

Tổng hợp carbon hoạt tính từ phế thải nông nghiệp và ứng dụng hấp phụ hiệu quả kháng sinh ciprofloxacin trong dung dịch nước

Nguyễn Đức Vũ Quyên^{1,*}, Trần Ngọc Tuyền¹, Đinh Quang Khiếu¹, Đặng Xuân Tín¹, Bùi Thị Hoàng Diễm¹, Nguyễn Thị Ái Nhung¹, Nguyễn Thị Thanh Hải¹, Đặng Thị Ngọc Hoa², Hồ Thị Thuý Dung³

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu carbon hoạt tính được tổng hợp từ một loại phế thải nông nghiệp phổ biến ở Việt Nam - vỏ trấu - bằng phương pháp hoạt hoá đơn giản kết hợp giữa hoá chất NaOH, HCl và nhiệt độ. Cacbon hoạt tính thu được có khả năng hấp phụ hiệu quả kháng sinh ciprofloxacin trong dung dịch nước với dung lượng hấp phụ ciprofloxacin cực đại là 51,199 mg/g. Các phương pháp hoá lý hiện đại bao gồm nhiễu xạ tia X (XRD), phổ Raman, tán sắc năng lượng tia X (EDS), hiển vi điện tử quét (SEM), hấp phụ và khử hấp phụ N₂ (BET) đã được sử dụng để đặc trưng vật liệu thu được. Điểm điện tích không của vật liệu đã được xác định. Khả năng hấp phụ hiệu quả kháng sinh ciprofloxacin của carbon hoạt tính trong dung dịch nước đã được chứng minh. Với dung dịch chứa ciprofloxacin có nồng độ 20 mg/L, pH và liều lượng chất hấp phụ thích hợp để loại hơn 90 % ciprofloxacin ra khỏi dung dịch đã được lựa chọn là 6,7 và 1,6 g/L. Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich đã được sử dụng để nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ ciprofloxacin lên vật liệu carbon hoạt tính và kết quả đã khẳng định mô hình Langmuir mô tả tốt thực nghiệm. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ tăng từ 60 đến 80 phút khi nồng độ ciprofloxacin ban đầu tăng từ 10 đến 50 mg/L. Bản chất hoá học của quá trình hấp phụ được mô tả tốt bằng mô hình động học biểu kiến bậc hai.

Từ khoá: carbon hoạt tính, vỏ trấu, mô hình đẳng nhiệt Langmuir, hấp phụ ciprofloxacin, mô hình động học biểu kiến bậc hai

¹Khoa Hoá học, Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, thành phố Huế, Việt Nam

²Đại học Y dược, Đại học Huế, 06 Ngô Quyền, thành phố Huế, Việt Nam

³Cao đẳng Y tế Huế, 01 Nguyễn Trường Tộ, thành phố Huế, Việt Nam

Liên hệ

Nguyễn Đức Vũ Quyên, Khoa Hoá học, Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, thành phố Huế, Việt Nam

Email: ndvquyen@hueuni.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 22-01-2024
- Ngày sửa đổi: 5-5-2024
- Ngày chấp nhận: 31-10-2024
- Ngày đăng: 31-12-2024

DOI :10.32508/stdjns.v7iS1.1367



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



MỞ ĐẦU

Như chúng ta đã biết, sự phát triển nhanh chóng của các ngành công nghiệp đã làm tăng lượng chất gây ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người. Vì vậy, bệnh tật gia tăng đã dẫn đến việc sử dụng thuốc và dược phẩm ngày càng nhiều. Trong số đó, kháng sinh được sử dụng rộng rãi trong điều trị các bệnh do vi khuẩn gây ra¹. Đặc biệt, ciprofloxacin (CFX) là một trong những kháng sinh quan trọng có khả năng tiêu diệt cả vi khuẩn gram dương và gram âm, beta-lactam hoặc aminoglycoside². Kết quả là sự gia tăng dư lượng CFX trong môi trường gây độc cho sinh vật trong môi trường nước ngay cả ở nồng độ thấp. Hậu quả thứ hai là tình trạng kháng CFX ở người. Thực tế này đã phổ biến hơn ở các nước đang phát triển vì trình độ học vấn thấp. Tại Việt Nam, dư lượng CFX khoảng 0,25 mg/L trong nước thải nuôi trồng thủy sản và hơn 50 mg/L trong nước thải y tế³. Vì vậy, việc nghiên cứu loại bỏ dư lượng kháng sinh trong nước đang là mối quan tâm đặc biệt của nhiều nhà khoa học. Nhiều kỹ thuật đã được ứng dụng và phát triển để loại bỏ dư lượng kháng sinh trong nước như sử dụng màng thẩm thấu⁴⁻⁶, quang xúc tác⁷⁻⁹,

oxy hóa¹⁰⁻¹² hoặc hấp phụ¹³⁻¹⁵... Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng hấp phụ là một trong những phương pháp hiệu quả, rẻ tiền và phù hợp để loại bỏ kháng sinh trong nước theo hướng hóa học xanh bằng cách sử dụng chất hấp phụ thân thiện với môi trường¹⁵⁻¹⁷. Ở Việt Nam và nhiều nước có nền nông nghiệp lúa nước, một lượng lớn vỏ trấu được thải ra và từ lâu đã được sử dụng rộng rãi làm chất đốt trong các ngành công nghiệp cũng như trong các hộ gia đình nông thôn. Kết quả là than trấu chứa hàm lượng carbon cao được thải ra. Bằng các phương pháp đơn giản, loại carbon này được xử lý thành than hoạt tính (AC) và được chứng minh là vật liệu có ích cho ứng dụng trong nhiều lĩnh vực. Một trong những đặc điểm nổi bật của AC là diện tích bề mặt rất lớn giúp hấp phụ nhanh chóng và rất hiệu quả các chất màu, mùi hoặc các chất ô nhiễm môi trường¹⁸⁻²². Do đó, AC được điều chế từ trấu có thể được sử dụng làm chất hấp phụ hữu ích để loại bỏ ciprofloxacin khỏi dung dịch nước^{17,23-25}. Phương pháp tổng hợp phổ biến của AC bao gồm hai bước được gọi là carbon hóa và hoạt hoá²⁶. Loại tác nhân hoạt hoá đóng vai trò quan trọng trong việc kiểm soát diện tích bề mặt của AC thu được²⁷. Trong nghiên cứu này, AC được tổng hợp từ

Trích dẫn bài báo này: Quyên N D V, Tuyền T N, Khiếu D Q, Tín D X, Diễm B T H, Nhung N T A, Hải N T T, Hoa D T N, Dung H T T. **Tổng hợp carbon hoạt tính từ phế thải nông nghiệp và ứng dụng hấp phụ hiệu quả kháng sinh cipro oxacin trong dung dịch nước**. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024; 7(S1):104-116.

trấu bằng phương pháp hoạt hoá nhiệt kết hợp với tác nhân hóa học là chlohidric acid. Ảnh hưởng của nhiệt độ hoạt hoá và tác nhân hóa học đến diện tích bề mặt và hình thái của vật liệu được nghiên cứu. Sự hấp phụ CFX lên AC bao gồm ảnh hưởng của pH và liều lượng chất hấp phụ, nghiên cứu đẳng nhiệt và động học đã được trình bày trong nghiên cứu này.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Tổng hợp vật liệu

Vỏ trấu (RH) được thu gom tại phường Phú Thượng, thành phố Huế, tỉnh Thừa Thiên Huế, Việt Nam. Trấu sau khi được rửa sạch bằng nước được sấy khô và nung ở nhiệt độ 400°C trong 3 giờ để thu được tro trấu (RHA). Thành phần hóa học của RHA xác định theo phương pháp tiêu chuẩn Việt Nam 7131-2002 cho thấy RHA chứa 88,16 % SiO₂ (w/w). Vì vậy, lượng silicon này cần được loại bỏ bằng cách ngâm RHA trong dung dịch NaOH trước khi tổng hợp AC. AC được điều chế từ RH theo quy trình như trình bày ở sơ đồ 1. RHA được ngâm trong dung dịch NaOH với tỷ lệ mol NaOH/SiO₂ và nồng độ NaOH xác định ở 200°C trong 30 phút và sau đó ở nhiệt độ thường trong 24 giờ. Chất rắn (A) được lọc, sấy khô và hoạt hóa ở nhiệt độ xác định trong 3 giờ. Sau đó, A được ngâm trong dung dịch HCl với nồng độ xác định trong 12 giờ. Chất rắn (B) được lọc, sấy khô ở 100°C trong 24 giờ và hoạt hóa lại ở nhiệt độ xác định trong 3 giờ để thu được AC.

