



Sự hấp phụ kháng sinh tetracycline trên than sinh học có nguồn gốc từ lá thông (*P.kesiya*) và vỏ trấu

Adsorptive removal of tetracycline antibiotic by biochars originated in pine leaves (*P.kesiya*) and rice husk

Nguyễn Phi Hồ<sup>1</sup>, Bùi Thị Như Mến<sup>2</sup>, Huỳnh Công Tiến<sup>2</sup>, Võ Thị Trà My<sup>2</sup>, Nguyễn Phan Huy Thiện<sup>2</sup>, Trần Văn Đô<sup>2</sup>, Huỳnh Phương Thảo<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Học viện cao học Trường Đại học Đà Lạt, số 01 Phù Đổng Thiên Vương, Đà Lạt, Việt Nam

<sup>2</sup> Sinh viên Trường Đại học Đà Lạt, số 01 Phù Đổng Thiên Vương, Đà Lạt, Việt Nam

<sup>3</sup> Khoa Hóa học và Môi trường, Trường Đại học Đà Lạt, số 01 Phù Đổng Thiên Vương, Đà Lạt, Việt Nam

\*Email: [thaohp@dlu.edu.vn](mailto:thaohp@dlu.edu.vn)

ARTICLE INFO

Received: 21/3/2024

Accepted: 02/5/2024

Published: 30/6/2024

Keywords:

Adsorption; tetracycline; pine leaves (*P.kesiya*); rice husk; Langmuir

ABSTRACT

In this day and age, the excessive use of antibiotics for medical purposes has resulted in antibiotic pollution, which has negative impacts on human health and the environment. Biochars originated in pine leaves (*P.kesiya*) and rice husk were pyrolyzed to remove tetracycline from aquatic environments. Utilizing physical analysis methods (BET, FT-IR, SEM, and EDX) to determine material characterizations and factors (pH, contact time, initial tetracycline concentration) affecting adsorption efficiency. The adsorption processes of tetracycline onto biochars were fitted by the Langmuir isotherm model. Additionally, the kinetic data of adsorption processes were well-described by the pseudo-second-order model. The maximum adsorption capacities of tetracycline onto biochars originated in pine leaves (*P.kesiya*) and rice husk were 21,44 and 21,37 mg/g, respectively. Biochars originated in pine leaves (*P.kesiya*) and rice husk will be potential materials to adsorb antibiotics from aquatic environments.

1. Giới thiệu chung

Theo Tổ chức Y tế Thế giới (WHO), Việt Nam là một trong những quốc gia có tỷ lệ kháng kháng sinh cao tại khu vực Châu Á [1]. lạm dụng kháng sinh là nguyên nhân chính dẫn đến tình trạng kháng kháng sinh diễn biến vô cùng phức tạp, đe dọa trực tiếp đến sức khỏe con người và các phác đồ điều trị bệnh. Tetracycline là loại kháng sinh phổ rộng được sử dụng rộng rãi với mục đích điều trị các bệnh ở người và động vật. Do sự hấp thu kém qua đường tiêu hóa, phần lớn lượng kháng sinh này được bài tiết thông qua phân và nước tiểu [2]. Khả

năng phân hủy sinh học thấp, gây chết các vi sinh vật do tính chất kháng khuẩn của tetracycline nên tỷ lệ loại bỏ kháng sinh này không cao, gây ra nhiều khó khăn trong lĩnh vực xử lý nước thải, dẫn đến sự tồn dư tetracycline trong môi trường, đặc biệt là môi trường nước [3,4]. Sự hiện diện của kháng sinh tetracycline trong môi trường nước dù ở nồng độ thấp cũng có thể gây ra những rủi ro đáng kể cho sức khỏe con người và hệ sinh thái [5].

Các phương pháp vật lý, hóa học khác nhau như ozone hóa, quang xúc tác, hấp phụ đã và đang được dùng để nâng cao hiệu quả loại bỏ tetracycline trong lĩnh vực xử

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.033>

lý nước thải [2]. Hấp phụ kháng sinh tetracycline được chứng minh là một trong những phương pháp tiềm năng, với nhiều vật liệu được nghiên cứu như vật liệu nano [6], chitosan [7], đất sét [8], graphene oxide [9], than hoạt tính [10]. Quy trình điều chế cũng như giá thành các loại vật liệu là sự thách thức vô cùng lớn nếu chúng được áp dụng trong quy mô xử lý nước thải thực tế. Vì thế, cần ưu tiên lựa chọn loại vật liệu dễ kiếm, giá thành thấp, quy trình điều chế đơn giản.

