

**TỔNG HỢP XANH NANO Ag-ZnO BẰNG DỊCH CHIẾT NGÓ SEN
ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG HÓA XỬ LÝ
DƯ LƯỢNG KHÁNG SINH CIPROFLOXACIN**

Đến tòa soạn 08-03-2021

Đoàn Văn Đạt, Lê Duy Ngọc, Lê Văn Tấn

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

Phan Thanh Long

Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm Thành phố Hồ Chí Minh

SUMMARY

GREEN SYNTHESIS OF Ag-ZnO NANOPARTICLES BY NODUS RHIZOMATIS LOTI EXTRACT FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF CIPROFLOXACIN

In Vietnam, the form of aquaculture in ponds and lakes is very popular and developed in many localities across the country. In this context, untreated antibiotic residues could lead to the risk of water pollution, impacting indirectly on aquatic life and human health. In recent years, ZnO-based materials synthesized by a green route using plant extracts have attracted a lot of attention from scientists in the photocatalytic application for the treatment of wastewater pollution thanks to many advantages such as low cost, high photocatalytic efficiency, chemical resistance and environmental friendliness. In this work, we present a green simple method to synthesize Ag-ZnO nanocomposite with a particle diameter in the range of 50-100 nm using the aqueous extract from Nodus Rhizomatis Loti for Ciprofloxacin treatment under the irradiation of visible light. The morphology and structure of the biosynthesized Ag-ZnO were analyzed by X-ray diffraction methods (XRD), scanning electron microscopy (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), energy dispersive X-ray analysis and differential thermal analysis. The results of evaluating the ability of Ag-ZnO in the degradation of Ciprofloxacin using UV-Vis method showed that the biosynthesized Ag-ZnO works 23.7% more efficiently when illuminated.

Keywords: green synthesis, Nodus Rhizomatis Loti extract, nano ZnO, photocatalysis, Ciprofloxacin.

1. TỔNG QUAN

ZnO là tinh thể được hình thành từ Zn thuộc nhóm nguyên tố IIB và O thuộc nhóm nguyên tố VIA (O) với ba dạng cấu trúc lần lượt là hexagonal wurtzite, zinc blende và rock salt. Trong đó, cấu trúc lục giác Wurtzite là cấu trúc bền vững và phổ biến nhất của tinh thể ZnO [1]. Hiện nay, ZnO được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, điển hình như công nghiệp cao su, lĩnh vực y sinh và xử lý bề mặt kim loại vì có tính kích hoạt lưu hóa, khả năng kháng

khuẩn và khả năng hấp thụ tia cực tím [2]. Trong lĩnh vực xử lý môi trường, ZnO được biết đến như là một chất bán dẫn có khả năng xúc tác quang, hấp thụ ánh sáng vùng tử ngoại, tạo ra các electron và lỗ trống, kích thích việc tạo thành các gốc tự do trong môi trường nước, có khả năng oxy hóa các hợp chất hữu cơ [3]. Có nhiều phương pháp để tổng hợp ZnO nói chung và nano ZnO nói riêng, như phương pháp hóa học, phương pháp vật lý và phương pháp sinh học [4]. Trong những năm gần đây,

phương pháp hóa học xanh sử dụng dịch chiết thực vật để tổng hợp nano ZnO đang được các nhà khoa học chú ý, do những lo ngại liên quan đến biến đổi khí hậu, ô nhiễm nước, và sức khỏe con người [5], [6]. Cho đến nay, đã có nhiều công trình khoa học công bố việc sử dụng thành công các thành phần thực vật khác nhau trong tổng hợp xanh nano ZnO, như lá lô hội (*Aloe vera*) [7], lá trà xanh (*Camelia sinensis*) [8], lá bưởi (*Citrus paradise*), lá sẹ đỏ (*Costus woodsonii*), vỏ quả sồi, vỏ khoai tây, vỏ cà chua [9]–[11]... Diễn hình như Bala và cộng sự năm 2015 báo cáo việc sử dụng dịch chiết là búp giấm (*Hibiscus subdariffa*) tổng hợp nano ZnO hình chuông với kích thước 190–400 nm [5]. Năm 2017, Sutradhar and Saha công bố thành công sử dụng dịch chiết vỏ cà chua trong tổng hợp nano ZnO hình cầu với kích thước hạt trong khoảng 40–100 nm [11]. Năm 2019 Singh và cộng sự ứng dụng dịch chiết lá lựu (*Punica granatum*) tổng hợp nano ZnO hình cầu với kích thước từ 10–30 nm [12]. Cây sen hồng (*Nelumbo nucifera Gaertn*) là loài thực vật thủy sinh có cấu tạo từ 5 bộ phận chính là thân sen, rễ, lá, hoa, quả và hạt. Trong đó, ngó sen là phần gốc của cọng lá sen non, nằm sát gốc của cây sen. Thành phần hữu cơ chủ yếu của ngó sen bao gồm vitamin C, tinh bột, đường glucose, arginin, tyrosin, trigonelin, polysaccharides và mucoprotein [13]. Có nhiều công trình khoa học đưa ra kết luận rằng, chính các chất hữu cơ này chịu trách nhiệm chính trong quá trình tổng hợp xanh các hạt nano bạc và nano ZnO do chúng có khả năng khử sinh học hoặc tạo phức vòng càng với ion Zn^{2+} và hoạt động như chất ổn định bảo vệ hạt nano được tạo ra [14]. Theo hiểu biết của chúng tôi, cho tới nay, chưa có công trình nào công bố về việc sử dụng dịch chiết ngó sen cho quá trình tổng hợp nano Ag đính trên nano ZnO. Ngó sen có thành phần hóa học phù hợp cho quá trình tổng hợp nano Ag và ZnO, dự đoán rằng sẽ mang lại thành công trong việc tổng hợp vật liệu tích hợp Ag-ZnO với nhiều tính chất ưu việt.

