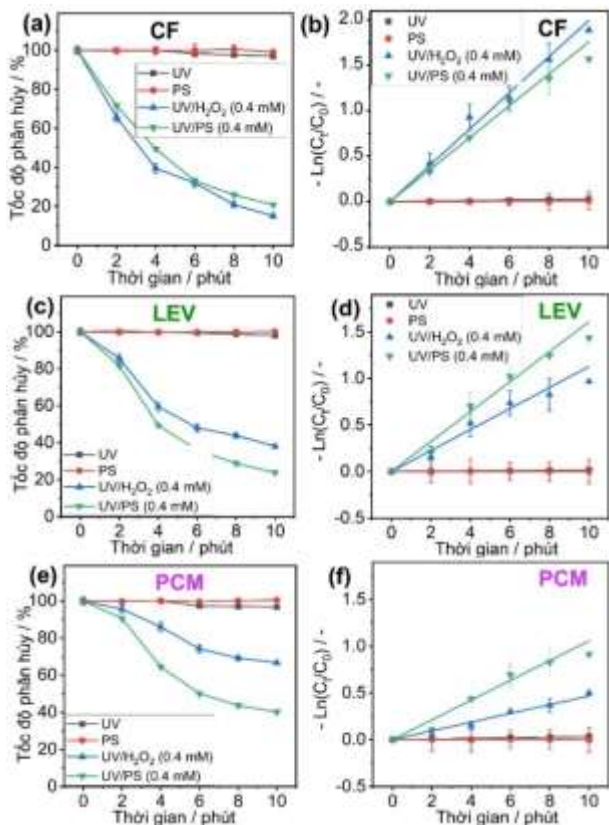
Tốc độ phân hủy của CF, LEV, và PCM trong các quá trình UV, H₂O₂, PS, UV/PS, và UV/H₂O₂ được biểu thị trong Hình 1. Trong các quá trình riêng lẻ UV, PS, và H₂O₂, tất cả PPCPs dường như phân hủy không đáng kể, dưới 10% sau 10 phút. Ngược lại, trong quá trình UV/PS hoặc UV/H₂O₂, sự phân hủy của tất cả PPCPs tăng lên đáng kể với tốc độ khác nhau. Cụ thể là, khoảng 78 – 82% của CF bị phân hủy sau 10 phút trong hai quá trình. Trong khi tốc độ phân hủy chậm nhất được quan sát ở PCM, khoảng 32 – 60% PCM bị phân hủy sau 10 phút trong UV/H₂O₂ và UV/PS tương ứng. Sự khác biệt trong tốc độ phân hủy của PPCPs trong hai quá trình trên có liên quan chủ yếu tới hằng số tốc độ phản ứng bậc 2 của PPCPs với các gốc tự do sinh ra trong quá trình xúc tác quang hóa [11]. Các gốc tự do chính đó là: $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sinh ra trong UV/PS, $\bullet\text{OH}$ trong quá trình UV/H₂O₂. Điều này sẽ được tiếp tục khảo sát ở những phần nghiên cứu tiếp theo trong công trình này.

Có thể nhận thấy rằng, LEV và PCM bị phân hủy nhanh hơn trong UV/PS khi so với UV/H₂O₂. Điều này có thể được lý giải bởi hiệu suất tạo thành gốc tự do $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ trong UV/PS nhiều hơn so với $\bullet\text{OH}$ trong H₂O₂. Bởi vì liên kết O-O trong PS dài hơn và năng lượng liên kết thấp hơn so với O-O trong H₂O₂, do đó chúng sẽ dễ dàng bị kích hoạt hơn trong PS dưới tác dụng tia UV [14]. Một kết quả ngược lại có thể quan sát ở CF khi chúng bị phân hủy nhiều hơn một chút trong UV/H₂O₂ khi so với trong UV/PS sau 10 phút. Sự đối lập trong trường hợp này có thể được lý giải bởi khả năng bị phân hủy của từng hợp chất đối với từng tác nhân oxy hóa khác nhau. Kết quả phân hủy nhanh của PPCPs trong UV/H₂O₂ so với trong UV/PS cũng được báo cáo trong nghiên cứu của Lian và cộng sự (2017) [11].

Tốc độ phân hủy của PPCPs phù hợp với hằng số tốc độ bậc 1 (Phương trình (4)), như được thể hiện trong Hình 1(b-d-f) [15]. Từ đó, hằng số tốc độ phản ứng bậc 1 của PPCPs trong các quá trình được thể hiện trong Hình 2. Từ Hình 2, k trong quá trình UV, PS, H₂O₂ không đáng kể; k trong hai quá trình UV/PS và UV/H₂O₂ được xếp theo thứ tự: $k_{\text{CF}} (0,18 - 0,2 \text{ phút}^{-1}) > k_{\text{LEV}} (0,11 - 0,16 \text{ phút}^{-1}) > k_{\text{PCM}} ((0,05 - 0,11 \text{ phút}^{-1}))$.

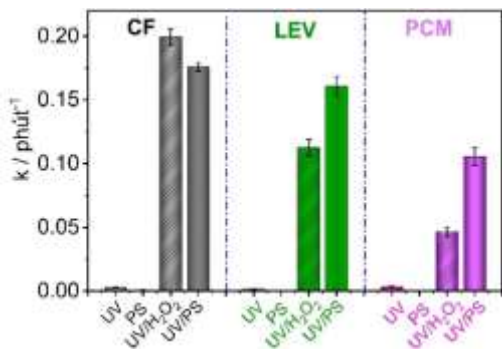
$$-\ln \frac{[\text{PPCPs}]_t}{[\text{PPCPs}]_0} = kt \quad (4)$$

Trong đó: $[\text{PPCPs}]_0$ và $[\text{PPCPs}]_t$ là nồng độ của PPCPs ban đầu và ở thời điểm t , phút; k là hằng số tốc độ phản ứng bậc 1 của PPCPs trong hệ xúc tác UV/PS hoặc UV/H₂O₂, phút⁻¹; t là thời gian đo nồng độ, phút.



Hình 1. (a-c-e) Tốc độ phân hủy của CF, LEV, PCM trong các quá trình UV, PS, UV/H₂O₂ và UV/PS. (b-d-f) Logarit tự nhiên (-Ln(C_t/C₀)) của tốc độ phân hủy các chất CF, LEV, PCM trong các quá trình UV, PS, UV/H₂O₂ và UV/PS.

