

# TỔNG HỢP VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA COMPOSITE ZnO/biochar CHO SỰ PHÂN HỦY DOXYCYCLINE DƯỚI BỨC XẠ ÁNH SÁNG KHẢ KIẾN

Nguyễn Văn Hưng<sup>1</sup>, Nguyễn Thanh Tươi<sup>2</sup>, Bùi Thị Minh Nguyệt<sup>1</sup>, Lê Thanh Tuyền<sup>3</sup>,  
Nguyễn Hải Phong<sup>2</sup>, Lê Thị Hòa<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Đồng Tháp, Đồng Tháp, Việt Nam

<sup>2</sup> Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, Huế, Việt Nam

<sup>3</sup> Trường THCS Hậu Mỹ Bắc A, Tiền Giang, Việt Nam

\* Tác giả liên hệ Lê Thị Hòa <lethihoa@hueuni.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 20-02-2024; Hoàn thành phản biện: 27-03-2024; Ngày chấp nhận đăng: 05-06-2024)

**Tóm tắt.** Trong nghiên cứu này, vật liệu ZnO/biochar (ZBC) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy phân đơn giản hỗn hợp gồm muối  $Zn(NO_3)_2$  và sinh khối có nguồn gốc từ thân cây sậy. Vật liệu sau khi tổng hợp được đặc trưng tính chất bởi các phương pháp XRD, SEM, TEM, BET, FT-IR và UV-Vis-DRS. Sự phân hủy quang xúc tác của doxycycline (DC) được nghiên cứu từ các yếu tố ảnh hưởng của pH và nồng độ. Đặc trưng tính chất cho thấy rằng ZnO được phân tán tốt trên bề mặt biochar. Sự hiện diện của biochar đã giúp cải thiện diện tích bề mặt riêng, thu hẹp năng lượng vùng cấm và tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng ở dải bước sóng rộng hơn của ZnO. Composite ZBC ở tỷ lệ khối lượng ZnO/biochar = 1/0,25 cho hiệu suất phân hủy quang cao nhất, cao hơn khoảng 3,5 lần so với ZnO tinh khiết trong sự phân hủy DC. Nghiên cứu động học cho thấy sự phân hủy DC tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc một với hằng số tốc độ  $k_{app} = 2,03 \times 10^{-2}$  phút<sup>-1</sup> ở nồng độ DC 9,0 mg/L. Nghiên cứu cho thấy vật liệu ZBC có nhiều tiềm năng trong việc xử lý nước thải nhiễm kháng sinh.

**Từ khóa:** ZnO/biochar, thủy phân, doxycycline, phân hủy, quang xúc tác

## Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/biochar composite for the degradation of doxycycline under visible light irradiation

Nguyen Van Hung<sup>1</sup>, Nguyen Thanh Tươi<sup>2</sup>, Bui Thi Minh Nguyệt<sup>1</sup>, Le Thanh Tuyền<sup>3</sup>,  
Nguyen Hai Phong<sup>2</sup>, Le Thi Hoa<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Dong Thap University, Dong Thap, Vietnam

<sup>2</sup> University of Science, Hue University Hue, Vietnam

<sup>3</sup> Hau My Bac A Secondary School, Tien Giang, Vietnam

\* Correspondence to Le Thi Hoa <lethihoa@hueuni.edu.vn>

(Received: 20 February 2024; Revised: 27 March 2024; Accepted: 05 June 2024)

**Abstract.** In this study, ZnO/biochar (ZBC) materials were successfully synthesized by simple hydrolysis of a mixture of  $Zn(NO_3)_2$  salt and biomass derived from reed stems. The synthesized materials were characterized by XRD, SEM, TEM, BET, FT-IR and UV-Vis-DRS methods. The photocatalytic

degradation of doxycycline (DC) was studied from the influencing factors of pH and concentration. Characterization shows that ZnO is well dispersed on the biochar surface. The presence of biochar helped improve the specific surface area, narrow the band gap and enhance the optical absorption in the visible light region of ZnO. The ZBC composite at ZnO/biochar mass ratio = 1/0.25 showed the highest photodegradation efficiency, about 3.5 times higher than pure ZnO in DC decomposition. Kinetic studies showed that DC degradation followed an apparent first-order kinetic model with rate constant  $k_{app} = 2.03 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  at DC concentration of 9.0 mg/L. Research shows that ZnO/biochar material has great potential in treating antibiotic-contaminated wastewater.

**Keywords:** ZnO/biochar, hydrolysis, doxycycline, degradation, photocatalytic

## 1 Đặt vấn đề

Kỹ thuật oxy hóa nâng cao trên cơ sở các chất xúc tác quang hóa đang được ứng dụng phổ biến trong lĩnh vực xử lý nước thải do kỹ thuật này giúp phân hủy hoàn toàn các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại và bền vững mà không sinh ra bùn thải hoặc gây ô nhiễm thứ cấp [1]. Trong số các chất bán dẫn xúc tác quang đã biết như ZnO, TiO<sub>2</sub>, CdS, Cu<sub>2</sub>O, WO<sub>3</sub>,... ZnO được sử dụng phổ biến do nó có các tính chất ưu việt như giá thành thấp; khả năng hoạt động quang xúc tác (QXT) cao; tính bền và không độc [1]. Tuy nhiên, ZnO ở dạng tinh khiết tồn tại nhược điểm nhỏ là nó có năng lượng vùng cấm rộng (khoảng 3,2 eV) nên chỉ hoạt động QXT dưới nguồn bức xạ UV, hạn chế khả năng tận dụng nguồn năng lượng ánh sáng dồi dào từ mặt trời [2]. Hơn nữa, ZnO tinh khiết có tỷ lệ tái kết hợp giữa các cặp electron/lỗ trống lớn nên khó đạt được hiệu quả xúc tác quang cao [1]. Do đó, nhiều kỹ thuật biến tính ZnO khác nhau đã được thực hiện như điều khiển hình thái và thành phần [3, 4], pha tạp ZnO bởi các nguyên tố kim loại và phi kim [5, 6], cặp đôi với chất bán dẫn QXT khác [7], phân tán ZnO lên các pha nền khác nhau [8, 9],...

Gần đây, một số nghiên cứu đã cho thấy sự cộng kết các hạt nano ZnO vào trong mạng lưới carbon có thể giúp cải thiện hoạt tính QXT và dễ thu hồi các composite xúc tác quang, từ đó tránh được ô nhiễm thứ cấp sau quá trình xử lý nước [2, 10]. Để khắc phục nhược điểm giá thành cao của carbon hoạt tính thương mại sẵn có trên thị trường, các nhà khoa học đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu

composite ZnO/carbon có nguồn gốc từ các biomass phụ phẩm như hạt ngũ cốc [11], chất thải [1], cỏ dại [2], sợi đay [10], v.v. *Phragmites australis*, một loài sậy thông thường, mọc hoang ở các bãi lầy và các vùng đất ngập nước khác. Thân cây sậy bao gồm các mô có cấu trúc xốp, là nguồn sinh khối lý tưởng để tạo thành biochar xốp [12]. Biochar, một loại vật liệu giàu carbon, thu được từ quá trình nhiệt phân các biomass trong điều kiện yếm khí. Nó là vật liệu đầy hứa hẹn trong xử lý môi trường nhờ những đặc tính hóa lý tuyệt vời như diện tích bề mặt lớn, đường kính lỗ rỗng lớn và có nhiều nhóm chức hoạt động trên bề mặt. Ngoài khả năng hấp phụ vượt trội, biochar còn có thể đóng vai trò là chất nhận điện tử và tham gia vận chuyển điện tử. Ngoài ra, với độ ổn định cao cho phép biochar trở thành chất hỗ trợ tuyệt vời cho các chất xúc tác quang [13]. Trong những năm gần đây, các vật liệu composite trên cơ sở biochar như TiO<sub>2</sub>/biochar [14], Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/biochar [15], CuO/biochar [16] và BiOBr/biochar [17] đã được sử dụng làm chất xúc tác quang hóa để phân hủy các chất ô nhiễm khác nhau. Tuy nhiên, theo hiểu biết của chúng tôi đến hiện tại vẫn chưa thấy các công trình được công bố có liên quan đến nghiên cứu tổng hợp ZnO/biochar được tạo ra từ nguồn nguyên liệu biomass sậy thô.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành phân tán các hạt nano ZnO lên nền biochar (nhận được từ biomass sậy thô) bằng cách thủy phân hỗn hợp gồm muối Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> và biochar trong môi trường kiềm ở nhiệt độ phòng. Đồng thời, hoạt tính QXT của sản phẩm được đánh giá thông qua khả

năng phân hủy QXT kháng sinh DC trong dung dịch nước dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy.

