

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO ZnO TRÊN NỀN THAN SINH HỌC ỨNG DỤNG PHÂN HỦY KHÁNG SINH TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Đến tòa soạn 05-09-2022

Trần Quốc Toàn*, Đồng Đức Thiện

Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

Đồng Đức Thiện

Trường THPT Tân Yên số 1- Bắc Giang

Email: toantq@tnue.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS OF ZnO NANOMATERIALS ON BIOCHAR AND APPLICATION OF ANTIBIOTIC DEGRADATION IN AQUEOUS SOLUTION

In this study, ZnO-biochar (RHZ) composites were synthesized to overcome the ZnO-related problems (charge recombination, wider band gap, and poor visible light absorption) and improve the properties and photocatalytic performance of carbon-based ZnO photocatalysts. The antibacterial level of Sulfamethoxazole (SMZ) after treatment was checked by Bacillus subtilis activity. The research results show that the photocatalysis material has a great ability to degrade SMZ as well as other antibiotic residues in the water environment. RHZ composites can be used as stable, efficient, economical, and sustainable composite for the recovery of pharmaceutical wastewater.

Keywords: Photocatalytic degradation, antibiotics, ZnO, biochar, sulfamethoxazole.

1. GIỚI THIỆU

Các chất kháng sinh gần đây đã được tìm thấy trong nước mặt, nước ngầm và nước thải. Dư lượng kháng sinh khi thải ra môi trường sẽ làm biến đổi hoặc tiêu diệt các loài thủy sinh, tích lũy các chất độc hại trong cơ thể người và gây bệnh cho người, gây ra hiện tượng kháng kháng sinh [1]. Đã có nhiều kỹ thuật được phát triển để loại bỏ các chất kháng sinh, trong đó, công nghệ quang xúc tác được coi là phương pháp tiên tiến cho hiệu quả cao, chi phí thấp và thân thiện với môi trường, đã được dùng để xử lý nước thải ở các bệnh viện, các nhà máy sản xuất dược phẩm... [2-5]. ZnO là chất bán dẫn có nhiều tính chất độc đáo như năng lượng vùng cấm thẳng và rộng (3,27 eV), năng lượng liên kết exciton lớn (60 eV), đặc tính lý hóa ổn định, dễ tổng hợp và thân thiện với môi trường [6]. Tuy nhiên,

ZnO có hạn chế là sự tái kết hợp nhanh electron và lỗ trống quang sinh, đã làm giảm hiệu quả quang xúc tác của chúng. Điều này có thể được khắc phục bằng cách tạo ra vật liệu có kích thước nano hay pha tạp ZnO bằng các kim loại hay phi kim [7]. Carbon được xem là nguyên tố pha tạp đầy hứa hẹn cho khả năng điều khiển cả tính chất từ và tính dẫn loại p của ZnO [8]. Việc phân tán ZnO vào các chất nền carbon như graphene, graphene oxit đã được áp dụng tuy nhiên giá thành cao, quá trình tổng hợp phức tạp [8]. Gần đây, than sinh học (biochar) đã được quan tâm nhằm cải thiện hiệu suất quang xúc tác của vật liệu tổng hợp oxit kim loại [9]. Nghiên cứu này trình bày kết quả tổng hợp nano ZnO trên nền than sinh học theo phương pháp hóa siêu âm, thăm dò phân hủy kháng sinh Sulfamethoxazole (SMX) trong môi trường

nước. SMX có công thức phân tử là $C_{10}H_{11}N_3O_3S$, tên theo IUPAC là 4-Amino-N-(5-methylisoxazol-3-yl) benzensulphonamid. SMX là kháng sinh thuộc nhóm sulfonamide, được sử dụng rộng rãi trong chữa bệnh cho người, trong chăn nuôi và nuôi trồng thủy sản [10].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu

Vỏ trấu lấy tại nhà máy xay xát trên địa bàn tỉnh Thái Nguyên được rửa sạch, sấy khô đến độ ẩm <5%, có chứa khoảng 40% cellulose, 30% lignin, 20% silica. Các hóa chất: Sulfamethoxazole, $Zn(NO_3)_2$, NaOH, HCl là hóa chất tinh khiết của hãng Merck. Nước sử dụng trong các thí nghiệm là nước cất 2 lần và nước khử ion.

