

NÂNG CAO HIỆU QUẢ XỬ LÝ KHÁNG SINH CIPROFLOXACIN TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC CỦA CÁC VẬT LIỆU HYDROTALCITE BIẾN TÍNH BẰNG ION Co^{2+}

Đến tòa soạn 15-05-2024

Vũ Văn Nhượng*, Phạm Thị Hà Thanh

Khoa Hóa học, trường ĐH Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

*Email:nhuongvv@tnue.edu.vn

SUMMARY

ENHANCED EFFICIENCY OF CIPROFLOXACIN ANTIBIOTIC TREATMENT IN WATER ENVIRONMENT OF HYDROTALCITE MATERIALS MODIFIED BY Co^{2+} ION

Hydrotalcite materials $\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ modified by different amounts of Co^{2+} ions were synthesized by the co-precipitation method at $\text{pH} = 9.5$. Characteristics of the materials showed that all six synthetic material samples had a double layered structure similar to hydrotalcite. BET specific surface increased slightly from 5.03 to 12.03 and 12.85 m^2/g when increasing the molar ratio of Co^{2+} in the MgAlH , 1.5 CoMgH , 3.0 CoMgH samples. The band gap energy (Eg) decreased from 3.64 eV to 1.99 eV when increasing the ratio of Co^{2+} in the material samples from 0 - 3.0. All synthesized material samples exhibited good adsorption capacity of ciprofloxacin (CIP) at $\text{pH} = 10.0$ with $q_{\text{max}} = 158.7 \text{ mg/g}$ according to Langmuir model. The highest adsorption efficiency for a CIP solution with an initial concentration of 25 ppm was about 80% on sample 1.5 CoMgH . The photocatalytic and adsorption activities of hydrotalcite material samples modified with Co^{2+} ions were consistent with the results of structural characteristics, especially UV-Vis DRS spectra. General performance for both adsorption and absorption processes reached 67 - 80% after 240 minutes of adsorption and illumination at an initial pH of 6.5.

Keywords: Hydrotalcite, co-precipitation, adsorption, degradation, photocatalytic.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây nhiều loại kháng sinh đã xuất hiện trong môi trường nước mặt ở nhiều nơi trên thế giới. Mặc dù nồng độ của các loại kháng sinh trong nước mặt khá thấp (one-hundred ng/L đến $\mu\text{g/L}$) nhưng chúng có thể gây ra nhiều hệ lụy nguy hại cho con người và môi trường, đặc biệt là vấn nạn kháng kháng sinh của các loại mầm bệnh gây khó khăn cho công tác chữa bệnh [1-2]. Một số loại

kháng sinh xuất hiện nhiều trong môi trường nước phải kể đến là tetracycline, ciprofloxacin, sulfamethoxazole, ofloxacin, ..[3]. Ciprofloxacin là loại kháng sinh thuộc nhóm fluoroquinolon được sử dụng để điều trị các bệnh nhiễm trùng ở người và động vật [2]. Việc phát thải ciprofloxacin ra ngoài môi trường dù ở bất kỳ nồng độ nào cũng đã và đang tạo thách thức đối với chúng ta trong việc khắc phục hậu quả ô nhiễm do nó gây ra.

Các chất nền hydroxide lớp kép và hydrotalcite đã được nhiều nhà khoa học nghiên cứu chế tạo thành công và ứng dụng để xử lý môi trường [3]. Khi biến tính các vật liệu nền hydroxide kép, hydrotalcite bằng các kim loại chuyển tiếp, kim loại quý, người ta đã thu được các vật liệu mới có hoạt tính hấp phụ, đặc biệt là hoạt tính xúc tác tốt hơn hẳn so với các vật liệu ban đầu chưa biến tính [3-4]. Trong số các kim loại chuyển tiếp, cobalt cũng được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực tổng hợp vật liệu hấp phụ và xúc tác. Các vật liệu hydroxide kép chứa Co, các vật liệu hydrotalcite chứa Co đã được tổng hợp, nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và ứng dụng làm vật liệu hấp phụ, quang xúc tác xử lý các loại phẩm màu, kháng sinh trong môi trường nước [3-5]. Tuy nhiên, các vật liệu hydrotalcite $Mg_{0,667}Al_{0,333}(OH)_2(CO_3)_{0,167} \cdot 0,5H_2O$ biến tính bằng các lượng ion Co^{2+} khác nhau chưa được tập trung nghiên cứu một cách hệ thống, đặc biệt là nghiên cứu ứng dụng làm vật liệu hấp phụ, xúc tác xử lý ciprofloxacin trong môi trường nước. Với những lý do như vậy, chúng tôi đã tiến hành tổng hợp dãy vật liệu hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} theo tỉ lệ mol $(Co^{2+} + Mg^{2+}) : Al^{3+} = 7:3$, trong đó lượng Co^{2+} thay đổi từ 0 ÷ 3,0 trong các mẫu vật liệu biến tính. Các mẫu vật liệu tổng hợp được nghiên cứu đặc trưng cấu trúc, hoạt tính hấp phụ, quang xúc tác đối với ciprofloxacin trong môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

Các vật liệu hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} được tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa từ các muối nitrate của các kim loại $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck). Khối lượng các muối nitrate được lấy đảm bảo tỷ lệ mol $(Co^{2+} + Mg^{2+}) : Al^{3+} = 7:3$. Sử dụng Na_2CO_3

để cung cấp ion CO_3^{2-} lớp xen giữa và dung dịch NaOH 2 M, HCl 0,5 M để điều chỉnh pH trong quá trình tổng hợp vật liệu. Quá trình tổng hợp vật liệu được thực hiện theo tài liệu [6-7] và được mô tả trong Hình 1 dưới đây.

