

MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ KHÁNG SINH STREPTOMYCIN TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC CỦA VẬT LIỆU COMPOSITE POLYAMIDE-6/GRAPHENE OXIDE/ 3-AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE

Đến tòa soạn: 21-05-2025

Nguyễn Thanh Bình¹, Lê Khánh Huyền¹, Nguyễn Tôn Thất Minh¹,
Nguyễn Thị Diễm Quỳnh¹, Lê Hải Đăng^{1*}

¹Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Email*: danglh@hnue.edu.vn

SUMMARY

EFFECTS OF KEY PARAMETERS ON STREPTOMYCIN ADSORPTION ONTO POLYAMIDE-6/GRAPHENE OXIDE/3-AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE COMPOSITE IN AQUEOUS SOLUTION

In this study, PGA composite material was synthesized using the solution blending method. The structural characteristics of the material before and after STM antibiotic adsorption were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), revealing significant changes in morphology and chemical composition after the adsorption process. The study was conducted under various conditions, including pH, adsorbent mass, and temperature, to determine the factors influencing adsorption efficiency. Experimental results identified the optimal adsorption conditions at an adsorbent mass of 0.1 g, a pH of 7, and demonstrated that the adsorption process is endothermic. The studied results showed that PGA composite material exhibited effective adsorption capacity for STM antibiotics, suggesting potential applications in addressing environmental pollution caused by antibiotic residues.

Keywords: Adsorption, Graphene oxide, Polyamide-6, 3-Aminopropyltriethoxysilane.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Streptomycin – kháng sinh nhóm aminoglycoside – được dùng rộng rãi trong y tế và nông nghiệp, song là một trong các hợp chất được phẩm độc hại đối với thủy sinh [1]. Nhiều phương pháp xử lý (ví dụ như: oxi hóa, phân hủy sinh học, hấp phụ) đã được khảo sát; trong đó hấp phụ nổi bật nhờ thiết bị đơn giản, chi phí thấp.

Graphene oxide (GO) có mật độ nhóm chức giàu O (–OH, epoxy, –COOH) tương tác tốt với chất ô nhiễm [2], nhưng

các nhóm chức này cũng khiến GO phân tán mạnh trong nước [3], khó thu hồi, ảnh hưởng đến hiệu quả tái sử dụng. Việc đưa thêm polyamide-6 (PA-6), polymer có độ bền cơ học tốt, khó tan trong môi trường phân cực, sẽ hạn chế được sự phân tán mạnh của GO. Để tăng cường sự gắn kết giữa GO và PA6 thì cần có thành phần đóng vai trò cầu nối, 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). APTES là chất bổ sung thêm nhóm chức amine giúp nâng cao hiệu quả hấp phụ streptomycin [4,5,6].

Trong nghiên cứu này, vật liệu PGA (PA6/GO/APTES) đã được tổng hợp bằng phương pháp phân tán rắn - lỏng, APTES và PA6 là các tác nhân biến tính bề mặt cho GO. PA6 là vật liệu có độ bền cơ học cao, không hòa tan trong các dung môi phân cực do vậy là vật liệu phù hợp để cải tiến cấu trúc có độ bền cơ học thấp của GO [7]. APTES có khả năng tạo liên kết thông qua các nhóm amine/ alkoxy, làm tăng nhóm chức của PGA [8,9].

Một số kết quả về chế tạo và nghiên cứu hấp phụ STM trong môi trường nước của vật liệu ba thành phần PGA được trình bày trong nghiên cứu này.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hoá chất

Graphite, KMnO_4 , H_2SO_4 đậm đặc, H_3PO_4 , H_2O_2 , ethanol, formic acid, PA-6 và APTES tinh khiết 99,9 % (Trung Quốc).

2.2. Tổng hợp vật liệu

2.2.1. Tổng hợp graphene oxide (GO)

Bước 1: Tiến hành trộn hỗn hợp graphite và potassium permanganate theo tỉ lệ khối lượng 1:6 cho vào 100mL[4] dung dịch hỗn hợp gồm sulfuric acid và phosphoric acid theo tỉ lệ thể tích 9:1, khuấy đều hỗn hợp, duy trì ở nhiệt độ 50°C trong 12 giờ thu được hỗn hợp xám xanh.

