

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ ỨNG DỤNG ĐỂ XỬ LÝ KHÁNG SINH LEVOFLOXACIN

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ MATERIALS FOR DEGRADATION OF LEVOFLOXACIN

Đoàn Văn Thuận¹, Ngô Hoàng Long¹, Lê Thanh Hằng², Nguyễn Minh Việt^{2*}

¹Trung tâm Nghiên cứu VKTech, Viện Công nghệ cao NTT, Đại học Nguyễn Tất Thành

²Phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong phát triển xanh

Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Đến Tòa soạn ngày 25/04/2023, chấp nhận đăng ngày 08/05/2023

Tóm tắt: Trong những năm gần đây, vấn đề ô nhiễm kháng sinh trong nước đã trở nên ngày càng nghiêm trọng trên toàn cầu. Có nhiều phương pháp được sử dụng nhưng quang xúc tác là một phương pháp mới, hiệu quả trong việc xử lý vật liệu hữu cơ. Vật liệu quang xúc tác ZnO được áp dụng rộng rãi trong lĩnh vực xử lý môi trường, nhưng vật liệu ZnO có nhược điểm là chỉ thể hiện hoạt tính quang xúc tác dưới tác động của tia UV. Vì vậy, nhóm nghiên cứu đã tổng hợp và phân tích vật liệu $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ bằng các kỹ thuật phân tích hiện đại như XRD, EDX, FT-IR, SEM và UV-VIS. Kết quả cho thấy vật liệu 20% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ cho hiệu quả xử lý tốt nhất trên 86% với điều kiện xử lý tối ưu: pH = 7, khối lượng vật liệu 0,05 g, thời gian xử lý là 150 phút. Vì vậy, vật liệu này đã cho thấy tiềm năng cao trong việc xử lý kháng sinh trong nước.

Từ khóa: ZnO , $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$, kháng sinh Levofloxacin, xúc tác quang.

Abstract: In recent years, the problem of water pollution containing antibiotics has become more and more serious at a global level. There are many methods used but photocatalysis is a new, effective method in organic matter treatment. ZnO photocatalyst materials are increasingly widely applied in the field of environmental treatment, but ZnO materials have the disadvantage that they only show photocatalytic activity under the influence of UV rays, so under the influence of the catalytic activity of sunlight will be limited. Therefore, we have modified $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ materials and have successfully prepared them by hydrothermal method. The composites are characterized by modern analytical techniques such as XRD, EDX, FT-IR, SEM and UV-VIS. The results show that the mixing ratio of 20% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ achieves the best treatment efficiency of over 86% with optimal treatment conditions: pH=7 is the optimal pH of the material 20% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$, mass material 0,05 g, processing time for 150 minutes. Therefore, this material showed high potential to treatment antibiotic in water.

Keywords: ZnO , $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$, Levofloxacin antibiotic, photocatalyst materials.

1. GIỚI THIỆU

Thuốc kháng sinh là một nhóm các chất chuyển hóa thứ cấp được tạo ra bởi vi sinh vật cũng như các hợp chất tương tự được tổng hợp hóa học hoặc bán tổng hợp, có thể ức chế

sự phát triển và tồn tại của các vi sinh vật khác. Thuốc kháng sinh rất hữu ích như là tác nhân điều trị trong điều trị bệnh truyền nhiễm ở người và ngày nay thuốc kháng sinh cũng được sử dụng rộng rãi trong ngành chăn nuôi

và nuôi trồng thủy sản. Thuốc kháng sinh có thể xâm nhập vào môi trường nước và đất thông qua nhiều con đường khác nhau. Mặc dù thời gian bán hủy của hầu hết các loại thuốc kháng sinh đều không dài (chỉ từ vài giờ đến hàng trăm ngày), dư lượng kháng sinh tồn tại trong môi trường có thể được coi là một chất hữu cơ “khó phân hủy” do sử dụng thường xuyên, rộng rãi và không ngừng thải ra môi trường.

