

# NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ KHÁNG SINH CIPROFLOXACIN TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG THAN HOẠT TÍNH TỪ VỎ BƯỞI ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP HỖ TRỢ CỦA VI SÓNG

● NGÔ THỊ CẨM QUYÊN - CHÂU HÙNG DŨNG - LÂM VĂN TÂN

## TÓM TẮT:

Trong nghiên cứu này, tác giả đã chế tạo thành công vật liệu hấp phụ từ vỏ bưởi và áp dụng vào xử lý kháng sinh CFX trong nước. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như pH của dung dịch hấp phụ, liều lượng vỏ bưởi được sử dụng, thời gian hấp phụ, nồng độ chất hấp phụ được tiến hành khảo sát. Kết quả cho thấy, hiệu suất hấp phụ ở điều kiện khảo sát tương ứng là: pH 4, nồng độ CFX ban đầu 80 mg/l, liều lượng vỏ bưởi 0.5 g/L, thời gian hấp phụ 20 phút. Vật liệu hấp phụ được điều chế từ vỏ bưởi trong nghiên cứu này cho hiệu quả xử lý kháng sinh Ciprofloxacin (CFX).

**Từ khóa:** vỏ bưởi, ciprofloxacin, vật liệu hấp phụ, vi sóng, phụ phẩm nông nghiệp.

## 1. Đặt vấn đề

Trong những thập kỷ qua, dược phẩm và các sản phẩm chăm sóc cá nhân là một trong số các chất ô nhiễm gây ra nhiều mối quan tâm của vấn đề nghiên cứu môi trường hơn là các chất ô nhiễm ưu tiên thông thường [1]. Với việc lạm dụng sử dụng nhiều loại thuốc kháng sinh khác nhau, lượng lớn nước thải dược phẩm [2], nước thải bệnh viện [3], và bài tiết nước tiểu [4] có chứa kháng sinh đã được thải ra môi trường và được coi là một vấn đề nổi cộm trên toàn thế giới. Là một fluoroquinolon thế hệ thứ hai được sử dụng nhiều, ciprofloxacin hydrochloride (CFX)

có hoạt tính kháng khuẩn mạnh nhất và có nồng độ nước cao nhất ở sông Châu Giang của Quảng Châu [5].

Tương tự như các kháng sinh khác, CFX có thể chuyển trong môi trường tự nhiên dưới dạng hợp chất mẹ hoặc các sản phẩm thủy phân, chất liên hợp, oxit của nó khi bài tiết từ sinh vật mục tiêu [6] và mang lại các mối đe dọa lớn đối với hệ sinh thái và sức khỏe con người bằng cách gây ra sự gia tăng của vi khuẩn kháng thuốc [7]. Vì vậy, việc loại bỏ CFX ra khỏi nước đã trở thành vấn đề bức xúc. Ciprofloxacin là một thành viên của họ quinolonen đã được phát hiện ở nồng độ cao hơn

nhiều trong nước thải bệnh viện so với thường thấy trong nước mặt, nước ngầm và nước thải [8].

Những năm gần đây, phương pháp sử dụng vật liệu hấp phụ xử lý các chất kháng sinh từ các phụ phẩm nông nghiệp như rơm rạ, bã mía, bã cà phê, xơ dừa, vỏ trái cây... đang được nghiên cứu và ứng dụng nhiều trên thế giới do có ưu điểm là nguồn sẵn có, rẻ tiền, thân thiện với môi trường và quy trình sản xuất, vận hành đơn giản [9, 17]. Tuy nhiên, ở nước ta việc đưa chúng vào xử lý nước thải còn ít được quan tâm và chưa được nghiên cứu một cách toàn diện. Vì vậy, trong nghiên cứu này, tác giả nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ bưởi để xử lý chất kháng sinh ciprofloxacin (CFX) trong nước.