2.2. Chế tạo vật liệu

Vỏ trấu được rửa sạch bằng nước cất 2 lần, sấy khô trước khi đốt ở $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 5 phút ở môi trường yếm khí, sau đó đổ nhanh vào nước lạnh trước khi lọc và sấy ở $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 24 giờ thu được biochar trấu kí hiệu là RH. Sau đó cân 5 g RH cho vào cốc thủy tinh 1000 mL (đặt trong bể siêu âm), thêm vào cốc 150 mL dung dịch NaOH 0,5M. Tiếp theo nhỏ từ từ 150 mL dung dịch $Zn(NO_3)_2$ 0,25M vào cốc, khuấy trộn đều hỗn hợp và tiến hành rung siêu âm (ở tần số 50 kHz, công suất 250 W) trong 30 phút. Kết tủa thu được sau phản ứng được lọc, rửa nhiều lần bằng nước khử ion đến môi trường trung tính, sau đó sấy khô ở $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 24 giờ, ủ nhiệt ở $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 1 giờ. Vật liệu thu được (kí hiệu là RHZ) để nguội, nghiền nhỏ.

2.3. Phương pháp xác định các đặc trưng lý hóa của vật liệu

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được đo trên máy trên máy FESEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản); hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được đo trên máy trên máy JEOL JEM 1010 (Nhật Bản); phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được đo trên máy FESEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản); giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên máy D8 Advanced Brucker (Đức); phổ hồng ngoại (IR) được đo trên máy Iprestige 21; Shimadzu (Nhật Bản). Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp

phụ-giải hấp phụ N_2 (BET) trên máy MicroActive TriStar II Plus 2.03 (Mỹ).

2.4. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

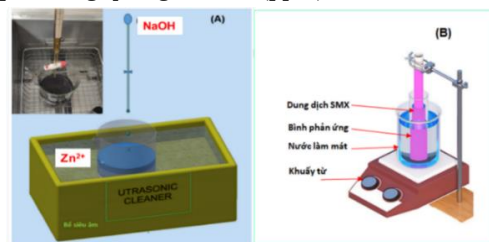
Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu RHZ, RH và ZnO (Z) được đánh giá bằng cách nghiên cứu sự phân hủy dung dịch SMX dưới sự chiếu sáng của tia UVA (đèn Philip-8W): cân 50 mg mỗi loại vật liệu (RH, ZnO, RHZ) cho vào 3 ống đong chứa 400 mL dung dịch SMX nồng độ 5,0 ppm trong môi trường trung tính ($\text{pH}=7,0$). Tiến hành khuấy trộn đều bằng máy khuấy từ trong bóng tối 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó, sử dụng đèn UVA để chiếu sáng trong 150 phút, cứ 30 phút lấy mẫu một lần, dung dịch lấy ra được ly tâm với tốc độ 6500 vòng/phút nhằm loại bỏ kết tủa. Dung dịch sau ly tâm được lọc sạch và cho vào lọ tối màu, phân tích trên máy HPLC để xác định nồng độ SMX. Để hạn chế ảnh hưởng của ánh sáng bên ngoài, toàn bộ hệ thí nghiệm được đặt trong phòng tối. Đồng thời bình phản ứng được làm mát xung quanh bằng nước để duy trì nhiệt độ phản ứng là $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Lượng chất bị quang xúc tác phân hủy được đánh giá qua hiệu suất quang xúc tác:

$$H = \frac{C_0 - C_{cb}}{C_0} \times 100\%$$

+ C_0 : nồng độ của chất tại thời điểm ban đầu (ppm);

+ C_{cb} : nồng độ của chất tại thời điểm sau khi phản ứng quang xúc tác (ppm).



Hình 1. Mô hình thí nghiệm a) chế tạo RHZ, b) quang xúc tác xử lý SMX sử dụng đèn UVA

2.5. Nghiên cứu hoạt tính kháng khuẩn

Phương pháp đo đường kính vòng kháng khuẩn theo mô tả của Hadacek [11] được sử dụng để xác định khả năng kháng khuẩn *Bacillus subtilis* (BS) của SMX. Khả năng kháng khuẩn của SMX được xác định dựa trên sự hình thành vòng kháng khuẩn xung quanh giếng thạch nhỏ dung

