

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Hoàng Thế Anh

**ĐỀ TÀI: NGHIÊN CỨU, ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XỬ LÝ
DƯ LƯỢNG THUỐC KHÁNG SINH CIPROFLOXACIN
TRONG NƯỚC THẢI BỆNH VIỆN
BẰNG HỆ XÚC TÁC QUANG HÓA ZnO/GO**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ
KỸ THUẬT HÓA HỌC, VẬT LIỆU, LUYỆN KIM VÀ MÔI TRƯỜNG**

Hà Nội - 2022

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Hoàng Thế Anh

**NGHIÊN CỨU, ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XỬ LÝ DƯ LƯỢNG
THUỐC KHÁNG SINH CIPROFLOXACIN TRONG NƯỚC
THẢI BỆNH VIỆN BẰNG HỆ XÚC TÁC QUANG HÓA
ZnO/GO**

Chuyên ngành: Kỹ thuật môi trường

Mã số: 8520320

**LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH
KỸ THUẬT HÓA HỌC, VẬT LIỆU, LUYỆN KIM VÀ MÔI TRƯỜNG**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :

Hướng dẫn 1: PGS.TS. Nguyễn Quang Trung

Hướng dẫn 2: TS. Trần Quang Thuận

Hà Nội - 2022

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận văn là công trình nghiên cứu của riêng cá nhân tôi, không sao chép của người khác. Nội dung lý thuyết trong luận văn tôi có sử dụng một số tài liệu tham khảo như đã trình bày trong phần tài liệu tham khảo. Các số liệu, chương trình phần mềm và những kết quả trong luận văn là trung thực và chưa được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác.

Hà Nội, ngày 29 tháng 12 năm 2022

Học viên thực hiện



Hoàng Thế Anh

LỜI CẢM ƠN

Để hoàn thành luận văn “*Nghiên cứu, đánh giá khả năng xử lý dư lượng thuốc kháng sinh ciprofloxacin trong nước thải bệnh viện bằng hệ xúc tác quang hóa ZnO/GO*” bên cạnh những nỗ lực của bản thân, em cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành nhất đến quý thầy cô giáo trong khoa Công nghệ môi trường, Ban lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Đặc biệt, em gửi đến PGS.TS Nguyễn Quang Trung và TS. Trần Quang Thuận đã tận tình chỉ bảo, hướng dẫn và giúp đỡ em rất nhiều trong quá trình làm luận văn thạc sĩ một lời cảm ơn chân thành và sâu sắc nhất.

Tiếp theo, em xin chân thành cảm ơn Ban lãnh đạo các phòng ban của Trung tâm Nghiên cứu và Chuyên gia Công nghệ đã tạo điều kiện tốt nhất để em tìm hiểu và nắm rõ các vấn đề liên quan đến quá trình làm luận văn tại quý cơ quan.

Cuối cùng em xin gửi lời cảm ơn đến các anh (chị), bạn bè đồng nghiệp làm việc tại Phòng thí nghiệm Trọng điểm về An toàn thực phẩm và Môi trường đã nhiệt tình giúp đỡ cũng như cung cấp cho em những số liệu cần thiết để hoàn thành bài luận văn thạc sĩ này một cách tốt nhất.

Trong quá trình làm bài luận văn thạc sĩ, em cảm thấy rằng mình đã học tập và trải nghiệm được nhiều điều vô cùng hữu ích mà có lẽ nếu không tự mình trải qua thì sẽ không bao giờ có thể biết được. Từ đó để em học hỏi và rút kinh nghiệm cho những bài luận sau và xa hơn là trong quá trình làm việc sau này của mình.

Bài luận văn của em tất nhiên sẽ không thể tránh được những hạn chế, thiếu sót. Em rất mong nhận được những ý kiến đóng góp và nhận xét chân thành từ quý thầy cô và mọi người.

Em xin chân thành cảm ơn!

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN.....	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	vi
DANH MỤC BẢNG.....	vii
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	viii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU.....	3
1.1. Giới thiệu về xúc tác quang hóa.....	3
1.1.1. Lịch sử trong nghiên cứu về xúc tác quang hóa	3
1.1.2. Các quá trình của xúc tác quang hóa	5
1.1.3. Đặc điểm chính của chất xúc tác	5
1.1.4. Xúc tác quang hóa ZnO	6
1.2. Vật liệu graphene và các nghiên cứu tổng hợp ZnO/GO	9
1.2.1. Vật liệu graphene	9
1.2.2. Phân loại	9
1.2.3. Tổng hợp ZnO/GO	13
1.3. Ứng dụng ZnO/GO trong xử lý chất ô nhiễm.....	16
1.4. Ô nhiễm dư lượng thuốc kháng sinh ciprofloxacin.....	17
1.4.1. Giới thiệu về thuốc kháng sinh ciprofloxacin	17

1.4.2.	<i>Tình hình sử dụng kháng sinh ciprofloxacin trong y tế trên thế giới và Việt Nam.....</i>	20
1.4.3.	<i>Đánh giá phương pháp phân tích ciprofloxacin trong mẫu nước thải bằng phương pháp sắc ký lỏng – ghép nối khối phổ</i>	23
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM		27
1.1.	Đối tượng và nội dung nghiên cứu.....	27
1.2.	Vị trí lấy mẫu nước thải bệnh viện	28
1.3.	Thiết bị, dụng cụ, hóa chất thí nghiệm.....	31
1.3.1.	<i>Thiết bị phân tích</i>	31
1.3.2.	<i>Hóa chất, dụng cụ phân tích</i>	31
1.3.3.	<i>Hệ thí nghiệm</i>	33
1.4.	Phương pháp nghiên cứu.....	35
1.4.1.	<i>Phương pháp kế thừa</i>	35
1.4.2.	<i>Phương pháp thu thập mẫu.....</i>	35
1.4.3.	<i>Phương pháp phân tích.....</i>	36
1.4.4.	<i>Phương pháp sử dụng hệ thống thông tin địa lý, các phần mềm công nghệ tương quan.....</i>	36
1.4.5.	<i>Phương pháp tổng hợp đánh giá</i>	37
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN		38
1.1.	Nghiên cứu tổng hợp ZnO/GO.....	38
1.1.1.	<i>Tổng hợp ZnO/GO</i>	38
1.1.2.	<i>Đánh giá hoạt tính xúc tác của ZnO/GO.....</i>	42

1.2. Nghiên cứu xử lý ciprofloxacin bằng hệ xúc tác ZnO/GO trong phòng thí nghiệm.....	44
1.2.1. <i>Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác</i>	44
1.2.2. <i>Ảnh hưởng của pH</i>	45
1.2.3. <i>Đánh giá ảnh hưởng của nồng độ Ciprofloxacin</i>	46
1.2.4. <i>Đánh giá độ lặp lại của quá trình chế tạo xúc tác và độ ổn định của xúc tác.....</i>	48
1.2.5. <i>Đánh giá hiệu quả xử lý ciprofloxacin trong nước thải bệnh viện</i>	48
CHƯƠNG 4. KẾT LUẬN.....	51
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ	52
TÀI LIỆU THAM KHẢO	53
PHỤ LỤC	56

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tên đầy đủ
AAO	Anodic Aluminium Oxide
BV	Bệnh viện
CIP	Ciprofloxacin
CTPT	Công thức phân tử
ERY	Erythromycin
GFF	Glass Fiber Filter
GO	Graphene Oxide
KS	Kháng sinh
KV	Khu vực
MBR	Membrane Bioreactor
NM	Nước mặt
NOR	Norfloxacin
NT	Nước thải
OFL	Ofloxacin
PTN	Phòng thí nghiệm
QCVN	Quy chuẩn Việt Nam
SUL	Sulfamethoxazole
TET	Tetracyclin
TFTs	Thin film transistors
TRI	Trimethoprim
US EPA	United States Environmental Protection Agency

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1 Kết quả điều tra khảo sát tình hình sử dụng kháng sinh [18]	22
Bảng 2.1 Vị trí lấy mẫu bệnh viện phổi Thái Bình	29
Bảng 2.2 Vị trí lấy mẫu bệnh viện 74 Trung Ương (Vĩnh Phúc)	30
Bảng 2.3 Vị trí lấy mẫu bệnh viện 71 Trung Ương (Thanh Hóa)	30
Bảng 3.1 Kết quả xử lý Ciprofloxacin trong các mẫu nước	49

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1 Cơ chế chung của xúc tác quang hóa [1]	4
Hình 1.2 Phổ quang phát quang của thanh nano ZnO [2].....	8
Hình 1.3 Khả năng xúc tác của ZnO/GO cho quá trình quang phân hủy metylene cam (A) và metylene xanh (B). [16,17]	17
Hình 1.4 Công thức phân tử của Ciprofloxacin [16]	18
Hình 2.1 Thu thập mẫu nước thải tại bể chứa trước xử lý	28
Hình 2.2 Hệ thiết bị sắc ký lỏng siêu hiệu năng cao UPLC	31
Hình 2.3 Mô tả hệ thử nghiệm hiệu quả xúc tác	34
Hình 3.1 Ảnh chụp SEM của vật liệu ZnO	38
Hình 3.2 Ảnh chụp SEM của vật liệu ZnO/GO	39
Hình 3.3 Phổ XRD của vật liệu ZnO/GO	40
Hình 3.4 Phổ FT-IR của ZnO và ZnO/GO.....	41
Hình 3.5 Kết quả phân tích nhiệt của vật liệu ZnO/GO.....	42
Hình 3.6 Kết quả so sánh hiệu quả của các vật liệu xúc tác	43
Hình 3.7 Biểu đồ khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác.....	45
Hình 3.8 Biểu đồ khảo sát ảnh hưởng của pH	46
Hình 3.9 Biểu đồ khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất ban đầu.....	47
Hình 3.10 Kết quả đánh giá độ ổn định của vật liệu	48

MỞ ĐẦU

Kháng sinh hay còn được gọi là Trụ sinh là những chất chiết xuất từ các vi sinh vật, nấm, được tổng hợp hoặc bán tổng hợp, có khả năng tiêu diệt vi khuẩn hay kìm hãm sự phát triển của vi sinh vật. Kháng sinh là một bước tiến lớn của nền khoa học, y học nhân loại. Chất kháng sinh được phát hiện và ứng dụng sớm nhất vào khoảng những năm 40 của thế kỉ XX, tiêu biểu trong số đó là streptomycin, neomycin, erythromycin... Chính sự ứng dụng mạnh mẽ của các chất kháng sinh đã tạo sự thúc đẩy tới các nhà khoa học nghiên cứu, tổng hợp các chất kháng sinh mới có công dụng đặc hiệu đối với từng trường hợp. Trong nỗ lực đó, kháng sinh nhóm Quinolon được ra đời, chúng không có nguồn gốc tự nhiên, toàn bộ được sản xuất bằng tổng hợp hóa học (2018).

Hiện nay, các thuốc trong nhóm kháng sinh Quinolon, đặc biệt là các thuốc thế hệ mới cùng với nhóm kháng sinh β -lactam và Macrolid. Ciprofloxacin là ví dụ điển hình. Ciproxacin là 1 kháng sinh có khả năng thâm nhập sâu vào trong tế bào nên hiệu quả điều trị kháng khuẩn là rất tốt được dùng để điều trị nhiễm khuẩn do vi khuẩn Gram âm *Pseudomonas aeruginosa* gây ra như nhiễm khuẩn xương khớp, màng bụng, đường hô hấp, nhiễm trùng da, thương hàn, tiết niệu...

Với đặc tính có công hiệu cao như vậy, việc sử dụng số lượng lớn kháng sinh Ciprofloxacin tại các cơ sở y tế là điều khó tránh khỏi. Ciproxacin được đào thải khỏi cơ thể chủ yếu qua nước tiểu, đi vào hệ thống nước thải của các cơ sở y tế. Nếu không xử lý thì dư lượng thuốc kháng sinh Ciprofloxacin sẽ xâm nhập vào môi trường để lại những tác hại khôn lường cho con người và các sinh vật sống. Chính vì vậy, nước thải tại các khu vực này cần phải có quy trình xử lý trước khi thải ra môi trường. Quy trình xử lý hiện nay gồm các bước chính: tiền xử lý, xử lý cấp 1, xử lý cấp 2 và sau xử lý.

Việc xử lý nước thải bệnh viện bằng vi sinh đang rất phổ biến tại các bệnh viện và các cơ sở y tế hiện nay. Tuy nhiên, nếu dư lượng kháng sinh là rất cao chắc chắn có ảnh hưởng tới hoạt động của vi sinh tức là ảnh hưởng tới hiệu quả của quá trình xử lý, đây chính là điều mà các đơn vị quản lý, các nhà khoa học, các nhà làm công nghệ quan tâm lớn hiện nay.

Một số công nghệ xử lý nước thải bệnh viện phổ biến tại Việt Nam như: công nghệ sinh học nhỏ giọt, công nghệ bùn hoạt tính trong bể hiếu khí, công nghệ AAO, hồ sinh học ổn định, công nghệ màng sinh học MBR. Nhìn chung, mỗi công nghệ này đều có ưu điểm và nhược điểm riêng tuy nhiên các công nghệ này đều sử dụng vi sinh vật làm tác nhân chính để xử lý dư lượng thuốc kháng sinh trong nước thải.

Hiện nay, việc áp dụng các hợp chất xúc tác quang hóa trong quá trình xử lý dư lượng thuốc kháng sinh Ciprofloxacin trong nước thải bệnh viện đang là hướng đi đúng đắn và có tính thời đại. Chúng ta được biết rằng graphene với diện tích bề mặt riêng lớn rất lí tưởng cho các ứng dụng hấp thụ các hợp chất ô nhiễm. Dù vậy, các hợp chất ô nhiễm vẫn tồn tại trong môi trường nhưng được quy hoạch tốt nhờ quá trình xử lý chọn lọc bằng sử dụng vật liệu hấp phụ. Việc sử dụng xúc tác quang hóa để xử lý dư lượng thuốc kháng sinh Ciprofloxacin trong nước thải bệnh viện có nhiều ưu điểm nổi trội và có triển vọng lớn cho phép phân hủy/ vô cơ hóa hoàn toàn dư lượng thuốc kháng sinh Ciprofloxacin trong nước thải bệnh viện.

Chính vì những lý do trên, hướng nghiên cứu mà chúng tôi lựa chọn đề hướng đến trong phạm vi đề tài này là ***“Nghiên cứu, đánh giá khả năng xử lý dư lượng thuốc kháng sinh Ciprofloxacin trong nước thải bệnh viện bằng hệ xúc tác quang hóa ZnO/GO”***.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

1.1. Giới thiệu về xúc tác quang hóa

1.1.1. Lịch sử trong nghiên cứu về xúc tác quang hóa

Năm 1835, nhà hóa học người Thụy Điển J.J. Berzelius đã đưa ra thuật ngữ Catalysis (xúc tác) và cho rằng chất xúc tác là một chất mà sự có mặt của nó làm cho phản ứng giữa một chất hoặc hỗn hợp cá chất xảy ra, phản ứng này sẽ không xảy ra nếu như không có mặt của chất này.

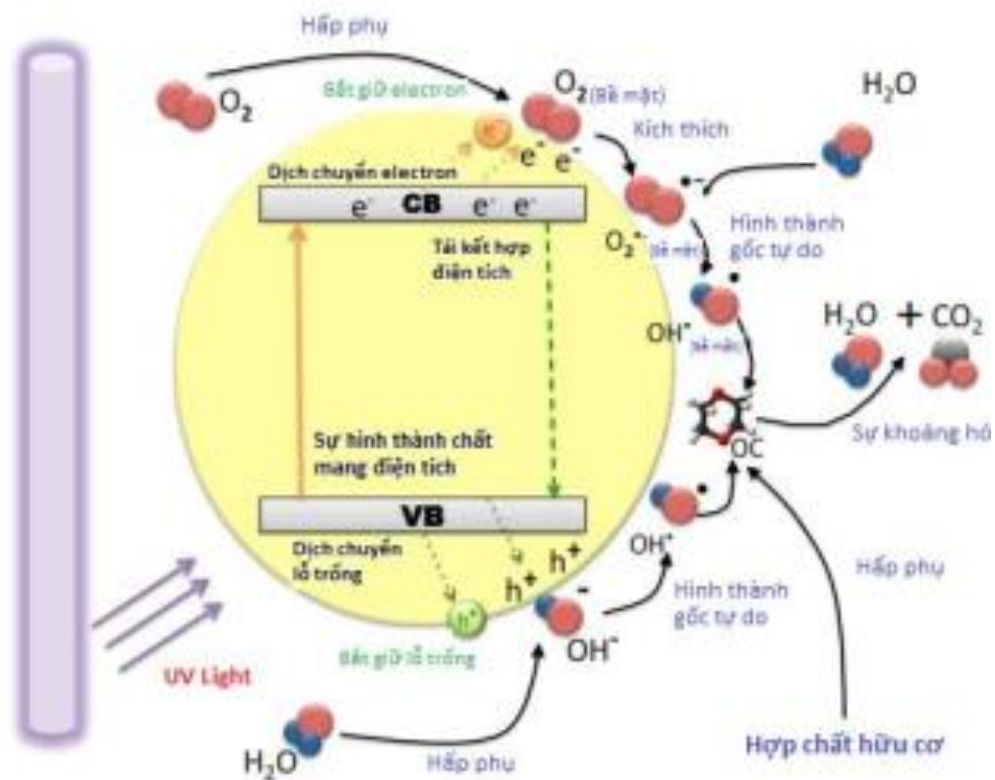
Còn theo nhà hóa học người Đức F. W. Ostwald, chất xúc tác không gây ra phản ứng hóa học, nó chỉ tăng tốc hay kìm hãm phản ứng mà thôi. Ông cũng từng có nhận xét rằng: không có phản ứng hóa học nào mà không bị ảnh hưởng bởi xúc tác.

Hiện nay, khái niệm về chất xúc tác đã được đưa ra một cách tổng quát hơn: “Chất xúc tác là chất làm thay đổi vận tốc phản ứng (kích thích hoặc kìm hãm phản ứng), mà sau phản ứng nó không bị biến đổi cả về lượng và chất”.

Quá trình xúc tác quang hóa bắt đầu khi các photon được hấp thụ bởi các chất bán dẫn có năng lượng cao hơn hoặc bằng với năng lượng vùng cấm dẫn đến sự kích thích các electron từ vùng hóa trị (VB) lên vùng dẫn (CB), tạo ra các cặp electron – lỗ trống quang sinh. Các electron và lỗ trống quang sinh này có thể kết hợp lại trên bề mặt vật liệu xúc tác bán dẫn hay trong khối các hạt bán dẫn kèm theo việc giải phóng năng lượng dưới dạng nhiệt, hoặc di chuyển đến bề mặt nơi chúng có thể phản ứng với các phân tử bị hấp phụ trên bề mặt của vật liệu bán dẫn. Các lỗ trống quang sinh có khả năng oxi hóa và các electron quang sinh có khả năng khử. Xúc tác quang là một quá trình bao gồm nhiều bước khác nhau và một số lượng lớn các phản ứng xảy ra theo chuỗi và song song.

