

SYNTHESIS, CHARACTERISTICS, AND PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF ANTIBIOTICS IN WATER USING ZnO-Fe₃O₄-CHITOSAN COMPOSITE**Bui Minh Quy***, Nguyen Thi Luyen

TNU - University of Sciences

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	12/3/2024	The article has studied the three-component composite material ZnO, Fe ₃ O ₄ , and chitosan (CMZ). The results showed that composite materials with chitosan concentrations ranging from 5 to 20% were successfully synthesized. CMZ had a smaller crystalline size than the composite material without chitosan. The magnetism of CMZ was quite good. The magnetic saturation of the material decreased as the chitosan content increased. CMZ had a porous surface, existing as clumps with a surface area of 59.2 m ² /g. The band gap energy had a value of 2.83 eV, smaller than that of individual ZnO. CMZ material with a chitosan concentration of 5% was able to decompose the antibiotics moxifloxacin and levofloxacin from water under light, with efficiencies of 89.0% and 84.5%, respectively, after 180 minutes of illumination. The antibiotic decomposition process followed the Langmuir-Hinshelwood first-order kinetic model, with moxifloxacin decomposing faster than levofloxacin. The mechanism of photocatalytic decomposition was also discussed in this study.
Revised:	10/6/2024	
Published:	11/6/2024	
KEYWORDS		
ZnO		
Chitosan		
Fe ₃ O ₄		
Antibiotic		
Photocatalysis		

TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY KHÁNG SINH TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU COMPOZIT ZnO-Fe₃O₄-CHITOSAN**Bùi Minh Quý***, Nguyễn Thị Luyến

Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	12/3/2024	Bài báo nghiên cứu về vật liệu tổ hợp ba thành phần ZnO, Fe ₃ O ₄ và chitosan (CMZ). Kết quả cho thấy, đã tổng hợp thành công vật liệu compozit với nồng độ chitosan từ 5 – 20%. Vật liệu CMZ có kích thước tinh thể nhỏ hơn so với vật liệu compozit khi không có chitosan. CMZ có từ tính khá tốt, từ độ bão hòa của vật liệu giảm khi hàm lượng chitosan trong vật liệu tăng. CMZ có bề mặt xốp, tồn tại ở dạng kết đám với diện tích bề mặt bằng 59,2 m ² /g. Năng lượng vùng cấm có giá trị bằng 2,83eV, nhỏ hơn so với ZnO riêng rẽ. Vật liệu CMZ với nồng độ chitosan là 5% có khả năng loại bỏ kháng sinh moxifloxacin và levofloxacin ra khỏi môi trường nước dưới điều kiện chiếu sáng, với hiệu suất lần lượt là 89,0% và 84,5% sau 180 phút chiếu sáng. Quá trình phân hủy kháng sinh tuân theo mô hình động học bậc nhất Langmuir – Hinshelwood với tốc độ phân hủy moxifloxacin diễn ra nhanh hơn levofloxacin. Cơ chế quá trình phân hủy quang xúc tác cũng được bàn luận trong nghiên cứu này.
Ngày hoàn thiện:	10/6/2024	
Ngày đăng:	11/6/2024	
TỪ KHÓA		
ZnO		
Chitosan		
Fe ₃ O ₄		
Kháng sinh		
Quang xúc tác		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.9877>

* Corresponding author. Email: quybm@tnus.edu.vn

1. Giới thiệu

Moxifloxacin (MFX: $C_{21}H_{24}FN_3O_4$) và levofloxacin (LFX: $C_{18}H_{20}FN_3O_4$) là một loại kháng sinh thuộc thể hệ thứ hai trong nhóm floroquinolon được sử dụng rộng rãi trong dược phẩm. MFX và LFX có hiệu quả kháng khuẩn mạnh với các vi khuẩn gram dương và gram âm cũng như các bệnh nhiễm trùng. Các nghiên cứu về nồng độ kháng sinh tại nhiều quốc gia trên thế giới cho thấy có một lượng lớn kháng sinh tồn tại trong nước mặt, nước thải sinh hoạt và nước sông [1] – [3]. Đây là một trong những nguyên nhân dẫn đến tình trạng kháng kháng sinh đối với con người [1]. Việt Nam là một trong những quốc gia tiêu thụ lượng kháng sinh lớn nhất trên thế giới [4] – [7]. Nhiều loại kháng sinh đã được tìm thấy trong các mẫu nước sông Mekong, sông và kênh ở đồng bằng sông Cửu Long, sông Cầu chảy qua địa phận các tỉnh Bắc Kạn, Thái Nguyên và Bắc Ninh [4] – [7]. Do vậy, cần phải loại bỏ dư lượng kháng sinh ra khỏi nguồn nước. Có nhiều phương pháp để loại bỏ kháng sinh ra khỏi nguồn nước nhưng phương pháp phân hủy quang xúc tác dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời là phương pháp được sử dụng nhiều bởi nó tận dụng được nguồn năng lượng tái tạo, hiệu quả xử lý cao [8]. ZnO là một chất bán dẫn thường được sử dụng nhiều làm chất xúc tác quang hóa. Tuy nhiên, do ZnO có độ rộng vùng cấm rộng (khoảng 3,2 eV) nên hoạt tính quang xúc tác của ZnO bị giới hạn ở bước sóng trong vùng UV. Để khắc phục hạn chế này, ZnO đã được kết hợp với nhiều kim loại, oxit kim loại, các chất hữu cơ để làm giảm năng lượng vùng cấm và tăng khả năng phân hủy quang xúc tác [9]. Chitosan được biết đến là một polyme sinh học, thân thiện với môi trường. Chitosan có cấu trúc phân tử chứa các nhóm chức dễ dàng biến tính hóa học. Nhóm chức -OH bậc 1, -OH bậc 2 và các nhóm $-NH_2$ là các trung tâm hoạt động hóa học của chitosan. Ngoài ra trên các nhóm này còn có nguyên tử O, N với đôi điện tử chưa phân chia, đóng vai trò như những tác nhân nucleophin và tham gia vào một số phản ứng chuyển hóa [10]. Do vậy, chitosan có nhiều lợi thế trong lĩnh vực xử lý môi trường nhờ khả năng liên kết hay tạo phức của các nhóm chức này với chất ô nhiễm [11]. Nano sắt từ oxit Fe_3O_4 là một oxit dễ tổng hợp, ổn định và định hướng tốt trong từ trường nhờ tính siêu thuận từ [12]. Đã có một số công bố về việc kết hợp tính chất hấp phụ - từ của chitosan - Fe_3O_4 [13], [14], tính chất hấp phụ - quang xúc tác của chitosan-ZnO [15], tính chất quang - từ của ZnO - Fe_3O_4 [16]. Các vật liệu compozit hình thành có khả năng xử lý các chất ô nhiễm, thu hồi và tái sử dụng tốt. Có thể nhận thấy, các công bố về việc tổng hợp vật liệu kết hợp cả ba tính chất quang - từ - hấp phụ của ZnO - Fe_3O_4 - chitosan còn khá khiêm tốn và chủ yếu hướng đến tính chất kháng khuẩn và xử lý chất màu hữu cơ của vật liệu [17]. Chưa có nghiên cứu hướng đến việc xử lý dư lượng chất kháng sinh trong nước của loại vật liệu này.

