

# NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ KHÁNG SINH CIPROFLOXACIN TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG BÃ MÍA BIẾN TÍNH

Phạm Thị Thúy<sup>1</sup>, Nguyễn Thùy Linh<sup>2</sup>, Nguyễn Mạnh Khải<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, [phamthithuy@hus.edu.vn](mailto:phamthithuy@hus.edu.vn)

<sup>1</sup> Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, [nguyenmanhkhai@hus.edu.vn](mailto:nguyenmanhkhai@hus.edu.vn)

<sup>2</sup> Khoa kỹ thuật, Đại học KU Leuven, [thuylinh.nguyen@kuleuven.be](mailto:thuylinh.nguyen@kuleuven.be)

## TÓM TẮT

Tồn dư kháng sinh trong môi trường nước ảnh hưởng đến hệ sinh thái và sức khỏe con người đang trở thành một trong những mối quan tâm hiện nay của Việt Nam và các quốc gia trên thế giới. Có nhiều phương pháp nghiên cứu về xử lý kháng sinh trong môi trường nước, trong đó hấp phụ vì là phương pháp đơn giản, thân thiện với môi trường và hiệu quả cao, chi phí thấp. Nghiên cứu đánh giá khả năng hấp phụ kháng sinh Ciprofloxacin của bã mía biến tính bằng NaOH; axit citric. Phổ hồng ngoại IR và hình ảnh SEM của vật liệu cho thấy quá trình biến tính làm tăng khả năng hấp phụ so với bã mía tự nhiên. Hiệu suất xử lý ở 10ppm của vật là 70,1 % trong điều kiện pH=5 và thời gian phản ứng là 120 phút. Dung lượng hấp phụ cực đại là 13,27 mg/g. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình Freundlich. Các dữ liệu động học ghi nhận từ thực nghiệm phù hợp với mô hình động học bậc 2.

**Từ khóa:** Kháng sinh, Ciprofloxacin, bã mía, hấp phụ

## 1. GIỚI THIỆU

Sự ra đời của kháng sinh đã đánh dấu một kỷ nguyên mới của y học về điều trị các bệnh nhiễm khuẩn, cứu sống hàng triệu người [1]. Kết quả khảo sát ở 71 quốc gia có thu nhập thấp và trung bình từ giữa năm 2000 đến năm 2010 cho thấy lượng kháng sinh sử dụng cho con người đã tăng lên 30% [2]. Các loại kháng sinh và dược phẩm khác đã được tìm thấy trong nhiều mẫu nước mặt, nước ngầm, thậm chí là cả nước uống [2]. Sự phát tán của kháng sinh trong môi trường sẽ gây nguy cơ rủi ro cho con người và hệ sinh thái mặc dù ở nồng độ ng/L [3]. Các nhà máy xử lý nước với công nghệ hiện nay không có đủ khả năng để loại bỏ các tồn dư kháng sinh [4].

Ciprofloxacin (CIP) là thế hệ kháng sinh thứ 2 thuộc nhóm Fluoroquinolone, có công thức hóa học và khối lượng nguyên tử lần lượt là  $C_{17}H_{18}FN_3O_3$  và 331.4 g/mol. Nồng độ CIP từ 249 đến 405 ng/L ở nhà máy xử lý nước thải [5]; khoảng 31 đến 50 mg/L ở các nhà máy sản xuất thuốc [6]. Chính vì vậy cần có phương pháp xử lý kháng sinh CIP trước khi thải vào môi trường. Có nhiều nghiên cứu loại bỏ CIP trong nước, trong đó hấp phụ là phương pháp đơn giản, chi phí thấp, hiệu quả cao [7].

Bài báo đánh giá khả năng xử lý CIP của bã mía tự nhiên và bã mía được biến tính. Khảo sát, đánh giá các thông số xử lý để tìm ra điều kiện tối ưu qua thí nghiệm mở.