Phản ứng xúc tác quang được tiến hành khi phân tử xúc tác hấp thụ các photon ánh sáng với năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm từ sự chiếu sáng. Bằng cách này, electron tạo ra bởi photon nhảy từ vùng hóa trị (valence band – VB) lên vùng dẫn (conduction band- CB) hình thành các lỗ trống dương (h_{VB}^+) và electron (e_{CB}^-) trên bề mặt phân tử xúc tác. Chú ý rằng lỗ trống tạo bởi photon

trong vùng hóa trị sẽ tái hợp với electron kích thích bởi photon trong vùng dẫn và biến mất dưới dạng nhiệt. Vì vậy sự có mặt của oxy như chất bắt điện tử kéo dài sự tái hợp electron – lỗ trống trong khi hình thành gốc superoxide ($\bullet O_2^-$). Phản ứng của h_{VB}^+ với OH^- có thể dẫn đến sự hình thành các gốc hydroxyl – chất oxy hóa cực mạnh và không chọn lọc ($E^0 = +3.06V$) dẫn đến khoáng hóa một phần hoặc hoàn toàn chất hữu cơ. Hơn nữa thế oxy hóa cao của lỗ trống trong xúc tác quang có thể thừa nhận oxy hóa trực tiếp chất hữu cơ thành chất trung gian phản ứng. Gốc superoxide được proton hóa tạo gốc hydroperoxyl ($HOO\bullet$) và H_2O_2 . $HOO\bullet$ hoạt động như chất bắt điện tử để bẫy electron vùng dẫn làm chậm quá trình tái hợp. Cơ chế phản ứng xúc tác quang tổng quát được trình bày trong **Error! Reference source not found.**



Hình 1.1 Cơ chế chung của xúc tác quang hóa [1]

Nhìn chung, hiệu quả của một chất xúc tác quang hóa phụ thuộc vào sự cạnh tranh của các quá trình chuyển hóa khác nhau trên bề mặt chung liên quan

đến cặp lỗ trống - electron quang sinh và sự giảm hoạt hóa bởi sự tái hợp lại của các hạt mang điện tích này. Có nhiều yếu tố nội tại và bên ngoài đối với chất bán dẫn xúc tác quang ảnh hưởng đến quá trình động học và cơ chế của phản ứng xúc tác quang hóa trong môi trường nước. Pha tinh thể, bề mặt tinh thể tiếp xúc, kích thước tinh thể và sự có mặt của các chất thêm vào, tạp chất, chỗ trống, các trạng thái bề mặt khác nhau có thể được đưa vào các yếu tố nội tại. Trong khi đó môi trường xung quanh và các điều kiện quang xúc tác (pH của dung dịch, chất ô nhiễm và nồng độ ban đầu của nó, sự có mặt của các tạp chất trong hệ, cường độ ánh sáng, liều lượng chất xúc tác và tốc độ dòng chảy) được xem như là các yếu tố bên ngoài. [1]

1.1.2. Các quá trình của xúc tác quang hóa

Các quá trình xúc tác được chia thành 4 loại:

Quá trình xúc tác đồng thể: là phản ứng có xúc tác và chất phản ứng hợp thành một pha (pha khí hoặc pha lỏng) Ví dụ: phản ứng oxy hóa SO_2 (xúc tác khí NO), phản ứng ester hóa, phản ứng thủy phân este...)

Quá trình xúc tác dị thể: là phản ứng có xúc tác và chất phản ứng thuộc các pha khác nhau. Ví dụ: phản ứng đề hydrat ethanol sử dụng xúc tác oxit nhôm.

Quá trình xúc tác men (xúc tác enzym): là phản ứng có những chất xúc tác sinh học (hay còn gọi là enzym. Ví dụ như phản ứng lên men giấm.

Quá trình tự xúc tác: là phản ứng có một trong những chất sản phẩm của phản ứng đóng vai trò xúc tác. Ví dụ: Mn^{2+} đóng vai trò chất xúc tác cho phản ứng oxi $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bằng KMnO_4 .

1.1.3. Đặc điểm chính của chất xúc tác

Tính chọn lọc: mỗi chất xúc tác thường chỉ có tác dụng với phản ứng, đôi khi có tác dụng cho nhóm phản ứng xác định.

Chất xúc tác không gây nên chuyển dịch cân bằng, mà chỉ làm cho phản ứng nhanh chóng đạt đến trạng thái cân bằng.

Trong các phản ứng xúc tác đồng thể, tác dụng của chất xúc tác tỉ lệ với lượng chất xúc tác.

Trong đa số trường hợp, tác dụng của chất xúc tác dương là làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

Chất xúc tác có thể làm giảm hoạt tính, thậm chí mất hẳn hoạt tính khi gặp một số chất nào đó, những chất này được gọi là chất độc xúc tác, ngược lại, chất xúc tác có thể tăng mạnh hoạt tính, tăng độ bền khi gặp một số chất, những chất này được gọi là chất kích thích xúc tác.

1.1.4. Xúc tác quang hóa ZnO

1.1.4.1. Cấu trúc vật liệu ZnO

ZnO là bán dẫn loại n, thuộc nhóm bán dẫn II-VI, có độ rộng vùng cấm khoảng 3,2 eV với 3 dạng cấu trúc: hexagonal wurtzite, zinc blende, rocksalt. Trong đó cấu trúc hexagonal wurtzite là cấu trúc bền, ổn định nhiệt nên là cấu trúc phổ biến nhất. Với cấu trúc này, mỗi nguyên tử Oxi liên kết với 4 nguyên tử kẽm và ngược lại.

Hai cấu trúc còn lại của ZnO là Rocksalt và zinc blende, trong đó cấu trúc Rocksalt chỉ tồn tại dưới điều kiện áp suất cao và cấu trúc Zn blende chỉ kết tinh được trên đế lập phương.

ZnO ở cấu trúc nano có thể tồn tại ở một số dạng hình học như màng mỏng, sợi nano, dây nano, thanh nano, ống nano hay tồn tại ở dạng lá, dạng lò xo, dạng ZnO tetrapods... Tùy vào ứng dụng mà người ta sẽ tìm điều kiện để tổng hợp ZnO cấu trúc nano dưới những dạng hình học khác nhau. Ví dụ transistor màng mỏng ZnO (thin film transistors – TFTs) được dùng rộng rãi trong ứng dụng sản xuất thiết bị quang điện do màng mỏng ZnO có độ linh động điện tử cao. Tuy nhiên để ứng dụng cho các hệ cảm biến khí hay cảm biến sinh học, thanh nano ZnO được lựa chọn vì khi tồn tại ở dạng thanh sẽ giúp tăng diện tích tiếp xúc giữa vật liệu ZnO với chất cần đo, làm tăng đáng kể độ nhạy so với cảm biến dùng màng mỏng ZnO...

1.1.4.2. Tính chất của ZnO cấu trúc nano

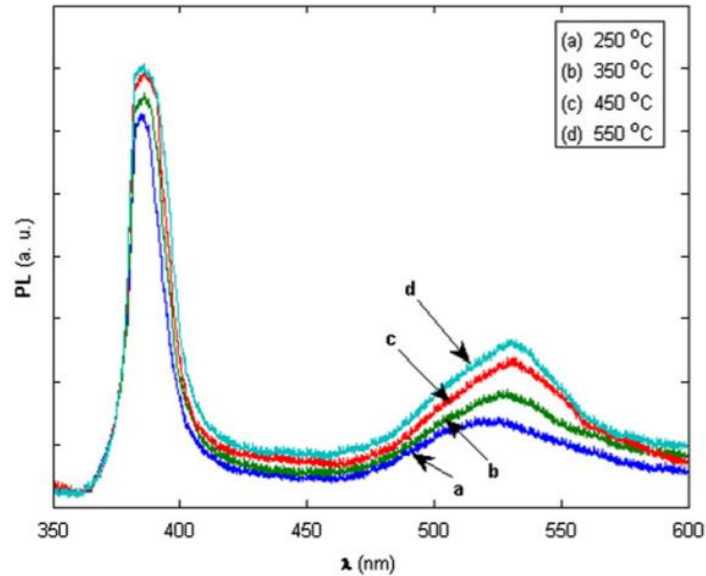
Với các tính chất đã nêu của ZnO nên ứng dụng của loại vật liệu này cũng rất đa dạng, phong phú.

Tính chất điện

Với cấu trúc thanh nano ZnO, các điện tử trong thanh nano bị giam giữ và do đó chúng chiếm những mức năng lượng khác với những mức năng lượng liên tục trong vật liệu khối. Do đó, có thể nói độ dẫn điện của thanh nano bị lượng tử hóa. Bên cạnh đó, thanh nano có độ dẫn điện cao nhờ vào hiệu ứng bờ (edge effect). Hiệu ứng bờ xuất hiện ở bề mặt thanh nano. Ở đây tồn tại những nguyên tử không được liên kết đầy đủ với các nguyên tử lân cận, từ đó có thể xem như đây là những sai hỏng trong cấu trúc thanh nano, góp phần vào quá trình dẫn điện của cấu trúc vật liệu này. Hơn nữa, khi so sánh vật liệu ZnO ở dạng màng mỏng và dạng thanh, người ta thấy rằng ZnO ở dạng màng mỏng có độ linh động của electron vào khoảng $7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, tuy nhiên với thanh nano ZnO cấu trúc đơn tinh thể thì giá trị này cao hơn rất nhiều: khoảng $80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Tính chất quang

Khi nghiên cứu tính chất quang của vật liệu ZnO cấu trúc nano, nhiều nhóm nghiên cứu tiến hành phân tích phổ quang phát quang của thanh nano ZnO và quan sát được có xảy ra hiện tượng phát xạ exciton. Đỉnh phát quang xuất hiện ở vị trí 380 nm chứng tỏ có xảy ra dịch chuyển vùng - vùng, đồng thời quan sát được đỉnh phát xạ mạnh ở vùng bước sóng 490 nm – 570 nm ứng với phát xạ xanh lá cây được giải thích có thể do ảnh hưởng của các nút khuyết oxi tồn tại như những sai hỏng trong tinh thể ZnO. Điều đáng chú ý là cường độ phát xạ xanh tăng khi đường kính thanh nano ZnO giảm do với cấu trúc thanh, thì tỉ lệ S/V sẽ tăng đáng kể khi đường kính thanh ZnO giảm dẫn tới tăng độ sai hỏng cũng như tăng sự tái kết hợp bề mặt làm cho cường độ phát xạ xanh tăng.



Hình 1.2 Phổ quang phát quang của thanh nano ZnO [2]

Bên cạnh tính phát quang, một số nhóm tác giả khác còn tiến hành nghiên cứu đến khả năng thu nhận ánh sáng (photodetection) của thanh nano ZnO. Từ việc đo độ dẫn quang của thanh nano ZnO, người ta cho rằng sự có mặt của O_2 là nhân tố quan trọng cho quá trình đáp ứng quang.

Tính áp điện

Đây là một trong những tính chất quan trọng của ZnO, sử dụng cho các điện trở biến đổi ứng dụng trong hệ thống đo lực. Tính chất áp điện này được thể hiện trên cấu trúc ZnO. Với cấu trúc không đối xứng tâm của ZnO thì tâm của điện tích dương và điện tích âm có thể đổi chỗ cho nhau do sự xáo trộn mạng tinh thể. Kết quả của sự đổi chỗ cho nhau này là tạo ra những moment lưỡng cực (local dipole moments) khắp tinh thể.

Một số tính chất đặc biệt của ZnO

Trong lĩnh vực công nghiệp: Khoảng 40% ZnO được sử dụng trong ngành công nghiệp cao su. Oxit kẽm cùng với axit stearic được sử dụng trong lưu hóa cao su, đồng thời ZnO còn có vai trò như chất phụ gia bảo vệ cao su khỏi bị ảnh hưởng của nấm mốc và ánh sáng tử ngoại. Ngoài ra ZnO được sử dụng rộng rãi trong sản xuất bê tông. Bổ sung ZnO cải thiện thời gian xử lý và tăng sự kháng nước của bê tông.

Trong lĩnh vực y tế: ZnO cùng với hỗn hợp với khoảng 0,4 % sắt (III) oxit (Fe_2O_3) được gọi là calamine và được sử dụng trong kem dưỡng da calamine để chống ngứa nhẹ do bị chàm, thủy đậu, cháy nắng, phát ban, do côn trùng cắn đốt, do chất độc trong cây sồi, cây thường xuân. [2]

1.1.4.3. Ứng dụng của ZnO cấu trúc nano

Các hạt nano ZnO có ứng dụng rộng rãi như cảm biến sinh học, khí, pin mặt trời, gốm sứ, máy phát nano, bộ tách sóng quang, chất xúc tác, chất độn hoạt tính cho cao su và nhựa, chất hấp thụ tia cực tím trong mỹ phẩm và tác nhân chống vi rút trong lớp phủ, chất màu, vật liệu quang học, mỹ phẩm, xúc tác quang, các quá trình và hệ thống điện, quang điện tử và các chất phụ gia trong nhiều sản phẩm công nghiệp cũng như trong xử lý nước và nước thải. [3]

Nasiri và cộng sự đã nghiên cứu loại bỏ 4-Chloro-2-nitrophenol khỏi nước bằng cách sử dụng ZnO nano. [4] Họ lưu ý rằng cân bằng hấp phụ đạt được sau 60 phút và loại bỏ 46,5% được quan sát ở pH tối ưu là 6. Erduran và cộng sự đã điều chế các hạt tám lục giác bằng kẽm oxit và nghiên cứu khả năng loại bỏ ion Cr (VI) của chúng. [5] Ảnh hưởng của các thông số thí nghiệm như thời gian tiếp xúc, nồng độ ion kim loại nặng ban đầu, nhiệt độ và pH của dung dịch đến sự hấp phụ các ion Cr (VI) đã được khảo sát trong các thí nghiệm hàng loạt. Họ kết luận rằng ZnO là một chất hấp phụ tiềm năng cho cả thuốc nhuộm cơ bản và các chất hấp phụ khác.

Có thể thấy rằng, với những tính chất nổi trội, vật liệu nano ZnO đã có nhiều ứng dụng trong nhiều lĩnh vực đặc biệt trong xử lý môi trường.

1.2. Vật liệu graphene và các nghiên cứu tổng hợp ZnO/GO

1.2.1. Vật liệu graphene

Graphene là một loại vật liệu có cấu trúc hai chiều 2D đơn lớp gồm các nguyên tử carbon liên kết với nhau bằng các liên kết carbon-carbon lai hóa sp^2 . Graphite được cấu thành các tấm graphene đơn lớp sắp xếp chồng lên nhau khoảng cách giữa 2 lớp liên tiếp khoảng 0,34 nm hình thành cấu trúc lamellar của graphite. [6]

1.2.2. Phân loại

Graphene đơn lớp

Graphene đơn lớp là một mạng tinh thể hai chiều dạng tổ ong có kích thước nguyên tử được tạo thành từ các nguyên tử cacbon 6 cạnh. Mỗi nguyên tử cacbon liên kết với các nguyên tử xung quanh bằng liên kết cộng hóa trị rất chặt chẽ, tạo ra màng mỏng có cấu trúc 2D gồm các nguyên tử cacbon xếp theo các ô hình lục giác rất bền vững. Graphene đơn lớp mang đặc tính của chất bán dẫn và kim loại với năng lượng vùng cấm bằng 0. [7]

Graphene kép

Gồm 2 lớp graphene đơn xếp chồng lên nhau có chiều dày cũng trên 10nm. Khi xếp 2 lớp Graphene chồng lên nhau sẽ xảy ra hai trường hợp:

Đối xứng: Các nguyên tử cacbon ở hai màng đối xứng nhau qua mặt phẳng phân cách giữa hai lớp.

Không đối xứng: Nguyên tử cacbon ở hai màng không đối xứng nhau qua mặt phẳng phân cách giữa hai lớp.

Lớp kép này là chất bán dẫn vùng cấm thẳng, khác với đơn lớp, lớp kép có khe vùng năng lượng.

Graphene mọc ghép đa lớp (MEG)

Graphene mọc ghép đa lớp (MEG) gồm các lớp graphene xếp chồng lên nhau (lớn hơn 2 lớp) theo kiểu sao cho mỗi lớp độc lập về mặt điện tử học. Người ta nuôi các lớp graphene từ một chất nền silicon carbide theo kiểu sao cho mỗi lớp quay đi 30° so với lớp bên dưới. MEG này khác với graphite ở chỗ mỗi lớp quay đi 60° so với lớp bên dưới.

Tính chất của graphene

Graphene là vật liệu mỏng nhất trong tất cả các vật liệu

Graphene có bề dày chỉ bằng một phần triệu của loại giấy in báo thông thường và bằng $1/200000$ sợi tóc. Dưới kính hiển vi, mảnh graphite dày gấp 100 lần nguyên tử cacbon có màu vàng, 30- 40 lớp màu xanh lơ, 10 lớp có màu hồng và graphene thì mang màu hồng rất nhạt, một màng Graphene trong suốt chỉ dày một nguyên tử.

Graphene có tính dẫn điện và nhiệt tốt

Ở dạng tinh khiết, graphene dẫn điện nhanh hơn bất cứ chất nào khác ở nhiệt độ bình thường. Graphene có thể truyền tải điện năng tốt hơn đồng gấp 1 triệu lần. Hơn nữa, các electron đi qua graphene hầu như không gặp điện trở nên ít sinh nhiệt. Bản thân graphene cũng là chất dẫn nhiệt, cho phép nhiệt đi qua và phát tán rất nhanh.

Độ bền của Graphene

Màng graphene không có khiếm khuyết vì chúng quá nhỏ. Theo thử nghiệm, sức bền nội tại của graphene có thể xem là một “giới hạn trên” cho sức bền của vật liệu – giống như kim cương là chất cứng nhất. Graphene bền hơn thép 200 lần. Một sợi dây thép dài 28 km sẽ tự đứt nếu nó được treo theo phương thẳng đứng, trong khi một sợi dây graphene chỉ đứt trong điều kiện tương tự ở độ dài trên 1000km.

Graphene hoàn toàn không để cho không khí lọt qua

Lớp màng graphene ngăn cản được cả những phân tử khí nhỏ nhất, không cho chúng lọt qua. Phiến màng đơn ở cấp độ phân tử này có thể kết hợp với những cấu trúc giả vi mô tạo thành lớp vảy cỡ nguyên tử dùng làm lớp màng che phủ thiết bị điện tử. Chỉ với một lượng rất nhỏ, graphene cũng có một khả năng bịt kín chặt các lỗ thấm lọc.

Graphene dễ chế tạo và dễ thay đổi hình dạng

Graphene có cấu trúc mềm dẻo như màng chất dẻo và có thể bẻ cong, gập hay cuộn lại. Nó có nhiều đặc tính của ống nano, nhưng graphene dễ chế tạo và dễ thay đổi hơn ống nano; vì thế có thể được sử dụng nhiều hơn trong việc chế tạo các vật dụng cần các chất liệu tinh vi, dẻo, dễ uốn nắn.

Hiệu ứng Hall lượng tử trong Graphene

Hiệu ứng lượng tử Hall thường chỉ được thấy ở nhiệt độ rất thấp trong các bán dẫn, nhưng nó lại xuất hiện trong graphene ở nhiệt độ phòng. Theo nguyên tắc vật lý, vật liệu mới này không thể tồn tại ổn định và rất dễ bị hủy hoại bởi nhiệt độ, sở dĩ loại màng này có thể tồn tại ổn định là do chúng không

ở trạng thái tĩnh mà rung động nhẹ theo dạng sóng. Hiệu ứng Hall lượng tử trong lớp kép Graphene (gồm hai màng Graphene chồng lên nhau) có những khác biệt riêng. Sự khác biệt này là do electron - lỗ trống suy biến và biến mất khối lượng khi gần điểm trung hòa điện tích.

Ưu điểm

Graphene có khả năng làm tăng tốc độ xử lý của chip máy tính hiện tại lên mức 500 đến 1000 Ghz.