Việt Nam là một trong các quốc gia xuất khẩu gạo lớn nhất Thế giới, trong đó lượng vỏ trấu thải ra trong quá trình xay xát chiếm 1/5 trọng lượng lúa và được tận dụng làm nhiên liệu trong các lò hơi. Than sinh học từ vỏ trấu là loại phế phẩm nông nghiệp tiềm năng đã được chứng minh có khả năng hấp phụ ion kim loại nặng [11], chất màu hữu cơ [12] với hiệu suất tốt. Vì thế, việc tận thu vỏ trấu để chế tạo than sinh học có khả năng hấp phụ kháng sinh tetracycline trong môi trường nước là hướng nghiên cứu khả thi.

Trong công bố trước của chúng tôi, lá thông *P.kesiya* được tận thu và điều chế thành công than sinh học trong điều kiện yếm khí ở 700°C nhằm hấp phụ kháng sinh cefixime trong môi trường nước với hiệu suất loại bỏ khá tốt [13]. Chính vì vậy, trong công trình này chúng tôi nghiên cứu: (1) một số đặc trưng của than sinh học (TSH) từ vỏ trấu, (2) đánh giá sự hấp phụ kháng sinh tetracycline trên TSH từ lá thông *P. kesiya* và TSH từ vỏ trấu, (3) động học và đẳng nhiệt hấp phụ của các quá trình.

## 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

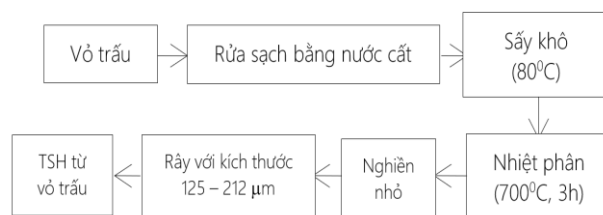
### Nguyên liệu và hóa chất

HCl, NaOH, KCl được sử dụng trong quá trình thực nghiệm đều đảm bảo độ tinh khiết phân tích (PA); Tetracyclin 500 mg (Tetracycline, công thức phân tử:  $C_{22}H_{24}N_2O_8$ ) được sản xuất bởi Armephaco, Việt Nam. Vỏ trấu được thu trên địa bàn thành phố Cần Thơ.

### Tổng hợp TSH từ lá thông *P.kesiya* và vỏ trấu

Quy trình tổng hợp TSH lá thông *P.kesiya* cũng như nghiên cứu về đặc trưng vật liệu đã được trình bày trong công trình trước đây của chúng tôi [13].

TSH từ vỏ trấu được tổng hợp theo quy trình [14] với một ít thay đổi về nhiệt độ, thời gian sấy khô vỏ trấu và sàng lọc kích thước TSH. Sơ đồ tổng hợp TSH từ vỏ trấu được thể hiện trong Hình 1. Vỏ trấu sau khi thu thập được rửa sạch bằng nước cất. Sấy khô vỏ trấu ở 80°C đến khối lượng không đổi. Chế tạo TSH bằng phương pháp nhiệt phân vỏ trấu trong điều kiện yếm khí ở 700°C trong 3h. Nghiền nhỏ và rây với kích thước 125 – 212  $\mu\text{m}$  thu được TSH từ vỏ trấu.



Hình 1: Quy trình tổng hợp TSH từ vỏ trấu

Các đặc trưng của TSH từ vỏ trấu như phổ hồng ngoại (FT-IR) được đo trên thiết bị Thermo Nicolet 6700 (Mỹ). Hình ảnh bề mặt vật liệu (SEM) và xác định thành phần nguyên tố chứa trong mẫu TSH từ vỏ trấu (EDX) được thực hiện trên thiết bị FE-SEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Diện tích bề mặt riêng của tro trấu (BET) được đo trên thiết bị Nova 4000e (Mỹ) tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng.