## 2 Phương pháp

### 2.1 Nguyên liệu và hóa chất

Cây sậy được thu nhận tại huyện Tháp Mười, tỉnh Đồng Tháp (10°31'7" Bắc; 105°53'54" Đông). Thân cây sậy được rửa sạch, cắt nhỏ, phơi khô, nghiền mịn (đạt kích thước khoảng 1-2 mm), sau đó được sấy khô để tạo nguồn nguyên liệu biomass sậy thô (cellulose 43,31%; hemicellulose 30,82% và lignin 20,37% [18]) và cho vào bình bảo quản để sử dụng.

Các hóa chất chính được sử dụng trong thực nghiệm, bao gồm: zinc nitrate hexahydrate ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 98%), sodium hydroxide (NaOH,  $\geq 97\%$ ), hydrochloric acid (HCl, 37%), doxycycline hyclate ( $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl \cdot 0.5H_2O \cdot 0.5C_2H_6O$ ,  $\geq 93,5\%$ ). Tất cả các hóa chất sử dụng đều nhận được từ hãng Sigma, theo chuẩn phân tích, được sử dụng trực tiếp mà không cần phải chế hóa bổ sung.

### 2.2 Điều chế ZnO/biochar

Cho 3,0 gam biomass sậy thô vào thuyền sứ, bọc giấy nhôm và chuyển vào lò nung ống. Tiến hành carbon hóa biomass sậy ở 400°C trong 2 giờ (tốc độ gia nhiệt 3 °C/phút) trong điều kiện bão hòa khí  $N_2$ . Sản phẩm sau khi nung, đầu tiên được rửa với 50 mL dung dịch HCl 1,0 M, tiếp đến được rửa vài lần bằng nước cất đến khi dịch lọc trung tính và sau đó được sấy khô ở 105 °C trong 12 giờ, thu được biochar (BC).

Hòa tan 7,437 gam  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  trong 80 mL nước cất. Cho tiếp x gam BC (x = 0,25; 0,5; 1,0 và 2,0 gam) vào dung dịch muối kẽm để đạt được tỷ lệ khối lượng ZnO/biochar theo tính toán lần lượt là 1/0,125; 1/0,25; 1/0,5 và 1/1 (gam/gam). Các mẫu được ký hiệu tương ứng là ZBC1/0.125; ZBC1/0.25; ZBC1/0.5 và ZBC1/1. Khuấy trộn đều hỗn hợp trong 12 giờ. Cho từ từ 50 mL dung dịch

NaOH 1,0 M, tiến hành thủy phân hỗn hợp ở 30 °C trong 5 giờ. Hỗn hợp rắn sau khi thủy phân được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi dịch lọc trung tính và sau đó được sấy khô đến khối lượng không đổi. Tiến hành nung bột rắn trong lò nung ống bão hòa bởi khí  $N_2$  ở nhiệt độ 450 °C trong 2 giờ, thu được sản phẩm composite ZnO/biochar (ZBC). Để so sánh, mẫu ZnO tinh khiết cũng được điều chế tương tự như trên.

### 2.3 Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Cho 0,1 gam chất xúc tác vào trong cốc đã chứa sẵn 200 mL dung dịch DC ở các giá trị nồng độ, pH xác định và được khuấy trộn trong bóng tối 60 phút để đảm bảo sự hấp phụ đạt cân bằng và sau đó được chiếu sáng trong các khoảng thời gian thay đổi từ 0 đến 150 phút. Nguồn sáng là đèn Compact 45 W-220 V (Điện Quang) được chiếu sáng xuyên qua kính lọc B+WF-Pro 010 UV-Haze E 77 để cắt lọc các tia tử ngoại ( $\lambda \leq 400$  nm, d = 77 mm). Tại các thời điểm xác định 5 mL hỗn hợp được lấy ra và ly tâm để loại bỏ chất xúc tác rắn. Nồng độ DC trong các dung dịch thu được được phân tích bởi máy quang phổ UV-Vis (Spectro UV-2650, Labomed- USA) tại  $\lambda_{max} = 346$  nm. Hiệu suất hấp phụ DC (A%) được tính toán dựa theo phương trình (1) như sau:

$$A(\%) = \frac{(C_0 - C_{0e})}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

trong đó,  $C_0$  (mg/L) và  $C_{0e}$  (mg/L) lần lượt là nồng độ DC ban đầu và nồng độ DC tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ. Hiệu suất phân hủy QXT (D%) được tính toán dựa theo phương trình (2) dưới đây:

$$D(\%) = \frac{(C_{0e} - C_t)}{C_{0e}} \times 100 \quad (2)$$

trong đó,  $C_{0e}$  (mg/L) và  $C_t$  (mg/L) lần lượt là nồng độ của DC tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ và tại thời điểm chiếu xạ t (phút).

Theo mô hình động học Langmuir – Hinshelwood [19], quá trình phân hủy QXT DC có

thể được biểu diễn dưới dạng phương trình động học biểu kiến bậc một như sau:

$$\ln \frac{C_t}{C_{0e}} = -k_{app} t \quad (3)$$

trong đó,  $t$  (phút) là thời gian phân hủy và  $k_{app}$  (1/phút) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc một.

#### 2.4 Xác định điểm đẳng điện của vật liệu ZnO/biochar

Điểm đẳng điện ( $pH_{PZC}$ ) của mẫu ZnO/biochar (ZBC) được xác định bằng phương pháp pH drift [20]. Pha nhiều bình tam giác có chứa 50 mL hỗn hợp của 2 dung dịch NaCl 0,1 M và HCl 0,1 M, sao cho có giá trị pH ban đầu ( $pH_i$ ) của dung dịch được điều chỉnh trong khoảng từ 2 đến 11. Sau đó, 0,1 gam ZBC được cho vào mỗi bình, hỗn hợp được giữ trong máy lắc và lắc với tốc độ 180 vòng/phút trong 36 giờ; xác định pH cuối cùng ( $pH_f$ ) của các dung dịch. Lập đồ thị phụ thuộc của sự khác biệt giữa pH ban đầu và pH cuối cùng ( $\Delta pH = pH_i - pH_f$ ) theo giá trị  $pH_i$ . Giao điểm của đường cong với trục  $pH_i$ , tại đó  $\Delta pH = 0$ , xác định được  $pH_{PZC}$ .