Bước 2: Ngâm cách thủy hỗn hợp vừa thu được vào trong nước đá để giảm nhiệt độ. Sau khi ổn định nhiệt, nhỏ lần lượt từng giọt 3.5mL H_2O_2 30% vào hỗn hợp vừa thu được hỗn hợp có màu vàng óng.

Bước 3: Để lắng và lọc rửa hỗn hợp trên nhiều lần đến pH = 7.

Bước 4: Sấy khô hỗn hợp ở nhiệt độ 55°C trong 12 giờ.

Bước 5: Nghiền mịn bột màu nâu thu được và bảo quản trong bình kín. Trên phổ XRD có đỉnh (002) ở $10,1^\circ$ đặc trưng cho GO [10].

2.2.2. Tổng hợp composite PGA

Bước 1: Huyền phù hoá 0,1g GO trong 10 mL dung dịch ethanol (A); hòa tan 1g PA-6 trong 10mL dung dịch formic acid (B); hòa tan 1mL dung dịch APTES trong 10mL dung dịch ethanol (C).

Bước 2: Nhỏ từ từ dung dịch C vào dung dịch A thu được hỗn hợp màu xám, khuấy đều hỗn hợp bằng máy khuấy từ, cho từ từ B vào hỗn hợp vừa thu được và tiếp tục khuấy duy trì ở nhiệt độ 50°C trong 6 giờ, thu được hỗn hợp sệt màu nâu đen.

Bước 3: Đổ hỗn hợp ra đĩa thủy tinh và sấy hỗn hợp ở nhiệt độ 55°C trong 8 giờ thu được vật liệu composite PGA.

2.3. Khảo sát hấp phụ kháng sinh STM

Trong nghiên cứu này, sự ảnh hưởng của nồng độ STM ban đầu chưa được khảo sát. Để đảm bảo sự hấp phụ đạt đến cân bằng, nồng độ STM ban đầu được dùng là 2500 ppm.

2.3.1. Ảnh hưởng của pH

Cho vào mỗi bình tam giác 0,1 g PGA và 25 mL dung dịch STM có nồng độ đầu 2500 mg/L ở pH thay đổi từ 5 đến 9, điều chỉnh pH bằng dung dịch NaOH 0,1 M hoặc HCl 0,1 M. Tiến hành lắc trên máy lắc và để lắng trong vòng 110 phút, với tốc độ 300 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 1^\circ\text{C}$).

Thực hiện với 5 giá trị pH khác nhau trong khoảng từ 5,0 đến 9,0.

2.3.2. Ảnh hưởng của thời gian

Cho vào mỗi bình tam giác 0,1g PGA và 25 mL dung dịch STM có nồng độ 2500

mg/L. Các dung dịch được giữ ổn định ở pH = 7. Tiến hành lắc với tốc độ 300 vòng/ phút, ở nhiệt độ (25±1 °C) trong khoảng thời gian đến 180 phút, sau đó để lắng.

Thực hiện với 9 thí nghiệm với thời gian khác nhau: 10, 20, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 180ph.

2.3.3. Ảnh hưởng của khối lượng

Cho vào mỗi bình tam giác khối lượng PGA lần lượt là 0,03; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15; 0,2 và 0,3 g, thêm tiếp vào bình 25 mL dung dịch STM có nồng độ 2500 mg/L. Các dung dịch được giữ ổn định ở pH = 7. Tiến hành lắc trong 110 phút với tốc độ 300 vòng/phút, ở nhiệt độ (25±1 °C), sau đó để lắng.

2.3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Cho vào mỗi bình tam giác 0,1 g PGA và 25mL dung dịch STM có nồng độ 2500mg/L. Các dung dịch được giữ ổn định ở pH = 7. Tiến hành lắc trong thời gian 110 phút với tốc độ 300 vòng/ phút, ở 4 nhiệt độ trong khoảng 25 °C – 55 °C.

2.4. Xác định nồng độ STM

2.4.1. Phương trình đường chuẩn xác định kháng sinh STM bằng quang phổ UV-VIS

Sử dụng thuốc thử ammonium iron (III) sulfate 1% và xác định nồng độ STM còn lại bằng phương pháp đo quang phổ UV-VIS ở bước sóng 520nm.

