



Nghiên cứu các đặc tính hấp phụ kháng sinh Oxytetracycline trên vật liệu nano composite $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@Au}$

Adsorption Characteristics of Antibiotic Oxytetracycline on $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@Au}$ nanocomposite

Nguyễn Thu Phương¹, Phan Thanh Thuý¹, Nguyễn Huy Tiệp², Hồ Thị Anh², Phạm Đức Thắng³,
 Phạm Thị Ngọc Mai^{1*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội

²Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

³Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

*Email: m.t.n.pham@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 20/9/2023

Accepted: 22/11/2023

Published: 30/6/2024

Keywords:

OTC, adsorption, CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@Au}$

ABSTRACT

Oxytetracycline (OTC) is a widely used broad-spectrum antibiotic for treating bacterial infections in humans and animals. Gold nanoparticles (AuNPs) and cobalt iron oxide (CFO) were combined to create composite magnetic materials designed for the selective adsorption of OTC. The strong affinity of AuNPs for the amine group in the OTC molecule allows for the preferential adsorption of OTC. Simultaneously, the high magnetism of CFO enables the efficient retrieval of materials from the sample solution. The CFO@Au nanomaterials showed an enhanced adsorption capacity of 23.75 mg/g at optimum conditions of pH 7.0; an adsorption time of 90 min, and an adsorbent mass of 0.05g. The adsorption isotherm was in accordance with a Langmuir monolayer model while the kinetic adsorption follows pseudo-second-order kinetic model. This study provides a simple method for the effective adsorption of OTC as well as a suggestion for the adsorption of other amine-containing substances.

1. Giới thiệu chung

Oxytetracycline (OTC) là một trong những kháng sinh phổ rộng thuộc nhóm tetracycline được sử dụng rộng rãi để điều trị một số loại bệnh nhiễm trùng ở người, gia súc và làm chất phụ gia trong chăn nuôi [1]-[2]. OTC không được hấp thụ hoàn toàn và một phần lớn sẽ bị bài tiết, gây ô nhiễm nước và đất [3]. Dư lượng OTC trong môi trường thúc đẩy sự phát triển của các vi sinh vật kháng kháng sinh, ức chế sinh trưởng của một số loài sống trên cạn và dưới nước làm mất cân bằng sinh thái. Tuy nhiên hiện nay hầu hết các nhà máy xử lý nước thải không có khả năng loại bỏ hiệu

quả kháng sinh OTC. Để khắc phục vấn đề này, đã có nhiều nghiên cứu về xử lý OTC sử dụng các phương pháp như ozon hoá, phân huỷ quang xúc tác, hấp phụ, v.v, trong đó hấp phụ là một giải pháp hiệu quả được lựa chọn nhờ chi phí thấp, dễ vận hành và không tạo ra các sản phẩm độc hại. Vật liệu hấp phụ là yếu tố đóng vai trò quan trọng để nâng cao hiệu quả hấp phụ. Một số vật liệu đã được sử dụng để hấp phụ OTC như cao lanh, bùn hoạt tính và đất mùn với dung lượng hấp phụ lần lượt là 8,92 mg/g[4], 2,2 mg/g[5] và 0,8 mg/g[6]. Gần đây bên cạnh các vật liệu truyền thống, có nhiều nghiên cứu đang hướng tới việc sử dụng các vật liệu có từ trường và tính chất

từ để dễ dàng thu hồi vật liệu trong thời gian ngắn và mang lại dung lượng hấp phụ cao.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào việc tổng hợp vật liệu tổ hợp trên cơ sở kết hợp các hạt nano từ tính CoFe_2O_4 (CFO) với các hạt nano Au (CFO@Au) và nghiên cứu đặc tính hấp phụ OTC của vật liệu tổ hợp. CoFe_2O_4 là một trong những ferit spinel quan trọng được ứng dụng để chế tạo nam châm, các thiết bị ghi từ và các linh kiện làm việc ở tần số cao [4-7] cũng như dùng trong thử nghiệm truyền dẫn thuốc, nhiệt trị bệnh, ... hay làm các xúc tác trong các phản ứng oxi hóa, phản ứng tổng hợp hữu cơ, xử lý khí thải, v.v [11]. Sự kết hợp của oxit kim loại từ tính với nano Au tạo nên cấu trúc tổ hợp với những ưu điểm vượt trội của hạt nano Au như trợ về mặt hóa học, bảo vệ lõi của hạt nano từ tính, dễ biến tính bề mặt, khả năng xúc tác cao và khả năng tương thích sinh học tốt. Mặc dù vật liệu tổng hợp giữa các oxit sắt từ và hạt nano kim loại đã được chú trọng trong những năm gần đây, các nghiên cứu về ứng dụng của vật liệu tổ hợp này chủ yếu tập trung vào hiệu ứng xúc tác phân huỷ các hợp chất hữu cơ [12]; phát hiện và phân tích các chất [13], chưa được nghiên cứu ứng dụng nhiều trong lĩnh vực hấp phụ.