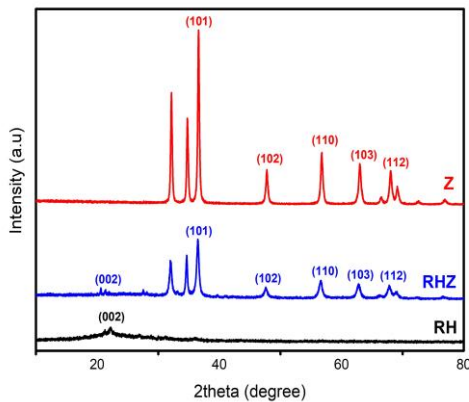
dịch cần thử (SMX 5,0 ppm, và dung dịch SMX sau 90, 120 phút quang xúc tác). Mật độ vi khuẩn khoảng 10^6 vi khuẩn/mL được phân tán đều trên bề mặt của đĩa thạch Luria Bertani với thể tích dịch vi khuẩn là 100 μ L. Tiến hành đục lỗ tạo giếng thạch đường kính 8 mm và nhỏ vào mỗi giếng thạch 50 μ L dung dịch cần thử hoạt tính kháng khuẩn. Đĩa Petri được nuôi cấy ở 30 $^{\circ}$ C trong 24 giờ trước khi đo đường kính của vòng kháng khuẩn. Các thí nghiệm được lặp lại 3 lần.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng lý hóa của vật liệu

3.1.1. Giảm nhiễu xạ tia X

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của vật liệu được trình bày ở hình 2.



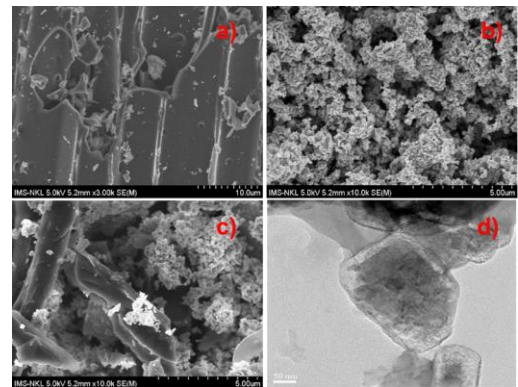
Hình 2. Giảm nhiễu xạ của RH, Z, RHZ

Kết quả hình 2 cho thấy, giảm nhiễu xạ của RH xuất hiện đỉnh (002) với cường độ lớn $2\theta=23^{\circ}$ tương ứng với đỉnh của cấu trúc lớp carbon chứa nhiều các liên kết oxi [10], ZnO xuất hiện các đỉnh đặc trưng tại các góc 2θ là 34,40; 36,22; 47,61; 56,58; 62,85; 67,08; 69,08 tương ứng với

các góc phản xạ (002), (101), (102), (110), (103), (112) và (201) của cấu trúc lục giác wurtzite của vật liệu ZnO [6-7]. Vật liệu tổ hợp RHZ cho các đỉnh đặc trưng của cả ZnO và RH chứng tỏ ZnO đã được tạo ra trên bề mặt của RH [8].

3.1.2. Hình thái học bề mặt

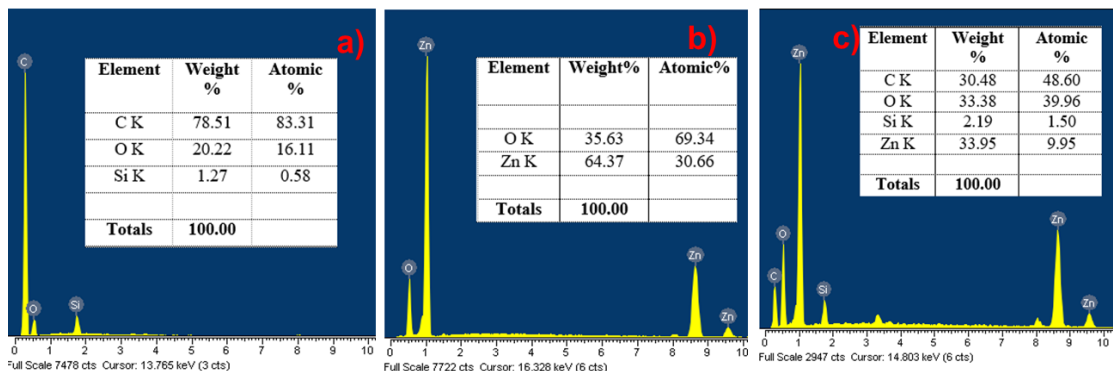
Kết quả cho thấy RH (hình 3.a) có cấu trúc tấm mỏng, xuất hiện các lỗ mao quản/xốp trên bề mặt có kích thước lớn [10], trong khi đó ZnO (hình 3.b) là các đám có hình đa giác chứa các hạt nhỏ hơn với cấu trúc nano kích thước khoảng 40-60 nm (hình 3.d) [7]. Sau khi tổ hợp với nhau các hạt nano ZnO đã bám lên bề mặt vật liệu RH làm hình thái bề mặt của RHZ (hình 3.c) thay đổi đáng kể so với RH [8].