Bài báo này trình bày kết quả tổng hợp về một vật liệu tổ hợp ba thành phần, là sự kết hợp của ZnO với sắt từ oxit Fe_3O_4 và chitosan (CMZ) nhằm tạo ra vật liệu dạng compozit có cả ba tính chất quang xúc tác, từ tính và hấp phụ. Vật liệu được phân tích và xác định cấu trúc bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như XRD, SEM, BET, UV-DRS và VSM. Đồng thời, nghiên cứu cũng bước đầu khảo sát việc loại bỏ kháng sinh levofloxacin (LFX) và moxifloxacin (MFX) ra khỏi dung dịch nước bằng vật liệu đã tổng hợp theo phương pháp phân hủy quang xúc tác. Động học và cơ chế quá trình phân hủy quang xúc tác kháng sinh bằng vật liệu CMZ cũng được phân tích trong nghiên cứu này.

2. Thực nghiệm

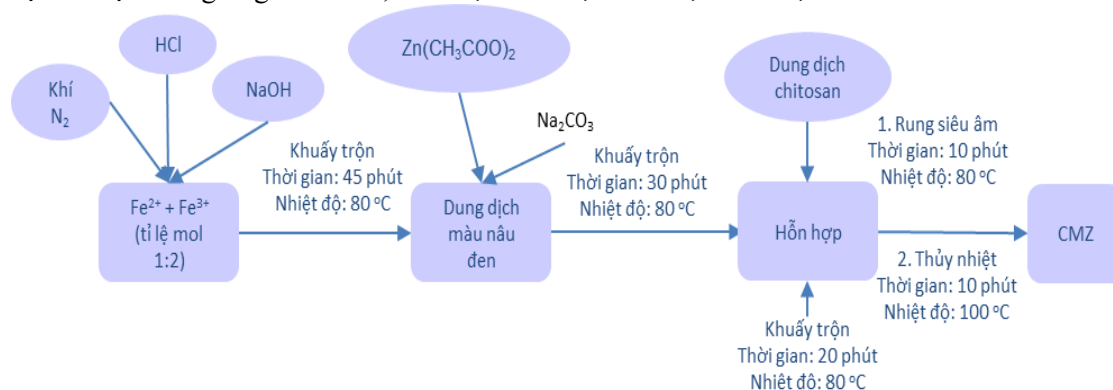
2.1. Hóa chất

Các hóa chất dùng trong thí nghiệm đều đạt tiêu chuẩn cho quá trình phân tích, có độ tinh khiết > 98%. Các chất kháng sinh chuẩn moxifloxacin và levofloxacin được cung cấp bởi Viện Kiểm nghiệm thuốc Trung ương, Việt Nam. Hóa chất dùng trong tổng hợp vật liệu gồm $FeCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 4H_2O$, NaOH, CH_3COOH , HCl, $Zn(CH_3COO)_2$, Na_2CO_3 và chitosan. Dung dịch các chất trong nghiên cứu được pha trong nước cất 2 lần.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp tổng hợp vật liệu