## 2. PHƯƠNG PHÁP

### 2.1. Phương pháp biến tính bã mía

Bã mía tự nhiên được thu thập, rửa sạch, cắt nhỏ kích thước 1-2 cm, sau đó được rửa bằng nước cất nhằm loại bỏ tạp chất rồi mang đi sấy khô đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ 80°C, được vật liệu 1 (VL1). VL1 lắc cùng dung dịch axit citric 1M trong 24 giờ, tốc độ 150 vòng/phút, sau đó rửa sạch, sấy khô được vật liệu 2 (VL2). VL1 lắc cùng dung dịch xút 1,2M trong 24 giờ, tốc độ 150 vòng/phút, sau đó rửa sạch, sấy khô được vật liệu 3 (VL3). VL3 lắc cùng dung dịch axit citric 1M trong 24 giờ, tốc độ 150 vòng/phút, sau đó rửa sạch, sấy khô tại nhiệt độ 80°C trong 6 giờ, nhiệt độ sau đó được tăng lên 120°C trong 90 phút được vật liệu 4 (VL4)

### 2.2. Thí nghiệm mở

Thực hiện các thí nghiệm để khảo sát các điều kiện tối ưu về giá trị pH, thời gian tiếp xúc và nồng độ kháng sinh ở nhiệt độ phòng. Chuẩn bị các bình tam giác chứa 0,1g vật liệu và 100 ml

dung dịch kháng sinh Ciprofloxacin. Thay đổi các điều kiện môi trường phản ứng như sau: giá trị pH từ 3 đến 9; thời gian tiếp xúc từ 30 đến 180 phút; nồng độ kháng sinh từ 1; 2,5; 5; 10; 15; 20 và 30 ppm. Sau khi lắc 120 phút ở tốc độ 150 vòng/ phút, lọc dung dịch và đem phân tích bằng máy UV-Vis ở bước sóng 276nm sử dụng cuvet thạch anh.

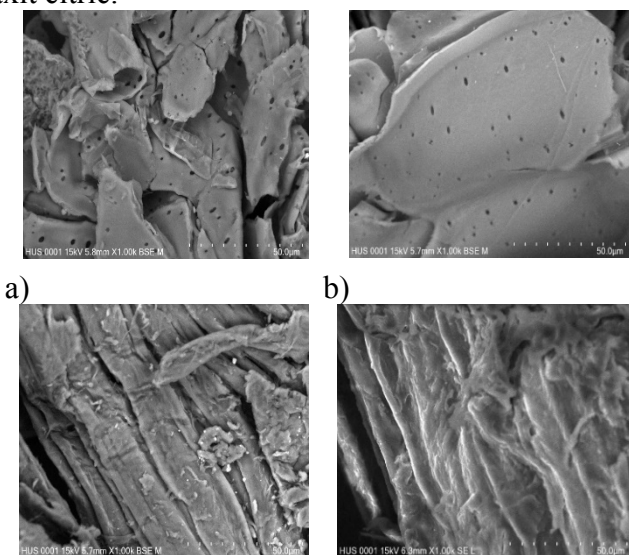
Đặc trưng cấu trúc vật liệu được phân tích bằng phương pháp SEM và FTIR.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

