

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CIPROFLOXACIN TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC CỦA THAN HOẠT TÍNH CHẾ TẠO TỪ VỎ MĂNG CỤT

Đến tòa soạn 05-08-2022

Đỗ Trà Hương*

Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

Doãn Văn Kiệt

Khoa Tự nhiên - Trường Đại học Tây Bắc

Email: huongdt.chem@tnue.edu.vn

SUMMARY

STUDY ON CIPROFLOXACIN ADSORPTION IN AQUEOUS SOLUTION OF ACTIVATED CARBON MATERIALS MADE FROM MANGOSTEEN PEEL

Successfully made activated carbon from mangosteen peel, which was physically activated and then chemically activated by ZnCl_2 (ACMP), with a mass ratio of MP: ZnCl_2 equal to 2:1, activation temperature 500°C , time. Activate for 180 minutes. Fabricated ACMP activated carbon has graphite structure, porous surface, specific surface area is $419,8554\text{ m}^2/\text{g}$, iodine index is 825 mg/g ; isoelectric point is equal to 5.34. The CIP adsorption efficiency was 98% at the initial concentration of 50 ppm. The maximum adsorption capacity CIP for ACMP has been determined as $q_{\text{max}} = 29.78\text{ mg/g}$.

Keywords: Adsorption, Mangosteen peel, Activated carbon, Ciprofloxacin, Aqueous solution.

1. MỞ ĐẦU

Ciprofloxacin (CIP) là một loại kháng sinh fluoroquinolon và được sử dụng rộng rãi trong điều trị các bệnh nhiễm trùng ở người và động vật trong vài thập kỷ gần đây. Do đó, nhiều loại hóa chất và các phương pháp vật lý, hóa học đã được phát triển để loại bỏ CIP từ nước thải như hấp phụ [1-13], quang xúc tác [14-18], điện phân [19], ozon hóa, oxy hóa [20], keo tụ [21], xử lý vi sinh vật [22]. Trong số các phương pháp này, hấp phụ đã được chứng minh là một phương pháp hiệu quả vì dễ vận hành, chi phí thấp và hiệu quả cao.

Than hoạt tính là chất hấp phụ thường được sử dụng trong thực tiễn do kích thước lỗ rỗng phát triển tốt, khả năng phản ứng của các nhóm chức bề mặt và diện tích bề mặt lớn cung cấp nhiều vị trí liên kết hơn để hấp phụ [23, 24]. Hiện nay hướng nghiên cứu chế tạo than hoạt tính từ các nguồn phụ phẩm nông nghiệp đang

được nhiều khoa học quan tâm vì nguồn nguyên liệu sẵn, dồi dào, giá thành rẻ. Măng cụt có tên khoa học là *Garcinia mangostana L* là loại cây thuộc họ Bứa. Măng cụt được trồng rất nhiều ở khu vực Đông Nam Á, Sri Lanka, Ấn Độ. Ngoài ra, loại cây này còn có ở một số nước nhiệt đới Nam Mỹ. Ví dụ như: Colombia, Puerto Rico,... Việt Nam cũng là một trong số các nước có thổ nhưỡng phù hợp để măng cụt phát triển. Tuy nhiên, măng cụt chỉ sinh trưởng tốt ở khu vực Nam Trung Bộ, Đông Nam Bộ, Tây Nam Bộ. Riêng Tây Nam Bộ (đồng bằng sông Cửu Long) có diện tích trồng măng cụt nhiều nhất, khoảng 4,9 nghìn ha, cho sản lượng khoảng 4,5 ngàn tấn. Vỏ măng cụt là phần bỏ đi của trái măng cụt, trong thành phần vỏ măng cụt, có chứa các hợp chất cellulose, lignin và hemicellulose là nguyên liệu chính để chế tạo than hoạt tính. Chính vì vậy, chế tạo than hoạt tính từ vỏ măng cụt, ứng dụng làm chất phụ xử

lý môi trường nước ô nhiễm các ion kim loại, phẩm nhuộm đã được nhiều nhà khoa học nghiên cứu [25-27]. Than hoạt tính điều chế theo hai bước chính: Than hóa các nguyên liệu thô bên dưới 1000 °C trong môi trường khí trơ, sau đó hoạt hóa với sự có mặt của chất oxy hóa thích hợp. Trong quá trình than hóa, hầu hết các hợp chất phi cacbon sẽ bị loại bỏ dẫn đến còn lại là cacbon có khối lượng cố định và có cấu trúc lỗ rỗng. Bước hoạt hóa sau sẽ được sử dụng để mở rộng đường kính của các lỗ nhỏ và cũng tạo ra lỗ chân lông mới để tăng cường khả năng hấp phụ mạnh của than hoạt tính. Sự ngậm tẩm của tiền chất than hoạt tính với các tác nhân hóa học như Na_2CO_3 , KOH , ZnCl_2 ...có thể ức chế sự hình thành hắc ín. Do đó, sự phát triển của cấu trúc xốp được cải thiện bằng quá trình hoạt hóa hóa học. Trong nước chưa có công trình nghiên cứu nào về hấp phụ CIP trên than hoạt tính chế tạo từ vỏ măng cụt. Chính vì vậy, trong bài báo này chúng tôi giới thiệu về cách chế tạo than hoạt tính từ vỏ măng cụt hoạt hóa vật lý sau đó hoạt hóa hóa học bằng ZnCl_2 , nghiên cứu hấp phụ CIP trong môi trường nước của than hoạt tính chế tạo được đây là điểm mới so với tác giả đã làm trước đó.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo than hoạt tính từ vỏ măng cụt