Bưởi da xanh (*Citrus maxima* (Burm.Merr.) hoặc *Citrus grandis* (Osb.) - thuộc họ Rutaceae) là loại cây ăn trái được trồng khá phổ biến ở Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) trong đó tập trung nhiều ở một số tỉnh như Bến Tre, Tiền Giang và Vĩnh Long. Hiện toàn tỉnh Bến Tre có trên 7.212 ha trồng bưởi da xanh, chiếm gần 25% tổng diện tích cây ăn trái toàn tỉnh. Trong đó, có 4.836ha đang cho trái với sản lượng đạt gần 57.000 tấn/năm [14]. Hiện nay trên thị trường đã có một số sản phẩm làm từ bưởi, như: nước ép bưởi, rượu bưởi, nem chay bưởi, tinh dầu bưởi [18, 24]... Tuy nhiên, một lượng lớn vỏ bưởi chưa được tận dụng, điều này làm giảm tính kinh tế của quả bưởi và còn gây ra ô nhiễm môi trường nếu nguồn vỏ bưởi không được xử lý tốt. Chính vì thế, việc nghiên cứu sản xuất các sản phẩm từ vỏ bưởi nhằm đa dạng hóa sản phẩm công nghiệp, tạo ra sản phẩm mới thơm ngon, nâng cao giá trị sử dụng của bưởi, đồng thời giải quyết vấn đề môi trường là việc làm rất cần thiết.

Bài báo đánh giá khả năng xử lý CFX của vỏ bưởi, khảo sát đánh giá các thông số xử lý để tìm ra điều kiện tối ưu qua thí nghiệm.

## 2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Nguyên vật liệu

Vỏ bưởi được sử dụng để nghiên cứu là loại bưởi da xanh được trồng tại tỉnh Bến Tre. Dung dịch kháng sinh CFX tiêu chuẩn sử dụng trong nghiên cứu này được chuẩn bị như sau: 1 lít dung

dịch CFX được chuẩn bị bằng cách hòa tan 50mg metylen xanh trong bình định mức 1.000 ml, tiếp theo là pha loãng đến mốc bằng cách bổ sung nước cất. Nồng độ metylen xanh trong nghiên cứu này chủ yếu là 50 mg/l. Ngoài ra, khi tiến hành khảo sát nồng độ kháng sinh CFX ban đầu thì lượng metylen xanh sẽ thay đổi trong khoảng từ 30 - 100 mg/l.

### 2.2. Quy trình xử lý vỏ bưởi để hấp phụ kháng sinh Ciprofloxacin

Quy trình xử lý vỏ bưởi được tiến hành như sau: Vỏ bưởi thô sẽ được rửa sạch bằng nước cất để loại bỏ tạp chất và bụi bẩn. Tiếp theo, vỏ bưởi được đưa vào tủ sấy và sấy ở nhiệt độ 7°C đến khối lượng không đổi. Tiếp đến vỏ sẽ được nghiền nhỏ. Ngâm bột vỏ bưởi trong NaOH trong 24h ở nhiệt độ 10°C. Dem vật liệu đi nung trong lò microwase trong 2 phút ở 400 W.

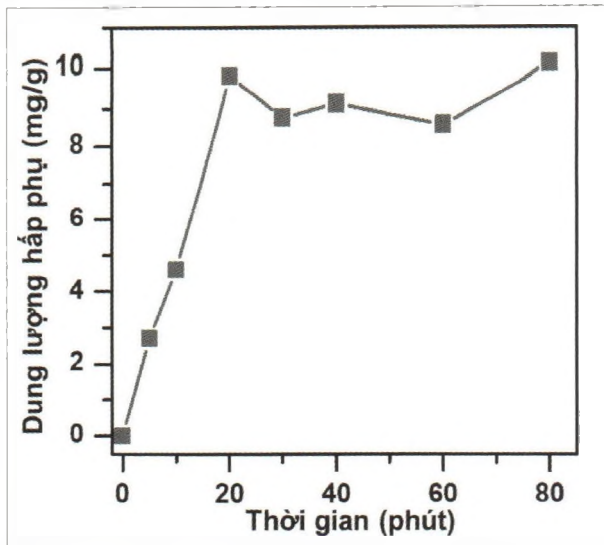
## 3. Kết quả và bàn luận

### 3.1. Ảnh hưởng của thời gian

Một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ là thời gian hấp phụ. Sự ảnh hưởng của thời gian hấp phụ còn phụ thuộc vào loại chất được hấp phụ, tính chất của chất hấp phụ cũng như cơ chế hấp phụ. Hình 1 cho thấy, tốc độ hấp phụ tăng nhanh chóng và đạt cực đại trong 20 phút đầu và sau đó đạt cân bằng. Hiện tượng này được giải thích ở thời gian đầu, số lượng lớn các vị trí trống trên bề mặt chất hấp phụ tạo điều kiện tốt cho các phân tử kháng sinh tiếp cận. Nhưng những khoảng thời gian sau đó, một lực đẩy được sinh ra giữa các phân tử CFX bị hấp phụ trên bề mặt và các phân tử CFX trong dung dịch làm cho những phân tử trong dung dịch không được hấp phụ vào những vị trí trống còn lại.