2.2. Khảo sát đặc trưng cấu trúc vật liệu

Thành phần pha tinh thể được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X trên thiết bị MiniFlex600 của hãng Rigaku – Nhật Bản tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội. Thành phần các nguyên tố trong mẫu được xác định bằng phổ EDS và các ảnh SEM của vật liệu được đo tại Viện Vật liệu – Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trên các thiết bị HORIBA instrument 7593-H và Hitachi S-4800 instrument (Nhật Bản). Các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 được đo tại Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội trên thiết bị TriStar 3000 V6.07A của hãng Micromeritics (Mỹ). Phổ UV-Vis DRS được đo trên máy U-4100 Spectrophotometer tại khoa Hóa học - trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên.

2.3. Nghiên cứu hấp phụ, phân hủy quang hóa CIP

Nghiên cứu hấp phụ CIP

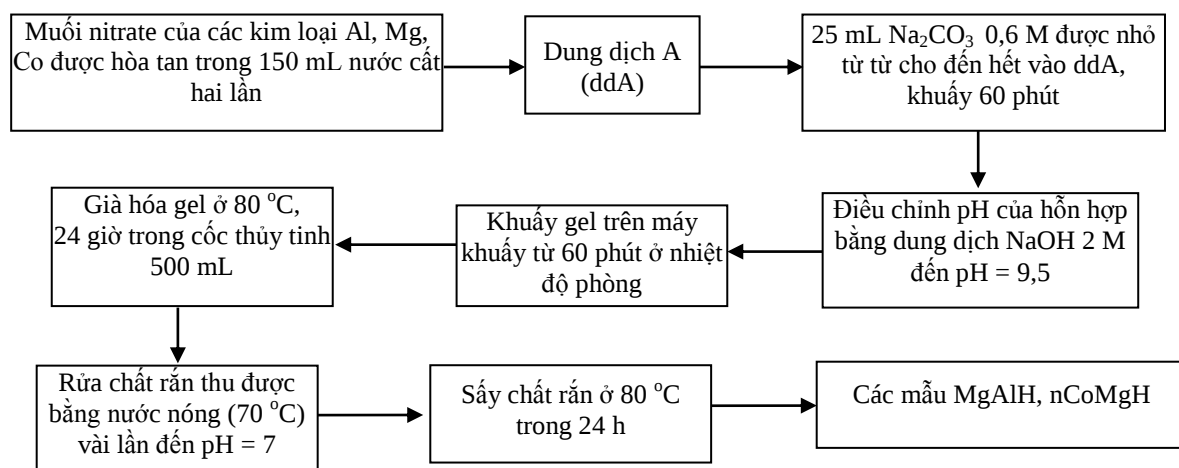
Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ CIP được tiến hành khảo sát là: pH dung dịch, thời gian khuấy, nồng độ CIP ban đầu... Mỗi thí nghiệm khảo sát đều được thực hiện 3 lần trong cùng điều kiện.

Ảnh hưởng của pH môi trường và thời gian khuấy: Cho vào 6 cốc thủy tinh loại 500 mL 250 mL dung dịch CIP 25 ppm được pha trong nước cất một lần. Tiến hành điều chỉnh pH của các dung dịch từ pH ban đầu = 6,5 đến các giá trị pH khảo sát là 3,0; 4,0; 8,0; 10,0 và 12,0 bằng cách sử dụng dung dịch HCl và NaOH. Nồng

độ của dung dịch HCl và NaOH được lựa chọn phù hợp để thể tích dung dịch CIP trong các cốc thay đổi không đáng kể. Thêm 0,2 gam vật liệu 1,5CoMgH vào 6 cốc trên và tiến hành khuấy đều trên máy khuấy từ trong 180 phút với tốc độ 500 vòng/phút ở nhiệt độ phòng ($28 \pm 1^\circ\text{C}$). Sau mỗi khoảng thời gian 30 phút, khoảng 5-7 mL mẫu được lấy ra, ly tâm, pha loãng 2 lần và pH dung dịch được điều chỉnh về khoảng pH ban đầu để xác định nồng độ CIP còn lại.

Ảnh hưởng của lượng Co^{2+} biến tính vật

liệu hydrotalcite: Cân 0,2 gam 6 mẫu vật liệu tổng hợp cho vào cốc thủy tinh có dung tích 500 mL chứa 250 mL dung dịch CIP 25 ppm đã được điều chỉnh đến pH = 10,0. Tiến hành khuấy các cốc trên trong khoảng thời gian 180 phút trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng ($28 \pm 1^\circ\text{C}$), tốc độ khuấy được điều chỉnh khoảng 500 vòng/phút. Sau mỗi khoảng thời gian 30 phút, khoảng 5-7 mL mẫu được lấy ra, ly tâm và pH dung dịch được điều chỉnh về khoảng pH ban đầu để xác định nồng độ CIP còn lại.