Măng cụt lấy về được rửa sạch bằng nước máy và nước cất nhiều lần để loại bỏ tất cả các hạt bụi bẩn, phơi khô, nghiền nhỏ, sau đó được đặt trong lò nung (Carbolite Sheffield, Anh, LMF4) nung ở nhiệt độ 500 °C trong 2 giờ, với tốc độ gia nhiệt 10 độ C / phút. Trong điều kiện thiếu oxy như vậy, vật liệu bị phân hủy nhiệt thành vật liệu carbon xốp và các hợp chất hydrocarbon. Sau đó mẫu được lấy ra làm nguội đến nhiệt độ phòng, rửa bằng nước cất cho đến khi pH bằng 7. Mẫu sau đó được sấy khô ở nhiệt độ 105 °C đến khối lượng không đổi, nghiền nhỏ, rây đến kích thước $d = 1\text{ mm}$. Vật liệu lúc này được ký hiệu là MP.

Vật liệu MP được trộn với ZnCl_2 rắn theo các tỷ lệ khối lượng MP : ZnCl_2 bằng 2:1 được nghiền trong cối mã não, và chuyển sang chén sứ 50 mL có nắp đậy. Một ít nước cất được thêm vào để tạo hỗn hợp sền sệt và sau đó khuấy trong 1 giờ. Các mẫu sau đó được nung đến 500 °C trong 180 phút. Sau khi hoạt hóa

hóa học, các sản phẩm được trung hòa bằng dung dịch HCl 0,5M. Sau đó, các mẫu được rửa sạch nhiều lần bằng nước cất cho đến khi dịch lọc của chúng đạt đến môi trường trung tính và sau đó sấy khô ở 110 °C trong 24 giờ. Mẫu than hoạt tính lúc này được ký hiệu là ACMP. Cuối cùng, ACMP được nghiền nhỏ và bảo quản trong lọ thủy tinh để sử dụng tiếp theo.

2.2. Khảo sát đặc điểm bề mặt, cấu trúc, thành phần hóa học của MP và ACMP

Hình thái học của vật liệu MP, ACMP được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), thành phần của vật liệu MP, ACMP được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng (EDS). Các nhóm chức bề mặt của vật liệu ACMP được phân tích bằng phổ hồng ngoại (FT- IR). Cấu trúc của vật liệu ACMP được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Diện tích bề mặt riêng vật liệu ACMP được xác định bằng phương pháp (BET). Các phép đo SEM, EDS, XRD, BET được thực hiện tại Viện Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Quang phổ hồng ngoại FT-IR được đo tại Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên -Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.3. Nghiên cứu hấp phụ CIP

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ CIP được tiến hành khảo sát là: pH dung dịch, thời gian, khối lượng ACMP, nồng độ CIP ban đầu. Để đảm bảo tính lặp lại, mỗi thí nghiệm đều được thực hiện ít nhất 3 lần trong cùng điều kiện. Kết quả là kết quả trung bình của 3 lần thí nghiệm.

Ảnh hưởng của pH: Cho vào mỗi bình 0,075 g ACMP và 25 mL dung dịch CIP có nồng độ đầu trung bình 50 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ), có pH thay đổi từ 3 đến 10, được giữ ổn định bởi dung dịch HNO_3 và NaOH . Tiến hành lắc trên máy lắc trong 60 phút, với tốc độ 300 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 1^\circ\text{C}$).

Ảnh hưởng thời gian: Cân 0,075 g ACMP cho vào bình tam giác có dung tích 100 mL, cho tiếp vào bình tam giác 25 mL dung dịch CIP có nồng độ trung bình 50 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). Các dung dịch trên được giữ ổn định ở pH = 6. Tiến hành lắc trong

khoảng thời gian 15 -120 phút, với tốc độ 300 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (25±1⁰C)

Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu ACMP: Cân ACMP cho vào bình tam giác có dung tích 100 mL với khối lượng thay đổi từ 0,03 - 0,2 g ACMP, cho tiếp vào bình tam giác 25 mL dung dịch CIP có nồng độ 50 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). Các dung dịch trên được giữ ổn định ở pH = 6. Tiến hành lắc trong 60 phút, với tốc độ 300 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (25±1⁰C).

Ảnh hưởng nồng độ ban đầu của CIP: Cho vào mỗi bình tam giác 0,075 g ACMP và 25 mL dung dịch CIP có nồng độ đầu trung bình thay đổi: 30-400 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). Các dung dịch trên được giữ ổn định ở pH = 6 bằng dung dịch HNO₃. Tiến hành lắc trong 60 phút, với tốc độ 300 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (25 ± 1⁰C).