Vật liệu tổ hợp CFO@Au được tổng hợp bằng một quy trình khá đơn giản trong đó dung dịch phân tán của hạt CFO được trộn với muối Au (III) và sử dụng natri citrate để khử muối Au (III) về Au kim loại. Vật liệu CFO sau khi được phủ lên bề mặt các hạt nano Au sẽ cho khả năng hấp phụ cao hơn nhờ tương tác ái lực giữa nhóm amin trong phân tử OTC và bề mặt Au.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Tất cả các hóa chất sử dụng là loại phân tích: Oxytetracycline (p.A, Merck, Đức); Axit chloroauric tetrahydrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Natri citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), Natri hydroxit (NaOH), axit axetic (CH_3COOH), Natri clorua (NaCl) Kali hidroxit (KOH), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mua từ Merck (Darmstadt, Đức), vật liệu Bondesil-C18 mua từ Agilent (Hoa Kỳ). Nước deion là nước cất hai lần được lọc qua bộ lọc siêu tinh khiết có cột trao đổi cation, anion và màng lọc 0,2 μm dùng trong tất cả các thí nghiệm.

Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp vật liệu CFO: Hoà tan hỗn hợp muối $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ với tỷ lệ mol $\text{Co}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ là 1: 2,2; điều chỉnh pH bằng dung dịch KOH đến

ph = 12; đưa vào thiết bị thủy phân nhiệt vi sóng ở nhiệt độ 150°C trong 2 giờ; ly tâm thu chất rắn và sấy ở nhiệt độ 80°C, trong 24 giờ; nghiền nhỏ vật liệu thu được bột CFO có màu đen.

Tổng hợp vật liệu nano CFO@Au: Trộn đều hai hỗn hợp của CFO trong nước deion và HAuCl_4 trong nước deion; đun và khuấy 30 phút; thêm 2 mL Natri citrate 50 mM; tiếp tục đun; ly tâm trong 20 phút; sấy khô thu được chất rắn. [14].

Khảo sát đặc trưng của vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu tổ hợp CFO@Au được ghi lại trên thiết bị đo nhiễu xạ tia X D8 Advance (Bruker) với bước sóng $\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ và góc quét 2θ từ 20° đến 80°. Các đường cong từ trễ $M(H)$ của vật liệu CFO, CFO@Au, CFO@Au/OTC được đo bằng thiết bị từ kế mẫu rung (VSM) tại nhiệt độ phòng với từ trường ngoài lên đến 5 kG. Phổ hấp thụ phân tử UV-Vis của dung dịch CFO@Au được khảo sát bằng máy quang phổ UV-VIS (UV-1650 PC, Shimadzu) sử dụng cuvet thạch anh. Hình thái bề mặt của vật liệu tổ hợp CFO@Au được quan sát trên kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Các phổ hồng ngoại (IR) trong dải bước sóng 1000 cm^{-1} đến 400 cm^{-1} được nghiên cứu trên thiết bị Affinity - 1S (Shimadzu) nhằm xác định sự có mặt của Oxytetracycline trên vật liệu hấp phụ. Thành phần của vật liệu được phân tích qua phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) sử dụng thiết bị hiển vi điện tử quét (Nova NanoSEM, FEI).

Xác định Oxytetracycline

Để xác định khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ OTC, chúng tôi thực hiện đo ở bước sóng 276 nm trên thiết bị quang phổ UV-VIS (UV-1650 PC, Shimadzu) sử dụng cuvet thạch anh.