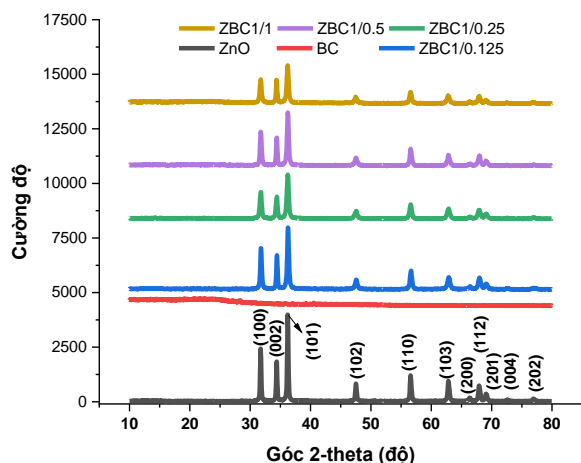
#### 2.5 Phương pháp đặc trưng vật liệu

Nhiều xạ tia X (XRD) được ghi bởi máy đo nhiễu xạ tia X D8 Advance (Bruker, Đức) với nguồn bức xạ  $CuK\alpha$ ,  $\lambda = 0,15406$  nm. Giới hạn góc quét  $2\theta$  nằm trong khoảng từ  $10^\circ$  đến  $80^\circ$  với tốc độ quét  $0,03^\circ/\text{phút}$ . Hình ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp bởi kính hiển vi điện tử quét FE-SEM NOVA NanoSEM 450 (Nhật Bản). Các ảnh TEM của mẫu được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua TEM JEOL JEM-1400 (USA). Phổ UV-Vis-DRS được ghi nhận bởi thiết bị UV-2600 (Shimadzu) trên nền  $BaSO_4$ . Diện tích bề mặt riêng (BET) được xác định bằng cách ghi đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp phụ  $N_2$  ở nhiệt độ 77 K trên thiết bị hấp phụ Quantachrome TriStar 3000V6.07A. Phổ hồng ngoại FT-IR của các mẫu được ghi nhận trên thiết bị IR Affinity-1S spectrophotometer (Shimadzu).

### 3 Kết quả nghiên cứu

#### 3.1 Đặc trưng vật liệu

Giản đồ XRD của các mẫu ZnO, biochar (BC) và các mẫu ZnO/biochar ở các tỷ lệ khối lượng ZnO/biochar khác nhau: 1/0,125 (ZBC1/0.125), 1/0,25 (ZBC1/0.25), 1/0,5 (ZBC1/0,5) và 1/1 (ZBC1/1) được thể hiện ở Hình 1. Kết quả XRD cho thấy, mẫu BC xuất hiện hai đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp và rộng xung quanh ở hai giá trị góc  $2\theta = 23,7^\circ$  và  $44,3^\circ$  tương ứng với các mặt (002) và (100) đặc trưng cho các tấm graphite [21]. Tuy nhiên, nhìn chung mẫu BC không có đỉnh nhiễu xạ mạnh và sắc nét (Hình 1), chứng tỏ nó chủ yếu tồn tại ở dạng pha carbon vô định hình [21]. Mẫu ZnO xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại  $31,7^\circ$ ;  $34,4^\circ$ ;  $36,2^\circ$ ;  $47,5^\circ$ ;  $56,6^\circ$ ;  $62,8^\circ$ ;  $66,4^\circ$ ;  $67,9^\circ$ ;  $69,^\circ$ ;  $72,6^\circ$  và  $76,9^\circ$  tương ứng với các mặt (100); (002); (101); (102); (110); (103); (200); (112); (201); (004) và (202) (Hình 1) của cấu trúc ZnO wurtzite theo JCPDS-01-075-9743 [10, 22]. Đối với các mẫu composite ZnO/biochar cũng quan sát thấy có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của ZnO, tuy nhiên cường độ nhiễu xạ của chúng giảm dần cùng với sự gia tăng hàm lượng BC trong các composite. Điều này gián tiếp cung cấp bằng chứng rõ ràng cho tác dụng ức chế sự phát triển tinh thể ZnO của BC. Hình 1 còn cho thấy, tất cả các mẫu composite ZBC đều có đỉnh nhiễu xạ của pha ZnO thấp hơn so với ZnO tinh khiết, chứng tỏ đã có sự tương tác mạnh giữa các mặt tinh thể của ZnO và BC [21] và có thể dẫn đến sự hình thành liên kết mới trong composite thay vì liên kết Zn-O như đã được đề cập ở các báo cáo công bố trước đây [23, 24]. Tác dụng ức chế sự phát triển tinh thể ZnO của BC trong các composite càng được củng cố khi nhận thấy kích thước tinh thể trung bình của ZnO trong các mẫu composite đều bé hơn so với mẫu ZnO tinh khiết (Bảng 1). Như vậy, có thể thấy rằng BC đã thể hiện vai trò ức chế mạnh sự phát triển tinh thể của ZnO trong các composite ZBC.

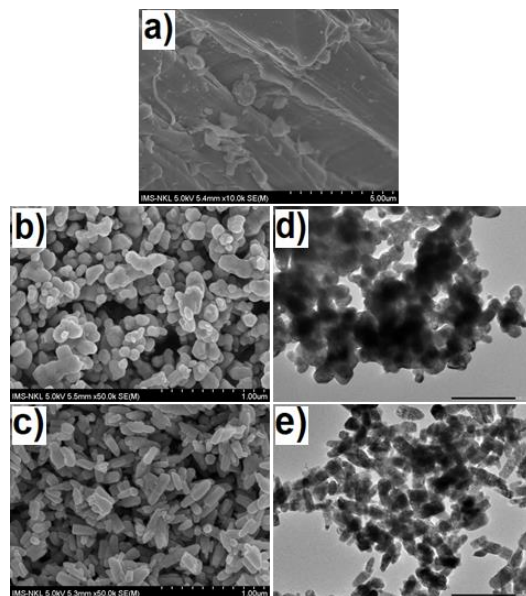


**Hình 1.** Giải đồ XRD ZnO; BC và các mẫu composite ZBC ở các tỷ lệ khối lượng ZnO/biochar khác nhau

**Bảng 1.** Kích thước tinh thể trung bình (*d*) và hiệu suất phân hủy quang DC (*D*%) của mẫu ZnO và các mẫu composite ZBC

| Các mẫu   | m <sub>ZnO</sub> /m <sub>biochar</sub><br>(gam/gam) | <i>d</i><br>(nm) | <i>D</i><br>(%) |
|-----------|---|------------------|-----------------|
| ZnO       | 1/0   | 33,7             | 27,10           |
| ZBC1/0,25 | 1/0,125   | 26,1             | 86,28           |
| ZBC1/0,25 | 1/0,25  | 22,1             | 95,47           |
| ZBC1/0,5  | 1/0,5   | 22,6             | 84,71           |
| ZBC1/1    | 1/1   | 25,6             | 71,18           |

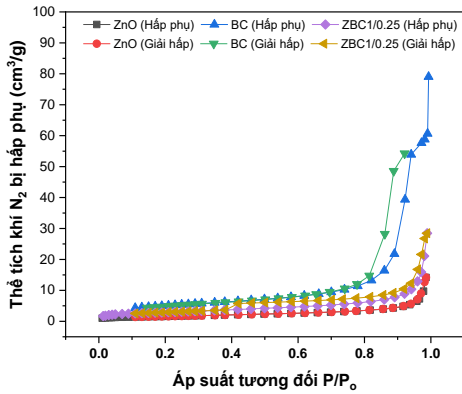
Kết quả chụp SEM cho thấy mẫu BC thu được bởi sự nhiệt phân biomass từ thân cây sậy vẫn còn có thể quan sát được dạng sợi và bề mặt của nó trông khá nhẵn bóng (Hình 2a). Mẫu ZnO ở dạng các hạt cầu với đường kính hạt dao động trong khoảng 30 đến 35 nm và chúng có xu hướng kết tụ lại với nhau (Hình 2b). Sau khi hình thành nên composite ZnO/biochar các hạt ZnO đã phủ đồng đều và dày đặc trên bề mặt BC và chúng có xu hướng chuyển từ dạng hình cầu sang dạng hình que lục giác (Hình 2c). Quan sát TEM cho thấy các hạt ZnO trong composite ZBC có kích thước hạt bé và phân bố đồng đều hơn so với mẫu ZnO tinh khiết (Hình 2d và 2e).



