

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANOCOMPOSITE ZnO-rGO ỨNG DỤNG XỬ LÝ KHÁNG SINH CIPROFLOXACIN TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

SYNTHESIS OF ZnO-rGO NANOCOMPOSITE FOR APPLICATION
IN TREATING CIPROFLOXACIN IN WATER ENVIRONMENT

Dương Khánh Huyền¹, Vũ Việt Doanh^{1,*}

DOI: <http://doi.org/10.57001/huih5804.2025.145>

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu nanocomposite ZnO-rGO được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học xanh sử dụng chiết xuất từ lá xạ đen (*Celastrus hindsii* Benth) kết hợp với phương pháp kết tủa hóa học. Các đặc điểm về cấu trúc, hình thái và thành phần được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Vật liệu nanocomposite ZnO-rGO có khả năng hấp phụ và phân hủy quang xúc tác kháng sinh ciprofloxacin. Sau 60 phút hấp phụ trong bóng tối và 300 phút quang xúc tác dưới sự chiếu xạ của đèn UV 11W, với nồng độ ciprofloxacin ban đầu là 60mg/L và nồng độ chất xúc tác là 1,0g/L, tổng hiệu suất xử lý ciprofloxacin của mẫu ZnO-rGO đạt 76,9%, cao hơn 1,5 lần so với mẫu ZnO và cao hơn 3,4 lần so với mẫu không có chất xúc tác. Những kết quả này cho thấy vật liệu ZnO-rGO nanocomposite có tiềm năng ứng dụng trong việc xử lý nước thải bị ô nhiễm kháng sinh.

Từ khóa: Kháng sinh; ciprofloxacin; hoạt tính quang xúc tác; ZnO-rGO nanocomposite.

ABSTRACT

In this study, ZnO-rGO nanocomposite was synthesized via a green chemical reduction method using *Celastrus hindsii* Benth. leaf extract, combined with chemical precipitation method. The structural, morphological, and compositional characteristics were determined using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The ZnO-rGO nanocomposite material was able to adsorb and photocatalytically decompose the ciprofloxacin antibiotic. After 60 minutes of adsorption in the dark and 300 minutes of photocatalysis under the irradiation of an 11W UV lamp, with an initial ciprofloxacin concentration of 60mg/L and a catalyst concentration of 1.0g/L, the total ciprofloxacin treatment efficiency of the ZnO-rGO sample reached 76.9%, which is 1.5 times higher than that of the ZnO sample and 3.4 times higher than that of the sample without a catalyst. These results suggest that the ZnO-rGO nanocomposite material has significant potential for application in the treatment of antibiotic-contaminated waste water.

Keywords: Antibiotics; ciprofloxacin; photocatalytic activity; ZnO-rGO nanocomposite.

¹Khoa Dược, Trường Đại học Kinh doanh và Công nghệ Hà Nội

*Email: vuvietdoanh.hnue@gmail.com

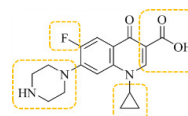
Ngày nhận bài: 25/02/2025

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 16/5/2025

Ngày chấp nhận đăng: 28/5/2025

1. GIỚI THIỆU

Ciprofloxacin ($C_{17}H_{18}FN_3O_3$, kí hiệu là Cip) là một loại kháng sinh tổng hợp thuộc nhóm fluoroquinolone, có phổ kháng khuẩn rộng, hiệu quả đối với cả vi khuẩn Gram dương và Gram âm.



Hình 1. Các vị trí gốc tự do tạo ra bởi phản ứng quang xúc tác tấn công vào cấu trúc ciprofloxacin [1]

Mặc dù việc sử dụng ciprofloxacin đã giúp giảm tỷ lệ tử vong do nhiễm trùng, nhưng do nhu cầu sử dụng cao, loại kháng sinh này thường xuất hiện trong nước thải bệnh viện và nước thải sinh hoạt [2]. Điều này dẫn đến tình trạng ô nhiễm gia tăng, gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến con người, động vật và vi khuẩn. Tại Việt Nam, báo cáo giám sát kháng kháng sinh năm 2020 do Bộ Y tế công bố đã chỉ ra tình trạng đáng lo ngại về mức độ kháng thuốc của một số chủng vi khuẩn. Đáng chú ý, có tới 47,8% các chủng *Salmonella* được ghi nhận có khả năng kháng ciprofloxacin [3]. Vì vậy, việc phát hiện và loại bỏ ciprofloxacin khỏi nguồn nước là rất quan trọng, góp phần ngăn chặn sự phát triển của vi khuẩn kháng kháng sinh [1].