Nồng độ của CIP trước và sau khi hấp phụ bằng vật liệu ACMP được xác định bằng phương pháp phổ tử ngoại khả kiến đo trên máy Hitachi UH5300 tại Trường Đại học Y dược - Đại học Thái Nguyên.

Hiệu suất hấp phụ CIP được tính theo công thức:

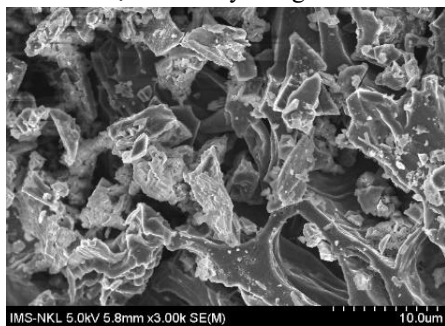
$$H \% = \frac{(C_0 - C_{cb})}{C_0} . 100 \% \quad (3)$$

Trong đó: C₀ là nồng độ dung dịch CIP ban đầu trước khi phân hủy (mg/L), C_{cb} là nồng độ dung dịch CIP sau khi phân hủy (mg/L), H là hiệu suất hấp phụ (%).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát tính chất vật lý, đặc điểm bề mặt của vật liệu MP và ACMP

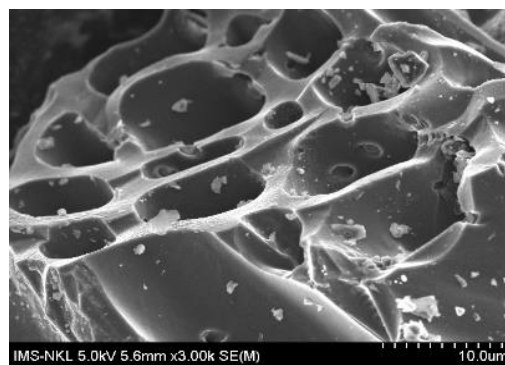
Kết quả chụp ảnh SEM của than hoạt tính MP và ACMP được trình bày trong hình 1 và 2.



Hình 1. Ảnh SEM của than hoạt tính MP

Kết quả phân tích phổ tán xạ năng lượng EDX của vật liệu MP và ACMP được chỉ ra trong

bảng 1, 2. Kết quả cho thấy ACMP có hàm lượng carbon tính theo khối lượng (81,45%) và (86,54%) theo nguyên tử và lượng oxy tính theo khối lượng (15,39%) và (12,27%) theo nguyên tử. Trong khi đó mẫu MP có hàm lượng carbon tính theo khối lượng (68,81%) và (76,86%) theo nguyên tử và lượng oxy tính theo khối lượng (24,73%) và (20,74%) theo nguyên tử. Sự tăng lên của hàm lượng carbon (cỡ 10%), sự giảm đi của hàm lượng oxy cho thấy đã hoạt hóa thành công vật liệu MP bằng ZnCl₂.



Hình 2. Ảnh SEM của than hoạt tính ACMP

Bảng 1. Kết quả phân tích EDX vật liệu MP

Nguyên tố	% Khối lượng	% Nguyên tử
C	68,81	76,86
O	24,73	20,74
Mg	0,70	0,39
P	0,38	0,16
Cl	0,13	0,05
K	4,76	1,63
Ca	0,50	0,17
Tổng cộng	100,00	100,00

Bảng 2. Kết quả phân tích EDX vật liệu ACMP

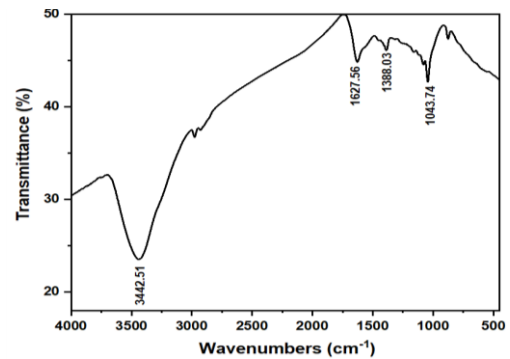
Nguyên tố	% Khối lượng	% Nguyên tử
C	81,57	86,74
O	15,31	12,22
P	0,20	0,08
Cl	0,22	0,08
K	2,70	0,88
Tổng cộng	100,00	100,00

Các nhóm chức trên bề mặt của ACMP được kiểm tra thông qua chụp phổ hồng ngoại FT-IR hình 3. Kết quả trên hình 3 cho thấy có vân phổ rộng ở 3442,51 cm⁻¹ đại diện cho nhóm -OH, vân phổ tại tần số 1627,56 cm⁻¹ được cho

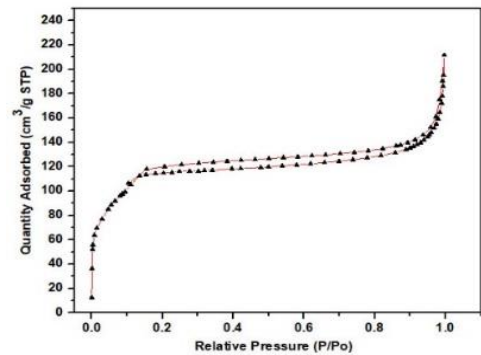
là của dao động hóa trị của nhóm cacbonyl C=O (cacboxylic). Sự hấp thụ hồng ngoại của nhóm CH đối xứng được chỉ ra tại đỉnh phổ 1388,03 cm^{-1} . vân phổ tại 1096,24 cm^{-1} có thể gán cho dao động của C-O [30].