**Hình 2.** Ảnh SEM của các mẫu a) BC, b) ZnO, c) ZBC1/0.25; ảnh TEM của các mẫu d) ZnO và e) composite ZBC1/0.25

Kết quả phân tích BET cho thấy tất cả các mẫu ZnO tinh khiết, BC và composite ZBC1/0.25 cùng hiển thị dạng đường đẳng nhiệt loại IV, cho biết sự hình thành cấu trúc mao quản trung bình (Hình 3) [25]. Điều này cũng phù hợp khi tính toán được giá trị đường kính mao quản trung bình ( $D_{pore}$ ) của các mẫu ZnO, BC, và ZBC1/0.25 lần lượt là 16,9 nm; 12,4 nm và 21,0 nm (Bảng 2), tức là nằm trong khoảng từ  $2 \text{ nm} < D_{pore} < 50 \text{ nm}$  nên chúng thuộc kiểu cấu mao quản trung bình theo sự phân loại IUPAC [26]. Hình 3 còn cho thấy, cả hai mẫu BC và ZBC1/0.25 trong khoảng áp suất tương đối ( $P/P_0$ ) từ 0,6 đến 1,0 có sự hấp phụ  $N_2$  tăng đáng kể là do xuất hiện của sự ngưng tụ mao quản và sự hấp phụ đa lớp  $N_2$  trong mesoporous của hai loại vật liệu này [27].

Kết quả phân tích BET ở Bảng 2 còn cho thấy vật liệu BC có diện tích bề mặt riêng lớn nhất (22,8  $m^2/g$ ), kế đến là ZBC1/0.25 (10,3  $m^2/g$ ) và thấp nhất là ZnO tinh khiết (5,5  $m^2/g$ ) và nó cũng phù hợp với công trình nghiên cứu [28] đã báo cáo trước đây. Vật liệu ZBC1/0.25 có diện tích bề mặt riêng bé hơn so với BC được cho là do hiện tượng lấp đầy các lỗ mao quản của BC bởi các hạt nano ZnO trong composite ZBC.



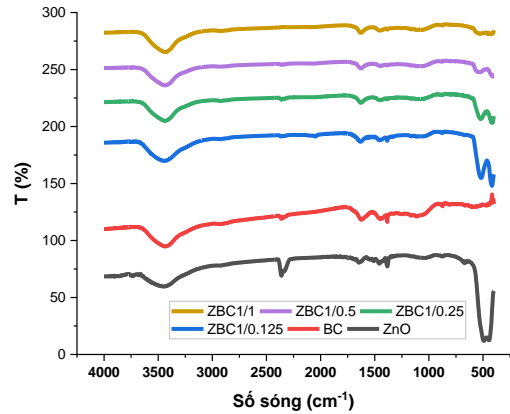
**Hình 3.** Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N<sub>2</sub> của các mẫu ZnO, BC và composite ZBC1/0.25

**Bảng 2.** Kết quả phân tích BET của các mẫu ZnO, BC, và composite ZBC1/0.25

| Mẫu       | $S_{BET}$<br>(m <sup>2</sup> /g) | $V_{pore}$<br>(cm <sup>3</sup> /g) | $D_{pore}$<br>(nm) |
|-----------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| ZnO       | 5,5                              | 0,0215                             | 16,9               |
| Biochar   | 22,8                             | 0,0128                             | 12,4               |
| ZBC1/0.25 | 10,3                             | 0,0428                             | 21,05              |

$S_{BET}$  là diện tích bề mặt riêng;  $V_{pore}$  thể tích mao quản và  $D_{pore}$  là đường kính mao quản trung bình

Phổ FT-IR của các mẫu ZnO, BC, và các mẫu composite ZBC1/0.125, ZBC1/0.25, ZBC1/0.5 và ZBC1/1 được đưa ra ở Hình 4. Đối với mẫu BC, dải hấp thụ trong giới hạn 3200-3600 cm<sup>-1</sup> là dao động hóa trị của nhóm O-H [11, 29]. Đỉnh tại 2924 cm<sup>-1</sup> là do tương tác C-H với bề mặt carbon [30] và đỉnh tại 2360 cm<sup>-1</sup> được cho là sự hấp phụ CO<sub>2</sub> trên bề mặt mẫu [30, 31]. Đỉnh tại 1462 cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động C=C [1, 32], tại 1385 cm<sup>-1</sup> và 848 cm<sup>-1</sup> tương ứng sự dao động của C-OH và COO<sup>-</sup> [11, 29, 33, 34]. Các đỉnh tại 1106 cm<sup>-1</sup> và 596 cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động C-C và O-H [29, 35]. Các đỉnh hấp thụ của ZnO được quan sát xung quanh 3400 cm<sup>-1</sup>, 1640 cm<sup>-1</sup> và 500 cm<sup>-1</sup> liên quan đến các dao động hóa trị -OH, H-O-H và Zn-O [36]. Đối với tất cả các mẫu composite ZBC cũng quan sát thấy có các vùng dao động hóa trị đặc trưng của ZnO và BC thành phần, chứng tỏ đã có sự tạo thành liên kết dị thể trong composite ZnO/biochar.



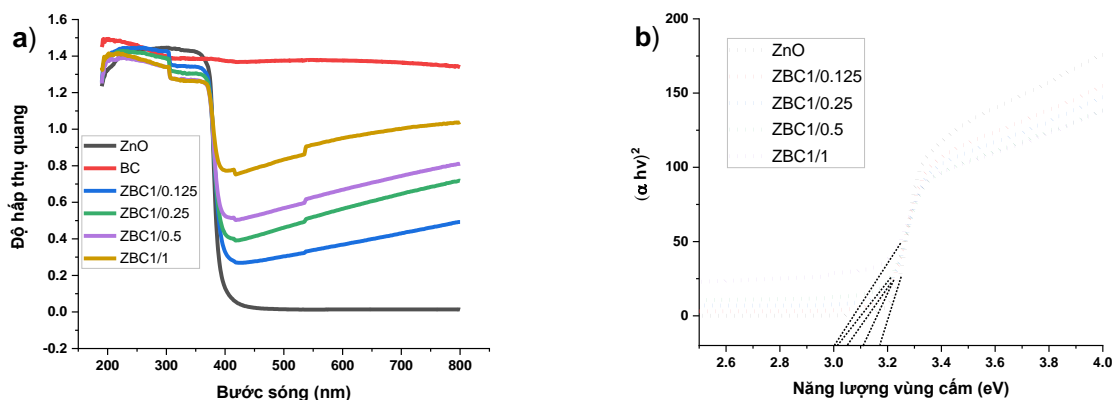
**Hình 4.** Phổ FTIR của các mẫu ZnO; BC và các mẫu ZBC ở các tỷ lệ khối lượng ZnO/biochar khác nhau

Phổ hấp thụ UV-Vis pha rắn của các mẫu ZnO, BC và các mẫu composite ở các tỷ lệ khối lượng ZnO/biochar khác nhau được trình bày trong Hình 5. Kết quả cho thấy mẫu BC gần như trong suốt trong dải bước sóng dài hơn 300 nm. Tất cả các mẫu composite ZBC đều có cạnh hấp thụ quang chuyển dịch nhẹ sang vùng ánh sáng nhìn thấy hơn so với mẫu ZnO tinh khiết, mà nguyên nhân do vật liệu carbon có đặc điểm hấp thụ mạnh ánh sáng. Cũng vì lý do này nên khi tăng dần hàm lượng BC trong composite khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy của các composite ZBC tăng (Hình 5a). Năng lượng vùng cấm từ dữ liệu hấp thụ được tính toán bằng cách vẽ đồ thị  $(ah\nu)^2$  so với năng lượng photon  $E = h\nu$  (Hình 5b) [25]. Kết quả tính toán thu được giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu ZnO; ZBC1/0.125; ZBC1/0.25; ZBC1/0.5 và ZBC1/1 lần lượt là 3,19 eV; 3,10 eV; 3,08 eV; 3,05 eV và 3,01 eV. Giá trị  $E$  của các mẫu ZBC có xu hướng giảm dần cùng với sự gia tăng hàm lượng BC trong composite cũng được tìm thấy ở các công trình nghiên cứu đã được báo cáo trước đây [21, 37].