Nó có nhiều tính chất ưu việt hơn các chất khác.

Graphene có nhiều ưu điểm hơn silicon nhờ tính dẫn điện tốt hơn khoảng 10 lần, và điều quan trọng là những transistor tạo ra từ Graphene sẽ có thể hoạt động tại nhiệt độ thường.

Graphene có tính dẫn điện cao, và hơn hết theo như phỏng đoán thì với kích thước càng nhỏ, hiệu quả hoạt động của nó càng cao.

Cấu trúc và sự gắn kết của graphene giúp cho nó bền vững và trong suốt như kim cương nhưng cũng có thể tạo ra điện – điều mà kim cương không thể làm được. Chất liệu này thật lý tưởng cho các thiết bị điện.

Graphene có nhiều tính chất hấp dẫn hơn ống nano cách đây 1 thập niên, nhưng nó dễ làm và dễ thao tác hơn, đem lại nhiều hy vọng có thể chuyển từ nghiên cứu trong phòng thí nghiệm đến ứng dụng thực tế.

Nhược điểm

Sản xuất những màng graphene rất khó khăn và đắt đỏ.

Do khó chế tạo với diện tích lớn nên khả năng ứng dụng graphene trong thực tiễn vẫn còn hạn chế.

Các nhà vật lý cũng cho biết khả năng nghiên cứu các tính chất điện động lượng tử của graphene là rất sáng sủa. Tuy nhiên, những tiến bộ dường như bị giới hạn bởi chất lượng điện tử không đủ trong các cấu trúc graphene nhân tạo. Ngoài ra, chất nền của graphene và môi trường xung quanh có xu hướng huỷ hoại tính chất điện tử của các mẫu graphene. [8]

1.2.3. Tổng hợp ZnO/GO

Để cải thiện khả năng xúc tác quang của ZnO, nhiều phương pháp đã được nghiên cứu và đem đến kết quả vượt trội. Các phương pháp này bao gồm pha tạp oxit kim loại với kim loại hoặc phi kim, với bán dẫn khác, hoặc với các nanocacbon. Trong số đó, graphene thu hút được nhiều sự chú ý do các đặc tính độc nhất của nó bao gồm độ dẫn điện cao, diện tích bề mặt lớn, độ dẫn nhiệt cao, độ linh động cao.

Về ứng dụng của vật liệu tổng hợp ZnO - graphene hoặc vật liệu lai trong xúc tác quang. Ứng dụng được báo cáo nhiều nhất của các vật liệu tổng hợp này là sự phân hủy thuốc nhuộm hữu cơ, chẳng hạn như xanh metylen, rhodamine C, và metyl da cam, trong dung dịch nước (vùng màu xanh lá). Các hình thái được báo cáo nhiều nhất của vật liệu tổng hợp bao gồm các hạt nano, thanh nano, bảng nano và dây nano (vùng màu đỏ).

Có khá nhiều phương pháp tổng hợp đã được sử dụng để điều chế ZnO-vật liệu nano graphene. Trong số này, các phương pháp được báo cáo thường xuyên nhất là thủy nhiệt (hydrothermal), đồng kết tủa (co-precipitation), sol-gel, dung môi nhiệt (solvothermal), vi sóng (microwaves), khử xúc tác quang (photocatalytic reduction), và điện hóa (electrochemical). Các phương pháp này đại diện cho hơn 80% tất cả các phương pháp tổng hợp.

Cho đến năm 2020, các phương pháp được sử dụng nhiều nhất vẫn là thủy nhiệt, đồng kết tủa, sol-gel, dung môi nhiệt và tổng hợp trạng thái rắn. Do đó, các phương pháp hóa ướt sẽ tiếp tục là loại hình tổng hợp chính được sử dụng. Mặc dù mối quan tâm đặc biệt đến các phương pháp tổng hợp trạng thái rắn đang tăng lên do tính đơn giản và dễ dàng của nó. Siêu âm, lớp phủ spin, sonochemical, tổng hợp khuôn mẫu, tự lắp ráp, laser xung và kết tủa bằng nhiệt là những phương pháp quan trọng khác, nhưng chúng ít được sử dụng hơn. Trong thập kỷ trước, các phương pháp tổng hợp phức tạp và mạnh mẽ hơn đã được báo cáo, nhưng ngày nay các phương pháp ngày càng đơn giản đang được tìm kiếm vì ưu điểm thân thiện môi trường và khả năng mở rộng. [2]

Thủy nhiệt và dung môi nhiệt

Cả hai phương pháp đều là một trong những phương pháp linh hoạt nhất để tổng hợp vật liệu nano. Con đường tổng hợp bằng thủy nhiệt hoặc bằng dung môi nhiệt được gọi tùy thuộc vào dung môi được sử dụng trong quá trình tổng hợp. Trong phương pháp thủy nhiệt, nước được lấy làm dung môi, trong khi trong quá trình nhiệt hóa, thường sử dụng các dung môi hữu cơ (DMF, ethylene glycol, THF, PVP). Các điều kiện như tiền chất, nồng độ của hỗn hợp, nhiệt độ phản ứng và áp suất góp phần quyết định kích thước của các hạt nano ZnO.

Vật liệu nano ZnO/carbon với các hình dạng và kích thước ZnO khác nhau đã được tổng hợp bằng cách sử dụng tổng hợp thủy nhiệt và nhiệt điện.

Đồng kết tủa

Đây là một phương pháp tổng hợp nanocomposit trong dung dịch nước đã được thiết lập tốt. Đây là một quá trình chuẩn bị nhanh chóng và đơn giản ở nhiệt độ thấp, trong đó các sản phẩm nói chung là các dạng không hòa tan được hình thành trong điều kiện nhiệt siêu cao. Một số lượng lớn các hạt nhỏ sẽ được tạo ra, và các quá trình thứ cấp ảnh hưởng đáng kể đến kích thước, hình thái và đặc tính của sản phẩm. Khi muối kim loại vô cơ (kẽm axetat, kẽm nitrat, kẽm clorua, v.v.) được hòa tan trong nước, các cation kim loại tồn tại ở dạng hydrat kim loại. Các hydrat này sau đó được ngưng tụ bằng cách hạ thấp độ pH của dung dịch, thường sử dụng NaOH hoặc NH₄OH. Cuối cùng, chúng được rửa, lọc, sấy khô và nung để thu được sản phẩm cuối cùng.

Đồng kết tủa là phương pháp tổng hợp được sử dụng nhiều thứ hai để thu được vật liệu nano ZnO - graphene.

Sol – Gel

Đây là một trong những phương pháp được sử dụng rộng rãi để tổng hợp đa dạng các oxit kim loại chuyển tiếp. Gần đây nó đã được sử dụng để tạo thành vật liệu nano ZnO/GO bằng cách kết hợp các hạt nano ZnO trên bề mặt của tấm GO hoặc sự hình thành các cấu trúc nano ZnO-rGO, trong số các cấu trúc khác. Tất cả các hệ thống này đều có diện tích bề mặt cao với khả năng hấp phụ được nâng cao và hiệu suất quang xúc tác được cải thiện, tạo điều kiện thuận lợi cho

việc phân hủy thuốc nhuộm. Kỹ thuật sol-gel cho phép tổng hợp ở nhiệt độ thấp và kiểm soát tốt thành phần hóa học của sản phẩm.

Có sự hỗ trợ của vi sóng

Tổng hợp này là một phương pháp phổ biến và tiết kiệm chi phí vì nó không yêu cầu thiết bị đo đạc đắt tiền. Các phản ứng hóa học thường nhanh hơn các phương pháp gia nhiệt đối lưu truyền thống và cho năng suất cao và ít sản phẩm phụ hơn. Các kỹ thuật được hỗ trợ bởi vi sóng cải thiện khả năng kiểm soát kỹ thuật đối với việc tách các giai đoạn tạo mầm và tăng trưởng của quá trình tổng hợp vật liệu nano. Có ảnh hưởng đáng kể đến nhiệt độ phòng, độ tái lập, thời gian tổng hợp ngắn, giá thấp, độ tinh khiết và việc đáp ứng tiêu chí tiếp cận thân thiện với môi trường.

Điện hóa

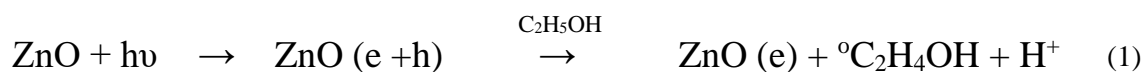
Các phương pháp điện hóa có lịch sử lâu đời trong việc tổng hợp nhiều loại kim loại, vật liệu bán dẫn, ôxít kim loại và vật liệu tổng hợp nano. Những phương pháp này cho phép tổng hợp sạch hơn và rẻ hơn với chi phí thấp tiềm năng và có năng suất sản xuất cao. Kỹ thuật tổng hợp điện hóa, nhiệt điện cung cấp khả năng của cả quy trình hàng loạt và liên tục. Vì các phản ứng xảy ra bằng cách chuyển điện tử trực tiếp tại điện cực, các hệ thống thường không yêu cầu bất kỳ điều kiện nào. Quá trình vị trí điện cực và cấu trúc vi mô của lớp phủ composite có thể bị ảnh hưởng bởi nhiều thông số. [1]

Ví dụ: thành phần hóa học của bể điện phân, chất phụ gia, pH, nhiệt độ, độ khuấy của chất điện phân, mật độ dòng điện, loại dòng điện áp dụng (xung hoặc DC), kích thước hạt, đặc tính bề mặt, nồng độ và loại phân tán trong chất điện ly.

Quang hóa

Trong số nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu nano, tổng hợp quang hóa đóng một vai trò đáng kể. Quá trình tổng hợp này sử dụng sự chiếu xạ của dung

dịch phản ứng bao gồm muối kim loại, chất hoạt động bề mặt và chất khử nhẹ để tăng tốc quá trình. Dây nano ZnO được kết hợp với rGO thông qua quá trình tổng hợp quang hóa có sự hỗ trợ của tia cực tím. Trong công việc đó, các electron được tạo ra bởi các photon tử ngoại chuyển từ các dây nano ZnO bị kích thích sang GO để tạo ra rGO khi có mặt của etanol, như được chỉ ra bởi các phản ứng sau:



Các nhà nghiên cứu khác đã báo cáo về vật liệu nano ZnO-graphene sử dụng quá trình khử quang hóa học được hỗ trợ bởi tia cực tím.

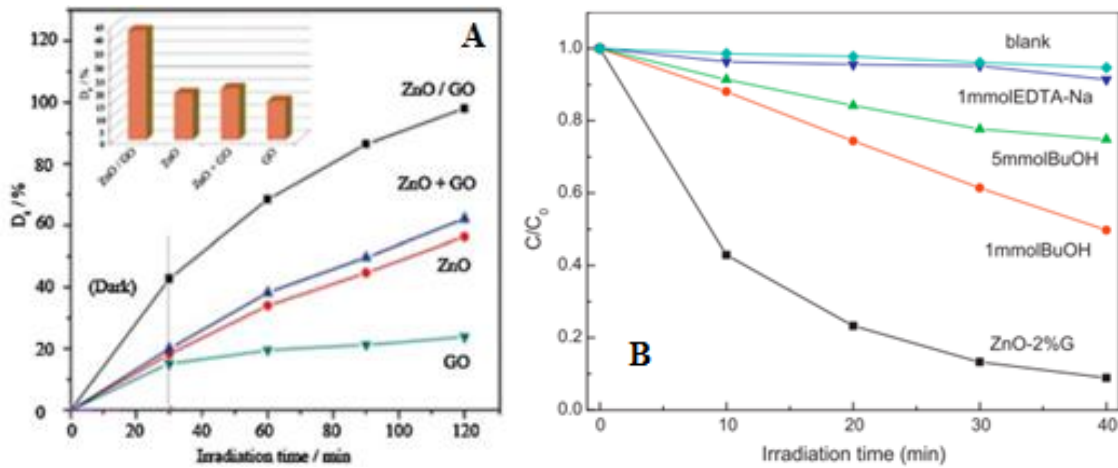
1.3. Ứng dụng ZnO/GO trong xử lý chất ô nhiễm

Xem xét ứng dụng của xúc tác quang ZnO, những hạn chế mà nó thể hiện phải được giải quyết bao gồm: không hấp thụ ánh sáng khả kiến, tỷ lệ tái sinh cặp e^- và h^+ cao, tính nhạy cảm với ăn mòn quang học và hòa tan trong điều kiện axit và bazơ mạnh, là những khía cạnh liên quan nhất. Để cải thiện hiệu suất quang xúc tác của ZnO về mặt ức chế tái tổ hợp điện tử-lỗ trống, diện tích bề mặt cao, loại bỏ ăn mòn quang và độ ổn định / khả năng tái sử dụng cao, ghép ZnO với các hợp chất graphene 2D dường như là lựa chọn tốt nhất tất cả đều có sẵn (ví dụ: pha tạp kim loại, pha tạp phi kim, ghép nối với chất bán dẫn khác, trong số những chất khác).

Sử dụng graphene kết hợp với ZnO sẽ tạo ra vật liệu cho phép phân tán và chia tách chất mang điện tích hiệu quả hơn, mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng và cải thiện khả năng quang ổn định. Với số lượng các nghiên cứu dành cho nghiên cứu ZnO – graphene tăng dần qua các năm, điều này cho thấy sự quan tâm của giới khoa học với vấn đề này.

Đánh giá quang xúc tác của vật liệu tổng hợp ZnO-graphene đã được định hướng chủ yếu nhằm phân hủy các hợp chất hữu cơ, làm nổi bật việc sử dụng các chất tạo màu (ví dụ, xanh metylen, metyl da cam, rhodamine B), trong đó ứng dụng này chiếm khoảng 84% các nghiên cứu khoa học cùng chủ đề.

Trong những năm năm 2016 –2020, đáng ngạc nhiên là khử trùng bằng xúc tác quang chiếm vị trí thứ hai trong các nghiên cứu được báo cáo của vật liệu tổng hợp, với 7%.



Hình 1.3 Khả năng xúc tác của ZnO/GO cho quá trình quang phân hủy metylene cam (A) và metylene xanh (B). [16,17]

Ở mức độ thấp hơn, những vật liệu tổng hợp này đã được thử nghiệm trong quá trình quang xúc tác giảm CO_2 để thu được nhiên liệu mặt trời (khoảng 2%). Điều này có nghĩa là chúng tôi đang ở giai đoạn đầu nghiên cứu và biết về hiệu suất quang xúc tác của vật liệu tổng hợp ZnO – graphene trong ba phản ứng được đề cập cuối cùng.

Quang xúc tác thuộc phương pháp hóa học và được coi là một quá trình oxy hóa/ khử tiên tiến, loại bỏ hoặc phân hủy các hợp chất hữu cơ/ vô cơ không phân hủy hoàn toàn bằng phương pháp sinh học thông thường. Nó có thể tạo ra nồng độ oxy phản ứng cao (ROS) để oxy hóa hoàn toàn hầu hết các hợp chất hữu cơ thành carbon dioxide, nước và axit khoáng. [2]

1.4. Ô nhiễm dư lượng thuốc kháng sinh ciprofloxacin

1.4.1. Giới thiệu về thuốc kháng sinh ciprofloxacin

Ciprofloxacin là thuốc kháng sinh bán tổng hợp, có phổ kháng khuẩn rộng, thuộc nhóm quinolon, còn được gọi là các chất ức chế DNA girase. Do ức chế enzym DNA girase, nên thuốc ngăn sự sao chép của chromosom khiến cho vi khuẩn không sinh sản được nhanh chóng. Ciprofloxacin có tác dụng tốt

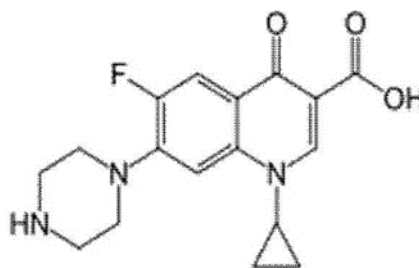
với các vi khuẩn kháng lại kháng sinh thuộc các nhóm khác (aminoglycosid, cephalosporin, tetracyclin, penicilin...) và được coi là một trong những thuốc có tác dụng mạnh nhất trong nhóm fluoroquinolon. [15]

Đặc điểm, tính chất vật lý của CIP

Tên theo IUPAC: *1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-piperazin-1-yl-quinoline-3-carboxylic acid*

Tên khác: *Ciloxan, Cipro, Cipro XR, Cipro XL Ciproxin, Ciproflox hay Ciprofloxacin*.

Công thức phân tử trong hình dưới đây :



Hình 1.4 Công thức phân tử của Ciprofloxacin [16]

Công thức hóa học: $C_{17}H_{18}FN_3O_3$

Khối lượng phân tử: 331,346

Dạng hydroclorat: $C_{17}H_{18}FN_3O_3.HCl$ (M = 367,8)

Dạng tinh khiết và hydroclorat đều là tinh thể có màu vàng nhạt. Thời gian bán hủy: 4 giờ.

Nhiệt độ nóng chảy: 318 – 320°C.

Độ tan: tan nhiều trong nước, đặc biệt là ở dạng muối hydroclorua.

Tính chất dược học của CIP

Ciprofloxacin là một hoạt chất mới thuộc nhóm quinolone. Chất này ức chế men gyrase (gyrase inhibitors) của vi khuẩn.

Ciprofloxacin có hoạt tính mạnh, diệt khuẩn phổ rộng. Nó cản thông tin từ nhiễm sắc thể (vật chất di truyền) cần thiết cho chuyển hóa bình thường của

vi khuẩn. Điều này làm cho vi khuẩn bị giảm khả năng sinh sản một cách mau chóng.

Do cơ chế tác động đặc hiệu này, Ciprofloxacin không bị đề kháng song song với các kháng sinh khác không thuộc nhóm ức chế men gyrase. Vì vậy, Ciprofloxacin có hiệu lực cao chống lại những vi khuẩn kháng các loại kháng sinh như aminoglycoside, penicillin, cephalosporin, tetracycline và các kháng sinh khác.

Trong khi sự phối hợp Ciprofloxacin với kháng sinh họ beta-lactam và các aminoglycosides chủ yếu tạo ra hiệu quả bổ sung và không thay đổi trong điều kiện in-vitro, thì trong điều kiện in-vivo, nó thường tạo ra hiệu quả cộng hưởng (như khi phối hợp với azlocillin), đặc biệt trên động vật bị giảm bạch cầu trung tính. [9]

Dược động lực của CIP

Hấp thu: Ciprofloxacin hấp thu nhanh và dễ dàng ở ống tiêu hoá. Khi có thức ăn và các thuốc chống toan, hấp thu thuốc bị chậm lại nhưng không bị ảnh hưởng một cách đáng kể. Độ khả dụng sinh học của Ciprofloxacin khoảng 70-80%.

Phân bố: Nồng độ tối đa trong máu đạt được sau khi uống thuốc 60-90 phút. Ciprofloxacin hiện diện với nồng độ cao tại những vị trí nhiễm trùng chẳng hạn như trong các dịch của cơ thể và trong các mô. Thời gian bán hủy 3-5 giờ.

Sau khi truyền tĩnh mạch, 75% liều được dùng sẽ bị bài tiết qua nước tiểu và thêm 14% qua phân. Hơn 90% hoạt chất sẽ bị bài tiết trong 24 giờ đầu tiên. [9]

Tác dụng điều trị bệnh lí của CIP

CIP được chỉ định đặc trị các bệnh nhiễm trùng có biến chứng và không biến chứng gây ra do các bệnh nguyên nhạy cảm với ciprofloxacin.