Một số phương pháp đã được áp dụng để xử lý kháng sinh ciprofloxacin khỏi nguồn nước gồm: phương pháp quang xúc tác (photocatalysis), phương pháp oxy hóa nâng cao (advanced oxidation processes - AOPs), phương pháp hấp phụ (adsorption), phương pháp sinh học (biodegradation) [4, 5]. Trong đó, phương pháp quang xúc tác được coi là một trong những cách hiệu quả và xanh để xử lý kháng sinh trong nước vì có thể phân huỷ hoàn toàn thành các chất vô cơ không độc hại [6]. Cơ chế của phương pháp là khi vật liệu xúc tác bị chiếu sáng sẽ tạo ra các gốc tự do như superoxide (O_2^-) và hydroxyl ($^{\bullet}OH$), những gốc tự do này sẽ phản ứng mạnh với kháng sinh đã hấp phụ trên bề mặt [7].

Zinc oxide (ZnO) là một trong những chất xúc tác quang đã và đang được quan tâm nghiên cứu nhờ những ưu điểm như có năng lượng vùng cấm lớn (~3,37eV ở nhiệt độ phòng), có thể hấp thụ bức xạ UV, độ ổn định hóa học cao, không độc hại và chi phí sản xuất thấp [8]. Tuy nhiên, sự tái hợp nhanh của các cặp electron-lỗ trống đã làm giảm hiệu quả quang xúc tác của vật liệu ZnO thuần [9]. Vì vậy, để tăng cường hiệu quả quang xúc tác giải pháp pha tạp, đồng pha tạp hay lai ghép đã được thực hiện. Trong đó, lai ghép ZnO với graphene oxide dạng khử (rGO) là một trong những chiến lược hiệu quả nhất. Cách thức này giúp mở rộng diện tích bề mặt và ức chế quá trình tái hợp electron-lỗ trống trong ZnO [10]. Hơn thế nữa, nhiều loại kháng sinh có cấu trúc vòng thơm nên dễ dàng hấp phụ trên bề mặt rGO thông qua tương tác π - π nên cũng thuận lợi cho quá trình xúc tác quang phân huỷ [11]. Đến nay, nhiều nghiên cứu cho thấy vật liệu lai ghép ZnO-rGO có khả năng phân huỷ hiệu quả chất kháng sinh như ofloxacin [12], tetracycline [13, 14], amoxicillin [10], chloramphenicol [15] metronidazol [16] trong môi trường nước.

Trong nghiên cứu này, vật liệu ZnO-rGO được tổng hợp bằng cách kết hợp phương pháp khử hoá học xanh và kết tủa. Cấu trúc, hình thái, thành phần và hoạt tính quang xúc tác trong phản ứng phân huỷ ciprofloxacin của vật liệu ZnO-rGO đã được khảo sát.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hoá chất

Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu: zinc acetate 99,7% ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), sodium hydroxide 99,5% (NaOH) có độ sạch PA, nước cất, graphene oxide (GO) được tổng hợp theo phương pháp hummer cải tiến trong nghiên cứu trước của chúng tôi [17], cao chiết từ lá xạ đen (*Celastrus hindsii* Benth, chiết bằng ethanol 50°, hàm ẩm cao 25,0%).

2.2. Tổng hợp ZnO và ZnO-rGO

Quá trình tổng hợp ZnO-rGO, 0,243g GO và 13,55g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ được phân tán trong 200ml nước cất bằng thiết bị rung siêu âm ở 50°C trong 30 phút. Sau đó, 1,0g cao chiết từ lá Xạ đen (*Celastrus hindsii* Benth, chiết bằng ethanol 50°, hàm ẩm cao 25,0%) được thêm từ từ vào cốc phản ứng để khử GO về rGO, khuấy trộn đều và gia nhiệt đến 80°C trong 1 giờ. Tiếp theo, dung dịch NaOH 4% được thêm từ từ vào cốc phản ứng đến khi hỗn hợp có pH trong khoảng từ 9 đến 10, đây là khoảng pH tối ưu để kết tủa hoàn toàn Zn^{2+} [18]. Sau 3 giờ, chất rắn lơ lửng trong dung dịch được tách ra bằng cách lọc rửa/ ly tâm với nước cất về pH trung tính. Sản phẩm được nung ủ ở nhiệt độ 200°C trong 4 giờ, nghiền mịn thu được bột ZnO-rGO có màu xám đen. Nhiệt độ 200 °C là phù hợp để thu được ZnO [19] và đảm bảo không làm phân huỷ hoàn toàn rGO [17]. Mẫu bột ZnO được tổng hợp với quy trình tương tự nhưng không thêm GO và cao chiết từ lá xạ đen.

