

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU ZnO-BIOCHAR BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA SIÊU ÂM, ỨNG DỤNG ĐỂ THỬ NGHIỆM XỬ LÝ KHÁNG SINH CIPROFLOXACIN TRONG NƯỚC

Đến tòa soạn 07-07-2022

Trần Quốc Toàn^{1*}, Tống Thị Loan^{1,2}

1. Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

2. Trường THCS Đồng Đăng – Lạng Sơn

Email: toantq@tnue.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS OF ZnO-BIOCHAR BY SONOCHEMICAL METHOD, APPLICATIONS TO REMOVE CIPROFLOXACIN ANTIBIOTICS IN WATER

Currently, the occurrence of antibiotic in the water environment has raised serious concerns. Therefore, the effective removal of antibiotic pollutants has become a research hotspot in the field of water treatment. This study reported the results of removal of the antibiotic Ciprofloxacin (CFX) in water using ZnO-Biochar materials (RHZ) fabricated by sonochemical method. ZnO-Biochar materials was characterized by X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM). The influence of factors such as pH (3-9), a mass of RHZ material (200-500 mg), and the initial concentration of CFX (10-100 ppm) was investigated. The research results show that, at the optimal conditions for CFX processing: pH=5.0, RHZ dosage is 4g/L, CFX concentration is 10 ppm, about 96.59% of CFX has been processed in the CFX process. time 180 minutes.

Keywords: Antibiotics, sonochemical method, ZnO-Biochar, remove, Ciprofloxacin.

1. GIỚI THIỆU

Thuốc kháng sinh được nghiên cứu và phát triển mạnh mẽ để chữa trị và phòng bệnh cho con người, vật nuôi từ những năm 40 của thế kỉ XX. Tuy nhiên, chỉ có một phần kháng sinh được hấp thu và chuyển hóa trong cơ thể người, vật nuôi, còn phần lớn (khoảng 50 - 80%) được thải vào môi trường gây ô nhiễm môi trường sinh thái [1-3]. Ciprofloxacin (CFX) là thuốc kháng sinh fluoroquinolone thế hệ thứ 2, có phổ kháng khuẩn rộng, được biết đến là 1 trong những kháng sinh mạnh nhất trong nhóm fluoroquinolone dùng điều trị các bệnh nhiễm khuẩn như như hô hấp, tiết niệu, ruột (tiêu chảy, thương hàn)... Hiện nay CFX đang bị kháng thuốc nhiều do sự lạm dụng trong điều trị đặc biệt là ở các nước phát triển [3]. Việc loại bỏ kháng sinh nói chung và

CFX nói riêng là rất quan trọng vì kháng sinh tồn dư trong nước gây độc đối với sinh vật trong môi trường và có thể gây ra tình trạng kháng kháng sinh [2-3]. Nhiều kỹ thuật khác nhau đã được phát triển và sử dụng để loại bỏ kháng sinh như hấp phụ, màng sinh học, phân hủy quang xúc tác, oxy hóa nâng cao, Fenton [4-9]... Trong đó, quang xúc tác hấp phụ sử dụng ánh sáng tia cực tím (UV) được quan tâm rất nhiều do hiệu quả xử lý cao, thân thiện với môi trường. Trong các chất bán dẫn TiO_2 và ZnO được đánh giá là chất xúc tác quang có nhiều triển vọng. So với TiO_2 , ZnO có khả năng xúc tác quang hóa cao hơn do có phổ hấp thụ ánh sáng mặt trời rộng hơn của TiO_2 [9-10]. Để tăng hoạt tính quang xúc tác, mở rộng phạm vi ứng dụng của ZnO trong vùng khả kiến cần làm giảm độ rộng vùng cấm của nó

bằng cách làm giảm kích thước của hạt bằng cách tạo ra vật liệu có kích thước nano hoặc phân bố chúng trên một chất nền (vật liệu cacbon...),... Các vật liệu này được coi là các vật liệu quang xúc tác hấp phụ thể hệ mới, có khả năng loại bỏ các chất ô nhiễm như kháng sinh một cách hiệu quả [6-7]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi công bố kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZnO-Biochar bằng phương pháp hóa siêu âm, ứng dụng xử lý kháng sinh CFX trong môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu

Vỏ trấu thu thập tại các nhà máy xay xát trên địa bàn tỉnh Thái Nguyên được rửa sạch và sấy khô đến độ ẩm <5%, có chứa khoảng 40% cellulose, 30% lignin, 20% silica [7]. Các hóa chất Ciprofloxacin, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NaOH, HCl là hóa chất tinh khiết được mua từ Merck. Nước sử dụng trong các thí nghiệm là nước cất 2 lần và nước khử ion.