Vậy nên ngày nay rất nhiều phương pháp xử lý kháng sinh được ra đời. Các phương pháp thường được sử dụng để xử lý kháng sinh trong nước như phương pháp hấp phụ, sinh học, hóa học hay là sự kết hợp nhiều phương pháp với nhau. Nhưng phương pháp quang xúc tác là một phương pháp mới, hiệu quả trong xử lý chất hữu cơ, có thể quang phân chất kháng sinh thành các chất không độc, vô hại và đặc biệt do sử dụng năng lượng ánh sáng mặt trời nên rất thân thiện với môi trường [1].

Vật liệu xúc tác quang ZnO ngày càng được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực xử lý môi trường bởi khả năng oxy hóa mạnh, oxy hóa các hợp chất hữu cơ bền với hiệu suất cao: vô cơ hóa hoàn toàn không sinh bùn, bã thải và chất xúc tác có thể tái sử dụng nhiều lần, không độc hại và thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, vật liệu ZnO có nhược điểm là chỉ thể hiện hoạt tính xúc tác quang dưới tác động của tia tử ngoại UV, nên dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời hoạt tính xúc tác sẽ bị hạn chế. Để khắc phục tình trạng trên người ta đã tiến hành biến tính ZnO bằng nhiều phương pháp khác nhau để thu hẹp năng lượng vùng cấm của ZnO, tăng khả năng quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến từ đó tận dụng được năng lượng ánh sáng mặt trời [2-3].

Trong bài nghiên cứu, nhóm nghiên cứu đã tìm hiểu và điều chế vật liệu biến tính

$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ để xử lý kháng sinh Levofloxacin trong nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

HCl, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CH_3COOH , HNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Tất cả các hóa chất sử dụng đều đạt độ tinh khiết >98%.

2.2. Phương pháp chế tạo vật liệu

Quy trình tổng hợp vật liệu Bi_2WO_6

Lấy 1,112 gam $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và 0,378 gam $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong 10 ml axit acetic và 10 ml nước cất. Dung dịch NaOH được sử dụng để điều chỉnh pH của dung dịch hỗn hợp đến 7, chuyển huyền phù thu được vào bình thủy nhiệt, và duy trì ở nhiệt độ 180°C trong 12 giờ. Sản phẩm sau quá trình thủy nhiệt thu được bằng cách ly tâm với tốc độ 5000 vòng/phút trong thời gian 10 phút. Sau đó, sản phẩm được rửa nhiều lần với nước và ethanol. Cuối cùng được làm khô trong tủ sấy.

Quy trình tổng hợp vật liệu ZnO

Nhỏ từ từ dung dịch NaOH 0,2 M vào dung dịch muối $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M đến khi xuất hiện kết tủa trắng $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Tiến hành ly tâm để tách kết tủa khỏi dung môi rồi tiến hành sấy khô. Chất rắn thu được cho nung ở 200°C trong 2 h để thu được ZnO.

Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$

Hòa tan vật liệu ZnO trong 10 ml HNO_3 1,5M (dung dịch A). Cho 1,112 gam $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và 0,378 gam $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong 10 ml axit acetic và 10 nước cất (dung dịch B). Nhỏ từng giọt dung dịch B vào dung dịch A đồng thời khuấy dung dịch trong 2 tiếng. Sau đó đưa hỗn hợp vào ống Teflon 50 ml và thủy nhiệt trong 180°C trong 12h. Vật liệu sau khi

thủy nhiệt sẽ được ra 3 lần bằng nước cất và được làm khô.

2.3. Phương pháp phân tích tính chất đặc trưng của vật liệu

Hình thái bề mặt vật liệu được quan sát sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM) (TM4000Plus/Hitachi, Nhật Bản). Cấu trúc tinh thể của các thành phần trong mẫu được phân tích bằng máy đo nhiễu xạ tia X (XRD) (Rigaku MiniFlex 600, Nhật Bản). Các nhóm chức trên bề mặt vật liệu được xác định sử dụng máy quang phổ hồng ngoại Fourier (FTIR) (Jasco FT-IR 4600, Nhật Bản).