Quá trình tổng hợp vật liệu CMZ theo sơ đồ hình 1. Hòa tan 20 mL dung dịch muối Fe^{2+} 0,1M và 20 mL dung dịch muối Fe^{3+} 0,2M vào cốc thủy tinh. Trong quá trình hòa tan, bổ sung một lượng nhỏ axit HCl nhằm hạn chế sự thủy phân của muối sắt. Khuấy trộn dung dịch trên bề điều nhiệt trong thời gian 45 phút ở nhiệt độ 80 °C. Tiến hành sục khí N_2 đồng thời nhỏ từ từ dung dịch NaOH vào hệ phản ứng để pH dung dịch đạt pH = 13. Fe_3O_4 được hình thành khi dung dịch chuyển sang màu nâu đen. Tiếp theo, nhỏ từ từ 20 mL dung dịch $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1M và 10 mL Na_2CO_3 2M vào hệ phản ứng. Tiếp tục khuấy trộn trong 30 phút ở nhiệt độ 80 °C. Sau đó, nhỏ từ từ 25 mL dung dịch chitosan đã được hòa tan trong axit acetic vào dung dịch phản ứng. Quá trình tổng hợp tiếp tục trong thời gian 20 phút, nhiệt độ 80 °C ở điều kiện có khuấy. Sau đó cho hỗn hợp vào máy rung siêu âm trong 10 phút ở nhiệt độ 80 °C; Đưa dung dịch vào hệ thủy nhiệt, trong thời gian 10 phút ở 100 °C. Kết thúc quá trình tổng hợp, sử dụng nam châm để thu vật liệu, tiến hành rửa 2 - 3 lần với nước cất đến khi pH = 7 nhằm loại hết sản phẩm phụ và các chất dư thừa sau phản ứng. Làm khô vật liệu thu được ở nhiệt độ 80 °C trong thời gian 4 giờ. Trong quá trình tổng hợp, tiến hành thay đổi nồng độ chitosan là 0, 5, 10, 20, 40, 50%. Vật liệu đã tổng hợp được kí hiệu tương ứng là CMZ0, CMZ5, CMZ10, CMZ20, CMZ40, CMZ50.



Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu compozit CMZ

2.2.2. Phương pháp xác định tính chất vật liệu

Vật liệu sau khi tổng hợp tiến hành xác định thành phần cấu trúc mạng tinh thể bằng phương pháp XRD trên thiết bị nhiễu xạ tia X D2 – Phase (Brucker – Đức). Nghiên cứu hình thái, cấu trúc vật liệu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét SEM trên thiết bị hiển vi điện tử quét FE-SEM S-4800 (Hitachi-Nhật Bản). Diện tích bề mặt vật liệu được xác định bằng phương pháp khử hấp phụ đẳng nhiệt nitơ (BET) trên thiết bị Tri Star II (Mỹ). Tính chất quang học của vật liệu được xác định bằng phương pháp đo khuếch tán phản xạ UV-DRS trên hệ UV-Vis specphotometer UV-2600 (Shimadzu - Nhật Bản). Tính chất từ của vật liệu được xác định trên hệ từ kế mẫu rung. Nồng độ LFX, MFX được xác định bằng phương pháp UV-Vis trên thiết bị quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis U2900 (Hitachi – Nhật Bản) lần lượt tại bước sóng 290 nm và 295 nm.

2.2.3. Phương pháp nghiên cứu tính chất phân hủy quang xúc tác của vật liệu

Tiến hành pha 90 mL dung dịch kháng sinh LFX, MFX ở nồng độ lần lượt tương ứng là 18,87 và 20,00 mg/L, pH = 11. Cho vào dung dịch nghiên cứu 0,02 g vật liệu CMZ5. Trước mỗi thử nghiệm quang xúc tác, hỗn hợp được giữ trong bóng tối trong 30 phút để đảm bảo đạt được cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ. Nồng độ kháng sinh được xác định sau 30 phút hấp phụ trong bóng tối (C_{shp}). Tiếp đó, chiếu sáng mẫu bằng đèn UVB (Philip, 12W, $\lambda = 280 - 320$ nm). Sau một khoảng thời gian chiếu sáng nhất định ($t = 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180$ phút), 2 mL mẫu

được lấy ra khỏi hệ phản ứng để xác định nồng độ kháng sinh (C_t). Trong quá trình chiếu sáng, sử dụng nước bơm hồi lưu ngoài hệ phản ứng để giữ nhiệt độ trong dung dịch ổn định. Vật liệu quang xúc tác CMZ5 được loại bỏ bằng cách sử dụng từ tính của nam châm.

Hiệu suất quá trình phân hủy kháng sinh khi chiếu sáng (H) được xác định theo công thức (1):

$$H = (C_{shp} - C_t) \cdot 100 / C_{shp} \quad (1)$$

Trong đó: C_{shp} , C_t (mg/L) là nồng độ sau 30 phút hấp phụ trong bóng tối và nồng độ tại thời điểm chiếu sáng t của kháng sinh; H (%) là hiệu suất phân hủy kháng sinh khi chiếu sáng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả đặc trưng vật liệu

3.1.1. Kết quả XRD

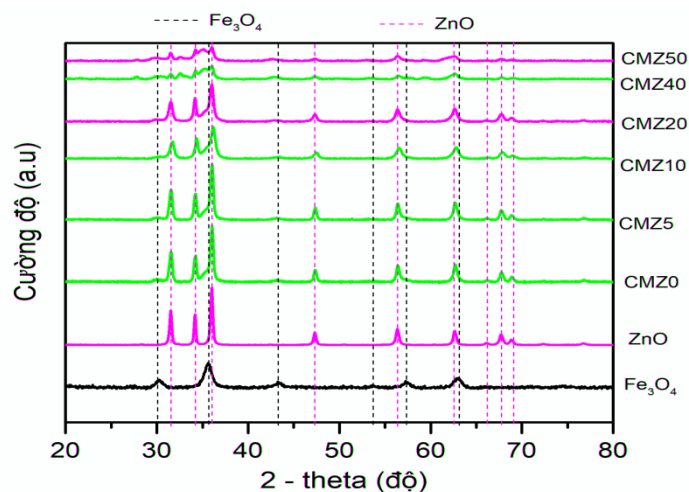
Kết quả giản đồ nhiễu xạ XRD của các vật liệu ZnO, Fe_3O_4 và CMZ theo nồng độ chitosan được thể hiện trong hình 2. Kết quả cho thấy, trên giản đồ của ZnO và Fe_3O_4 riêng rẽ đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng. Cụ thể, trên giản đồ XRD của ZnO xuất hiện các đỉnh tại góc 2-theta = {31,7; 34,4; 36,2; 47,5; 56,5; 62,8; 66,3; 67,7; 69,0}; tương ứng với các vị trí (hkl) lần lượt là (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) – đây là các đỉnh đặc trưng cho tinh thể ZnO ở dạng lục giác wurzite [9]. Trên giản đồ XRD của Fe_3O_4 có các đỉnh đặc trưng tại góc 2-theta = {30,3°; 35,7°; 43,3°; 53,7°; 57,3°; 63,0°} tương ứng với các mặt mạng tinh thể dạng lập phương tâm mặt của Fe_3O_4 (hkl) = {(220), (311), (400), (422), (511) và (400)} [12].