Đặc trưng vật liệu

Nhiều xạ tia X (XRD) được sử dụng để xác định pha tinh thể của AC thu được bằng thiết bị RINT2000/PC (Rigaku, Nhật Bản) với ống anode chế tạo bằng Cu có $K_{\alpha} = 1,54$ Å, điện áp ống 40 kV và dòng điện ống 40 mA ở chế độ quét từng bước (kích thước bước 0,0297°). Cấu trúc của vật liệu được đánh giá bằng phổ Raman trên máy Xplora Plus (Horiba, Mỹ). Thành phần nguyên tố của vật liệu được kiểm tra bằng phổ tia X phân tán năng lượng (EDS) bằng thiết bị Hitachi S4800 (Nhật Bản). Hình thái của vật liệu được quan sát qua kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Hitachi S4800, Nhật Bản). Độ xốp của vật liệu được xác định bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp N₂ trên thiết bị Tristar-3030 (Micromeritics-USA). Phương pháp xác định giá trị điểm tích điện bằng không (PZC) của vật liệu được đề cập trong nghiên cứu trước đây của chúng tôi²⁸.

Xác định CFX trong dung dịch

Thiết bị Cary 60 UV Vis (Agilent) được sử dụng để xác định nồng độ CFX bằng phương pháp quang phổ hấp

thụ phân tử UV-Vis ở bước sóng 271 nm. Phương trình đường chuẩn biểu thị mối tương quan tuyến tính tốt giữa độ hấp thụ (Abs) và nồng độ CFX được nghiên cứu (C_{CFX}) ($Abs = 0,1065.C_{CFX} + 0,0165$) với hệ số xác định rất cao (0,998).

Nghiên cứu hấp phụ

Để lựa chọn pH dung dịch thích hợp cho quá trình hấp phụ, chín bình chứa hỗn hợp dung dịch CFX và vật liệu AC với liều lượng chất hấp phụ là 0,5 g/L được chuẩn bị, pH của dung dịch được điều chỉnh từ 3 đến 11 bằng HNO₃ (0,1 mol/L) và NaOH (0,1 mol/L). Tất cả các mẫu được khuấy (300 vòng/phút) ở 30°C trong 120 phút để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ. Nồng độ CFX còn lại của từng mẫu được xác định. Để khảo sát ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ của vật liệu, thí nghiệm được tiến hành với pH ổn định được chọn từ nghiên cứu trên và liều lượng chất hấp phụ thay đổi từ 0,10 đến 0,20 g/L.

Đối với nghiên cứu đường đẳng nhiệt hấp phụ, dung lượng hấp phụ được tính toán ở các hàm lượng CFX ban đầu khác nhau từ 10 đến 50 mg/L, các mô hình đẳng nhiệt phi tuyến tính Langmuir và Freundlich được sử dụng để mô tả dữ liệu thực nghiệm.

Nghiên cứu động học hấp phụ được thực hiện trong 250 mL dung dịch CFX 20 mg/L với lượng chất hấp phụ xác định. Cứ sau 10 phút, 10 mL hỗn hợp dung dịch CFX và chất hấp phụ được lấy ra, ly tâm dung dịch và xác định nồng độ CFX. Dữ liệu động học hấp phụ được nghiên cứu bằng mô hình động học biểu kiến bậc một và bậc hai.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

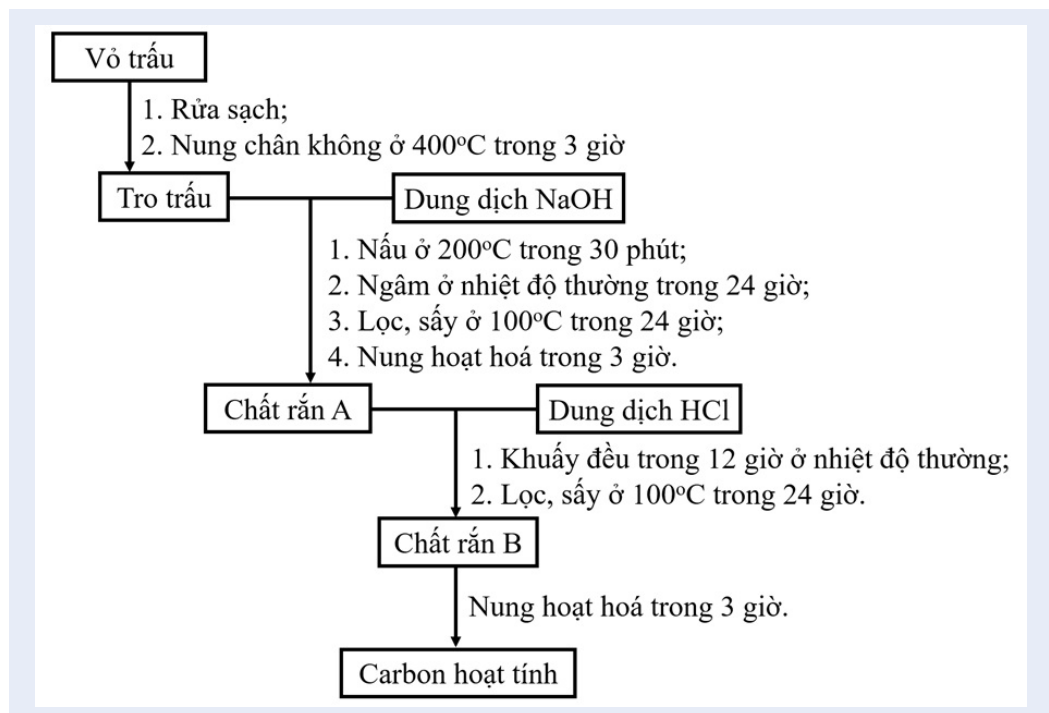
Tổng hợp và đặc trưng carbon hoạt tính

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol NaOH:SiO₂

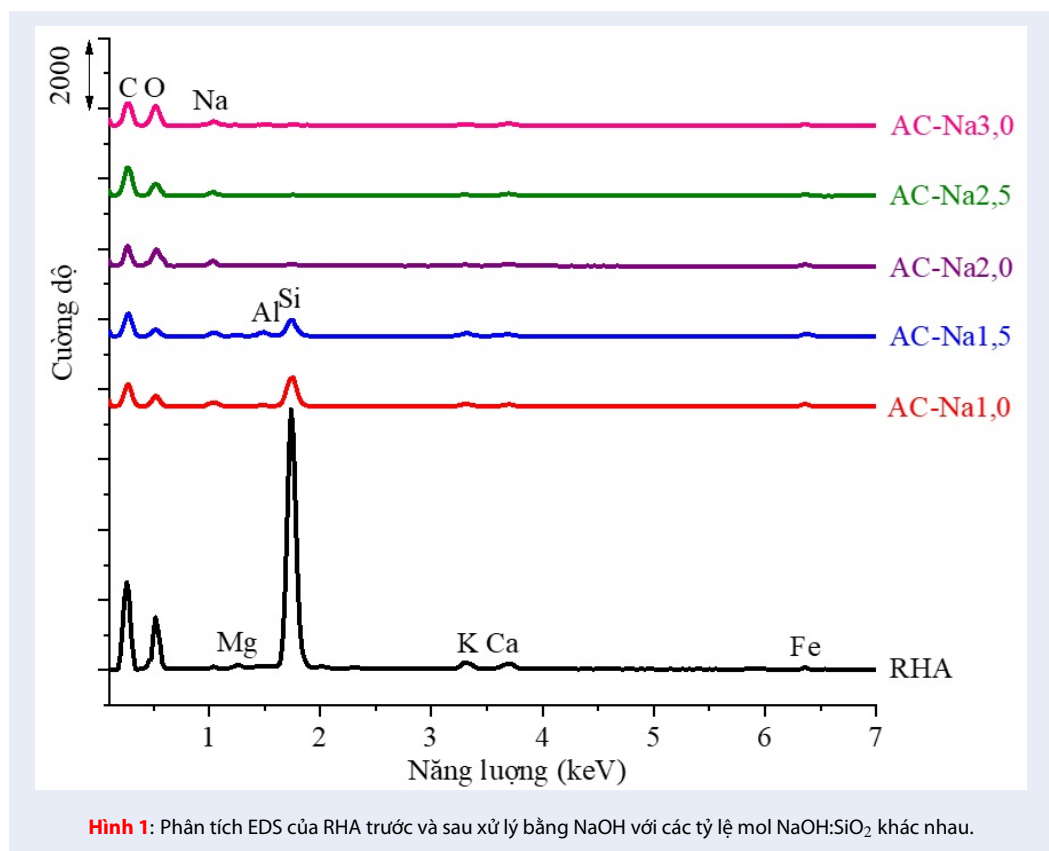
Với mục đích loại bỏ silicon, tro trấu được xử lý bằng dung dịch NaOH 2M trong 30 phút ở 200°C và sau đó ngâm ở nhiệt độ thường trong 24 giờ và được hoạt hóa ở 700°C. Năm mẫu được chuẩn bị với các tỷ lệ mol NaOH:SiO₂ khác nhau dao động từ 1,0 đến 3,0. Phổ EDS của các mẫu RHA và AC sau khi xử lý trong NaOH như trình bày ở Hình 1 và phần trăm khối lượng các nguyên tố chính có trong mẫu như trình bày ở Bảng 1 cho thấy thành phần nguyên tố chính của mẫu RHA là C, Si, O và Si được loại bỏ dần khi tăng dần tỷ lệ mol NaOH:SiO₂, trong đó hầu như silicon được loại bỏ hết khỏi RHA khi sử dụng tỷ lệ mol NaOH:SiO₂ từ 2,5.