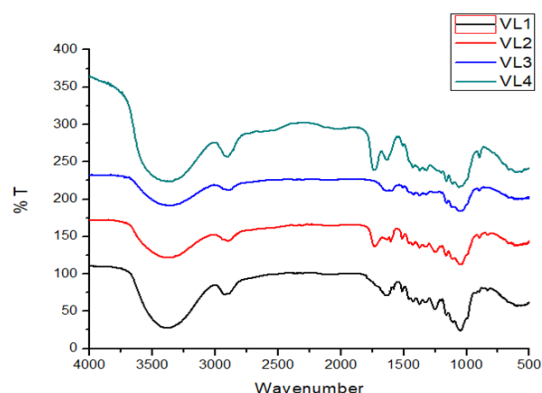
#### 3.1. Hình thái vật liệu

Qua ảnh chụp SEM (hình 1) có thể thấy được sự thay đổi hình thái bề mặt của vật liệu sau khi biến tính. VL1 và VL2 có cấu trúc mịn, dạng tấm, trơn nhẵn, có lỗ rỗng trên bề mặt nhưng không nhiều và ít xốp. VL3 cho thấy bề mặt vật liệu bị vỡ ra, cấu trúc dạng tấm nhỏ xếp dọc. Ảnh bề mặt VL4 ở dạng tấm ban đầu vỡ ra, lộ cấu trúc dạng sợi bên trong của vật liệu, bên cạnh đó, so với bề mặt VL3, cấu trúc sợi của VL4 bị chia cắt thành nhiều sợi nhỏ, xếp lớp chồng lên nhau tạo thành các nếp gấp đều. Như vậy, quá trình biến tính phá vỡ cấu trúc, làm tăng diện tích bề mặt dẫn đến gia tăng khả năng hấp phụ.

Cấu trúc vật liệu có sự thay đổi thể hiện thông qua kết quả phổ FTIR (hình 2). Cả 4 mẫu đều xuất hiện các đỉnh tại các bước sóng nằm gần nhau, lần lượt là  $3387,58\text{ cm}^{-1}$ ;  $3380,74\text{ cm}^{-1}$ ;  $3370,47\text{ cm}^{-1}$ ;  $3370,78\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm OH của xenlulozo và lignin. Ở 4 vật liệu đều có các cụm đỉnh trong khoảng bước sóng từ  $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$  cho thấy có sự xuất hiện của các liên kết C-O và C-C. Tuy nhiên, ở phổ IR của VL1 và VL2, có sự xuất hiện của đỉnh  $1250\text{ cm}^{-1}$  là đặc trưng cho liên kết của nhóm ete với vòng thơm trong phân tử lignin, trong khi dao động này không thấy xuất hiện trong phổ IR của VL3 và VL4. Trong phổ IR của VL2 và VL4, xuất hiện các đỉnh tại bước sóng  $1735,5$  và  $1725,76\text{ cm}^{-1}$  là đặc trưng cho liên kết C=O, đây là liên kết C=O của axit citric.



Hình 1. Ảnh SEM của 4 vật liệu VL1 (a); VL2 (b); VL3(c);VL4 (d)



Hình 2: Phổ FTIR của vật liệu

#### 3.2. Khả năng hấp phụ Ciprofloxacin của bã mía biến tính

##### Ảnh hưởng của pH

Trong hình 3a, khoảng giá trị pH từ 3 đến 5, hiệu suất hấp phụ tăng nhanh và tại pH=5, 4 loại vật liệu đều đạt hiệu suất cực đại. Hiệu suất VL1 và VL2 là thấp nhất, đạt giá trị lần lượt là 21,25% và 30,62%. Hai vật liệu VL3, VL4 lớn hơn rất nhiều đạt lần lượt là 50,78% và 81,09%. Tại các

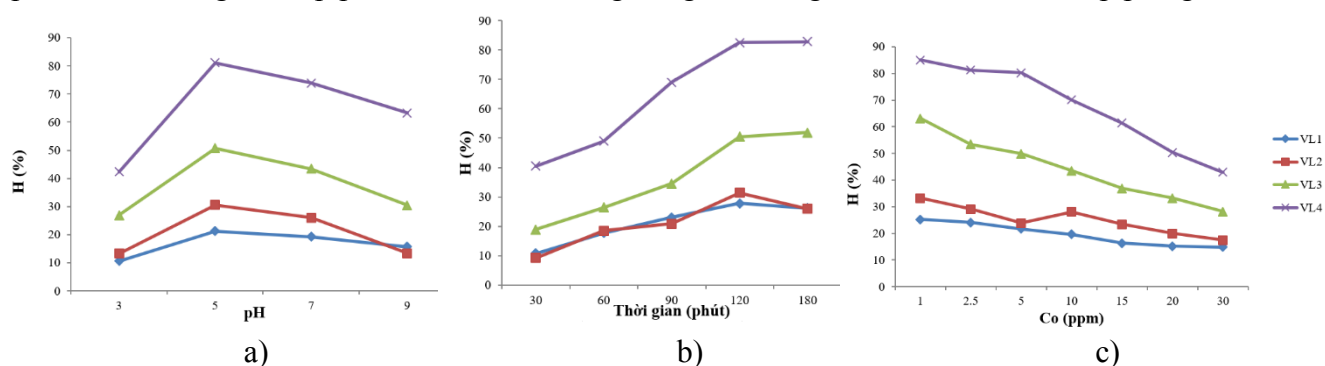
giá trị pH cao hơn, quá trình hấp phụ của CIP giảm, điều này có thể được giải thích là trong môi trường kiềm có sự cạnh tranh của các ion Hydroxide dư (OH<sup>-</sup>) với các phân tử CIP tại vị trí hấp phụ. Từ kết quả trên cho thấy giá trị pH = 5 là tối ưu cho quá trình hấp phụ.