Trên giản đồ nhiễu xạ của các vật liệu CMZ có thể nhận thấy, ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho ZnO được xuất hiện rõ nét, còn xuất hiện đỉnh phổ với cường độ nhỏ tại vị trí 2-theta = 30,3 và 43,3° là các đỉnh đặc trưng của Fe_3O_4 . Mặt khác, quan sát đỉnh nhiễu xạ của CMZ tại vị trí $2\theta = 36,1^\circ$ nhận thấy đỉnh nhiễu xạ này có chân rộng hơn so với ZnO riêng rẽ. Điều này có thể do sự xuất hiện của Fe_3O_4 dẫn đến sự cộng dồn 2 đỉnh của vật liệu ZnO và Fe_3O_4 ở vị trí tương ứng 36,2° và 35,7°. Hơn nữa, ba đỉnh nhiễu xạ này sắc nét và có cường độ nhiễu xạ cao đối với vật liệu CMZ0 (nồng độ chitosan bằng 0). Do chitosan là vật liệu polyme nên trong khoảng 2-theta từ 20 - 80° không quan sát được đỉnh đặc trưng của chitosan, nhưng khi thay đổi nồng độ của chitosan, có sự thay đổi cường độ của các đỉnh nhiễu xạ của ZnO và Fe_3O_4 . Khi nồng độ chitosan từ 5 – 20% cường độ đỉnh nhiễu xạ này giảm. Khi nồng độ chitosan bằng 40 và 50% các đỉnh này bị biến dạng và không còn rõ nét các đỉnh đặc trưng của ZnO nữa. Điều này chứng tỏ, khi nồng độ chitosan thêm vào trong quá trình tổng hợp từ 0 – 20% đã không làm thay đổi đặc trưng của các vật liệu thành phần ZnO và Fe_3O_4 trong compozit CMZ. Các đặc trưng này thay đổi khi nồng độ chitosan từ 40 – 50%. Như vậy, khi nồng độ chitosan tăng có thể đã xảy ra tương tác giữa các nhóm chức của chitosan và ZnO, Fe_3O_4 nên làm thay đổi tính chất của vật liệu. Trên giản đồ của CMZ không xuất hiện các đỉnh lạ, chứng tỏ vật liệu chỉ gồm 3 thành phần chitosan, ZnO và Fe_3O_4 . Dựa trên kết quả này, sử dụng công thức Scherrer (2) [8] để xác định được kích thước tinh thể của CMZ0, CMZ5, CMZ10 và CMZ20. Các giá trị này lần lượt bằng 18,1; 8,4; 11,1 và 11,2 nm.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Trong đó, K là hằng số Scherrer (K = 0,9), λ là độ dài bước sóng của chùm tia X chiếu vào mẫu ($\lambda = 0,15406$ nm), β là độ rộng nửa chiều cao của pic nhiễu xạ - FWHM (radian), θ là vị trí đỉnh nhiễu xạ (radian)

Kết quả cho thấy, kích thước tinh thể của vật liệu giảm khi có mặt của chitosan trong quá trình tổng hợp. Điều này có thể giải thích như sau: chitosan có vai trò như một chất phân tán trong quá trình hình thành tinh thể, do vậy, khi có mặt chitosan các tinh thể tạo thành sẽ có kích thước nhỏ hơn so với khi không có chitosan. Tuy nhiên, chitosan là polyme có độ nhớt cao, nên khi hàm lượng chitosan lớn sẽ làm chậm tốc độ hình thành tinh thể của vật liệu và làm tinh thể có kích thước lớn. Hàm lượng chitosan càng lớn thì kích thước tinh thể càng lớn.

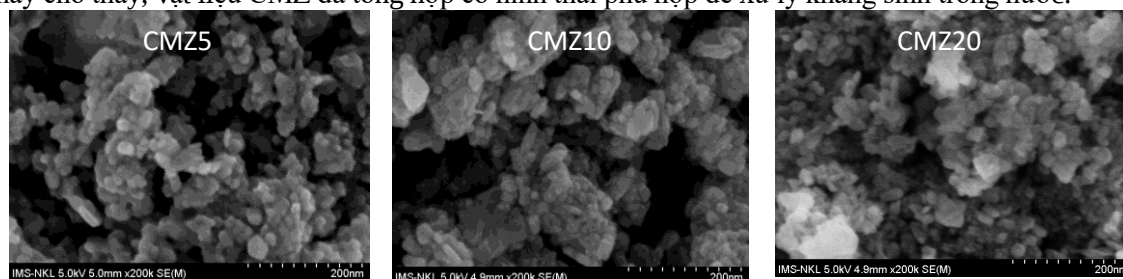


Hình 2. *Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu Fe_3O_4 , ZnO và CMZ theo tỉ lệ hàm lượng chitosan từ 0 đến 50%*

Từ kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ XRD của các vật liệu CMZ cho thấy, đã tổng hợp thành công vật liệu compozit ba thành phần gồm ZnO, Fe_3O_4 và chitosan, với hàm lượng chitosan tương ứng là 5; 10 và 20%. Do vậy, các vật liệu này được lựa chọn để tiếp tục nghiên cứu các đặc trưng của CMZ.