2.3. Xác định cấu trúc và hình thái vật liệu

Cấu trúc tinh thể được xác định bằng phép đo nhiễu xạ tia X được thực hiện trên máy D8 Advance Bruker (Đức), $K_{\alpha}(Cu)$, $\lambda = 1,5414\text{\AA}$, 2 θ từ 10 đến 70°. Hình thái bề mặt và cấu trúc vật liệu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) được thực hiện trên máy Hitachi S4800 và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được thực hiện trên thiết bị TEM Tecnai G²-20. Thành phần hóa học được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X, sử dụng hệ SEM SM6510LV tích hợp đầu dò EDX X-Act.

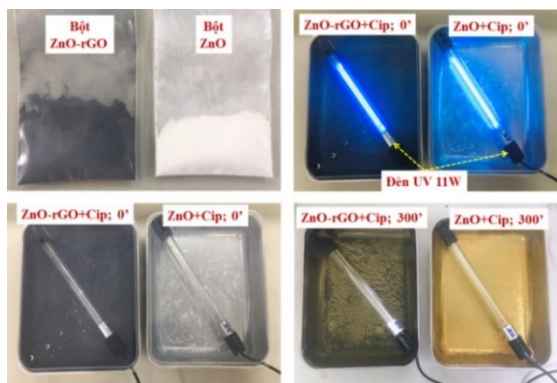
2.4. Xác định thời gian cân bằng hấp phụ

Lấy 1,5g mẫu vật liệu cho vào khay chứa 1,5L dung dịch ciprofloxacin nồng độ 60mg/L rồi để trên máy lắc ngang hoạt động trong bóng tối, tốc độ lắc 150

vòng/phút. Tại các mốc thời gian khác nhau, lấy 3ml dung dịch đem ly tâm để tách lấy phần dung dịch, pha loãng 4 lần rồi xác định độ hấp thụ quang sử dụng thiết bị quang phổ UV-Vis Shimadzu UV 1800. Từ kết quả khảo sát xác định hiệu suất và thời gian cân bằng hấp phụ.

2.5. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác

Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá với hệ thí nghiệm mô tả ở hình 2. Lấy 1,5g mẫu vật liệu cho vào khay chứa 1,5L dung dịch ciprofloxacin nồng độ 60mg/L rồi để trên máy lắc ngang hoạt động trong bóng tối, tốc độ lắc 150 vòng/phút. Sau 60 phút, lấy 3mL mẫu, pha loãng 4 lần rồi xác định giá trị độ hấp thụ quang (A_0). Đưa đèn UV 11W vào dung dịch, bật chiếu sáng, tốc độ sục không khí khoảng 1 lít/phút, không khuấy trộn và ổn định nhiệt hỗn hợp trong khoảng $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Để xác định hiệu suất, cứ sau mỗi khoảng 30 phút lấy 3 mL mẫu, ly tâm loại bỏ chất rắn, lấy dung dịch pha loãng 4 lần và đo độ hấp thụ quang (A_t).



Hình 2. Mô hình thử hoạt tính quang xúc tác

Hiệu suất phân hủy kháng sinh (H%) tính theo công thức:

$$H\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Tiến hành xây dựng phương trình mô tả sự phụ thuộc của $\ln(A_0/A_t)$ theo thời gian t để xác định hằng số tốc độ của phản ứng (k).