#### **Ảnh hưởng của thời gian phản ứng**

Hình 3b cho thấy, hiệu suất hấp phụ của 4 vật liệu có xu hướng tăng theo thời gian, trong khoảng từ 30 – 120 phút. Sau thời gian đó quá trình hấp phụ chậm lại và dần đạt trạng thái cân bằng trong thời gian từ 120 – 180 phút. Hiệu suất hấp phụ của VL4 cho hiệu suất cao nhất 80,25% tại thời gian 120 phút. Từ kết quả trên cho thấy khoảng thời gian phản ứng tối ưu cho quá trình hấp phụ là 120 phút.

#### **Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu**

Ở hình 3c khi giá trị nồng độ CIP càng cao, thì hiệu suất hấp phụ càng giảm. Với VL1, hiệu suất xử lý cao nhất ở 5ppm, đạt 21,72%. Với VL2, hiệu suất xử lý không ổn định, và hiệu quả xử lý tốt nhất ở 5ppm là 23,91%. VL3 và VL4 cho hiệu quả xử lý tốt nhất ở 10 ppm, hiệu suất lần lượt là 43,52 % và 70,1%. Hiệu quả xử lý CIP của vật liệu giảm khi tăng nồng độ CIP, điều này có thể giải thích mỗi vật liệu có khả năng hấp phụ khác nhau, khi vật liệu ở trạng thái bão hòa hấp phụ, nó sẽ không thể hấp phụ thêm nên khi tăng nồng độ kháng sinh nên hiệu suất hấp phụ giảm.



Hình 3: Ảnh hưởng pH (a); thời gian tiếp xúc (b) và nồng độ ban đầu (c)

### **3.3. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt và động lực học**

Quả bảng 1 và 2 có thể thấy các quá trình hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu tuân theo mô hình Freundlich vì hệ số tương quan lớn, ổn định hơn so với mô hình Langmiur. Quá trình động lực học tuân theo phương trình động học bậc 2.

Bảng 1. Hằng số dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu

VLHP	Langmiur			Freundlich		
	q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	1/n <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>
VL1	8,2	0,0391	0,9059	2,8	0,7919	0,9956
VL2	10,6	0,0415	0,8897	2,2	0,8181	0,9856
VL3	11,2	0,1198	0,9735	1,3	0,6487	0,9938
VL4	13,7	0,449	0,9667	4,15	0,3583	0,9558

Bảng 1. Hằng số tốc độ hấp phụ theo thời gian của phương trình động học bậc 1 và 2

VLHP	Bậc 1			Bậc 2		
	K <sub>1</sub> (g/mg.phút)	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (g/mg.phút)	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub> (mg/g)
VL1	0,0053	0,741	1,494	0,0056	0,8328	2,092
VL2	0,0048	0,6244	1,474	0,00823	0,938	1,883
VL3	0,0097	0,8798	3,067	0,00175	0,87	4,529
VL4	0,0107	0,8859	3,714	0,0029	0,9564	5,67