Hình 1. Các bước tổng hợp vật liệu hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} bằng phương pháp đồng kết tủa

Ảnh hưởng nồng độ ban đầu của CIP: Cho vào mỗi cốc thủy tinh 500 mL 250 mL dung dịch CIP có nồng độ 10; 20; 30; 40; 50; 60; 80 và 100 ppm. Tiến hành điều chỉnh pH của các dung dịch đến pH = 10,0. Tiếp đó, 0,2 g mẫu vật liệu 1,5CoMgH được thêm vào các cốc trên. Tiến hành khuấy các cốc trên trong khoảng thời gian 60 phút trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng ($28 \pm 1^\circ\text{C}$), tốc độ khuấy được điều chỉnh khoảng 500 vòng/phút. Sau đó, khoảng 5-7 mL mẫu được lấy ra, ly tâm và pH dung dịch được điều chỉnh về khoảng pH ban đầu để xác định nồng độ CIP còn lại.

Hiệu suất hấp phụ CIP được xác định theo công thức sau:

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

Trong đó: C_0 là nồng độ dung dịch CIP ban đầu trước khi hấp phụ (mg/L), C_{cb} là nồng độ dung dịch CIP sau mỗi khoảng thời gian hấp phụ (mg/L), $H\%$ là hiệu suất hấp phụ (%).

Nồng độ CIP còn lại trong dung dịch được xác định theo phương pháp đo độ hấp thụ phân tử của CIP ở 271 nm [1], sử dụng thiết bị UV-Vis 1700. Nồng độ CIP còn lại trong dung dịch được tính toán theo phương pháp đường chuẩn $y = 0,0916x - 0,0045$ ($R^2 = 0,9997$). Các dung dịch CIP được đo ở cùng điều kiện giống với điều kiện xây dựng đường chuẩn (sử dụng nước cất một lần, điều chỉnh pH về khoảng 6,5).

Để xác định dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với CIP, chúng tôi sử dụng phương trình Langmuir dạng đường thẳng biểu thị sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào giá trị C_{cb} theo các công thức sau [2]:

$$\frac{C_0}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2)$$

Trong đó, q_e và $q_{\max}$ là dung lượng hấp phụ cân bằng và dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu (mg/g). b là hằng số Langmuir. Từ đường thẳng phụ thuộc C_{cb}/q vào giá trị C_{cb} dạng $y = ax + b$, có thể xác định được dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu theo công thức:

$$q_{\max} = \frac{1}{a} \quad (\text{mg/g}) \quad (3)$$

Khảo sát hoạt tính xúc tác của các mẫu vật liệu tổng hợp đối với CIP

Chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng phân hủy quang hóa của các mẫu vật liệu tổng hợp đối với CIP theo hai bước dưới đây. Đầu tiên, tiến hành khuấy hỗn hợp gồm 0,2 g vật liệu tổng hợp với 250 mL CIP nồng độ 25 ppm trong bóng tối 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó, 1,2 mL H_2O_2 30% được thêm vào hỗn hợp phản ứng, tiến hành khảo sát khả năng phân hủy CIP dưới ánh sáng đèn LED 30 W ($\lambda_{\max} = 464 \text{ nm}$) theo thời gian chiếu sáng [6]. Sau mỗi khoảng 30 phút, tiến hành lấy mẫu, ly tâm, pha loãng 2 lần và đo độ hấp thụ quang phân tử tại bước sóng 271 nm để xác định nồng độ CIP tại các thời điểm lấy mẫu. Từ đó, có thể so sánh được hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu tổng hợp. Tiến hành các thí nghiệm trong cùng điều kiện, cùng thời điểm với tất cả các mẫu vật liệu tổng hợp, lặp lại mỗi thí nghiệm 3 lần. Hiệu suất xử lý CIP (gồm cả hấp phụ và quang xúc tác)

được tính theo công thức dưới đây:

$$H\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (4)$$

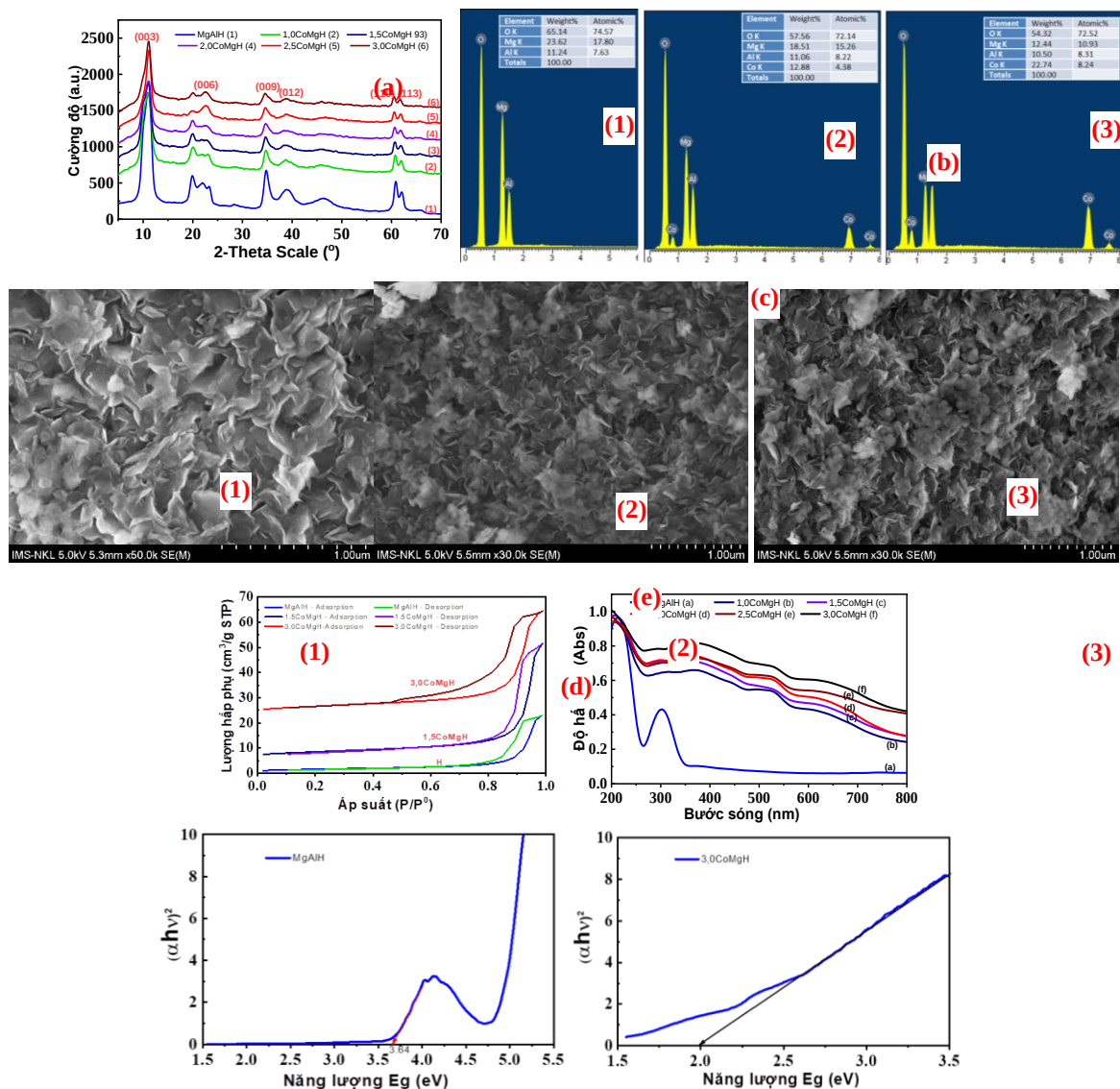
Trong đó: C_0 là nồng độ dung dịch CIP ban đầu (mg/L), C_t là nồng độ dung dịch CIP sau mỗi khoảng thời gian khảo sát (mg/L), $H\%$ là hiệu suất xử lý CIP (%).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ XRD của 6 mẫu vật liệu tổng hợp ở Hình 2a cho thấy, tất cả các mẫu vật liệu tổng hợp đều xuất hiện các đỉnh pic đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của hydrotalcite ở các góc $2\theta = 11,4^\circ$ (d_{003}), $22,9^\circ$ (d_{006}), $34,8^\circ$ (d_{009}), $39,2^\circ$ (d_{015}), $46,6^\circ$ (d_{018}), $60,6^\circ$ (d_{110}), $61,9^\circ$ (d_{113}). Từ các giá trị d_{003} , d_{110} thu được, có thể tính thông số mạng của vật liệu a , c được trình bày trong Bảng 1: a là khoảng cách giữa các ion kim loại và c là bề dày của lớp bruxit [6-7]. Các thông số a của 6 mẫu vật liệu tổng hợp thay đổi tương đối đồng đều trong khoảng $3,046 \pm 0,01$ (Å), các thông số c thay đổi không đáng kể, trong khoảng $23,379 \pm 0,21$ (Å). Dựa vào các thông số d_{003} , d_{006} , d_{110} , a , c có thể kết luận rằng các mẫu vật liệu tổng hợp đều có đặc trưng cho cấu trúc dạng bruxit của hydrotalcite với ion CO_3^{2-} nằm giữa các lớp và có sự thay thế đồng hình giữa các ion Co^{2+} với ion Mg^{2+} trong mạng lưới Bruxit [6],[8]. Ngoài ra, cường độ và chiều cao đỉnh pic tại góc nhiễu xạ $11,4^\circ$ (003) đều giảm khi tăng lượng ion Co^{2+} trong các mẫu vật liệu biến tính, cho thấy có sự suy giảm cấu trúc lớp kép của các vật liệu hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} .



Hình 2. (a): Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu tổng hợp, (b): phổ EDS của 3 mẫu vật liệu tổng hợp MgAlH(1), 1,5CoMgH(2), 3,0CoMgH(3), (c): ảnh SEM của 3 mẫu vật liệu MgAlH(1), 1,5CoMgH(2), 3,0CoMgH(3), (d): đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 (BET) của 3 mẫu vật liệu MgAlH(1), 1,5CoMgH(2), 3,0CoMgH(3), (e): phổ UV-Vis DRS của các mẫu vật liệu tổng hợp (1), đồ thị Tauc-Mott của mẫu vật liệu MgAlH (2) và 3,0CoMgH (3)

Bảng 1. Một số kết quả phân tích đặc trưng cấu trúc vật liệu tổng hợp

STT	Mẫu	Tỉ lệ mol các ion Co:Mg:Al	d_{003}	d_{110}	Thông số mạng		Năng lượng vùng cấm E_g (eV)
					a (Å)	c (Å)	
1	MgAlH	0:7:3	7,750	1,519	3,046	23,567	3,64
2	1,0CoMgH	1:6:3	7,723	1,522	3,043	23,154	2,19
3	1,5CoMgH	1,5:5,5:3	7,934	1,525	3,032	23,487	2,14
4	2,0CoMgH	2:5:3	7,916	1,526	3,034	23,293	2,04
5	2,5CoMgH	2,5:5,2:3	7,848	1,524	3,059	23,633	2,03
6	3,0CoMgH	3:4:3	7,736	1,527	3,062	23,140	1,99