Phương trình đường chuẩn:

$$A = 0,00064 \times C + 0,01094 \text{ với } R^2 = 0,99864$$

2.4.2. Tính dung lượng và hiệu suất hấp phụ

$$\text{Dung lượng hấp phụ: } q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V$$

$$\text{Hiệu suất hấp phụ: } H = \frac{100 \times (C_0 - C_e)}{C_0}$$

Trong đó:

q_e : Dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g)

m : Khối lượng của vật liệu PGA (mg)

C_0 : Nồng độ ban đầu của STM (mg/L)

C_e : Nồng độ STM khi cân bằng (mg/L)

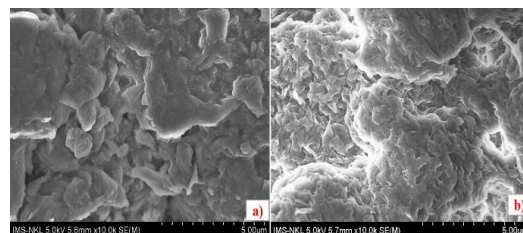
V : Thể tích dung dịch STM đã dùng (mL)

H : Hiệu suất hấp phụ (%)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng của vật liệu PGA

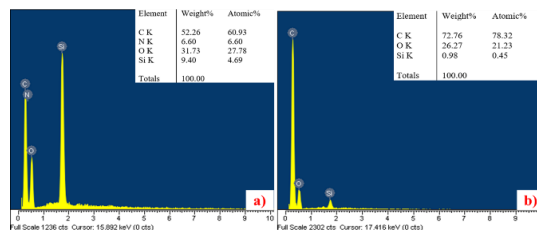
3.1.1. Hình thái học (SEM)



Hình 1. Ảnh SEM của vật liệu PGA trước(a) và sau(b) khi hấp phụ kháng sinh STM

Hình ảnh SEM (Hình 1) cho thấy bề mặt vật liệu PGA có nhiều lỗ trống, gồm nhiều lớp xếp chồng lên nhau. Hình ảnh SEM sau hấp phụ cho thấy trên PGA có sự xuất hiện của STM dẫn đến bề mặt vật liệu nhẵn hơn.

3.1.2. Thành phần hóa học (EDX)



Hình 2. Phổ EDX của PGA trước (a) và sau (b) khi hấp phụ STM

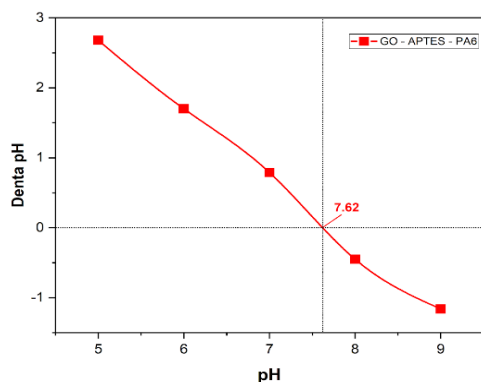
Thành phần hoá học của PGA trước và sau khi hấp phụ kháng sinh streptomycin

đã được xác định bằng phổ EDX. Sự xuất hiện đầy đủ các nguyên tố trong thành phần của PGA khẳng định vật liệu đã được tổng hợp thành công. Sau khi hấp phụ kháng sinh STM, hàm lượng carbon tăng từ 52,26% lên 72,76%; hàm lượng O trong PGA giảm 6,55%; silicon còn lại với tỷ lệ thấp (0,98%) và sự biến mất đỉnh của nitrogen trong vật liệu. Nguyên nhân có thể là do hàm lượng % nitrogen trở nên thấp hơn so với trong PGA trước khi hấp phụ, nên bị nằm dưới ngưỡng phát hiện của EDX.

3.1.3. Thế zeta

Kết quả đo thế zeta trong dung môi nước của vật liệu là 43,7 mV. Do bề mặt tích điện, nên PGA sẽ dễ bị sa lắng và tách ra khi có sự thay đổi thành phần dung dịch [10].