3.1.2. Kết quả phân tích hình thái vật liệu

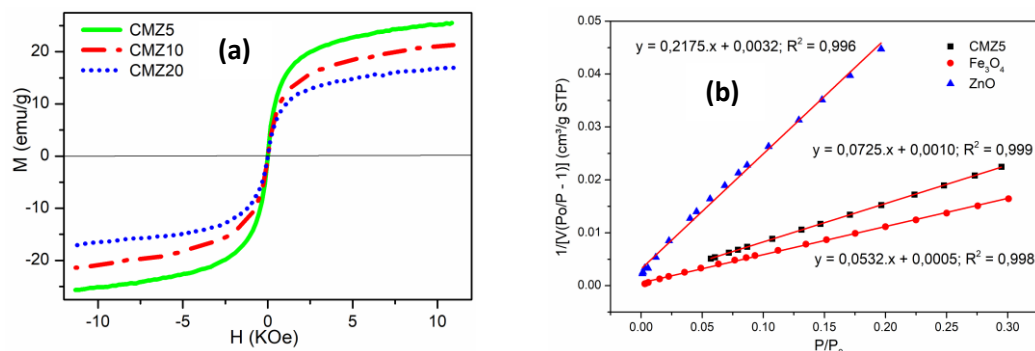
Kết quả ảnh SEM của các vật liệu CMZ5, CMZ10 và CMZ20 thể hiện trong Hình 3 cho thấy, CMZ có bề mặt khá xốp, phù hợp để tăng cường khả năng tích lũy kháng sinh lên bề mặt. Vật liệu CMZ tồn tại ở dạng đa phân tán, có kích thước hạt không đồng đều và kết đám trên bề mặt. Kết quả này cho thấy, vật liệu CMZ đã tổng hợp có hình thái phù hợp để xử lý kháng sinh trong nước.



Hình 3. *Ảnh SEM của vật liệu CMZ*

3.1.3. Kết quả từ độ bão hòa

Độ từ hóa của các vật liệu CMZ được thể hiện trong hình 4a cho thấy, các vật liệu CMZ đã tổng hợp đều đạt đến trạng thái từ độ bão hòa. Đường cong từ hóa đều đi qua gốc tọa độ chứng tỏ vật liệu khi tạo thành dạng compozit vẫn giữ được tính chất siêu thuận từ của Fe_3O_4 . Độ từ hóa của CMZ5, CMZ10 và CMZ20 lần lượt bằng 25,6; 21,3 và 16,9 emu/g. Kết quả này có thể giải thích do chitosan và ZnO là vật liệu không có từ tính, do vậy khi thêm vào trong quá trình tổng hợp sẽ làm giảm từ độ của vật liệu. Hàm lượng chitosan thêm vào càng lớn thì độ từ hóa càng giảm. Giá trị từ độ bão hòa của các vật liệu đã tổng hợp cao hơn kết quả đã được công bố trước đó $M_s = 10$ emu/g [17]. Điều này cho thấy quy trình tổng hợp của vật liệu là phù hợp để tổng hợp vật liệu compozit CMZ. Với kết quả này, vật liệu CMZ có thể dễ dàng thu hồi bằng từ trường của nam châm sau khi sử dụng. CMZ5 có độ từ hóa cao nhất, do vậy nghiên cứu này sử dụng vật liệu CMZ5 để xác định diện tích bề mặt vật liệu và nghiên cứu tính chất phân hủy quang xúc tác của vật liệu.



Hình 4. (a) Đường cong từ hóa của các vật liệu CMZ và (b) Phương trình BET dạng tuyến tính xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu

3.1.4. Kết quả diện tích bề mặt riêng vật liệu

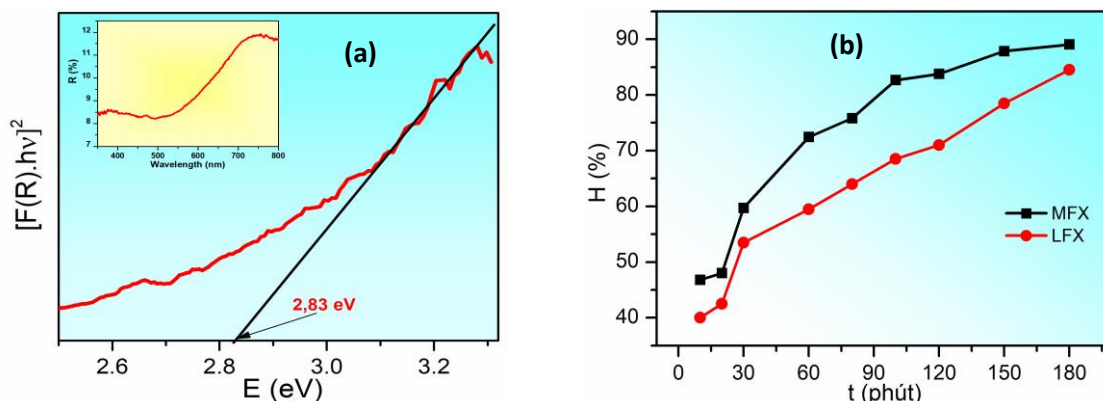
Diện tích bề mặt riêng của vật liệu CMZ5 được tính toán theo phương trình BET, đường kính mao quản được xác định theo phương pháp BJH, kết quả được thể hiện trong hình 4b và bảng 1.