Kết quả phân tích thành phần % nguyên tố trong mẫu

Kết quả phân tích thành phần % các nguyên tố trong 3 mẫu vật liệu đại diện cho dãy là MgAlH, 1,5CoMgH, 3,0CoMgH trên Hình 2b cho thấy tỉ lệ các nguyên tố Mg:Al trong mẫu MgAlH, Co:Mg:Al trong hai mẫu 1,5CoMgH và 3,0CoMgH gần xấp xỉ tỉ lệ các nguyên tố theo tính toán lý thuyết để tổng hợp mẫu. Kết quả này chứng tỏ rằng các ion Co^{2+} và Mg^{2+} có khả năng thay thế đồng hình với nhau, hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích giản đồ XRD cho các mẫu vật liệu tổng hợp.

Ảnh SEM của các vật liệu

Kết quả chụp ảnh SEM của 3 mẫu vật liệu đại diện trong dãy là MgAlH, 1,5CoMgH, 3,0CoMgH trên Hình 2c cho thấy các mẫu vật liệu phân tích đều có cấu trúc lớp phiến giống hydrotalcite. Tuy nhiên, trên mẫu vật liệu 1,5CoMgH và 3,0CoMgH xuất hiện thêm các khối hạt xen lẫn với các phiến hydrotalcite, mật độ các hạt này tăng khi tăng lượng Co^{2+} trong mẫu vật liệu, đồng thời các phiến hydrotalcite của hai mẫu vật liệu 1,5CoMgH và 3,0CoMgH kém đồng đều hơn so với mẫu hydrotalcite MgAlH, chứng tỏ có sự suy giảm cấu trúc lớp phiến của các vật liệu hydrotalcite khi biến tính bởi ion Co^{2+} .

Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 (BET) của các mẫu vật liệu tổng hợp

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 (BET) ở Hình 2d cho thấy cả 3 mẫu vật liệu tổng hợp đại diện đều có đường hấp phụ và giải hấp phụ thuộc loại IV, kiểu H3 theo cách phân loại của IUPAC, đặc trưng cho mao quản trung bình [6-7]. Diện tích bề mặt BET của 3 mẫu vật liệu MgAlH, 1,5CoMgH, 3,0CoMgH tương ứng là 5,39; 12,03 và 12,85 m^2/g ; Đường kính mao quản trung bình của 3 mẫu vật liệu tương ứng là 26,70; 25,47 và 19,96 nm; Thể tích mao

quản tương ứng là 0,035; 0,072 và 0,064 cm^3/g .

Phổ UV-Vis DRS của các mẫu vật liệu

Phổ UV-Vis DRS của các mẫu vật liệu tổng hợp được thể hiện ở Hình 2e cho thấy các mẫu vật liệu hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} đều có bờ hấp thụ dịch chuyển mạnh sang vùng nhìn thấy ($> 400 \text{ nm}$) theo chiều tăng của tỉ lệ mol $\text{Co}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ trong các mẫu từ 1,0:3; 1,5:3; 2:3; 2,5:3; 3:3. Năng lượng vùng cấm E_g được xác định theo phương trình Kubelka–Munk và đồ thị Tauc – Mott [1]:

$$(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

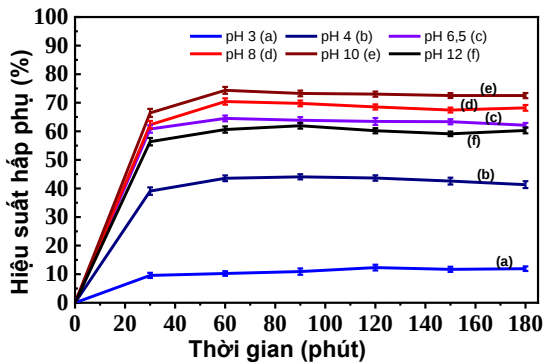
Năng lượng vùng cấm E_g của các mẫu vật liệu giảm mạnh từ 3,64 eV (mẫu MgAlH) xuống 2,19 eV (mẫu 1,0CoMgH), sau đó giảm chậm đều từ mẫu 1,0CoMgH đến mẫu 3,0CoMgH (Bảng 1). Các mẫu vật liệu hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} có năng lượng vùng cấm E_g giảm mạnh nên có thể dự đoán các mẫu vật liệu biến tính này đều có hoạt tính quang xúc tác tốt dưới ánh sáng khả kiến.