Năm 2019, trong một công bố về khả năng hấp phụ CFX trên than sinh học từ vỏ bưởi, Yanzhen Fu và các cộng sự đã thực hiện một khảo sát về thời gian với khả năng hấp phụ, đồ thị tăng nhanh chóng trong 120 phút đầu sau đó đạt trạng thái cân bằng [10]. Một nghiên cứu khác công bố năm 2020 về khả năng hấp phụ CFX trên ống nano carbon đa vách cũng đã khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ trong khoảng 40 - 240 phút và đưa ra kết luận đồ thị đạt cân bằng sau 200 phút [12].

Hình 1: Ảnh hưởng của thời gian

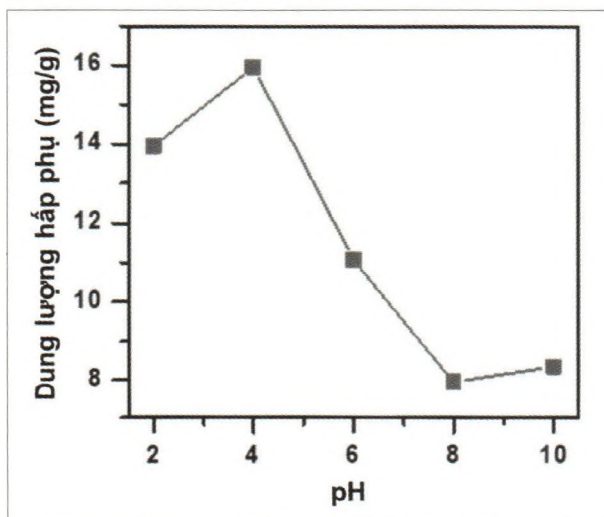


3.2. Ảnh hưởng của pH

Sự hấp phụ bị chi phối bởi điện tích trên bề mặt của chất hấp phụ cũng như chất bị hấp phụ và điện tích dưới những điều kiện pH khác nhau sẽ bị thay đổi đáng kể. Vì vậy, ở thí nghiệm này chúng ta sẽ khảo sát ảnh hưởng của pH đối với khả năng hấp phụ với khoảng pH 3-10. Theo kết quả thu được từ Hình 2, khả năng hấp phụ đạt tối đa ở pH 4. Ở các mức pH cao hơn, khả năng hấp phụ sẽ giảm dần và tăng nhẹ ở khoảng pH 8-10.

Trong một nghiên cứu về sự hấp phụ CFX trên than sinh học có nguồn gốc từ lá của cây long não vào năm 2019, Yi Hu và các cộng sự đã khảo sát

Hình 2: Ảnh hưởng của pH

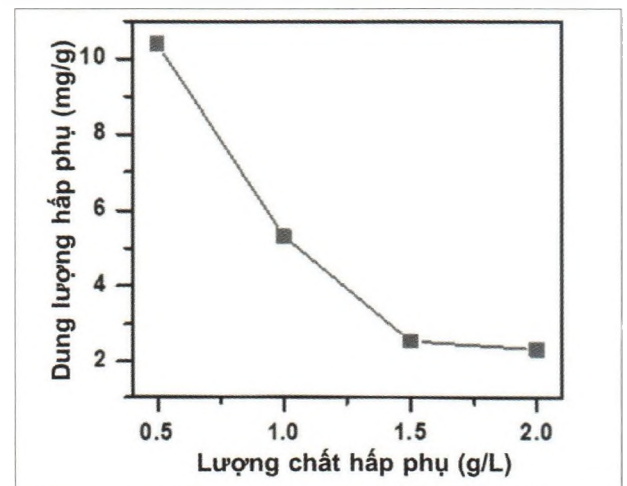


ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ở các mức pH khác nhau (3 - 10) và kết quả thu được khả năng hấp phụ đạt cực đại tại pH 4 [13]. Trong một nghiên cứu khác vào năm 2015, Xuan Zhu và các cộng sự cũng đã khảo sát khả năng hấp phụ CFX của Graphene dưới sự ảnh hưởng của các mức pH khác nhau (3 - 10) và thu được kết quả cực đại tại pH 4 [11].