Kết quả hiệu suất phân hủy quang của mẫu ZnO và các mẫu ZBC ở các tỷ lệ khối lượng ZnO/biochar khác nhau cho thấy mẫu ZnO có hiệu suất phân hủy DC ( $D = 27,10\%$ ) thấp hơn đáng kể so với tất cả các mẫu ZBC1/0.125 ( $D = 86,28\%$ ), ZBC1/0.25 ( $D = 95,47\%$ ), ZBC1/0.5 ( $D = 84,71\%$ ) và

ZBC1/1 ( $D = 71,18\%$ ) (Bảng 1). Kết quả này chứng tỏ việc phân tán các hạt nano ZnO lên mạng lưới BC đã giúp cải thiện đáng kể hoạt tính QXT trong vùng ánh sáng nhìn thấy của ZnO. Trong số các mẫu kể trên, mẫu ZBC1/0.25 cho hiệu suất phân

hủy quang cao nhất và cao hơn khoảng 3,5 lần so với mẫu ZnO tinh khiết nên mẫu này được chúng tôi sử dụng để khảo sát sự phân hủy quang DC trong dung dịch nước như được trình bày tiếp theo dưới đây.



**Hình 5.** a) Phổ UV-Vis của các mẫu ZnO, BC, và các mẫu composite ZBC1/0.125, ZBC1/0.25, ZBC1/0.5 và ZBC1/1; b) đồ thị theo Tauc tương ứng với a)

### 3.2 Đánh giá sự phân hủy quang DC

#### Ảnh hưởng của pH dung dịch DC ban đầu

Thí nghiệm được tiến hành bằng các thông số:

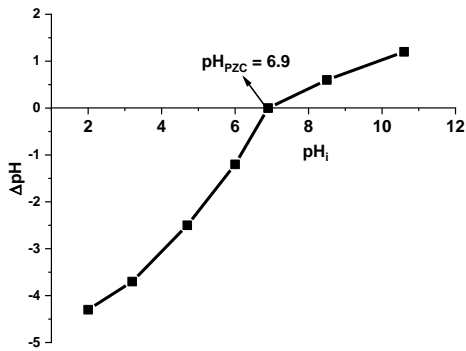
ZBC 1/0.25: 0,1 gam, nồng độ DC 9,0 mg/L, thời gian hấp phụ 60 phút và thời gian chiếu xạ 150 phút. Khảo sát pH ở các giá trị khác nhau: 1; 3; 5; 7 và 9. đến hiệu suất phân hủy DC được trình bày trong Bảng 3.

**Bảng 3.** Ảnh hưởng của pH dung dịch DC ban đầu đến hiệu suất hấp phụ ( $A\%$ ) và hiệu suất phân hủy ( $D\%$ ) của DC trên ZBC1/0.25

| pH (DC) | $C_0$ (DC)<br>(mg/L) | $C_{0e}$ (DC)<br>(mg/L) | $C_t$ (DC)<br>(mg/L) | $A$ (%) | $D$ (%) |
|---------|----------------------|-------------------------|----------------------|---------|---------|
| 1       | 9,0                  | 8,50                    | 1,66                 | 5,55    | 80,47   |
| 3       | 9,0                  | 8,33                    | 1,14                 | 7,44    | 86,27   |
| 5       | 9,0                  | 8,02                    | 0,37                 | 10,89   | 95,38   |
| 7       | 9,0                  | 8,27                    | 0,81                 | 8,11    | 90,20   |
| 9       | 9,0                  | 8,45                    | 1,24                 | 6,11    | 85,32   |

Kết quả hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy quang DC tăng trong khoảng pH từ 1 đến 5 và có xu hướng giảm khi tăng giá trị pH > 5 (Bảng 3). Điều này có thể được giải thích thông qua sự tương tác giữa DC bị proton hóa trong dung dịch và khả

năng tích điện trên bề mặt vật liệu ZBC1/0.25 khi thay đổi giá trị pH dung dịch. Giá trị điểm đẳng điện  $pH_{PZC}$  của composite ZBC1/0.25 được xác định là 6,9 (Hình 6). Do đó, trong môi trường acid có độ pH <  $pH_{PZC} = 6,9$ , bề mặt của ZBC có xu hướng tích điện dương, dẫn đến các loại điện tích âm có xu hướng hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác. Trái lại, ở pH >  $pH_{PZC}$ , bề mặt của ZBC có xu hướng tích điện âm nên các điện tích dương có xu hướng hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác. Mặt khác, theo công trình [38] DC tồn tại ở bốn trạng thái ion hóa khác nhau tùy theo các khoảng giá trị pH khác nhau ( $H_3DC^+$  ở pH < 3,5,  $H_2DC^+$  ở 3,5 < pH < 7,07,  $HDC^-$  ở 7,49 < pH < 9,13 và  $DC^{2-}$  ở 9,13 < pH). Do đó, nếu pH dung dịch DC  $\leq 3$  bề mặt tích điện dương của ZBC sẽ tương tác đẩy với  $H_3DC^+$  nên hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy quang thấp. Trong khoảng pH dung dịch DC từ 3,0 đến 6,9 bề mặt tích điện dương của ZBC<sup>+</sup> sẽ hút lấy phần âm của  $H_2DC^+$ , kết quả làm tăng hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy DC. Trái lại, khi pH > 6,9, bề mặt tích điện âm của composite ZBC<sup>-</sup> sẽ tương tác đẩy tĩnh điện với các ion  $HDC^-$  và/hoặc  $DC^{2-}$ , kết quả làm giảm hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy DC.



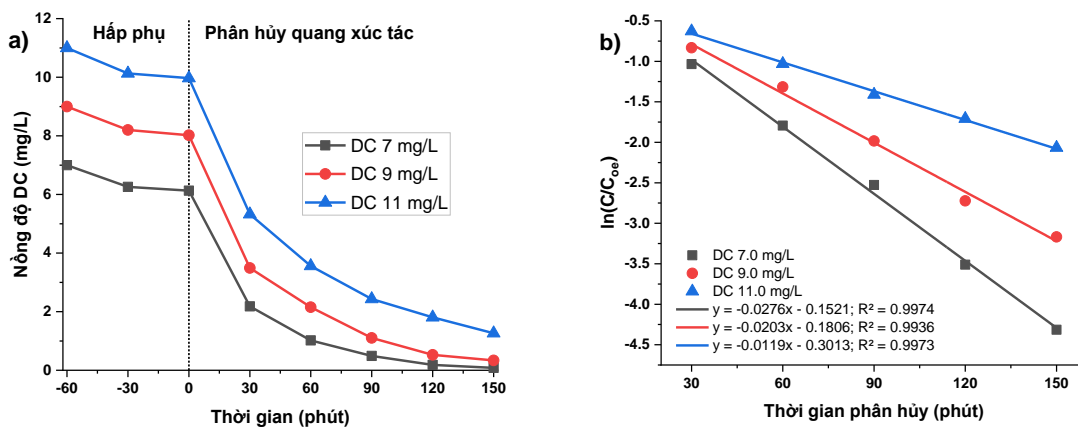
Hình 6. Đồ thị mô tả điểm đẳng điện (pHPZC) của vật liệu composite ZnO/biochar

### Ảnh hưởng của nồng độ DC ban đầu, động học phân hủy quang DC

Khảo sát sự phân hủy DC ở các nồng độ khác nhau 7,0 mg/L, 9,0 mg/L và 11,0 mg/L dưới sự chiếu sáng trong khoảng thời gian thay đổi từ 0 đến 150 phút. Kết quả cho thấy sự hấp phụ DC trên ZnO/biochar gần như đạt cân bằng trong khoảng thời gian hấp phụ 60 phút (Hình 7a). Trong khoảng thời gian chiếu xạ từ 0 đến 150 phút, hiệu suất phân hủy quang DC giảm cùng với sự gia tăng nồng độ DC ban đầu (Bảng 4). Hiện tượng này có thể giải thích theo hai cách: (i) khi nồng độ ban đầu của chất ô nhiễm tăng, càng có nhiều phân tử bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác, nhưng số lượng gốc tự do hình thành trên bề mặt chất xúc tác và thời gian chiếu xạ là không đổi, do đó sự phân hủy QXT của DC giảm và (ii) nồng độ ban đầu cao của DC sẽ ngăn chặn các tâm hoạt động trên bề mặt chất

xúc tác và làm giảm sự tương tác của các photon [20].