Ảnh hưởng của nồng độ HCl

Việc sử dụng HCl để hoạt hóa không chỉ làm thay đổi diện tích bề mặt của than hoạt tính thu được mà



Scheme 1: Quy trình tổng hợp carbon hoạt tính từ vỏ trấu.



Hình 1: Phân tích EDS của RHA trước và sau xử lý bằng NaOH với các tỷ lệ mol NaOH:SiO₂ khác nhau.

Bảng 1: Phần trăm khối lượng các nguyên tố chính trong mẫu RHA và AC sau khi xử lý bằng NaOH với tỷ lệ mol NaOH:SiO₂ khác nhau

Nguyên tố	RHA	AC-Na1,0	AC-Na1,5	AC-Na2,0	AC-Na2,5	AC-Na3,0
C	36,26	59,48	64,17	59,12	57,50	47,72
O	20,15	27,92	24,51	31,01	31,13	39,84
Si	41,14	7,99	5,26	0,68	0,09	0,08
Na	0,92	2,14	2,89	7,21	9,07	10,31
K	0,42	0,68	0,64	0,41	0,34	0,57
Ca	0,31	0,58	0,62	0,58	0,76	0,67
Al	0,11	0,30	1,05	0,23	0,32	0,16
Mg	0,22	0,35	0,42	0,25	0,23	0,21
Fe	0,48	0,57	0,45	0,51	0,57	0,43

còn loại bỏ kim loại nặng khỏi RHA. Sau khi xử lý trong dung dịch NaOH 2M với tỷ lệ mol NaOH:SiO₂ là 2,5, RHA được nung ở 700°C, mẫu được hoạt hóa bằng dung dịch HCl và nung ở 700°C để tạo thành AC. Nồng độ HCl được nghiên cứu trong khoảng từ 0,02 đến 1,00 M. Diện tích bề mặt BET của các mẫu AC được kiểm tra bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp N₂ như trình bày trong Bảng 2 cho thấy mẫu AC-Na2,5-HCl0,05-700 có diện tích bề mặt BET cao nhất. Phân tích EDS của AC-HCl0,00 (AC-Na2,5-700) và AC-Na2,5-HCl0,05-700 (Hình 2) cho thấy hầu hết kim loại nặng đều bị loại bỏ. Một lượng nhỏ Mg, Ca, Cl và S là không đáng kể. Điều này chứng tỏ vai trò tích cực của HCl trong việc loại bỏ tạp chất và tăng diện tích bề mặt.

Ảnh hưởng của nhiệt độ hoạt hoá

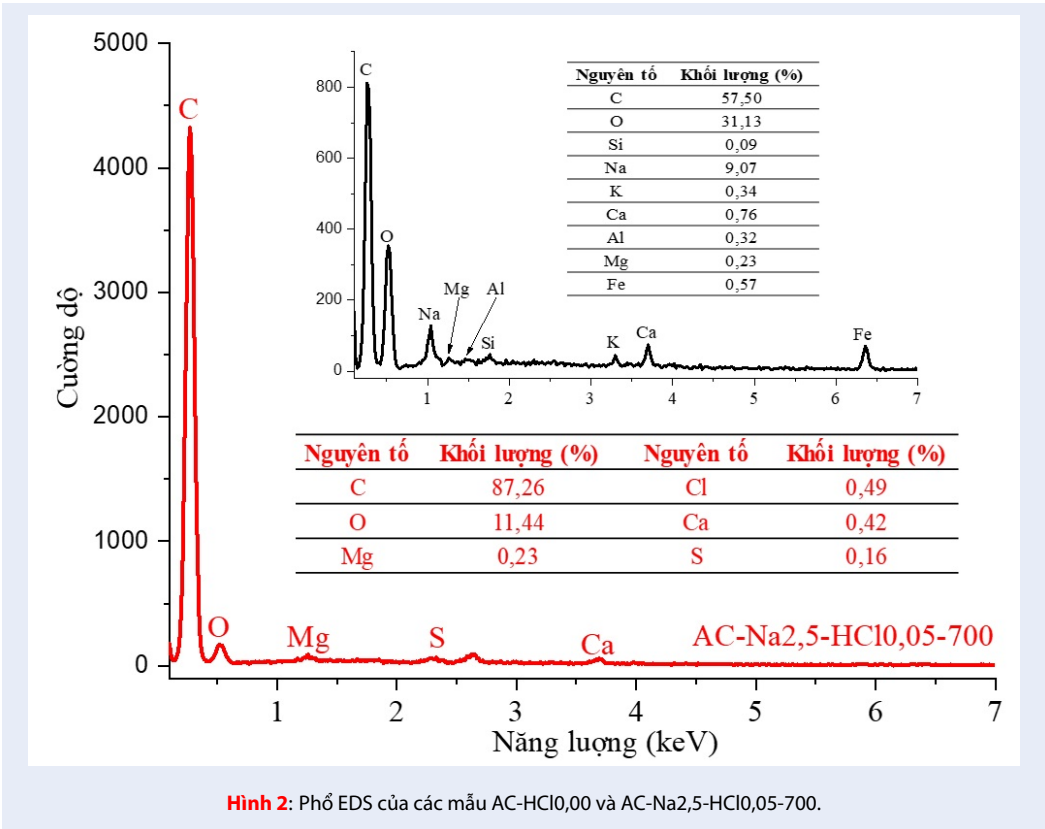
Zhang và cộng sự²⁹ cho rằng nhiệt độ kích hoạt đóng một vai trò quan trọng trong việc hình thành cấu trúc than hoạt tính. Bảy mẫu AC được hoạt hóa bằng tác nhân hóa học HCl 0,05 M được nung trong điều kiện chân không ở các nhiệt độ khác nhau từ 500 đến 800°C. Hình thái của AC được quan sát ở từng nhiệt độ như trong Hình 3. Ảnh SEM trên Hình 3a cho thấy cấu trúc của RH nung trong chân không ở 400°C có dạng hình que rời rạc, kích thước từ 1 đến 10 mm, một số que tập hợp thành cụm và không xuất hiện lỗ xốp. Loại bỏ silica bằng NaOH và hoạt hóa ở 700°C (Hình 3b) đã loại bỏ các thanh và hình thành cấu trúc mảng. Với tác nhân hoạt hóa HCl 0,05 M và thay đổi nhiệt độ hoạt hóa từ 500 đến 800°C, các lỗ rỗng bắt đầu hình thành (Hình 3c, d, e, f, g, h, i) và tăng dần về số lượng, kích thước lỗ. Số lượng lỗ rỗng càng lớn thì diện tích bề mặt BET của AC càng cao (Bảng 3). Trên bề mặt AC được kích