3.3. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Hàm lượng của chất hấp phụ đóng một vai trò quan trọng trong khả năng hấp phụ CFX. Hình 3 cho thấy khả năng hấp phụ của than hoạt tính tại các hàm lượng khác nhau (0.5 - 2.0 g/L). Như đã thấy trên đồ thị, khả năng hấp phụ tỷ lệ nghịch với sự gia tăng của hàm lượng chất hấp phụ, khả năng hấp phụ đạt cao nhất ở hàm lượng 0.5 g/L. Điều này được giải thích bằng các vị trí hữu hiệu (effective sites) trên bề mặt chất hấp phụ. Chỉ khi phát huy hết vị trí hữu hiệu của vật liệu thì mới có thể phát huy được tối đa hiệu suất sử dụng của vật liệu [16]. Khi lượng chất hấp phụ lớn, các hạt chất hấp phụ quá nhiều trong dung dịch sẽ dẫn đến sự xen phủ các vị trí liên kết hấp phụ làm giảm khả năng hấp phụ CFX [15]. Ngoài ra, khi tăng hàm lượng chất hấp phụ là các chất rắn không tan sẽ dẫn đến sự thay đổi tính chất vật lý của dung dịch như tăng độ nhớt, làm giảm khả năng khuếch tán của các phân tử kháng sinh lên bề mặt chất hấp phụ. Vậy, thí nghiệm này đã đưa ra được tầm ảnh hưởng của hàm lượng chất hấp phụ đối với quá

Hình 3: Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ



trình hấp phụ cũng như tối ưu hóa lượng chất hấp phụ sử dụng, từ đó giảm được chi phí thực tế.

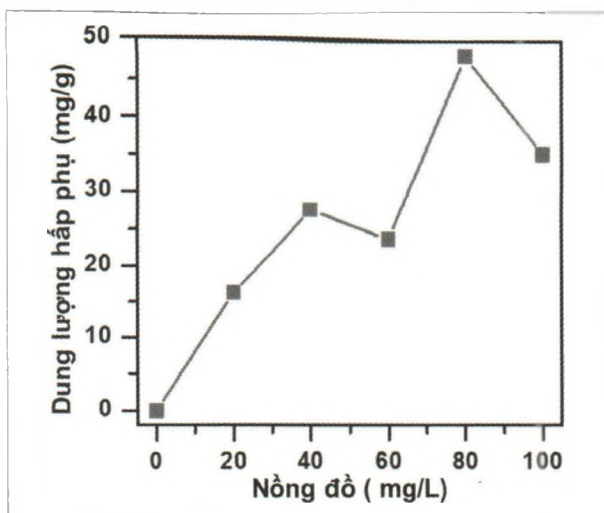
### 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ

Hệ số truyền khối giữa chất hấp phụ và dung dịch có thể bị ảnh hưởng bởi nồng độ kháng sinh ban đầu, nên chúng ta sẽ khảo sát khả năng hấp phụ ở những khoảng nồng độ khác nhau (0 - 100 mg/L) được thể hiện trong Hình 4. Ở những nồng độ thấp, tương tác giữa các phân tử kháng sinh và chất hấp phụ tăng cao do số lượng lớn những vị trí trống trên bề mặt của chất hấp phụ và đạt cực đại ở nồng độ 80 mg/L. Sau một khoảng thời gian, một lực đẩy giữa các phân tử kháng sinh bị hấp phụ và các phân tử kháng sinh trong dung dịch được sinh ra làm cản trở sự hấp phụ vào các vị trí trống còn lại trên bề mặt chất hấp phụ. Thí nghiệm này cho thấy sự ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến khả năng hấp phụ và đưa ra được khoảng nồng độ thích hợp để tiếp tục các thí nghiệm sau.