Tính chất bề mặt và cấu trúc mao quản của than hoạt tính ACMP được nghiên cứu bằng phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ N_2 trên máy TriStar II Plus Version 2.03 thể hiện trên hình 4. Hình 4 cho thấy đường hấp phụ đẳng nhiệt nitơ của vật liệu ACMP có dạng loại IV và vòng lặp trễ H4. Đường đẳng nhiệt loại IV thường gặp trong chất hấp phụ xốp, trong đó xảy ra hiện tượng ngưng tụ mao quản. Hơn nữa, vòng lặp trễ H4 thường được tìm thấy trong chất hấp phụ có kích thước hạt từ vi mao quản đến kích thước mao quản trung bình. Hình 4 cho thấy thể tích khí N_2 bị hấp phụ ở áp suất tương đối P/P^0 (0–0,2) cho biết sự hiện diện của vật liệu có kích thước vi mao quản. Sự tồn tại của của vật liệu có kích thước mao quản trung bình được chỉ ra ở áp suất tương đối P/P^0 trong phạm vi 0,2–0,9. Hơn nữa, phần đuôi nhỏ ở áp suất tương đối P/P^0 gần hơn đến 1,0 ($> 0,9$) cho biết sự xuất hiện của vật liệu có kích thước mao quản lớn. Chính vì vậy vật liệu ACMP có kích thước mao quản trung bình là chủ yếu. Mặt khác, kết quả tính toán từ kết quả đo BET cho thấy thể tích mao quản trung bình là 0,279465 cm^3/g , đường kính lỗ xốp trung bình là 2,66249 nm phù hợp với kết quả của đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp nitơ các vật liệu ACMP. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu ACMP là 419,8554 m^2/g . Điều này cho thấy diện tích bề mặt riêng của than hoạt tính chế tạo từ vỏ sấu riêng hoạt hóa bằng ZnCl_2 cao hơn than hoạt tính chế tạo từ vỏ măng cụt hoạt hóa bằng H_3PO_4 [28]. Kết quả phân tích XRD, của ACMP được thể hiện trên hình 5 cho thấy hai các cực đại rộng trong phạm vi $2\theta = 20 - 30^\circ$ và $2\theta = 400 - 50^\circ$. Cả hai đỉnh được quy cho sự phản xạ mặt phẳng (002) và (100) của

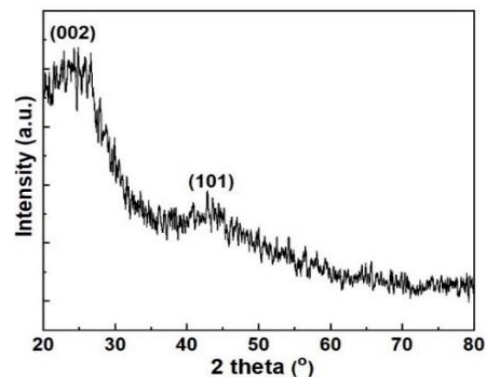
than hoạt tính. Do đó ACMP chế tạo được có cấu trúc than chì.



Hình 3. Phổ hồng ngoại FT-IR của ACMP



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ -giải hấp phụ nitơ của vật liệu ACMP

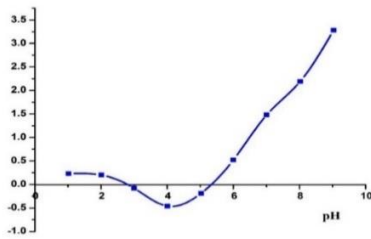


Hình 5. Giản đồ XRD của vật liệu ACMP

2.5. Xác định điểm đẳng điện của ACMP

Chuẩn bị các dung dịch NaCl 0,1 M có pH ban đầu (pH_i) đã được điều chỉnh tăng dần từ 0,94 đến 8,35. Lấy 9 bình nón có dung tích 100mL cho vào mỗi bình 0,05g ACMP. Sau đó cho lần lượt vào các bình nón 100 mL dung dịch có pH_i tăng dần đã chuẩn bị sẵn ở trên. Để yên trong vòng 48 h, sau đó đem lọc lấy dung dịch và xác định lại pH (pH_f) của các dung dịch

trên. Sự chênh lệch giữa pH ban đầu (pH_i) và pH cân bằng (pH_f) là $\Delta pH = pH_i - pH_f$, vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH vào pH_i , điểm giao nhau của đường cong với tọa độ mà tại đó giá trị $\Delta pH = 0$ cho ta điểm đẳng điện cần xác định. Từ kết quả ở hình 6, ta xác định điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của ACMP là $pH_{pzc} = 6,03$. Điều này cho thấy khi $pH < pH_{pzc}$ thì bề mặt AC tích điện dương, khi $pH > pH_{pzc}$ thì bề mặt ACMP tích điện âm.