hoạt ở nhiệt độ 500 và 550°C (Hình 3c, d) xuất hiện nhiều hạt nhỏ, chúng biến mất dần khi tăng nhiệt độ kích hoạt lên 800°C. Từ kết quả này có thể lựa chọn nhiệt độ hoạt hóa thích hợp là 700°C. Tóm lại, điều kiện thích hợp để tổng hợp AC từ trấu sử dụng đồng thời tác nhân hoạt hóa NaOH và HCl và nhiệt độ cao là tỷ lệ mol NaOH:SiO₂ 2,5, nồng độ HCl 0,05 M, nhiệt độ hoạt hóa 700°C. Mẫu XRD được biểu thị trong Hình 4 cho thấy thành phần pha chính của AC thu được. Đỉnh rộng ở 2 θ từ 20° đến 30° và đỉnh nhọn ở 44,3° tương ứng với các mạng (002) và (100) đặc trưng cho pha vô định hình của than hoạt tính^{30,31}. Kết quả này tương tự với kết quả phân tích thành phần nguyên tố của vật liệu như trên Hình 2, với phần trăm trọng lượng của nguyên tố C là 87,26 %. Cấu trúc của than hoạt tính thu được cũng được quan sát thông qua phổ Raman của vật liệu như Hình 5. Kết quả cho thấy pic D tại 1337 cm⁻¹ đặc trưng cho sự có mặt của cacbon vô định hình và khuyết tật cấu trúc. Cấu trúc của than chì được phát hiện ở đỉnh G (G = graphite) tại 1589 cm⁻¹. Mức độ khuyết tật trong cấu trúc của vật liệu được đánh giá bằng tỷ lệ cường độ đỉnh D và G (I_D/I_G), tỷ lệ này càng lớn thì mức độ khuyết tật càng cao³². Phương pháp hấp phụ và giải hấp N₂ được sử dụng để đánh giá độ xốp của vật liệu AC. Theo phân loại IUPAC, đường cong hấp phụ và giải hấp của vật liệu thể hiện trong Hình 6 thuộc loại IV³³. Điểm điện tích không là một trong những đặc tính quan trọng của chất hấp phụ. Hình 7 hiển thị dữ liệu để xác định điểm tích điện không của vật liệu AC. Các đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của pH_f - pH_i vào pH_i trong dung dịch NaCl 0,1 M và 0,01 M cắt trục hoành lần lượt ở pH = 6,1 và 6,25. Hai giao điểm thu

Bảng 2: Diện tích bề mặt BET của các mẫu AC được hoạt hóa với các nồng độ HCl khác nhau

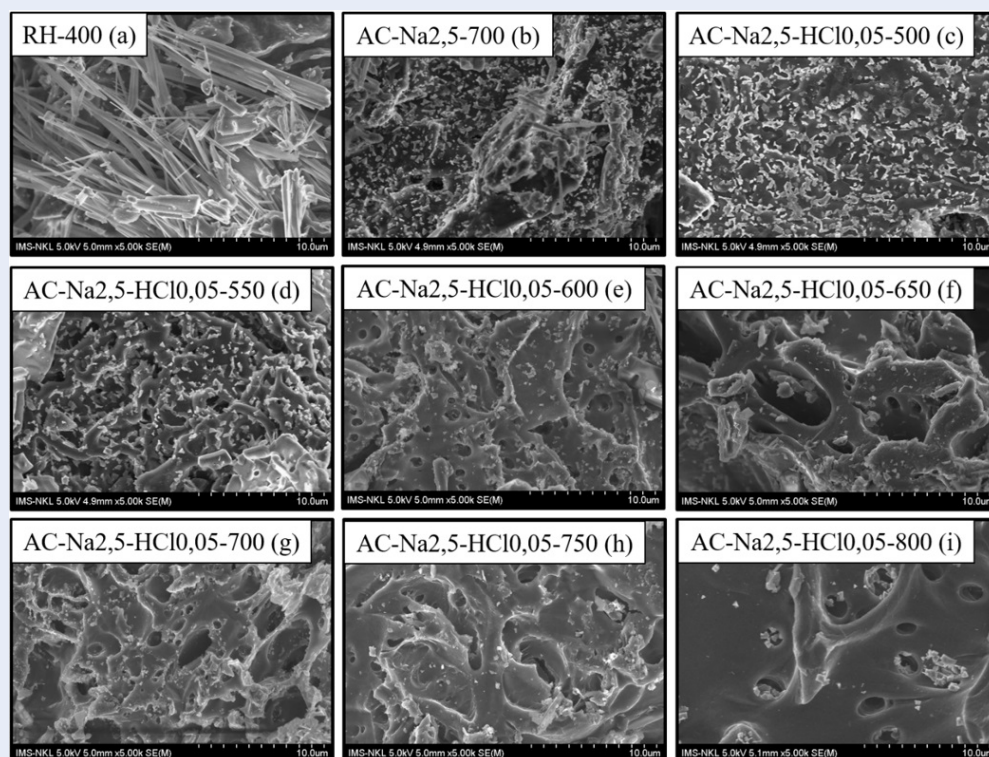
Mẫu	AC-HCl0,00*	AC-Na2,5-HCl0,02-700	AC-Na2,5-HCl0,04-700	AC-Na2,5-HCl0,05-700
Diện tích bề mặt BET (m ² /g)	684	734	755	859
Mẫu	AC-Na2,5-HCl0,06-700	AC-Na2,5-HCl0,08-700	AC-Na2,5-HCl0,10-700	
Diện tích bề mặt BET (m ² /g)	731	657	644	

(*) RHA được xử lý trong NaOH và hoạt hóa ở 700° C (AC-Na2,5-700).

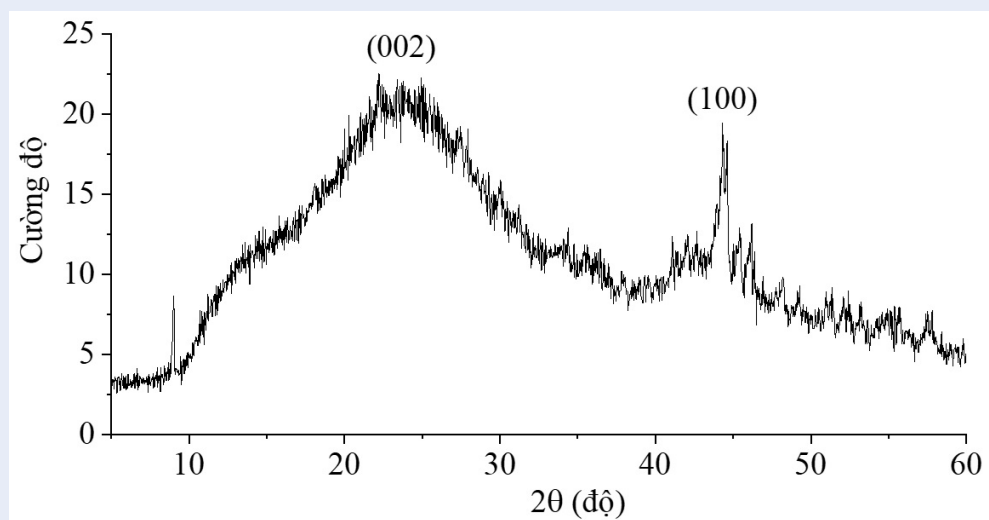


Bảng 3: Diện tích bề mặt BET của các mẫu AC được kích hoạt ở các nhiệt độ khác nhau