2.2. Chế tạo vật liệu

- Vỏ trấu được rửa sạch bằng nước cất 2 lần, sấy khô trước khi được đốt ở 800°C trong 5 phút ở môi trường yếm khí [7], sau đó đổ nhanh vào nước lạnh trước khi lọc và sấy khô ở 80°C trong 24 giờ thu được than trấu khô, kí hiệu là RH.

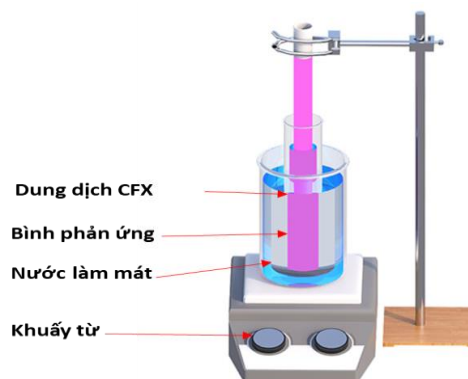
- Cân 5g RH cho vào cốc thủy tinh 1000 mL (đặt trong bể rung siêu âm) sau đó thêm vào cốc 150 mL dung dịch NaOH 0,5M. Tiếp theo nhỏ từ từ 150 mL dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,25M vào cốc, khuấy trộn đều hỗn hợp sau đó tiến hành rung siêu âm (ở tần số 50 kHz, công suất 250 W) trong 30 phút. Kết tủa thu được sau phản ứng được lọc, rửa nhiều lần bằng nước khử ion đến môi trường trung tính, sau đó sấy khô ở 80°C trong 24 giờ, ủ nhiệt ở 400°C trong 1 giờ. Vật liệu thu được (kí hiệu là RHZ) sau khi để nguội, đem nghiền nhỏ và bảo quản trong bình hút ẩm.

2.3. Phương pháp xác định một số đặc trưng lý hóa của vật liệu

Vật liệu RHZ sau khi chế tạo được xác định hình thái học bề mặt bằng phương pháp hiển vi điện sử quét (SEM) (trên máy FESEM Hitachi S-4800), thành phần hóa học bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng (EDX) (trên máy FESEM Hitachi S-4800). Cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) (ghi trên máy D8 Advanced Brucker).

2.4. Nghiên cứu khả năng xử lý CFX của vật liệu

Khả năng xử lý CFX của vật liệu RHZ được đánh giá bằng cách nghiên cứu quang xúc tác hấp phụ dung dịch CFX dưới sự chiếu sáng của tia UVA được phát ra từ đèn Philip - 8W. Mô hình thí nghiệm được mô tả ở hình 1.



Hình 1. Mô hình thí nghiệm xử lý CFX

Bình phản ứng được làm mát xung quanh bằng nước để duy trì nhiệt độ phản ứng là 25°C . Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý CFX của vật liệu RHZ được tiến hành khảo sát là: pH, khối lượng vật liệu RHZ, nồng độ CFX ban đầu. Thí nghiệm được tiến hành như sau: Cân một lượng vật liệu RHZ ($200 \div 500$ mg) cho vào ống đong chứa 400 mL dung dịch CFX (nồng độ $10 \div 100$ ppm, được gây nhiễm nhân tạo). Điều chỉnh pH của dung dịch đến các giá trị 3,0; 5,0; 7,0 và 9,0. Trộn đều dung dịch, sau đó khuấy từ trong bóng tối 60 phút để đạt trạng thái cân bằng động. Sau đó khuấy đều dung dịch, đồng thời chiếu sáng dung dịch bằng bức xạ của đèn UVA (Philip-8W) trong thời gian 180 phút, thể tích mẫu mỗi lần lấy là 1,5 mL. Dung dịch lấy ra được ly tâm với tốc độ 6000 vòng/phút trong 20 phút để lọc bỏ pha rắn. Nồng độ CFX trước và sau quá trình xử lý được xác định bằng máy quang phổ hấp thụ phân tử (UV-Vis Hitachi UH5300) tại bước sóng $\lambda = 272$ nm theo phương pháp đường chuẩn. Lượng chất CFX bị xử lý được đánh giá qua hiệu suất theo công thức:

$$H = \frac{C_0 - C_{cb}}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

Trong đó:

+ C_0 : nồng độ của chất tại thời điểm ban đầu (ppm);

+ C_{cb} : nồng độ của chất tại thời điểm sau khi phản ứng quang xúc tác (ppm).

2.5. Khả năng thu hồi và tái sử dụng vật liệu

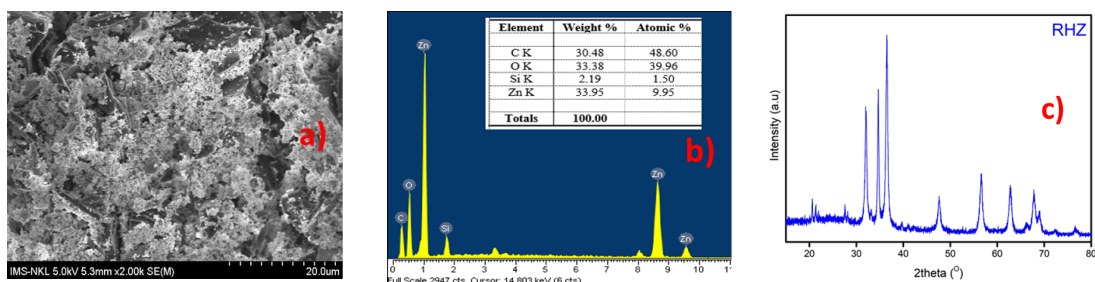
Lấy 1,0 gam vật liệu RHZ đem xử lý CFX trong thời gian 180 phút ở điều kiện tối ưu, sau đó lọc chân không lấy RHZ, rửa bằng nước khử ion, li tâm sau đó sấy khô ở 80 °C. RHZ sau đó được tái sử dụng cho các thí nghiệm xử lý CFX tiếp theo. Hiệu suất xử lý CFX bằng vật liệu RHZ được tính theo công thức (1).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Một số đặc trưng lý hóa của vật liệu

Kết quả phân tích ảnh SEM (hình 2.a) cho thấy, vật liệu RHZ gồm các hạt ZnO hình đa giác phân bố khá đồng đều, bám lên bề mặt của RH có cấu trúc tấm mỏng. Kết quả phân tích EDX của RHZ (hình 2.b) cho thấy, có xuất hiện các pic đặc trưng của C, O, Si, Zn, chứng tỏ RHZ có thành phần chính là C, O, Si, Zn,

trong đó C, O, Zn có hàm lượng cao nhất. Như vậy, vật liệu RHZ được tổ hợp từ RH và ZnO. Kết quả phân tích cấu trúc của RHZ bằng phép đo XRD (hình 2.c) cho thấy, giản đồ XRD của RHZ xuất hiện đỉnh (002) với cường độ lớn $2\theta=23^\circ$ ứng với đỉnh của cấu trúc lớp carbon chứa nhiều các liên kết oxi [8], [10] và các đỉnh đặc trưng 2θ tại 31.20, 34.70, 36.52, 47.61, 56.58, 62.85, 66.41, 67.93, 69.08, 72.54 và 76.85° tương ứng với các mặt (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (212), (201), (202) và (203) của cấu trúc lục giác wurtzite ZnO [8]. Vật liệu tổ hợp RHZ có các đỉnh đặc trưng của cả ZnO và RH chứng tỏ ZnO được tạo ra trên bề mặt của RH, kết quả này phù hợp với kết quả ảnh SEM và EDX.