Nghiên cứu hấp phụ Oxytetracycline trên CFO@Au

Các khảo sát hấp phụ bao gồm khảo sát pH dung dịch, khối lượng chất hấp phụ, thời gian hấp phụ, nồng độ muối NaCl và nồng độ OTC ban đầu. Chất hấp phụ (0,01-0,07g) được cho tiếp xúc với 10 mL dung dịch OTC (pH 3÷8) có nồng độ ban đầu từ 5 đến 250 mg/L trong ống falcon 15 mL. Sau đó, lắc hỗn hợp trong khoảng từ 30-180 phút. Thu lấy dung dịch trong sau khi hấp phụ và đo ở bước sóng $\lambda = 276 \text{ nm}$.

Hiệu suất hấp phụ (H) được tính theo công thức:

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

Dung lượng hấp phụ Q_e (mg/g) được tính theo công thức:

$$Q_e \text{ (mg/g)} = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2)$$

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.046>

Trong đó: C_0 là nồng độ ban đầu của Oxytetracycline (mg/L); C_e là nồng độ Oxytetracycline ở trạng thái cân bằng (mg/L); m là khối lượng của vật liệu (g); V là thể tích của dung dịch (L).

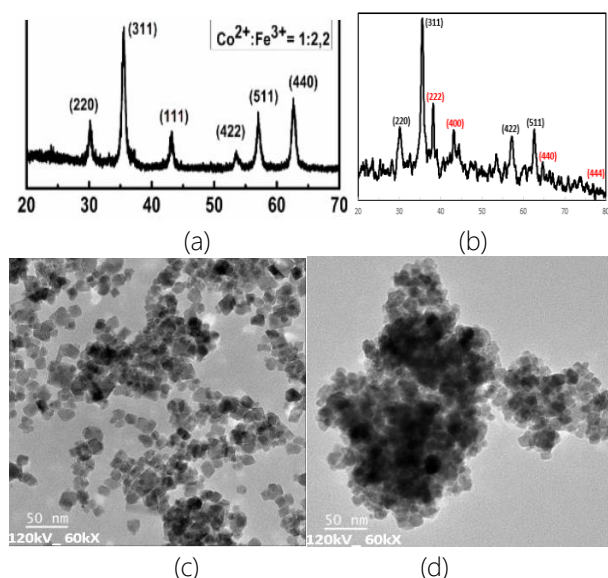
Các thí nghiệm đẳng nhiệt sử dụng khoảng nồng độ OTC ban đầu từ 5 đến 250 (mg/L) ở pH 7,0 và khối lượng chất hấp phụ 0,05 g trong vòng 90 phút. Các thí nghiệm động học được khảo sát trong khoảng thời gian từ 30 đến 180 phút với nồng độ ban đầu là 10 (mg/L) và áp dụng các điều kiện tương tự về pH, khối lượng chất hấp phụ như các thí nghiệm đẳng nhiệt.

Mô hình hấp phụ

Thực hiện khảo sát mô hình Langmuir và Freundlich cho các nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được sử dụng để giải thích sự hấp phụ của các loại khí trên bề mặt chất rắn, sau đó được áp dụng cho các hệ thống hấp phụ dung dịch rắn [15] $Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ (3) trong đó Q_e là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g); Q_m là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg). Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich đặc trưng cho đường đẳng nhiệt hấp phụ đa lớp [16]-[17] $Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$ (4) trong đó K_F là hằng số hấp phụ Freundlich (L/g); $1/n$ là chỉ số Freundlich.