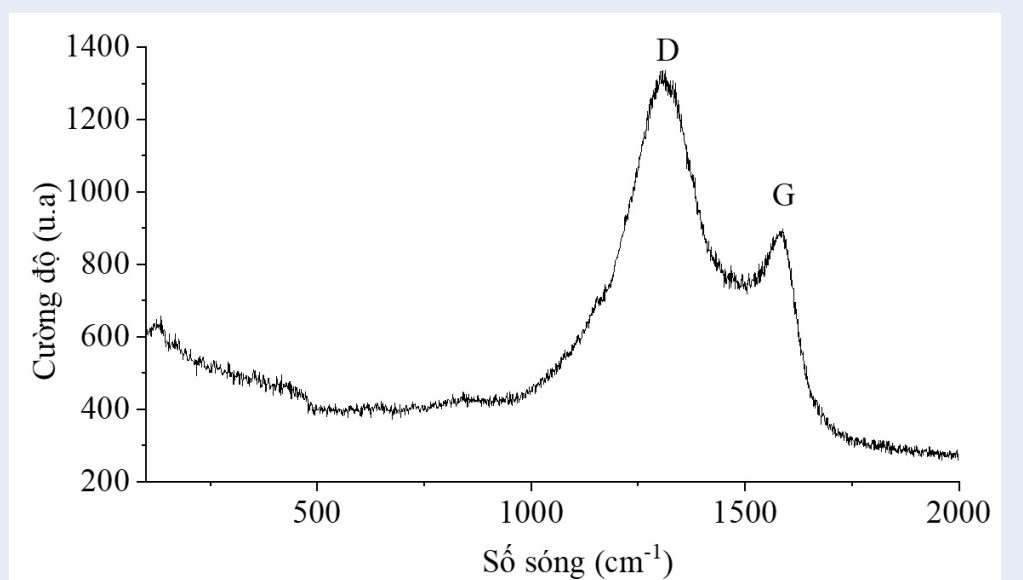
Mẫu	AC-Na2,5-700	AC-Na2,5-HCl0,05-500	AC-Na2,5-HCl0,05-550	AC-Na2,5-HCl0,05-600
Diện tích bề mặt BET (m ² /g)	684	698	705	760
Mẫu	AC-Na2,5-HCl0,05-650	AC-Na2,5-HCl0,05-700	AC-Na2,5-HCl0,05-750	AC-Na2,5-HCl0,05-800
Diện tích bề mặt BET (m ² /g)	831	859	811	796



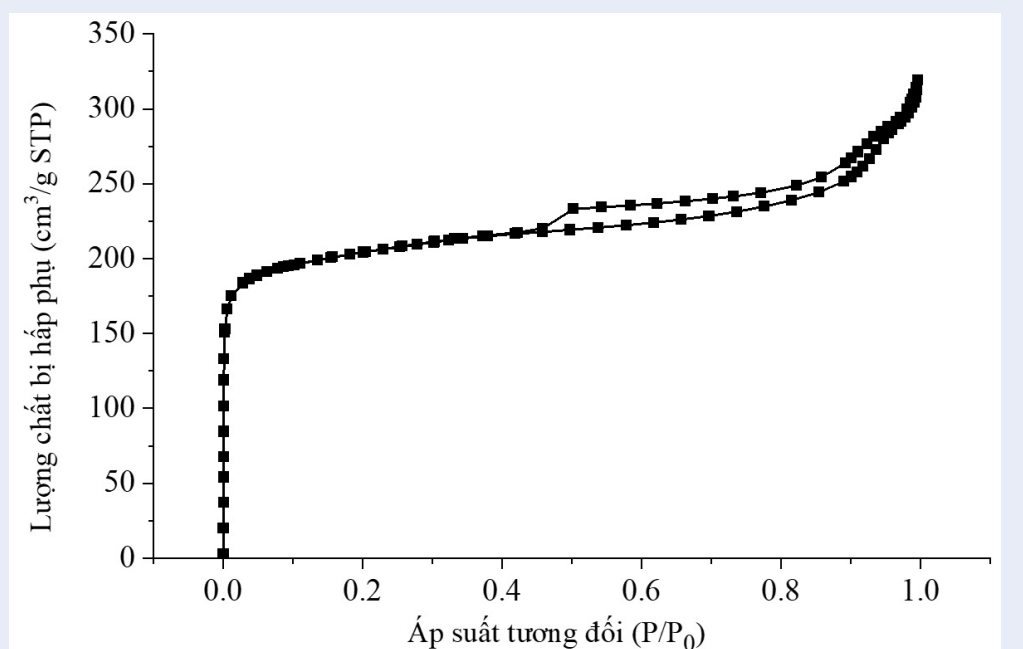
Hình 3: Hình thái của mẫu RH nung trong chân không ở 400°C (a), AC thu được sau khi xử lý trong dung dịch NaOH và hoạt hóa ở 700°C (b), các mẫu AC được hoạt hóa bằng HCl và ở 500°C (c), 550°C (d), 600°C (e), 650°C (f), 700°C (g), 750°C (h), 800°C (i).



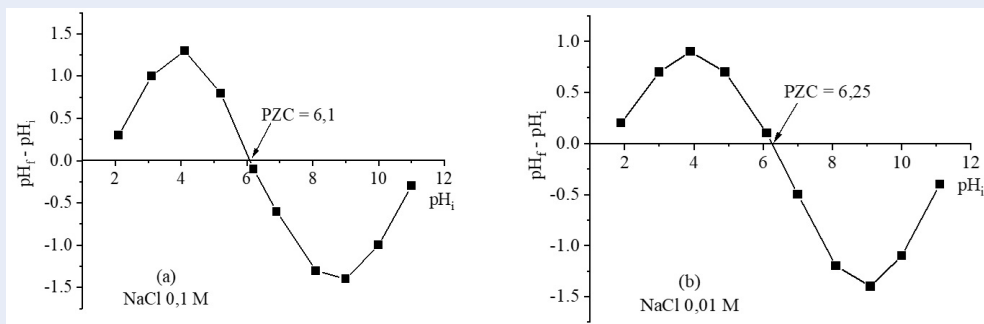
Hình 4: Phổ XRD của mẫu AC-Na₂,₅-HCl_{0,05}-700.



Hình 5: Phổ Raman của mẫu AC-Na_{2,5}-HCl_{0,05}-700.



Hình 6: Đồ thị tuyến tính hấp phụ và giải hấp N₂ của mẫu AC-Na_{2,5}-HCl_{0,05}-700.



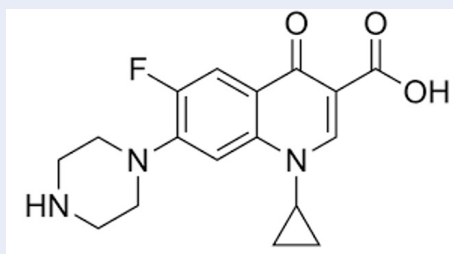
Hình 7: Đồ thị xác định PZC của mẫu AC-Na_{2,5}-HClO_{0,05}-700 sử dụng NaCl 0,1 M (a) và NaCl 0,01 M (b).

được khá gần nhau nên có thể coi sự khác biệt giữa chúng là do sai số thực nghiệm. Giá trị điểm tích điện không của vật liệu AC được xác định vào khoảng 6,1 - 6,2.

Nghiên cứu hấp phụ ciprofloxacin lên vật liệu AC

Kết quả cho thấy, việc tăng pH của dung dịch từ 3 lên 6 giúp nâng cao hiệu quả hấp phụ CFX nhanh chóng từ 39 % lên khoảng 76 % ở pH 6-7 và sau đó giảm dần xuống 19,3 % ở pH 11. Điều này cho thấy pH là 6-7 thuận lợi cho quá trình hấp phụ CFX với nồng độ CFX ban đầu là 20 mg/L và liều lượng chất hấp phụ là 0,5 g/L.

pK_a của CFX (Hình 8) gồm 5,9 (pK_{a1}) và 8,9 (pK_{a2}). Ở pH thấp hơn pK_{a1} , chất bị hấp phụ tồn tại ở dạng cation $HOOC-C_{16}H_{16}FN_2O-NH_2^+$, pH càng thấp thì cation càng bền. Ở pH cao hơn pK_{a2} sẽ xuất hiện dạng anion $-OOC-C_{16}H_{16}FN_2O-NH$ và anion này sẽ bền hơn ở pH cao hơn. Dạng zwitterionic ($-OOC-C_{16}H_{16}FN_2O-NH_2^+$) xuất hiện trong khoảng pH từ pK_{a1} đến pK_{a2} ³⁴.



Hình 8: Ciprofloxacin.