Kết quả cho thấy, diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) của Fe₃O₄, ZnO và CMZ5 có giá trị lần lượt là 94,0; 19,7 và 59,2 m²/g. Diện tích bề mặt riêng của CMZ5 nhỏ hơn diện tích bề mặt riêng của Fe₃O₄ và lớn hơn so với diện tích bề mặt riêng của ZnO riêng rẽ. Kích thước lỗ trống của CMZ5 giảm so với kích thước lỗ trống của Fe₃O₄ và ZnO. Điều này có thể được giải thích là do chitosan là một polyme có độ nhớt cao, khi tạo thành vật liệu dạng compozit với Fe₃O₄ và ZnO đã đi vào trong khoảng không gian của vật liệu và làm giảm kích thước lỗ trống của vật liệu compozit CMZ.

Bảng 1. Kết quả xác định diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ trống của vật liệu CMZ5, Fe₃O₄ và ZnO

Vật liệu	V_m (cm ³ /g STP)	S_{BET} (m ² /g)	Kích thước lỗ trống (nm)
Fe ₃ O ₄	21,6	94,0	13,8
ZnO	4,5	19,7	14,2
CMZ5	13,6	59,2	9,8

3.1.5. Kết quả xác định năng lượng vùng cấm



Hình 5. (a) Giảm đồ Tauc của vật liệu CMZ5; (b) Hiệu suất phân hủy MFX và LFX khi chiếu sáng

Khả năng hấp thụ quang năng của vật liệu được xác định dựa vào năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu. Năng lượng vùng cấm (E_g) của CMZ5 được xác định dựa vào giảm đồ Tauc, biểu thị mối quan hệ giữa giá trị $(F(R)hv)^2$ với năng lượng photon E [18]. Theo phương trình Kubelka–Munk ta có: $F(R) = (1 - R)^2/2R$; Trong đó: $F(R)$ là hệ số hấp thụ, R là cường độ phản xạ; $E = hv$, h là hằng số Planck ($h = 6,602 \cdot 10^{-34}$ Js, v là tốc độ ánh sáng ($v = 3 \cdot 10^8$ m/s). Kết quả (hình 5a) cho

thấy, năng lượng vùng cấm của CMZ5 có giá trị bằng 2,83 eV. Giá trị này nhỏ hơn so với năng lượng vùng cấm của ZnO ($E_g = 3,2$ eV) [3], [15]. Điều này chứng tỏ việc kết hợp ZnO với Fe_3O_4 và chitosan đã làm giảm năng lượng vùng cấm của vật liệu. Kết quả này hi vọng sẽ làm tăng khả năng quang xúc tác của vật liệu đã tổng hợp do CMZ5 có vùng hấp thụ ánh sáng rộng hơn vùng hấp thụ ánh sáng của ZnO.

3.2. Tính chất phân hủy quang xúc tác của vật liệu

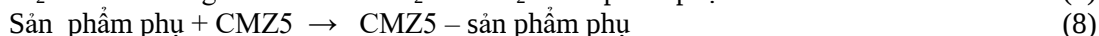
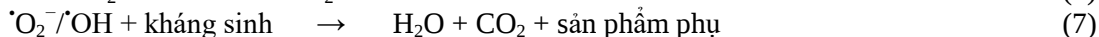
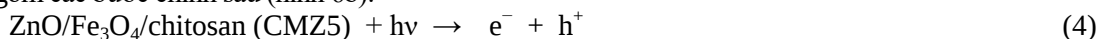
Tính chất phân hủy quang xúc tác của vật liệu được thể hiện thông qua khả năng loại bỏ kháng sinh MFX và LFX trong nước. Các thực nghiệm được tiến hành như mô tả trong mục 2.2.3. Kết quả thể hiện trong hình 5b cho thấy, vật liệu CMZ5 có khả năng phân hủy cả hai loại kháng sinh MFX và LFX. Hiệu suất phân hủy tăng khi thời gian chiếu sáng tăng. Sau 30 phút tiến hành hấp phụ trong bóng tối, nồng độ MFX, LFX giảm, tương ứng với hiệu suất hấp phụ trong bóng tối của CMZ5 lần lượt bằng 39,2 và 15,0%. Sau thời gian chiếu sáng từ 10 - 180 phút, hiệu suất phân hủy MFX và LFX lần lượt tăng từ 46,8 – 89,0% và từ 40,0 – 84,5%. Kết quả này cao hơn so với một số vật liệu đã dùng để xử lý MFX đã công bố trước đó như Ni/Mo. S_2 .MOF-5 ($H = 86\%$ [20]), CNABA hybrids ($H = 65\%$ [21]); các vật liệu để xử lý LFX như CNCs-GO ($H = 80,1\%$, $t = 4$ h [22]), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ($H = 82,0\%$, $t = 240$ phút [23]). Từ kết quả này, tiến hành nghiên cứu động học quá trình phân hủy MFX và LFX theo mô hình Langmuir – Hinshelwood (phương trình 3) [16]. Kết quả được thể hiện trên hình 6a.

$$\ln \frac{C_{shp}}{C_t} = k_{ap} \cdot t \quad (3)$$

Trong đó: C_{shp} và C_t là nồng độ chất kháng sinh sau 30 phút hấp phụ trong bóng tối và tại thời điểm t sau khi chiếu sáng (mg/L); k_{ap} là hằng số tốc độ phản ứng (phút⁻¹).