Dữ liệu động học phân hủy DC được mô tả theo mô hình động học biểu kiến bậc một Langmuir–Hinshelwood (L-H, phương trình (3)), trong đó  $k_{app}$  là hằng số tốc độ biểu kiến. Bằng cách biểu diễn đồ thị  $\ln(C_t/C_{0e})$  theo thời gian chiếu xạ ( $t$ ) để có được đường tuyến tính với hệ số góc là  $k_{app}$ . Như được hiển thị trong Hình 7b, nghiên cứu động học cho thấy tại ba giá trị nồng độ DC khác nhau 7,0; 9,0 và 11,0 mg/L các đường tuyến tính đều có hệ số xác định  $R^2 > 0,99$ , chỉ ra rằng động học phân hủy quang DC trên bề mặt chất xúc tác được mô tả tốt bởi mô hình động học L–H. Các giá trị  $k_{app}$  tại ba giá trị nồng độ ở trên giảm lần lượt theo trật tự:  $2,76 \times 10^{-2} > 2,03 \times 10^{-2} > 1,19 \times 10^{-2}$  (1/phút) (Bảng 4). Đặc điểm giảm giá trị  $k_{app}$  cùng với sự gia tăng nồng độ chất ô nhiễm ban đầu cũng được tìm thấy ở các nghiên cứu đã được báo cáo trước đây [35, 39-41]. Điều này có thể do việc giảm dần số lượng vị trí hoạt động trên bề mặt chất xúc tác quang do sự ngăn chặn bề mặt ZnO/biochar bởi các phân tử DC, tỷ lệ thuận với sự gia tăng nồng độ DC ban đầu. Hoặc cũng có thể do việc tăng nồng độ DC đã làm giảm sự tương tác của các photon đến bề mặt chất xúc tác, từ đó ảnh hưởng đến sự tạo thành các gốc tự do (các electron và lỗ trống quang sinh,  $\bullet O_2^-$  và  $\bullet OH$ ) [20, 39]. Theo nhiều nghiên cứu trước đây, tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ của cặp electron/lỗ trống và gốc  $\bullet OH$ . Bước quyết định tốc độ của phản ứng quang xúc tác được xem là phản ứng giữa các cặp electron/lỗ trống hoặc gốc  $\bullet OH$  với các phân tử DC trên bề mặt chất xúc tác [40].



Hình 7. a) Động học hấp phụ và phân hủy DC trên mẫu ZnO/biochar và b) biểu diễn sự phụ thuộc giữa  $\ln C_t/C_{0e}$  và thời gian phân hủy DC trên mẫu ZnO/biochar



**Bảng 4.** Các thông số động học phân hủy DC trên vật liệu ZnO/biochar

| Thời gian (phút) | DC 7,0 mg/L                            |                   |         | DC 9,0 mg/L                            |                   |         | DC 11,0 mg/L                           |                   |         |
|------------------|--|-------------------|---------|--|-------------------|---------|--|-------------------|---------|
|                  | $C_t$ (mg/L)                           | $\ln(C_t/C_{0e})$ | $D$ (%) | $C_t$ (mg/L)                           | $\ln(C_t/C_{0e})$ | $D$ (%) | $C_t$ (mg/L)                           | $\ln(C_t/C_{0e})$ | $D$ (%) |
| 0                | 6,129                                  | -                 | 12,44   | 8,020                                  |                   | 10,89   | 10,920                                 |                   | 9,36    |
| 30               | 2,180                                  | -1,0337           | 64,43   | 3,490                                  | -0,8321           | 56,49   | 7,450                                  | -0,6272           | 46,59   |
| 60               | 1,020                                  | -1,7932           | 83,36   | 2,152                                  | -1,3153           | 73,16   | 5,332                                  | -1,0299           | 64,30   |
| 90               | 0,490                                  | -2,5264           | 92,01   | 1,104                                  | -1,9833           | 86,24   | 3,978                                  | -1,4109           | 75,61   |
| 120              | 0,183                                  | -3,5113           | 97,01   | 0,527                                  | -2,7227           | 93,43   | 3,227                                  | -1,7087           | 81,89   |
| 150              | 0,082                                  | -4,3141           | 98,66   | 0,338                                  | -3,1679           | 95,79   | 2,575                                  | -2,0668           | 87,34   |
|                  | $k_{app} = 2,76.10^{-2}, R^2 = 0,9974$ |                   |         | $k_{app} = 2,03.10^{-2}, R^2 = 0,9936$ |                   |         | $k_{app} = 1,19.10^{-2}, R^2 = 0,9973$ |                   |         |

Sự so sánh tương đối về giá trị  $k_{app}$  trong nghiên cứu này với các giá trị  $k_{app}$  trong sự phân hủy DC trên các vật liệu khác (Bảng 5) có thể thấy rằng tốc độ phân hủy DC của ZnO/biochar là khá

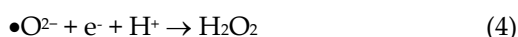
cao so với các loại vật liệu khác đã được báo cáo trước đây, chứng tỏ vật liệu ZnO/biochar được chúng tôi tổng hợp có nhiều tiềm năng trong ứng dụng xử lý kháng sinh DC trong nước thải.

**Bảng 5.** Hằng số tốc độ phân hủy DC trên ZnO/biochar so với vật liệu khác ở các tài liệu đã xuất bản

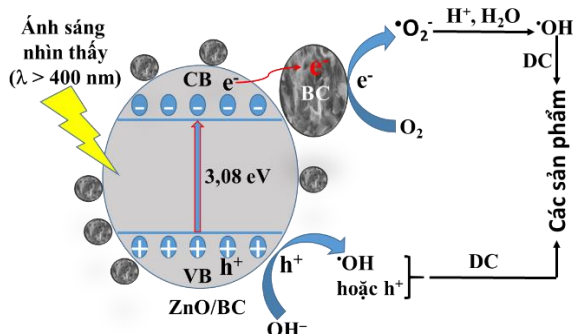
| Chất xúc tác  | Nguồn sáng                          | $C_0$ (mg/L)/<br>$V$ (mL)/ $m$ (mg) | $k_{app}$ (1/phút)     | Tài liệu       |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|----------------|
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Bi <sub>4</sub> O <sub>7</sub>                  | Đèn Xe 300W, $\lambda > 420$ nm     | 20/100/50                           | $1,970 \times 10^{-2}$ | [19]           |
| g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub>                               | Đèn Xe 300W, $\lambda > 420$ nm     | 10/50/20                            | $1,683 \times 10^{-2}$ | [42]           |
| g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> @CeO <sub>2</sub>                               | Đèn Xe 150W, $\lambda > 420$ nm     | 10/50/50                            | $0,381 \times 10^{-2}$ | [43]           |
| MWCNTs/ $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                | Đèn Xe 150W, $\lambda > 420$ nm     | 10/50/50                            | $1,810 \times 10^{-2}$ | [44]           |
| Sn <sup>4+</sup> /S <sup>2-</sup> /N-TiO <sub>2-x</sub>                         | Đèn Xe, $\lambda > 400$ nm          | 25/100/50                           | $1,770 \times 10^{-2}$ | [45]           |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /I <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Đèn Xe 300W, $\lambda > 420$ nm     | 20/100/50                           | $1,250 \times 10^{-2}$ | [46]           |
| ZnO/biochar   | Đèn Compact 45W, $\lambda > 400$ nm | 9/200/100                           | $2,030 \times 10^{-2}$ | Nghiên cứu này |