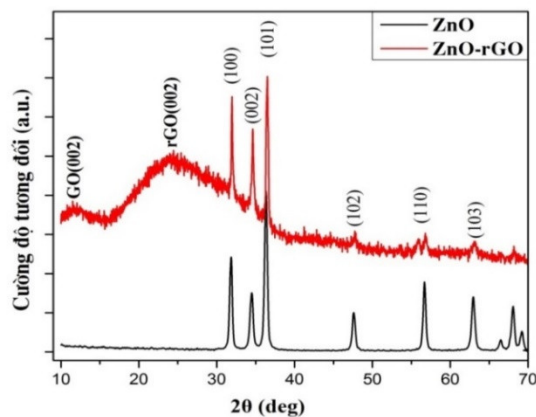
$$\ln \frac{A_0}{A_t} = -kt \quad (2)$$

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp vật liệu

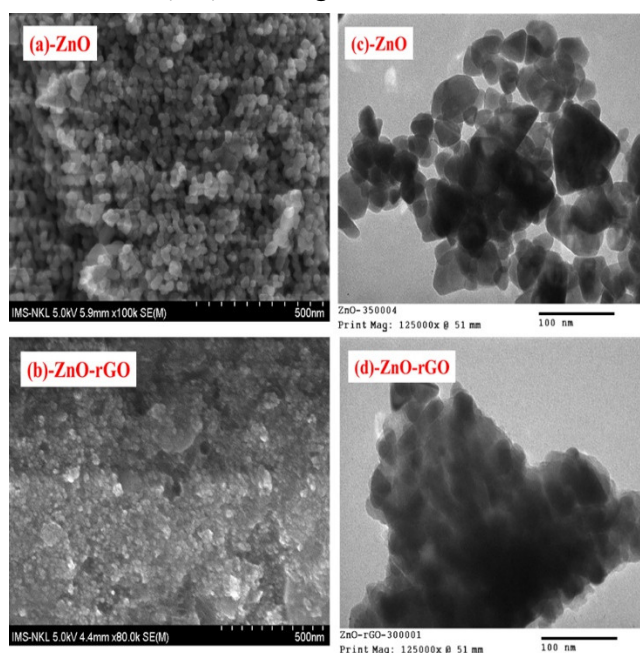
Đặc trưng cấu trúc, hình thái, thành phần của hai mẫu vật liệu ZnO và ZnO-rGO đã được xác định. Hình 3 là kết quả đo nhiễu xạ tia X mẫu bột ZnO và ZnO-rGO. Kết quả từ giản đồ XRD cho thấy mẫu ZnO xuất hiện các peak đặc trưng tại khoảng $31,1^\circ$; $34,6^\circ$; $36,1^\circ$; $47,6^\circ$; $56,7^\circ$ và $63,1^\circ$ tương ứng với các họ mặt phẳng (100), (002), (101), (102),

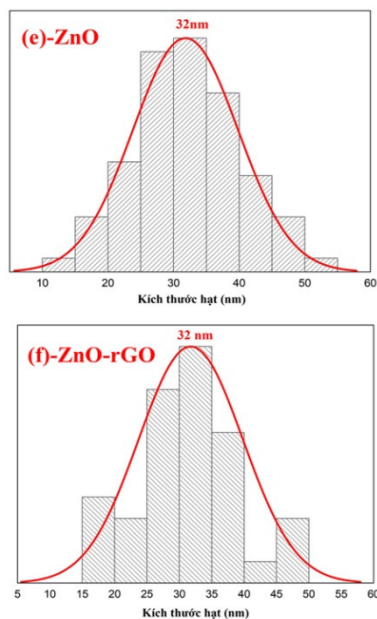
(110) và (103) của cấu trúc hexagonal wurtzite của ZnO, phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS-36-1451. Mẫu ZnO-rGO cũng xuất hiện các peak đặc trưng cho các họ mặt phẳng trên nhưng vị trí góc nhiễu xạ 2θ dịch chuyển tăng lên, cường độ đỉnh nhiễu xạ ứng với họ mặt phẳng (102), (110), (103) yếu và kém sắc nét hơn so với mẫu ZnO. Ngoài ra, vị trí đỉnh nhiễu xạ C(002) tại khoảng $10 - 11^\circ$ của mẫu ZnO-rGO đã gần như biến mất, thay vào đó có một peak tù tại khoảng 25° , chứng tỏ GO đã bị khử bởi các hợp chất polyphenol có trong cao chiết lá xạ đen tạo ra rGO [20].



Hình 3. Giản đồ XRD và phổ FR-IR mẫu ZnO và ZnO-rGO

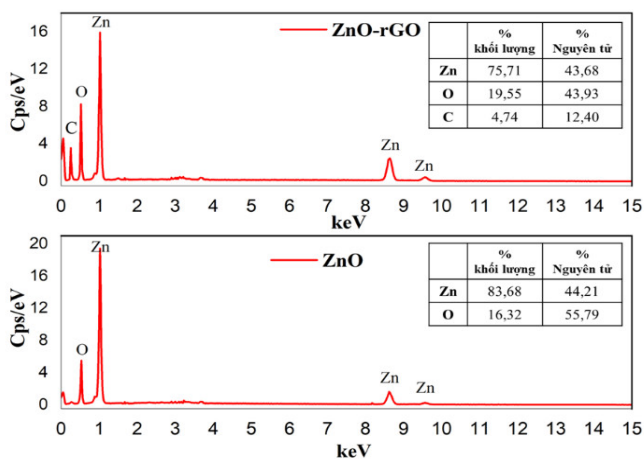
Hình 4a, 4b là ảnh từ kính hiển vi điện tử quét (SEM), hình 4c, 4d là ảnh từ kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và hình 4e, 4f là biểu đồ phân bố kích thước hạt phân tích từ ảnh TEM. Có thể thấy, mẫu ZnO có các hạt dạng gần hình cầu chủ yếu trong khoảng 25 - 40nm, tách rời nhau, trong khi mẫu ZnO-rGO thể hiện sự phân tán của các hạt nano ZnO trên nền vật liệu rGO. Kích cỡ hạt trung bình của hai mẫu vật liệu khoảng 32nm.