Điều kiện thí nghiệm: [PPCPs] = 40 μM, cường độ UV = 149 μW cm², pH 7, [PS] = 0,4 mM, V = 200 mL, t = 25°C

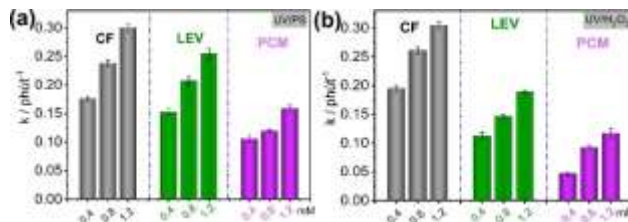
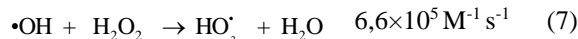
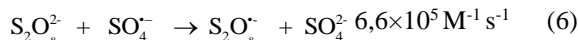
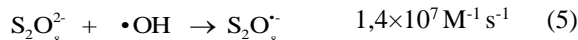


Hình 2. Tổng hợp tốc độ phân hủy bậc 1 của PPCPs trong các quá trình. Điều kiện thí nghiệm: [PPCPs] = 40 μM, cường độ UV = 149 μW cm², [PS] = 0,4 mM, pH 7, V = 200 mL, t = 25°C

3.2. Ảnh hưởng của liều lượng PS và H₂O₂

Liều lượng ban đầu của PS và H₂O₂ ảnh hưởng trực tiếp đến tốc độ phân hủy bậc 1 của PPCPs. Khi tăng nồng độ PS và H₂O₂ từ 0,4 lên 1,2 mM, tốc độ phân hủy PPCPs tăng lên với tỷ lệ khác nhau (Hình S2). Từ đó hằng số tốc độ phân ứng bậc 1 của PPCPs được tính toán và biểu thị trong Hình 3. Cụ thể như sau, k_{CF} , k_{LEV} , và k_{PCM} tăng lên lần lượt 1,7, 1,6 và 1,5 lần trong quá trình UV/PS khi tăng nồng độ PS lên 3 lần (từ 0,4 đến 1,2 M). Trong hệ UV/H₂O₂, k_{CF} , k_{LEV} , và k_{PCM} tăng lên lần lượt là 1,6, 1,7 và 2,5 lần. Sự gia tăng k được giải thích bởi sự tăng nồng độ gốc tự do tạo ra trong các quá trình trên (như: •OH và SO₄^{•-}) khi tăng liều lượng PS hoặc H₂O₂. Trong báo cáo trước đây, k có thể tăng tuyến tính đối

với dãy liều lượng thấp của nồng độ chất oxy hóa (như PS trong phạm vi 40 – 400 μM [15]). Ngược lại, khi tăng nồng độ PS hoặc H₂O₂ lên 3 lần, k chỉ tăng lên trong phạm vi 1,5 – 1,7 lần (ngoại trừ trường hợp k_{PCM} trong UV/H₂O₂). Điều này có thể được lý giải rằng ở dãy nồng độ cao hơn trong một số trường hợp, SO₄^{•-} hoặc •OH bị triệt tiêu bởi chính PS hoặc H₂O₂ (Phương trình (5-7)) [11], [12].



Hình 3. Ảnh hưởng liều lượng PS và H₂O₂ đến tốc độ phân hủy bậc 1 của PPCPs trong các quá trình (a) UV/PS và (b) UV/H₂O₂. Điều kiện thí nghiệm: [PPCPs] = 40 μM, cường độ UV = 149 μW cm², pH 7, V = 200 mL, t = 25°C

3.3. Vai trò gốc oxy hóa trong hệ UV/PS và UV/H₂O₂

Để đánh giá vai trò của các gốc oxy hóa đóng góp vào sự phân hủy PPCPs, TBA ($k_{TBA, \bullet OH} = 6 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$; $k_{TBA, SO_4^{\bullet -}} = 4 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$) được lựa chọn làm chất bẫy cho •OH trong khi MeOH ($k_{MeOH, \bullet OH} = 9,7 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$, $k_{MeOH, SO_4^{\bullet -}} = 1,7 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$) được lựa chọn làm chất bẫy cho cả hai •OH và SO₄^{•-} [16], [17]. Có thể thấy trong hệ UV/PS (Hình 4a), k của tất cả PPCPs suy giảm đáng kể khi có mặt 200 mM TBA hoặc MeOH. Cụ thể là, k_{CF} , k_{LEV} , và k_{PCM} lần lượt giảm 46,5, 37,8, và 47,0% trong 200 mM TBA, trong khi chúng trong 200 mM MeOH lần lượt giảm đến 57,3, 56,4, và 60,2%. k của PPCPs trong MeOH suy giảm nhiều hơn trong TBA bởi vì MeOH có thể loại bỏ cả hai gốc •OH và SO₄^{•-} trong khi TBA chỉ có thể loại bỏ •OH chủ yếu. Điều này chứng tỏ rằng cả •OH và SO₄^{•-} là gốc oxy hóa chính đóng góp vào quá trình phân hủy của PPCPs trong UV/PS [14]. Trong trường hợp UV/H₂O₂, k của PPCPs giảm từ 88 – 96% khi thêm 200 mM TBA hoặc MeOH, chứng tỏ rằng •OH gần như bị triệt tiêu hoàn toàn dưới sự có mặt của hai chất bẫy trên (Hình 4b). Vì thế, •OH được cho là gốc oxy hóa chính đóng góp vào quá trình phân hủy PPCPs trong UV/H₂O₂. Phương trình động học của tác nhân oxy hóa đóng góp trong quá trình UV/PS và UV/H₂O₂ trên được thể hiện lần lượt ở Phương trình (8), (9).

$$k_{PPCPs} = k_{uv,PPCPs} + k_{PS,PPCPs} + k_{\bullet OH,PPCPs}[\bullet OH]_{ss} + k_{SO_4^{\bullet -},PPCPs}[SO_4^{\bullet -}]_{ss} \quad (8)$$

$$k_{PPCPs} = k_{uv,PPCPs} + k_{H_2O_2,PPCPs} + k_{\bullet OH,PPCPs}[\bullet OH]_{ss} \quad (9)$$