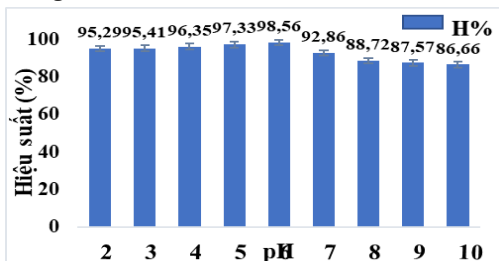


Hình 6. Đồ thị xác định điểm đẳng điện của ACMP

2.8. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ CIP của ACMP theo phương pháp hấp phụ tĩnh

2.8.1. Ảnh hưởng của pH

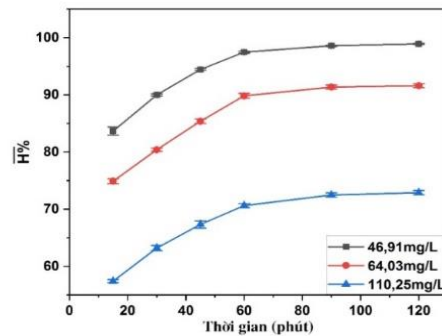
Quá trình hấp phụ bị ảnh hưởng rất nhiều bởi pH của môi trường. Sự thay đổi pH của môi trường dẫn đến sự thay đổi về bản chất của chất bị hấp phụ, các nhóm chức bề mặt, thế oxy hóa khử, dạng tồn tại của hợp chất đó. Vì vậy, pH luôn là yếu tố đầu tiên và quan trọng ảnh hưởng tới tất cả các quá trình xử lý môi trường nước hiện nay. Việc xác định được khoảng pH nhất định cho một quá trình nào đó để đạt hiệu quả cao nhất là không thể thiếu được.



Hình 7. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ CIP của ACMP

CIP là một loại thuốc kháng sinh, CIP tồn tại ở dạng cation (CIP^+) do có sự proton hóa của nhóm amin dưới pH 5,9. Khi pH lớn hơn 8,9, CIP tồn tại ở dạng anion (CIP^-) vì sự ion hóa của axit cacboxylic. Ngoài ra, tồn tại ở dạng lưỡng cực trong khoảng pH 5,9 -8,9 [10]. Sự phụ thuộc giá trị pH ban đầu đến hiệu suất hấp phụ CIP được chỉ ra trong hình.7. Hình 7 cho thấy hiệu suất hấp phụ CIP của vật liệu ACMP tăng dần từ giá trị pH từ 2-6 sau đó giảm dần từ 6-12, đặc biệt có sự suy giảm nhanh ở giá trị pH bằng 7. Điều này có thể được giải thích bằng tương tác tĩnh điện giữa điện tích bề mặt của ACMP và điện tích của CIP. Tại giá trị pH bằng 6 bề mặt ACMP tích điện âm nên có sự hấp phụ cation (CIP^+) trên bề mặt âm của ACMP mạnh mẽ. Sự suy giảm nhanh chóng sau khi pH 7 có thể được giải thích bởi tương tác đẩy giữa bề mặt tích điện âm của ACMP và CIP^- . Do vậy, chúng tôi lựa chọn pH hấp phụ tốt nhất đối với dung dịch CIP là khoảng pH = 6. Giá trị này được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo

2.8.2. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ



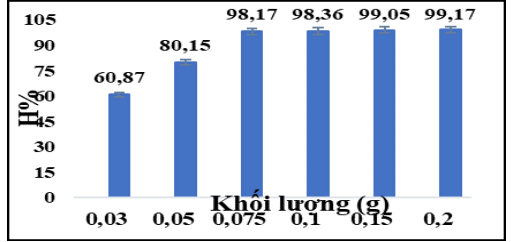
Hình 8. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ CIP vào thời gian

Hiệu quả sử dụng chất hấp phụ phụ thuộc vào tốc độ hấp phụ của chất tan từ pha lỏng vào pha rắn, được đánh giá qua hiệu suất hấp phụ khi tiến hành trong những khoảng thời gian khác nhau. Từ kết quả hình 8 ta thấy các đường đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ CIP vào thời gian khi khảo sát ở những

nồng độ khác nhau đều cho đáng hiệu đồ thị như nhau. Cụ thể là: trong khoảng thời từ 15 - 120 phút, hiệu suất hấp phụ tăng tương đối nhanh từ 15 - 60 phút và tăng theo quy luật gần như tuyến tính và dần ổn định trong khoảng thời gian 60 - 120 phút. Do vậy, thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 60 phút. Kết quả này được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