Xác định điểm điện tích không ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) của TSH vỏ trấu: Cân 0,1000 gam tro trấu vào các bình erlen chứa sẵn 50 mL dung dịch KCl 0,1 N tương ứng với các giá trị pH, thay đổi từ 2 đến 11, đậy kín và lắc với tốc độ 150 rpm trong 24h, lọc lấy dung dịch và đo lại pH – gọi là  $\text{pH}_f$ . Từ đó, xây dựng đồ thị phụ thuộc  $\Delta\text{pH}$  ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ ) vào  $\text{pH}_i$ . Dùng NaOH 0,1 N hay HCl 0,1 N để điều chỉnh pH dung dịch và đo pH dung dịch bằng máy đo pH Inolab 730 (Đức).

### Thí nghiệm hấp phụ kháng sinh tetracycline trên các loại TSH

Tiến hành thí nghiệm hấp phụ kháng sinh trên TSH có nguồn gốc từ lá thông *P. kesiya* và vỏ trấu theo phương pháp hấp phụ tĩnh. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của yếu tố pH và thời gian: Cân 0,1000 g TSH từ vỏ trấu vào các bình erlen chứa sẵn 50 mL dung dịch tetracycline (TCL) có nồng độ 20 mg/L. Điều chỉnh pH thay đổi từ 2 – 10, khuấy với tốc độ từ 150 rpm trong thời gian từ 10 – 240 phút. Lọc dung dịch sau hấp phụ và xác định nồng độ kháng sinh còn lại bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis tại bước sóng  $\lambda = 350 \text{ nm}$ , tiến hành trên thiết bị đo quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis Jenway (Anh) tại Trường Đại học Đà Lạt.

Thí nghiệm nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ tetracycline trên TSH từ vỏ trấu bằng cách thay đổi yếu tố nồng độ kháng sinh từ 10 – 100 mg/L, cố định khối lượng TSH (0,1000 g), thể tích TCL là 50 mL. Các yếu tố pH, thời gian tối ưu được lựa chọn trong các nội dung khảo sát trên, tiến hành thí nghiệm 25°C. Thực hiện thí nghiệm hấp phụ tương tự đối với TSH từ lá thông *P. kesiya*.

Đánh giá khả năng hấp phụ kháng sinh tetracycline trên các loại TSH thông qua dung lượng hấp phụ  $q_e$  (mg/g) và hiệu suất hấp phụ H (%).

Dung lượng hấp phụ  $q_e$  (mg/g) thông qua công thức:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Tính toán hiệu suất hấp phụ H (%) bằng công thức:

$$H = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

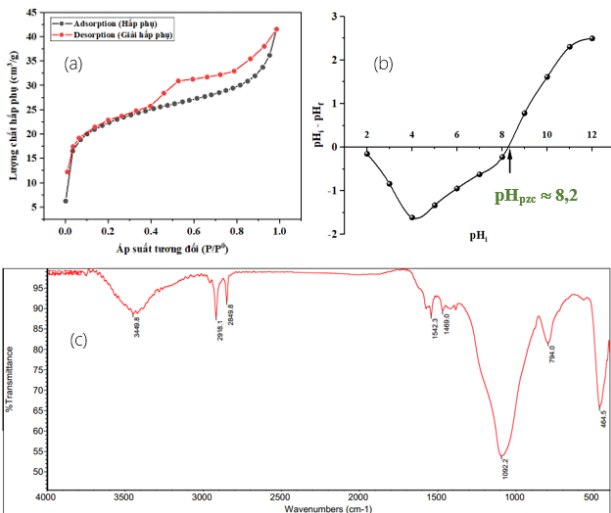
Với  $C_0$ ,  $C_e$  tương ứng là nồng độ tetracycline ban đầu và nồng độ tetracycline sau khi hấp phụ trong dung dịch (mg/L);  $m$  là khối lượng TSH sử dụng (g);  $V$  là thể tích dung dịch (L).

### 3. Kết quả và thảo luận

#### Một số đặc trưng vật liệu

Kết quả xác định một số đặc trưng vật liệu của TSH là thông *P. kesiyá* được trình bày trong công trình trước đây của chúng tôi [13]. Trong công trình này chỉ tập trung vào kết quả xác định một số đặc trưng vật liệu TSH từ vỏ trấu.

