

SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO HẢI PHÒNG

**CUỘC THI KHOA HỌC KỸ THUẬT CẤP THÀNH PHỐ
DÀNH CHO HỌC SINH TRUNG HỌC NĂM HỌC 2025-2026**

Tên dự án: Tổng hợp vật liệu ZnO/g-C₃N₄ bằng phương pháp xanh sử dụng dịch chiết lá đu đủ và ure để xử lý ô nhiễm kháng sinh diclofenac trong nước

Lĩnh vực dự thi: Hoá học

MÃ DỰ ÁN:.....

VỊ TRÍ:.....

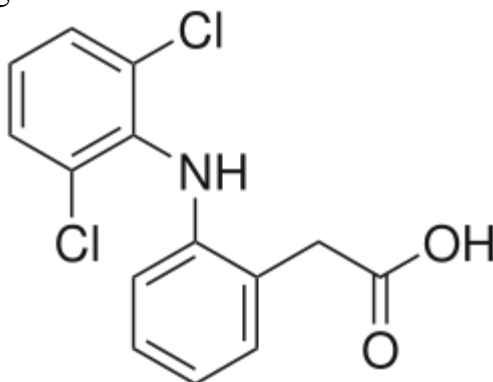
Hải Phòng, tháng 11 năm 2025

MỤC LỤC

I. Lí do chọn đề tài.....	3
II. Câu hỏi nghiên cứu; Vấn đề nghiên cứu; Giả thuyết khoa học.....	4
<i>II.1. Câu hỏi nghiên cứu.....</i>	<i>4</i>
<i>II.2. Vấn đề nghiên cứu</i>	<i>4</i>
<i>II. 3. Giả thuyết khoa học.....</i>	<i>4</i>
III. Thiết kế và phương pháp nghiên cứu	5
<i>III.1. Thiết kế thí nghiệm</i>	<i>5</i>
<i>III.2. Phương pháp thực nghiệm</i>	<i>5</i>
III.2.1. Hóa chất, dụng cụ, thiết bị	5
III.2.2. Thu thập và xử lý số liệu.....	5
III.2.3. Rủi ro và an toàn	5
IV. Tiến hành nghiên cứu	5
<i>IV.1. Tổng hợp vật liệu quang xúc tác ZnO/g-C₃N₄ bằng phương pháp xanh</i>	<i>5</i>
IV.1.1. Chuẩn bị dịch chiết lá đu đủ	5
IV.1.2. Tổng hợp vật liệu quang xúc tác bằng phương pháp xanh	5
IV.1.3. Đặc trưng các vật liệu tổng hợp	6
IV.1.4. Quang phân hủy kháng sinh DCF và mẫu nước ô nhiễm thực tế.....	6
<i>IV.2. Kết quả và thảo luận.....</i>	<i>6</i>
IV.2.1. Đặc trưng các vật liệu tổng hợp	6
IV.2.2. Quang phân hủy DCF	9
IV.2.3. Tính kinh tế và thách thức khi mở rộng quy mô.....	13
V. Kết luận khoa học về câu hỏi nghiên cứu, vấn đề nghiên cứu, giả thuyết khoa học.....	14
VI. Tài liệu tham khảo	14
VI. Phụ lục báo cáo	14

I. Lí do chọn đề tài

Trong những năm gần đây, ô nhiễm nước do các hợp chất kháng sinh và dược phẩm đang trở thành một trong những vấn đề môi trường nghiêm trọng nhất trên toàn cầu. Đặc biệt, diclofenac ($C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$, DCF) – một loại thuốc kháng viêm giảm đau phi steroid (NSAID) – thường được phát hiện trong nước thải bệnh viện, nước thải công nghiệp dược phẩm và cả nguồn nước tự nhiên. DCF có độ bền hóa học cao, khó bị phân hủy sinh học và có khả năng tích lũy trong môi trường, gây ra nhiều tác động tiêu cực đối với hệ sinh thái nước, đặc biệt là ảnh hưởng đến gan và thận của cá, động vật thủy sinh. Sự tồn lưu của DCF trong nước còn có thể làm thay đổi hệ vi sinh vật, gián tiếp góp phần vào sự phát triển của hiện tượng kháng kháng sinh.



Hình 1. Công thức cấu tạo của Diclofenac

Các phương pháp xử lý nước thải truyền thống như hấp phụ, clo hóa hoặc ozon hóa thường không hiệu quả trong việc loại bỏ hoàn toàn DCF và đôi khi tạo ra sản phẩm phụ độc hại. Do đó, việc phát triển các vật liệu quang xúc tác thân thiện với môi trường, có khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ bền vững như DCF, là rất cần thiết.

Đề tài “*Tổng hợp vật liệu ZnO/g-C₃N₄ bằng phương pháp xanh sử dụng dịch chiết lá đu đủ và ure để xử lý ô nhiễm kháng sinh diclofenac trong nước*” được lựa chọn vì hội tụ đầy đủ ý nghĩa khoa học và thực tiễn, cụ thể:

- DCF là chất ô nhiễm điển hình thuộc nhóm “chất ô nhiễm vi lượng mới nổi”, đại diện cho các dược phẩm khó xử lý trong nước thải. Việc nghiên cứu xử lý DCF có thể mở rộng áp dụng cho nhiều hợp chất tương tự khác.
- Sự kết hợp giữa ZnO và g-C₃N₄ tạo nên hệ vật liệu quang xúc tác có khả năng hoạt động dưới ánh sáng nhìn thấy, hiệu suất cao và chi phí thấp.
- Việc sử dụng dịch chiết lá đu đủ trong quy trình tổng hợp giúp thay thế hóa chất độc hại, giảm tác động môi trường và tận dụng nguồn nguyên liệu sinh học sẵn có ở Việt Nam.

Như vậy, việc thực hiện đề tài này không chỉ có ý nghĩa khoa học trong việc phát triển vật liệu quang xúc tác xanh mà còn mang ý nghĩa thực tiễn sâu sắc, góp phần giảm thiểu ô nhiễm nước, bảo vệ sức khỏe cộng đồng và hướng tới phát triển công nghệ xanh bền vững.