Hình 4. Ảnh SEM (4a, 4b), TEM (4c, 4d), phân bố kích thước hạt (4e, 4f) của mẫu ZnO và ZnO-rGO

Hình 5 là kết quả phép đo phổ EDX xác định hàm lượng nguyên tố có trong hai mẫu vật liệu ZnO và ZnO-rGO. Có thể thấy, phổ EDX của mẫu ZnO-rGO xuất hiện thêm peak đặc trưng của nguyên tố C, cho thấy sự có mặt của rGO. Ngoài ra, tỷ lệ nguyên tử O/Zn trong mẫu ZnO-rGO cao hơn so với ZnO, có thể do sự đóng góp O từ rGO. Từ kết quả XRD, ảnh SEM, TEM và phổ EDX có thể khẳng định đã tổng hợp được mẫu vật liệu nanocomposite ZnO-rGO [13].

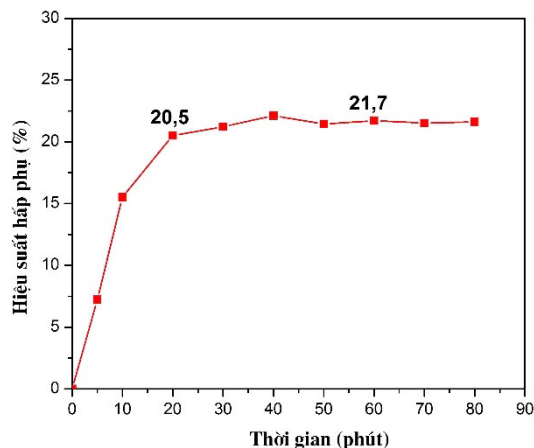


Hình 5. Hiệu suất xử lý theo thời gian chiếu xạ khi sử dụng bột ZnO, ZnO-rGO

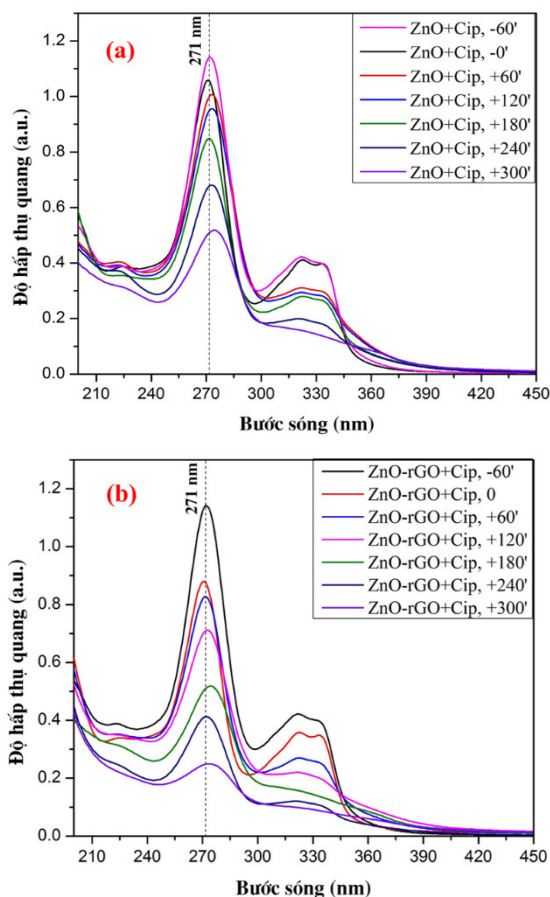
3.2. Ứng dụng xử lý kháng sinh

Hình 6 là kết quả khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ khi sử dụng vật liệu ZnO-rGO. Có thể thấy, hiệu suất hấp phụ ciprofloxacin tăng nhanh trong 20 phút đầu, đạt 20,5%. Từ 20 đến 40 phút, tốc độ hấp phụ chậm lại và hiệu

suất hấp phụ tăng nhẹ, sau đó gần như không thay đổi trong khoảng thời gian từ 40 đến 80 phút, cho thấy hệ đã đạt trạng thái cân bằng hấp phụ. Trong nghiên cứu này, để chắc chắn hệ đạt cân bằng hấp phụ thời gian được chọn là 60 phút.