Trong đó, k_{PPCPs} là tốc độ phân hủy bậc 1 của PPCPs trong quá trình UV/AOP, phút⁻¹; $k_{uv,PPCPs}$, $k_{PS,PPCPs}$, $k_{H_2O_2,PPCPs}$ là tốc độ phân hủy bậc 1 của PPCPs bởi UV, PS, và H₂O₂ riêng lẻ, phút⁻¹; $k_{\bullet OH,PPCPs}[\bullet OH]_{ss}$ và $k_{SO_4^{\bullet -},PPCPs}[SO_4^{\bullet -}]_{ss}$ lần lượt là tốc độ phân hủy bậc 1 của PPCPs bởi •OH và SO₄^{•-} trong quá trình UV/PS hoặc UV/H₂O₂, phút⁻¹; [•OH]_{ss} và [SO₄^{•-}]_{ss} là nồng độ của gốc

tự do tương ứng trong các quá trình UV/AOP, M; $k_{\bullet\text{OH},\text{PPCPs}}$ và $k_{\text{SO}_4^{\bullet-},\text{PPCPs}}$ là hằng số tốc độ phản ứng bậc 2 của gốc tự do $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ đối với PPCPs, $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$. Để xác định nồng độ gốc tự do $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$, các chất thăm dò gốc tự do như benzoic acid (BA, $k_{\bullet\text{OH},\text{BA}} = 5,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$, và $k_{\text{SO}_4^{\bullet-},\text{BA}} = 1,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$) và nitrobenzene (NB, $k_{\bullet\text{OH},\text{NB}} = 3,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$, và $k_{\text{SO}_4^{\bullet-},\text{NB}} < 1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$) được sử dụng [13]. Hằng số tốc độ phản ứng bậc 2 của gốc tự do $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ đối với PPCPs được xác định bằng phương pháp động học cạnh tranh [1], [2], [11].

Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, chúng ta có thể đơn giản hóa quá trình tính toán sự đóng góp của $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ bằng phương pháp thêm chất bẫy TBA ở nồng độ lớn (200 mM) bởi vì $\bullet\text{OH}$ sẽ bị triệt tiêu khi có mặt TBA [13]. Tỷ lệ đóng góp của $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ trong UV/PS có thể được tính bằng Phương trình (10) & (11). Vì $\bullet\text{OH}$ là gốc tự do đóng góp chính vào sự phân hủy PPCPs trong UV/H₂O₂, do đó tỷ lệ đóng góp của $\bullet\text{OH}$ trong UV/H₂O₂ có thể đơn giản hóa bằng Phương trình (12).

$$k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = k_{\text{PPCPs}} - k_{\text{PPCPs},\text{TBA}} - k_{\text{UV},\text{PPCPs}} \quad (10)$$

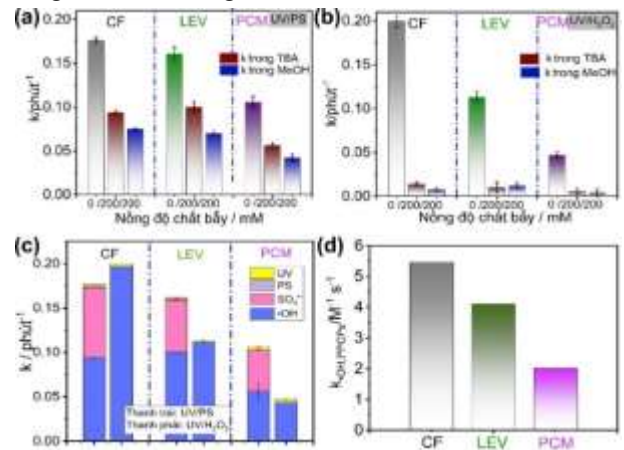
$$k_{\bullet\text{OH}} = k_{\text{PPCPs}} - k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} - k_{\text{UV},\text{PPCPs}} \quad (11)$$

$$k_{\bullet\text{OH}} = k_{\text{PPCPs}} - k_{\text{UV},\text{PPCPs}} \quad (12)$$

Trong đó, $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}}$ và $k_{\bullet\text{OH}}$ là sự đóng góp lần lượt của $\text{SO}_4^{\bullet-}$ và $\bullet\text{OH}$ trong các quá trình UV/PS và UV/H₂O₂. Ý nghĩa các ký hiệu còn lại có thể xem tương tự như ở phần trên. Kết quả đóng góp của từng tác nhân oxy hóa được thể hiện trong Hình 4c. Từ Hình 4c, tỷ lệ đóng góp của $\text{SO}_4^{\bullet-}$ và $\bullet\text{OH}$ vào sự phân hủy của PPCPs trong UV/PS dao động lần lượt là (36 – 45%) và (53 – 62%). Trong khi đó, $\bullet\text{OH}$ chiếm trên 92% vào sự phân hủy PPCPs ở quá trình UV/H₂O₂. Các đóng góp còn lại tương ứng với UV, PS, và H₂O₂. Chúng chiếm không đáng kể vào quá trình phân hủy các PPCPs. Kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu trước đây khi các gốc tự do trên thể hiện vai trò chính của mình trong quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ khác nhau [13], [14]. Tuy nhiên, ở những trường hợp đặc biệt, các hợp chất hữu cơ khác có thể bị phân hủy nhanh dưới ánh sáng UV trước khi tác dụng với các gốc tự do trên, làm giảm đáng kể vai trò đóng góp của $\bullet\text{OH}$ hoặc $\text{SO}_4^{\bullet-}$ mặc dù chúng vẫn được sinh ra đáng kể dưới xúc tác UV/PS hoặc UV/H₂O₂ [1].