II. Câu hỏi nghiên cứu; Vấn đề nghiên cứu; Giả thuyết khoa học.

II.1. Câu hỏi nghiên cứu

- Làm thế nào có thể tổng hợp vật liệu ZnO/g-C₃N₄ bằng phương pháp xanh sử dụng dịch chiết lá đu đủ và ure một cách hiệu quả, thân thiện với môi trường?
- Cấu trúc, hình thái và đặc tính quang học của vật liệu ZnO/g-C₃N₄ tổng hợp được có gì khác biệt so với các vật liệu truyền thống?
- Vật liệu ZnO/g-C₃N₄ có hiệu quả phân hủy DCF trong nước như thế nào dưới ánh sáng nhìn thấy?
- Các yếu tố như pH, khối lượng vật liệu, thời gian chiếu sáng ảnh hưởng ra sao đến hiệu suất quang xúc tác?
- Vật liệu có thể tái sử dụng và duy trì hoạt tính qua nhiều chu kỳ phản ứng hay không?
- Vật liệu có thể ứng dụng để xử lý một số mẫu nước ô nhiễm thực tế (ví dụ: nước thải y tế, nước ao hồ khu dân cư) đạt hiệu quả ra sao so với điều kiện phòng thí nghiệm?
- Khi mở rộng quy mô sản xuất và ứng dụng vật liệu, các yếu tố kinh tế, chi phí và thách thức kỹ thuật nào ảnh hưởng đến khả năng triển khai thực tế?

II.2. Vấn đề nghiên cứu

- Ô nhiễm nước do kháng sinh, đặc biệt là DCF, là vấn đề môi trường nổi bật do tính bền và độc tính sinh học cao.
- Các vật liệu quang xúc tác truyền thống thường yêu cầu điều kiện tổng hợp phức tạp, giá thành cao và hiệu quả xử lý thấp trong môi trường tự nhiên.
- Việc phát triển vật liệu ZnO/g-C₃N₄ tổng hợp bằng phương pháp xanh sử dụng dịch chiết lá đu đủ không chỉ giúp giảm thiểu hóa chất độc hại mà còn tận dụng nguồn nguyên liệu tái tạo, hướng đến sản xuất bền vững.
- Ngoài việc kiểm nghiệm trong phòng thí nghiệm, đề tài hướng đến ứng dụng vật liệu trong xử lý một số mẫu nước ô nhiễm thực tế nhằm đánh giá khả năng ứng dụng và độ ổn định của vật liệu ngoài môi trường.
- Đồng thời, cần xem xét khía cạnh kinh tế và khả năng mở rộng quy mô, bao gồm chi phí nguyên liệu, năng lượng, thiết bị và khả năng thương mại hóa quy trình sản xuất vật liệu quang xúc tác xanh.

II.3. Giả thuyết khoa học

- Dịch chiết lá đu đủ có thể đóng vai trò là tác nhân khử và ổn định, giúp hình thành vật liệu ZnO/g-C₃N₄ với cấu trúc nano đồng nhất và diện tích bề mặt lớn, từ đó tăng hoạt tính xúc tác.
- Sự kết hợp giữa ZnO và g-C₃N₄ tạo ra hiệu ứng dị thể quang xúc tác, giúp tăng cường quá trình tách cặp điện tử – lỗ trống, nâng cao hiệu suất phân hủy DCF và các hợp chất hữu cơ bền khác trong nước.
- Vật liệu ZnO/g-C₃N₄ tổng hợp bằng phương pháp xanh có thể tái sử dụng nhiều lần mà hiệu suất xử lý không giảm đáng kể, chứng tỏ tính ổn định cao.
- Khi áp dụng vật liệu vào xử lý các mẫu nước ô nhiễm thực tế, hiệu quả vẫn được duy trì, chứng minh khả năng ứng dụng thực tiễn.

- Quy trình tổng hợp vật liệu bằng phương pháp xanh có chi phí thấp hơn so với các phương pháp truyền thống và có tiềm năng mở rộng quy mô, dù cần tối ưu thêm về năng lượng nung và độ tinh khiết dịch chiết.

III. Thiết kế và phương pháp nghiên cứu

III.1. Thiết kế thí nghiệm

Nghiên cứu được tiến hành qua ba giai đoạn chính:

- Chuẩn bị dịch chiết lá đu đủ và tổng hợp vật liệu ZnO/g-C₃N₄ bằng phương pháp xanh.
- Đặc trưng hóa vật liệu bằng các kỹ thuật XRD, SEM, PL, UV-Vis DRS.
- Ứng dụng vật liệu vào quá trình phân hủy DCF trong dung dịch mô phỏng và mẫu nước ô nhiễm thực tế.

III.2. Phương pháp thực nghiệm

III.2.1. Hóa chất, dụng cụ, thiết bị

- Hóa chất: lá đu đủ, Zn(NO₃)₂·6H₂O, ure, H₂O cất, DCF, NaOH, HCl, NaCl, NaNO₃
- Thiết bị: máy khuấy từ gia nhiệt, máy đo pH, cốc, bình định mức, ống đông, lò lung, tủ sấy, đèn LED 200 W

III.2.2. Thu thập và xử lý số liệu

- Vật liệu tổng hợp được gửi đo các đặc trưng: Nhiễu xạ tia X (XRD), Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại- khả kiến (UV-DRS), phổ huỳnh quang (PL) và kính hiển vi điện tử quét (SEM).
- Dữ liệu xử lý kháng sinh DCF và mẫu nước thực tế được thu thập qua phép đo phổ UV-Vis và xử lý bằng phần mềm Origin, Excel để tính hiệu suất phân hủy cũng như độ khoáng hóa.

III.2.3. Rủi ro và an toàn

- Nguy cơ bỏng khi thao tác với lò nung hoặc đèn chiếu sáng mạnh.
- Bụi nano có thể gây kích ứng hô hấp khi nghiền mẫu.
- Biện pháp phòng ngừa: sử dụng tủ hút, găng tay, kính bảo hộ, tuân thủ hướng dẫn an toàn phòng thí nghiệm.

IV. Tiến hành nghiên cứu

IV.1. Tổng hợp vật liệu quang xúc tác ZnO/g-C₃N₄ bằng phương pháp xanh

IV.1.1. Chuẩn bị dịch chiết lá đu đủ

100 g lá đu đủ khô được nghiền nhỏ, sau đó đun với 100 mL nước cất ở nhiệt độ từ 60 đến 80 °C trong 30 phút để các hợp chất sinh học trong lá được chiết ra. Hỗn hợp sau khi đun được lọc qua giấy lọc để thu được dịch chiết có màu nâu nhạt đến xanh lục. Dịch chiết thu được được bảo quản trong tủ lạnh để tránh biến đổi hóa học và giữ ổn định các thành phần hoạt tính trước khi sử dụng cho quá trình tổng hợp vật liệu quang xúc tác.