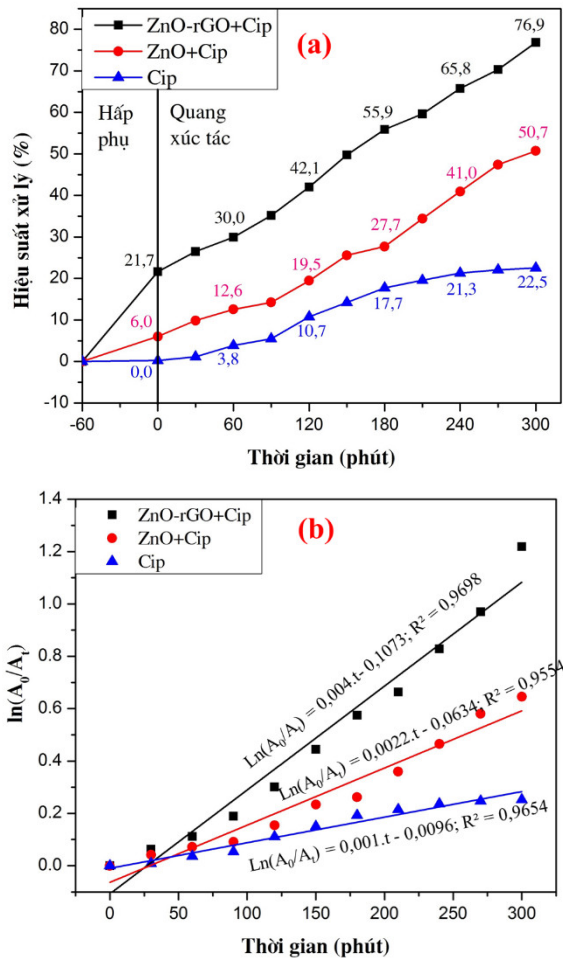
Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian đến cân bằng hấp phụ khi sử dụng ZnO-rGO



Hình 7. Phổ UV-Vis của dung dịch theo thời gian xúc tác sau khi pha loãng 4 lần

Hình 7 là phổ UV-Vis các mẫu dung dịch được pha loãng 4 lần theo thời gian chiếu xạ từ 0 đến 300 phút

chiếu sáng. Kết quả cho thấy sự giảm giá trị độ hấp thụ quang tại bước sóng đặc trưng của ciprofloxacin ở 271nm và vùng bước sóng ở khoảng 330nm. Trong đó, độ hấp thụ quang giảm mạnh hơn ở mẫu ZnO-rGO so với mẫu ZnO. Mẫu ZnO-rGO có hiệu suất hấp phụ là 21,7% cao hơn so với mẫu ZnO (6,0%). Kết quả này có thể được lý giải là do rGO có diện tích bề mặt riêng lớn và có thể tạo liên kết π - π với kháng sinh ciprofloxacin nên hiệu suất hấp phụ mẫu ZnO-rGO cao hơn [11].



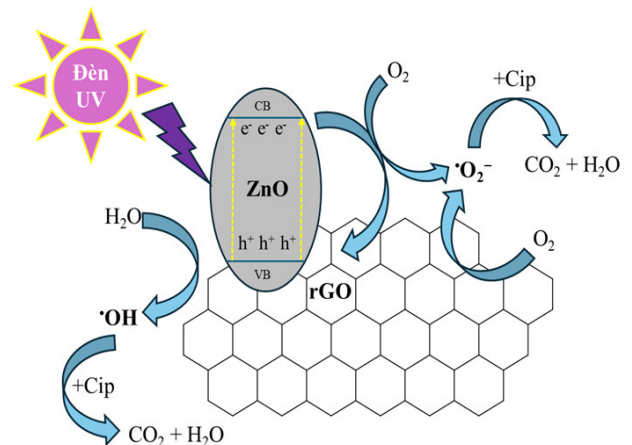
Hình 8. (a) Hiệu suất xử lý và (b) Phương trình động học bậc 1 theo thời gian chiếu sáng khi sử dụng ZnO, ZnO-rGO