Tốc độ phân hủy bậc 1 của chất hữu cơ khác nhau trong cùng một quá trình (UV/PS hoặc UV/H₂O₂) có liên quan đến hằng số tốc độ phản ứng bậc 2 của chất hữu cơ đó đối với các gốc tự do sinh ra trong quá trình ($k_{\text{radical},\text{PPCPs}}$), ví dụ như hằng số tốc độ bậc 2 của chất hữu cơ đối với $\bullet\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{CO}_3^{\bullet-}$ Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả chỉ tính toán hằng số tốc độ phản ứng của $\bullet\text{OH}$ đối với PPCPs vì $\bullet\text{OH}$ là gốc tự do chính trong cả hai quá trình UV/PS và UV/H₂O₂. Bằng cách sử dụng phương pháp động học cạnh tranh của PPCPs và NB đối với $\bullet\text{OH}$, kết quả của $k_{\bullet\text{OH},\text{PPCP}}$ được biểu thị ở Hình 4d. Động học cạnh tranh của PPCPs/NB đối với $\bullet\text{OH}$ được thể hiện ở Hình S3. Kết quả tính toán cụ thể được trình bày ở Bảng S1. Phương pháp tính toán cụ thể có thể xem ở công trình trước của nhóm tác giả [13], [17]. $k_{\bullet\text{OH},\text{CF}}$, $k_{\bullet\text{OH},\text{LEV}}$, $k_{\bullet\text{OH},\text{PCM}}$ được tính toán

lần lượt bằng $5,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$, $4,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$, và $2,02 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dễ dàng nhận thấy rằng giá trị $k_{\bullet\text{OH},\text{PPCPs}}$ liên quan đến tốc độ phân hủy bậc 1 của PPCPs theo một thứ tự nhất định, đó là: $k_{\text{CF}} > k_{\text{LEV}} > k_{\text{PCM}}$ và $k_{\bullet\text{OH},\text{CF}} > k_{\bullet\text{OH},\text{LEV}} > k_{\bullet\text{OH},\text{PCM}}$. Điều này chứng tỏ sự phân hủy nhanh hay chậm của chất hữu cơ phụ thuộc vào tốc độ phản ứng bậc hai của chất đó đối với các gốc oxy hóa tạo ra trong hệ UV/AOP và kể cả trong hệ xúc tác bằng điện hóa [17].



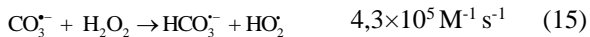
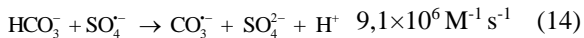
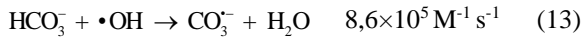
Hình 4. (a-b) Ảnh hưởng của chất bẫy gốc tự do đến tốc độ phân hủy bậc 1 của PPCPs. (c) Tỷ lệ đóng góp tác nhân oxy hóa vào quá trình phân hủy PPCPs. (d) Hằng số tốc độ phản ứng bậc 2 của PPCPs đối với $\bullet\text{OH}$. Điều kiện thí nghiệm $[\text{PPCPs}] = 40 \mu\text{M}$, cường độ UV = $149 \mu\text{W cm}^{-2}$, pH 7, V = 200 mL, PS = 0,4 mM, t = 25°C

3.4. Ảnh hưởng của các anion trong dung dịch đến tốc độ phân hủy của caffeine và levofloxacin

Các nghiên cứu chỉ ra rằng các ion trong mẫu nước thực hoặc giả định có thể làm triệt tiêu hoặc làm chuyển đổi sự hình thành các gốc tự do (ví dụ như $\bullet\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{Cl}\bullet$) trong hệ xúc tác nâng cao AOP [11], [18]. Trong nghiên cứu này, một số anion điển hình (bao gồm HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) được thêm vào trong dịch với nồng độ 5 – 10 mM để đánh giá ảnh hưởng của chúng đối với tốc độ phân hủy PPCPs. Đánh giá ảnh hưởng của từng ion được cụ thể dưới đây.

Ảnh hưởng của HCO_3^- : Nhiều nghiên cứu cho thấy sự có mặt của CO_3^{2-} và HCO_3^- không chỉ có thể thay đổi độ kiềm của nước tự nhiên mà chúng còn có thể cạnh tranh với các hợp chất hữu cơ để phản ứng với các gốc tự do trong các AOP khác nhau [14]. Nhìn chung, HCO_3^- có thể ức chế tốc độ phân hủy chất hữu cơ bởi vì hiệu ứng bẫy gốc tự do của chúng (Phương trình (13 – 15)). Tuy nhiên, HCO_3^- cũng có thể thúc đẩy quá trình phân hủy các chất hữu cơ trong hệ AOP [14], [19]. Một kết quả tương tự về việc tăng tốc độ phân hủy của CF và LEV cũng được quan sát trong công trình nghiên cứu này. Kết quả chỉ ra rằng k_{CF} và k_{LEV} tăng lên 1,1 – 1,3 lần khi thêm đến 10 mM HCO_3^- trong hệ UV/PS và UV/H₂O₂. Điều này có thể được giải thích như sau: (1) HCO_3^- có thể thay đổi pH của dung dịch sang môi trường kiềm và môi trường này có lợi cho sự phân hủy chất hữu cơ; (2) HCO_3^- tiêu thụ gốc tự do $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ đồng thời tạo ra gốc tự do thứ cấp khác như $\text{CO}_3^{\bullet-}$. Gốc này có thể oxy hóa mạnh đối với các hợp chất giàu điện tử. Ngoài ra, nồng độ $\text{CO}_3^{\bullet-}$ sinh ra nhiều hơn rất nhiều lần so với $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [13]. Chính vì thế, tốc độ phân hủy của hợp chất hữu cơ bởi $\text{CO}_3^{\bullet-}$ có thể bù đắp hoặc vượt trội hơn sự suy giảm của chất hữu cơ gây ra bởi $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$, làm tăng hiệu suất phân hủy

của các PPCPs trong các quá trình trên.