IV.1.2. Tổng hợp vật liệu quang xúc tác bằng phương pháp xanh

Vật liệu g-C₃N₄: nung 10 g ure ở 550 °C trong 2 giờ trong chén sứ có nắp đậy, thu được bột màu vàng nhạt có khối lượng 4.2 g (hiệu suất 42%)

Vật liệu ZnO: 20 ml dịch chiết lá đu đủ vào 10 ml dung dịch Zn(NO₃)₂·6H₂O 0.1 M có bổ sung một lượng nhỏ ure, tiến hành khuấy ở 70–80 °C đến khi hình thành kết tủa trắng đục. Kết tủa được ly tâm, rửa sạch bằng nước

cát và ethanol, sau đó sấy ở 80 °C và nung ở 500 °C trong 2 giờ để thu được ZnO tinh thể (hiệu suất 95%).

Vật liệu ZnO/g-C₃N₄: g-C₃N₄ được phân tán trong dung dịch muối kẽm có chứa ure, sau đó thêm dịch chiết lá đu đủ và tiến hành phản ứng tương tự. Sản phẩm sau cùng được sấy và nung ở 500 °C, thu được vật liệu tổ hợp ZnO/g-C₃N₄ (hiệu suất 90%).

IV.1.3. Đặc trưng các vật liệu tổng hợp

Các vật liệu tổng hợp được gửi đo các đặc trưng: phổ UV-Vis DRS được ghi nhận bằng máy quang phổ Hitachi UH4150. Giảm đồ XRD được đo trên máy nhiễu xạ PANalytical Empyrean (bức xạ Cu K α , λ = 0,15406 nm; 40 kV, 40 mA) sử dụng đầu dò X'Celerator. Ảnh SEM được chụp bằng thiết bị Hitachi Regulus 8100. Phổ PL được thực hiện bằng máy quang phổ huỳnh quang Horiba Fluoromax-4.

IV.1.4. Quang phân hủy kháng sinh DCF và mẫu nước ô nhiễm thực tế

Hiệu quả quang xúc tác phân hủy DCF được đánh giá dưới điều kiện chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến. 20 mg chất xúc tác được phân tán trong 50 mL dung dịch DCF có nồng độ 10 mg/L và được khuấy trong bóng tối trong 30 phút để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ – giải hấp, sau đó được chiếu sáng bằng đèn LED 200 W. 2 ml dung dịch được lấy ra sau mỗi 15 phút và phân tích bằng phổ hấp thụ UV-Vis.

Ảnh hưởng của pH được khảo sát trong khoảng từ 3 đến 11 bằng cách thêm dung dịch HCl hoặc NaOH.

Để khảo sát ảnh hưởng của các ion có mặt, dung dịch NaCl hoặc NaNO₃ được thêm vào trong quá trình thí nghiệm.

Khả năng tái sử dụng của vật liệu ZnO/g-C₃N₄ được đánh giá qua nhiều chu kỳ liên tiếp. Hiệu suất phân hủy được tính toán theo phương trình (1). Mức độ khoáng hóa được xác định bằng phương pháp phân tích tổng lượng cacbon hữu cơ (TOC) theo phương trình (2).

$$\text{Hiệu suất (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

$$\text{Độ khoáng hóa (\%)} = \frac{\text{TOC}_0 - \text{TOC}_t}{\text{TOC}_0} \times 100$$

Để kiểm chứng trong điều kiện thực tế, các mẫu nước thải thu từ **hồ Phương Lưu** (20.844°N, 106.695°E) và **Hồ Hạnh Phúc** (20.819°N, 106.654°E), Hải Phòng, Việt Nam được xử lý theo cùng quy trình quang xúc tác sau khi lọc bỏ các tạp chất.

IV.2. Kết quả và thảo luận

IV.2.1. Đặc trưng các vật liệu tổng hợp

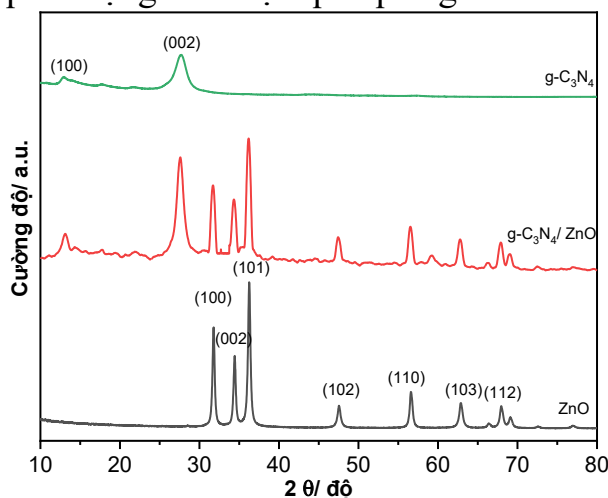
Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu ZnO (Hình 2) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ sắc nét và rõ ràng, đặc trưng cho cấu trúc lục giác wurtzite (P6₃mc) của ZnO, phù hợp với thẻ chuẩn ICDD số 84-6784. Cường độ đỉnh cao và không xuất hiện pha tạp chứng tỏ mẫu có độ kết tinh và độ tinh khiết pha tốt. Việc sử dụng dịch chiết lá đu đủ trong quá trình tổng hợp vừa là tác nhân khử, vừa là tác nhân

ổn định do có các hợp chất sinh học tự nhiên như polyphenol, flavonoid và alkaloid, giúp điều chỉnh quá trình nucleation–growth, hạn chế kết tụ và hình thành các hạt ZnO kích thước nano đồng đều.

Đối với g-C₃N₄, giản đồ XRD thể hiện hai đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại $2\theta \approx 13,1^\circ$ và $27,4^\circ$, tương ứng với các mặt phẳng (100) và (002) của cấu trúc tri-s-triazine (JCPDS 00-066-0813). Đỉnh (002) phản ánh sự sắp xếp tuần hoàn giữa các lớp, trong khi đỉnh (100) biểu hiện cấu trúc trong mặt phẳng. Sự mở rộng nhẹ của đỉnh (002) cho thấy quá trình nung ure đã tạo ra cấu trúc g-C₃N₄ tách lớp tốt, hình thành các tấm nano mỏng có diện tích bề mặt lớn.

Ở vật liệu tổ hợp ZnO/g-C₃N₄, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của cả hai pha xuất hiện đồng thời, xác nhận sự hình thành dị thể thành công. Không quan sát thấy đỉnh lạ, chứng tỏ không có pha phụ và sự tương thích tốt giữa hai cấu trúc. Cường độ đỉnh ZnO giảm nhẹ, trong khi đỉnh (002) của g-C₃N₄ mở rộng, phản ánh tương tác mạnh giữa hai pha, có thể thông qua liên kết hydro, tương tác tĩnh điện hoặc liên kết Zn–N tại vùng giao diện. Các nhóm chức hữu cơ (–OH, –COOH, –C=O) trong dịch chiết lá đu đủ có thể đóng vai trò cầu nối, củng cố sự liên kết giữa hai thành phần.