2.4. Quá trình khảo sát khả năng xử lý kháng sinh Levofloxacin của vật liệu

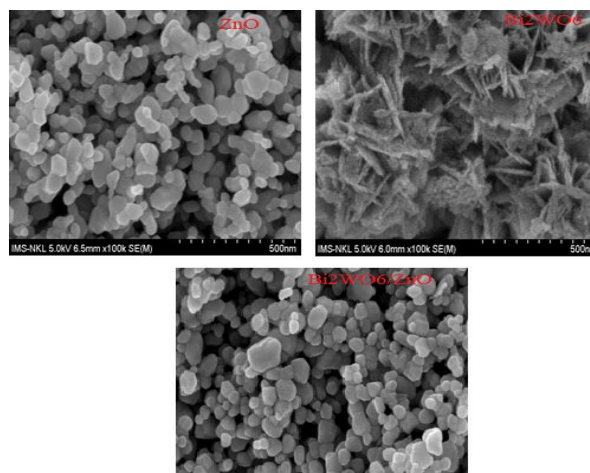
Lấy 0,05 g các vật liệu các cho vào bình phản ứng rồi cho vào 100 ml dung dịch kháng sin¹- Levofloxacin 10 ppm. Ban đầu, hệ phản ứng sẽ được khuấy trong bóng tối 30 phút, sau đó được chiếu sáng bằng đèn Compact 32 W trong vòng 120 phút. Trong toàn bộ thời gian hệ được ngâm trong nước làm mát để cố định nhiệt độ dung dịch. Sau các khoảng thời gian 30 phút, 60 phút, 120 phút và 150 phút, dùng xi lanh để hút dung dịch ra rồi sử dụng đèn lọc để lọc dung dịch. Sau đó tiến hành đo mật độ quang trên máy UV-VIS ở bước sóng 28 nm và dựa vào đường chuẩn để xác định lượng LEV bị phân huỷ (Ct/Co). Trong đó C là nồng độ LEV trong dung dịch ban đầu và Ct là nồng độ LEV trong dung dịch sau khi bị tiến hành phân huỷ tại các thời điểm t.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

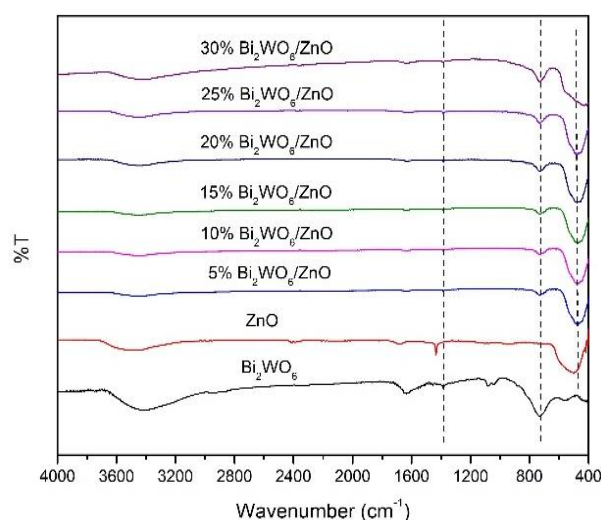
3.1. Đặc trưng vật liệu

Hình thái bề mặt của các vật liệu được đặc trưng bởi kỹ thuật kính hiển vi điện tử quét, kết quả được thể hiện ở hình 1. Mẫu vật liệu 20% Bi₂WO₆/ZnO cho thấy Bi₂WO₆ phân tán khá đồng đều trên nền ZnO, tạo điều kiện

thuận lợi cho quá trình trao đổi điện tử - lỗ trống quang sinh giữa hai pha thành phần. Ngoài ra, vật liệu tổng hợp được có độ xốp tương đối cao, các hạt có kích cỡ khá đồng đều với nhau [3-4].



Hình 1. Ảnh SEM của các vật liệu



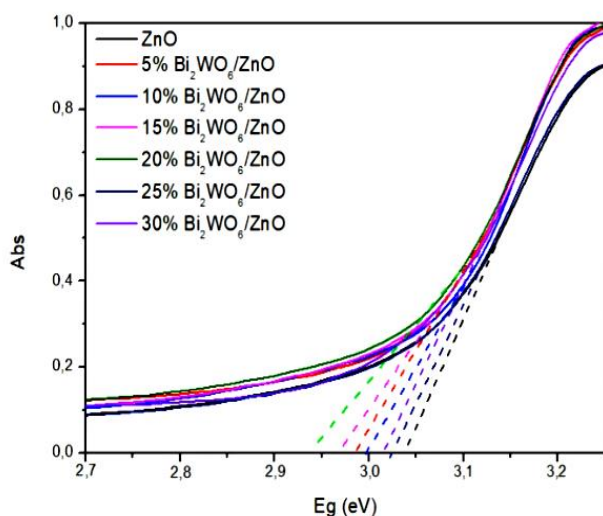
Hình 2. Phổ hồng ngoại IR của các mẫu vật liệu đã tổng hợp