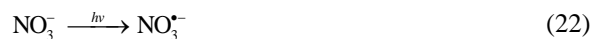
Ảnh hưởng Cl⁻: Trong cả hai quá trình, Cl⁻ điều ức chế tốc độ phân hủy của CF và LEV. k_{CF} và k_{LEV} giảm 17 – 35% khi tăng nồng độ Cl⁻ lên đến 10 mM. Ảnh hưởng ức chế tương tự của Cl⁻ trong hệ UV/AOPs cũng được quan sát trên nhiều hợp chất khác nhau (như Isoproturon, Amoxicillin, Oxytetracycline) trong các hệ AOP khác nhau [14]. Điều này là do sự suy giảm gốc tự do $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ khi có mặt Cl⁻ trong dung dịch. Bởi vì Cl⁻ bẫy gốc $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sinh ra gốc tự do thứ cấp (như Cl \bullet , ClOH \bullet , Cl $_2^{\bullet-}$) (Phương trình (16 – 20)) [12]. Trong một số trường hợp, Cl⁻ ức chế tốc độ phân hủy chất hữu cơ trong UV/PS nhiều hơn trong UV/H $_2\text{O}_2$ [14]. Điều này là do phản ứng Cl⁻ với $\bullet\text{OH}$ là phản ứng thuận nghịch nên $\bullet\text{OH}$ chỉ bị suy giảm một phần khi so sánh với $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Phương trình (18)&(19)).



Ảnh hưởng SO_4^{2-} : k_{CF} và k_{LEV} ảnh hưởng không đáng kể khi thêm 5 – 10 mM SO_4^{2-} trong dung dịch bởi vì SO_4^{2-} phản ứng chậm với $\bullet\text{OH}$ và dường như không phản ứng với $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Phương trình (21)) [15]. Kết quả là, nồng độ của các gốc tự do thay đổi không đáng kể với sự có mặt của 5 – 10 mM SO_4^{2-} .



Ảnh hưởng NO_3^- : NO_3^- ức chế tốc độ phân hủy CF và LEV nhiều nhất so với các ion còn lại. Cụ thể là, k_{CF} và k_{LEV} giảm 41,1 – 58,1% khi tăng nồng độ NO_3^- lên đến 10 mM. Lưu ý rằng, NO_3^- có thể bẫy cả hai gốc tự do $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ làm suy giảm nồng độ chúng trong quá trình UV/AOP, do đó, làm giảm tốc độ phân hủy của CF và LEV. Ngoài ra, sự có mặt của NO_3^- cũng có thể gây ra hiệu ứng cạnh tranh xúc tác quang với PS và H $_2\text{O}_2$, do đó làm suy giảm hiệu suất quang phân của PS và H $_2\text{O}_2$ [14]. Tuy nhiên, các báo cáo trước cũng chỉ ra rằng NO_3^- có thể xúc tiến quá trình phân hủy của chất hữu cơ nhờ vào sự tạo thành gốc tự do NO_3^{\bullet} và $\bullet\text{OH}$ (Phương trình (22-25)) [20].



3.5. Đề xuất các giải pháp nâng cao hiệu suất

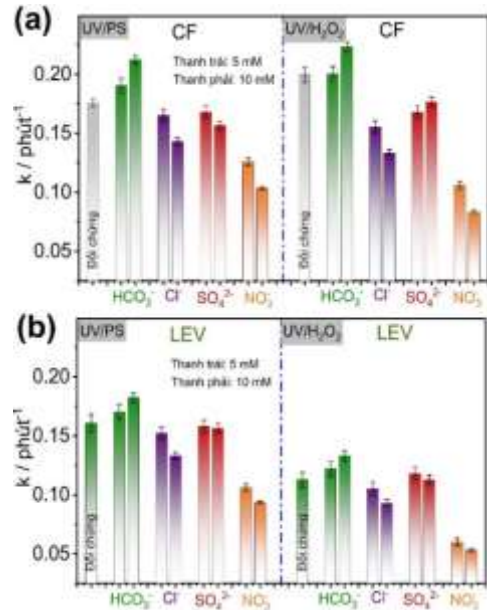
Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả tiếp tục đề xuất các giải pháp nhằm nâng cao hiệu suất phân hủy PPCPs của hai quá trình trên dựa trên kết quả nghiên cứu của mình và dựa trên các công trình nghiên cứu trước đây:

(1) Nâng cao hiệu suất quá trình bằng cách sử dụng các

thành phần ion khác như: HCO_3^- , $\text{Fe}^{2+}/\text{FeS}$, Cu^{2+} , Co^{2+} [14], [21], [22]. Lưu ý rằng, mặc dù các thành phần ion trên được báo cáo là xúc tiến quá trình phân hủy chất hữu cơ trong hệ UV/PS hoặc UV/H $_2\text{O}_2$, giới hạn nồng độ nhằm tăng hiệu suất cần phải được lựa chọn dựa trên thực nghiệm của từng chất ô nhiễm. Vì một liều lượng ít, hoặc quá dư điều có thể gây tác dụng ức chế của quá trình trên.

(2) Tăng cường độ đèn UV và tác nhân xúc tác (như liều lượng PS hoặc H $_2\text{O}_2$). Cường độ đèn UV có thể cải thiện đáng kể hiệu suất phân hủy chất hữu cơ [5]. Vì chúng làm tăng tốc độ quang phân của PS hoặc H $_2\text{O}_2$. Tương tự, liều lượng xúc tác cũng cải thiện đáng kể hiệu suất quá trình phân hủy như đã được nghiên cứu ở công trình này. Cần lưu ý rằng, việc tăng cường độ UV có thể làm tăng khả năng chi phí tiêu hao năng lượng và kèm theo các chi phí vận hành khác. Nên tăng liều lượng xúc tác ở một giới hạn nhất định vì việc liều lượng quá dư của xúc tác có thể ức chế quá trình phân hủy và có thể gây ảnh hưởng phụ đến môi trường dung dịch nước vì thời gian tồn đọng của chúng trong dung dịch.

(3) Kết hợp với các quá trình xử lý khác như điện hóa, hấp phụ, gia nhiệt, sinh học nhằm cải thiện hiệu suất loại bỏ chất ô nhiễm, như đã được nghiên cứu trong công trình trước đây của nhóm tác giả [12]. Lưu ý rằng, việc kết hợp song song hay nối tiếp các quá trình xử lý này thường phức tạp và đòi hỏi sự thiết kế thực nghiệm phù hợp nhằm nâng cao hiệu quả cộng hưởng của các quá trình lại với nhau.