Như vậy, kết quả XRD khẳng định sự hình thành thành công của hệ dị thể ZnO/g-C₃N₄ với độ kết tinh cao, phân tán đồng đều và sự kết hợp bền vững giữa hai pha – là tiền đề quan trọng cho hiệu quả quang xúc tác cao.

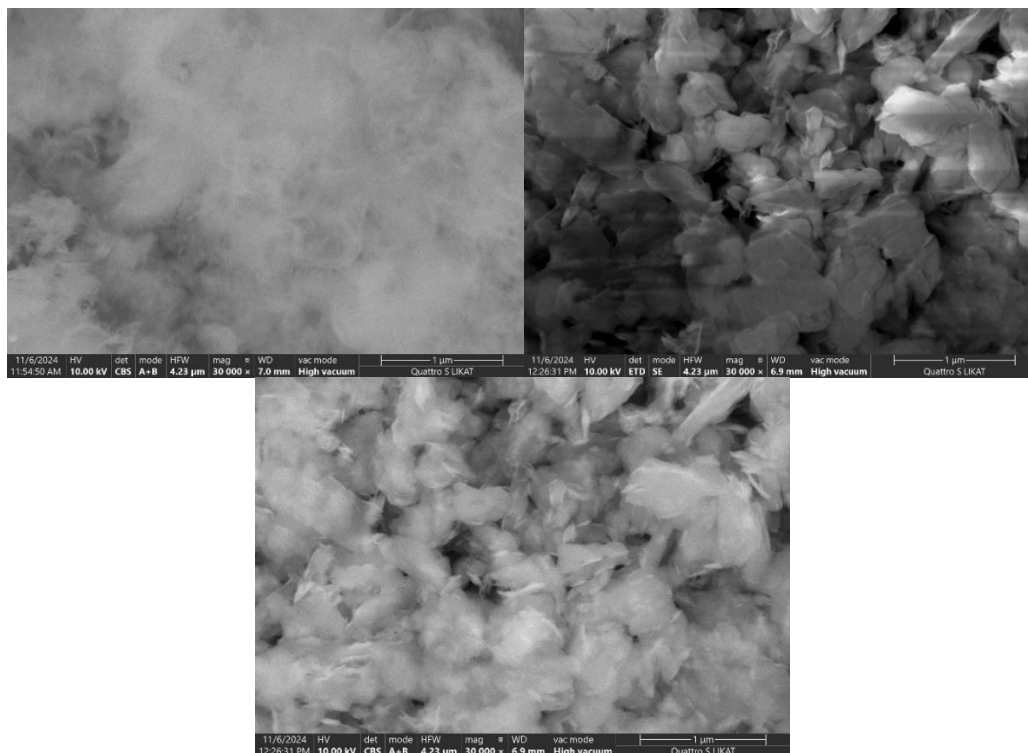


Hình 2. Giản đồ XRD của các vật liệu tổng hợp

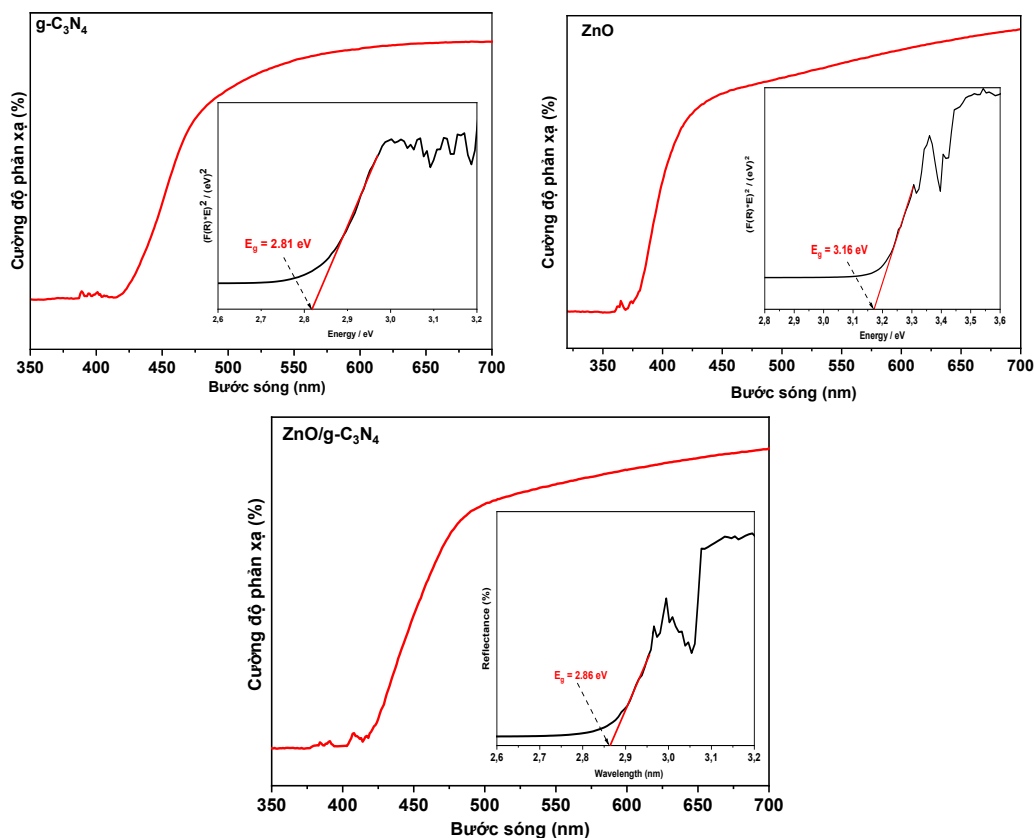
Ảnh SEM (Hình 3) minh chứng cho sự khác biệt hình thái giữa các mẫu. Mẫu g-C₃N₄ có dạng tấm xếp chồng lớp không đều, dày 20–50 nm, rộng 0,5–2 μm , tạo cấu trúc xốp lỏng lẻo giúp tăng diện tích bề mặt. Mẫu ZnO có cấu trúc hạt nano dạng cụm “hoa”, kích thước 30–60 nm, phân bố đồng đều và ít kết tụ do kết quả của vai trò điều hướng hình thái từ dịch chiết lá đu đủ. Trong vật liệu tổ hợp ZnO/g-C₃N₄, các hạt ZnO (40–80 nm) phân tán đồng đều và bám chắc trên bề mặt g-C₃N₄, tạo mạng lưới liên tục với giao diện tiếp xúc mật thiết, thuận lợi cho quá trình tách và chuyển tải điện tích quang sinh.