Hình 3. Ảnh SEM a) RH; b) ZnO; c) RHZ; Ảnh TEM d) ZnO

3.1.3. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)

Phân tích phổ EDX cho thấy, RH xuất hiện các peak đặc trưng của các nguyên tố C, O và Si (hình 4 a) chứng tỏ RH có thành phần chính là C, O, Si, trong đó C, O có hàm lượng cao nhất [10].

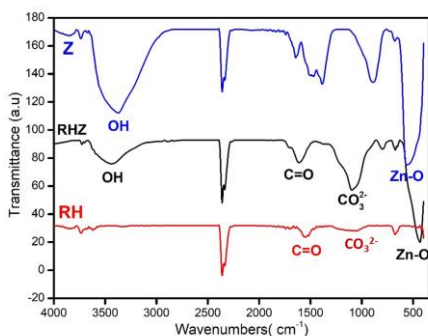


Hình 4. Phổ EDX a) RH; b) ZnO; c) RHZ

Phổ EDX của vật liệu ZnO (hình 4.b) chỉ xuất hiện các peak đặc trưng của Zn và O điều này chứng tỏ nano ZnO điều chế được là tinh khiết. EDX của RHZ (hình 4.c) xuất hiện các peak đặc trưng của các nguyên tố C, O, Si, Zn chứng tỏ RHZ có thành phần chính là C, O, Si, Zn, trong đó C, O, Zn có hàm lượng cao nhất. Như vậy, RHZ được tổ hợp từ RH và ZnO, trong quá trình tổ hợp các muối Zn^{2+} đã phản ứng với các nhóm chức chứa oxy ở bề mặt của than trâu, tạo ra ZnO làm thay đổi thành phần O, Zn trong RHZ so với RH [8].

3.1.4. Phổ hồng ngoại (FT-IR)

Kết quả hình 5 cho thấy, phổ IR của RH xuất hiện vân phổ ở tần số $1546,91\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm $-C=O$, vân phổ ở tần số $1045,41\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm CO_3^{2-} [10]. Phổ IR của ZnO xuất hiện vân phổ rộng, có cường độ mạnh ở $3371,57\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm $-OH$, vân phổ ở tần số $563,21\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng dao động của liên kết Zn-O [7]. Phổ IR của RHZ xuất hiện vân phổ rộng, có cường độ mạnh ở $3441,01\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm $-OH$, vân phổ ở tần số $1612,49\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm $-C=O$, vân phổ rộng ở tần số $1095,57\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm CO_3^{2-} , vân phổ ở tần số $432,05\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng dao động của liên kết Zn-O [8]. Như vậy, có sự giảm cường độ vân phổ của liên kết Zn-O trong Z ($563,21\text{ cm}^{-1}$) khi tạo thành RHZ ($432,05\text{ cm}^{-1}$). Kết quả này chứng tỏ, có sự hình thành liên kết Zn-O-C giữa carbon than sinh học và ZnO. Sự xuất hiện các nhóm chức đặc trưng của ZnO, RH trên bề mặt RHZ chứng tỏ ZnO đã được gắn lên bề mặt của RH, kết quả phân tích này cũng phù hợp với các kết quả XRD, SEM và EDX [8].



Hình 5. Phổ IR của RH, Z, RHZ

3.1.5. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu

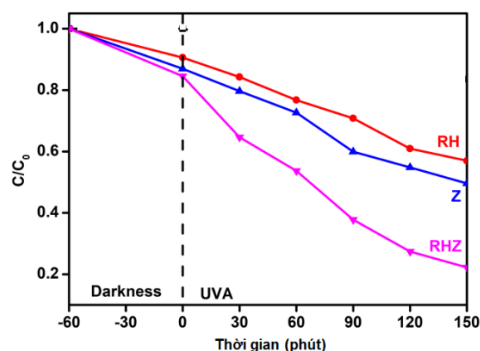
Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định bằng phương pháp BET. Kết quả phân tích (Bảng 1) cho thấy diện tích bề mặt riêng của vật liệu RHZ là $255,1773\text{ m}^2/\text{g}$, nhỏ hơn rất nhiều so với RH ($467,7980\text{ m}^2/\text{g}$) bởi sự có mặt của các hạt nano ZnO đã lấp vào các lỗ trống của RH, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình quang xúc tác [7-8]. Các lỗ xốp của các vật liệu RH, Z, RHZ đều có đường kính $<20\text{nm}$.