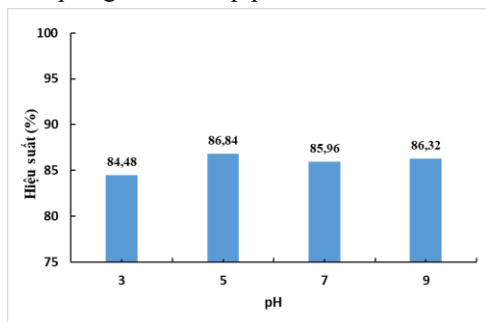


Hình 2. (a) ảnh SEM, (b) phổ EDX, (c) giản đồ XRD của vật liệu RHZ

3.2. Khả năng xử lý CFX của vật liệu

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

pH là yếu tố quan trọng ảnh hưởng lớn đến quá trình quang xúc tác hấp phụ.



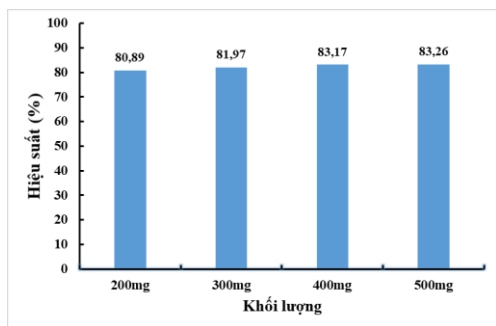
Hình 3. Hiệu suất xử lý CFX bằng vật liệu RHZ ở các pH khác nhau

Kết quả hình 3 cho thấy, khi tăng pH từ 3,0 đến 5,0 thì hiệu suất xử lý CFX tăng từ 84,48% lên 86,84%, còn khi pH tăng từ 5,0 đến 9,0 hiệu suất xử lý CFX giảm. Điều này có thể được giải thích do CFX có hai giá trị pKa là

6,1 và 8,7 nên khi $pH < 6,1$ thì CFX tồn tại ở dạng cation, lực hút tĩnh điện giúp cho sự hấp phụ cation CFX trên bề mặt âm điện của chất xúc tác RHZ tăng, làm tăng khả năng tạo các gốc oxi hóa và hiệu suất xử lý quang xúc tác. Khi $pH > 6,1$ thì CFX tồn tại ở dạng ion lưỡng cực và anion nên sự hấp phụ các dạng này trên bề mặt RHZ không thuận lợi bằng dạng cation, làm giảm khả năng tạo gốc oxi hóa nên làm giảm hiệu suất quang xúc tác [2], [7]. Sau 180 phút chiếu sáng bằng đèn UVA, hiệu suất xử lý CFX ở $pH = 5,0$ đạt giá trị cao nhất là 86,84%. Do vậy $pH = 5,0$ được chọn là giá trị tối ưu và được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Ảnh hưởng của khối lượng RHZ đến hiệu suất xử lý CFX được chỉ ra ở hình 4.



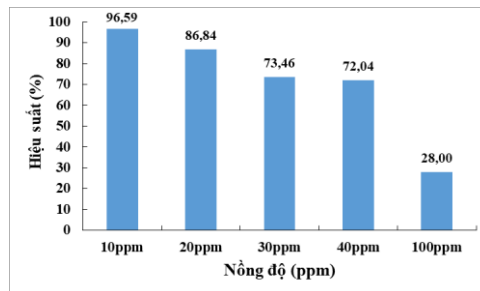
Hình 4. Hiệu suất xử lý CFX với khối lượng RHZ khác nhau