3.2. Kết quả khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ CIP của các mẫu vật liệu tổng hợp theo phương pháp hấp phụ tĩnh

3.2.1. Ảnh hưởng của pH môi trường và thời gian khuấy

pH môi trường là một trong những yếu tố ảnh hưởng quan trọng đến khả năng hấp phụ của các vật liệu nói chung, Bởi vì nó liên quan tới điện tích bề mặt của các mẫu vật liệu và khả năng proton hóa hoặc anion hóa của các chất bị hấp phụ trong các môi trường pH khác nhau. Ở đây, ciprofloxacin có thể tồn tại ở 3 dạng khác nhau phụ thuộc vào pH môi trường. Dạng cation do nhóm $-\text{NH}_2$ của CIP bị proton hóa trong môi trường acid có $\text{pH} < 5,9$ (dạng 1), CIP tồn tại ở dạng ion lưỡng cực trong khoảng pH từ 5,9 đến 8,89 (dạng 2) và dạng anion do nhóm $-\text{COOH}$ vị anion

hóa trong môi trường base ở pH > 8,89 (dạng 3) [2]. Trong khi đó, các vật liệu hydrotalcite có các nhóm hydroxide (OH) có thể bị proton hóa trong môi trường acid hoặc anion hóa trong môi trường kiềm, đồng thời có các anion CO_3^{2-} lớp xen giữa được cho là có khả năng trao đổi anion với các anion khác [9].



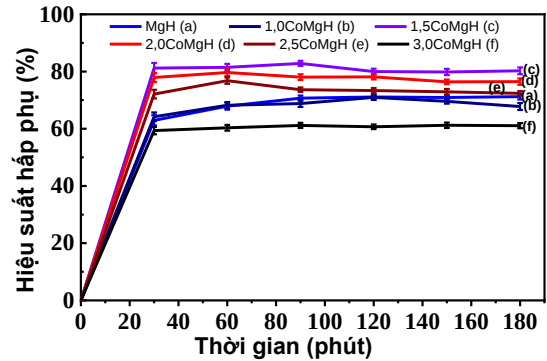
Hình 3. Hiệu suất hấp phụ CIP 25 ppm theo thời gian ở các pH môi trường khác nhau trên mẫu 1,5CoMgH

Kết quả hấp phụ thu được trên Hình 3 cho thấy mẫu vật liệu 1,5CoMgH có khả năng hấp phụ CIP 25 ppm tốt nhất ở khoảng pH từ 8,0 – 10,0 và hiệu suất hấp phụ cực đại đạt tại giá trị pH là 10,0 với hiệu suất hấp phụ cao nhất khoảng 76% sau 60 phút khuấy. Điều này có thể được giải thích là tại pH 8,0 – 10,0 đã xảy ra quá trình trao đổi anion của anion CIP^- với ion CO_3^{2-} của vật liệu. Kết quả này cũng tương tự như trong công bố của nhóm tác giả [4],[9]. Do vậy, chúng tôi sử dụng giá trị pH 10,0 để khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố tiếp theo: lượng ion Co^{2+} biến tính, thời gian cân bằng hấp phụ, nồng độ CIP.

3.2.2. Ảnh hưởng của lượng ion Co^{2+} biến tính và xác định thời gian cân bằng hấp phụ

Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ của các mẫu vật liệu hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} đối với CIP 25 ppm tại pH = 10,0 được chỉ ra trong Hình 4 cho thấy, khi tăng tỉ lệ mol $\text{Co}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ trong các mẫu từ 0:3; 1,0:3; 1,5:3; 2,0:3; 2,5:3;

3,0:3, hiệu suất hấp phụ CIP 25 ppm tại pH = 10,0 được sắp xếp theo thứ tự sau: $3\text{CoMgH} < \text{MgAlH} \approx 1,0\text{CoMgH} < 2,5\text{CoMgH} < 2,0\text{CoMgH} < 1,5\text{CoMgH}$. Từ các kết quả khảo sát thu được, có thể nhận thấy mẫu vật liệu 1,5CoMgH có khả năng hấp phụ CIP 25ppm cao nhất ($H\% \approx 80\%$ sau 60 phút tại pH = 10,0) và thời gian đạt cân bằng hấp phụ của các vật liệu được lựa chọn là 60 phút.



Hình 4. Hiệu suất hấp phụ CIP 25 ppm theo thời gian trên các mẫu vật liệu tổng hợp tại pH = 10,0

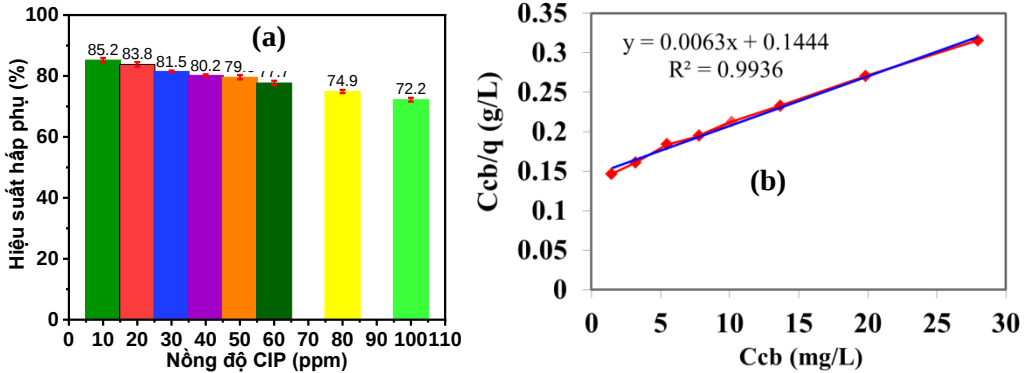
3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ CIP đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Tiến hành khảo sát hấp phụ CIP trên mẫu vật liệu 1,5CoMgH tại pH = 10,0 với các nồng độ CIP từ 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 ppm, kết quả thu được sau 60 phút khuấy được thể hiện trên Hình 5a dưới đây. Khi tăng nồng độ CIP từ 10 đến 100 ppm, hiệu suất hấp phụ CIP giảm dần đều từ 85,2% xuống 72,2%. Điều này hoàn toàn phù hợp với quy luật hấp phụ vì khi tăng nồng độ CIP, trong khi khối lượng vật liệu không thay đổi nên số tâm hấp phụ không thay đổi, nhưng khả năng cạnh tranh hấp phụ của CIP lên vật liệu tăng khi tăng nồng độ, dẫn tới làm giảm khả năng hấp phụ của vật liệu. Hình 5b là kết quả biểu diễn sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb} theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Đồ thị biểu diễn này hoàn toàn phù hợp với quy luật hấp phụ đơn lớp của mô hình Langmuir (vì $R^2 = 0.9936$), đồng thời cho phép xác định được dung lượng