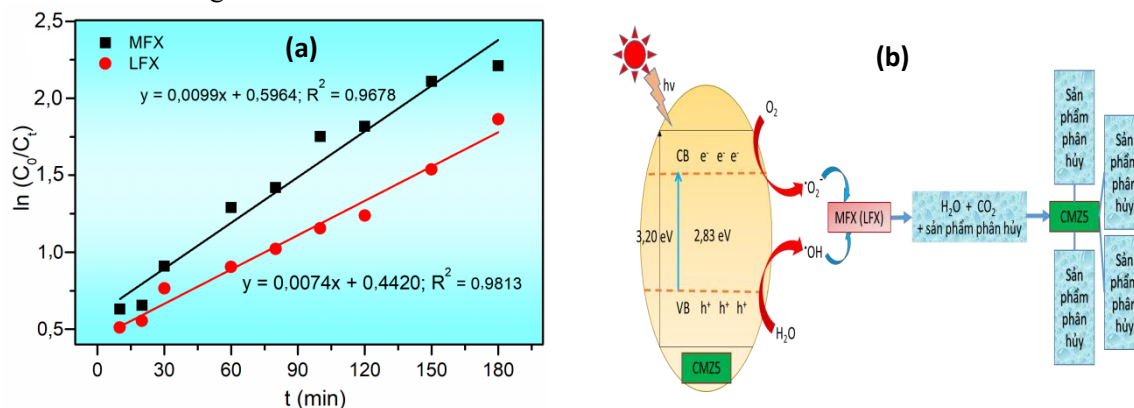
Động học quá trình phân hủy MFX và LFX được mô tả khá tốt theo mô hình Langmuir - Hinshelwood, với độ tương quan R^2 là 0,97 và 0,98. Chứng tỏ độ phân hủy của kháng sinh tăng dần theo thời gian chiếu sáng theo phản ứng đơn giản bậc 1. Trong đó hằng số tốc độ phản ứng k_{ap} của MFX ($k_{ap,MFX} = 9,9.10^{-3}$ phút⁻¹) lớn hơn so với LFX ($k_{ap,LFX} = 7,4.10^{-3}$ phút⁻¹). Kết quả này cho thấy, vật liệu CMZ5 có khả năng phân hủy các kháng sinh MFX và LFX trong nước. Khả năng phân hủy này có thể do tính chất quang xúc tác – hấp phụ của vật liệu CMZ5 đã tổng hợp. Do vậy có thể tiến hành các nghiên cứu sâu hơn về tính chất này của vật liệu, ứng dụng trong các nghiên cứu về xử lý môi trường.

Cơ chế về quá trình phân hủy MFX và LFX bằng CMZ5 dưới tác động của ánh sáng mặt trời có thể bao gồm các bước chính sau (hình 6b):



Dưới sự chiếu xạ của ánh sáng có năng lượng lớn hơn hoặc bằng năng lượng vùng cấm của CMZ5, các electron (e^-) trong vùng hóa trị (VB) của CMZ5 bị kích thích bởi các photon và dịch chuyển sang vùng dẫn (CB), tạo ra các cặp lỗ trống/electron (Phương trình (4)). Các lỗ trống được hình thành phản ứng với các phân tử H_2O để tạo ra các gốc $\cdot\text{OH}$ theo phương trình (5). Trong khi đó, một phần electron được tạo ra trên CB của CMZ5 phản ứng với O_2 hòa tan tạo thành các gốc $\cdot\text{O}_2^-$ (Phương trình (6)) và phần còn lại được chuyển đến CB của Fe_3O_4 để tiếp tục sản xuất $\cdot\text{O}_2^-$. Việc chuyển các electron được quang sinh từ ZnO sang Fe_3O_4 đã giúp hạn chế sự tái hợp của các hạt mang điện bị quang hóa. Tiếp đó, các gốc tự do có tính oxi hóa mạnh được tạo ra ($\cdot\text{O}_2^-$ và $\cdot\text{OH}$) tham gia vào quá trình phân hủy kháng sinh thành CO_2 , H_2O và các sản phẩm phụ (phương trình 7). Sau cùng, các sản phẩm phụ này tiếp tục bị hấp phụ bởi CMZ5 theo phương trình (8) [16], [20]. Quá trình này có thể được lặp lại cho đến khi chất ô nhiễm bị phân

hủy hoàn toàn. Như vậy, sự kết hợp giữa ZnO với Fe₃O₄ và chitosan đã giúp hạn chế sự tái hợp của các hạt mang điện giúp đẩy nhanh quá trình phân hủy kháng sinh và loại bỏ các chất ô nhiễm ra khỏi môi trường nước.



Hình 6. (a) Phương trình Langmuir - Hinshelwood phân hủy MFX và LFX;
(b) Cơ chế phân hủy quang xúc tác của CMZ5