Phổ UV–Vis DRS (Hình 4) cho thấy vật liệu ZnO có năng lượng vùng cấm $E_g \approx 3,16 \text{ eV}$ ($\lambda \approx 392 \text{ nm}$), hấp thụ chủ yếu vùng UV. g-C₃N₄ có $E_g \approx 2,81 \text{ eV}$ ($\lambda \approx 442 \text{ nm}$), hấp thụ tốt ánh sáng khả kiến. Khi tạo tổ hợp ZnO/g-C₃N₄, E_g giảm còn 2,86 eV ($\lambda \approx 434 \text{ nm}$), cho thấy khả năng hoạt động hiệu quả dưới ánh sáng

khả kiến. Sự thu hẹp vùng cấm này bắt nguồn từ hình thành dị thể giữa ZnO và g-C₃N₄, cho phép tái phân bố mật độ điện tích và tăng hiệu quả tách – truyền điện tích. Ngoài ra, các nhóm chức sinh học trong dịch chiết lá đu đủ tạo các mức năng lượng trung gian trong vùng cấm, góp phần tăng khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến.

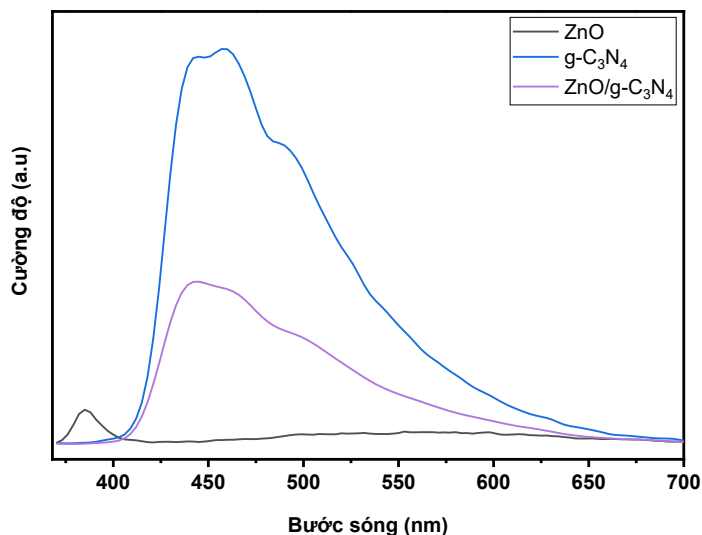


Hình 3. Ảnh SEM của các vật liệu tổng hợp a) g-C₃N₄; b) ZnO; c) ZnO/g-C₃N₄



Hình 4. Phổ UV-Vis DRS và đồ thị Tauc (hình trong) của ZnO NSp, g-C₃N₄ và ZnO/g-C₃N₄

Phổ PL (Hình 5) cho thấy ZnO có đỉnh phát xạ yếu ở $\lambda < 400$ nm, đặc trưng cho phát xạ cận biên, chứng tỏ tái hợp e^-h^+ bị hạn chế nhờ các khuyết tật oxy và nhóm chức hữu cơ từ dịch chiết. Trong khi đó, g-C₃N₄ biểu hiện phát xạ mạnh tại $\lambda \approx 440\text{--}520$ nm, phản ánh tốc độ tái hợp điện tích cao. Đáng chú ý, vật liệu ZnO/g-C₃N₄ có cường độ phát xạ giảm rõ rệt, cho thấy sự hình thành dị thể đã giúp giảm tái hợp quang sinh và tăng khả năng tách điện tích. Các nhóm chức (–OH, –NH, –C=O) từ dịch chiết lá đu đủ cũng góp phần tạo liên kết hóa học tại giao diện, cải thiện vận chuyển điện tích quang sinh.



Hình 5. Phổ huỳnh quang (PL) của các vật liệu tổng hợp

Tổng thể, các đặc trưng cấu trúc, hình thái và quang học đều cho thấy dị thể ZnO/g-C₃N₄ tổng hợp bằng phương pháp sinh học xanh có độ kết tinh cao, cấu trúc giao diện bền vững và hiệu quả tách điện tích vượt trội, hứa hẹn ứng dụng trong xử lý chất ô nhiễm dưới ánh sáng mặt trời.

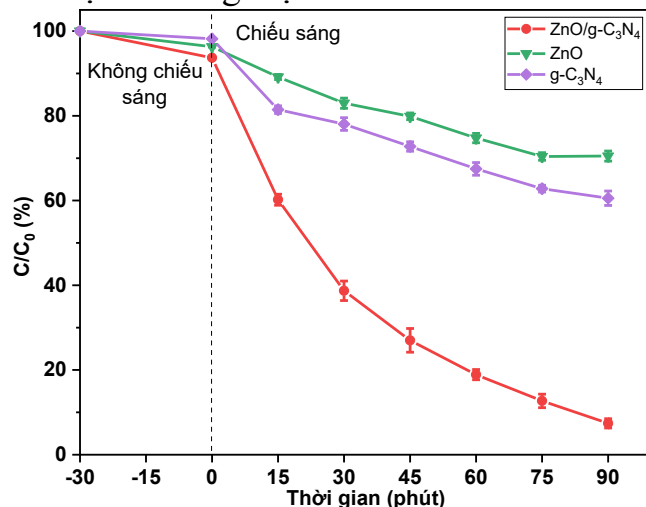
IV.2.2. Quang phân hủy DCF

Hiệu suất quang xúc tác của các vật liệu tổng hợp được đánh giá thông qua quá trình phân hủy diclofenac (DCF) dưới chiếu xạ ánh sáng khả kiến, như thể hiện trong Hình 6. Trước khi chiếu sáng, hệ phản ứng được khuấy trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ–giải hấp, trong đó nồng độ DCF gần như không thay đổi, cho thấy khả năng hấp phụ của các vật liệu là không đáng kể. Thí nghiệm đối chứng được thực hiện trong điều kiện chiếu sáng nhưng không có xúc tác cho thấy DCF hầu như không bị phân hủy, khẳng định rằng phản ứng chủ yếu xảy ra nhờ hoạt động quang xúc tác của vật liệu, thay vì do quang phân tự phát.