Ngày nay, nano ZnO được nghiên cứu ứng dụng một cách rộng rãi như một vật liệu bán

dẫn có tính chất xúc quang để giải quyết vấn đề ô nhiễm môi trường, đặc biệt là môi trường nước ô nhiễm bởi các chất hữu cơ [15], [16]. Trong hóa học, thuật ngữ xúc tác quang được hiểu là quá trình phản ứng sử dụng ánh sáng như một nhân tố kích hoạt chất xúc tác, giúp cho phản ứng xảy ra. Các vật liệu được dùng làm xúc tác quang chủ yếu là những vật liệu bán dẫn. Theo lý thuyết vùng, cấu trúc electron của kim loại được đặc trưng bởi vùng hóa trị - vùng gồm những obitan phân tử liên kết được xếp đủ electron và vùng dẫn - vùng gồm những obitan phân tử phản liên kết còn trống electron. Đối với vật liệu bán dẫn, những electron của các obitan ở vùng hóa trị nếu bị một kích thích nào có thể vượt qua vùng cấm nhảy sang vùng dẫn, trở thành chất dẫn điện có điều kiện. Hiệu ứng quang xúc tác trên bề mặt ZnO phụ thuộc vào bước sóng của ánh sáng kích thích hay năng lượng photon [17]. Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng, vật liệu ZnO hấp thụ tốt ánh sáng UV, nên ứng dụng quang xúc tác bằng ZnO tinh khiết dựa trên sự chiếu xạ tia UV. Nhằm nâng cao khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến, cần phải thay đổi bề hấp thụ của ZnO nằm trong vùng khả kiến, bằng cách tích hợp lên ZnO những nguyên tố hay vật liệu khác [18]–[20]. Đó cũng là một trong những lý do giải thích vì sao chúng tôi lựa chọn nano Ag tích hợp lên nano ZnO trong công trình nghiên cứu này.

Ciprofloxacin (tên theo IUPAC: 1-cyclopropyl-6-fluor-4-oxo-7-piperazin-1-ylquinoline-3-carboxylic acid) là một loại thuốc kháng sinh mạnh, thuộc nhóm quinolone, có khả năng can thiệp vào quá trình nhân đôi của vi khuẩn. Việc sử dụng ciprofloxacin quá liều sẽ ảnh hưởng đến sự phát triển sụn và khớp chịu lực, gây hại cho xương khớp thai nhi và trẻ nhỏ. Việc lạm dụng ciprofloxacin cũng dẫn đến sự tiêu diệt hết các vi khuẩn có lợi, gây mất cân bằng sinh thái vi khuẩn trong cơ thể [21], [22]. Kháng sinh ciprofloxacin là một trong những loại kháng sinh được sử dụng khá phổ biến trong nuôi trồng thủy sản. Do đó, việc nghiên cứu ứng dụng vật liệu nano Ag tích hợp

trên nano ZnO làm vật liệu xúc tác xử lý dư lượng kháng sinh trong môi trường nước là một nhiệm vụ cấp thiết. Trong công trình khoa học này, chúng tôi trình bày phương pháp tổng hợp xanh nano Ag-ZnO từ dịch chiết ngô sen ứng dụng xử lý kháng sinh ciprofloxacin dưới tác dụng của vùng ánh sáng khả kiến.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Hóa chất

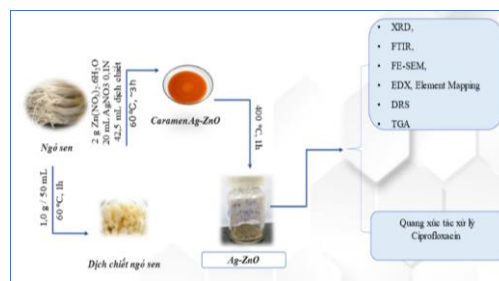
Kẽm nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$) và bạc nitrat (AgNO_3 , $\geq 99\%$) là các hóa chất dùng cho phòng thí nghiệm, được cung cấp bởi công ty Xilong, Trung Quốc. Ngô sen tươi được mua tại chợ địa phương tại Quận Gò Vấp, thành phố Hồ Chí Minh.