Cơ chế phân hủy có thể xảy ra của chất xúc tác quang ZnO/biochar được trình bày trong Hình 8. Dưới ánh sáng khả kiến, composite này bị kích thích nhanh chóng do năng lượng vùng cấm của nó thấp (~ 3,08 eV). Các electron quang sinh được chuyển đến vùng dẫn (CB), tạo ra các lỗ trống trong vùng hóa trị (VB). Tiếp theo, các electron được chuyển sang các hạt biochar, khuếch tán lên bề mặt chất xúc tác quang, kéo dài thời gian sống của các electron quang sinh [47]. Các electron quang sinh này sẽ phản ứng với O<sub>2</sub> trong hệ phản ứng để tạo ra các gốc  $\bullet O_2^-$  hoạt động, tham gia vào quá trình quang xúc tác phân hủy DC [48]. Các  $h^+$  trên vùng hóa trị của chất xúc tác quang có thể trực tiếp trải qua các phản ứng oxy hóa khử với DC [47, 48]. Ngoài ra,  $h^+$  có thể không phản ứng với H<sub>2</sub>O để tạo thành  $\bullet OH$ , nhưng  $\bullet OH$  tham gia vào quá trình

phân hủy DC có thể thu được thông qua các phản ứng sau [47]:



Tóm lại,  $\bullet O_2^-$ ,  $\bullet OH$  và  $h^+$  đều có thể được sử dụng như các gốc hoạt động để tham gia các phản ứng oxy hóa khử với DC được hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác, để đạt được mục đích khoáng hóa và phân hủy các chất ô nhiễm.



**Hình 8.** Sơ đồ đề xuất về cơ chế phản ứng QXT có thể có của composite ZnO/biochar dưới sự chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy

#### 4 Kết luận

Vật liệu composite ZnO/biochar đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy phân đơn giản ở nhiệt độ phòng và kết hợp với nung xử lý nhiệt. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu composite ZBC được điều chế ở tỷ lệ khối lượng ZnO/biochar = 1/0,25, nung chân không ở 450 °C trong 2 giờ ở dạng các hạt cầu nano ZnO phân tán tốt trên bề mặt biochar. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu ZBC đạt 10,3 m<sup>2</sup>/g, có cấu trúc mao quản trung bình với đường kính mao quản 21,05 nm, độ rộng vùng cấm 3,08 eV. Ở điều kiện tổng hợp như trên, vật liệu composite ZBC có hiệu suất phân hủy quang DC cao nhất và cao hơn gấp khoảng 3,5 lần so với mẫu ZnO đơn lẻ. Ngoài ra, nghiên cứu còn cho thấy pH dung dịch và nồng độ DC ban đầu có ảnh hưởng mạnh đến sự phân hủy kháng sinh DC trên ZnO/biochar. Dữ liệu thực nghiệm cho sự phân hủy này được mô tả tốt bởi phương trình động học biểu kiến bậc một với các giá trị  $k_{app}$  tại ba nồng độ DC 7,0; 9,0 và 11,0 mg/L lần lượt là  $2,76 \times 10^{-2}$ ;  $2,03 \times 10^{-2}$  và  $1,19 \times 10^{-2}$  phút<sup>-1</sup>. Kết quả chứng tỏ rằng vật liệu ZnO/biochar có nhiều tiềm năng trong ứng dụng xử lý tồn dư kháng sinh trong nước thải.

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi đề tài mã số B2022.SPĐ.562.07 và được Đại học Huế hỗ trợ một phần theo Chương trình nhóm nghiên cứu mạnh số NCM.DHH.2019.08.

**Mâu thuẫn lợi ích:** Không có mâu thuẫn nào liên quan đến việc xuất bản bài báo này.

#### Tài liệu tham khảo

1. Vinayagam M, Ramachandran S, Ramya V, Sivasamy A. Photocatalytic degradation of orange G dye using ZnO/biomass activated carbon nanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018;6(3):3726-34.
2. Cheng S, Chen Q, Xia H, Zhang L, Peng J, Lin G, et al. Microwave one-pot production of ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon composite for organic dye removal and the pyrolysis exhaust recycle. *Journal of Cleaner Production*. 2018;188:900-10.
3. Han C, Li X, Shao C, Li X, Ma J, Zhang X, et al. Composition-controllable p-CuO/n-ZnO hollow nanofibers for high-performance H<sub>2</sub>S detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019;285:495-503.
4. Batista-Grau P, Fernández-Domene RM, Sánchez-Tovar R, García-Antón J. Control on the morphology and photoelectrocatalytic properties of ZnO nanostructures by simple anodization varying electrolyte composition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2021;880.
5. Dymshits O, Gorokhova E, Alekseeva I, Golubkov V, Shepilov M, Khubetsov A, et al. Transparent materials based on semiconducting ZnO: glass-ceramics and optical ceramics doped with rare-earth and transition-metal ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022;588.
6. Yılmaz G, Dindar B. Non-metal doped ZnO photocatalyst prepared by sonication-assisted Sol-gel method and use for dye degradation. *Inorganic Chemistry Communications*. 2023;157:111320.
7. Sawunyama L, Oyewo O, Onwudiwe DC, Makgato SS. Photocatalytic degradation of tetracycline using surface defective black TiO<sub>2</sub>-ZnO heterojunction photocatalyst under visible light. *Heliyon*. 2023;9(11):e21423.
8. Deepa Kallappa, Venkatesha Thimmappa Venkatarangaiah. Synthesis of CeO<sub>2</sub> doped ZnO nanoparticles and their application in Zn-composite coating on mild steel. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020;13(1):2309-17.
9. Putri NA, Fauzia V, Iwan S, Roza L, Umar AA, Budi S. Mn-doping-induced photocatalytic activity enhancement of ZnO nanorods prepared on glass