Sự thay đổi hiệu suất hấp phụ CFX theo pH có thể được giải thích dựa trên giá trị PZC của AC (~ 6,1). Khi pH của dung dịch thấp hơn 6,1, bề mặt AC

tích điện dương và điện tích dương sẽ giảm nếu pH tăng dần từ 3 lên 6, các cation $HOOC-C_{16}H_{16}FN_2O-NH_2^+$ dễ dàng bị hút về bề mặt AC làm tăng hiệu quả hấp phụ. Ngược lại, khi pH của dung dịch cao hơn 6,1 thì bề mặt của AC sẽ âm và điện tích âm càng lớn hơn khi pH tăng từ 7 lên 11, các anion ($-OOC-C_{16}H_{16}FN_2O-NH$) và dạng zwitterionic ($-OOC-C_{16}H_{16}FN_2O-NH_2^+$) khó tiếp xúc với bề mặt vật liệu nên hiệu suất hấp phụ thấp. Hiệu suất hấp phụ tối đa (khoảng 77%) đạt được ở pH khoảng 6-7.

Liều lượng chất hấp phụ được khảo sát từ 0,1 đến 2,0 g/L trong dung dịch CFX 20 mg/L, ở pH 7. Hiệu suất hấp phụ đạt trên 90% ở liều lượng 1,0 g/L. Sau đó, gần như CFX bị loại bỏ khỏi dung dịch khi tăng liều lượng chất hấp phụ lên 1,6 g/L.

Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ

Nghiên cứu đường đẳng nhiệt hấp phụ CFX lên vật liệu AC tổng hợp từ RH được thực hiện dựa trên ảnh hưởng của nồng độ CFX ban đầu đến dung lượng hấp phụ CFX của vật liệu AC. Năm cốc 100 mL chứa 50 mL dung dịch CFX (nồng độ CFX ban đầu lần lượt là 10; 20; 30; 40 và 50 mg/L) và AC với liều lượng 0,5 g/L được khuấy mạnh trong 180 phút cho đến khi quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng. Dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng được xác định theo phương trình (1) như sau:

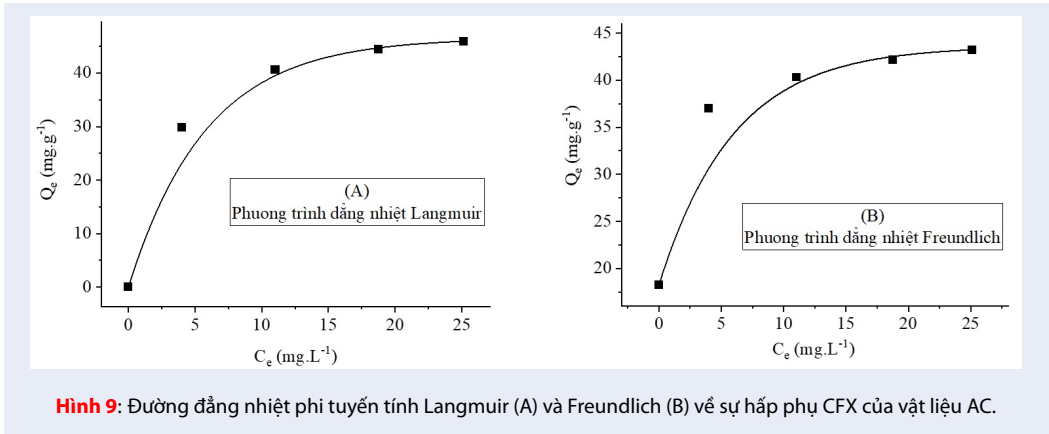
$$q_e = (C_o - C_e) \cdot V/m \quad (1)$$

trong đó q_e là dung lượng hấp phụ CFX (mg/g), C_o và C_e lần lượt là nồng độ CFX trước và sau khi hấp phụ, m là khối lượng AC và V là thể tích dung dịch CFX.

Các mô hình đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich đã được sử dụng để phân tích dữ liệu thực nghiệm như được trình bày ở phương trình (2) và (3). Kết quả được trình bày ở Hình 9.

$$q_e = (q_m K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n_e} \quad (3)$$



Hình 9: Đường đẳng nhiệt phi tuyến tính Langmuir (A) và Freundlich (B) về sự hấp phụ CFX của vật liệu AC.

Bảng 4: Các thông số đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir và Freundlich của quá trình hấp phụ CFX trên vật liệu AC

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2
51,199	0,347	0,969	0,085	32,895	0,903

trong đó, K_L là hằng số Langmuir liên quan đến khả năng hấp phụ; và K_F và n là các hằng số Freundlich. Có thể thấy rằng hệ số xác định của mô hình Langmuir cao hơn so với mô hình Freundlich (Bảng 4), tuy nhiên, sự chênh lệch không lớn. Điều này chứng tỏ sự hấp phụ chủ yếu ở dạng đơn lớp với bề mặt đa năng lượng. Giá trị $1/n$ tính toán từ phương trình phi tuyến tính Freundlich nằm trong khoảng từ 0 đến 0,5, cho thấy khả năng hấp phụ là thuận lợi³⁵. Dung lượng hấp phụ đơn lớp (q_m) suy ra từ mô hình Langmuir đều khá cao (51,199 mg/g).

Nghiên cứu động học hấp phụ

Kết quả ở Hình 10 cho thấy dung lượng hấp phụ CFX của vật liệu AC tăng nhanh trong 10 phút hấp phụ đầu tiên, sau đó tăng dần cho đến khi đạt cân bằng hấp phụ. Đối với nồng độ CFX ban đầu là 10 và 20 mg/L, trạng thái cân bằng hấp phụ đạt được sau khoảng 60 phút. Thời gian này là 70 phút đối với nồng độ CFX ban đầu là 30 và 40 mg/L; 80 phút cho nồng độ CFX ban đầu là 50 mg/L. Sau khi đạt đến trạng thái cân bằng hấp phụ, dung lượng thay đổi không đáng kể theo thời gian.

Với mục đích đánh giá bản chất động học của quá trình hấp phụ CFX lên vật liệu AC, mô hình động học bậc nhất (LFO) (phương trình (4)) của Lagergren và mô hình động học bậc hai (PSO) của Ho³³ (phương trình (5)) đã được áp dụng. Các mô hình này lần lượt được đưa ra như sau:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (5)$$

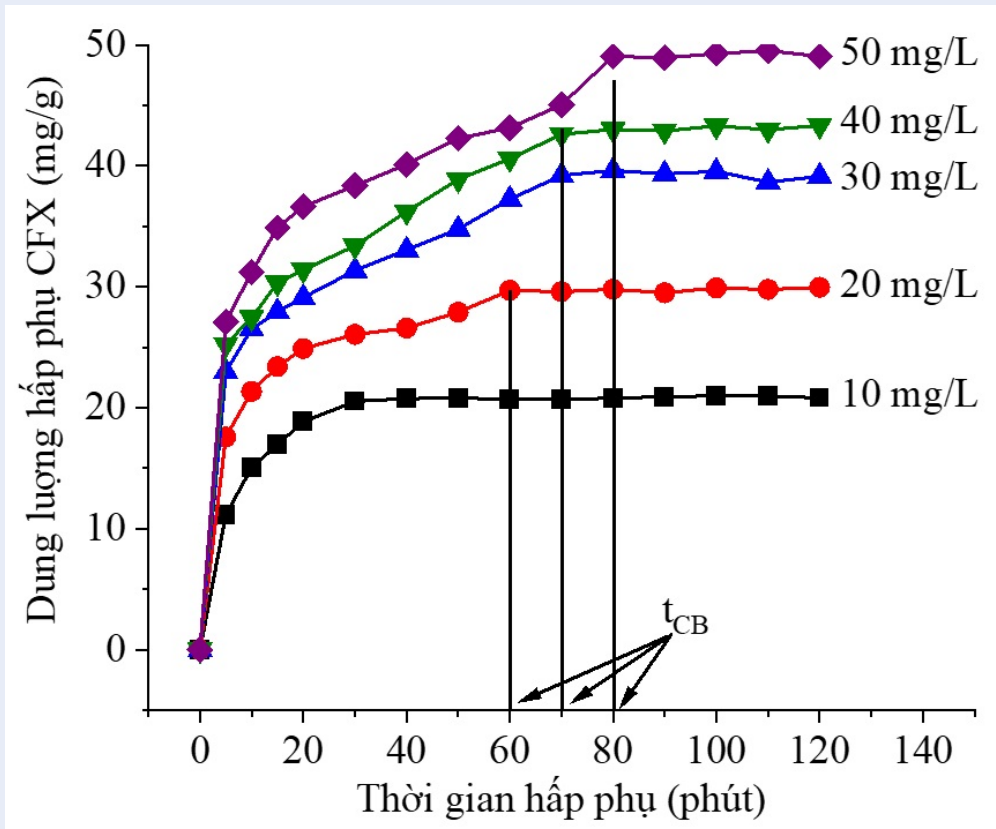
Trong đó k_1 và k_2 lần lượt là hằng số tốc độ bậc nhất và bậc hai