2.2. Tổng hợp vật liệu nano ZnO

Ngô sen sau khi mua về được rửa nhiều lần bằng nước vòi, sau đó được ngâm và rửa sạch lại bằng nước cất để loại bỏ các chất bám bẩn trên bề mặt. Ngô sen được cắt lát, để cho ráo nước rồi mang sấy khô trong 12 giờ tại nhiệt độ 100°C . Các lát ngô sen sau khi sấy xong được mang đi nghiền nhỏ thành bột mịn. Cân 1,0 g bột ngô sen cho vào erlen, thêm 50 mL nước cất và tiến hành khuấy hỗn hợp trong 3h. Hỗn hợp sau đó được mang đi đun cách thủy ở 60°C trong 60 phút. Hỗn hợp được để nguội đến nhiệt độ phòng, lọc lấy dung dịch và thu dịch chiết ngô sen. Cân 2,0 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cho vào beaker 250 mL, thêm vào 62,5 mL dịch chiết ngô sen và khuấy hỗn hợp trên máy khuấy từ với tốc độ 250 vòng/phút trong 1h. Sau đó, hỗn hợp được đun cách thủy ở 60°C cho đến khi dung dịch trong beaker thành caramen thì mang đi nung ở 400°C trong 1h. Sản phẩm thu được là nano ZnO có dạng bột mịn, màu vàng nhạt.

2.3. Tổng hợp nano Ag-ZnO

Nano Ag-ZnO được tổng hợp từ 2g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 42,5 mL dịch chiết, 20 mL AgNO_3 0,1N theo qui trình tương tự nano ZnO (Hình 1). Sản phẩm nano Ag-ZnO thu được cũng có dạng bột mịn, màu xám. Nano Ag cũng được tổng hợp từ 42,5 mL dịch chiết và 20 mL AgNO_3 0,1N theo qui trình tương tự nhưng sử dụng bước sấy khô thay vì nung ở 400°C , sử dụng để làm vật liệu so sánh.



Hình 1. Quy trình tổng hợp nano Ag-ZnO và ứng dụng của vật liệu

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Sự hiện diện của các nhóm chức có trong mẫu nano ZnO và mẫu cao dịch chiết khô được phân tích bằng phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) trên máy quang phổ 27 Bruker Tensor (Đức) trong phạm vi số sóng $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Cấu trúc tinh thể của các mẫu nano ZnO được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy Shimadzu 6100 diffractometer (Nhật Bản), hoạt động ở điện áp 40 kV, dòng điện 30 mA với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ có bước sóng 1,5406 nm với tốc độ quét $0,05^\circ/\text{s}$, bước nhảy $0,02^\circ$ trong phạm vi 2θ từ 10° đến 80° . Hình thái và kích thước của các hạt nano được xác định bởi kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM) trên máy FE-SEM S 4800. Các tính chất nhiệt của hạt nano ZnO được xác định bởi phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TG) kết hợp phân tích nhiệt vi sai (DTA) sử dụng máy Evo LabSys S60/58988 (Pháp). Các mẫu khô được nung từ 30 đến 800°C với tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong điều kiện khí quyển.

2.4. Đánh giá khả năng quang xúc tác phân hủy Ciprofloxacin

Trong bài báo này, khả năng quang xúc tác xử lý kháng sinh của vật liệu được nghiên cứu dưới tác dụng của vùng ánh sáng nhìn thấy, sử dụng bóng đèn Osram 250 W. Hỗn hợp phản ứng gồm 0,015 g vật liệu cho vào 200 mL dung dịch kháng sinh ciprofloxacin có nồng độ 15 ppm. pH ban đầu của dung dịch xấp xỉ bằng 7. Dung dịch được điều nhiệt ở 25°C , khuấy trên một máy khuấy từ với tốc độ 250 vòng/phút. Hỗn hợp được giữ trong bóng tối trong 90 phút đầu với mục đích để đạt được cân bằng hấp phụ, sau đó chiếu sáng trong 240 phút. Sau mỗi 30 phút, hút ra 5 mL hỗn hợp,

lọc tách chất rắn và đem đi đo quang trên máy quang phổ UV-Vis ở bước sóng cực đại đặc trưng của ciprofloxacin ở 276 nm. Hiệu suất xử lý kháng sinh của vật liệu được tính theo công thức sau:

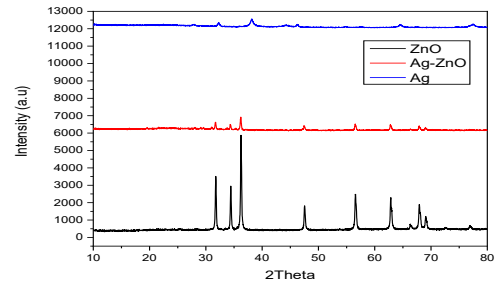
$$\text{Hiệu suất xử lý (\%)} = \frac{A_0 - A}{A_0} \quad (1)$$

Với A_0 và A lần lượt là mật độ quang của dung dịch kháng sinh tại thời điểm ban đầu và thời điểm khảo sát t .