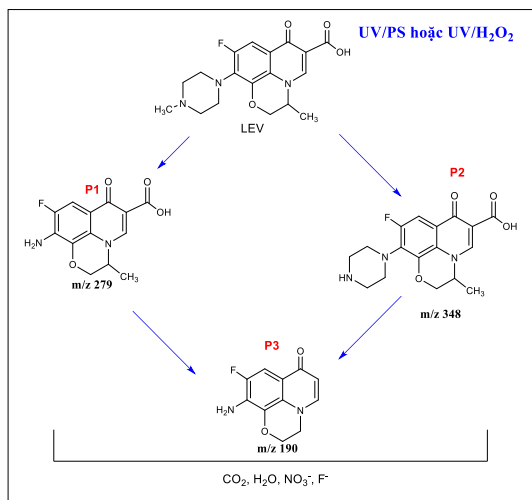
Hình 5. Ảnh hưởng của thành phần ion trong nước đến tốc độ phân hủy bậc 1 của (a) CF và (b) LEV. Điều kiện thí nghiệm:

[PPCPs] = 40 μM , [PS] $_0$ = [H $_2\text{O}_2$] = 0,4 mM, pH = 7, cường độ UV = 149 μM , V = 200 mL, t = 25°C. (Kết quả nghiên cứu ở Mục 3.4)

3.6. Thành phần sản phẩm phụ khi phân hủy levofloxacin

Levofloxacin được lựa chọn để phân tích sản phẩm phụ sinh ra trong quá trình phân hủy bởi UV/PS và UV/H $_2\text{O}_2$. Phương pháp phân tích LC-MS đã được áp dụng nhằm theo dõi các cấu tử hữu cơ có thể tạo thành trong quá trình [23]. Cơ chế con đường tạo sản phẩm trung gian được đề xuất trong Hình 6 dựa trên nghiên cứu trước đây [23]. Lưu ý rằng, các sản phẩm trung gian có thể tạo ra nhiều hơn trên thực tế và sự phân hủy LEV đến sản phẩm cuối cùng có thể trải qua nhiều

bước tiếp theo khác nhau. Trong công trình này, nhóm tác giả chỉ sơ lược vài sản phẩm chính quan sát được và thiết lập ngăn ngừa con đường phân hủy LEV trong hai hệ xúc tác trên.



Hình 6. Cơ chế phân hủy LEV trong UV/PS và UV/H₂O₂

4. Kết luận

Công trình đã nghiên cứu động học phân hủy của nhóm thuốc được phẩm và sản phẩm chăm sóc cá nhân (PPCPs) bao gồm CF, LEV, PCM trong quá trình UV/PS và UV/H₂O₂. Nghiên cứu chỉ ra rằng tốc độ phân hủy của PPCPs được cải thiện đáng kể trong cả hai quá trình UV/PS và UV/H₂O₂ khi so sánh với quá trình UV và PS đơn lẻ. Khi liều lượng của PS và H₂O₂ được tăng lên từ 0,4 mM đến 1,2 mM, tốc độ phân hủy của PPCPs tăng lên đáng kể trong cả hai quá trình UV/PS và UV/H₂O₂ (ví dụ: cả CF và LEV bị loại bỏ trên 90%). Kết quả là, hằng số tốc độ phân hủy bậc 1 của PPCPs tăng khoảng 1,6 – 2,5 lần, tùy thuộc vào quá trình và cả hợp chất ô nhiễm.

Trong quá trình UV/PS, gốc hydroxyl (•OH) và SO₄^{•-} là các gốc đóng góp chính vào sự phân hủy PPCPs, chiếm tổng thể trên 90% vào sự phân hủy PPCPs (trong đó •OH đóng góp trên 50%). Quá trình UV không đóng góp đáng kể vào tốc độ phân hủy bậc 1 của tất cả PPCPs. Trong quá trình UV/H₂O₂, •OH đóng vai trò chính vào sự phân hủy PPCPs. Tốc độ phân hủy bậc 1 của CF, LEV, và PCM có liên quan đến hằng số phản ứng bậc 2 của chúng với •OH, và được tính toán bằng phương pháp động học cạnh tranh với kết quả theo thứ tự: $k_{OH,PCM} (2,02 \times 10^{-1} M^{-1} s^{-1}) < k_{OH,PCM} (4,01 \times 10^{-1} M^{-1} s^{-1}) < k_{OH,CF} (5,47 \times 10^{-1} M^{-1} s^{-1})$. Sự có mặt của các ion trong dung dịch nước ảnh hưởng đến tốc độ phân hủy khác nhau của PPCPs và hằng số tốc độ phân hủy bậc 1 xếp theo thứ tự sau cho cả CF và LEV trong cả hai quá trình UV/PS và UV/H₂O₂: $k_{PPCPs} (\text{trong } NO_3^-) < k_{PPCPs} (\text{trong } Cl^-) < k_{PPCPs} (\text{trong } SO_4^{2-}) < k_{PPCPs} (\text{trong } HCO_3^-)$. Ngoài ra, công trình cũng đã đề xuất các giải pháp nhằm nâng cao hiệu suất của quá trình phân hủy PPCPs.

Lời cảm ơn: Công trình được tài trợ bởi Quỹ khoa học và công nghệ cấp Bộ 2023 mã số B2023.DNA.24.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] K. Guo, Z. Wu, S. Yan, B. Yao, W. Song, Z. Hua, X. Zhang, X. Kong, X. Li, J. Fang, "Comparison of the UV/chlorine and UV/H₂O₂ processes in the degradation of PPCPs in simulated drinking water