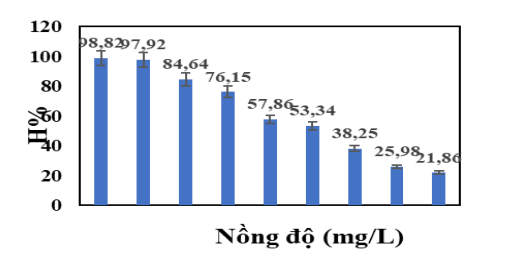
2.8.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng ACMP đến khả năng hấp phụ CIP

Kết quả từ hình 9 cho thấy khi tăng khối lượng ACMP hiệu suất hấp phụ CIP tăng, sự tăng này là tuyến tính trong khoảng khối lượng vật liệu hấp phụ từ 0,05 -0,75g. Điều này có thể lí giải do sự tăng lên của diện tích bề mặt và sự tăng lên của số vị trí các tâm hấp phụ. Nhưng dung lượng hấp phụ lại giảm là do dung lượng hấp phụ tỉ lệ nghịch với khối lượng. Tuy nhiên trong khoảng khối lượng ACMP tăng từ 0,075 – , 0,2g, hiệu suất hấp phụ tăng không nhiều (từ 98,17 - 99,17%). Vì vậy chúng tôi lựa chọn khối lượng ACMP bằng 0,075 g hay tỷ lệ khối lượng vật liệu: thể tích dung dịch bằng 3 g/L cho các nghiên cứu tiếp theo



Hình 9. Sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ CIP vào khối lượng chất hấp phụ

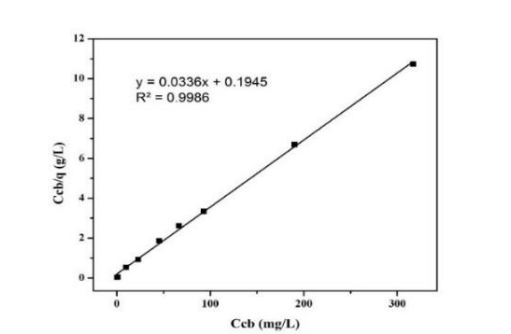
2.8.4. Khảo sát ảnh hưởng nồng độ đầu của MB



Hình 10. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào nồng độ đầu

Từ hình 10 ta thấy khi tăng nồng độ chất bị hấp phụ thì hiệu suất hấp phụ giảm và dung lượng hấp phụ tăng. Điều này được giải thích như sau:

Tốc độ hấp phụ tuân theo quy luật $v_{hp} = k_{hp} \cdot C \cdot (1 - \theta)$ θ : Độ che phủ
Ở nồng độ thấp (dung dịch loãng), $1 - \theta = \text{const}$, khi C tăng thì v_{hp} tăng tuyến tính. Tuy nhiên, giai đoạn này chỉ tồn tại ở một giới hạn nhất định tùy thuộc vào bản chất ion và chất hấp phụ. Sau đó, nếu tiếp tục tăng nồng độ thì v_{hp} tăng không đáng kể và đến một mức nào đó nếu tiếp tục tăng nồng độ thì v_{hp} hầu như không tăng nữa thậm chí có thể giảm đi.



Hình 11. Sự phụ thuộc của Ccb/q vào Ccb đối với sự hấp phụ CIP

Bảng 3. Dung lượng hấp phụ CIP cực đại (q_{max}) của vật liệu ACMP và một số vật liệu hấp phụ khác

STT	Vật liệu hấp phụ	Dung lượng hấp phụ (mg/g)	Tài liệu tham khảo
1	Than bèo	25.00	[1]
2	Nano Fe ₃ O ₄	24.00	[4]
3	Đất sét montmorillonite	128.00	[3]
4	Thân và lá khoai tây	23.36	[8]
5	Axit humic	13.64	[9]
6	Than tre	36.02	[10]
7	Graphene xấp-protein đậu nành	160.00	[13]
8	Than hoạt tính chế tạo từ vỏ măng cụt	29.76	Công trình này

Phân tích đẳng nhiệt hấp phụ đóng vai trò rất quan trọng cho mục đích thiết kế thí nghiệm và chế tạo vật liệu hấp phụ. Các số liệu thực nghiệm được phân tích với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir vì chúng là cổ điển và