Các bệnh nhiễm trùng của:

- Đường hô hấp

- Tai giữa (viêm tai giữa) và các xoang (viêm xoang).
- Mắt.
- Thận và/hoặc đường tiết niệu, viêm phần phụ.
- Ổ bụng (như nhiễm trùng đường tiêu hóa hoặc đường mật, viêm phúc mạc).
- Da và mô mềm.
- Xương khớp.
- Nhiễm trùng huyết.
- Nhiễm trùng hoặc có nguy cơ nhiễm trùng (dự phòng) trên bệnh nhân có hệ miễn dịch suy yếu (như bệnh nhân bị suy giảm miễn dịch hoặc có tình trạng giảm bạch cầu).
- Chỉ định cho tình trạng khử nhiễm ruột có chọn lọc trên bệnh nhân suy giảm miễn dịch (Ciprofloxacin dạng uống). [9]

1.4.2. Tình hình sử dụng kháng sinh ciprofloxacin trong y tế trên thế giới và Việt Nam

1.4.2.1. Tình hình sử dụng kháng sinh CIP trong y tế trên thế giới

Fluoroquinolones là nhóm thuốc kháng sinh được kê đơn phổ biến thứ ba, trong đó sử dụng levofloxacin thường được sử dụng ở các bệnh viện ở thuộc khu vực Bắc Mỹ và Đông Á và Nam Á (chủ yếu là viêm phổi) và ciprofloxacin ở Tây Âu (chủ yếu là viêm bàng quang) và một số nước khác ở châu Âu. [18]

1.4.2.2. Tình hình sử dụng kháng sinh CIP trong y tế tại Việt Nam

Tại Việt Nam bệnh viện được phân thành ba tuyến chính tùy thuộc vào một số tiêu chí cụ thể như 39 bệnh viện Trung ương, 394 bệnh viện tỉnh và 640 bệnh viện huyện. Hầu hết các bệnh viện Trung ương đều nằm trên địa bàn thủ đô Hà Nội.

Theo thống kê của Bộ Y tế, năm 2008, công suất sử dụng giường bệnh tại các bệnh viện công lập là 128,52% đối với bệnh viện tuyến Trung ương và 126,66% đối với các bệnh viện tuyến tỉnh. Tỷ lệ này có thể lên đến trên 200%

ở một số bệnh viện lớn tuyến Trung ương, nhất là trong thời điểm bùng nổ dịch bệnh. Điển hình như, bệnh viện Nhi Đồng I, thành phố Hồ Chí Minh, tỷ lệ này có khi lên tới 285%. Quá tải công việc là tình trạng khá phổ biến đối với các cán bộ y tế, đặc biệt là một số bệnh viện công lập do người bệnh không khám bệnh ở y tế cơ sở.

Cũng theo Bộ Y tế, qua báo cáo sử dụng kháng sinh theo tuyến bệnh viện tính đến ngày 14/9/2017, càng ở bệnh viện tuyến dưới tỷ lệ sử dụng thuốc kháng sinh càng cao. Trong khi đó, bệnh viện Bộ, ngành và bệnh viện thuộc các trường Đại học có tỷ lệ sử dụng thuốc kháng sinh thấp nhất. Việc bệnh viện tuyến huyện, tỉnh có tỷ lệ sử dụng kháng sinh cao chủ yếu vì ở tuyến này chưa có kháng sinh đồ, bác sĩ thường điều trị bao vây bằng nhiều loại thuốc, nhiều loại kháng sinh khác nhau.

Tại Việt Nam, các nhóm kháng sinh đang được sử dụng phổ biến cho con người là cephalosporin, penicilin, quinolon, macrolid... nhưng việc phân loại và đánh giá lượng kháng sinh tiêu thụ khó có thể thực hiện một cách chính xác do cách quản lý và thói quen sử dụng thuốc tùy tiện không theo đơn rất phổ biến.

Theo một nghiên cứu trong nước về đánh giá dư lượng một số kháng sinh trong nước thải bệnh viện. Các số liệu đã được đưa ra về tình hình sử dụng các chất kháng sinh thiết yếu. Sáu loại kháng sinh đang được sử dụng phổ biến tại các bệnh viện bao gồm Amoxicilin, Cephalexin, Ciprofloxacin, Levofloxacin, Moxifloxacin và Clarithromycin được điều tra về khối lượng sử dụng trung bình trong năm và trung bình theo giường bệnh/ngày đêm (dựa theo số giường bệnh sử dụng thực tế). [18]

1.4.2.3. Kết quả tổng hợp theo khu vực địa lý

Kết quả điều tra khảo sát tình hình sử dụng các kháng sinh tại các khu vực được tổng hợp theo khu vực địa lý. Kháng sinh được sử dụng phổ biến nhất là Amoxicilin và Ciprofloxacin với tỷ lệ bệnh viện sử dụng tính chung cho các bệnh viện của 6 khu vực chiếm khoảng 94,6% tổng số bệnh viện khảo sát (88/92 bệnh viện báo cáo sử dụng), trong đó khu vực Bắc Trung bộ và Duyên hải miền

Trung, Tây Nguyên và Nam bộ có 100% bệnh viện sử dụng Amoxicilin; khu vực Hà Nội, Đồng bằng sông Hồng, Trung du và miền núi phía Bắc và Tây Nguyên có 100% bệnh viện sử dụng Ciprofloxacin.

Một số bệnh viện không sử dụng Amoxicilin và Ciprofloxacin gồm có:

- Amoxicilin: BV Răng Hàm Mặt TW, BV Phổi Hưng Yên, BV Đa khoa Tuyên Quang và Trung tâm Y tế Đoan Hùng.

- Ciprofloxacin: BV Lao và Bệnh phổi Quảng Ngãi, BV Đa khoa tỉnh Quảng Ngãi và Trung tâm Y tế thị xã Vĩnh Châu.

Moxifloxacin là kháng sinh ít được sử dụng nhất trong số 6 kháng sinh với tỷ lệ bệnh viện sử dụng tính chung cho các khu vực khoảng 54,3% tổng số bệnh viện khảo sát (50/92 bệnh viện báo cáo sử dụng).

Bảng 1.1 Kết quả điều tra khảo sát tình hình sử dụng kháng sinh [18]

TT	Loại kháng sinh	Tỷ lệ BV sử dụng kháng sinh			Tỷ lệ sử dụng	
		Số BV khảo sát	Số BV sử dụng	Tỷ lệ (%)	Tổng lượng KS sử dụng (Kg/Năm)	Tỷ lệ (%)
1	Amoxicilin	92	88	95,7%	9.195,5	64,0%
2	Cephalexin	92	64	69,6%	1.549,3	10,8%
3	Ciprofloxacin	92	88	95,7%	1.863,2	13,0%
4	Levofloxacin	92	74	80,4%	922,2	6,4%
5	Moxifloxacin	92	50	54,3%	195,1	1,4%
6	Clarithromycin	92	60	75,0%	632,2	4,4%

TT	Loại kháng sinh	Tỷ lệ BV sử dụng kháng sinh			Tỷ lệ sử dụng	
		Số BV khảo sát	Số BV sử dụng	Tỷ lệ (%)	Tổng lượng KS sử dụng (Kg/Năm)	Tỷ lệ (%)
Tổng khối lượng 6 loại KS sử dụng (Kg/Năm)					14357,5	

Mặc dù Ciprofloxacin là kháng sinh được sử dụng phổ biến nhất như Amoxicilin nhưng khối lượng sử dụng không nhiều, tỷ phần chỉ chiếm khoảng 9,4 - 13,7% tổng khối lượng 6 kháng sinh sử dụng tại các khu vực, tính chung khoảng 13%. Chất kháng sinh Ciprofloxacin được sử dụng nhiều nhất tại các bệnh viện thuộc khu vực Bắc Trung bộ và Duyên hải miền Trung với tỷ phần chiếm khoảng 15,5%.

1.4.3. Đánh giá phương pháp phân tích ciprofloxacin trong mẫu nước thải bằng phương pháp sắc ký lỏng – ghép nối khối phổ

1.4.3.1. Sắc ký lỏng

Nhiều kỹ thuật sắc ký lỏng (LC-MS) đã được thiết kế để xác định và định lượng Ciprofloxacin ở các dạng bào chế dược phẩm khác nhau bằng cách sử dụng đầu dò tia cực tím (UV) và huỳnh quang. Hệ thống sắc ký đã trở thành công cụ phân tích hàng đầu khi nói đến hợp chất hữu cơ, tuy nhiên công cụ vàng này đi kèm với rất nhiều thông số để điều chỉnh và tối ưu hóa nhằm tận dụng độ nhạy của nó; ví dụ tốc độ dòng chảy của phương pháp, thành phần pha động và pH, cột và bước sóng của đầu dò.

Một số nghiên cứu đã quan tâm đến việc phân tích trong chất lỏng sinh học; chẳng hạn như phân tích huyết tương người để xác định ciprofloxacin bằng kỹ thuật HPLC-UV, tiền xử lý protein cho kết tủa bằng acetonitril ở bước sóng ~277 nm. Trong khi một số bài báo tập trung vào phân tích Ciprofloxacin bằng cách sử dụng đầu dò tia cực tím, những bài báo khác đã sử dụng các đặc tính

huỳnh quang của thuốc được đề cập để phân tích. Tương tự với đầu dò UV, protein trong huyết tương người được kết tủa trước khi đo HPLC, kích thích ở bước sóng 278nm, ở bước sóng λ_{exc} 274 nm và phát xạ ở bước sóng λ_{emi} 418 nm trong huyết thanh thỏ.

1.4.3.2. Điện di mao quản (CE)

Trong khi hầu hết các kỹ thuật tách được sử dụng để phân tích Ciprofloxacin đều phụ thuộc vào Sắc ký lỏng, một số nghiên cứu đã sử dụng Điện di mao quản (CE) như một giải pháp thay thế; do lượng dung môi hữu cơ cần ít hơn, tính khả thi, an toàn và thời gian vận hành ngắn hơn.

1.4.3.3. Cảm biến quang phổ

Nhiều nghiên cứu đã sử dụng kỹ thuật đo quang phổ để phân tích ciprofloxacin trong hỗn hợp với các loại thuốc khác bằng quy trình chiết pha rắn sau đó là phân tích quang phổ sử dụng đầu dò UV. Một số thử nghiệm kiểm soát chất lượng phân tích Ciprofloxacin trong hỗn hợp với Metronidazole, hoặc với Tinidazole bằng phương pháp đo quang phổ UV đã được thực hiện.

1.4.3.4. Cảm biến huỳnh quang phổ

Ciprofloxacin được đặc trưng bởi tính phát huỳnh quang tự nhiên cao, điều này đã dẫn đến sự phát triển của một số nghiên cứu trong lĩnh vực này. Navalon và cộng sự đã phát triển một kỹ thuật đo huỳnh quang phổ pha rắn để phân tích lượng Ciprofloxacin còn lại trong mẫu nước tiểu người. Tatar đã đề xuất một phương pháp đo quang phổ nhanh, đặc hiệu và nhạy để phân tích Ciprofloxacin cùng với ba fluoroquinolon khác ở dạng bào chế được phẩm.

1.4.3.5. Đầu dò khối phổ

Khối phổ (MS) là một trong những công cụ mạnh mẽ gần đây nhất trong lĩnh vực phân tích; công cụ này đã mang lại nhiều đặc quyền về độ nhạy và tính chọn lọc. Trong trường hợp khối phổ kế cho phép xác định khối lượng chính xác của một nguyên tử hoặc phân tử, thì sự ion hóa của hầu hết mọi hợp chất được phân tích và do đó, sự phân mảnh ion cho phép giải thích sự hình thành các mảnh, qua đó thông tin cấu trúc liên quan đến hợp chất được nhắm mục tiêu có thể thu được. Nhiều kỹ thuật ion hóa được phát hiện đã mở rộng phạm

vi hiệu quả của MS, cho phép ion hóa các hợp chất phức hợp không bay hơi (ví dụ: protein và polysaccharide).

Sắc ký lỏng khối phổ (LC-MS)

Sự kết hợp giữa khả năng phân giải của sắc ký lỏng (LC) và độ nhạy của MS đã dẫn đến kỹ thuật LC-MS, rõ ràng đã trở thành công cụ phổ biến được lựa chọn khi nói đến sắc ký. Ở phương pháp này, LC tách pha lỏng và chuyển nó thành khí và MS ion hóa pha khí tạo thành các ion, được đưa vào máy dò MS để phân tách và phân tích tiếp theo. LC-MS đã được chứng minh là ưu việt hơn nhiều kỹ thuật như sắc ký khí khối phổ (GC-MS) vì nó phù hợp để phân tích các hợp chất ion không bay hơi, không bền nhiệt và lớn. Một số nghiên cứu đã điều chỉnh kỹ thuật LC-MS để xác định Ciprofloxacin ở các chất nền và dạng bào chế khác nhau. Các mẫu nước thải được phân tích bằng quy trình LC-MS với phát hiện huỳnh quang để xác định một số fluoroquinolon bao gồm Ciprofloxacin ở bước sóng λ_{exc} 278nm và λ_{emi} 445nm. Một kỹ thuật LC-MS khác đã được phát triển để xác định loại thuốc được đề cập, trong đó quy trình SPE hai bước được thực hiện trước khi thử nghiệm. Việc sử dụng kỹ thuật kết hợp như vậy đã mang lại cho quá trình phân tích một lợi thế; trong đó phép đo khối phổ song song (LC-MS/MS) được sử dụng để làm rõ cấu trúc của hợp chất đích trong hỗn hợp với Enorfloxacin trong mô gà theo bước SPE. Nhiều kỹ thuật LC-MS/MS khác đã được phát triển và điều chỉnh để phân tích Ciprofloxacin trong hỗn hợp với các quinolon khác trong các mẫu thực phẩm và sản phẩm thịt.

Khối phổ ion hóa phun điện trực tiếp (ESI-MS)

Khối phổ kế điện hình bao gồm một nguồn ion, một máy phân tích phổ khối, một đầu dò và một máy tính để hiển thị dữ liệu. Kỹ thuật ion hóa có tác động rất lớn đến quá trình về độ nhạy và hiệu quả ion hóa. Những tiến bộ gần đây trong công nghệ ion hóa đã cho phép phân tích trực tiếp các mẫu nguyên vẹn và sau đó rút ngắn bước phân tách (sắc ký), giúp giảm thiểu việc xử lý trước mẫu, nhiễm cheod đi kèm theo hệ thống sắc ký và quan trọng nhất là ít thời gian chạy hơn. Ester caro và cộng sự đã điều chỉnh kỹ thuật ESI-MS trực tiếp để xác định Ciprofloxacin sau tiên xử lý SPE hai bước. Điều này làm giảm

đáng kể hiệu ứng nền bị ảnh hưởng bởi nhiều hợp chất nội sinh có trong các mẫu nước tiểu được phân tích, và sau đó cho phép phân tích trực tiếp và rõ ràng là ít thời gian chạy hơn.

Khối phổ ion hóa phun điện trực tiếp (nano-ESI-MS)

Những tiến bộ hơn nữa trong kỹ thuật ion hóa khối phổ đã dẫn đến sự phát triển của nguồn ESI tiêu chuẩn thành công nghệ nano-ESI. Trong khi nguồn ESI điển hình đã được chứng minh là hiệu quả và nhạy, công nghệ Nano-ESI có một vài điểm bổ sung đáng chú ý. Thể tích mẫu mỗi phút là cần thiết để phân tích, điều này rất phù hợp khi dùng với các mẫu có thể tích hạn chế, tốc độ dòng chảy thấp hơn nhiều và hiệu suất ion hóa cao hơn, phun ổn định hơn, kích thước giọt ban đầu nhỏ hơn và sau đó lượng chất phân tích bị mất ít hơn. Demeiry và cộng sự đã điều chỉnh kỹ thuật khối phổ song song nano trực tiếp để xác định và định lượng Ciprofloxacin ở dạng bào chế dược phẩm cũng như mẫu nước tiểu người.

Trong những phương pháp phân tích Ciprofloxacin hiện đại đã được đề cập, HPLC-MS thể hiện nhiều ưu điểm vượt trội gồm độ nhạy cao, thời gian phân tích ngắn, chi phí thấp, cho phép phân tích hàng loạt mẫu với ma trận mẫu phức tạp; do đó được lựa chọn làm phương pháp định lượng Ciprofloxacin trong nghiên cứu này.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng và nội dung nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu	Chất kháng sinh Ciprofloxacin
Phạm vi nghiên cứu	Nghiên cứu quy mô phòng thí nghiệm
Mục đích nghiên cứu	<p>Nghiên cứu khả năng của hệ xúc tác quang hóa ZnO/GO trong việc xử lý dư lượng thuốc kháng sinh Ciprofloxacin trong nước thải bệnh viện.</p> <p>Đánh giá tính hiệu quả của hệ xúc tác quang hóa ZnO/GO trong việc xử lý dư lượng thuốc kháng sinh Ciprofloxacin trong nước thải bệnh viện.</p>
Ý nghĩa khoa học	Nghiên cứu, đánh giá được khả năng và tính hiệu quả của việc sử dụng hệ xúc tác quang hóa ZnO/GO trong quá trình giảm thiểu, xử lý dư lượng thuốc kháng sinh Ciprofloxacin trong nước thải bệnh viện.
Ý nghĩa thực tiễn	Làm cơ sở khoa học để các đơn vị cấp quản lý áp dụng thực tiễn phục vụ mục tiêu giảm thiểu, xử lý dư lượng thuốc kháng sinh Ciprofloxacin trong nước thải bệnh viện.

2.2. Vị trí lấy mẫu nước thải bệnh viện

Học viên thực hiện tiến hành khảo sát trực tiếp tại bệnh viện được lựa chọn, điều tra thực địa khuôn viên và hệ thống thu gom, xử lý nước thải của từng bệnh viện để xác định vị trí, thời gian lấy mẫu phục vụ công việc phân tích, đánh giá mẫu nước thải tại các bệnh viện.

Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu thực hiện theo :

+ TCVN 6663-1:2011: Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu và kỹ thuật lấy mẫu;

+ TCVN 5999-1995: Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn lấy mẫu nước thải;

+ TCVN 6663-3:2008: Chất lượng nước - Lấy mẫu Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

Vị trí lấy mẫu: Lấy mẫu nước thải tại bể thu gom tập trung (trước hệ thống xử lý).

+ Thời điểm và tần suất lấy mẫu: lấy 3 mẫu cách nhau 1 tuần đối với 3 bệnh viện được lựa chọn.

+ Kế hoạch lấy mẫu: Đối với mẫu nước thải đầu vào hệ thống xử lý nước thải (tại bể tập trung): Lấy 01 mẫu đơn tại thời điểm hệ thống xử lý nước thải bệnh viện vận hành ổn định.



Hình 2.1 Thu thập mẫu nước thải tại bể chứa trước xử lý

Vị trí lấy mẫu bệnh viện phổi Thái Bình

Sau khi nghiên cứu khảo sát tình hình hoạt động của hệ thống xử lý nước thải, học viên đã tiến hành thu thập mẫu nước như sau:

- Mẫu nước thải tại bể gom: thu thập 1 mẫu tại bể gom tại thời điểm hệ thống xử lý nước thải bệnh viện vận hành ổn định.