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Một số đặc trưng của vật liệu tổng hợp được

Cấu trúc tinh thể của vật liệu ZnO, Ag và Ag-ZnO xác định bằng phương pháp XRD được thể hiện ở Hình 2. Kết quả phân tích giản đồ XRD của mẫu nano ZnO thu được sau khi nung ở điều kiện nhiệt độ 400°C trong 1 giờ là đơn pha ZnO với các đỉnh đặc trưng của góc tán xạ 2θ lần lượt là 31,78; 34,44; 36,26; 47,55; 56,58; 62,86; 67,93 và 69,07°. Giản đồ XRD của nano ZnO thu được có sự tương đồng cao so với kết quả của các nghiên cứu trước đây [23]. Nano Ag với các đỉnh nhiễu xạ ở 38,21; 44,39 và 77,57° đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt. Mẫu Ag-ZnO cho các đỉnh nhiễu xạ tương tự như nano ZnO tinh khiết, nhưng với cường độ thấp hơn và không quan sát được các đỉnh đặc trưng của Ag. Như vậy, việc tích hợp nano Ag lên ZnO không làm thay đổi cấu trúc lục phương Wurtzite của ZnO, tuy nhiên nano Ag đã che phủ 1 phần bề mặt của ZnO làm cường độ các đỉnh nhiễu xạ của ZnO giảm xuống. Bên cạnh đó, trong cùng một điều kiện khảo sát mẫu, giản đồ XRD của nano Ag cho các đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp hơn đáng kể so với ZnO, và việc tích một lượng khá nhỏ Ag lên ZnO có thể là nguyên nhân của việc không xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của Ag trong giản đồ XRD của mẫu Ag-ZnO. Kết quả phân tích giản đồ XRD cho thấy đã tổng hợp thành công vật liệu nano Ag, nano ZnO và Ag-ZnO khi trên hệ có đầy đủ các peak của vật liệu thành phần Ag và ZnO.



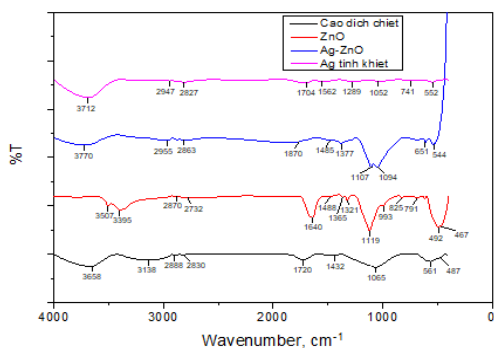
Hình 2. Giản đồ XRD các vật liệu đã tổng hợp

Kích thước trung bình của tinh thể được tính toán theo phương trình Scherrer như sau:

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

Trong đó: D là kích thước tinh thể trung bình (nm), θ là góc nhiễu xạ, β là độ bán rộng của đỉnh phổ (radian), $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ là bước sóng của tia tới, k là hằng số Scherrer phụ thuộc vào hình dạng của tinh thể, lấy giá trị bằng 0,9.

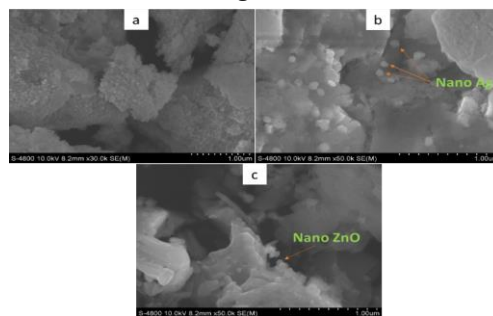
Dựa theo dữ liệu XRD thu được, kích thước trung bình của tinh thể Ag, ZnO, và tinh thể ZnO trong mẫu Ag-ZnO tính theo phương trình Scherrer lần lượt là 12,5; 23,4 và 20,5 nm. Có thể thấy, các vật liệu thành phần đều có kích thước nano, trong đó nano Ag có kích thước trung bình nhỏ nhất, và việc tích hợp nano Ag lên ZnO đã làm giảm kích thước tinh thể của ZnO. Điều này có thể giải thích như sau, so với ZnO phần lớn được tạo thành sau quá trình nung ở nhiệt độ cao, thì điều kiện tạo thành nano Ag dễ dàng hơn. Nano Ag có thể hình thành ngay trong pha lỏng khi các ion Ag^+ tác dụng với các phân tử hữu cơ có trong dịch chiết tại nhiệt độ nhỏ hơn 100 °C [24]. Chính nano Ag đã đóng vai trò của thành phần tạo mầm, thúc đẩy quá trình phát triển của tinh thể. Số lượng mầm nhiều, số lượng tinh thể ZnO tạo ra nhiều trong khi lượng Zn là không đổi, nên kích thước hạt nano ZnO thu được sẽ nhỏ hơn.