#### 4. KẾT LUẬN

Bã mía biến tính loại bỏ kháng sinh CIP trong nước được đánh giá qua thí nghiệm dạng mẻ. Hiệu quả xử lý tối ưu là 70,1% tại pH = 5, thời gian phản ứng là 120 phút. Theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu biến tính bằng xút và axit citric là 13,7mg/g gấp gần 2 lần so với vật liệu tự nhiên (8,2 mg/g). Quá trình hấp phụ của tuân theo phương trình đẳng nhiệt Freundlich và phù hợp với mô hình học hấp phụ bậc hai.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Kümmerer, K., 2009, Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I, *Chemosphere* 75, 417-434.
- [2] Daniel A. Palacio, Bernabé L. Rivas, Bruno F. Urbano, 2018, Ultrafiltration membranes with three water-soluble polyelectrolyte copolymers to remove ciprofloxacin from aqueous systems, *Chemical Engineering Journal*, 351, 85-93.
- [3] Zhang, R., Zhang, G., Zheng, Q., Tang, J., Chen, Y., Xu, W., Zou, Y. and Chen, X., 2012, Occurrence and risks of antibiotics in the Laizhou Bay, China: Impacts of river discharge, *Ecotoxicol. Environ. Saf* 80, 208-215.
- [4] Osvaldo Pezoti, André L. Cazetta, Karen C. Bedin, Lucas S. Souza, Alessandro C. Martins, Taís L. Silva, Oscar O. Santos Júnior, Jesuí V. Visentainer, Vitor C. Almeida, 2016, NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 778-788.
- [5] Zaviska F., Drogui P., Grasmick A., Azais A. and Heran M., 2013, Nanofiltration membrane bioreactor for removing pharmaceutical compounds, *Journal of Membrane Science*, 429, 121-129.
- [6] Rakshit S., Sarkar D., Elzinga E., Punamiya P. and Datta R., 2013, Mechanism of ciprofloxacin removal by nano-sized magnetite, *Journal of Hazardous Materials*, 246/247, 221-226.
- [7] Waffa Mekhamer, Salma Al-Tamimi, 2019, Removal of ciprofloxacin from simulated wastewater by pomegranate peels, *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (3), 2297-2304.

#### EVALUATION OF ADSORPTION OF CIPROFLOXACIN AQUEOUS SOLUTION BY MODIFIED SUGARCANE BAGASSE

Pham Thi Thuy<sup>1</sup>, Nguyen Thuy Linh<sup>2</sup>, Nguyen Manh Khai<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Environmental Science, VNU Hanoi University of Science, [phamthithuy@hus.edu.vn](mailto:phamthithuy@hus.edu.vn)

<sup>1</sup> Faculty of Environmental Science, VNU Hanoi University of Science, [nguyenmanhkhai@hus.edu.vn](mailto:nguyenmanhkhai@hus.edu.vn)

<sup>2</sup> Faculty of Engineering, KU Leuven, [thuylinh.nguyen@kuleuven.be](mailto:thuylinh.nguyen@kuleuven.be)

#### ABSTRACT

The surplus of antibiotics in water environment affecting ecosystems and human health is becoming one of the current concerns of Vietnam and other countries in the world. There are many research methods on antibiotic treatment in water environment, including adsorption because it is a simple, environmentally friendly and high-efficiency, low-cost method. Studying and evaluating Ciprofloxacin antibiotic absorption capacity of sugarcane bagasse modified by NaOH; citric acid. IR spectroscopy and SEM images of materials show that the denaturation process increases the adsorption capacity compared to natural bagasse. Treatment efficiency at 10ppm is 70.1% at pH = 5 and the reaction time is 120 minutes. The maximum adsorption capacity is 13.27 mg/g. The adsorption process follows the Freundlich model. The kinetic data recorded from experiments are consistent with the model of 2nd kinetics.

*Key words:* antibiotic, Ciprofloxacin, sugarcane bagasse, adsorption,