Mẫu được thu thập trong 3 lần, mỗi lần cách nhau 1 tuần để tiến hành phân tích. Trong thời gian lấy mẫu, bệnh viện được các chuyên gia tư vấn vận hành và tư vấn khắc phục các nhược điểm về mặt công nghệ như sửa lỗi sục khí nhằm cung cấp đủ khí cho hệ vi sinh vật bể hiếu khí hoạt động bình thường.

Bảng 2.1 Vị trí lấy mẫu bệnh viện phổi Thái Bình

Thời gian lấy mẫu	Kí hiệu mẫu	Tọa độ	Ghi chú
14 giờ ngày 05/08/2019	NT - 01	20°25'35"N - 106°19'58"E	HTXL hoạt động ổn định. Trời nắng, lặng gió, 33°C, độ ẩm 56%
15 giờ ngày 12/08/2019	NT - 02	20°25'36"N - 106°19'58"E	HTXL hoạt động ổn định. Trời râm mát, lặng gió, 32°C, độ ẩm 59%
14 giờ ngày 19/08/2019	NT - 03	20°25'35"N - 106°19'57"E	HTXL hoạt động ổn định. Trời nắng, có gió nhẹ, 34°C, độ ẩm 51%

Vị trí lấy mẫu bệnh viện 74 Trung Ương (Vĩnh Phúc)

Sau khi nghiên cứu khảo sát tình hình hoạt động của hệ thống xử lý nước thải bệnh viện, học viên đã tiến hành thu thập mẫu nước như sau:

Mẫu nước thải tại bể gom: thu thập 1 mẫu tại bể gom tại thời điểm hệ thống xử lý nước thải bệnh viện vận hành ổn định.

Mẫu được thu thập trong 3 lần, mỗi lần cách nhau 1 tuần để tiến hành phân tích. Mẫu nước sau khi lấy được bảo quản bằng axit, sau đó bảo quản lạnh trước khi mang về phòng thí nghiệm, chiết và phân tích trong vòng 10 ngày.

Bảng 2.2 Vị trí lấy mẫu bệnh viện 74 Trung Ương (Vĩnh Phúc)

Thời gian lấy mẫu	Kí hiệu mẫu	Tọa độ	Ghi chú
10 giờ ngày 12/07/2019	NT - 01	21°13'14"N - 105°42'33"E	HTXL hoạt động ổn định. Trời nắng, có gió nhẹ, 32°C, độ ẩm 59%
09 giờ ngày 19/07/2019	NT - 02	21°13'15"N - 105°42'33"E	HTXL hoạt động ổn định. Trời râm mát, có gió nhẹ, 31°C, độ ẩm 63%
10 giờ ngày 26/07/2019	NT - 03	21°13'14"N - 105°42'34"E	HTXL hoạt động ổn định. Trời nắng, lặng gió, 33°C, độ ẩm 52%

Vị trí lấy mẫu bệnh viện 71 Trung Ương (Thanh Hóa)

Sau khi nghiên cứu, khảo sát hệ thống xử lý nước thải của bệnh viện, học viên đã tiến hành thu thập mẫu nước như sau:

Mẫu nước thải tại bể gom: thu thập 1 mẫu tại bể gom tại thời điểm hệ thống xử lý nước thải bệnh viện vận hành ổn định.

Mẫu được thu thập trong 3 lần, mỗi lần cách nhau 1 tuần để tiến hành phân tích. Mẫu nước sau khi lấy được bảo quản bằng axit, sau đó bảo quản lạnh trước khi mang về phòng thí nghiệm, chiết và phân tích trong vòng 10 ngày.

Bảng 2.3 Vị trí lấy mẫu bệnh viện 71 Trung Ương (Thanh Hóa)

Thời gian lấy mẫu	Kí hiệu mẫu	Tọa độ	Ghi chú
10 giờ ngày 14/08/2019	NT - 01	19°45'33"N - 105°50'30"E	HTXL hoạt động ổn định. Trời nắng, lặng gió, 34°C, độ ẩm 53%
09 giờ ngày 21/08/2019	NT - 02	19°45'32"N - 105°50'30"E	HTXL hoạt động ổn định. Trời râm mát, có gió nhẹ, 32°C, độ ẩm 61%

10 giờ ngày 28/08/2019	NT - 03	19°45'33"N - 105°50'29"E	HTXL hoạt động ổn định. Trời nắng, lặng gió, 34°C, độ ẩm 50%
---------------------------	---------	-----------------------------	---

2.3. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất thí nghiệm

2.3.1. Thiết bị phân tích

Thiết bị sắc ký lỏng siêu hiệu năng cao UPLC (Ultimate 3000) ghép nối khối phổ phân giải cao Orbitrap MS (Thermo, Mỹ).



Hình 2.2 Hệ thiết bị sắc ký lỏng siêu hiệu năng cao UPLC

2.3.2. Hóa chất, dụng cụ phân tích

Chất chuẩn

Chất chuẩn Ciprofloxacin (độ tinh khiết > 90%, hãng Sigma Aldrich);

Các chất chuẩn được cân chính xác trên cân 5 số và chuẩn bị thành dung dịch chuẩn gốc có nồng độ 1000 $\mu\text{g/mL}$ (ppm) trong dung môi $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ (1:1, v:v) chứa 0.1% FA;

Chuẩn bị dung dịch các chất chuẩn nồng độ 50 ppm từ chuẩn đơn 1000 ppm, sau đó chuẩn bị pha thành dãy chuẩn 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1 ppm trong $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ (1:1, v:v) chứa 0.1% FA;

Các dung môi sử dụng cho máy sắc ký lỏng và phục vụ cho quá trình xử lý mẫu bảo gồm: methanol (MeOH), acetonitril (ACN), nước. Các dung môi ACN, MeOH phải là loại hóa chất sạch, dùng cho phân tích sắc ký lỏng.

Hóa chất chuẩn: Hóa chất chuẩn Ciprofloxacin – Sigma Aldrich.

Chất nội chuẩn IS: Ciprofloxacin- d8 - Sigma Aldrich.

Hóa chất phụ trợ: n-hexane, NaCl, ethyl acetate, axit sunfuric, axit clohydric.

Vật liệu ZnO/GO

Graphite oxide (GO) được tổng hợp bằng cách oxi hóa graphite bằng axit đặc như mô tả trong báo cáo trước đó. [12] Dung dịch GO được chuẩn bị bằng cách thêm 50 mg GO vào 50 ml nước đề ion, sau đó rung siêu âm 1 giờ để thu được graphene dựa vào tách lớp cơ học.

Hòa tan lượng ZnSO_4 sao cho tỉ lệ ZnO:GO là 10:0,5 vào khoảng 2 ml nước cất, khuấy từ mạnh trong 30 phút để các phân tử ZnSO_4 xen kẽ vào các lớp graphene .

Dung dịch Na_2CO_3 2M được thêm từ từ vào hỗn hợp đến khi pH hỗn hợp khoảng 7-8, sau đó tiếp tục khuấy thêm 1 giờ để phản ứng hoàn toàn. Hỗn hợp được ly tâm 7000 rpm trong 10 phút, thu lấy chất rắn đem rửa với nước 2 lần và ethanol 1 lần bằng ly tâm.

Chất rắn được sấy khô ở 80°C trước khi nung ở 300°C trong 2 giờ, thu được xúc tác ZnO/GO. ZnO được tổng hợp bằng phương pháp tương tự nhưng không có GO.

Dụng cụ phân tích

Các dụng cụ, thiết bị phân tích thông thường tại phòng thí nghiệm (Cân kỹ thuật, máy ly tâm, máy lắc, máy khuấy từ gia nhiệt, các dụng cụ thí nghiệm thủy tinh,...).

- Cột SPE: HLB cartridge (6 mL, 200 mg) hãng Supelco;
- Giấy lọc: GFF 1 μm và màng lọc nylon 0,45 μm ;
- Toàn bộ hóa chất phải có độ tinh khiết dùng cho phân tích sắc ký: MeOH 100% (VWR, Pháp), Acetone 100% (VWR, Pháp), Axit formic 98% (FA, Merck, Đức).

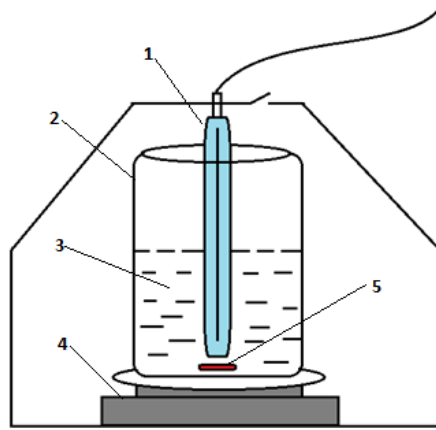
2.3.3. Hệ thí nghiệm

a. Tổng hợp và đánh giá khả năng xúc tác quang hóa của vật liệu ZnO/GO

Chuẩn bị 50 mL dung dịch Metylene xanh 10 ppm và vật liệu ZnO/GO nồng độ 0,2 g/L được khuấy đều trong bóng tối trong vòng 30 phút để cân bằng quá trình hấp phụ và giải hấp của vật liệu. Sau đó hỗn hợp được chiếu bằng đèn halogen 300W với cường độ ánh sáng 1000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ và khuấy từ liên tục. Cứ mỗi 20 phút phản ứng lấy ra 3 mL dung dịch và tiến hành ly tâm với tốc độ 4500 vòng/phút trong 10 phút để tách phần chất rắn và phần lỏng của hỗn hợp. Phần hỗn hợp lỏng được đưa đi phân tích bằng hệ thống UV-Vis và ghi nhận độ hấp thụ quang của dung dịch trong khoảng 400-800 nm.

b. Đánh giá khả năng phân hủy Ciprofloxacin của xúc tác

Trong phạm vi nghiên cứu của luận văn, nhằm đánh giá hiệu quả khả năng xử lý chất kháng sinh Ciprofloxacin bằng xúc tác ZnO/GO, học viên đã dựng các hệ thí nghiệm riêng lẻ nhằm khảo sát các thông số như pH, nồng độ chất xúc tác, nồng độ chất phản ứng, cường độ ánh sáng,... Đồng thời, làm các hệ thử nghiệm tương tự với xúc tác là ZnO, GO.



Chú thích:

1. Nguồn sáng (đèn ánh sáng khả kiến)
2. Cốc thủy tinh
3. mẫu thử nghiệm
4. Máy khuấy từ gia nhiệt
5. Con từ

Hình 2.3 Mô tả hệ thử nghiệm hiệu quả
xúc tác

Trong hệ thử nghiệm, cốc thủy tinh chứa mẫu thử nghiệm và con từ được đặt trên máy khuấy từ gia nhiệt. Đèn UV được nhúng vào mẫu tại vị trí trung tâm cốc sao cho phần đèn ngập 15 cm, mặt dưới đèn cách đáy 2 cm để quá trình con từ hoạt động không ảnh hưởng đến đèn và xúc tác được khuấy đều nhất. Toàn bộ hệ được ngăn cách với ánh sáng bằng giấy bạc. Thí nghiệm được tiến hành như sau: thêm lượng xúc tác với hàm lượng chính xác vào cốc chứa mẫu thử nghiệm, khuấy liên tục trong 30 phút rồi bắt đầu chiếu đèn UV. Sau mỗi 10 phút, mẫu được bơm qua khe hở có nắp đóng phía trên cốc, lọc trực tiếp vào lọ đựng mẫu bằng màng lọc syringe PTFE 0.22 μm trước khi tiến hành phân tích bằng thiết bị HPLC.

- *Khảo sát hàm lượng vật liệu ZnO/GO tự tổng hợp*: nồng độ xúc tác thay đổi lần lượt là 0,1; 0,2; 0,5; 1; và 1,5 g/l với nguồn đèn đèn halogen 300W với cường độ ánh sáng 1000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ và khuấy từ liên tục. Lượng dung dịch là 100 mL với nồng độ Ciprofloxacin 10 mg/L.

- *Khảo sát ảnh hưởng pH dung dịch*: pH dung dịch được điều chỉnh bằng HCl và NaOH đạt giá trị 4, 7, và 10; lượng chất xúc tác là 0,5 g/L với nguồn đèn đèn halogen 300W với cường độ ánh sáng 1000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ và khuấy từ liên tục. Lượng dung dịch là 100 mL với đầu vào 10 mg/L.

- *Ảnh hưởng của nồng độ Ciprofloxacin*: nồng độ chất chuẩn Ciprofloxacin lần lượt là 5, 10 và 15 mg/L với lượng chất xúc tác là 0,5 g/L và thể tích mẫu là 100 mL. Hỗn hợp sau đó được chiếu bằng đèn halogen 300W với cường độ ánh sáng $1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ và khuấy từ liên tục.

- *Đánh giá độ ổn định của xúc tác*: nồng độ Ciprofloxacin 10 mg/L; lượng chất xúc tác là 0,5 g/L; thể tích mẫu là 100 mL. Hỗn hợp sau đó được chiếu bằng đèn halogen 300W với cường độ ánh sáng $1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ và khuấy từ liên tục. Áp dụng các điều kiện đó tiến hành chế tạo 5 lần lặp lại vật liệu xúc tác, mỗi lần tiến hành xử lý Ciprofloxacin trong mẫu thu thập được 5 lần.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Phương pháp kế thừa

Thu thập, tổng hợp các công trình nghiên cứu, tài liệu, đề tài, nhiệm vụ liên quan ở trong và ngoài nước liên quan đến nội dung luận văn.

Phân tích và xử lý thông tin, dựa trên các tiêu nghiên cứu của luận văn để tiến hành đánh giá hiệu quả xử lý chất kháng sinh Ciprofloxacin trong nước thải bệnh viện bằng hệ xúc tác quang hóa ZnO/GO.

+ Tiêu chí lựa chọn bệnh viện: Mang tính đại diện cho các vùng/ miền, điều kiện khí hậu; đại diện cho các tuyến trung ương, tỉnh, huyện; có hệ thống xử lý nước thải y tế đạt QCVN về môi trường; có lưu lượng xả thải lớn; có môi trường tiếp nhận là kênh, mương, ao, hồ...; hợp tác trong quá trình học viên làm việc.

+ Cỡ mẫu: Chọn 03 bệnh viện trong số các bệnh viện đã tiến hành khảo sát thực tế.

2.4.2. Phương pháp thu thập mẫu

Hóa chất, thiết bị, dụng cụ để lấy mẫu nước bao gồm:

- Thiết bị GPS;
- Pipet tự động;
- Xô nhựa 20L; Dây có độ bền tốt;

- Gáo nhựa;
- Chai chứa mẫu: chai thủy tinh nâu 2,5L...
- Thùng bảo quản mẫu và đá lạnh bảo quản mẫu;
- Biên bản lấy mẫu, bút ghi mẫu.
- Hóa chất bảo quản cần có, bao gồm: H_2SO_4 ; HCl; Axit formic
- Găng tay cao su;

Quá trình lấy mẫu được thực hiện theo các bước như sau:

- Dọn sạch vị trí lấy mẫu để loại bỏ cặn, bùn... ở trên bề mặt nước;
- Tại vị trí lấy mẫu, dùng gầu lấy mẫu nước chuyên dụng để lấy mẫu;
- Tráng rửa xô bằng nước mẫu và chuyển mẫu vào xô;
- Lặp lại quy trình như trên đối với việc phải lấy mẫu tổ hợp
- Chuyển mẫu sang chai đựng mẫu;
- Thêm hóa chất bảo quản;
- Cho mẫu vào thùng bảo quản để bảo quản lạnh ($\leq 5^\circ C$).

Mẫu nước sau khi lấy được bảo quản bằng axit, sau đó bảo quản lạnh trước khi mang về phòng thí nghiệm, chiết và phân tích trong vòng 10 ngày.

Để thử nghiệm kháng sinh, mọi mẫu được điều chỉnh đến pH 7 sau khi vận chuyển đến phòng thí nghiệm.

2.4.3. Phương pháp phân tích

Phương pháp áp dụng phân tích dư lượng thuốc kháng sinh Ciprofloxacin trong nước thải bệnh viện trên thiết bị sắc ký lỏng khối phổ phân giải cao HPLC, được phát triển dựa trên phương pháp phân tích kháng sinh trong nước thải của cục Bảo vệ Môi trường Mỹ, EPA method 1694.

2.4.4. Phương pháp sử dụng hệ thống thông tin địa lý, các phần mềm công nghệ tương quan

Phương pháp này được áp dụng để lên sơ đồ các điểm lấy mẫu thống kê, so sánh, tổng hợp các thông tin số liệu dưới các dạng biểu bảng, ma trận; sử dụng các phần mềm chuyên dụng thiết lập các biểu đồ xác định chính xác sự ảnh hưởng của các yếu tố tới hiệu quả phân hủy chất kháng sinh Ciprofloxacin bằng hệ xúc tác quang hóa ZnO/GO.

2.4.5. Phương pháp tổng hợp đánh giá

Sử dụng trong quá trình phân tích, đánh giá nhằm đưa ra những kết luận xác thực nhất về dư lượng/ tồn dư chất kháng sinh Ciprofloxacin trong nước thải, môi trường tiếp nhận nước thải bệnh viện...