Hình 3. Phổ FTIR các hệ vật liệu đã tổng hợp

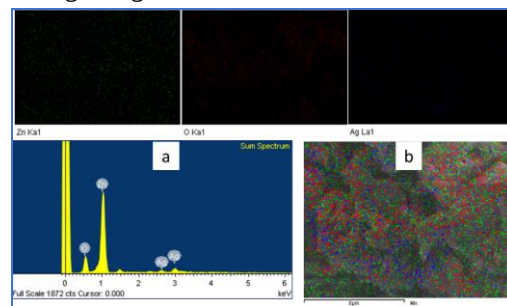
Phổ FTIR của các mẫu nano Ag, ZnO, Ag-ZnO và mẫu cao dịch chiết khô được trình bày ở Hình 3, chỉ ra sự hiện diện các nhóm chức trên vật liệu. Dao động của các liên kết cộng hóa trị trong nhóm chức của hợp chất hữu cơ có trong dịch chiết thể hiện qua các dải phổ với đỉnh phổ tại 3658, 3138, 2830, 1720, 1432, 1065, và 561 cm^{-1} . Đối với mẫu Ag, ZnO và Ag-ZnO, các đỉnh phổ của các nhóm chức hữu cơ có sự thay đổi nhẹ sang các vị trí khác, do ảnh hưởng của các vật liệu vô cơ. Có thể thấy, đặc trưng cho dao động kéo dài của nhóm -OH xuất hiện tại các đỉnh phổ 3000-4000 cm^{-1} chứng minh sự tồn tại của hợp chất rượu đa chức [25]. Các dải phổ ở vị trí dưới 3000- 2800 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết nhóm C-H, các đỉnh ở khoảng 1400 - 1030 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết N-H và C-N của protein trong cao dịch chiết [26]. Các đỉnh phổ 2500 đến 1600 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C=O và C=C [27]. Có thể kết luận rằng, chính các hợp chất hữu cơ có trong dịch chiết đã đóng vai trò then chốt trong việc hình thành nên các vật liệu nano Ag, ZnO và Ag-ZnO. Cụ thể, nhóm OH^- trong các hợp chất hữu cơ, đã được chứng minh là chất khử chủ yếu trong việc chuyển hóa các ion Ag^+ thành nano kim loại Ag [28]. Các nhóm OH^- trong các hợp chất polysaccharides cũng tạo liên kết phức càng của với ion Zn^{2+} . Các liên kết này bị phá hủy ở nhiệt độ cao, tạo thành ZnO [2]. Các hợp chất hữu cơ có trong dịch chiết cũng đóng vai trò như lớp bảo vệ, bao bọc xung quanh các hạt nano vừa tạo thành, giúp cho các hạt tránh

được hiện tượng kết tụ, và giữ cho các hạt có kích thước nano mong muốn [27].



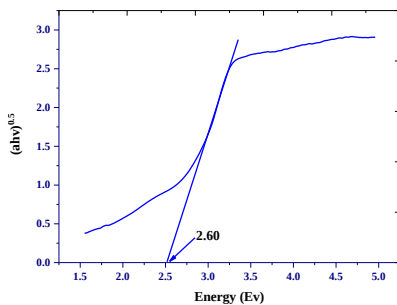
Hình 4. Ảnh SEM của các mẫu: (a) nano Ag, (b) Ag-ZnO và (c) ZnO.

Ảnh SEM của các mẫu Ag, Ag-ZnO và ZnO lần lượt được trình bày ở Hình 4. Ảnh SEM cho thấy hạt nano Ag tạo ra (Hình 4a) có dạng hình cầu tương đối đồng đều, kích thước khoảng 50-100 nm và có sự kết khối lại với nhau. Đối với hạt nano Ag-ZnO (Hình 4b), có thể quan sát tốt các hạt nano Ag hình cầu đính và phân bố tương đối đồng đều trên bề mặt của ZnO. Quan sát kỹ ảnh SEM của vật liệu ZnO (Hình 4c), có thể thấy các hạt ZnO hình lục phương với kích thước xấp xỉ 100 nm ẩn trong những mảng chất nền hữu cơ.



Hình 5. (a) phổ EDX của mẫu Ag-ZnO và (b) phân bố các nguyên tố trên bề mặt mẫu Ag-ZnO. Phổ EDX của mẫu Ag-ZnO (Hình 5a) cho thấy tín hiệu của nguyên tố Ag tại 3 keV và 2,65 keV. Sự hiện diện nguyên tố Zn được khẳng định bởi tín hiệu các peaks tìm thấy tại 1,0 keV; 8,65 keV và 9,6 keV. Tín hiệu của nguyên tố Oxy quan sát được theo peak đặc trưng ở 0,55 keV. Trên bề mặt của mẫu nano Ag-ZnO, tỷ lệ phần trăm nguyên tử Ag chiếm 3,29%; Zn chiếm 39,22%; và O chiếm 57,49% lần lượt tương ứng với 9,24; 66,79 và 23,97% theo khối lượng. Phổ EDX cho thấy các nguyên tố chính trong mẫu là Ag, Zn và O,