3. Kết quả và thảo luận

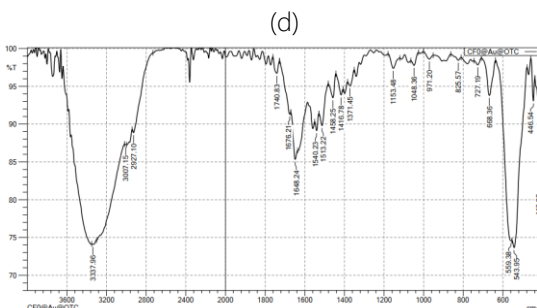
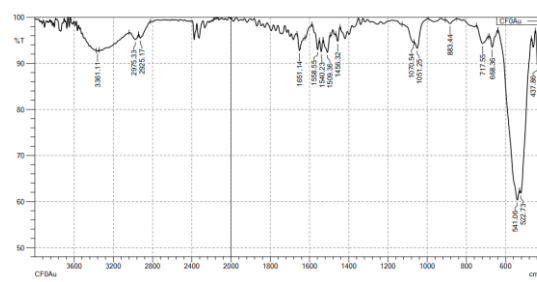
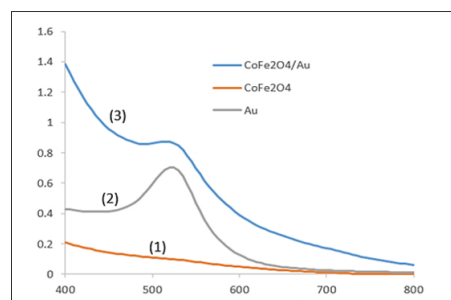
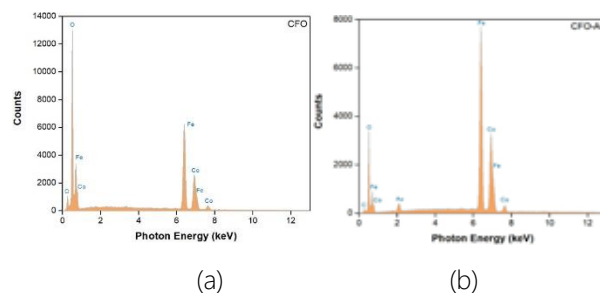
Nghiên cứu đặc trưng của vật liệu CFO@Au



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của CFO (a) và CFO@Au (b), TEM của mẫu CFO (c) và CFO@Au (d)

Cấu trúc tinh thể vật liệu: Giản đồ XRD của vật liệu CFO (Hình 1a) cho thấy cấu trúc lập phương tâm mặt,

nhóm đối xứng là Fd3m với các đỉnh nhiễu xạ rất rõ nét, có các đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 30,1; 35,4; 43,3; 53,6; 57,5$ và $63,0^\circ$ với các mặt phẳng tương ứng là (220), (311), (111), (422), (511) và (440). Sau khi biến tính bề mặt vật liệu (Hình 1b), giản đồ XRD của CFO@Au xuất hiện thêm các đỉnh nhọn ở $2\theta = 38,50; 44,75; 64,56$ và $77,98^\circ$, tương ứng với các mặt phẳng (222), (400), (440) và (444) đặc trưng của Au. Kết quả này cho thấy vật liệu tổ hợp của $CoFe_2O_4$ và Au đã được tổng hợp thành công và cả hai pha thành phần đều xuất hiện với cấu trúc tinh thể đặc trưng [14].



Hình 2: Phổ tán sắc năng lượng tia X của CFO (a) và CFO@Au (b), phổ hấp thụ UV-Vis của (1) AuNPs, (2) CFO và (3) CFO@Au (c), phổ hồng ngoại của vật liệu CFO@Au (d); CFO@Au/OTC (e)

Hình thái của vật liệu: Như có thể thấy trên Hình 1c, các hạt CFO có dạng gần vuông, kích thước trong khoảng từ 10-20 nm. Trên Hình 1d, kích thước của các hạt CFO@Au không thay đổi nhiều, nhưng có xu hướng co cụm lại với nhau và có sự xuất hiện thêm của các hạt nhỏ hình tròn bên ngoài, tương ứng với các hạt nano Au đơn cầu được chế tạo bằng phương pháp khử citrate.

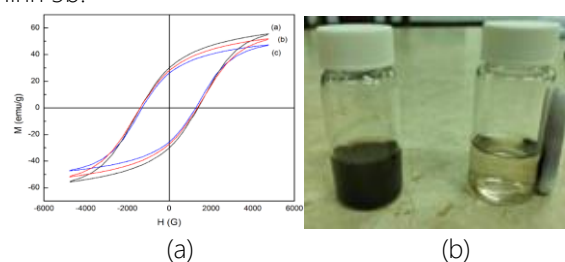
Phổ tán sắc năng lượng tia X: Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) cung cấp thông tin về các nguyên tố hóa học có mặt trong mẫu. Cụ thể, Hình 2a là ảnh chụp phổ EDX của mẫu vật liệu CFO với thành phần chính là Fe, Co, O. Các thành phần này tương tự như trong phổ EDX của CFO@Au với tỷ lệ Fe và Co lần lượt là 56,5% và 26% (phù hợp với tỷ lệ mol Fe: Co = 2,2), tuy nhiên có thêm sự xuất hiện của thành phần Au (2,5%) (Hình 2b). Kết quả cho thấy việc biến tính thành công bề mặt CFO bằng AuNPs tạo nên nanocomposite CFO@Au.