Kết quả của các vật liệu đã tổng hợp với tỷ lệ Bi₂WO₆/ZnO khác nhau là 5%, 10%, 15%, 20%, 30% được xác định bằng phổ hồng ngoại FT-IR và được trình bày ở hình 2. gần như xuất hiện đầy đủ các liên kết Zn-O trong mạng tinh thể ZnO tại số sóng 562 cm⁻¹ và liên kết W-O có số sóng dao động trong khoảng từ 734 cm⁻¹. Sự hấp thụ ở 1388 cm⁻¹ là đặc trưng cho dao động của liên kết

W-O-W của Bi_2WO_6 , ở các mẫu có hàm lượng Bi_2WO_6 lớn thì peak càng được thể hiện rõ ràng hơn [3-4].

Có thể thấy, khi pha tạp, năng lượng vùng cấm của vật liệu thay đổi. So với vùng cấm của ZnO (3,1 eV) thì vùng cấm của vật liệu $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ giảm đi nhiều (hình 3). Khi năng lượng vùng cấm giảm, khả năng tái tổ hợp electron tốt hơn nên hiệu suất của quá trình xúc tác quang sẽ tốt hơn. Vậy vật liệu $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ làm giảm năng lượng vùng cấm, mang lại hiệu quả xử lý kháng sinh trong nước [5].

Giá trị năng lượng vùng cấm (E_g) của các vật liệu với các tỉ lệ phối trộn khác nhau được tính toán và trình bày trong bảng 1. Kết quả cho thấy mẫu 20% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ cũng là mẫu có giá trị năng lượng vùng cấm nhỏ hơn các tỉ lệ phối trộn còn lại.



Hình 3. Phổ UV-VIS của các mẫu vật liệu

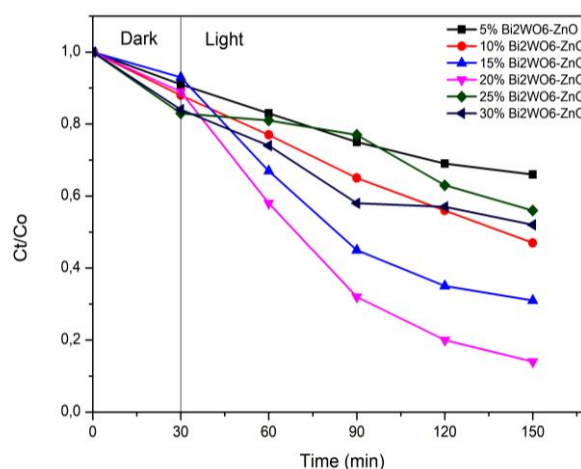
Bảng 1. Năng lượng vùng cấm của các vật liệu đã tổng hợp

Vật liệu	Năng lượng vùng cấm E_g (eV)
ZnO	3,05
5% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$	2,98
10% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$	3,00

Vật liệu	Năng lượng vùng cấm E_g (eV)
15% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$	2,97
20% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$	2,93
25% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$	3,02
30% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$	3,01