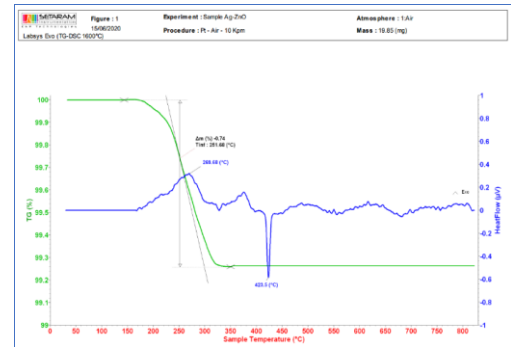
gián tiếp khẳng định sự thành công của quá trình kết hợp nano Ag lên nano ZnO. Một yếu tố khá quan trọng ảnh hưởng đến ứng dụng của vật liệu trong việc xử lý dư lượng kháng sinh là sự phân bố các nguyên tố trên bề mặt vật liệu. Khi các nguyên tố phân bố đều trên bề mặt vật liệu, quá trình tiếp xúc của phân tử kháng sinh với các tâm hoạt động của vật liệu sẽ diễn ra hiệu quả hơn, dẫn đến hiệu suất xử lý chất hữu cơ sẽ được đảm bảo. Hình 5b thể hiện sự phân bố khá đồng đều các nguyên tố Ag, Zn và O trên bề mặt mẫu Ag-ZnO, từ đó có thể dự đoán rằng hiệu quả xử lý chất kháng sinh sẽ có triển vọng.



Hình 6. Xác định năng lượng vùng cấm của mẫu Ag-ZnO

Như đã biết, vật liệu ZnO có độ rộng vùng cấm xấp xỉ 3,2 eV [29]. Vì năng lượng vùng cấm khá lớn, nên độ nhạy quang xúc tác của ZnO đa phần nằm trong vùng ánh sáng tử ngoại với bước sóng nhỏ hơn 380 nm. Nói cách khác, ZnO chỉ tận dụng được khoảng 5% năng lượng mặt trời trong vùng tử ngoại để kích hoạt phản ứng quang xúc tác. Mặt khác, các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng, nano Ag có độ rộng vùng cấm nhỏ hơn, gần 2,5 eV [30]. Việc tích hợp nano Ag lên nano ZnO có thể làm cho electron/lỗ trống dễ dàng chuyển vùng, tăng cường tính dẫn của vật liệu, cải thiện hiệu quả xúc tác quang của vật liệu. Hình 6 cho thấy mẫu Ag-ZnO có năng lượng vùng cấm là 2,60 eV. Như vậy, việc kết hợp nano Ag lên ZnO đã mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy theo hướng dịch chuyển sang màu đỏ trong dải quang phổ. Dựa vào giá trị năng lượng vùng cấm của Ag-ZnO, hoàn toàn có thể định hướng tận dụng năng lượng của vùng ánh sáng khả kiến (bao gồm ánh sáng mặt trời) trong việc xử

lý dư lượng kháng sinh bằng vật liệu nano tích hợp Ag-ZnO.



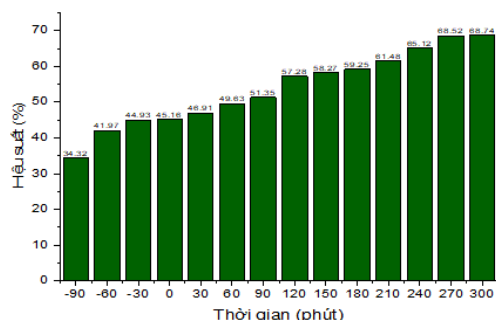
Hình 7. Phổ TG, DTA của vật liệu Ag-ZnO

Phổ TG-DTA của nano Ag-ZnO (Hình 7) cho thấy độ giảm khối lượng diễn ra theo hai giai đoạn chính. Giai đoạn bắt đầu từ 180°C đến 320°C với khối lượng mẫu giảm 0,7% tương ứng với quá trình nước bay hơi, vì mẫu sau khi tổng hợp có thể hút nước trong không khí. Giai đoạn này là giai đoạn thu nhiệt, trên phổ TGA xuất hiện peak tại 269,68 °C hướng lên trên, minh chứng cho quá trình thu nhiệt. Giai đoạn hai là giai đoạn xảy ra tiếp theo, khi nhiệt độ đạt gần 423,5 °C, chất hữu cơ còn lại trong mẫu bị đốt cháy. Giai đoạn này là giai đoạn tỏa nhiệt, trên phổ TGA xuất hiện peak tại 423,5 °C hướng xuống dưới, biểu thị cho quá trình tỏa nhiệt. Tuy nhiên, lượng chất hữu cơ còn lại không nhiều, độ giảm khối lượng rất nhỏ, khoảng 0,5%. Với tổng độ giảm khối lượng cho cả hai giai đoạn chiếm 0,75%, do đó, có thể kết luận rằng, mẫu nano Ag-ZnO thu được khá tinh khiết, chỉ bao gồm các thành phần chính là Ag và ZnO, phù hợp với kết quả phân tích EDX.