3.1.4. Xác định điểm đẳng điện



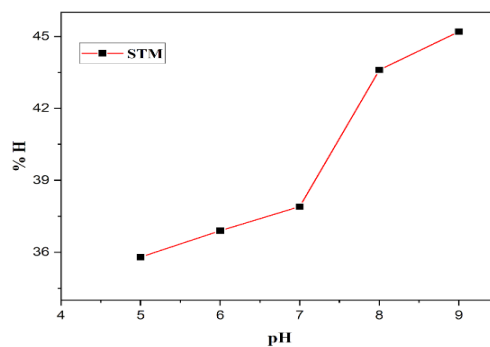
Hình 3. Đồ thị xác định điểm đẳng điện của PGA

Kết quả thực nghiệm và đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của $\Delta pH = pH_f - pH_i$ vào pH_i cho thấy điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của vật liệu PGA có giá trị 7,62 (Hình 3). Khi $pH < pH_{pzc}$ bề mặt của vật liệu mang tích điện dương do vậy khả năng hấp phụ STM giảm, khi $pH > pH_{pzc}$ thì bề mặt vật liệu mang điện tích âm do vậy làm cho quá trình hấp phụ tăng lên. Khi pH quá thấp (môi trường acid mạnh) hoặc quá cao (môi trường kiềm mạnh), sự hấp phụ

STM bị cạnh tranh bởi ion H^+ hoặc OH^- . Sự lựa chọn pH thích hợp cho quá trình hấp phụ là cần thiết. Trong nghiên cứu này, khoảng pH = 5 - 9 đã được lựa chọn.

3.2. Khả năng hấp phụ STM của PGA

3.2.1. Ảnh hưởng của pH



Hình 4. Sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ STM vào pH

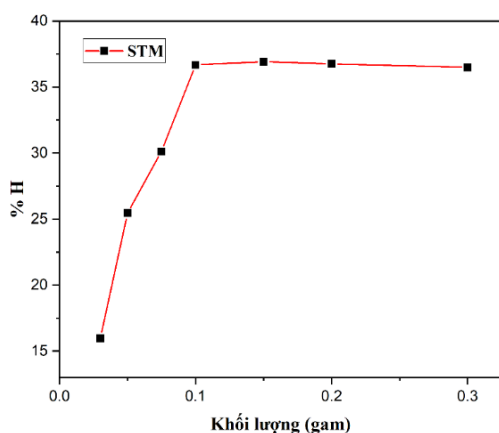
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến phần trăm loại bỏ STM ở nồng độ STM ban đầu là 2500 ppm sau thời gian 110 phút được đưa ra trên Hình 4. Qua đó cho thấy phần trăm hấp phụ STM tăng khi pH tăng. Kháng sinh STM có trạng thái cân bằng với giá trị pKa là 7,7 và 11,5, và có bốn trạng thái được biểu diễn là $STM-H_3^{3+}$, $STM-H_2^{2+}$, $STM-H^+$ và STM^0 [11]. Ở các pH khác nhau STM sẽ tồn tại ở các dạng khác nhau, ở $pH < 6$ tồn tại dạng chính là $STM-H_3^{3+}$, nó sẽ chuyển thành $STM-H_2^{2+}$ ở pH bằng 8. Khi pH dung dịch tăng từ 5 đến 9 thì dung lượng hấp phụ tăng từ 179,1 mg/g lên đến 226,1 mg/g. Điện tích bề mặt của PGA dương khi $pH < pH_{pzc}$ (7,62) và âm khi $pH > pH_{pzc}$ nên khi pH dung dịch tăng thì khả năng hấp phụ STM của vật liệu PGA tăng và phần trăm loại bỏ tăng. Tuy nhiên, ở các thí nghiệm khác đều chọn ở pH = 7 vì gần hơn với môi trường thực tế, giúp đánh giá hiệu quả hấp phụ trong điều kiện hướng tới ứng dụng.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ cho thấy dung lượng hấp phụ STM tăng nhanh trong 50 phút đầu, tăng chậm hơn (từ 176,98mg/g lên 186,71 mg/g) trong khoảng 50 đến 110 phút tiếp theo, sau đó hầu như không thay đổi ở khoảng thời gian khảo sát còn lại. Điều này được giải thích là do số lượng tâm hấp phụ trên PGA ban đầu cao, nên tốc độ hấp phụ tăng nhanh, sau đó tốc độ hấp phụ giảm và tiến dần tới trạng thái cân bằng ở khoảng 110 phút. Thời gian hấp phụ được chọn trong nghiên cứu ảnh hưởng của yếu tố khác là 110 phút.