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

Vật liệu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)	Đường kính lỗ xốp (nm)	Thể tích lỗ xốp (cm^3/g)
RH	467,7980	5,5977	0,2329
Z	20,0172	18,6184	0,0919
RHZ	255,1773	8,8376	0,1961

3.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được khảo sát trong phản ứng phân hủy SMX trong khoảng thời gian từ 0 đến 150 phút. Kết quả được chỉ ra ở hình 6 cho thấy, khi hiệu suất phân hủy SMX của các vật liệu giảm dần theo thứ tự $RHZ > ZnO > RH$. Sau 150 phút quang xúc tác, hiệu suất phân hủy SMZ của vật liệu RHZ, ZnO, RH tương ứng là 77,91%; 50,45% và 43,10%. Như vậy RH đã làm tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu ZnO, do đó RHZ có hoạt tính quang xúc tác tốt hơn các vật liệu thành phần [8].



Hình 6. Hiệu suất phân hủy SMX với các vật liệu khác nhau

3.3. Hoạt tính kháng khuẩn

Đối với dư lượng kháng sinh, phải đánh giá mức độ kháng khuẩn của chúng sau khi xử lý làm cơ sở xác định tác động của chất ô nhiễm sau phân

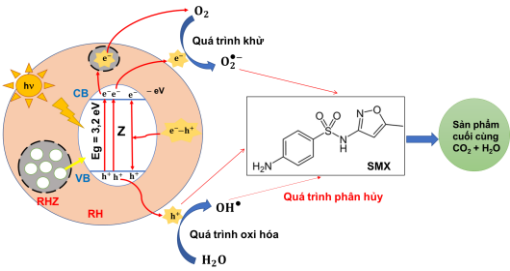
hủy đối với môi trường. Sự suy giảm nồng độ của SMX và các sản phẩm phân hủy của nó sau khi quang xúc tác được sử dụng để đánh giá sự sinh trưởng và phát triển của khuẩn *Bacillus*

subtilis. BS là chủng khuẩn tồn tại phổ biến trong nhiều môi trường khác nhau và rất nhạy cảm với SMX [11].

Bảng 2. Khả năng kháng khuẩn của SMX sau thời gian quang xúc tác

Vi khuẩn	Đường kính vòng kháng khuẩn (mm)			
	1) SMX ban đầu (5ppm)	2) SMX sau 90 phút quang xúc tác	3) SMX sau 120 phút quang xúc tác	
<i>Bacillus subtilis</i>	19,36 ± 0,25	12,35 ± 0,30	9,18 ± 0,12	

Sau 24 giờ ủ trong đĩa thạch, khả năng kháng khuẩn của dung dịch SMX trước và sau 90, 120 phút quang xúc tác được thể hiện bằng vòng kháng khuẩn. Kết quả Bảng 2 cho thấy, khi thời gian quang xúc tác tăng thì đường kính vòng kháng khuẩn giảm. Sau 120 phút quang xúc tác có 72,15% SMX phân hủy, đường kính vòng kháng khuẩn của dung dịch giảm 47,42%, chứng tỏ SMX đã phân hủy nhanh thành những chất có ít độc tính sinh học nên khả năng kháng khuẩn của dung dịch giảm. Khi SMX phân hủy hoàn toàn, sản phẩm thu được có thể không gây độc tính sinh học [11]. Điều này có thể được giải thích là khi chiếu xạ vật liệu RHZ đã tạo ra các gốc hoạt động hydroxyl $\text{OH}^\bullet$, superoxit $\text{O}_2^{\bullet-}$. Các gốc này sẽ oxy hóa chất ô nhiễm SMX bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác RHZ tạo thành sản phẩm cuối cùng là CO_2 và H_2O không gây độc tính sinh học [8].