3.2. Khả năng xúc tác quang của vật liệu

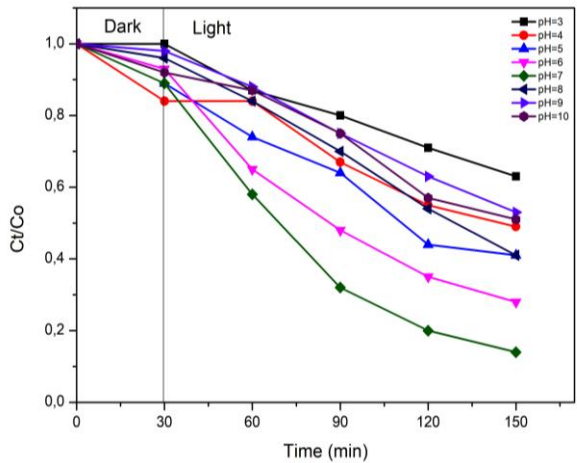
Kết quả trên hình 4 cho thấy, đối với các vật liệu $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ với các tỷ lệ phối trộn 10%, 15%, 20% hiệu suất xử lý LEV tăng dần và đạt 52,52% đối với mẫu 10%; đạt 78,12% đối với mẫu 15% và đạt 86,43% đối với mẫu 20%. Ba mẫu vật liệu 5%, 25% và 30% hiệu suất xử lý giảm dần chỉ đạt 33,63% đối với mẫu 5%; đạt 44,17% đối với mẫu 25% và đạt 48,27% đối với mẫu 30%. Do đó, 20% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ được chọn là vật liệu tối ưu cho quá trình quang xúc tác xử lý LEV.



Hình 4. Ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ đến khả năng xử lý kháng sinh LEV

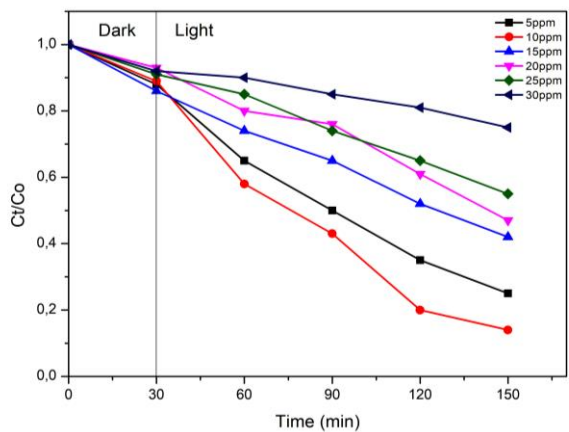
Qua các thí nghiệm, ta chọn vật liệu tối ưu nhất là vật liệu 20% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ khảo sát hoạt tính xúc tác quang với các pH lần lượt từ 3-10. Khả năng xử lý của các vật liệu được thể hiện như hình 5. Hiệu suất xử lý kháng sinh LEV của vật liệu 20% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ tăng đáng kể từ pH 6 đến pH 9 và hiệu suất xử lý kháng sinh đạt cao nhất ở pH 7. Ở các giá trị

pH 3, pH 4, pH 5, pH 10 thì hiệu suất xử lý kháng sinh LEV của vật liệu 20% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ giảm dần. Do đó, pH bằng 7 được chọn làm điều kiện tối ưu cho quá trình quang xúc tác xử lý LEV.



Hình 5. Ảnh hưởng của pH đến khả năng xử lý kháng sinh LEV

Kết quả trên hình 6 cho thấy, hiệu suất xử lý LEV giảm dần khi nồng độ giảm từ 30 ppm đến 15 ppm đạt 71,96%. Khi nồng độ LEV giảm xuống 10 ppm hiệu suất tăng đến 86,43% và ở 5 ppm hiệu suất đạt 82,12%. Do đó, LEV 10 ppm được chọn là nồng độ tối ưu để xử lý LEV bằng xúc tác quang 20% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$.



Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ kháng sinh LEV đến hoạt tính xúc tác quang

Dưới đây là bảng so sánh hiệu quả khả năng quang xúc tác xử lý kháng sinh Levofloxacin

của vật liệu trong nghiên cứu này với một số vật liệu khác đã được công bố [6-10]. Kết quả cho ta thấy vật liệu $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ trong nghiên cứu cho hiệu suất cao, có tiềm năng xử lý tốt cho xử lý dư lượng kháng sinh trong môi trường nước.