Phổ hấp thụ phân tử UV-Vis: Kết quả trên Hình 2c cho thấy các hạt CoFe_2O_4 không có dao động cộng hưởng plasmon nên không có phổ hấp thụ trong vùng bước sóng từ 400 nm đến 800 nm. Các hạt nano vàng cho dải plasmon với cực đại hấp thụ ở bước sóng 520 nm, là bước sóng hấp thụ đặc trưng của các hạt nano Au tồn tại ở kích thước khoảng 10-30 nm [18]-[19]. Vật liệu tổ hợp CFO@Au có dải hấp thụ cực đại xung quanh bước sóng 520 nm và dịch chuyển không nhiều về phía bước sóng dài hơn, chứng minh được sự có mặt của các hạt Au trên bề mặt CoFe_2O_4 @Au. Sự dịch chuyển bước sóng về phía bước sóng dài hơn liên quan đến sự thay đổi hằng số điện môi của vật liệu, tỷ lệ nghịch với tần số dao động plasmon. Trong khi đó, sự mở rộng dải hấp thụ được cho là do giảm sự trao đổi điện tử của các hạt nano Au khi bị hấp thụ trên bề mặt CoFe_2O_4 [20].

Khảo sát phổ hồng ngoại IR: Phổ hồng ngoại IR của CFO@Au, CFO@Au/OTC được thể hiện lần lượt trong Hình 2d và 2e. So sánh hai phổ IR của CFO@Au và CFO@Au/OTC, ta thấy ở phổ của CFO@Au/OTC có thêm sự xuất hiện của một vài dải sóng cường độ lớn hơn rõ rệt trong khoảng $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=O ($1648,24\text{ cm}^{-1}$; $1676,21\text{ cm}^{-1}$) và các pic hấp thụ ở vùng $1600\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ cho thấy sự xuất hiện của vòng thơm ($1540,23\text{ cm}^{-1}$; $1513,22\text{ cm}^{-1}$; $1458,25\text{ cm}^{-1}$; $1416,78\text{ cm}^{-1}$; $1371,45\text{ cm}^{-1}$). Vùng phổ rộng trong khoảng $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ là đặc trưng cho nhóm O-H của ancol, vùng phổ này thường rộng và chồng chập lên phổ hấp thụ của C-H. Đây cũng là vùng xuất hiện băng sóng hấp thụ trung

binh của nhóm amin N-H. Như vậy, từ sự có mặt của các nhóm chức hữu cơ được khẳng định qua phổ IR của CFO@Au/OTC, có thể thấy OTC đã bị hấp phụ lên bề mặt vật liệu nanocomposite CFO@Au.

Tính chất từ của vật liệu: Trong cấu trúc tổ hợp CFO@Au cũng như CFO@Au-OTC, vật liệu CFO đóng vai trò như một chất mang nhờ vào tính chất từ của nó, giúp thu lại vật liệu tổ hợp sau khi sử dụng bằng một nam châm. Trên Hình 3a là các đường cong từ trễ $M(H)$ của các vật liệu CFO, CFO@Au và CFO@Au/OTC tại nhiệt độ phòng với từ trường ngoài lên đến khoảng 5 kG. Các mẫu vật liệu tổng hợp đều có dạng đường từ trễ, thể hiện đặc tính của ferit spinel từ với từ độ bão hòa có giá trị M_s tương đối cao, cụ thể: CFO (56 emu/g), CFO@Au (51 emu/g) và CFO@Au/OTC (45 emu/g). So sánh từ độ bão hòa M_s của hai loại vật liệu ở trạng thái trước khi biến tính và sau khi biến tính, kết quả cho thấy sau khi biến tính và hấp phụ kháng sinh thì mẫu CFO có M_s lớn nhất là 56 emu/g và giá trị này giảm đến 51 emu/g với mẫu CFO@Au và còn 45 emu/g với mẫu CFO@Au/OTC. Điều này có thể được giải thích do các chất như Au và OTC không có từ tính nên khi lần lượt tạo tổ hợp với CFO sẽ làm giảm giá trị M_s của các mẫu. Tuy nhiên, việc kết hợp chúng với lõi CFO làm M_s giảm không nhiều đáng kể giá trị M_s và CFO@Au/OTC vẫn thể hiện các đặc tính từ tốt. Vật liệu CFO@Au/OTC có thể tách ra khỏi dung dịch chỉ sau 5 phút bằng cách sử dụng nam châm bên ngoài, như minh họa trong Hình 3b.