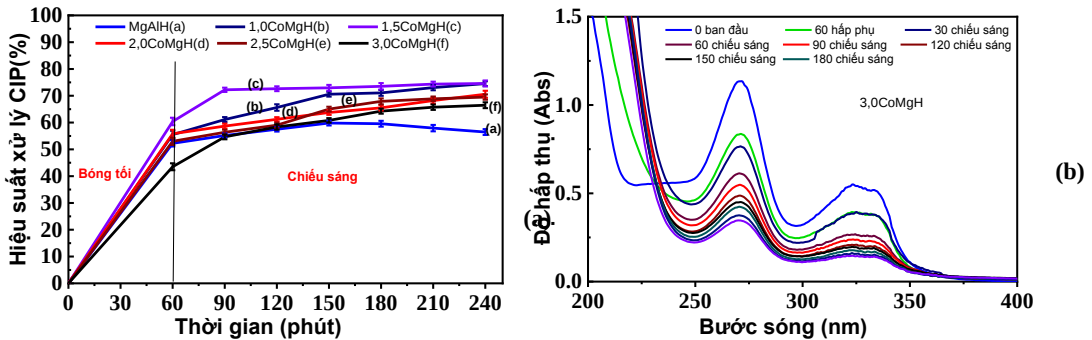
hấp phụ cực đại đối với CIP của vật liệu 1,5CoMgH tại pH = 10,0 là 158,7 mg/g. Đây là dung lượng hấp phụ cực đại khá lớn khi so sánh với khả năng hấp phụ CIP của các vật liệu trong tài liệu [2]. Kết quả này hứa hẹn khả năng ứng dụng các mẫu

vật liệu hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} để hấp phụ các loại kháng sinh khác nhau trong môi trường nước thực tế.

3.3. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ, phân hủy quang hóa CIP của các vật liệu tổng hợp



Hình 5. Hiệu suất hấp phụ CIP ở các nồng độ khác nhau trên mẫu 1,5CoMgH tại pH = 10,0 (a) và đồ thị phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb} theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (b)



Hình 6. Hiệu suất xử lý CIP 25 ppm theo thời gian trên các mẫu vật liệu tổng hợp tại pH = 6,5 (a), phổ UV-Vis của CIP sau 60 phút hấp phụ và 180 phút chiếu sáng trên mẫu 3,0CoMgH (b)

Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ, phân hủy CIP của dãy vật liệu tổng hợp được thể hiện ở Hình 6 dưới đây cho thấy mẫu vật liệu MgAlH chủ yếu thể hiện hoạt tính hấp phụ, hiệu suất hấp phụ đạt khoảng 52% sau 60 phút khuấy trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ, trái lại hiệu suất phân hủy quang hóa CIP 25 ppm trên mẫu vật liệu này không đáng kể (đạt khoảng 7% sau 180 phút chiếu sáng). Kết quả này được giải thích là khả năng hấp phụ tốt CIP 25 ppm của vật liệu MgAlH và mẫu vật liệu này có $E_g = 3,64$ eV không phù hợp với ánh sáng khả kiến. Ngược lại, các

mẫu vật liệu hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} đều cho thấy có khả năng hấp phụ và phân hủy quang hóa CIP 25 ppm dưới ánh sáng đèn LED 30 W tốt hơn hẳn so với mẫu vật liệu MgAlH. Hiệu suất xử lý CIP 25 ppm của mẫu vật liệu 1,5CoMgH cao nhất có thể đạt được khoảng 75% sau 240 phút xử lý hấp phụ và chiếu sáng. Đặc biệt, mẫu vật liệu 3,0CoMgH đạt hiệu suất phân hủy cao nhất ($\approx 23\%$ sau 180 phút chiếu sáng) và hiệu suất xử lý (gồm cả hấp phụ và quang xúc tác) đạt khoảng 64,5% sau 240 phút. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với sự

giảm năng lượng vùng cấm E_g của các mẫu vật liệu biến tính. Phổ UV-Vis của CIP trên Hình 6b cho cường độ đỉnh pic của CIP ở 271 nm giảm mạnh sau 60 phút khuấy trong bóng tối, tiếp tục giảm nhanh trong khoảng 120 phút chiếu sáng và cường độ đỉnh pic này giảm chậm trong khoảng thời gian từ sau 120 đến 180 phút chiếu sáng.