Thông qua Hình 2a cho thấy đường cong hấp phụ/giải hấp phụ nitrogen của TSH từ vỏ trấu thuộc loại IV với kiểu trễ vòng H3 theo phân loại IUPAC, đặc trưng với kiểu đường trễ vòng có nhánh hấp phụ/giải hấp phụ thoải. Sự hiện diện của lỗ xốp kích thước mao quản trung bình trong cấu trúc vật liệu được chứng minh bằng độ trễ vòng xảy ra trên đường cong giải hấp phụ.

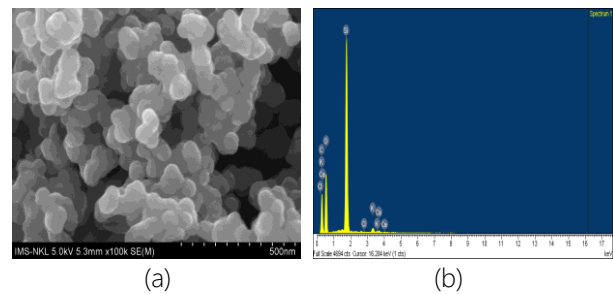


Hình 2: Một số đặc trưng vật liệu TSH vỏ trấu: (a) Đồ thị BET; (b) Đồ thị  $pH_{PZC}$ ; (c) Phổ FT-IR

Diện tích bề mặt riêng tính theo mô hình Brunauer – Emmett – Teller (BET) của TSH từ vỏ trấu và thể tích mao quản lần lượt là  $152,622 \text{ m}^2/\text{g}$  và  $0,077 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Việc xác định điểm điện tích không ( $pH_{PZC}$ ) của TSH từ vỏ trấu rất có ý nghĩa khi nghiên cứu về sự hấp phụ, cho phép dự đoán khả năng hấp phụ của vật liệu đối với các dạng tồn tại của tetracycline ở bất kì giá trị pH nào. Trong

công trình này, điểm điện tích không của TSH từ vỏ trấu được xác định khoảng 8,2 (Hình 2b). Như vậy,  $pH > 8,2$ , bề mặt TSH điện âm hấp phụ tốt cation và ngược lại,  $pH < 8,2$  thì bề mặt trấu tích điện dương hấp phụ tốt anion hơn. Điểm điện tích không của TSH lá thông khoảng 5,8 – 6,3.

Phổ hồng ngoại của TSH từ vỏ trấu được thể hiện trong Hình 2c cho phép dự đoán các nhóm chức tồn tại trong vật liệu có thể tham gia trong quá trình hấp phụ tetracycline. Vùng  $3449,8 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm hydroxyl trong silanol (Si-OH) và siloxane (Si-O-Si-OH). Đồng thời, xuất hiện peak có cường độ mạnh tại  $1092,2 \text{ cm}^{-1}$  và peak cường độ yếu tại  $794,0 \text{ cm}^{-1}$  lần lượt là sự dao động giãn bất đối xứng và đối xứng của Si-O-Si. Hơn nữa, tín hiệu  $464,5 \text{ cm}^{-1}$  với cường độ trung bình đặc trưng cho dao động uốn cong của O-Si-O trong  $\text{SiO}_4$  [14,15]. Thông qua các tín hiệu đặc trưng, dự đoán trong TSH chứa thành phần chính là silicon, tồn tại chủ yếu ở dạng  $\text{SiO}_2$ . Ngoài ra, trên phổ FT-IR của TSH còn xuất hiện tín hiệu tại  $2918,1 \text{ cm}^{-1}$  và  $2849,8 \text{ cm}^{-1}$  với mũi sắc, cường độ yếu có thể là vùng dao động giãn của n-C-H và d-C-H. Xuất hiện peak hấp phụ cường độ yếu tại số sóng  $1542,3 \text{ cm}^{-1}$  có thể là vùng của liên kết đôi C=C hoặc dao động biến dạng của nhóm hydroxyl trong Si-OH [16] và tín hiệu  $1469,0 \text{ cm}^{-1}$  trên phổ hồng ngoại của TSH có thể là sự dao động biến dạng của liên kết C-H trong nhóm methyl hoặc nhóm methylene.