Kết quả xử lý ở hình 8a cho thấy hiệu suất quang xúc tác xác định tại bước sóng 271 nm tăng dần theo thời gian. Sau 300 phút, mẫu sử dụng xúc tác ZnO-rGO có hiệu suất xử lý là 76,9% cao hơn 1,5 lần mẫu sử dụng xúc tác ZnO (50,7%) và cao hơn 3,4 lần mẫu không sử dụng xúc tác (22,5%). Như vậy rGO đã làm tăng cường đáng kể khả năng xúc tác của vật liệu, phù hợp với một số kết quả đã công bố trong công trình [10, 14, 15]. Giá trị $\ln(A_0/A_t)$ phụ thuộc tuyến tính vào thời gian (t) với hệ số hồi quy $r^2 > 0,95$ (hình 8b), nên có thể xem quá trình phân hủy ciprofloxacin có mặt xúc tác ZnO, ZnO-rGO tuân theo

phương trình động học bậc 1, phù hợp với quá trình xúc tác dị thể và tương đồng với một số công trình nghiên cứu [10, 13-16, 21]. Hằng số tốc độ xác định được khi sử dụng xúc tác ZnO-rGO là 0,0040 phút⁻¹, cao hơn 1,82 lần khi sử dụng ZnO (0,0022 phút⁻¹) và cao gấp 4,4 lần khi không dùng xúc tác (0,0010 phút⁻¹).

Sau lần đầu sử dụng làm xúc tác, mẫu vật liệu ZnO và ZnO-rGO được thu hồi bằng cách lọc rửa với nước cất và sấy khô ở 120°C trong 4 giờ, sau đó được tái sử dụng với quy trình tương tự lần đầu. Hiệu suất quang xúc tác lần thứ 2 sau 300 phút đạt 72,3%. So với lần đầu hiệu suất xử lý ciprofloxacin giảm 5,2% đối với mẫu ZnO và 3,3% với mẫu ZnO-rGO, cho thấy tiềm năng ứng dụng cao của các vật liệu này trong thực tiễn.

Cơ chế của quá trình quang xúc tác được mô tả như ở hình 9. Đầu tiên, ZnO trong ZnO-rGO hấp thụ photon từ bức xạ của đèn tử ngoại tạo ra các cặp electron-lỗ trống (e^-/h^+) [13]. Tiếp theo, các e^- chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn, một phần e^- sau đó được chuyển tiếp sang bề mặt của rGO nhờ khả năng dẫn điện tốt của graphene, điều này giúp giảm sự tái kết hợp giữa electron và lỗ trống. Các e^- tại ZnO và rGO tham gia phản ứng khử với O_2 hòa tan trong dung dịch để tạo thành gốc tự do $\cdot O_2^-$, trong khi đó h^+ tại ZnO phản ứng với H_2O tạo ra gốc $\cdot OH$. Hai gốc tự do $\cdot O_2^-$ và $\cdot OH$ có hoạt tính hóa học mạnh sẽ tham gia các phản ứng oxy hóa, dẫn đến phá vỡ cấu trúc phân tử của ciprofloxacin.



Hình 9. Cơ chế của quá trình quang xúc tác sử dụng vật liệu ZnO-rGO

4. KẾT LUẬN

Mẫu vật liệu nanocomposite ZnO-rGO đã được tổng hợp thành công bằng cách kết hợp hai phương pháp đơn giản là kết tủa và khử hóa học xanh. Phân tích cấu trúc và hình thái cho thấy các hạt ZnO có cấu trúc hexagonal wurtzite, với kích thước trung bình khoảng 32nm, được phân bố trên nền vật liệu rGO.