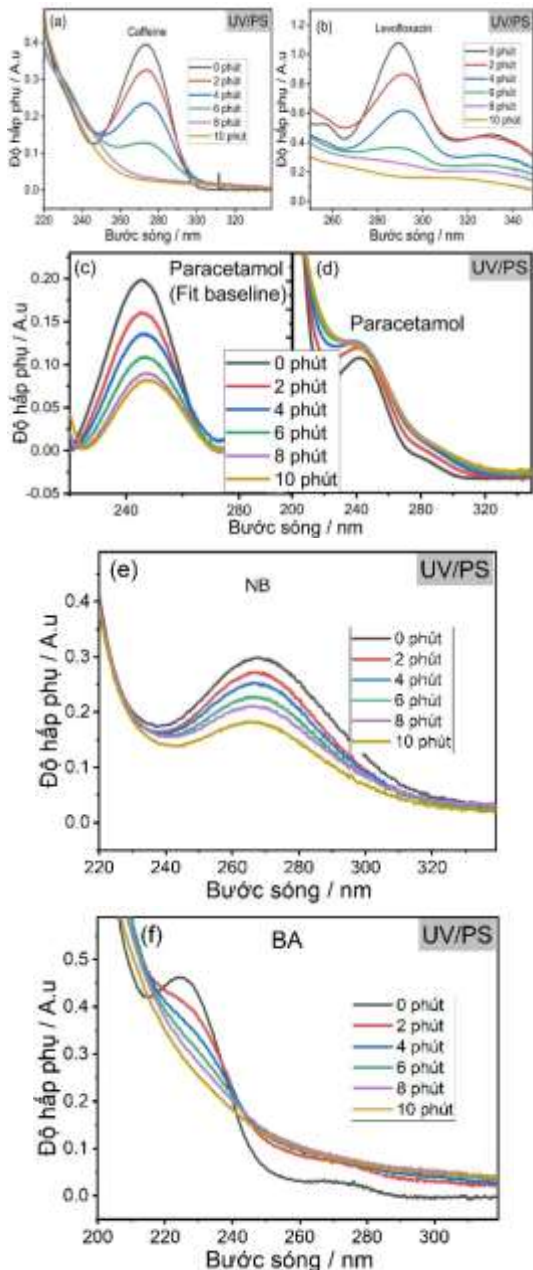
and wastewater: Kinetics, radical mechanism and energy requirements," *Water Res.* 147, 2018, 184–194.

- [2] K. Guo, Z. Wu, C. Shang, B. Yao, S. Hou, X. Yang, W. Song, J. Fang, "Radical Chemistry and Structural Relationships of PPCP Degradation by UV/Chlorine Treatment in Simulated Drinking Water", *Environ. Sci. Technol.* 51 (18), 2017, 10431–10439.
- [3] I. Kim, H. Tanaka, "Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment", *Environ. Int.* 35 (5), 2009, 793–802.
- [4] Y. Yang, Y. S. Ok, K.H. Kim, E.E. Kwon, Y. F. Tsang, "Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review", *Sci. Total Environ.* 596–597, 2017, 303–320.
- [5] L. Luo, A. T. Cooper, M. Fan, "Preparation and application of nanoglued binary titania-silica aerogel", *J. Hazard. Mater.* 161 (1), 2009, 175–182.
- [6] X. Ding, L. Gutierrez, J.P. Croue, M. Li, L. Wang, Y. Wang, "Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: Kinetics, mechanisms, and comparison", *Chemosphere* 253, 2020, 126655.
- [7] W.X. Lu, Y. Shao, N. Gao, J. Chen, H. Deng, F.P. Chu, N. An, "Investigation of clofibrac acid removal by UV/persulfate and UV/chlorine processes: Kinetics and formation of disinfection byproducts during subsequent chlor(am)ination", *Chem. Eng. J.*, 2017.
- [8] B. Li, X. Ma, J. Deng, Q. Li, W. Chen, G. Li, G. Chen, and J. Wang, "Comparison of acetaminophen degradation in UV-LED-based advance oxidation processes: Reaction kinetics, radicals contribution, degradation pathways and acute toxicity assessment", *Sci. Total Environ.* 723, 2020, 137993.
- [9] Y. Gao, J. Zhou, J. Zhang, C. Li, N. Gao, D. Yin, "Factors affecting UV/persulfate treatment of phenacetin and its disinfection byproduct formation potential", *Sep. Purif. Technol.* 256, 2021, 117819.
- [10] X. Zhang, K. Guo, Y. Wang, Q. Qin, Z. Yuan, J. He, C. Chen, Z. Wu, J. Fang, "Roles of bromine radicals, HOBr and Br₂ in the transformation of flumequine by the UV/chlorine process in the presence of bromide", *Chem. Eng. J.* 400, 2020, 125222.
- [11] L. Lian, B. Yao, S. Hou, J. Fang, S. Yan, W. Song, "Kinetic Study of Hydroxyl and Sulfate Radical-Mediated Oxidation of Pharmaceuticals in Wastewater Effluents", *Environ. Sci. Technol.*, 51 (5), 2017, 2954–2962.
- [12] N.T. Hoang, T.D. Manh, V.T. Nguyen, N.T. Thy Nga, F.M. Mwazighe, B.D. Nhi, H.Y. Hoang, S. Chang, W. W.J. Chung, D.D. Nguyen, "Kinetic study on methylene blue removal from aqueous solution using UV/chlorine process and its combination with other advanced oxidation processes," *Chemosphere* 308, 2022, 136457.
- [13] N.T. Hoang, V.T. Nguyen, N.D. Minh Tuan, T.D. Manh, P.C. Le, D.V. Tac, F.M. Mwazighe, "Degradation of dyes by UV/Persulfate and comparison with other UV-based advanced oxidation processes: Kinetics and role of radicals", *Chemosphere* 298, 2022, 134197.
- [14] W. Pang, J. Yao, T.S. Knudsen, Y. Cao, B. Liu, H. Li, M. Li, J. Zhu, "Degradation of three typical hydroxamic acids collectors via UVA-B activated H₂O₂ and persulfate: Kinetics, transformation pathway, DFT calculation and toxicity evaluation", *Chem. Eng. J.* 451, 2023, 138639.
- [15] F. Lai, F.X. Tian, B. Xu, W.K. Ye, Y.Q. Gao, C. Chen, H.B. Xing, B. Wang, M.J. Xie, X.J. Hu, "A comparative study on the degradation of phenylurea herbicides by UV/persulfate process: Kinetics, mechanisms, energy demand and toxicity evaluation associated with DBPs," *Chem. Eng. J.* 428, 2022, 132088.
- [16] D. Wen, W. Li, J. Lv, Z. Qiang, M. Li, "Methylene blue degradation by the VUV/UV/persulfate process: Effect of pH on the roles of photolysis and oxidation", *J. Hazard. Mater.* 391, 2020, 121855.
- [17] N.T. Hoang, D.N. Bui, T.D. Manh, N.T. Tram, V.D. Ngo, F.M. Mwazighe, H.Y. Hoang, V.T. Le, "Electrochemical degradation of indigo carmine, P-nitrosodimethylaniline and clothianidin on a fabricated Ti/SnO₂-Sb/Co-βPbO₂ electrode: Roles of radicals, water matrices effects and performance", *Chemosphere* 313, 2023, 137352.
- [18] Y. Xiao, L. Zhang, W. Zhang, K.Y. Lim, R.D. Webster, T.T. Lim, "Comparative evaluation of iodoacids removal by UV/persulfate and UV/H₂O₂ processes", *Water Res.* 102, 2016, 629–639.
- [19] T. Chen, J. Ma, Q. Zhang, Z. Xie, Y. Zeng, R. Li, H. Liu, Y. Liu, W. Lv, G. Liu, "Degradation of propranolol by UV-activated persulfate oxidation: Reaction kinetics, mechanisms, reactive sites, transformation pathways and Gaussian calculation," *Sci. Total Environ.* 690, 2019, 878–890.
- [20] Y. Peng, H. Shi, Z. Wang, Y. Fu, and Y. Liu, "Kinetics and reaction mechanism of photochemical degradation of diclofenac by UV-