Hình 3: Hình ảnh bề mặt vật liệu và thành phần nguyên tố trong TSH từ vỏ trấu: (a) Ảnh SEM; (b) Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của TSH

Ảnh SEM của TSH từ vỏ trấu (Hình 3a) cho thấy vật liệu có cấu trúc xốp cao, có nhiều lỗ trống. Do vậy, có thể ứng dụng TSH vỏ trấu để làm chất hấp phụ tiềm năng để hấp phụ kháng sinh tetracycline trong nước. Ngoài ra, phổ EDX (Hình 3b) cho thấy thành phần của các nguyên tố chính trong TSH từ vỏ trấu gồm có carbon (56,71%), oxygen (33,05%), silicon (7,95%). Bên cạnh đó, còn có sự có mặt của các nguyên tố chlorine, potassium, calcium với hàm lượng thấp (dưới 0,5%).

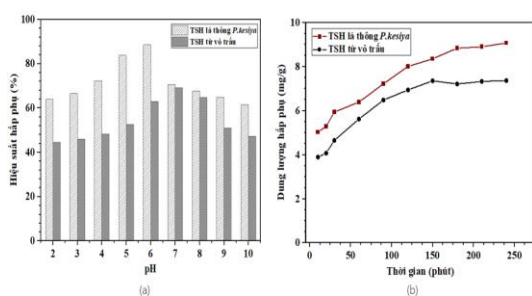
#### Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ tetracycline trên các loại TSH

Ba giá trị  $pK_a$  của tetracycline lần lượt là 3,3; 7,7 và 9,7, tùy thuộc vào môi trường pH mà chúng tồn tại chủ yếu dưới dạng cation  $TCL^+$  ( $pH < 3,3$ ); dạng trung hòa  $TCL^0$  ( $3,3 < pH < 7,7$ ) hay dạng anion  $TCL^-$ ,  $TCL^{2-}$  ( $pH > 7,7$ ). Mặt khác, pH dung dịch có khả năng thay đổi điện tích của bề mặt vật liệu hấp phụ nên pH là một trong các yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ. Trong công trình này, sự ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ tetracycline trên các loại TSH đã được khảo sát trong khoảng từ 2 đến 10, nồng độ TCL là 20 mg/L và thời gian khuấy 150 và 180 phút đối với TSH từ vỏ trấu và TSH lá thông *P.kesiya*.

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của pH (Hình 4a) cho thấy hiệu suất hấp phụ tetracycline trên TSH lá thông *P.kesiya* tăng dần khi tăng pH dung dịch từ 2 đến 6. Tại pH 6, hiệu suất hấp phụ là cao nhất, đạt 88,55%. Sau đó, hiệu suất hấp phụ giảm dần từ pH 6 đến pH 10. Đối với TSH từ vỏ trấu, hiệu suất hấp phụ tăng dần khi pH dung dịch tăng từ 2 đến 7 và hiệu suất giảm dần khi tiếp tục tăng pH. Hiệu suất hấp phụ tetracycline trên TSH từ vỏ trấu cao nhất là 69,14%, tại pH 7.

Trong các khoảng pH quá thấp hoặc pH quá cao, bề mặt vật liệu và phân tử TCL có cùng loại điện tích nên hình thành lực đẩy tĩnh điện dẫn đến hiệu suất hấp phụ tetracycline trên các loại TSH không cao. Khi pH tăng dần, từ 4 đến 7, các phân tử TCL trở nên trung hòa điện và lực đẩy tĩnh điện giảm dần nên gia tăng sự tương tác giữa TCL và bề mặt TSH dẫn đến hiệu suất hấp phụ cao hơn [2].

Vì vậy, pH 6 (TSH lá thông *P.kesiya*) và pH 7 (TSH vỏ trấu) được chọn để thực hiện trong các thí nghiệm khảo sát tiếp theo.



Hình 4: Sự ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng hấp phụ tetracycline trên các loại TSH: (a) Yếu tố pH; (b) Yếu tố thời gian

**Thời gian đạt cân bằng hấp phụ kháng sinh tetracycline trên các loại TSH**

Sự ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ tetracycline trên các loại TSH được khảo sát trong khoảng thời gian từ 10 đến 240 phút, nồng độ TCL là 20 mg/L, pH 6 (TSH lá thông *P.kesiya*) và pH 7 (TSH từ vỏ trấu).