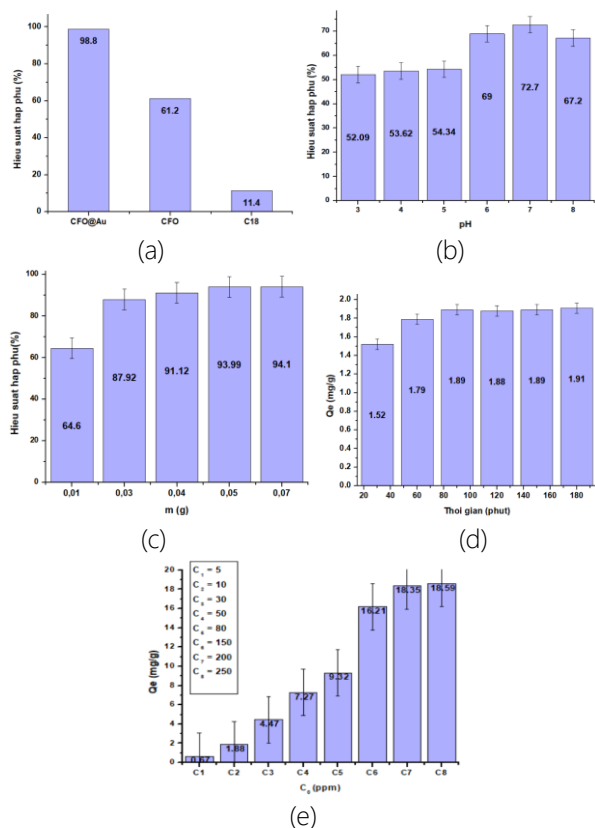


Hình 3: Đường cong từ trễ của (a) CFO, (b) CFO@Au, (c) CFO@Au-OTC (a); tách CFO@Au/OTC ra khỏi dung dịch sử dụng con khuấy từ (b)

So sánh sự hấp phụ của C18, CFO và CFO@Au

Kết quả khảo sát (Hình 4a) hiệu suất hấp phụ lên 3 loại vật liệu CFO, CFO tổ hợp với Au, và vật liệu C18 truyền thống vẫn được dùng trong chiết pha rắn truyền thống cho thấy trong 3 loại vật liệu, vật liệu C18 cho giá trị hiệu suất thu hồi (H) thấp nhất là 11,4%, tiếp theo là vật liệu CFO với giá trị H là 61,2%, và hiệu suất đạt cao nhất là 98,8% đối với vật liệu CFO@Au. Điều này chứng minh rằng việc biến tính bề mặt CoFe_2O_4 bằng hạt nano Au có tác dụng rõ rệt

trong việc tăng khả năng hấp phụ OTC thông qua tương tác ái lực giữa bề mặt Au và nhóm -NH trong phân tử OTC.



Hình 4: Hiệu suất hấp phụ của OTC trên C18, CFO, CFO@Au (a); ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng hấp phụ OTC của CFO@Au (b); ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ OTC (c); ảnh hưởng của thời gian (d); ảnh hưởng của nồng độ OTC ban đầu (e)

Nghiên cứu các đặc trưng hấp phụ của OTC trên CFO@Au

Ảnh hưởng của pH: pH là yếu tố có thể gây ảnh hưởng lớn đến quá trình hấp phụ OTC của vật liệu, đặc biệt khi bề mặt vật liệu và chất bị hấp phụ có điện tích phụ thuộc nhiều vào pH. Ảnh hưởng của môi trường pH đến khả năng hấp phụ đã được khảo sát với 10,00 mL dung dịch Oxytetracycline có nồng độ 50,00 ppm và pH được điều chỉnh từ 3 đến 8 bằng cách sử dụng CH₃COOH hoặc NaOH loãng (xem Hình 4a). Lớp vỏ nano Au trên bề mặt vật liệu CFO được ổn định bằng citrate và tích điện âm tại các giá trị pH > pK_a = 3,1 của acid citric. Tại giá trị pH thấp, nhóm -NH trong phân tử OTC liên kết với ion H⁺ làm cho phân tử OTC tích điện dương. Đồng thời, tại pH < pK_a = 7,46 của OTC làm cho phân tử OTC tích điện dương. Liên kết tĩnh điện giữa phân tử Oxytetracycline tích điện

dương và hạt nano Au tích điện âm hình thành, giúp cho Oxytetracycline dễ dàng hấp phụ lên bề mặt hạt nano. Hiệu suất hấp phụ cao nhất thu được ở pH 7,0 (Hình 4b).

Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu: Khối lượng chất hấp phụ được thay đổi từ 0,01 đến 0,07 gam để tìm khối lượng chất hấp phụ tối ưu (Hình 4c). Khi tăng khối lượng vật liệu hấp phụ từ 0,01 đến 0,07 gam, hiệu suất hấp phụ có xu hướng tăng do khi tăng khối lượng vật liệu sẽ tăng số lượng các trung tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Khi khối lượng vật liệu lớn hơn 0,05g, hiệu suất hấp phụ bắt đầu bão hòa tương ứng với việc toàn bộ lượng OTC đã được hấp phụ bởi các trung tâm hấp phụ. Trong các thí nghiệm tiếp theo, khối lượng vật liệu hấp phụ tối ưu được chúng tôi lựa chọn là 0,05 gam.

Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ: Khi tăng thời gian hấp phụ từ 30 phút lên 90 phút thì dung lượng hấp phụ tăng từ 1,52 mg/g lên 1,89 mg/g. Tại thời điểm 90 phút, giá trị Q_e đạt 1,89 mg/g và dần bắt đầu quá trình hấp phụ bão hòa. Theo Hình 4d, thời gian hấp phụ tối ưu được chọn là 90 phút cho các thí nghiệm tiếp theo.

Ảnh hưởng của nồng độ OTC ban đầu: Theo số liệu và đồ thị thu được, khả năng hấp phụ của OTC tăng đáng kể từ 0,67 lên 16,21 mg/g khi tăng nồng độ ban đầu từ 5 lên 150 ppm. Dung lượng hấp phụ tăng chậm ở khoảng nồng độ cao và dần đạt trạng thái bão hòa ở nồng độ 200 ppm, Q_e có giá trị là 18,35 mg/g (Hình 4e).

Nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

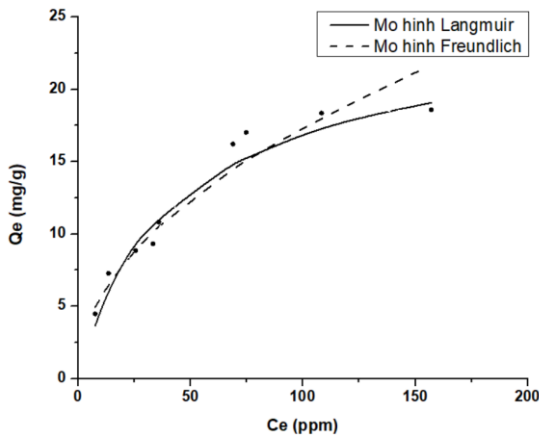
Để khẳng định sự hấp phụ là tuân theo cơ chế hấp phụ Freundlich hay Langmuir chúng tôi đã xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của Ce vào Qe như được biểu diễn trên Hình 5 và kết quả được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1: Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ của 2 mô hình Langmuir và Freundlich

Mô hình Langmuir	Mô hình Freundlich
Q _m = 23,75 (mg/g).	K _F = 1,827 (L/g)
K _L = 0,026 (L/mg)	1/n = 0,4892
R ² = 0,9751	R ² = 0,9601

Như vậy, kết quả đã chứng minh mối liên hệ giữa thực nghiệm với mô hình Langmuir với hệ số tương quan cao. Dung lượng hấp phụ cực đại tính được là 23,75 (mg/g). Chúng tôi kết luận rằng sự hấp phụ

đẳng nhiệt của OTC trên CFO@Au là do hấp phụ đơn lớp chứ không phải hấp phụ đa lớp và sự phân bố các vị trí hoạt động trên bề mặt của chất hấp phụ là đồng nhất..