Nghiên cứu được thực hiện ở các hàm lượng CFX ban đầu khác nhau từ 10 đến 50 mg/L như trình bày ở Hình 11. Kết quả cho thấy các hệ số xác định của phương trình động học bậc hai ở mọi nồng độ đều cao hơn hệ số xác định của phương trình động học bậc nhất ở tất cả các nồng độ. Bảng 5 cho thấy giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng thực nghiệm ($q_{e(tn)}$) gần với giá trị này ($q_{e(Ho)}$) được tính từ phương trình động học bậc hai ở tất cả các nồng độ CFX hơn so với giá trị này được tính từ phương trình động học bậc nhất ($q_{e(La)}$). Điều này chứng tỏ mô hình động học bậc hai mô tả tốt dữ liệu thực nghiệm. Nói cách khác, sự hấp phụ CFX lên vật liệu AC ở khoảng nồng độ từ 10 đến 50 mg/L được dự đoán là một quá trình hấp phụ hóa học.

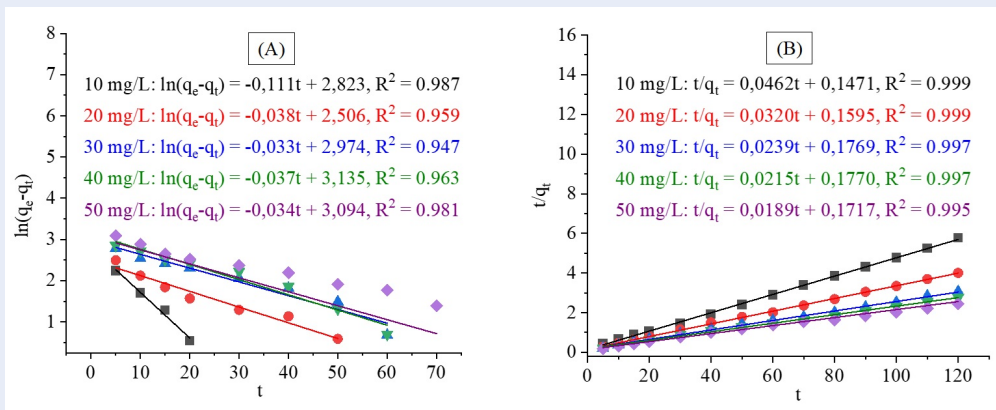
Các giá trị hằng số tốc độ được tính toán từ phương trình động học bậc hai của Ho và tốc độ hấp phụ ban đầu giảm dần khi tăng nồng độ CFX từ 10 lên 50 mg/L. Điều này là do nồng độ CFX cao hơn sẽ làm tăng tương tác giữa các phân tử chất hấp phụ dẫn đến sự cạnh tranh bề mặt tăng theo cấp số nhân ($h = k.q_e^2$).

KẾT LUẬN

Carbon hoạt tính tổng hợp từ vỏ trấu là chất hấp phụ hiệu quả trong việc loại bỏ kháng sinh ciprofloxacin khỏi dung dịch nước. Tỷ lệ mol của NaOH:SiO₂ là 2,5; nồng độ HCl là 0,05 M và nhiệt độ hoạt hoá 700°C là



Hình 10: Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến khả năng hấp phụ CFX của vật liệu AC.



Hình 11: Nghiên cứu động học bậc nhất (A) và bậc hai (B) về sự hấp phụ CFX trên vật liệu AC.

Bảng 5: Dung lượng hấp phụ cân bằng thực nghiệm ($q_{e(tn)}$), hằng số tốc độ biểu kiến (k) và tốc độ hấp phụ ban đầu (h) thu được từ các phương trình động học

Nồng độ CFX ban đầu (mg/L)	Mô hình động học bậc nhất Lagergren		Mô hình động học bậc hai Ho			q_e (tn) (mg/g)
	$q_e(La)$ (mg/g)	k_1 (L/s)	$q_e(Ho)$ (mg/g)	k_2 (g/mg.s)	h (mg/L.s)	
10	16,8	0,1106	21,6	0,0145	6,09	20,5
20	12,3	0,0382	31,3	0,0064	5,64	29,7
30	19,6	0,0334	41,8	0,0033	5,07	39,2
40	22,9	0,0369	46,5	0,0026	4,72	42,6
50	21,9	0,0339	49,5	0,0021	4,56	46,6

điều kiện thích hợp để hoạt hóa AC. Ở pH bằng 7, hầu hết CFX được loại bỏ khỏi dung dịch nước với liều lượng hấp phụ là 1,6 g/L. Cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đều mô tả tốt dữ liệu thực nghiệm. Sự gia tăng nồng độ CFX ban đầu làm tăng thời gian cân bằng hấp phụ. Bản chất hấp phụ hoá học của quá trình hấp phụ CFX lên vật liệu AC đã được chứng minh thông qua mô hình động học bậc hai của Ho.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

- XRD: nhiễu xạ tia X
- EDS: phổ tán xạ năng lượng tia X
- SEM: hiển vi điện tử quét
- BET: Brunauer–Emmett–Teller
- CFX: ciprofloxacin
- AC: carbon hoạt tính
- RH: vỏ trấu
- RHA: tro trấu
- PZC: điểm điện tích không

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả đồng ý không có bất kỳ xung đột lợi ích nào liên quan đến các kết quả đã công bố.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

- Nguyễn Đức Vũ Quyên: làm thực nghiệm, xử lý số liệu, viết bài báo
- Trần Ngọc Tuyền: xử lý số liệu, viết bài báo
- Đinh Quang Khiếu: xử lý số liệu, viết bài báo
- Đặng Xuân Tín: làm thực nghiệm
- Bùi Thị Hoàng Diễm: làm thực nghiệm
- Nguyễn Thị Ái Nhung: xử lý số liệu, viết bài báo
- Nguyễn Thị Thanh Hải: làm thực nghiệm
- Đặng Thị Ngọc Hoa: làm thực nghiệm
- Hồ Thị Thuỳ Dung: làm thực nghiệm

KINH PHÍ HỖ TRỢ

Kinh phí được cấp bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo Việt Nam (Đề tài cấp Bộ số B2023-DHH-13).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Serwecinska L. Antimicrobials and antibiotic-resistant bacteria: a risk to the environment and to public health. *Water*. 2020;12(12):1–17;.
- Yu B, Chang H, Wei W, Yu C, Chen Z, Cheng X, Chen D, Jin Y, Han D, Xu W. Highly effective removal of ciprofloxacin antibiotic from water by magnetic metal–organic framework. *Water*. 2023;15(14):2531;.
- Vu NB, Dang N, Nguyen TKA, Le XK, Thai PK. Antibiotics in the aquatic environment of Vietnam: Sources, concentrations, risk and control strategy. *Chemosphere*. 2018;197:438–50;.
- Kosutic K, Dolar D, Asperger D, Kunst B. Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes. *Sep Purif Technol*. 2007;53:244–49;.
- Qiu G, Chen H, Raghavan DSS, Ting Y-P. Removal behaviors of antibiotics in a hybrid microfiltration-forward osmotic membrane bioreactor for real municipal wastewater treatment. *Chem Eng J*. 2021;417:129146;.
- Radjenović J, Petrović M, Ventura F, Barceló D. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Res*. 2008;42(14):3601–10;.
- Apostolescu N, Farmus RET, Harja M, Vizitiu MA, Cernatescu C, Cobzaru C, and Apostolescu GA (2023), "Photocatalytic Removal of Antibiotics from Wastewater Using the CeO2/ZnO Heterojunction", *Materials* (Basel) 16(2): 850;.
- Dao TH, Tran TT, Nguyen VR, et al. Removal of antibiotic from aqueous solution using synthesized TiO2 nanoparticles: characteristics and mechanisms. *Environ Earth Sci*. 2018;77;.
- Zhao Y, Zada A, Yang Y, Pan J, Wang Y, Yan Z, Xu Z, Qi K. Photocatalytic removal of antibiotics on g-C3N4 using amorphous CuO as cocatalysts. *Front Chem*. 2021;9:797738;.
- Cuerda-Correa EM, Alexandre-Franco MF, Fernández-González C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water: an overview. *Water*. 2020;12(1):102;.
- Karthikeyan S, Gupta VK, Boopathy R, et al. A new approach for the degradation of high concentration of aromatic amine by heterocatalytic Fenton oxidation: kinetic and spectroscopic studies. *J Mol Liq*. 2012;173:153–63;.
- Wang X, Jing J, Zhou M, Dewil R. Recent advances in H2O2-based advanced oxidation processes for removal of antibiotics from wastewater. *Chin Chem Lett*. 2023;34(3):107621;.