3.2.3. Ảnh hưởng của khối lượng PGA

Khảo sát ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ STM trong nước bằng vật liệu PGA đã được tiến hành. Kết quả thực nghiệm được thể hiện trên Hình 5 cho thấy trong khoảng khối lượng từ 0,03 – 0,1 g, khi khối lượng tăng thì hiệu suất hấp phụ tăng, dung lượng hấp phụ giảm. Hiệu suất hấp phụ gần như không đổi khi khối lượng PGA trên 0,1g và đạt cực đại tại 0,1g. Lượng 0,1 g PGA trong 25 mL dung dịch STM 2500 mg/L được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 5. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ STM vào khối lượng

3.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Một số đại lượng nhiệt động của quá trình hấp phụ được xác định khi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ. Giá trị ΔG° thu được có giá trị âm (từ - 0,221 đến - 0,259 kJ/mol), biến thiên enthalpy có giá trị dương nhỏ (9,98 J/mol) cho thấy quá trình hấp phụ STM của vật liệu PGA là quá trình có thể tự diễn biến.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công vật liệu composite 3 thành phần PGA. GO được biến tính bề mặt bằng 3-aminopropyltriethoxysilane kết hợp với polyamide-6 để chế tạo được vật liệu có cấu trúc bền, bề mặt xốp, dễ thu hồi sau hấp phụ. Hiệu suất hấp phụ STM cực đại trong thời gian 110 phút tại nồng độ ban đầu 2500 mg/L của PGA là 36,71%, dung lượng hấp phụ cực đại là $q_{\max} = 326,9$ mg/g. Quá trình hấp phụ STM của vật liệu PGA là quá trình thu nhiệt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Kollarahithlu, S. C., & Balakrishnan, R. M., (2021). Adsorption of pharmaceutical pollutants, ibuprofen, acetaminophen, and streptomycin from the aqueous phase using amine functionalized superparamagnetic silica nanocomposite. *Journal of Cleaner Production*, **294**, 126155.
- [2] Hu S, Liu X, Peng Y, (2003). Assessment of antibiotic prescription in hospitalized patients at a Chinese university hospital. *J Inf Secur.*, **46**:161–163.
- [3] Cromwell GL, (2002). Why and how antibiotics are used in swine production. *Anim Biotechnol*, **13**:7–27.

- [4] Nur Fatihah Tajul Arifin et al., (2019). Preparation and Characterization of APTES-functionalized Graphene Oxide for CO₂ Adsorption. *J. Adv. Res. Fluid Mech. Thermal Scis.*, **61(2)**, 297–305.
- [5] Abeer S. Elsherbiny¹, Mohamed E. Elhalwagy^{1,2} & Ali H. Gemeay, (2025). Fabrication of a poly(m-aminophenol)/3-aminopropyltriethoxysilane/graphene oxide ternary nanocomposite for removal of Cu(II) from aqueous solution. *Sci. Rep.* **15**, 3357.
- [6] M. Barreiro et al., (2021). An Overview of Functionalized Graphene Nanomaterials for Advanced Applications. *Nanomaterials*, **11(7)**, 1717.
- [7] M.A.M. Khan, M. Pawar, A.A. Ansari, M. Ahamed, S. Kumar, S. Rani, (2024). Hydrothermally produced Mo-doped WO₃ nanoparticles and their enhanced photocatalytic and electrochemical properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **35**, 1565.
- [8] P.R. Rout, T.C. Zhang, P. Bhunia, R.Y. Surampalli, (2021). Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: a review. *Sci. Total Environ.*, **753**, 141990.
- [9] He, L. Y., Ying, G. G., Liu, Y. S., Su, H. C., Chen, J., Liu, S. S., & Zhao, J. L., (2016). Discharge of swine wastes risks water quality and food safety: Antibiotics and antibiotic resistance genes from swine sources to the receiving environments. *Environment International*, **92–93**, 210–219.
- [10] Vu Quang Loi, et al., (2024). Removal of streptomycin from aqueous solution by 3-aminopropyltriethoxysilane-functionalized graphene oxide nanoparticle. *J Mater Sci: Mater Electron*, **35**: 2116.
- [11] Chopra M., Kaur P., Bernela M., & Thakur R., (2012). Synthesis and optimization of streptomycin loaded chitosan-alginate nanoparticles. *International Journal of Scientific & Technology Research*, **1(10)**:31-34.