4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu compozit ba thành phần ZnO - sắt từ oxit - chitosan với nồng độ chitosan từ 5 - 20%. Vật liệu có kích thước tinh thể nhỏ hơn so với vật liệu compozit hai thành phần khi không có chitosan. CMZ có từ tính khá tốt, từ độ bão hòa của vật liệu giảm khi hàm lượng chitosan trong vật liệu tăng. CMZ5 có bề mặt xốp, tồn tại ở dạng kết đám với diện tích bề mặt riêng bằng 59,2 m²/g. Năng lượng vùng cấm có giá trị bằng 2,83 eV, nhỏ hơn so với ZnO riêng rẽ. Vật liệu CMZ5 đã tổng hợp có khả năng loại bỏ kháng sinh MFX và LFX ra khỏi môi trường nước dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời. Hiệu suất phân hủy MFX và LFX lần lượt đạt 89,0% và 84,5% sau 180 phút chiếu sáng. Quá trình phân hủy kháng sinh tuân theo mô hình động học Langmuir - Hinshelwood. Tốc độ phân hủy MFX diễn ra nhanh hơn LFX. Cơ chế quá trình phân hủy quang xúc tác được cho là do việc hình thành các electron và lỗ trống để tạo thành các gốc tự do nhằm phân hủy kháng sinh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] P. Kovalakova, L. Cizmas, *et al.*, "Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review," *Chemosphere*, vol. 251, p. 126351, 2020.
- [2] S. Fekadu, E. Alemayehu, R. Dewil, and B. V. D. Bruggen, "Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge," *Sci. Total Environ.*, vol. 654, pp. 324–337, 2019.
- [3] I. T. Carvalho and L. Santos, "Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario," *Environ. Int.*, vol. 94, pp. 736–757, 2016.
- [4] N. D. G. Chau, Z. Sebesvari, F. Renaud, I. Rosendahl, M. Q. Hoang, and W. Amelung, "Occurrence and Dissipation of the Antibiotics Sulfamethoxazole, Sulfadiazine, Trimethoprim, and Enrofloxacin in the Mekong Delta, Vietnam," *PLoS One*, vol. 10, no. 7, 2015, Art. no. e0131855.
- [5] T. H. Ngo *et al.*, "Occurrence of pharmaceutical and personal care products in Cau River, Vietnam," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 10, pp. 12082–12091, 2021.
- [6] H. Q. Anh *et al.*, "Antibiotics in surface water of East and Southeast Asian countries: A focused review on contamination status, pollution sources, potential risks, and future perspectives," *Sci. Total Environ.*, vol. 764, p. 142865, 2021.
- [7] N. B. Vu, N. Dang, T. K. A. Nguyen, X. K. Le, and P. K. Thai, "Antibiotics in the aquatic environment of Vietnam: Sources, concentrations, risk and control strategy," *Chemosphere*, vol. 197, pp. 438–450, 2018.
- [8] M. F. Lanjwani, M. Tuzen, M. Y. Khuawar, and T. A. Saleh, "Trends in photocatalytic degradation of organic dye pollutants using nanoparticles: A review," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 159, p. 111613, Jan. 2024.

- [9] S. Goktas and A. Goktas, "A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review," *J. Alloys Compd.*, vol. 863, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.158734.
- [10] P. S. Bakshi, D. Selvakumar, K. Kadirvelu, and N. S. Kumar, "Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 150, pp. 1072–1083, 2020.
- [11] W. S. W. Ngah, L. C. Teong, and M. A. K. M. Hanafiah, "Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review," *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 4, pp. 1446–1456, 2011.
- [12] E. Karaca *et al.*, "Synthesis, characterization and magnetic properties of Fe₃O₄ doped chitosan polymer," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 373, pp. 53–59, 2015.
- [13] N. H. Abdullah, K. Shameli, E. C. Abdullah, and L. C. Abdullah, "Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: Synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes," *Compos. Part B Eng.*, vol. 162, pp. 538–568, 2019.
- [14] E. Asgari, A. Sheikhmohammadi, and J. Yeganeh, "Application of the Fe₃O₄-chitosan nano-adsorbent for the adsorption of metronidazole from wastewater: Optimization, kinetic, thermodynamic and equilibrium studies," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 164, pp. 694–706, 2020.
- [15] N. T. Nguyen, N. T. Nguyen, and V. A. Nguyen, "In Situ Synthesis and Characterization of ZnO/Chitosan Nanocomposite as an Adsorbent for Removal of Congo Red from Aqueous Solution," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 2020, pp. 1–8, 2020.
- [16] O. Długosz, K. Szostak, M. Krupiński, and M. Banach, "Synthesis of Fe₃O₄/ZnO nanoparticles and their application for the photodegradation of anionic and cationic dyes," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 3, pp. 561–574, 2021.
- [17] V. C. Nguyen, N. Lam, G. Nguyen, and Q. H. Pho, "Preparation of magnetic composite based on zinc oxide nanoparticles and chitosan as a photocatalyst for removal of reactive," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, pp. 1–8, 2015.
- [18] T. V. N. Nguyen *et al.*, "Synthesis and photocatalytic activity of ZnO / g-C₃N₄ materials under visible light," *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, vol. 10, no. 1S, pp. 18–23, 2021.
- [19] A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, "Zinc oxide-from synthesis to application: A review," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014.
- [20] A. Anum *et al.*, "Synthesis of Bi-Metallic-Sulphides/MOF-5@graphene Oxide Nanocomposites for the Removal of Hazardous Moxifloxacin," *Catalysts*, vol. 13, no. 6, p. 984, 2023.
- [21] Y. Liu *et al.*, "Aminobenzaldehyde covalently modified graphitic carbon nitride photocatalyst through Schiff base reaction: Regulating electronic structure and improving visible-light-driven photocatalytic activity for moxifloxacin degradation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 630, pp. 867–878, 2023.
- [22] J. Tao *et al.*, "Cellulose nanocrystals/graphene oxide composite for the adsorption and removal of levofloxacin hydrochloride antibiotic from aqueous solution: Nanocomposites adsorb antibiotics," *R. Soc. Open Sci.*, vol. 7, no. 10, 2020, doi: 10.1098/rsos.200857.
- [23] M. H. Al-Jabari *et al.*, "Adsorption study of levofloxacin on reusable magnetic nanoparticles: Kinetics and antibacterial activity," *J. Mol. Liq.*, vol. 291, p. 111249, 2019.
- [24] P. Raizada, A. Sudhaik, and P. Singh, "Photocatalytic water decontamination using graphene and ZnO coupled photocatalysts: A review," *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 509–525, 2019.