- activated peroxymonosulfate”, *RSC Adv.* 11 (12), 2021, 6804–6817.
- [21] F. Yang, B. Sheng, Z. Wang, R. Yuan, Y. Xue, X. Wang, Q. Liu, and J. Liu, “An often-overestimated adverse effect of halides in heat/persulfate-based degradation of wastewater contaminants”, *Environ. Int.* 130, 2019, 104918.
- [22] .. Cai, Zhou, M., Yang, W. Pan, Y. Lu, X. and K.G. Serrano, “Degradation and mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by thermally activated persulfate oxidation”, *Chemosphere* 212, 2018, 784 - 793.
- [23] X. Liu, Y. Liu, S. Lu, Z. Wang, Y. Wang, G. Zhang, X. Guo, W. Guo, T. Zhang, and B. Xi, “Degradation difference of ofloxacin and levofloxacin by UV/H₂O₂ and UV/PS (persulfate): Efficiency, factors and mechanism”, *Chem. Eng. J.* 385, 2020, 123987.

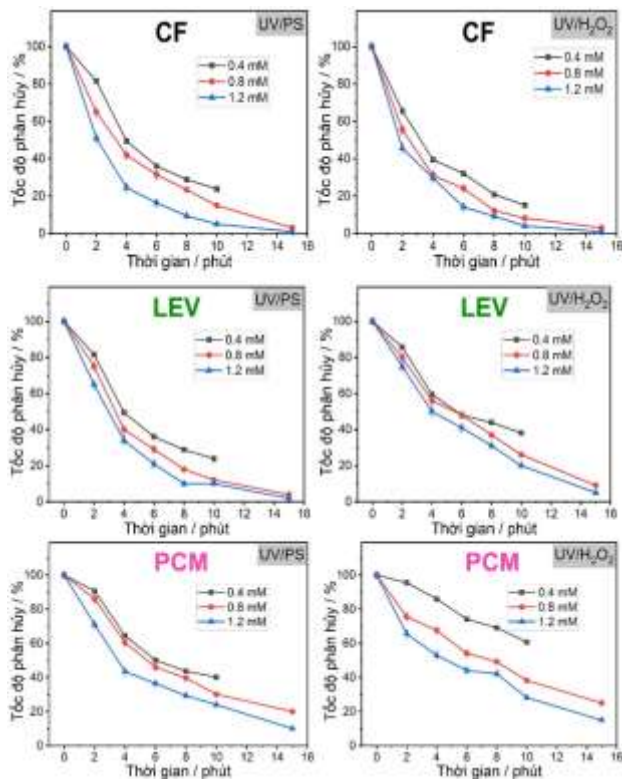
THÔNG TIN HỖ TRỢ

Hình S1. Phổ UV-Vis của CF, LEV, PCM, NB, và BA trong quá trình UV/PS. Điều kiện thí nghiệm: [PPCPs] = NB = BA = 40 μM, cường độ UV = 149 μW cm², V = 200 mL

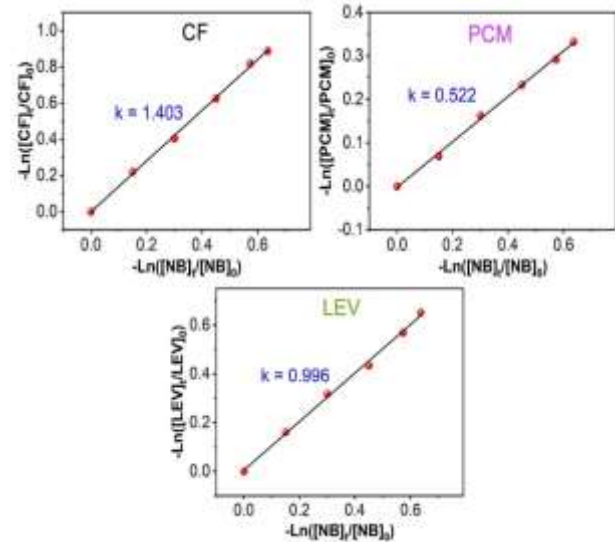


Lưu ý: Hình S1-c: phổ UV-Vis của PCM sau khi được fit đường nền từ Hình S1-d (kết quả phân hủy PCM trong UV/PS)

Hình S2. Ảnh hưởng của liều lượng PS và H₂O₂ đến tốc độ phân hủy PPCPs trong UV/PS và UV/H₂O₂. Điều kiện thí nghiệm: [PPCPs] = 40 μM, cường độ UV = 149 μW cm², V = 200 mL



Hình S3. Động học cạnh tranh của PPCPs/NB đối với •OH. Điều kiện thí nghiệm: [PPCPs] = 40 μM, [NB] = 40 μM, cường độ UV = 149 μW cm², [TBA] = 200 mM, V = 200 mL



Bảng S1. Hằng số tốc độ phản ứng bậc 2 của PPCPs với •OH

	$(k_{\bullet\text{OH},\text{PPCPs}}/k_{\bullet\text{OH},\text{NB}}) -$	$k_{\bullet\text{OH},\text{NB}}/10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{\bullet\text{OH},\text{PPCPs}}/10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
CF	0,704	3,9	5,47
LEV	0,996	3,9	4,1
PCM	0,522	3,9	2,02