Sự ảnh hưởng thời gian đến dung lượng hấp phụ của tetracycline trên các loại vật liệu (Hình 4b) cho thấy trong khoảng 10-180 phút dung lượng hấp phụ tetracycline trên than sinh học lá thông *P.kesiya* tăng nhanh và từ 180 phút trở đi, không có sự thay đổi đáng kể về dung lượng hấp phụ. Đối với tro trấu, trong khoảng 10 – 150 phút, dung lượng hấp phụ tăng nhanh và từ 150 phút trở đi dung lượng hấp phụ ổn định và không có sự thay đổi đáng kể. Sự không thay đổi đáng kể về dung lượng hấp phụ cho thấy quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng. Do vậy, thời gian đạt cân bằng hấp phụ được lựa chọn để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo lần lượt là 180 và 150 phút, tương ứng với TSH lá thông *P.kesiya* và TSH từ vỏ trấu.

**Nghiên cứu động học hấp phụ tetracycline trên các loại TSH**

Nghiên cứu động học của quá trình hấp phụ tetracycline trên các loại TSH rất quan trọng bởi cung cấp thông tin về bản chất động lực học và tốc độ diễn ra của phản ứng hấp phụ. Trong nghiên cứu này, sự hấp phụ tetracycline trên các loại TSH được khảo sát trên hai mô hình quan trọng nhất trong việc nghiên cứu động học: Mô hình động học biểu kiến bậc nhất và mô hình động học biểu kiến bậc hai [17].

Dạng tích phân của phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc nhất:

$$\text{Lg}(q_e - q_t) = \text{Lg} q_e - \frac{k_1 \times t}{2,303} \quad (3)$$

Dạng tích phân của phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc hai:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \times t \frac{t}{q_t} \quad (4)$$

Với  $q_e$ ,  $q_t$  lần lượt là dung lượng hấp phụ tại thời điểm đạt trạng thái cân bằng của mỗi thí nghiệm và dung lượng hấp phụ tại thời điểm  $t$  (mg/g);  $k_1$  là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc nhất ( $\text{phút}^{-1}$ );  $k_2$  là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc hai ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$ ).

Bảng 1: Các thông số động học hấp phụ kháng sinh tetracycline trên các loại than sinh học

Mô hình động học	Than sinh học		
	Lá thông <i>P.kesiya</i>	Vỏ trấu	
Động học biểu kiến bậc nhất	$k_1$ ( $\text{phút}^{-1}$ )	0,0030	0,0035
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	5,7208	4,2653
	$R^2$	0,9407	0,8932
	$q_{e,test}$ (mg/g)	9,04	7,06
Động học biểu kiến bậc hai	$k_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$ )	0,0053	0,0072
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	9,5554	7,5605
	$R^2$	0,9935	0,9973

Dựa vào kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ, xây dựng phương trình tuyến tính biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị  $\lg(q_e - q_i)$  theo  $t$  (mô hình động học biểu kiến bậc nhất) và giá trị  $(1/q_i)$  theo  $t$  (mô hình động học biểu kiến bậc hai). Thông qua hệ số góc và hệ số chặn của các đường tuyến tính, tính toán được các thông số động học được trình bày trong Bảng 1.

Các thông số trong Bảng 1 cho thấy mô hình động học biểu kiến bậc hai cho mối quan hệ tuyến tính với hệ số tương quan ( $R^2 > 0,99$ ) cao hơn mô hình động học biểu kiến bậc nhất đối với các loại TSH. Hơn nữa, so sánh dung lượng hấp phụ tetracycline tính toán ( $q_{e,cal}$ ) của các loại TSH và thực nghiệm ( $q_{e,test}$ ) cho thấy  $q_{e,test}$  gần với  $q_{e,cal}$  của mô hình động học biểu kiến bậc hai. Chứng tỏ động học hấp phụ tetracycline trên các loại TSH phù hợp hơn với mô hình động học biểu kiến bậc hai.

### Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ tetracycline trên các loại TSH

Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ tetracycline trên các loại TSH giúp giải thích mối liên hệ giữa lượng kháng sinh tetracycline được hấp phụ trên các loại TSH và nồng độ tetracycline hòa tan trong nước ở trạng thái cân bằng [17]. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich và mô hình đẳng nhiệt Langmuir được sử dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ tetracycline trên các loại TSH.