Khi chiếu sáng, sự khác biệt rõ rệt về hiệu suất phản ứng được ghi nhận giữa các mẫu. Vật liệu tổ hợp ZnO/g-C₃N₄ cho hiệu suất phân hủy cao nhất, với nồng độ DCF giảm còn khoảng 10% sau 90 phút (tương ứng ~90%), trong khi g-C₃N₄ và ZnO nguyên chất chỉ đạt lần lượt 60% và 50% trong cùng điều kiện. Hiệu suất vượt trội của hệ ZnO/g-C₃N₄ được cho là do sự hình thành dị thể giữa hai pha ZnO và g-C₃N₄, giúp cải thiện quá trình tách và chuyển điện tích quang sinh, đồng thời hạn chế tái hợp e^-h^+ .

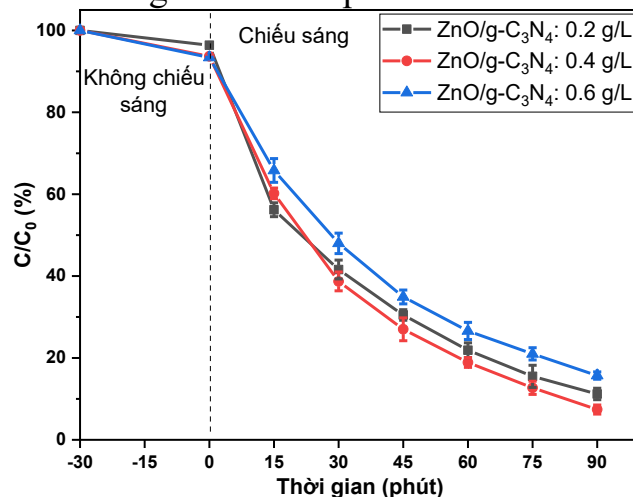
Sự kết hợp giữa cấu trúc dị thể ZnO/g-C₃N₄ và tác dụng điều hướng hình thái của dịch chiết lá đu đủ mang lại hiệu ứng cộng hưởng đáng kể, không chỉ giúp tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng mà còn tạo ra các nhóm chức (–OH,

–COOH, –C=O) đóng vai trò là tâm hấp phụ và bẫy điện tích, qua đó cải thiện hiệu suất quang xúc tác và độ ổn định của vật liệu. Kết quả này khẳng định tiềm năng ứng dụng của ZnO/g-C₃N₄ trong xử lý các hợp chất hữu cơ bền vững như diclofenac dưới chiếu xạ ánh sáng mặt trời.



Hình 6. Quang phân hủy DCF sử dụng các xúc tác khác nhau trong điều kiện chiếu ánh sáng đèn LED

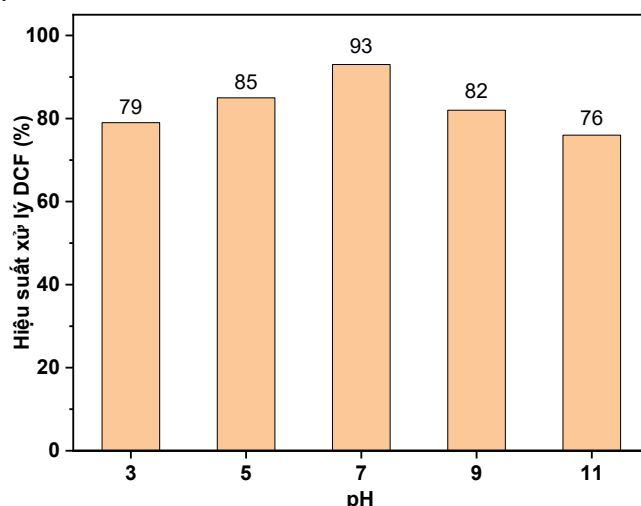
Ảnh hưởng của nồng độ xúc tác đến hiệu suất phân hủy DCF được khảo sát với các hàm lượng ZnO/g-C₃N₄ khác nhau (0,2; 0,4 và 0,6 g/L) (Hình 7). Kết quả cho thấy hiệu suất tăng khi nồng độ xúc tác tăng từ 0,2 lên 0,4 g/L, đạt cực đại khoảng 90%, sau đó giảm nhẹ xuống còn 82% khi nồng độ tăng lên 0,6 g/L. Hiện tượng này có thể được giải thích bởi sự cân bằng giữa mật độ tâm hoạt động và khả năng hấp thụ ánh sáng: khi tăng lượng xúc tác, số lượng vị trí phản ứng tăng lên, tạo ra nhiều cặp e^-h^+ hơn; tuy nhiên, khi vượt quá ngưỡng tối ưu, hiện tượng che chắn ánh sáng và kết tụ hạt làm giảm sự truyền photon và khuếch tán của DCF, dẫn đến giảm hiệu quả quang xúc tác. Do đó, nồng độ 0,4 g/L được xác định là điều kiện tối ưu cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ xúc tác tới quá trình phân hủy DCF

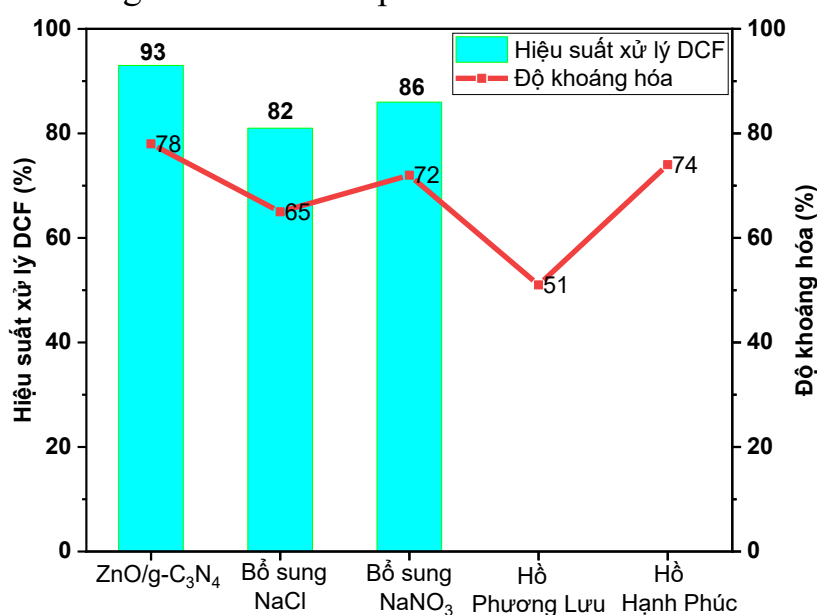
Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất phân hủy DCF được thể hiện trong Hình 8. Kết quả cho thấy hiệu suất phản ứng phụ thuộc mạnh vào giá trị pH, với xu hướng tăng dần từ môi trường axit đến trung tính, sau đó giảm nhẹ trong

môi trường kiềm. Cụ thể, hiệu suất đạt 79%, 85%, 93%, 82% và 76% lần lượt tại pH 3, 5, 7, 9 và 11.