Kết quả ở hình 4 cho thấy, khối lượng vật liệu RHZ tăng từ 200 mg đến 400 mg thì hiệu suất xử lý CFX tăng từ 80,89% lên 83,17%. Tuy nhiên, khi khối lượng RHZ tăng từ 400 mg lên 500 mg thì hiệu suất xử lý CFX tăng chậm, không đáng kể (từ 83,17% lên 83,26%). Điều này được giải thích là dưới ánh sáng tử ngoại chiếu từ đèn UVA, các phân tử RHZ đã được hoạt hóa trở thành “chất xúc tác hoạt động”, tạo ra các gốc tự do như superoxit, hydroxyl [10]. Các gốc hoạt động này sẽ oxi hóa “các chất ô nhiễm” thành các hợp chất hữu cơ tạo ra các chất CO₂ và H₂O hoặc các phân tử đơn giản thứ cấp. Khi khối lượng của vật liệu tăng thì diện tích bề mặt quang xúc tác tăng, tạo ra càng nhiều gốc tự do hoạt động nên hiệu quả xử lý CFX tăng [11]. Tuy nhiên khi khối lượng chất xúc tác lớn dẫn đến cản trở ánh sáng tiếp xúc làm CFX phân hủy không nhiều. Do đó, khối lượng RHZ là 400 mg được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ CFX ban đầu

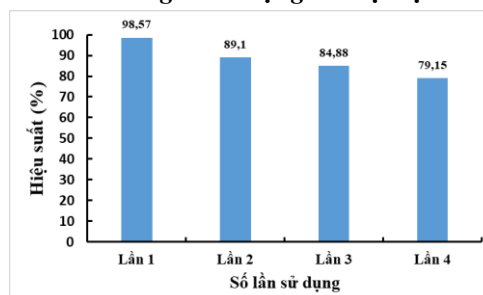
Hiệu suất xử lý CFX phụ thuộc nồng độ đầu của CFX, kết quả phân tích được thể hiện ở hình 5. Kết quả cho thấy, với cùng khối lượng RHZ là 400 mg, nồng độ đầu của CFX 10 ppm thì hiệu suất xử lý CFX đạt 96,59%. Khi tăng nồng độ đầu của CFX từ 10 ppm đến 100 ppm, hiệu suất xử lý CFX giảm từ 96,59% xuống 28,00% sau 180 phút chiếu sáng bằng đèn UVA. Điều này được giải thích là ở cùng điều kiện thí nghiệm, cùng một lượng vật liệu sẽ tạo ra cùng lượng gốc tự do, nên xử lý được lượng CFX nhất định. Ở nồng độ CFX cao, khối lượng RHZ giữ nguyên thì lượng gốc tự do hình thành trong quá trình quang xúc tác giảm,

do đó giảm hiệu suất xử lý CFX [10]. Khi CFX có C₀=10 ppm, sau 180 phút quang xúc tác hấp phụ cho hiệu suất loại bỏ CFX cao nhất. Vì thế, chúng tôi chọn nồng độ CFX ban đầu là 10 ppm làm giá trị tối đa có thể xử lý.



Hình 5. Hiệu suất xử lý CFX ở các nồng độ đầu khác nhau

3.2.4. Khả năng tái sử dụng của vật liệu



Hình 6. Hiệu suất xử lý CFX khi tái sử dụng vật liệu RHZ

Khả năng tái sử dụng của vật liệu có ý nghĩa quan trọng để đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu trong thực tiễn. Vật liệu RHZ sau khi xử lý CFX được thu hồi, rửa giải nhiều lần bằng nước khử ion, sau đó sấy khô. Kết quả nghiên cứu hiệu suất xử lý CFX sau 4 lần tái sử dụng vật liệu được trình bày trong hình 6. Kết quả cho thấy, vật liệu RHZ đạt hiệu suất xử lý CFX đến 79,15% (gần 80%) sau 4 lần sử dụng. Ngoài ra độ lệch chuẩn của các lần thí nghiệm là rất nhỏ. Điều đó chứng tỏ vật liệu RHZ có khả năng tái sử dụng, thu hồi cao, tiết kiệm kinh tế trong xử lý CFX.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công vật liệu ZnO-Biochar (RHF) bằng phương pháp hóa siêu âm ứng dụng xử lý kháng sinh CFX trong môi trường nước. Kết quả khảo sát cho thấy, ở điều kiện pH = 5,0, khối lượng vật liệu RHZ là 400 mg, nồng độ đầu CFX 10 ppm thì hiệu suất xử lý CFX đạt giá trị lớn nhất là 96,59%. Vật

liệu RHZ có khả năng tái sử dụng tốt, với 79,15% lượng CFX được xử lý sau 4 lần sử dụng. Các kết quả thu được sẽ là cơ sở cho định hướng nghiên cứu nhằm ứng dụng trong việc xử lý nguồn nước bị ô nhiễm kháng sinh.