Hình 7. Cơ chế phân hủy SMX của vật liệu RHZ

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu quang xúc tác nano ZnO trên nền than sinh học (RHZ) từ trấu bằng phương pháp hóa siêu âm. RHZ đã cải thiện hiệu suất quang xúc tác so với các hạt

nano ZnO. Hoạt tính kháng khuẩn *Bacillus subtilis* của SMX giảm dần theo thời gian quang xúc tác hứa hẹn ứng dụng lớn của RHZ để phân hủy dư lượng kháng sinh trong nước thải thành những chất ít độc hại hơn đối với môi trường. Các kết quả thu được sẽ là cơ sở cho định hướng nghiên cứu, ứng dụng RHZ trong xử lý nguồn nước chứa kháng sinh - chất “ô nhiễm mới” gây mất cân bằng sinh thái, ảnh hưởng đến môi trường và sức khỏe con người.

Lời cảm ơn: Các tác giả xin chân thành cảm ơn Bộ GD&ĐT đã hỗ trợ kinh phí cho nghiên cứu này thông qua đề tài cấp bộ. Mã số B2021-TNA-15

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tran Quoc Toan, Do Tra Huong, Ha Xuan Linh, Nguyen Huyen Phuong, Nguyen Anh Tien, Ngo Thi Cam Quyen, and Chau Hung Dung, Study of the Ciprofloxacin Adsorption of Activated Carbon Prepared from Mangosteen Peel, *Appl. Sci.* 12, 8770, (2022).
2. J.A.L. Perini, A.L. Tonetti, C. Vidal, C.C. Montagner, R.F.P. Nogueira, Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation, *Appl. Catal.*, 224, 761–771, (2018).
3. Mohammad Malakootian, Alireza Nasiri & Majid Amiri Gharaghani, Photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic by TiO_2 nanoparticles immobilized

on a glass plate, *Journal Chemical Engineering Communications*, 207(1), 56-72, (2020).

4. Vũ Thanh Liêm, Nguyễn Ngọc Tùng, Lê Vũ Tiến, Đào Sỹ Đức, Phân hủy kháng sinh ampicilin bằng kỹ thuật Fenton dị thể sử dụng tro bay biến tính, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 25(2), 87-93, (2020).

5. Mai Hùng Thanh Tùng, Bùi Thị Ngọc Trúc, Hồ Minh Thiện, Nguyễn Thanh Việt, Phan Thị Diệu, Trần Thị Thu Phương, Nguyễn Thị Diệu Cẩm, Nguyễn Trí Quốc, Tổng hợp vật liệu xúc tác quang g-C₃N₄/BiVO₄ và ứng dụng xử lý chất kháng sinh trong môi trường nước, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 26 (4A), 46-51, (2021).

6. Aryane Tofanello, Elisângela Bellet, Adrienne M. M. Brito, Iseli L. Nantes-Cardoso, Photodegradation of Ciprofloxacin-Zinc Complexes Produced at the Interface of ZnO and Cu-Doped ZnO Crystals, *Materials Research*, 24(6), e20210198, (2021).

7. Nguyễn Ngọc Khoa Trường, Nguyễn Văn Nghĩa, Lý Thị Kim Cúc, Nguyễn Tư, Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu ZnO pha tạp cacbon hoạt tính”, *Tạp chí Khoa học - Trường ĐH Quy Nhơn*, 12(1), 63-69, (2018).

8. Muhammad Amir , Tahir Fazal, Javed Iqbal, Aamir Alaud Din , Ashfaq Ahmed, Asim Ali ,

Abdul Razzaq, Zulfiqar Ali, Muhammad Saif Ur Rehman, Young-Kwon Park, Integrated adsorptive and photocatalytic degradation of pharmaceutical micropollutant, ciprofloxacin employing biochar-ZnO composite photocatalysts, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* , 115, 171-182, (2022).

9. G.Prasannamedha, P. Senthil Kumar , A review on contamination and removal of sulfamethoxazole from aqueous solution using cleaner techniques: Present and future perspective, *Journal of Cleaner Production*, 250(5), 119553, (2020).

10. Hyun Min Jang, Seunghyun Yoo, Sunkyu Park, Eunsung Kan (2019), “Engineered biochar from pine wood: Characterization and potential application for removal of sulfamethoxazole in water”, *Environmental Engineering Research*, 24(4), 608-617.

11. Nguyen Thi Cam Tien, Trinh Thi Bich Huyen, Nguyen Thi Thuy, Dang Van Thanh, Nguyen Trung Thanh, Nguyen Nhat Huy, Degradation of enrofloxacin by photocatalysis using titanium dioxide nanomaterials, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 799, 012033, (2021).

Liên hệ: Trần Quốc Toàn-Khoa Hóa học-ĐH Sư phạm Thái Nguyên. Điện thoại: 0978553908