Việc lai ghép rGO với ZnO đã tăng cường khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác, với hiệu suất xử lý ciprofloxacin đạt 76,9% sau 60 phút hấp phụ trong bóng tối và 300 phút chiếu sáng, cao hơn 1,5 lần so với mẫu ZnO thuần. Mô hình thí nghiệm có khả năng ứng dụng trong thực tiễn để xử lý kháng sinh trong môi trường nước.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Kinh doanh và Công nghệ Hà Nội thông qua Quyết định số 1401/QĐ-BGH ngày 08/03/2024.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S. Shurbaji, P.T. Huong, T.M. Altahtamouni, "Review on the visible light photocatalysis for the decomposition of ciprofloxacin, norfloxacin, tetracyclines, and sulfonamides antibiotics in wastewater," *Catalysts*, 11(4), 437, 2021.
- [2]. P. Gauba, A. Saxena, "Ciprofloxacin properties, impacts, and remediation," *CABI Reviews*, 2023.
- [3]. Bộ Y tế, *Báo cáo giám sát kháng kháng sinh tại Việt Nam 2020*. Việt Nam, 2023.
- [4]. C.A. Igwegbe, S.N. Oba, C.O. Aniagor, A.G. Adeniyi, J.O. Ighalo, "Adsorption of ciprofloxacin from water: a comprehensive review," *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 93, 57-77, 2021.
- [5]. S. Shehu Imam, R. Adnan, N.H. Mohd Kaus, "Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in aqueous media: A short review," *Toxicological Environmental Chemistry*, 100(5-7), 518-539, 2018.
- [6]. P.P. Singh, G. Pandey, Y. Murti, J. Gairola, S. Mahajan, H. Kandhari, S. Tivari, V. Srivastava, "Light-driven photocatalysis as an effective tool for degradation of antibiotics," *RSC advances*, 14(29), 20492-20515, 2024.
- [7]. K. Mohamed, J.J. Benitto, J.J. Vijaya, M. Bououdina, "Recent advances in ZnO-based nanostructures for the photocatalytic degradation of hazardous, non-biodegradable medicines," *Crystals*, 13(2), 329, 2023.
- [8]. S. Abou Zeid, Y. Leprince-Wang, "Advancements in ZnO-Based Photocatalysts for Water Treatment: A Comprehensive Review," *Crystals*, 14(7), 611, 2024.
- [9]. T.S. Roy, S. Akter, M.R. Fahim, M.A. Gafur, T. Ferdous, "Incorporation of Ag-doped ZnO nanorod through Graphite hybridization: Effective approach for degradation of Ciprofloxacin," *Heliyon*, 9(2), 2023.
- [10]. M. Amanat, T. Shahzadi, T. Riaz, M. Zaib, F. Nawaz, A.M. Tawfeek, M.R. Khawar, S.J. Park, D. Choi, "Enhanced catalytic degradation of amoxicillin by phyto-mediated synthesised ZnO NPs and ZnO-rGO hybrid nanocomposite: Assessment of antioxidant activity, adsorption, and thermodynamic analysis," *Nanotechnology Reviews*, 13(1), 20230189, 2024.
- [11]. M.F. Li, Y.G. Liu, G.M. Zeng, N. Liu, S.B. Liu, "Graphene and graphene-based nanocomposites used for antibiotics removal in water treatment: A review," *Chemosphere*, 226, 360-380, 2019.
- [12]. P. Sharma, N. Kumar, R. Chauhan, V. Singh, V.C. Srivastava, R. Bhatnagar, "Growth of hierarchical ZnO nano flower on large functionalized rGO sheet for superior photocatalytic mineralization of antibiotic," *Chemical Engineering Journal*, 392, 123746, 2020.
- [13]. R. Gang, L. Xu, Y. Xia, L. Zhang, S. Wang, R. Li, "Facile one-step production of 2D/2D ZnO/rGO nanocomposites under microwave irradiation for photocatalytic removal of tetracycline," *ACS omega*, 6(5), 3831-3839, 2021.
- [14]. S. Kar, K. Chakraborty, T. Pal, S. Ghosh, "Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline by RGO-ZnO composite," *AIP Conference Proceedings*, 2265(1), 2020.
- [15]. K. Sodeinde, S. Olusanya, O. Lawal, M. Sriariyanun, A. Adediran, "Enhanced adsorptional-photocatalytic degradation of chloramphenicol by reduced graphene oxide-zinc oxide nanocomposite," *Scientific Reports*, 12(1), 17054, 2022.
- [16]. S. Dong, Y. Li, J. Sun, C. Yu, Y. Li, J. Sun, Physics, "Facile synthesis of novel ZnO/RGO hybrid nanocomposites with enhanced catalytic performance for visible-light-driven photodegradation of metronidazole," *Materials Chemistry*, 145(3), 357-365, 2014.
- [17]. V.V. Doanh, L.H. Đăng, T.Q. Thông, "Nghiên cứu tổng hợp, cấu trúc và tính chất của vật liệu GO và rGO," *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 30(2A), 101-107, 2024.
- [18]. A. Krężel, W. Maret, "The biological inorganic chemistry of zinc ions," *Archives of biochemistry biophysics*, 611, 3-19, 2016.
- [19]. S. Gandla, S.R. Gollu, R. Sharma, V. Sarangi, D. Gupta, "Dual role of boron in improving electrical performance and device stability of low temperature solution processed ZnO thin film transistors," *Applied Physics Letters*, 107(15), 2015.
- [20]. A.G. Bekru, L.T. Tufa, O.A. Zelekew, J. Gwak, J. Lee, F.K. Sabir, "Microwave-assisted synthesis of rGO-ZnO/CuO nanocomposites for photocatalytic degradation of organic pollutants," *Crystals*, 13(1), 133, 2023.

AUTHORS INFORMATION

Duong Khanh Huyen, Vu Viet Doanh

Faculty of Pharmacy, Hanoi University of Business and Technology, Vietnam