Hình 5: Đường đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir

Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp nanocomposite (CFO@Au) hấp phụ OTC với dung lượng hấp phụ cực đại cao là 23,75 mg/g. Bề mặt vật liệu CFO đã được biến tính bằng AuNPs, dựa trên việc sử dụng Natri citrate để khử muối Au (III) thành Au, tạo nên tương tác ái lực giữa AuNPs trên bề mặt vật liệu với các nhóm amin trong cấu trúc phân tử của OTC. Bên cạnh đó, CFO có từ tính cao, góp phần tạo điều kiện thu hồi vật liệu một cách dễ dàng nhờ từ trường ngoài. Các phép đo XRD, TEM, VSM, IR, UV-Vis, EXD cho thấy các vật liệu nano composite CFO@Au đã được tổng hợp thành công với kích thước hạt khá đồng đều từ 10-20nm và có đặc tính từ tốt. Kết quả nghiên cứu thể hiện tiềm năng trong việc ứng dụng các nanocomposite từ tính biến đổi bề mặt bằng nano vàng để hấp phụ kháng sinh trong nền mẫu phức tạp. Đây là một trong những nghiên cứu mới cung cấp phương pháp hấp phụ OTC cho dung lượng hấp phụ cao và thời gian cân bằng hấp phụ tương đối nhanh.

Tài liệu tham khảo

1. A. Yegorova, E. Vityukova, S. Beltyukova, and A. Duerkop, *Microchem. J.* 83 1 (2006) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2005.12.005>.
2. H. Petkovic, T. Lukežić, and J. Šušćkovic, *Food Technol. Biotechnol.* 55 1 (2017) 3–13. <https://doi.org/10.17113/ftb.55.01.17.4617>
3. P. S. McManus, V. O. Stockwell, G. W. Sundin, and A. L. Jones, *Annu. Rev. Phytopathol.* 40 18 (2002) 443–465. <https://doi.org/10.1146/annurev.phyto.40.120301.093927>
4. Y. Song, E. A. Sackey, H. Wang, and H. Wang, *PLoS One* 14 11 (2019) 1–13. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0225335>
5. M. H. Huang, Y. D. Yang, D. H. Chen, L. Chen, and H. D. Guo, *Process Saf. Environ. Prot.* 90 2 (2012) 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2011.08.008>
6. M. Luo, S. Yang, S. Shen, and Y. Li, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17 3 (2020). <https://doi.org/10.3390/ijerph17030914>
7. C. Cannas, A. Ardu, D. Peddis, C. Sangregorio, G. Piccaluga, and A. Musinu, *J. Colloid Interface Sci.* 343 2, (2010) 415–422. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.12.007>
8. A. Kraus, K. Jainae, F. Unob, and N. Sukpirom, *J. Colloid Interface Sci.* 338 2 (2009) 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.045>
9. J. Jiang, Y. M. Yang, and L. C. Li, *Mater. Lett.* 62 12–13 (2008) 1973–1975. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.10.063>
10. M. Srivastava, A. K. Ojha, S. Chaubey, and A. Materny, *J. Alloys Compd.* 481 1–2 (2009) 515–519. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.027>
11. K. S. Rao, G. S. V. R. K. Choudary, K. H. Rao, and C. Sujatha, *Procedia Mater. Sci.* 10 Cnt 2014 (2015) 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.019>.
12. M. S. Najafinejad, P. Mohammadi, M. Mehdi Afsahi, and H. Sheibani, *Mater. Sci. Eng. C* 98 (2019) 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.098>
13. P. T. K. Thu et al., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 18 (2019) 17245–17261. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02072-8>
14. T. N. M. Pham et al., *Adsorpt. Sci. Technol.* (2022) 15–20. <https://doi.org/10.1155/2022/9759759>
15. M. H. Armbruster and J. B. Austin, *J. Am. Chem. Soc.* 60 2 (1938) 467–475. <https://doi.org/10.1021/ja01269a066>
16. E. E. Jasper, V. O. Ajibola, and J. C. Onwuka, *Appl. Water Sci.* 10 6 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01218-y>
17. H. Freundlich, *Zeitschrift für Phys. Chemie* 57U 1 (1907) 385–470. <https://doi.org/10.1515/zpchem-1907-5723>
18. P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-sayed, and M. A. El-sayed, (2006) 7238–7248.
19. S. Alekseeva, I. I. Nedrygailov, and C. Langhammer, *ACS Photonics* 6 6 (2019) 1319–1330. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b00339>
20. A. O. Baskakov et al., *Appl. Surf. Sci.* 422 (2017) 638–644. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.029>