4. KẾT LUẬN

Dãy vật liệu hydrotalcite $Mg_{0,667}Al_{0,333}(OH)_2(CO_3)_{0,167} \cdot 0,5H_2O$ biến tính bằng các lượng khác nhau của ion Co^{2+} (tỉ lệ mol $Co^{2+}:Al^{3+} = (0 \div 3,0):3,0$) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Các mẫu vật liệu tổng hợp đều có cấu trúc lớp phiến giống với hydrotalcite nhưng cấu trúc này bị suy giảm khi tăng lượng ion Co^{2+} biến tính. Diện tích bề mặt riêng BET tăng khi tăng tỉ lệ $Co^{2+}:Al^{3+}$ từ $(0 \div 3,0):3,0$, đồng thời các mẫu vật liệu biến tính có bờ hấp thụ dịch chuyển mạnh sang vùng ánh sáng khả kiến, năng lượng vùng cấm giảm mạnh từ 3,64 eV xuống 1,99 eV khi tăng lượng ion Co^{2+} trong các mẫu vật liệu từ $0 \div 3,0$. Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ và phân hủy quang hóa CIP của các mẫu vật liệu tổng hợp hoàn toàn phù hợp với đặc trưng cấu trúc vật liệu. Các mẫu vật liệu tổng hợp đều có khả năng hấp phụ tốt CIP 25 ppm trong khoảng pH từ 6,5 đến 10,0. Hiệu suất hấp phụ cực đại có thể đạt được gần 80% trên mẫu 1,5CoMgH tại pH = 10,0 chỉ sau 60 phút khuấy. Dung lượng hấp phụ cực đại của mẫu vật liệu 1,5CoMgH đối với CIP có thể đạt tới 158,7 mg/g trong điều kiện khảo sát. Các mẫu vật liệu hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} cho hiệu suất hấp phụ và phân hủy quang hóa CIP tốt hơn hẳn so với vật liệu MgAlH. Trong đó, mẫu 1,5CoMgH có hiệu suất xử lý CIP 25 ppm cao nhất đạt khoảng 75% sau 240 phút xử lý. Mẫu 3,0CoMgH có khả năng phân hủy CIP 25 ppm cao nhất với hiệu

suất phân hủy CIP đạt khoảng 23% sau 180 phút chiếu sáng.

LỜI CẢM ƠN: Nguồn kinh phí cho nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài cấp Cơ sở, mã số: TNUE-2024-13

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Indrani Mukherjee, Vatsala Cilamkoti and Raj Kumar Dutta, (2021). Sunlight-Driven Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin by Carbon Dots Embedded in ZnO Nanostructures. *ACS Applied Nano Materials*, **4(8)**, 7686-7697.
- [2] Quoc Toan Tran, Tra Huong Do, Xuan Linh Ha, Huyen Phuong Nguyen, Anh Tien Nguyen, Thi Cam Quyen Ngo and Hung Dung Chau, (2022). Study of the Ciprofloxacin Adsorption of Activated Carbon Prepared from Mangosteen Peel. *Appl. Sci.* 2022, **12**, 8770.
- [3] Nawal Taoufik, M'hamed Sadiq, Mohamed Abdenouni, Samir Qourzal, Alireza Khataee, Mika Sillanpää, Nouredine Barka, (2022). Recent advances in the synthesis and environmental catalytic applications of layered double hydroxides-based materials for degradation of emerging pollutants through advanced oxidation processes. *Materials Research Bulletin*, **154**, 111924.
- [4] Jiao Cao, Saiwu Sun, Xin Lia, Zhaohui Yang, Weiping Xiong, You Wu, Meiyang Jia, Yaoyu Zhou, Chengyun Zhou, Yanru Zhang, (2020). Efficient charge transfer in aluminum-cobalt layered double hydroxide derived from Co-ZIF for enhanced catalytic degradation of tetracycline through peroxymonosulfate activation. *Chemical Engineering Journal*, **382**, 12280.
- [5] Ji'an Sun, Lixin Wang, Yuge Wang, Weiyang Lv, Yuyuan Yao, (2022). Activation of peroxymonosulfate by MgCoAl layered double hydroxide: Potential enhancement effects of catalyst morphology and coexisting anions. *Chemosphere*, **286**, 131640.
- [6] Van Nhung Vu, Thi Ha Thanh Pham, Maiboun Chanthavong, Tra Huong Do, Thi Hien Lan Nguyen, Quoc Dung Nguyen and

Thi Kim Ngan Tran, (2022). Enhanced Photocatalytic Degradation of Rhodamine-B under Led Light Using CuZnAl Hydrotalcite Synthesized by Co-Precipitation Technique. *Inorganics*, **10**, 89.

[7] Nguyen Tien Thao, Le Thi Kim Huyen, (2015). Catalytic oxidation of styrene over Cu-doped hydrotalcites. *Chemical Engineering Journal*, **279**, 840–850.

[8] Meiqing Chen, Zhiyan Huang, Shuling Liang, Feike Pei, Zhang Lin, Zhi Dang, Pingxiao Wu, (2021). Immobilized Co^{2+} and Cu^{2+} induced structural change of layered

double hydroxide for efficient heterogeneous degradation of antibiotic. *Journal of Hazardous Materials*, **403**, 123554.

[9] Van Nhung Vu, Thi Ha Thanh Pham, Quoc Dung Nguyen, Thi Hau Vu, Thi Tu Anh Duong, Thi Hue Tran and Thi Kim Ngan Tran, (2022). Enhanced Adsorption, Photocatalytic Degradation Efficiency of Phenol Red Using CuZnAl Hydrotalcite Synthesized by Co-Precipitation Technique. *Processes*, **10**, 1555.