Hình 8. Ảnh hưởng pH tới quá trình phân hủy DCF

Hiệu suất cao nhất ở pH trung tính cho thấy đây là điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ và phản ứng của DCF trên bề mặt xúc tác. Trong môi trường axit, bề mặt xúc tác có xu hướng mang điện tích dương, trong khi DCF tồn tại chủ yếu ở dạng phân tử trung hòa hoặc proton hóa, làm giảm tương tác tĩnh điện với bề mặt xúc tác, dẫn đến hiệu quả xử lý thấp. Ngược lại, ở pH kiềm, DCF chuyển sang dạng anion (DCF^-) và bề mặt $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ cũng tích điện âm, tạo ra lực đẩy tĩnh điện làm hạn chế quá trình hấp phụ. Ở pH trung tính, sự cân bằng giữa trạng thái ion hóa của DCF và điện tích bề mặt xúc tác giúp tối ưu hóa quá trình hấp phụ và chuyển electron, từ đó tăng khả năng tạo gốc oxy hóa mạnh ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$). Kết quả này chứng minh rằng quá trình quang xúc tác của $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ có thể vận hành hiệu quả trong điều kiện pH trung tính, thuận lợi cho ứng dụng thực tế trong xử lý nước thải mà không cần điều chỉnh pH.



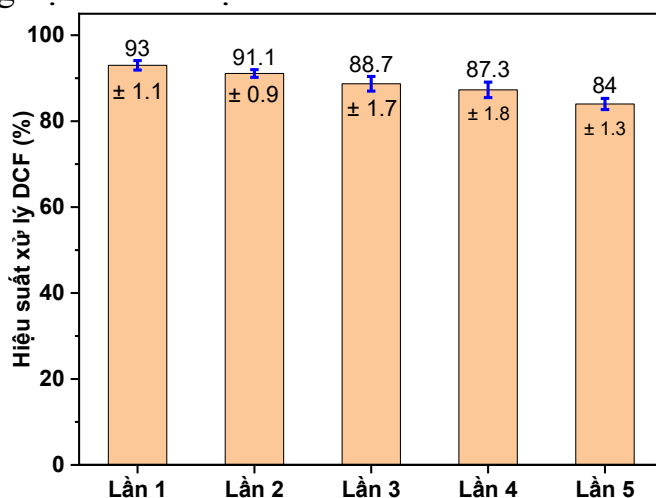
Hình 9. Ảnh hưởng của các ion xung quanh tới quá trình phân hủy DCF

Ảnh hưởng của các ion vô cơ và môi trường nước tự nhiên được thể hiện trong Hình 9. Trong môi trường NaCl và NaNO₃, hiệu suất xử lý DCF giảm lần

lượt còn 82% và 86%, với độ khoáng hóa tương ứng 65% và 72%. Sự suy giảm này chủ yếu do các ion vô cơ cạnh tranh hoặc phản ứng với các gốc oxy hóa mạnh, tạo ra các gốc trung gian như $\text{Cl}\cdot$, $\text{Cl}_2\cdot^-$ và $\text{HOCl}\cdot$ có hoạt tính thấp hơn $\cdot\text{OH}$. Ion NO_3^- cũng có thể hấp thụ photon và cạnh tranh electron, làm giảm quá trình sinh gốc oxy hóa.

Khi áp dụng trên mẫu nước thực (hồ Phương Lưu và hồ Hạnh Phúc), độ khoáng hóa giảm xuống còn 51% và 74%. Nguyên nhân chủ yếu do thành phần nước tự nhiên phức tạp chứa nhiều ion và hợp chất hữu cơ tự nhiên, cản trở khuếch tán gốc oxy hóa. Ngoài ra, do DCF trong mẫu thực khó định lượng chính xác do hấp thụ chồng phổ với các hợp chất hữu cơ nền, độ khoáng hóa được sử dụng như chỉ tiêu phản ánh hiệu quả tổng thể của quá trình phân hủy. Mặc dù hiệu suất có giảm, $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ vẫn duy trì hoạt tính tốt, chứng minh tính ứng dụng thực tế của vật liệu trong xử lý nước.

Khả năng tái sử dụng của vật liệu $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ được trình bày trong Hình 10. Sau mỗi chu kỳ, xúc tác được thu hồi bằng ly tâm, rửa sạch và sấy khô ở 60 °C. Sau 5 chu kỳ liên tiếp, hiệu suất giảm từ 93% xuống 84%, tương ứng mức suy giảm khoảng 9%, cho thấy độ ổn định cao của vật liệu. Sự suy giảm nhẹ này có thể do sự bám dính sản phẩm trung gian, mất mát vật liệu trong quá trình thu hồi hoặc tích tụ ion trên bề mặt xúc tác. Tuy nhiên, việc duy trì hiệu suất trên 80% sau nhiều lần sử dụng cho thấy cấu trúc dị thể $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ ổn định và khả năng chống suy thoái cao, một phần nhờ các nhóm hữu cơ từ dịch chiết lá đu đủ giúp hạn chế kết tụ và tăng độ bền hóa học.



Hình 10. Khả năng tái sử dụng của vật liệu $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ cho quá trình quang xử lý DCF dưới điều kiện chiếu ánh sáng nhìn thấy.

Để đánh giá hiệu quả tương đối, hiệu suất xử lý DCF của vật liệu $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ được so sánh với các hệ xúc tác đã được báo cáo trong tài liệu (Bảng 1). Kết quả cho thấy $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ đạt hiệu suất 91,4% sau 180 phút chiếu sáng bằng đèn LED 200 W, với khả năng tái sử dụng tốt trong 5 chu kỳ. Hiệu suất này cao hơn đáng kể so với CNQD (62,0%) [2] và $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ (29,4%) [3], tương đương với $\text{MoO}_3@\text{ZrO}_2$ (90,94%) [5] và chỉ thấp hơn nhẹ so với Ag-BiOI-rGO (99,0%) [1].