Bảng 2. Các nghiên cứu sử dụng các loại vật liệu xúc tác quang thể hệ mới trong xử lý kháng sinh LEV

STT	Vật liệu quang xúc tác	Hiệu suất	Tác giả
1	5,9% $\text{Ag-CoWO}_4/\text{CdWO}_4$	92,5% (xử lý LEV 20 ppm)	[6]
2	$\text{ZnMoO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_4$	85,24% (xử lý LEV 15 ppm)	[7]
3	$\text{WO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BiOBr}$	97,97% (xử lý LEV 10 ppm)	[8]
4	$\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$	75,5% (xử lý LEV 10 ppm)	[9]
5	$\text{ZnMoO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_4$	85,24% (xử lý LEV 15 ppm)	[10]
6	20% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$	86,43% (xử lý LEV 10 ppm)	Nghiên cứu này

4. KẾT LUẬN

Vật liệu $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và thông qua các phép đo: SEM, EDX, XRD, FT-IR, UV-VIS. Kết quả cho thấy vật liệu đã được tổng hợp thành công Từ các dữ liệu phân tích cho thấy vật liệu $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ đã cải thiện hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến, mang lại hiệu quả xử lý cao hơn. Khả năng quang xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua sự suy giảm nồng độ của kháng sinh LEV (10 ppm) dưới sự chiếu sáng của đèn compact 34W. Kết quả cho thấy tỷ lệ phối

trộn 20% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ đạt hiệu suất xử lý tốt nhất trên 86% với các điều kiện xử lý tối ưu: pH=7, khối lượng vật liệu 0,05g, thời gian xử lý trong 150 phút.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) với mã số 104.05-2019.47.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Văn Nội, “Vật liệu xúc tác quang vùng khả kiến ứng dụng trong xử lý môi trường”, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội (2017).
- [2] Yujie Ben, Caixia Fu, Min Hu, Lei Liu, Ming Hung Wong, Chunmiao Zheng, “Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: A review”, *Environmental Research* 169 (2019), pp. 483-493.
- [3] Lisha Zhang, Huanli Wang, Zhigang Chen, Po Keung Wong, Jianshe Liu, “ Bi_2WO_6 micro/nano-structures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications”, *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011), pp. 1-13.
- [4] Pengdou Yun, Shuyi Ma, Xiaoli Xu, Shengyi Wang, Wangwang Liu, Li Wang, Abeer Alhadi, “ Bi_2WO_6 nanoparticles-decorated ZnO nanosheets and their enhanced gas sensing properties”, *Vacuum* 194 (2021), pp. 110627.
- [5] Hui Liu, Li Wang, Shanshan Wei, Yihai Wu, Yufei Zheng, Fei Yuan, Jinbo Hou, “Study on photocatalytic degradation of amoxicillin in wastewater by $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{nano-ZnO}$ ”, *Optical Materials* 123 (2022), pp.111835.
- [6] Feng Rong, Yisong Xue, Wenhao Tang, Qifang Lu, Mingzhi Wei, Enyan Guo, Yingping Pang, “Visible-light-active 1D $\text{Ag-CoWO}_4/\text{CdWO}_4$ plasmonic photocatalysts boosting levofloxacin conversion”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 133 (2022), pp.104267.
- [7] Yonglei Xing, Fenyi Tian, Danping Wu, Xiaojing Yong, Xiaoyong Jin, Gang Ni, “Facile synthesis of Z-scheme $\text{ZnMoO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_4$ heterojunction photocatalyst for effective removal of levofloxacin”, *Inorganic Chemistry Communications* 143 (2022), pp.109763.
- [8] Guowei Wang, Hefa Cheng, “Facile synthesis of a novel recyclable dual Z-scheme $\text{WO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BiOBr}$ composite with broad-spectrum response and enhanced sonocatalytic performance for levofloxacin removal in aqueous solution”, *Chemical Engineering Journal* 461 (2023), 141941.
- [9] Jianchang Lyu, Ming Ge, Zheng Hu, Changsheng Guo, “One-pot synthesis of magnetic $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite to activate persulfate for levofloxacin removal: Investigation of efficiency, mechanism and degradation route”, *Chemical Engineering Journal* 389 (2020), 124456.
- [10] Yonglei Xing, Fenyi Tian, Danping Wu, Xiaojing Yong, Xiaoyong Jin, Gang Ni, “Facile synthesis of Z-scheme $\text{ZnMoO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_4$ heterojunction photocatalyst for effective removal of levofloxacin”, *Inorganic Chemistry Communications* 143 (2022), pp. 109763.

Thông tin liên hệ: **Nguyễn Minh Việt**

Điện thoại: 0869 168 604 - Email: nguyenminhviet@hus.edu.vn

Phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong phát triển xanh,
Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.