13. Ajala OA, Akinlawo SO, Bamisaye A, Adedipe DT, Adesina MO, Okon-Akan OA, Adebisoyi TA, Ojedokun AT, Adegoke KA and Bello OS (2023), "Adsorptive removal of antibiotic pollutants from wastewater using biomass/biochar-based adsorbents" RSC Adv. 13: 4678-4712;.
14. Pham TD, Vu TN, Nguyen HL, et al. Adsorptive removal of antibiotic ciprofloxacin from aqueous solution using protein-modified nanosilica. *Polymers*. 2020;12(1):57;.
15. Yu J, Kang Y, Yin W, Fan J, Guo Z. Removal of antibiotics from aqueous solutions by a carbon adsorbent derived from protein-waste-doped biomass. *ACS Omega*. 2020;5(30):19187-93;.
16. Bizi M, El Bachra FE. Evaluation of the ciprofloxacin adsorption capacity of common industrial minerals and application to tap water treatment. *Powder Technol*. 2019;362(3);.
17. Darweesh TM, Ahmed MJ. Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2017;138:139-45;.
18. Acevedo S, Giraldo L and Moreno-Piraján JC (2020), "Adsorption of CO₂ on Activated Carbons Prepared by Chemical Activation with Cupric Nitrate", *ACS Omega* 5(18): 10423-10432;.
19. Choma J, Marszewski M, Osuchowski L, et al. Adsorption properties of activated carbons prepared from waste CDs and DVDs. *ACS Sustain Chem Eng*. 2015;3(4):733-42;.
20. El Maguana Y, Elhadiri N, Benchanaa M, Chikri R. Activated carbon for dyes removal: modeling and understanding the adsorption process. *J Chem*. 2020;2020;.
21. Sharma G, Sharma S, Kumar A, et al. Activated carbon as super-adsorbent and sustainable material for diverse applications. *Adsorpt Sci Technol*. 2022;2022;.
22. Zhou L, Yu Q, Cui Y, Xie F, Li W, Li Y, Chen M. Adsorption properties of activated carbon from reed with a high adsorption capacity. *Ecol Eng*. 2017;102:443-50;.
23. Arunkumar C, Chandi P, Selvaraju N, Senthilmurugan S (2020), "Adsorptive removal of Ciprofloxacin and Amoxicillin from single and binary aqueous systems using acid-activated carbon from *Prosopis juliflora*", *Environ. Res*. 188;.
24. Balaraka D, Baniasadib M, Leec SM, Shim MJ. Ciprofloxacin adsorption onto Azolla filiculoides activated carbon from aqueous solutions. *Desalin Water Treat*. 2021;218:444-53;.
25. Köklü R, İmamoğlu M. Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by activated carbon prepared from orange peel using zinc chloride. *Membr Water Treat*. 2022;13(3):129-37;.
26. Chang S-K, Zainal Z. Activated carbon for supercapacitors, synthesis, technology and applications of carbon nanomaterials. *Micro Nano Technol*. 2019;309-34;.
27. Bhattacharya R. A review on production and application of activated carbon from discarded plastics in the context of 'waste treats waste'. *J Environ Manage*. 2023;325:116613;.
28. Nguyen DVQ, Tran NT, Dinh QK, et al. Separation of spherical nanosilica from agricultural wastes in Vietnam via ultrasonic-assisted precipitation and application for effective removal of methylene blue from aqueous solution. *J Nanotechnol*. 2023;2023;.
29. Zhang Y, Cong Y, Zhang J, Li X, Li Y, Dong Z, Yuan G, Zhang J, Cui Z. Effects of activation temperatures on the surface structures and supercapacitive performances of porous carbon fibers. *Surf Coat Technol*. 2018;349:384-91;.
30. Omri A, Benzina M. Characterization of activated carbon prepared from a new raw lignocellul material: *Ziziphus spinachristi* seeds. *J Soc Chim Tunisie*. 2007;14:175-83;.
31. Xie Z, Guan W, Ji F, Song Z, Zhao Y. Production of biologically activated carbon from orange peel and landfill leachate subsequent treatment technology. *J Chem*. 2014;2014:491912;.
32. Cheng S, Zhang L, Xia H, et al. Characterization and adsorption properties of La and Fe modified activated carbon for dye wastewater treatment. *Green Process Synth*. 2017;6(5):487-98;.
33. Nguyen DVQ, Tran NT, Dinh QK, et al. Lead ions removal from aqueous solution using modified carbon nanotubes. *Bull Mater Sci*. 2018;41(1):1-11;.
34. Igwegbe CA, Oba SN, Aniagor CO, et al. Adsorption of ciprofloxacin from water: a comprehensive review. *J Ind Eng Chem*. 2020;93:57-77;.
35. Tseng RL, Wu FC. Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich constant. *J Hazard Mater*. 2008;155(1-2):277-87;.

Activated carbon preparation from agricultural waste and application for effective adsorption of ciprofloxacin from aqueous solution

Nguyen Duc Vu Quyen^{1,*}, Tran Ngoc Tuyen¹, Dinh Quang Khieu¹, Dang Xuan Tin¹, Bui Thi Hoang Diem¹, Nguyen Thi Ai Nhung¹, Nguyen Thi Thanh Hai¹, Dang Thi Ngoc Hoa², Ho Thi Thuy Dung³

ABSTRACT

In the present study, activated carbon is synthesized from a common type of agricultural waste in Vietnam - rice husks - by a simple activation method that combines chemical including NaOH and HCl with temperature. The resulting activated carbon exhibits the effective adsorption of ciprofloxacin antibiotic from aqueous solution with a maximum adsorption capacity of 51.199 mg/g. Modern physicochemical methods including X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), and N₂ adsorption and desorption (BET) have been used to characterize the resulting material. The zero charge point of the material has been determined. The effective adsorption of activated carbon for ciprofloxacin from aqueous solution has been demonstrated. With a solution containing 20 mg/L ciprofloxacin, more than 90% of ciprofloxacin is removed from the solution at the appropriate pH of 6, 7 and adsorbent dosage of 1.6 g/L. The Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models were used to study the adsorption isotherm of ciprofloxacin onto activated carbon and the results confirmed that the Langmuir model well described the experiment. The adsorption equilibrium time increased from 60 to 80 minutes when the initial ciprofloxacin concentration increased from 10 to 50 mg/L. The chemical nature of the adsorption is well described by the apparent second-order kinetic model.

Key words: activated carbon, rice husk, Langmuir isotherm model, ciprofloxacin adsorption, pseudo-second-order kinetic model

¹Department of Chemistry, University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue Str., Hue City, Vietnam

²University of Medicine and Pharmacy, Hue University, 6 Ngo Quyen Str., Hue City, Vietnam

³Hue Medical College, 01 Nguyen Truong To Str., Hue City, Vietnam

Correspondence

Nguyen Duc Vu Quyen, Department of Chemistry, University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue Str., Hue City, Vietnam

Email: ndvquyen@hueuni.edu.vn

History

- Received: 22-01-2024
- Revised: 5-5-2024
- Accepted: 31-10-2024
- Published Online: 31-12-2024

DOI :10.32508/stdjns.v7iS1.1367



Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Quyen N D V, Tuyen T N, Khieu D Q, Tin D X, Diem B T H, Nhung N T A, Hai N T T, Hoa D T N, Dung H T T. **Activated carbon preparation from agricultural waste and application for effective adsorption of ciprofloxacin from aqueous solution.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024; 7(S1):104-116.