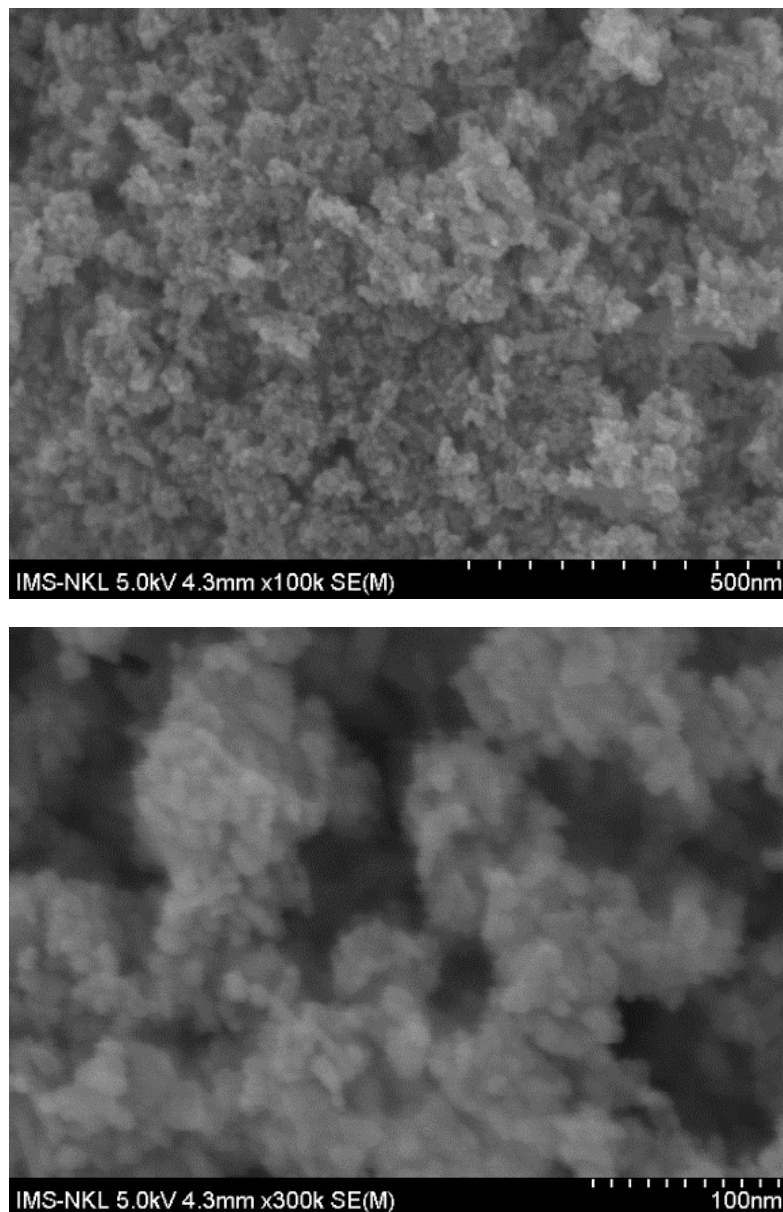
Dựa vào kết quả phân tích hàm lượng chất kháng sinh Ciprofloxacin trước và sau hệ thống xử lý nước thải để đánh giá mức độ phát thải, tính toán hiệu suất xử lý Ciprofloxacin của hệ thống, so sánh hiệu suất tăng, giảm trong quá trình tư vấn, hướng dẫn của các chuyên gia. Dựa vào kết quả phân tích hàm lượng kháng sinh Ciprofloxacin trong mẫu nước mặt của môi trường tiếp nhận để đánh giá khả năng lan tỏa, tích lũy kháng sinh Ciprofloxacin.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

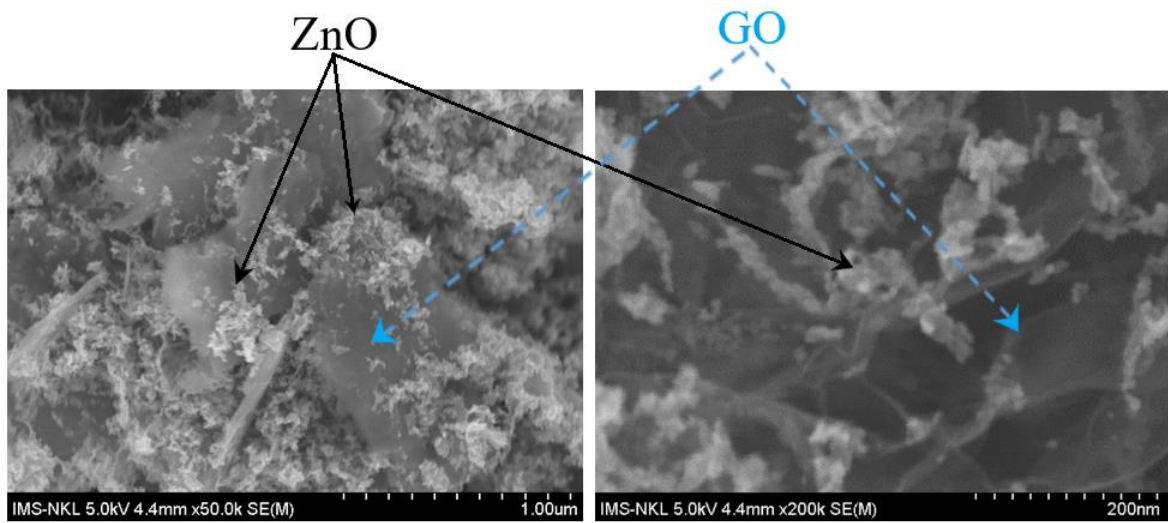
3.1. Nghiên cứu tổng hợp ZnO/GO

3.1.1. Tổng hợp ZnO/GO

Vật liệu ZnO/GO được tổng hợp cần phải được kiểm tra để xác nhận các đặc tính hóa lý thu được. Các phương pháp đánh giá vật liệu đã được tiến hành để xác nhận đặt trưng tính chất của vật liệu tổng hợp được gồm phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và phân tích nhiệt (TGA) đã được áp dụng.

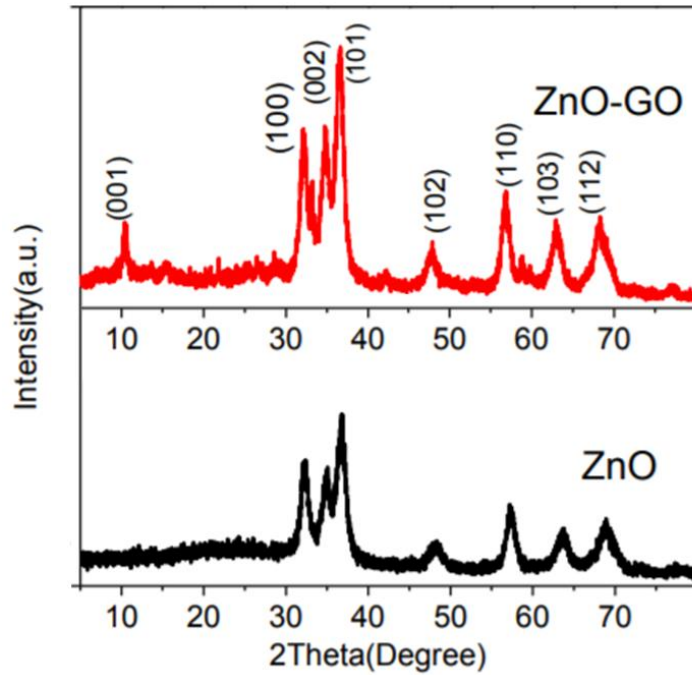


Hình 3.1 Ảnh chụp SEM của vật liệu ZnO



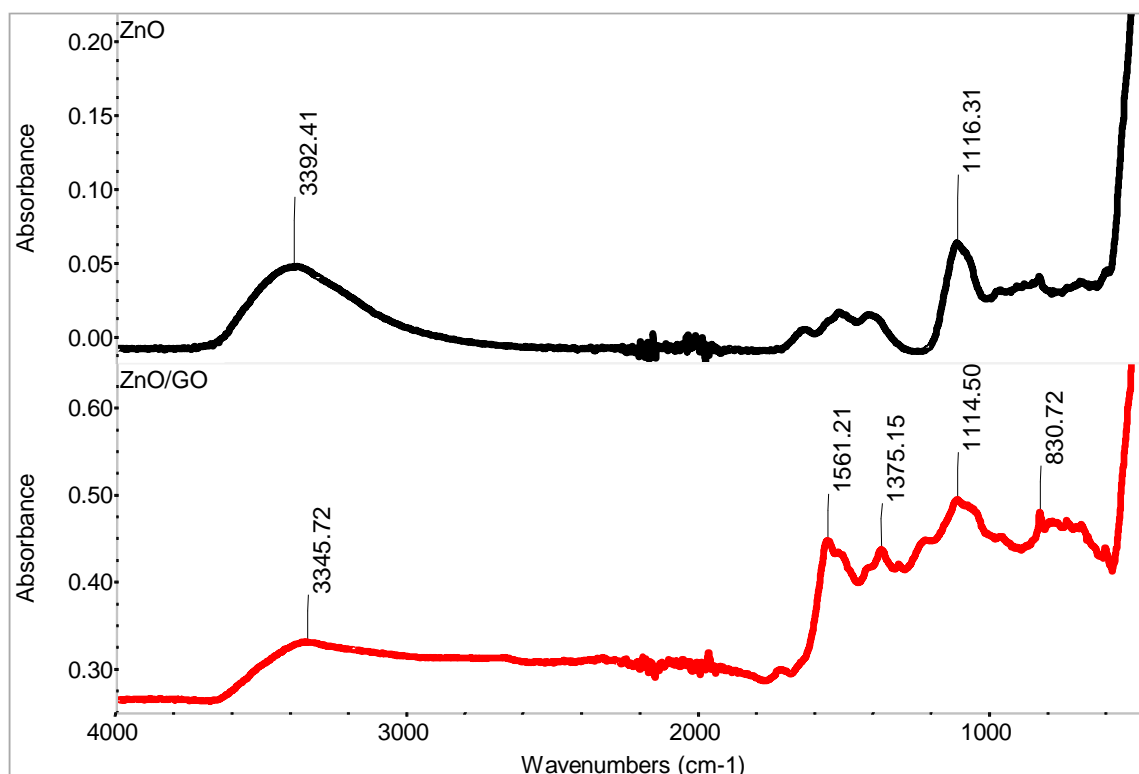
Hình 3.2 Ảnh chụp SEM của vật liệu ZnO/GO

Kết quả phân tích bằng phương pháp SEM đối với 2 vật liệu tự tổng hợp gồm ZnO và ZnO/GO được đưa ra trong **Error! Reference source not found.** và **Error! Reference source not found.**. Dựa vào hình ảnh chụp SEM của hai mẫu vật liệu tổng hợp hoàn toàn có thể thấy rõ ZnO tự tổng hợp là cụm hạt nano xộp có kích thước khoảng 20 nm. Trong khi đó, ảnh SEM của ZnO/GO cho thấy các cụm hạt ZnO tách nhỏ ra và phân tán đều trên bề mặt tấm GO. Điều này cho thấy ZnO đã được tổng hợp thành công lên các lớp GO.



Hình 3.3 Phổ XRD của vật liệu ZnO/GO

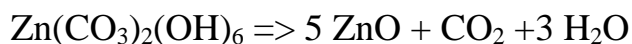
Để khẳng định sự kết hợp thành công giữa ZnO và GO, xúc tác được tiến hành phân tích phổ XRD. Phổ XRD được thể hiện trong **Error! Reference source not found.** cho thấy: Đây là tinh thể xúc tác ZnO có cấu trúc hexagonal ($a = 3,2049 \text{ \AA}$, $c = 5,1216$). Các đỉnh phổ đặc trưng của ZnO đều cho tín hiệu cường độ mạnh và rõ nét chứng tỏ phương pháp tổng hợp cho vật liệu có chất lượng cao. Đặc biệt khi có mặt GO, tín hiệu XRD xuất hiện các đỉnh phổ đặc trưng ở (001) tại 10,460 chỉ ra sự tồn tại của GO trong mẫu cũng như sự hình thành liên kết composit ZnO-GO.



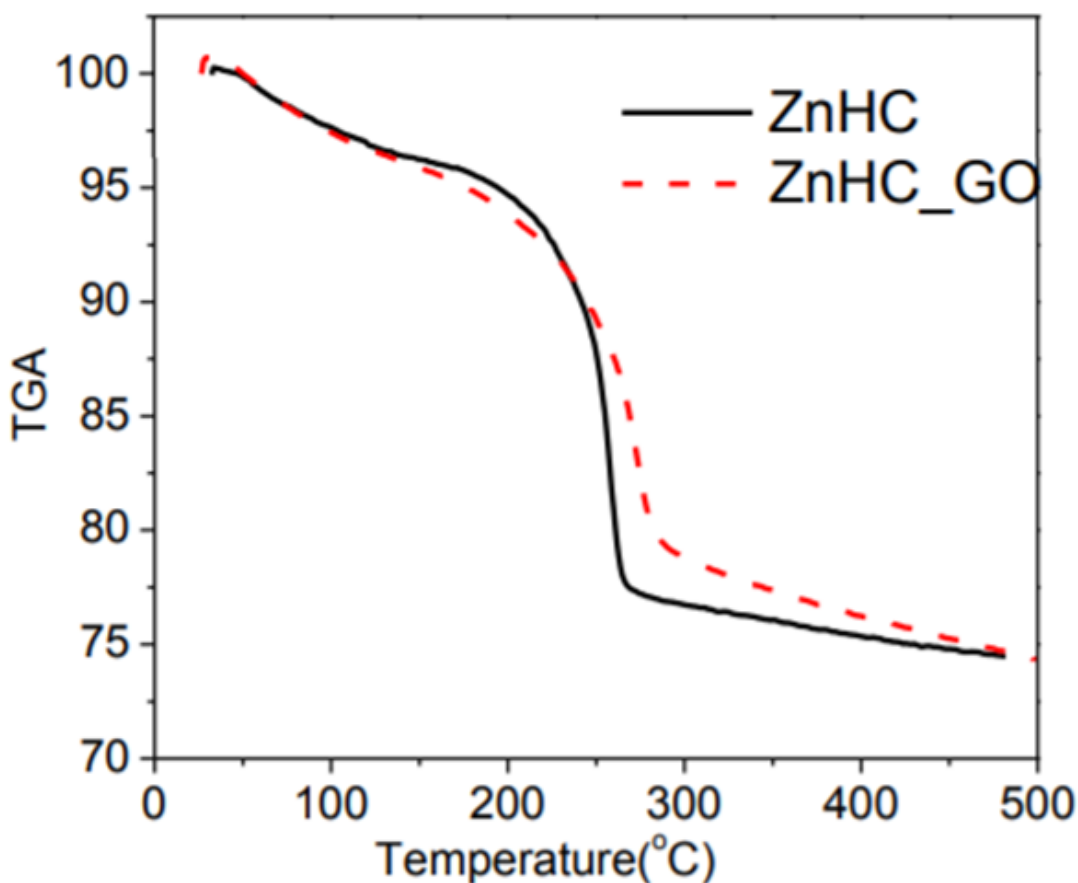
Hình 3.4 Phổ FT-IR của ZnO và ZnO/GO

Biểu đồ **Error! Reference source not found.** đại diện cho phổ FTIR của các vật liệu được chế tạo. Các đỉnh tại 3345-3392 cm^{-1} đại diện cho sự dao động của nhóm OH, 1114-1116 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C-O ở cả hai vật liệu. Bên cạnh đó, phổ IR của ZnO/GO xuất hiện nhiều đỉnh phổ ở dải 500-1600 cm^{-1} do dao động của liên kết thuộc các nhóm chức năng bị oxi hóa của GO với các đỉnh phổ 1561 cm^{-1} đến từ dao động của liên kết C=C vòng thơm, 1375 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn của nhóm carboxy C-O, và pic ở 830 cm^{-1} hình thành do dao động của nhóm C-H.

Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (thermogravimetric analysis – TGA) cũng được áp dụng vào nghiên cứu vật liệu. Kết quả phân tích chỉ ra rằng có hai quá trình xảy ra khi tiến hành nung xúc tác với nhiệt độ tăng dần. Bước đầu tiên là sự đề hydrat nước hấp phụ trên bề mặt vật liệu, xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 50 - 150°C. Sự giảm khối lượng mạnh diễn ra ở bước số hai trong khoảng nhiệt 200 - 300°C chỉ ra sự mất đồng thời nhóm -OH và CO_3^{2-} theo phương trình phản ứng sau:



Tuy nhiên có sự khác biệt rất rõ trong việc giảm khối lượng của hai loại vật liệu. Độ giảm khối lượng của ZnO là 76,7% trong khi đó ở ZnO-GO là 78,8% tương ứng với khoảng 300°C. Điều này có thể giải thích là do sự có mặt của GO trong vật liệu tổng hợp không bị oxi hóa ở nhiệt độ này.



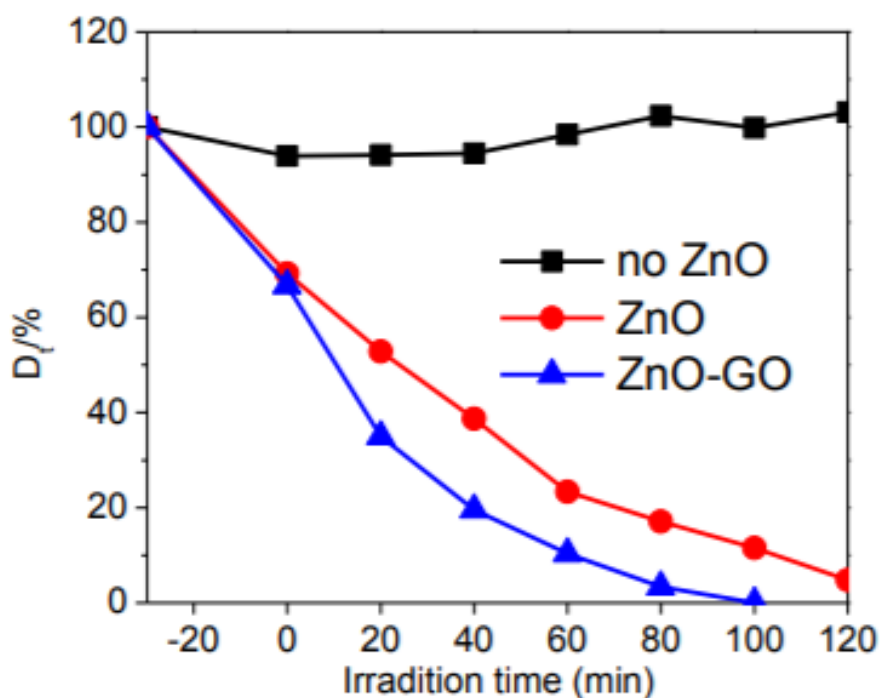
Hình 3.5 Kết quả phân tích nhiệt của vật liệu ZnO/GO

Qua các thí nghiệm để xác định đặc trưng tính chất của vật liệu đã chứng minh phương pháp tổng hợp xúc tác ZnO/GO bằng quang hóa đã thành công với các minh chứng bằng hình ảnh chụp cấu trúc SEM; phổ nhiễu xạ tia XRD và đường cong phân tích nhiệt TGA của vật liệu. Để đánh giá khả năng xúc tác quang hóa của ZnO/GO tự tổng hợp, thí nghiệm phân hủy quang của methylene xanh dưới xúc tác ZnO/GO được tiến hành và đánh giá trong nghiên cứu tiếp theo.

3.1.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác của ZnO/GO

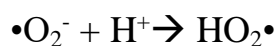
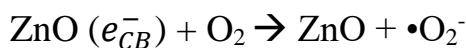
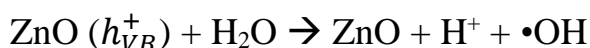
Methylene blue là một trong những hợp chất hữu cơ phổ biến nhất để tiến hành đánh giá hoạt tính xúc tác quang hóa do sự mất màu của methylene xanh có thể quan sát dễ dàng và quá trình phân tích bằng UV-Vis là hoàn toàn đơn giản.

Trong thí nghiệm này, sự phân hủy quang của methylene xanh được sử dụng để đánh giá hoạt động xúc tác của ZnO và ZnO/GO dưới ánh sáng khả kiến và kết quả được trình bày trong Hình 3.6 Ở 30 phút đầu tiên, với ảnh hưởng của quá trình hấp phụ, cả ZnO và ZnO/GO đều xử lý được 30% hàm lượng methylene xanh trong dung dịch dù không chiếu sáng. Ở giai đoạn tiếp theo, khi chiếu sáng được tiến hành, nồng độ methylene xanh được xử lý với ZnO/GO nhanh chóng sụt giảm nồng độ và bị oxi hóa hoàn toàn sau 100 phút chiếu sáng. Trong khi đó với vật liệu ZnO chỉ có thể xử lý được tối đa 95% lượng chất sau 120 phút chiếu sáng. Trong trường hợp không có xúc tác, nồng độ methylene xanh gần như không thay đổi khi chiếu sáng hoặc không.



Hình 3.6 Kết quả so sánh hiệu quả của các vật liệu xúc tác

Sự sụt giảm nồng độ methylene xanh khi chiếu sáng dưới ảnh hưởng xúc tác có thể giải thích bằng cơ chế phân hủy theo sơ đồ phản ứng như sau:



Sự có mặt của GO không chỉ đóng vai trò như trung tâm tạo mầm để neo các vật liệu hoạt động do có nhóm chức năng bị oxy hóa, mà còn là vật liệu hỗ trợ tải vật liệu nano. Điều này có thể được thấy trong ảnh SEM ở Hình 3.1 và Hình 3.2

Các hạt nano ZnO thay vì kết tụ thành cụm với kích thước lớn, đã phân tán rời rạc trên bề mặt các tấm GO, làm tăng diện tích xúc tác. Đây là một trong những nguyên nhân chính khiến hiệu quả xúc tác của ZnO/GO vượt trội hơn hẳn nano ZnO. Bên cạnh đó, dưới ảnh hưởng của tia UV đến nano composite, sự phân tách quang của electron và lỗ trống trở nên hiệu quả hơn trên bề mặt ZnO, đồng thời giảm tốc độ tái kết hợp giữa electron và lỗ trống. Hơn nữa, vận chuyển hạt tải điện cực nhanh thông qua khung graphene dẫn điện sẽ có lợi cho hệ thống quang xúc tác.