Lời cảm ơn: Các tác giả xin chân thành cảm ơn Bộ GD&ĐT đã hỗ trợ kinh phí cho nghiên cứu này thông qua đề tài cấp bộ. Mã số B2021-TNA-15

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Amanda Van Epps & Lee Blaney, Antibiotic Residues in Animal Waste: Occurrence and Degradation in Conventional Agricultural Waste Management Practices, *Curr Pollution Rep*, 2, pp.135–155, (2016).
2. Tran Quoc Toan, Do Tra Huong, Ha Xuan Linh, Nguyen Huyen Phuong, Nguyen Anh Tien, Ngo Thi Cam Quyen, and Chau Hung Dung, Study of the Ciprofloxacin Adsorption of Activated Carbon Prepared from Mangosteen Peel, *Appl. Sci.* 12, 8770, (2022).
3. Nguyễn Thị Thùy Dương, Nguyễn Thị Nhâm, Phạm Thị Vân, Nguyễn Minh Việt, Đoàn Thị Hoa, Trần Thị Việt Hà, Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng cấu trúc vật liệu ZnO/G-C₃N₄ để xử lý kháng sinh ciprofloxacin trong nước, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 27 (2), 13-17 (2022).
4. Vũ Thanh Liêm, Nguyễn Ngọc Tùng, Lê Vũ Tiến, Đào Sỹ Đức, Phân hủy kháng sinh ampicilin bằng kỹ thuật Fenton dị thể sử dụng tro bay biến tính, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 25(2), 87-93, (2020).
5. Alam G. Trovo, Raquel F.P. Nogueira, Ana Agu, Amadeo R. Fernandez-Alba, Carla Sirtori, Sixto Malato, Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton Chemical and toxicological evaluation, *Water Research*, 43, pp. 3922-3931, (2009).
6. Mai Hùng Thanh Tùng, Bùi Thị Ngọc Trúc, Hồ Minh Thiện, Nguyễn Thanh Việt, Phan Thị Diệu, Trần Thị Thu Phương, Nguyễn Thị Diệu Cẩm, Nguyễn Trí Quốc, Tổng hợp vật liệu xúc tác quang g-C₃N₄/BiVO₄ và ứng dụng xử lý chất kháng sinh trong môi trường nước, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 26 (4A), tr. 46-51, (2021).
7. Trần Quốc Toàn, Trần Kim Ngân, Mai Thị Phương Ly, Trần Thị Phương Anh, Nguyễn Thị Mai, Hà Xuân Linh, Chế tạo một bước vật liệu tổ hợp cấu trúc nano than trấu/Fe₃O₄ bằng phương pháp đồng kết tủa có sự hỗ trợ của siêu âm và thăm dò ứng dụng xử lý kháng sinh Sulfamethoxazole trong nước, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Thái Nguyên*, 226(11), tr. 365-370, (2021).
8. Fu H, Li X, Wang J, Lin P, Chen C, Zhang X, Suffet IHM, Activated carbon adsorption of quinolone antibiotics in water: Performance, mechanism, and modeling, *J Environ Sci (China)*, 56, pp.145-152, (2017).
9. Mohammad Malakootian, Alireza Nasiri & Majid Amiri Gharaghani, Photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic by TiO₂ nanoparticles immobilized on a glass plate, *Journal Chemical Engineering Communications*, 207(1), pp. 56-72, (2020).
10. Adhikari, S., D. Sarkar, and G. Madras, Synthesis and photocatalytic performance of quasi-fibrous ZnO, *RSC advances*, 4(99), pp. 55807-55814, (2014).
11. Hyun Min Jang, Seunghyun Yoo, Sunkyu Park, Eunsung Kan, Engineered biochar from pine wood: Characterization and potential application for removal of sulfamethoxazole in water, *Environmental Engineering Research*, 24(4), tr. 608-617, (2019).