Sự khác biệt này khẳng định rằng $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ không chỉ hoạt động hiệu quả trong vùng ánh sáng khả kiến mà còn được tổng hợp bằng phương pháp xanh,

không sử dụng kim loại quý hay dung môi độc hại, mang lại chi phí thấp và tính bền vững cao. Do đó, vật liệu này được xem là hệ xúc tác triển vọng cho xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững trong điều kiện ánh sáng tự nhiên.

Bảng 1. So sánh khả năng xử lý DCF sử dụng các xúc tác khác nhau

Xúc tác	Nguồn sáng	Nồng độ DCF	Nồng độ xúc tác	Thời gian	Hiệu suất (%)	Tái sử dụng	Tài liệu tham khảo
Ag-BiOI-rGO	300 w halogen	10 mg/L	1.0 g/L	80	99.0	3	1
CNQD	300 W Xenon	20 mg/L	1.0 g/L	180	62.0	-	2
g-C ₃ N ₄ /BiVO ₄	-	10 mg/L	-	120	29.4	-	3
Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄	300 W xenon	1 mg/L	0.1 g/L	15	-	5	4
MoO ₃ @ZrO ₂	500 W LED	10 mg/L	0.25 g/L	150	90.94	-	5
ZnO/g-C ₃ N ₄	200 W LED	10 mg/L	0.4 g/L	180	91.4	5	Nghiên cứu này

IV.2.3. Tính kinh tế và thách thức khi mở rộng quy mô

Để đánh giá tính khả thi kinh tế của vật liệu ZnO/g-C₃N₄ tổng hợp bằng phương pháp sinh học xanh, chi phí sản xuất được ước tính dựa trên giá thành nguyên liệu chính gồm ure (12.000 VNĐ/kg) và Zn(NO₃)₂·6H₂O (bao 25 kg, khoảng 120.000 VNĐ/kg). Với hiệu suất tổng hợp đạt khoảng 45% đối với g-C₃N₄ và 85% đối với ZnO, chi phí sản xuất xúc tác hỗn hợp được tính toán vào khoảng 5,6 USD/kg. Ở liều lượng sử dụng 0,4 g/L (tương đương 0,4 kg/m³ nước), chi phí vật liệu cho mỗi mét khối nước xử lý vào khoảng 2,24 USD nếu không tái sử dụng. Tuy nhiên, nhờ khả năng tái sử dụng ổn định trong ít nhất năm chu kỳ, chi phí thực tế giảm xuống còn xấp xỉ 0,45 USD/m³, thấp hơn đáng kể so với các hệ xúc tác chứa kim loại quý. Khi kết hợp với hiệu suất phân hủy DCF cao (≈ 91%), vật liệu này thể hiện tỷ lệ chi phí trên hiệu quả xử lý (cost-to-efficiency ratio) vượt trội so với ZnO hoặc g-C₃N₄ đơn pha. Ngoài ra, việc sử dụng ánh sáng khả kiến hoặc ánh sáng mặt trời có thể tiếp tục giảm chi phí vận hành, giúp hệ vật liệu đạt mức tiêu thụ năng lượng dưới 1 USD/m³ trong kịch bản tối ưu.

Tuy nhiên, việc mở rộng quy mô công nghiệp vẫn đối mặt với một số thách thức như suy giảm hiệu suất trong môi trường nước thực do thành phần nền phức tạp, chi phí thu hồi xúc tác ở dạng bột, và yêu cầu đảm bảo độ bền lâu dài trong chu trình vận hành liên tục. Do đó, các hướng phát triển tương lai cần tập trung vào tối ưu hóa cấu trúc xúc tác, cố định vật liệu lên giá thể và tích hợp hệ chiếu

sáng năng lượng mặt trời nhằm nâng cao hiệu quả kinh tế và tính bền vững của quy trình xử lý quang xúc tác ở quy mô lớn.

V. Kết luận khoa học về câu hỏi nghiên cứu, vấn đề nghiên cứu, giả thuyết khoa học.

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu ZnO/g-C₃N₄ bằng phương pháp sinh học xanh sử dụng dịch chiết lá đu đủ, tạo dị thể với độ kết tinh cao, phân tán đồng đều và giao diện bền vững giữa hai pha. Các đặc trưng XRD, SEM, UV-Vis DRS và PL cho thấy vật liệu có cấu trúc nano ổn định, khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến mở rộng và hiệu quả tách điện tích quang sinh vượt trội. Hệ ZnO/g-C₃N₄ đạt hiệu suất phân hủy diclofenac cao (~90%), với độ khoáng hóa khoảng 81%, đồng thời vẫn duy trì hiệu quả trên mẫu nước thực từ hồ Phương Lưu và hồ Hạnh Phúc với độ khoáng hóa tương ứng 51% và 74%, ổn định sau 5 chu kỳ sử dụng, tối ưu ở nồng độ 0,4 g/L và pH trung tính. Tính toán kinh tế cho thấy chi phí xử lý nước thực tế thấp (~0,45 USD/m³ khi tái sử dụng nhiều lần), nhờ chi phí vật liệu thấp và khả năng tái sử dụng ổn định. Tuy nhiên, mở rộng quy mô công nghiệp vẫn đối mặt với một số thách thức như giảm hiệu suất trong môi trường nước phức tạp, chi phí thu hồi xúc tác dạng bột và yêu cầu đảm bảo độ bền lâu dài trong chu trình vận hành liên tục. Kết quả nghiên cứu xác nhận giả thuyết rằng dị thể ZnO/g-C₃N₄ kết hợp với tác dụng điều hướng hình thái của dịch chiết lá đu đủ cải thiện hiệu quả quang xúc tác, mang lại giải pháp bền vững, kinh tế và khả thi cho xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong điều kiện thực tế.

VI. Tài liệu tham khảo

1. W. Li, R. Yu, M. Li, N. Guo, H. Yu và Y. Yu. *Chemosphere*. 2019, 218, 966–973.
2. H. Awang, T. Peppel và J. Strunk. *Catalysts*. 2023, Vol. 13, Page 735.
3. J. Sun, Y. Guo, Y. Wang, D. Cao, S. Tian, K. Xiao, R. Mao và X. Zhao. *Chemical Engineering Journal*. 2018, 332, 312–320.
4. W. Zhang, L. Zhou, J. Shi và H. Deng. *Catalysts*. 2018, Vol. 8, Page 45.
5. G. A. Ashraf, R. T. Rasool, R. U. Rasool, M. F. Saleem, J. Ali, D. Ghernaout, M. Hassan, A. M. Aljuwayid, M. A. Habila và H. Guo. *Journal of Water Process Engineering*. 2023, 51, 103435.

VI. Phụ lục báo cáo