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich là một phương trình thực nghiệm, phù hợp cho sự hấp phụ xảy ra trên bề mặt chất hấp phụ không đồng nhất. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich dạng tuyến tính:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \quad (5)$$

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir phù hợp cho sự hấp phụ đơn lớp diễn ra trên bề mặt chất hấp phụ với giả thuyết các vị trí hấp phụ là giới hạn và đồng nhất. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} \times K_L} \quad (6)$$

Với  $q_{max}$ ,  $q_e$  tương ứng là dung lượng hấp phụ cực đại và dung lượng hấp phụ tại thời điểm đạt trạng thái cân bằng của mỗi thí nghiệm (mg/g);  $C_e$  là nồng độ dung dịch hấp phụ tại thời điểm đạt trạng thái cân bằng (mg/L);  $K_L$  là hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir, đặc trưng cho ái lực của các vị trí hấp phụ (L/mg);  $K_F$  (L/g) và  $1/n$  là các hằng số của phương trình Freundlich.

Hệ số tách  $R_L$  dùng để đánh giá mức độ hấp phụ tetracycline trên các loại TSH được xác định thông qua biểu thức:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (7)$$

Sự hấp phụ tetracycline trên TSH xảy ra một chiều nếu giá trị  $R_L = 0$ ; giá trị  $R_L > 1$ , nghĩa là sự hấp phụ tetracycline trên TSH là bất lợi; sự hấp phụ diễn ra thuận lợi khi  $0 < R_L < 1$  và sự hấp phụ là tuyến tính khi  $R_L = 1$ . Kết quả nghiên cứu cân bằng đẳng nhiệt hấp phụ tetracycline trên các loại TSH được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2: Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ kháng sinh tetracycline trên các loại than sinh học

Mô hình đẳng nhiệt		Than sinh học	
		Lá thông <i>P.kesiya</i>	Vỏ trấu
Mô hình Langmuir	$q_{max}$ (mg/g)	21,44	21,37
	$K_L$ (L/mg)	0,3528	0,0906
	$R_L$	0,1263	0,3556
	$R^2$	0,9930	0,9906
Mô hình Freundlich	$K_F$ (L/g)	6,3535	2,7961
	$1/n$	0,3405	0,5078
	$R^2$	0,9274	0,9732

Từ phương trình đẳng nhiệt Freundlich dạng tuyến tính, tính toán được giá trị  $1/n$  nhỏ hơn 1 cho thấy có sự tương tác đáng kể giữa tetracycline trên các loại TSH, nghĩa là quá trình hấp phụ xảy ra thuận lợi. TSH có nguồn gốc từ lá thông *P.kesiya* và vỏ trấu chứng tỏ là vật liệu có khả năng hấp phụ tốt tetracycline trong nước [18].

Dung lượng hấp phụ cực đại của tetracycline trên TSH lá thông *P.kesiya* và TSH vỏ trấu tính toán từ phương trình đẳng nhiệt Langmuir dạng tuyến tính lần lượt là 21,44 và 21,37 (mg/g). Giá trị hệ số tách nằm trong khoảng 0 – 1 cho thấy quá trình hấp phụ tetracycline trên vật liệu than sinh học lá thông *P.kesiya* và tro trấu diễn ra thuận lợi [2].

Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich đều mô tả khá tốt quá trình hấp phụ tetracycline trên các loại TSH, thể hiện thông qua hệ số  $R^2$  khá cao. So với mô hình đẳng nhiệt Freundlich, hệ số tương quan của mô hình đẳng nhiệt Langmuir cao hơn đối với các loại TSH. Vì vậy, mô hình hấp phụ tetracycline trên các loại TSH là mô hình đơn lớp.

## 4. Kết luận

Chế tạo TSH từ vỏ trấu trong điều kiện nhiệt phân yếm khí ở 700°C với một số đặc trưng vật liệu đã được xác định bằng các phương pháp hóa-lý. Điểm điện tích không ( $pH_{pzc}$ ) của TSH được xác định khoảng 8,2 và diện tích bề mặt vật liệu là 152,622 m<sup>2</sup>/g.