- substrates. *Applied Surface Science*. 2018;439:285-97.
10. Chen M, Bao C, Hu D, Jin X, Huang Q. Facile and low-cost fabrication of ZnO/biochar nanocomposites from jute fibers for efficient and stable photodegradation of methylene blue dye. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019;139:319-32.
  11. Raizada P, Singh P, Kumar A, Sharma G, Pare B, Jonnalagadda SB, et al. Solar photocatalytic activity of nano-ZnO supported on activated carbon or brick grain particles: Role of adsorption in dye degradation. *Applied Catalysis A: General*. 2014;486:159-69.
  12. Guo J, Jiang S, Lin Z, Huang Z, Wu Z, Huang J, et al. Pyrolysis of torrefied *Phragmites australis* from atmospheric and gas-pressurized torrefaction: Pyrolysis kinetic and product analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2022;167.
  13. de Sousa JGM, da Silva TVC, de Moraes NP, Caetano Pinto da Silva ML, da Silva Rocha R, Landers R, et al. Visible light-driven ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/carbon xerogel ternary photocatalyst with enhanced activity for 4-chlorophenol degradation. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;256:123651.
  14. Zhai S, Li M, Wang D, Zhang L, Yang Y, Fu S. In situ loading metal oxide particles on bio-chars: Reusable materials for efficient removal of methylene blue from wastewater. *Journal of Cleaner Production*. 2019;220:460-74.
  15. Chen XL, Li F, Zhang M, Liu B, Chen H, Wang H. Highly dispersed and stabilized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C anchored on porous biochar for bisphenol A degradation by sulfate radical advanced oxidation process. *Science of the Total Environment*. 2021;777:145794.
  16. Wei X, Wang X, Gao B, Zou W, Dong L. Facile ball-milling synthesis of CuO/Biochar nanocomposites for efficient removal of Reactive Red 120. *ACS Omega*. 2020;5(11):5748-55.
  17. Geng A, Xu L, Gan L, Mei C, Wang L, Fang X, et al. Using wood flour waste to produce biochar as the support to enhance the visible-light photocatalytic performance of BiOBr for organic and inorganic contaminants removal. *Chemosphere*. 2020;250:126291.
  18. Nguyet BTM, Nghi NH, Tien NA, Khieu DQ, Duc HD, Hung NV. Enhanced adsorption of methylene blue by chemically modified materials derived from *Phragmites australis* stems. *Acta Chimica Slovenica* 2022;0(0):7567.
  19. Pan Z, Qian L, Shen J, Huang J, Guo Y, Zhang Z. Construction and application of Z-scheme heterojunction In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub> with effective removal of antibiotic under visible light. *Chemical Engineering Journal*. 2021;426:130385.
  20. Bechambi O, Sayadi S, Najjar W. Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: Effect of operational parameters and photodegradation mechanism. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;32:201-10.
  21. He Y, Wang Y, Hu J, Wang K, Zhai Y, Chen Y, et al. Photocatalytic property correlated with microstructural evolution of the biochar/ZnO composites. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021;11:1308-21.
  22. Bhargav PK, Murthy KSR, Pandey JK, Mandal P, Goyat MS, Bhatia R, et al. Tuning the structural, morphological, optical, wetting properties and anti-fungal activity of ZnO nanoparticles by C doping. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2019;19:100365.
  23. Yu J, Ma T, Liu S. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> aggregates by embedding carbon nanotubes as electron-transfer channel. *Phys Chem Chem Phys*. 2011;13(8):3491-501.
  24. Liu Y, Zhang H, An X, Gao C, Zhang Z, Zhou J, et al. Effect of Al doping on the visible photoluminescence of ZnO nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;506(2):772-6.
  25. Prabhu S, Pudukudy M, Harish S, Navaneethan M, Sohila S, Murugesan K, et al. Facile construction of djembe-like ZnO and its composite with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a visible-light-driven heterojunction photocatalyst for the degradation of organic dyes. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2020;106:104754.
  26. Yu J, Xiang Q, Zhou M. Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;90(3-4):595-602.
  27. Puangpetch T, Sommakettarin P, Chavadej S, Sreethawong T. Hydrogen production from water splitting over Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled perovskite titanate nanocrystal photocatalysts under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35(22):12428-42.
  28. Guan K, Zhou P, Zhang J, Zhu L. Synthesis and characterization of ZnO@RSDBC composites and their Photo-Oxidative degradation of Acid Orange 7

- in water. *Journal of Molecular Structure*. 2020;1203(127425).
29. Jafari M, Rahimi MR, Ghaedi M, Javadian H, Asfaram A. Fixed-bed column performances of azure-II and auramine-O adsorption by *Pinus eldarica* stalks activated carbon and its composite with zno nanoparticles: Optimization by response surface methodology based on central composite design. *J Colloid Interface Sci*. 2017;507:172-89.
  30. Pi L, Jiang R, Zhou W, Zhu H, Xiao W, Wang D, et al. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Modified biochar as an adsorptive and photocatalytic material for decontamination of aqueous organic pollutants. *Applied Surface Science*. 2015;358:231-9.
  31. Samadi M, Shivaee HA, Zanetti M, Pourjavadi A, Moshfegh A. Visible light photocatalytic activity of novel MWCNT-doped ZnO electrospun nanofibers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2012;359:42-8.
  32. Kamaraj M, Srinivasan NR, Assefa G, Adugna AT, Kebede M. Facile development of sunlit ZnO nanoparticles-activated carbon hybrid from pernicious weed as an operative nano-adsorbent for removal of methylene blue and chromium from aqueous solution: Extended application in tannery industrial wastewater. *Environmental Technology & Innovation*. 2020;17:100540.
  33. Saini J, Garg VK, Gupta RK, Kataria N. Removal of Orange G and Rhodamine B dyes from aqueous system using hydrothermally synthesized zinc oxide loaded activated carbon (ZnO-AC). *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017;5(1):884-92.
  34. Li Y, Liu X. Activated carbon/ZnO composites prepared using hydrochars as intermediate and their electrochemical performance in supercapacitor. *Materials Chemistry and Physics*. 2014;148(1-2):380-6.
  35. Nasseh N, Arghavan FS, Rodriguez-Couto S, Hossein Panahi A, Esmati M, A-Musawi TJ. Preparation of activated carbon@ZnO composite and its application as a novel catalyst in catalytic ozonation process for metronidazole degradation. *Advanced Powder Technology*. 2020;31(2):875-85.
  36. Guo F, Shi W, Guan W, Huang H, Liu Y. Carbon dots/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO nanocomposite as efficient visible-light driven photocatalyst for tetracycline total degradation. *Separation and Purification Technology*. 2017;173:295-303.
  37. Leichtweis J, Silvestri S, Carissimi E. New composite of pecan nutshells biochar-ZnO for sequential removal of acid red 97 by adsorption and photocatalysis. *Biomass and Bioenergy*. 2020;140.
  38. Bolobajev J, Trapido M, Goi A. Effect of iron ion on doxycycline photocatalytic and Fenton-based autocatalytic decomposition. *Chemosphere*. 2016;153:220-6.
  39. D. Balarak, C.A. Igwegbe, P.C. Onyechi. Photocatalytic degradation of metronidazole using BiOI-MWCNT composites: Synthesis, characterization, and operational parameters. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*. 2019;37(4):1235-49.
  40. El Bouraie MM, Ibrahim SS. Comparative Study Between Metronidazole Residues Disposal by Using Adsorption and Photodegradation Processes onto MgO Nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020;31(1):344-64.
  41. Prabha I, Lathasree S. Photodegradation of phenol by zinc oxide, titania and zinc oxide-titania composites: Nanoparticle synthesis, characterization and comparative photocatalytic efficiencies. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2014;26:603-13.
  42. Liang D, Huang Y, Wu F, Luo J, Yi X, Wang J, et al. In situ synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> with {001} and {101} facets coexposed for water remediation. *Applied Surface Science*. 2019;487:322-34.
  43. Liu W, Zhou J, Hu Z. Nano-sized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin layer @CeO<sub>2</sub> sphere core-shell photocatalyst combined with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to degrade doxycycline in water under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology*. 2019;227:115665.
  44. Liu W, Zhou J, Zhou J. Facile fabrication of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets composite with enhanced photocatalytic activity for doxycycline degradation under visible light irradiation. *Journal of Materials Science*. 2018;54(4):3294-308.
  45. He J, Ye J, Ge K, Cao J, Fu C, Li Z, et al. Sn<sup>4+</sup> and S<sup>2-</sup>-co-doped N-TiO<sub>2-x</sub> nanoparticles for efficient and photocatalytic removal of contaminants. *Catalysis Science & Technology*. 2020;10(14):4809-19.
  46. Zhang Z, Pan Z, Guo Y, Wong PK, Zhou X, Bai R. In-situ growth of all-solid Z-scheme heterojunction photocatalyst of Bi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>I<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and high efficient degradation of antibiotic under visible light.

- Applied Catalysis B: Environmental. 2020;261:118212.
47. Lin M, Li F, Cheng W, Rong X, Wang W. Facile preparation of a novel modified biochar-based supramolecular self-assembled g-C(3)N(4) for enhanced visible light photocatalytic degradation of phenanthrene. *Chemosphere*. 2022;288(Pt 3):132620.
48. Meng L, Yin W, Wang S, Wu X, Hou J, Yin W, et al. Photocatalytic behavior of biochar-modified carbon nitride with enriched visible-light reactivity. *Chemosphere*. 2020;239:124713.