3.2. Khảo sát khả năng xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ Ciprofloxacin

Kết quả khảo sát khả năng xử lý kháng sinh ciprofloxacin với nồng độ 15 ppm được thể hiện trên Hình 8. Kết quả khảo sát chỉ ra rằng, 90 phút trong bóng tối là khoảng thời gian hợp lý để đạt được cân bằng hấp phụ, vì hiệu suất xử lý chênh lệch không đáng kể, xấp xỉ 45% tại thời điểm $t = -30$ phút (sau 60 phút bóng tối) và thời điểm $t = 0$ (sau 90 phút bóng tối). Kết quả khảo sát cũng chỉ ra rằng, giai đoạn chiếu sáng tiếp theo cũng ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất phân hủy kháng sinh. Khi được chiếu sáng, khả năng phân hủy Ciprofloxacin bởi vật liệu nano Ag-ZnO tăng nhanh trong

240 phút đầu, sau đó giữ cân bằng và đạt bão hòa. Kết thúc 300 phút chiếu sáng, hiệu suất phản ứng xử lý Ciprofloxacin tăng thêm 23,7%. Tổng hiệu suất xử lý sau hai giai đoạn đạt 68,74%.



Hình 8. Hiệu suất xử lý kháng sinh của mẫu Ag-ZnO theo thời gian

4. KẾT LUẬN

Trong công trình khoa học này, vật liệu nano Ag tích hợp trên nano ZnO đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel từ kẽm nitrat và bạc nitrat với tác nhân khử là dịch chiết ngô sen. Đây là một phương pháp tổng hợp xanh, hiệu quả, cho hạt nano Ag-ZnO với kích thước trong khoảng 50-100 nm. Việc tích hợp nano Ag lên nano ZnO đã làm cho độ rộng năng lượng vùng cấm giảm xuống, tăng cường khả năng quang xúc tác của vật liệu trong vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả đánh giá khả năng phân hủy 200 mL dung dịch kháng sinh Ciprofloxacin nồng độ 15 ppm bởi 0,15 g vật liệu nano Ag-ZnO cho thấy hiệu suất phản ứng xử lý Ciprofloxacin tăng thêm 23,7% khi dung dịch được chiếu sáng. Vật liệu nano Ag-ZnO thu được có triển vọng phát triển cao, an toàn hơn cho các ứng dụng liên quan đến sức khỏe con người và môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] A. H. Cheshme Khavar et al., "Novel magnetic Fe₃O₄@rGO@ZnO onion-like microspheres decorated with Ag nanoparticles for the efficient photocatalytic oxidation of metformin: Toxicity evaluation and insights into the mechanisms," Catal. Sci. Technol., vol. 9, no. 20, pp. 5819–5837, 2019, doi: 10.1039/c9cy01381d.

[2] M. Bandeira, M. Giovanela, M. Roesch-Ely, D. M. Devine, and J. da Silva Crespo, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism of formation," Sustain. Chem. Pharm., vol. 15, no. January, p. 100223, 2020,

doi: 10.1016/j.scp.2020.100223.

[3] C. Ray and T. Pal, "Recent advances of metal-metal oxide nanocomposites and their tailored nanostructures in numerous catalytic applications," J. Mater. Chem. A, vol. 5, no. 20, pp. 9465–9487, 2017, doi: 10.1039/c7ta02116j.

[4] A. Naveed Ul Haq, A. Nadeem, I. Ullah, G. Mustafa, M. Yasinza, and I. Khan, "Synthesis Approaches of Zinc Oxide Nanoparticles: The Dilemma of Ecotoxicity," J. Nanomater., vol. 2017, no. Table 1, 2017, doi: 10.1155/2017/8510342.

[5] N. Bala et al., "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Hibiscus subdariffa leaf extract: Effect of temperature on synthesis, anti-bacterial activity and anti-diabetic activity," RSC Adv., vol. 5, no. 7, pp. 4993–5003, 2015, doi: 10.1039/c4ra12784f.

[6] S. M. Lam, J. C. Sin, A. Z. Abdullah, and A. R. Mohamed, "Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: A review," Desalin. Water Treat., vol. 41, no. 1–3, pp. 131–169, 2012, doi: 10.1080/19443994.2012.664698.

[7] S. Anjum et al., "Development of novel wound care systems based on nanosilver nanohydrogels of polymethacrylic acid with Aloe vera and curcumin," Mater. Sci. Eng. C, vol. 64, pp. 157–166, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.03.069.

[8] O. J. Nava et al., "Influence of Camellia sinensis extract on Zinc Oxide nanoparticle green synthesis," J. Mol. Struct., vol. 1134, pp. 121–125, 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2016.12.069.

[9] O. J. Nava et al., "Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles," J. Mol. Struct., vol. 1147, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.06.078.

[10] D. Kalaiselvi, A. Mohankumar, G. Shanmugam, S. Nivitha, and P. Sundararaj, "Green synthesis of silver nanoparticles using latex extract of Euphorbia tirucalli: A novel approach for the management of root knot nematode, Meloidogyne incognita," Crop Prot., vol. 117, no. July 2018, pp. 108–114, 2019, doi: 10.1016/j.cropro.2018.11.020.

[11] P. Sutradhar and M. Saha, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using tomato (Lycopersicon esculentum) extract and its photovoltaic application," J. Exp. Nanosci., vol. 11, no. 5, pp. 314–327, 2016, doi: 10.1080/17458080.2015.1059504.