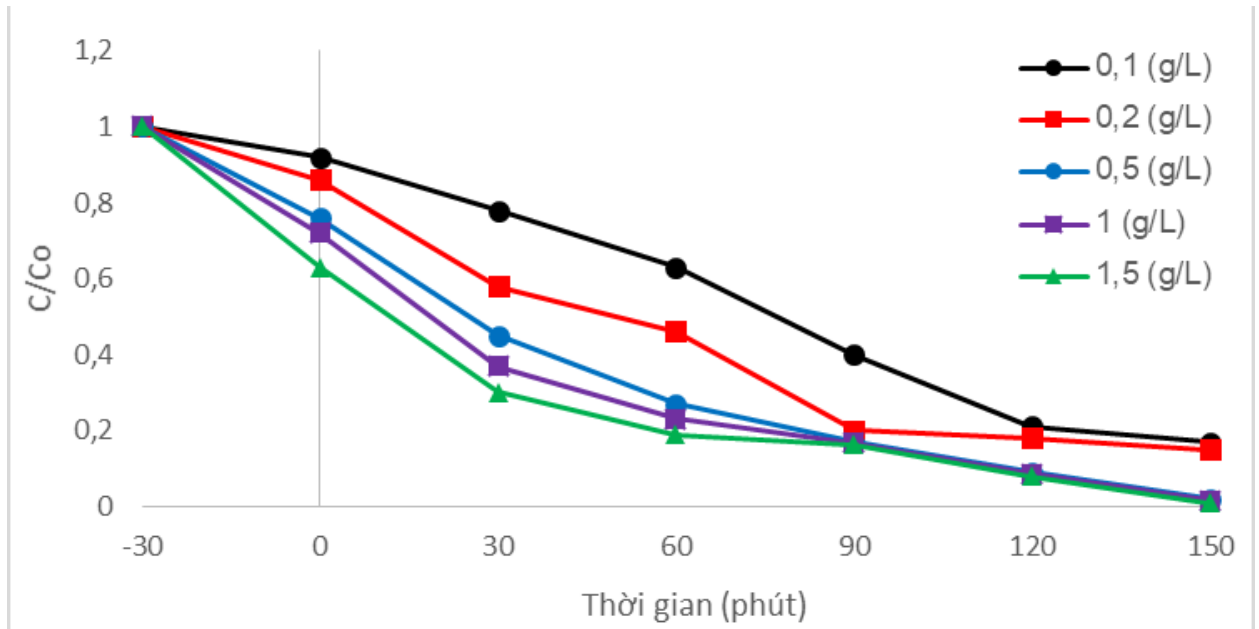
Đặc biệt, liên kết π - π giữa methylene xanh và GO không chỉ tăng cường sự hấp phụ các phân tử methylene xanh lên bề mặt xúc tác mà còn kích hoạt methylene xanh chuyển electron từ GO để sinh ra các chất trung gian MB* với khả năng bị oxy hóa bởi các lỗ trống nhanh hơn hợp chất methylene xanh trung hòa điện.

3.2. Nghiên cứu xử lý ciprofloxacin bằng hệ xúc tác ZnO/GO trong phòng thí nghiệm.

3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác

Nồng độ chất xúc tác trong hệ phản ứng quang xúc tác xử lý dư lượng kháng sinh đóng vai trò rất quan trọng và ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả xử lý chất ô nhiễm. Việc sử dụng quá nhiều chất xúc tác gây lãng phí tài nguyên cũng

như gây tác dụng trái chiều khi thải ra một loại chất thải khác. Ngược lại việc sử dụng quá ít chất xúc tác có thể khiến quá trình xử lý dư lượng này không được triệt để, hiệu quả xử lý không cao cũng như tốn nhiều thời gian để tiến hành quang hóa.



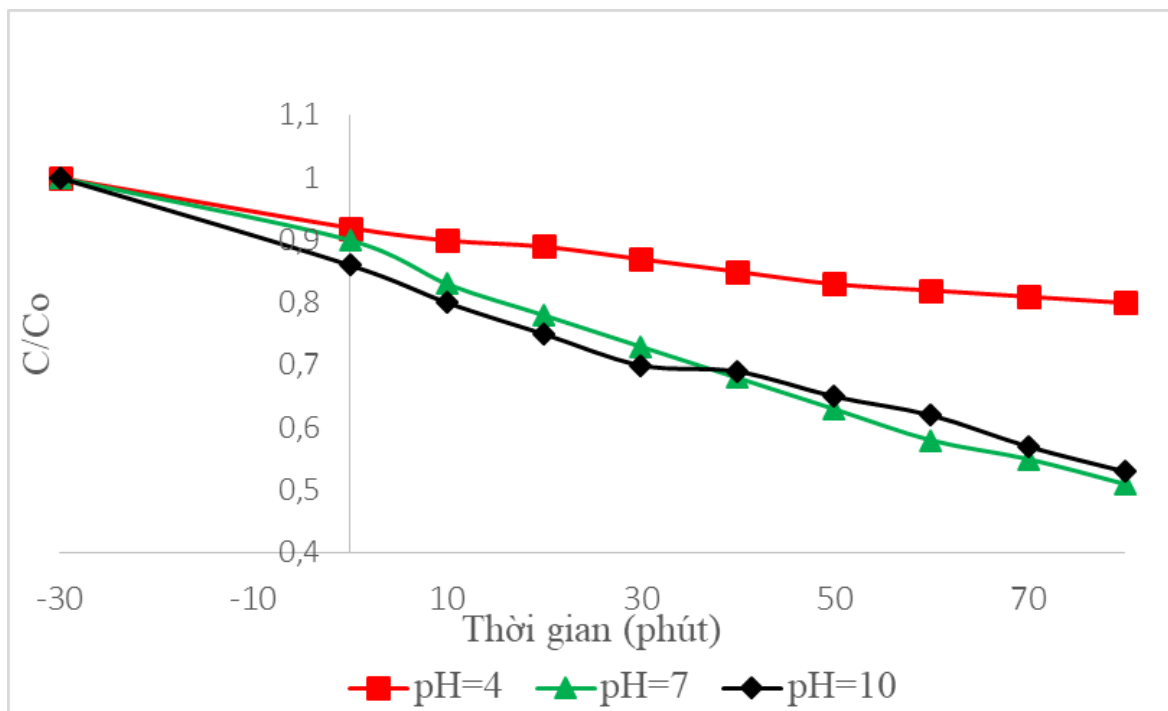
Hình 3.7 Biểu đồ khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác

Dựa vào biểu đồ Hình 3.7 cho thấy khi tăng hàm lượng xúc tác ZnO/GO từ 0,1 lên 1,5 g/L thì hiệu quả xử lý Ciprofloxacin tăng. Ngay trong quá trình cân bằng hấp phụ và giải hấp ở 30 phút đầu tiên hiện tượng này cũng đã xảy ra. Tuy nhiên có thể thấy với lượng vật liệu lớn hơn 0,5 g/L; trong suốt thời gian khảo sát hiệu quả xử lý của vật liệu này không tăng đáng kể; chỉ dao động hơn kém nhau khoảng 10%.

Từ đó thấy được lượng chất xúc tác đối với 100 mL dung dịch chuẩn tối ưu là 0,5 g/L.

3.2.2. Ảnh hưởng của pH

Tiến hành khảo sát khả năng phản ứng của kháng sinh với chất xúc tác ở các điều kiện pH đạt giá trị 4; 7 và 10. Kết quả được trình bày trong biểu đồ Hình 3.8.



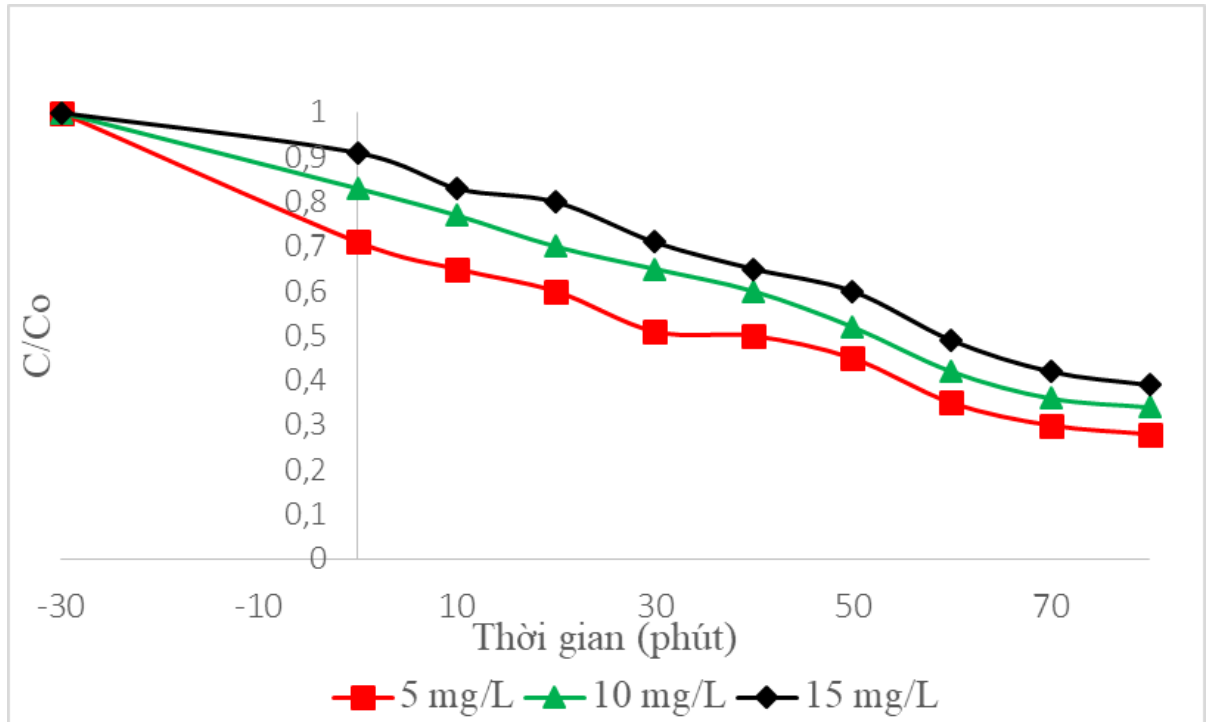
Hình 3.8 Biểu đồ khảo sát ảnh hưởng của pH

Biểu đồ Hình 3.8 cho thấy pH có ảnh hưởng đến quá trình xúc tác xử lý hợp chất Ciprofloxacin. Khả năng phân hủy của hợp chất cao nhất khi pH ở giá trị 7 với mức phân hủy đạt 49%; với giá trị pH là 10 thì mức phân hủy đạt khoảng 38%; tương tự với giá trị pH là 4 chỉ chỉ đạt khoảng 4 – 5%. Điều này có thể do ở mức pH này trong dung dịch có sẵn các nhóm hydroxyl tạo điều kiện để tạo các nhóm ($\bullet\text{OH}$) có khả năng oxy hóa cao như đề cập trong mục 3.1 về cơ chế phản ứng. Ngược lại với giá trị pH=4 quá trình tạo các nhóm oxy hóa này bị cản trở do nồng độ proton cao, có ái lực mạnh với các anion hydroxyl ngăn cản các nhóm chức này tạo thành các gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) có tính oxy hóa cao dẫn đến hiệu suất xử lý không được tối ưu. Hơn thế nữa ở giá trị pH=4 có thể dẫn đến sự hòa tan của chất xúc tác ZnO-GO thành dạng dung dịch ảnh hưởng đến vật liệu xúc tác. Vì vậy, giá trị pH=7 của dung dịch được lựa chọn trong nghiên cứu để tiến hành xử lý các bước tiếp theo.

Như vậy các mẫu có giá trị pH nhỏ hơn 7 cần phải được điều chỉnh đến 7 hoặc cao hơn để đảm bảo quá trình xử lý được triệt để và hiệu quả nhất.

3.2.3. Đánh giá ảnh hưởng của nồng độ Ciprofloxacin

Nghiên cứu ảnh hưởng của Ciprofloxacin được trình bày trong biểu đồ Hình 3.9 Kết quả nghiên cứu cho thấy nồng độ ban đầu của chất phản ứng ảnh hưởng một phần đến kết quả xử lý của xúc tác.



Hình 3.9 Biểu đồ khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất ban đầu

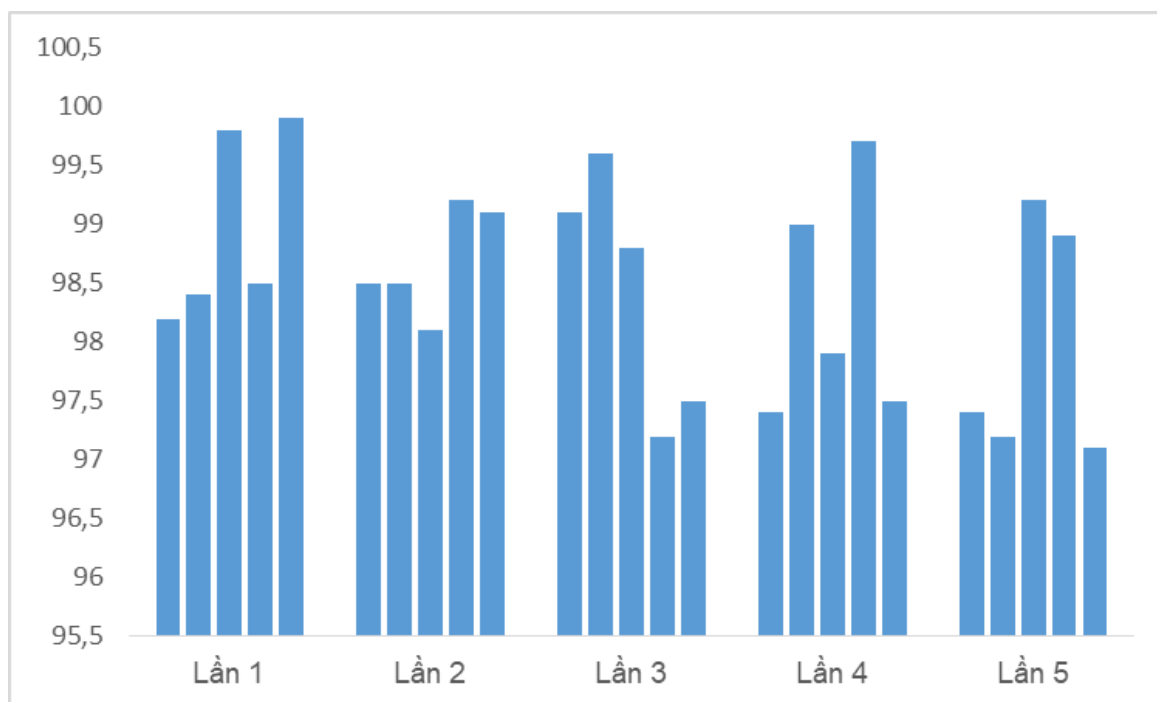
Cụ thể, hiệu quả phân hủy của chất xúc tác tăng khi nồng độ chất thấp thể hiện ở hiệu suất của mẫu 5 mg/L luôn cao hơn các mẫu 10 và 15 mg/L và ngược lại. Điều này có thể do ở mẫu nồng độ cao quá trình tạo các gốc oxy hóa trên bề mặt bị giảm đi đáng kể vì bề mặt vật liệu bị che phủ bằng các phân tử chất phản ứng. Hơn thế nữa nếu hàm lượng Ciprofloxacin cao trong mẫu phân tích xảy ra hiện tượng hấp thụ tia UV của chất phản ứng. Hợp chất Ciprofloxacin có tính chất hấp thụ quang nên một lượng lớn phân tử này phân tán trong mẫu đã hấp thụ tia UV thay vì vật liệu hấp phụ.

Do đó, nồng độ Ciprofloxacin tối ưu là 5 mg/L.

3.2.4. *Đánh giá độ lặp lại của quá trình chế tạo xúc tác và độ ổn định của xúc tác*

Kết quả đánh giá độ lặp lại của quá trình chế tạo vật liệu và độ ổn định của xúc tác được thể hiện trong biểu đồ Hình 3.10. Có thể nhận thấy độ lặp lại của quá trình chế tạo xúc tác cao khi khả năng xúc tác của các vật liệu ZnO/GO khác nhau không đáng kể. Độ ổn định của xúc tác được thể hiện qua hiệu suất xử lý kháng sinh trong 5 lần lặp lại dao động trong khoảng 97 - 99% trên cùng một mẫu phân tích.

Điều này chứng minh vật liệu có độ ổn định và tính đặc hiệu cao trong việc xử lý hàm lượng kháng sinh Ciprofloxacin trong nước thải.



Hình 3.10 Kết quả đánh giá độ ổn định của vật liệu

3.2.5. *Đánh giá hiệu quả xử lý ciprofloxacin trong nước thải bệnh viện*

Sử dụng các điều kiện tối ưu được khi xử lý Ciprofloxacin trong phòng thí nghiệm để tiến hành xử lý dư lượng hàm lượng kháng sinh trong các mẫu nước thải bệnh viện thu hồi được. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.1

Bảng 3.1 Kết quả xử lý Ciprofloxacin trong các mẫu nước

STT	Khu vực	Tên mẫu	pH	Nồng độ (ng/L)		Hiệu suất (%)
				Trước	Sau	
1	Bệnh viện 74 Trung ương	NT.01	7,1	374,7	36,3	90,3
		NT.02	7,2	428,1	32,2	92,5
		NT.03	7,4	389,5	27,6	92,9
2	Bệnh viện 71 Trung ương	NT.01	7,6	4664,3	103,6	97,8
		NT.02	7,7	4257,4	98,7	97,7
		NT.03	7,6	4917,8	97,8	98,0
3	Bệnh viện Phổi Thái Bình	NT.01	7,9	35057,8	8154,2	76,7
		NT.02	7,8	31126,2	7927,1	74,5
		NT.03	7,7	32017,7	7726,4	75,9

Dựa vào kết quả xử lý nước thải ở 3 bệnh viện cho thấy nồng độ hợp chất kháng sinh đã giảm đáng kể sau khi được xử lý với vật liệu xúc tác. Khối lượng vật liệu được đưa vào tương ứng với điều kiện tối ưu trước đó là 0,5 g/L. Trên thực tế áp dụng, có thể nhận thấy quá trình xử lý dư lượng kháng sinh của vật liệu xúc tác thấp hơn nhiều so với nghiên cứu ứng dụng với chất chuẩn. Hiệu quả xử lý đối với mẫu nước thải trong khoảng 74 đến 98%. Hiệu quả này cao hơn đối với mẫu nước mặt với giá trị như xấp xỉ 100%. Việc hiệu suất áp dụng trên các mẫu nước thải thấp hơn nghiên cứu có thể là do sự cạnh tranh diễn ra khi quá trình phân hủy quang hóa dưới xúc tác ZnO/GO diễn ra đồng thời giữa Ciprofloxacin và các chất hữu cơ khác có trong mẫu. Sự có mặt của chất rắn lơ lửng và các chất ô nhiễm khác cũng gây cản trở đến sự hấp thụ năng lượng ánh sáng cung cấp cho quá trình phân hủy quang hóa diễn ra trong mẫu.