Hiệu suất hấp phụ trên TSH có nguồn gốc từ lá thông *P.kesiya* và vỏ trấu tương ứng là 88,55% (pH=6) và 69,14%

(pH=7). Dữ liệu động học và đẳng nhiệt hấp phụ chứng minh quá trình hấp phụ tetracycline trên các loại TSH đều diễn ra thuận lợi. Dung lượng hấp phụ cực đại của tetracycline trên TSH lá thông *P.kesiya* cao hơn so với TSH vỏ trấu. TSH có nguồn gốc từ sinh khối lá thông *P.kesiya* và vỏ trấu đều là những nguồn vật liệu hấp phụ tiềm năng, có thể ứng dụng trong lĩnh vực xử lý nước thải.

## Tài liệu tham khảo

1. D. Torumkuney, S. Kundu, G.V. Vu, H.A. Nguyen, H.V. Pham, P. Kamble, N. Truong Ha Lan, N.J. Keles, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 77 (2022) i26-i34. <https://doi.org/10.1093/jac/dkac214>
2. Y. Chen, F. Wang, L. Duan, H. Yang, J. Gao, *Journal of Molecular Liquids*. 222 (2016) 487 - 494. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.090>
3. P. Liao, Z. Zhan, J. Dai, X. Wu, W. Zhang, K. Wang, S. Yuan, *Chemical Engineering Journal*. 228. (2013) 496-505. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.118>
4. B. Li, T.J. Zhang, *Environmental Science Pollution Research*. 20 (2013) 3024-3033. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1213-5>
5. E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Bagnati, M. Melis, R. Fanelli, *Journal of hazardous materials*. 179 (2010) 1042-1048. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.110>
6. K. Li, M. Chen, L. Chen, S. Zhao, W. Pan, P. Li, Y. Han, *Environmental Research*. 241 (2024) 117588. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117588>
7. X. Zheng, C. Pan, S. Zheng, Y. Guo, *Separation and Purification Technology*. 335 (2024) 126212. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.126212>
8. S. Hamdi, H. Gharbi-Khelifi, A. Barreiro, M. Mosbahi, R. Cela-Dablanca, J. Brahmi, ... , E. Álvarez-Rodríguez, *Environmental Research*. 242 (2024) 117536. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117536>
9. F. da Silva Bruckmann, C.M. Ledur, I.Z. da Silva, G.L. Dotto, C.R.B. Rhoden, *Journal of Molecular Liquids*. 353 (2022) 118837. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118837>
10. A. Yazidi, M. Atrous, F.E. Soetaredjo, L. Sellaoui, S. Ismadji, A. Erto, A.B. Lamine, *Chemical Engineering Journal*. 379. (2020) 122320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122320>
11. A.K. Priya, V. Yogeshwaran, S. Rajendran, T.K. Hoang, M. Soto-Moscoco, A.A. Ghfar, C. Bathula, *Chemosphere* 286. (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131796>
12. M.A.U.R. Al-Kazragi, D.T. Al-Heetimi, L.D. Wilson, *International Journal of Phytoremediation*. (2023) 1-30. <https://doi.org/10.1080/15226514.2023.2259989>
13. H.P. Thảo, N.V. Hạ, N.T. Đạt, N.P. Hồ, T.N.N. Duyên, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*. 12 (2023) 45-51. <https://doi.org/10.51316/jca.2023.046>
14. M.J. Kaleli, P.K. Kamweru, F.G. Ndiritu, *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*. 11 (2020) 24-30. <https://doi.org/10.5897/jcems2020.0348>
15. D. Ziegler, F. Boschetto, E. Marin, P. Palmero, G. Pezzotti, J.M. Tulliani, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 328 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129049>
16. Nguyen Duong Cong Thanh, Hoang Minh Phuong, Tran Minh Hoang, Dao Dinh Bach, Do Viet Hung, Nguyen Thi Nga, Nguyen Thi Thuy, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*. 11 (2022) 98-104. <https://doi.org/10.51316/jca.2022.077>
17. D. Naghipour, L. Hoseinzadeh, K. Taghavi, J. Jaafari, A. Amouei, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 103 (2023) 5706-5719. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1942462>
18. S. Asadpour, N. Sarmast, Z. Aramesh-Boroujeni, N. Sadegh, *Arabian Journal of Chemistry*. 16 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105301>