[12] K. Singh, J. Singh, and M. Rawat, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Punica Granatum leaf extract and its

application towards photocatalytic degradation of Coomassie brilliant blue R-250 dye,” *SN Appl. Sci.*, vol. 1, no. 6, 2019, doi: 10.1007/s42452-019-0610-5.

[13] J. H. Ahn et al., “Chemical constituents from *Nelumbo nucifera* leaves and their anti-obesity effects,” *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 23, no. 12, pp. 3604–3608, 2013, doi: 10.1016/j.bmcl.2013.04.013.

[14] Hitesh and S. Lata, “Green Chemistry Based Synthesis of Silver Nanoparticles from Floral Extract of *Nelumbo Nucifera*,” *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 2, pp. 6227–6233, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2017.12.231.

[15] M. Zhang, T. An, X. Liu, X. Hu, G. Sheng, and J. Fu, “Preparation of a high-activity ZnO/TiO₂ photocatalyst via homogeneous hydrolysis method with low temperature crystallization,” *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 17, pp. 1883–1886, 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2010.05.054.

[16] K. S. Ranjith and R. T. Rajendra Kumar, “Regeneration of an efficient, solar active hierarchical ZnO flower photocatalyst for repeatable usage: Controlled desorption of poisoned species from active catalytic sites,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 9, pp. 4983–4992, 2017, doi: 10.1039/c6ra27380g.

[17] P. Shende, S. Tanveer, and A. Nagesh, “Combination and classification of ZnO Nano Particles using massive drink Wort leaves using by Green Chemical Reduction Method,” *Int. J. Eng. Tech.*, vol. 1, no. 4, pp. 96–98, 2015, [Online]. Available: <http://www.ijetjournal.org>.

[18] R. Kumar, A. Umar, G. Kumar, M. S. Akhtar, Y. Wang, and S. H. Kim, “Ce-doped ZnO nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of direct red-23 dye,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 6, pp. 7773–7782, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.02.110.

[19] M. Elias et al., “Microwave-assisted synthesis of Ce-doped ZnO/CNT composite with enhanced photo-catalytic activity,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 1, pp. 84–91, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.09.114.

[20] A. Diacon et al., “New carbon/ZnO/Li₂O nanocomposites with enhanced photocatalytic activity,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–14, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-53335-7.

[21] F. Wang et al., “Photocatalytic degradation of fluoroquinolone antibiotics using ordered mesoporous g-C₃N₄ under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism, and antibacterial activity elimination,” *Appl. Catal. B*

Environ., vol. 227, pp. 114–122, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.01.024.

[22] X. Liu, Y. Wan, P. Liu, L. Zhao, and W. Zou, “Optimization of process conditions for preparation of activated carbon from waste *Salix psammophila* and its adsorption behavior on fluoroquinolone antibiotics,” *Water Sci. Technol.*, vol. 77, no. 11, pp. 2555–2565, 2018, doi: 10.2166/wst.2018.205.

[23] R. Saravanan et al., “ZnO/Ag nanocomposite: An efficient catalyst for degradation studies of textile effluents under visible light,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 4, pp. 2235–2244, 2013, doi: 10.1016/j.msec.2013.01.046.

[24] P. Vaid, P. Raizada, A. K. Saini, and R. V. Saini, “Biogenic silver, gold and copper nanoparticles - A sustainable green chemistry approach for cancer therapy,” *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 16, no. August 2019, p. 100247, 2020, doi: 10.1016/j.scp.2020.100247.

[25] T. Ahmad et al., “Biosynthesis, characterization and photo-catalytic degradation of methylene blue using silver nanoparticles,” *Mater. Today Proc.*, vol. 29, no. xxxx, pp. 1039–1043, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.707.

[26] A. Nabikhan, K. Kandasamy, A. Raj, and N. M. Alikunhi, “Synthesis of antimicrobial silver nanoparticles by callus and leaf extracts from saltmarsh plant, *Sesuvium portulacastrum* L.,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 79, no. 2, pp. 488–493, 2010, doi: 10.1016/j.colsurfb.2010.05.018.

[27] V.-D. Doan et al., “Biosynthesis of Gold Nanoparticles Using *Litsea cubeba* Fruit Extract for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol,” *J. Nanomater.*, vol. 2020, no. Lc, pp. 1–10, Jun. 2020, doi: 10.1155/2020/4548790.

[28] V.-D. Doan et al., “Biosynthesis of Silver and Gold Nanoparticles Using Aqueous Extract of *Codonopsis pilosula* Roots for Antibacterial and Catalytic Applications,” *J. Nanomater.*, vol. 2020, pp. 1–18, Jun. 2020, doi: 10.1155/2020/8492016.

[29] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, and A. Z. Moshfegh, “Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis,” *Thin Solid Films*, vol. 605, pp. 2–19, 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2015.12.064.

[30] A. Aziz et al., “Structural, Morphological and Optical Investigations of Silver Nanoparticles Synthesized By Sol-Gel Auto-Combustion Method,” *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, vol. 13, no. 3, pp. 679–683, 2018.