đơn giản mô tả cân bằng giữa các ion hấp phụ trên chất hấp phụ và các ion trong dung dịch tại một nhiệt độ không đổi. Kết quả thể hiện trong hình 11. Từ hình 11 xác định được dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max} = 29,76 \text{ mg/g}$ và hằng số $b = 0,173 \text{ (L/g)}$. Sự hấp phụ CIP của ACMP được mô tả tốt theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Điều này được thể hiện thông qua hệ số hồi quy của phương trình: $R^2 = 0,9653$. Kết quả so sánh dung lượng hấp phụ CIP trên các vật liệu hấp phụ khác nhau (bảng 3) cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại ($q_{\max}$) của vật liệu ACMP đối với CIP là tương đối cao.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công than hoạt tính từ vỏ măng cụt hoạt hóa vật lý sau đó hoạt hóa hóa học bằng ZnCl_2 (ACMP), với tỷ lệ khối lượng MP : ZnCl_2 bằng 2:1, nhiệt độ hoạt hóa 500°C , thời gian hoạt hóa 180 phút. Than hoạt tính ACMP chế tạo được có cấu trúc than chì, bề mặt xốp, diện tích bề mặt riêng là $419,8554 \text{ m}^2/\text{g}$, chỉ số iot bằng 825 mg/g ; điểm đẳng điện bằng 5,34. Hiệu suất hấp phụ CIP đạt 98% tại nồng độ ban đầu 50 ppm. Đã xác định được dung lượng hấp phụ cực đại đối với CIP của ACMP là $q_{\max} = 29,78 \text{ mg/g}$. Do đó than hoạt tính ACMP được hoạt hóa với ZnCl_2 có triển vọng trong việc xử lý thuốc kháng sinh. Đây là một vật liệu rẻ tiền và khả thi trong việc loại bỏ thuốc kháng sinh ra khỏi nguồn nước thải bị ô nhiễm.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên theo đề tài cấp cơ sở, mã số: TNUE-2022-07;

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Murat Yilmaz, Tariq J. Al-Musawi, Morteza khodadadi Saloot, Aram Dokht Khatibi, Marziyeh Baniasadi, Davoud Balarak (2022) Synthesis of activated carbon from Lemna minor plant and magnetized with iron (III) oxide magnetic nanoparticles and its application in removal of CiprofoxacinBiomass, Conversion and Biorefinery <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02279-y>.

2. Chia-Chang Lin, Cheng-Yen Lee (2020) Adsorption of ciprofloxacin in water using Fe_3O_4 nanoparticles formed at low temperature and high reactant concentrations in a rotating packed bed with co-precipitation Materials Chemistry and Physics, Volume 240, 15 January 2020, 122049 <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058419308454>

3. Buket Gulen, Pelin Demircivi (2020) Adsorption properties of flouroquinolone type antibiotic ciprofloxacin into 2:1 dioctahedral clay structure: Box-Behnken experimental design, Journal of Molecular Structure Volume 1206, 15 April 2020, 127659. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022286019317685>

4. Davoud Balarak 1, Mohadeseh Zafariyan and Kethineni Chandrika (2020) adsorption of ciprofloxacin from aqueous solution onto Fe_3O_4 / graphene oxide nanocomposite, ijpsr, 2020; vol. 11(1): 268-274.

5. Chinenye Adaobi Igwegbea, Stephen N. Obaa, Chukwunonso O. Aniagora, Adewale George Adeniyib, Joshua O. Ighaloe, (2020) Adsorption of ciprofloxacin from water: A comprehensive review, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.023>.

6. Ayça Avcı, İsmail İnci, Nilay Baylan (2020). “Adsorption of ciprofloxacin hydrochloride on multiwall carbon nanotube”, Journal of Molecular Structure, Volume 1206, 15 April 2020, 127711 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127711>

7. Man Wang, Gang Li, Lihui Huang, Jing Xue, Quan Liu, Nan Bao, Ji Huang (2017) Study of ciprofloxacin adsorption and regeneration of activated carbon prepared from Enteromorpha prolifera impregnated with H_3PO_4 and sodium benzenesulfonate, Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 139, May 2017, Pages 36-42, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.006>.

8. Ruining Li, Zhaowei Wang, Jialei Guo, Yan Li, Hanyu Zhang, Junmin Zhu and Xiaoyun Xie (2017) Enhanced adsorption of

ciprofloxacin by KOH modified biochar derived from potato stems and leaves, *Water Science & Technology*, doi: 10.2166/wst.2017.636.

9. Xiaohui Liu, Shaoyong Lu, Ying Liu, Wei Meng and Binghui Zheng (2017). Adsorption of sulfamethoxazole (SMZ) and ciprofloxacin (CIP) by humic acid (HA): characteristics and mechanism. *RSC Adv.*, 2017, 7, 50449–50458. DOI: 10.1039/c7ra06231a.

10. Li Wang, Guangcai Chen, Chen Ling, Jianfeng Zhang, and Kathryn Szerlag (2017). Adsorption of Ciprofloxacin on to Bamboo Charcoal: Effects of pH, Salinity, Cations, and Phosphate. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. DOI 10.1002/ep

11. Danyang Yin, Zhengwen Xu, Jing Shi, Lili Shen and Zexiang He (2017) Adsorption characteristics of ciprofloxacin on the schorl: kinetics, thermodynamics, effect of metal ion and mechanisms, *Journal of Water Reuse and Desalination*, doi: 10.2166/wrd.2017.143.

12. Xiaona Li , Shuo Chen, Xinfei Fan, Xie Quan, Feng Tan, Yaobin Zhang, Jinsuo Gao (2015), Adsorption of ciprofloxacin, bisphenol and 2-chlorophenol on electrospun carbon nanofibers: In comparison with powder activated carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 447, 1 June 2015, Pages 120 - 127. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.042>.