Mặc dù chịu hạn chế bởi nhiều yếu tố tồn tại trong nền mẫu thật, xúc tác quang ZnO/GO đã thể hiện tốt khả năng phân hủy dư lượng kháng sinh Ciprofloxacin, tương tự các báo cáo trước đó.

CHƯƠNG 4. KẾT LUẬN

Trong khuôn khổ luận văn, học viên đã nghiên cứu, chế tạo thành công hệ vật liệu xúc tác quang hóa ZnO/GO để xử lý dư lượng hợp chất kháng sinh Ciprofloxacin trong các mẫu nước thải bệnh viện. Kết quả chế tạo vật liệu cho thấy chất bán dẫn ZnO đã được phủ lên bề mặt các tấm GO với kích thước nano, được khẳng định thông qua các phương pháp đánh giá SEM, XRD, TGA. Cả hai xúc tác ZnO và ZnO/GO đều thể hiện khả năng phân hủy methylene xanh, tuy nhiên ZnO/GO nanocomposite thể hiện khả năng xúc tác quang phân hủy hợp chất hữu cơ nói chung và chất kháng sinh Ciprofloxacin nói riêng, dưới ánh sáng khả kiến với hiệu quả vượt trội hơn so với oxit kim loại ZnO trong cùng một điều kiện tổng hợp và phản ứng.

Đánh giá và đưa ra quy trình phân tích tối ưu phân tích hàm lượng Ciprofloxacin trong các mẫu nước thải trên hệ thiết bị sắc ký lỏng- ghép nối khô phổ bằng phương pháp chiết pha rắn. Các thông số cơ bản của phương pháp đã được thẩm định và đánh giá đều đạt tiêu chuẩn cho phép trong việc phân tích hàm lượng vết các chất kháng sinh trong mẫu môi trường

Học viên đã tiến hành khảo sát và tối ưu các điều kiện xử lý hợp chất Ciprofloxacin trong nước thải bệnh viện với các yếu tố: hàm lượng chất xúc tác, hàm lượng chất ban đầu, ảnh hưởng của pH, độ ổn định của vật liệu xúc tác. Học viên đã tiến hành xử lý các mẫu nước thải thu thập được từ ba bệnh viện bệnh viện 74 trung ương tại Vĩnh Phúc; bệnh viện 71 trung ương tại Thanh Hóa và bệnh viện Phổi tại Thái Bình. Hiệu suất xử lý có thấp hơn nghiên cứu trong phòng thí nghiệm tuy nhiên vẫn đạt hiệu quả từ 74% trở lên.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

- [1] Phùng Thị Tính, Trần Quang Thuận, Hoàng Thế Anh, Nguyễn Quang Trung, 2020, "*Tổng hợp vật liệu ZnO/GO nanocomposit xúc tác quang hóa, Vietnam J.Chem.*", 58(6E12), 131–135.
- [2] Lê Minh Thùy, Nguyễn Xuân Hưng, Nguyễn Văn Thường, Hoàng Hải Linh, Nguyễn Thị Xuyên, Hoàng Thế Anh, Vũ Đức Nam, 2021, "*Phân tích dư lượng một số kháng sinh trong nước thải bệnh viện bằng phương pháp sắc ký lỏng siêu hiệu năng cao ghép nối khối phổ phân giải cao (UPLC-ORBITRAP MS)*", Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học – Tập 26, Số 3B/2021, 82-87.

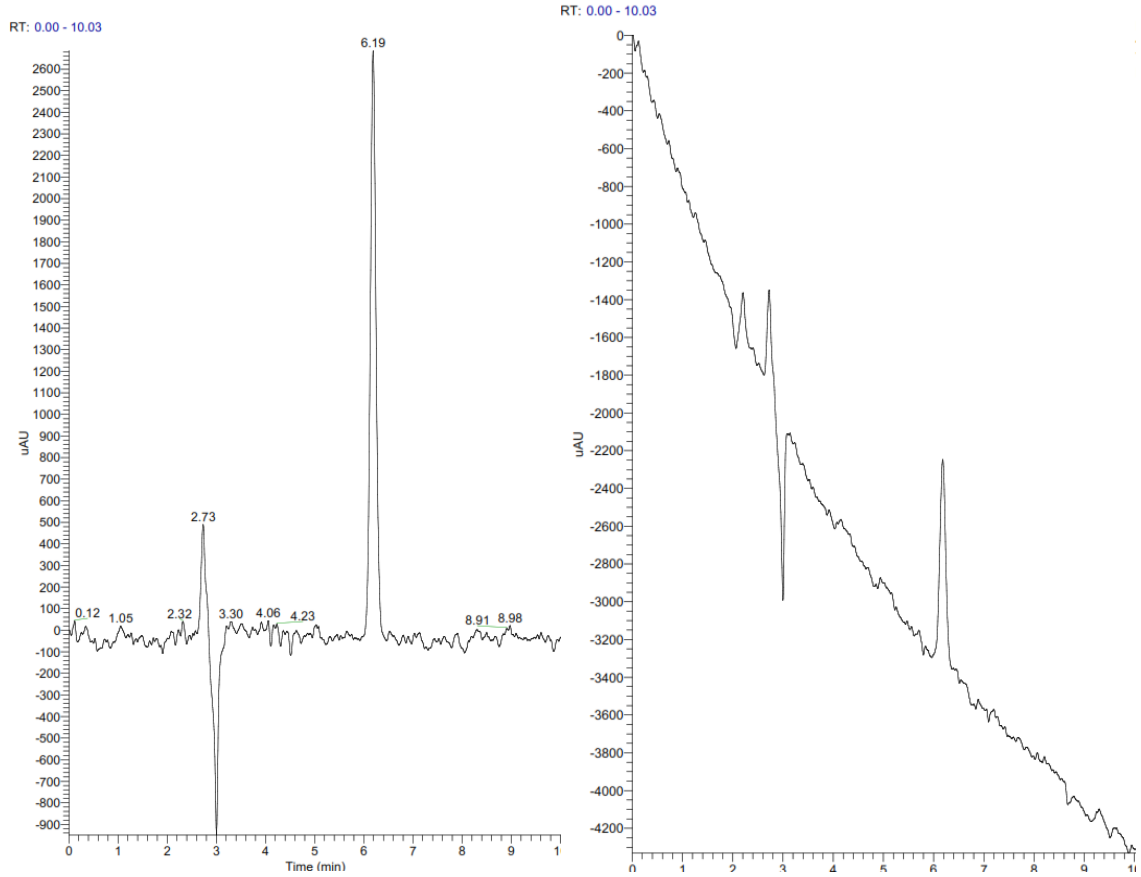
TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Thị Thanh Tuyên, 2019, “*Nghiên cứu tổng hợp vật liệu CeO_2/TiO_2 nano ống và hoạt tính xúc tác phân hủy quang hóa trong vùng khả kiến*”, Đại học Khoa học – Đại học Huế.
- [2] Lưu Thị Việt Hà, 2018, “*Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano hệ ZnO pha tạp Mn, Fe, Ce, C và đánh giá khả năng quang oxi hóa của chúng*”, Học viện Khoa học Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt nam.
- [3] Ahmad, I.; Akhtar, M.S.; Ahmed, E.; Ahmad, M. *Highly Efficient Visible Light Driven Photocatalytic Activity of Graphene and CNTs Based Mg Doped ZnO Photocatalysts: A Comparative Study*. Sep. Purif. Technol. 2020, 245, 116892. Nasiri Fariba, Gharbani Parvin, 2013, “*Photo Chemical Degradation of 4- Chloro- 2- Nitro Phenol Using ZnO*”, The application of chemistry in environment, 4 (16); 21- 23.
- [4] Erduran, N., Gökgöz, M. and Ada, K, (2014), “*Adsorption of chromium(VI) metal ions from aqueous solution using hexagonal ZnO particles: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modelling studies*”, Can. J. Chem. Eng., 92: 496-502.
- [5] Kezban Ada, Aysun Ergene, Sema Tan, Emine Yalçın, “*Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies*”, Journal of Hazardous Materials, Volume 165, Issues 1–3, 2009, P.637-644.
- [6] Nguyễn Thu Hiếu, 2019, “*Nghiên cứu chế tạo Graphene Oxide và ứng dụng trong thẩm lọc dầu*”, Viện Nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang.
- [7] Lê Anh Tú, 2020, “*Nghiên cứu hấp phụ kháng sinh Ciprofloxacin trên vật liệu đá ong biến tính bằng Polyme mang điện âm*”, Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên.
- [8] Trần Quý Tường, 2019, “*Đẩy mạnh triển khai bệnh án điện tử, từng bước thực hiện bệnh viện không sử dụng bệnh án giấy và không sử dụng tiền mặt trong thanh toán phí*”.

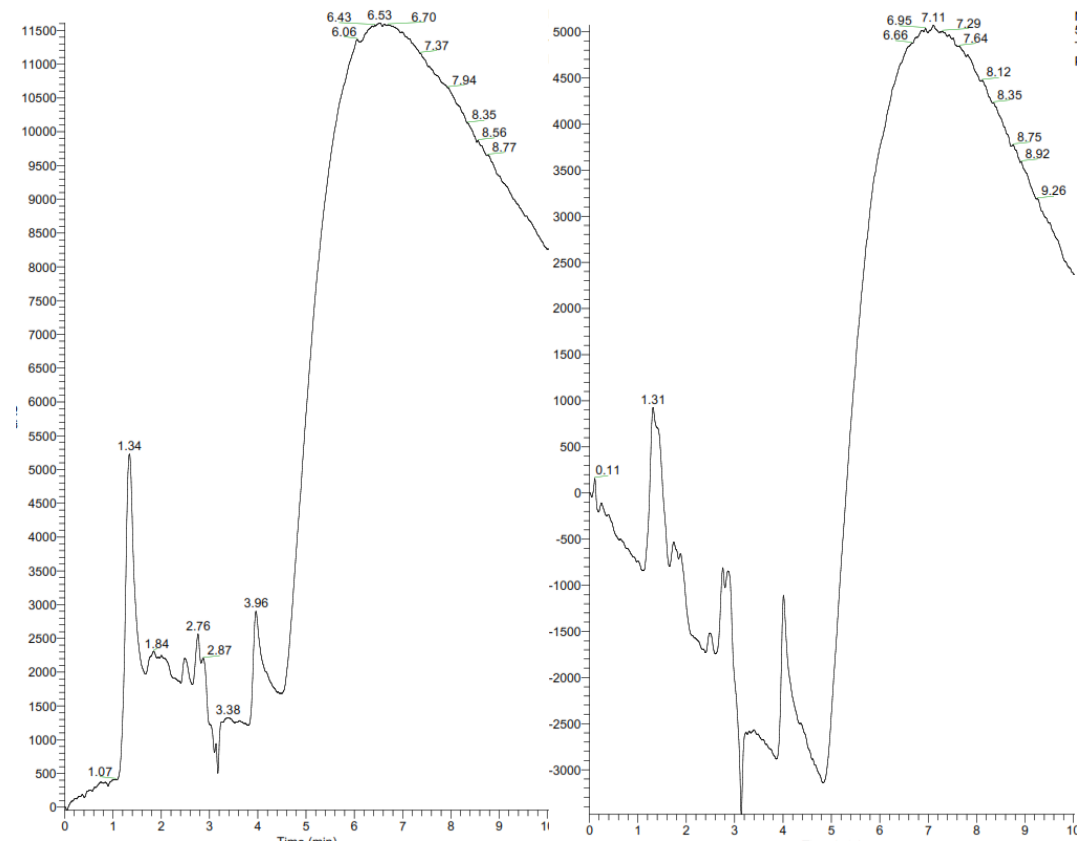
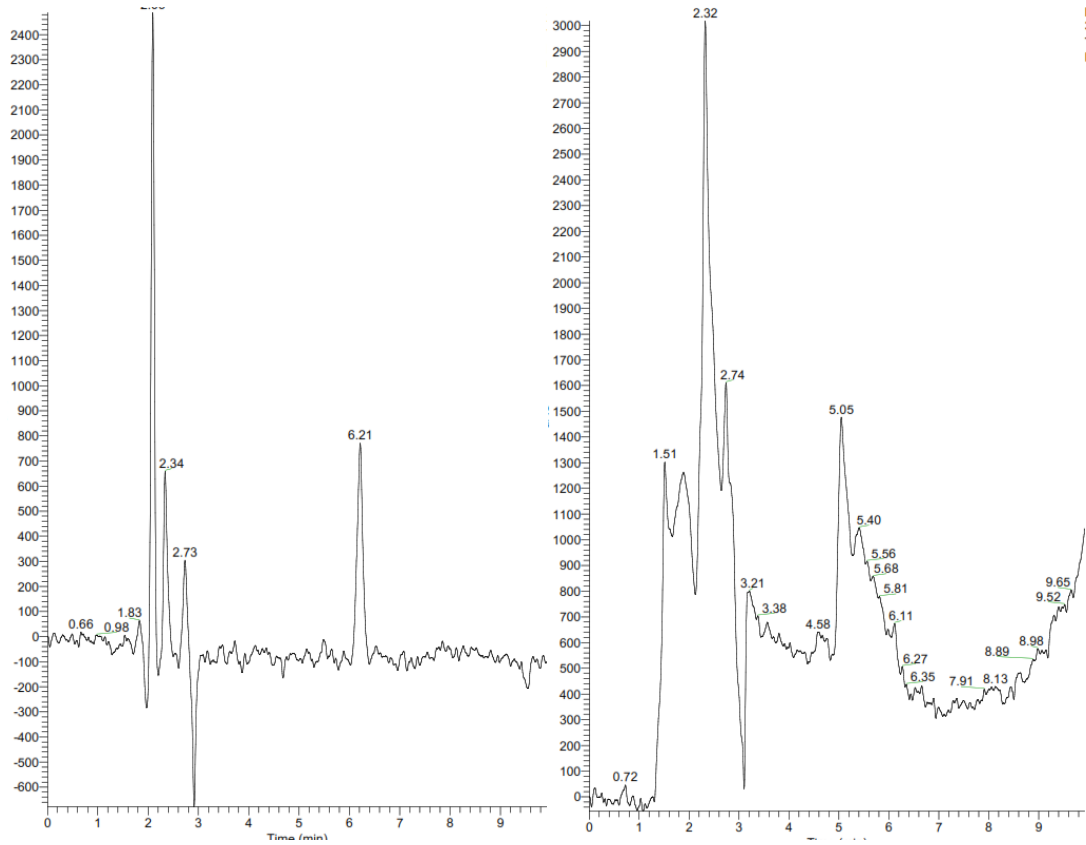
- [9] Fung, C.-M.; Tang, J.-Y.; Tan, L.-L.; Mohamed, A.R.; Chai, S.-P, 2020, “*Recent Progress in Two-Dimensional Nanomaterials for Photocatalytic Carbon Dioxide Transformation into Solar Fuels Mater*”, *Today Sustain*, 9, 100037.
- [10] Abdel-Karim, 2016, “*Electrochemical Synthesis of Nanocomposites. Electrodepos. Compos. Mater*”.
- [11] Teh, S.J.; Lai, C.W.; Hamid, S.B.A, 2016, “*Novel Layer-by-Layer Assembly of RGO-Hybridised ZnO Sandwich Thin Films for the Improvement of Photo-Catalysed Hydrogen Production*”, *J. Energy Chem*, 25, 336–344.
- [12] Yein, W.T.; Wang, Q.; Feng, X.; Li, Y.; Wu, X, 2018, “*Enhancement of Photocatalytic Performance in Sonochemical Synthesized ZnO–RGO Nanocomposites Owing to Effective Interfacial Interaction*”, *Environ. Chem. Lett.*, 16, 251–264.
- [13] Samal, A.; Das, D.P, 2018, “*Transfiguring UV Light Active “Metal Oxides” to Visible Light Active Photocatalyst by Reduced Graphene Oxide Hypostatization*”, *Catal. Today*, 300, 124–135.
- [14] Yu, W.; Chen, X.; Mei, W.; Chen, C.; Tsang, Y, 2017, “*Photocatalytic and Electrochemical Performance of Three-Dimensional Reduced Graphene Oxide/WS₂/Mg-Doped ZnO Composites*”, *Appl. Surf. Sci*, 400, 129–138.
- [15] Nguyễn Tứ Sơn, 2011, “*Ứng dụng một số chỉ số PK/KD trong dự báo hiệu quả điều trị nhiễm khuẩn của Ciprofloxacin tại khoa hồi sức tích cực, bệnh viện Bạch Mai*”
- [16] Ya-Li Chen, Chun-E. Zhang, Chao Deng, Peng Fei, Ming Zhong, Bi-Tao Su, 2013, “*Preparation of ZnO/GO composite material with highly photocatalytic performance via an improved two-step method*”, *Chinese Chemical Letters* 24 (2013) 518–520
- [17] Tongguang Xu, Liwu Zhang, Hanyun Cheng, Yongfa Zhu, 2011, “*Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study*”, *Applied Catalysis B: Environmental* 101,2011, 382–387

- [18] Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao công nghệ, 2019, *Báo cáo tổng kết Nhiệm vụ kháng sinh 2018-2019*, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

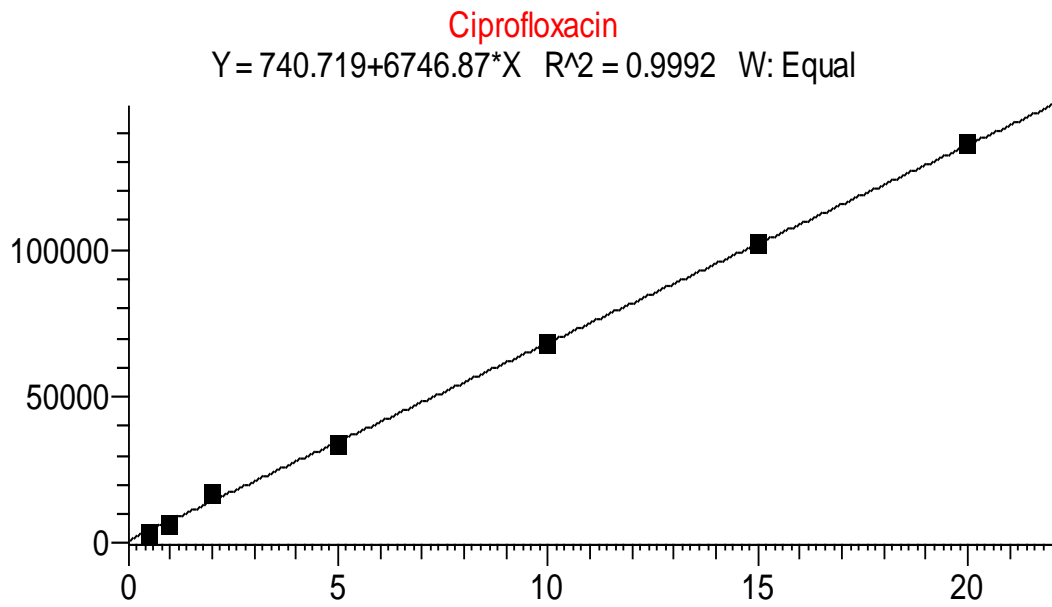
PHỤ LỤC



Sắc ký đồ phân tích chất chuẩn



Sắc ký độ phân tích mẫu



Đường chuẩn Ciprofloxacin