13. Yuan Zhuang, Fei Yu, Jie Ma and Junhong Chen (2015) Adsorption of ciprofloxacin onto graphene-soy protein biocomposites, *New J. Chem.*, 2015, 39, 3333–3336. DOI: 10.1039/c5nj00019j.

14. S.A.C. Carabineiro, T. Thavorn-Amornsri, M.F.R. Pereira , J.L. Figueiredo (2011) Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. *Water Research*, Volume 45, Issue 15, 1 October 2011, Pages 4583-4591.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.008>.

15. Katia González Labrada, Diana Rosa Alcorta Cuello, Israel Saborit Sánchez, Marise García Batle, Marie-Hélène Manero, Laurie Barthe, Ulises Javier Jáuregui-Haza (2019).

“Optimization of ciprofloxacin degradation in wastewater by homogeneous sono-Fenton process at high frequency”. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, <https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1530177>.

16. A.S. Basaleh , Ahmed Shawky b , , Z.I. Zaki (2021). “Visible light-driven photodegradation of ciprofloxacin over sol-gel prepared Bi₂O₃-modified La-doped NaTaO₃ nanostructures”, *Ceramics International* 47 (2021) 19205–19212, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.268>.

17. Indrani Mukherjee, Vatsala Cilamkoti, and Raj Kumar Dutta Sunlight-Driven, (2021). “Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin by Carbon Dots Embedded in ZnO Nanostructures”. *ACS Applied Nano Materials*. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00883>.

18. Sourav Das, Soumen Ghosh , Ananyo Jyoti Misra, Ashok J. Tamhankar, Amrita Mishra, Cecilia Stålsby Lundborg, Suraj K. Tripathy (2021). “Sunlight Assisted Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin in Water Using Fe Doped ZnO Nanoparticles for Potential Public Health Applications”. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2018, 15, 2440; doi:10.3390/ijerph15112440.

19. Anna Ulyankina, Tatiana Molodtsova, Mikhail Gorshenkov, Igor Leontyev, Denis Zhigunov, Elizaveta Konstantinova, Tatiana Lastovina, Jakub Tolasz, Jirí Henych, Nadia Licciardello, Gianaurelio Cuniberti, Nina Smirnova (2021). “Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water at nano-ZnO prepared by pulse alternating current electrochemical synthesis”, *Journal of Water Process Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101809>.

20. Tra Huong Do, Xuan Linh Ha, Thi Tu Anh Duong, Phuong Chi Nguyen, Ngoc Bich Hoang, Thi Kim Ngan Tran (24/11/2021), “Optimization, Kinetics, Thermodynamic and Arrhenius Model of the Removal of Ciprofloxacin by Internal Electrolysis with Fe-

Cu and Fe-C Materials”, *Processes* 2021, 9, 2110. <https://doi.org/10.3390/pr9122110>.

21. Bavo De Witte, Jo De wulf, Kristof Demeestere Herman Van Langenhove (2009) Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 161, Issues 2–3, 30 January 2009, Pages 701-708, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.021>

22. Jia Qian Jiang Zhengwei Zhou Ole Pahl (2012) Preliminary study of ciprofloxacin (CIP) removal by potassium ferrate(VI), *Separation and Purification Technology*, Volume 88, 22 March 2012, Pages 95-98, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.12.021>.

23. Li Li, Jin Liu, Jie Zeng, Jiaoqing Li, Yongxuan Liu, Xiaowen Sun, Liangzheng Xu, Lin Li (2021). “Complete Degradation and Detoxification of Ciprofloxacin by a Micro-/Nanostructured Biogenic Mn Oxide Composite from a Highly Active Mn^{2+} -Oxidizing *Pseudomonas* Strain”. *Nanomaterials* 2021, 11, 1660. <https://doi.org/10.3390/nano11071660>.

24. Saygılı, H., Güzel, F., Önal, Y., 2015. Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 93, 84-93.

25. Ahmad, M.A., Alrozi, R., (2010). “Optimization of preparation conditions for

mangosteen peel based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology”. *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 883-890. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.049>.

26. Chen, Y., Huang, B., Huang, M., Cai, B., (2011). “On the preparation and characterization of activated carbon from mangosteen shell”. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 563, 42 (5), 837 - 842. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.01.007>.

27. Foo, K.Y., Hameed, B.H., (2012). “Factors affecting the carbon yield and adsorption capability of the mangosteen peel activated carbon prepared by microwave assisted K_2CO_3 activation”. *Chemical Engineering Journal*, 180, 66-74. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.002>.

28. Zhang, Z.; Xu, L.; Liu, Y.; Feng, R.; Zou, T.; Zhang, Y.; Kang, Y.; Zhou, P. Efficient Removal of Methylene Blue Using the Mesoporous Activated Carbon Obtained from Mangosteen Peel Wastes: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies. *Microporous and Mesoporous Materials* 2021, 315, 110904, doi:10.1016/j.micromeso.2021.110904.

Liên hệ: Đỗ Trà Hương

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên.
Số 20, đường Lương Ngọc Quyến, Thành phố Thái Nguyên

Email: huongdt.chem@tnue.edu.vn

Điện thoại: +84-977583899