### 4. Kết luận

Than hoạt tính được điều chế từ vỏ bưởi và áp dụng vào xử lý kháng sinh CFX trong nước. Kết

Hình 4: Ảnh hưởng của nồng độ



quả cho thấy, dung lượng hấp phụ cao nhất đạt 50 ppm ở các điều kiện: pH 4, nồng độ CFX ban đầu 80 mg/l, liều lượng vỏ bưởi 0.5 g/L, thời gian hấp phụ 20 phút. Vật liệu hấp phụ được điều chế từ vỏ bưởi trong nghiên cứu này là ứng cử viên tiềm năng cho vật liệu hấp phụ xử lý ô nhiễm chất kháng sinh trong môi trường nước ■

### Lời cảm ơn:

*Nghiên cứu này được hỗ trợ từ hoạt động nghiên cứu khoa học và phát triển công nghệ từ Sở Khoa học và Công nghệ tỉnh Bến Tre và Trường Đại học Nguyễn Tất Thành.*

### TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. D. Montes-Grajales, M. Fennix-Agudelo, and W. Miranda-Castro. (2017). Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. *Sci. Total Environ.*, 595, 601-614.
2. O. Cardoso, J.-M. Porcher, and W. Sanchez. (2014). Factory-discharged pharmaceuticals could be a relevant source of aquatic environment contamination: Review of evidence and need for knowledge. *Chemosphere*, 115, 20-30.
3. J. Ory et al. (2016). Ciprofloxacin residue and antibiotic-resistant biofilm bacteria in hospital effluent. *Environ. Pollut.*, 214, 635-645.
4. W. Zheng, Z. Zhang, R. Liu, and Z. Lei. (2018). Removal of veterinary antibiotics from anaerobically digested swine wastewater using an intermittently aerated sequencing batch reactor. *J. Environ. Sci.*, 65, 8-17.
5. Q. Bu, B. Wang, J. Huang, S. Deng, and G. Yu. (2013). Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review. *J. Hazard. Mater.*, 262, 189-211.
6. A. K. Sarmah, M. T. Meyer, and A. B. A. Boxall (2006). A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65(5), 725-759.

7. J. Wang et al. (2017). Antimicrobial Resistance of Salmonella enterica Serovar Typhimurium in Shanghai, China. *Front. Microbiol.*, 8, 510.
8. S. Z. M. Gilani. (2018). Adsorption Of Ciprofloxacin From Water By Adsorbents Developed From Oat Hulls. [Online] Available at <https://harvest.usask.ca/bitstream/handle/10388/8587/MOVASSAGHIGILANI-THESIS-2018.pdf?sequence=1>.
9. A. Pollap, K. Baran, N. Kuszewska, and J. Kochana. (2020). Electrochemical sensing of ciprofloxacin and paracetamol in environmental water using titanium sol based sensor. *J. Electroanal. Chem.*, 878, 114574.
10. Y. Fu, Z. Yang, Y. Xia, Y. Xing, and X. Gui. (2021). Adsorption of ciprofloxacin pollutants in aqueous solution using modified waste grapefruit peel. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, 43(2), 225-234.
11. X. Zhu, D. C. W. Tsang, F. Chen, S. Li, and X. Yang. (2015). Ciprofloxacin adsorption on graphene and granular activated carbon: kinetics, isotherms, and effects of solution chemistry. *Environ. Technol.*, 36(24), 3094-3102.
12. A. Avcý, Ý. Ýnci, and N. Baylan. (2020). Adsorption of ciprofloxacin hydrochloride on multiwall carbon nanotube. *J. Mol. Struct.*, 1206, 127711.
13. Y. Hu et al. (2019). An efficient adsorbent: Simultaneous activated and magnetic ZnO doped biochar derived from camphor leaves for ciprofloxacin adsorption. *Bioresour. Technol.*, 288, 121511.
14. C. Đẳng (2018). *Làm mới buổi da xanh. Sở Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn tỉnh Bến Tre.*
15. Q. Fu et al. (2021). Highly effective and fast removal of Congo red from wastewater with metal-organic framework Fe-MIL-88NH<sub>2</sub>. *J. Solid State Chem.*, 294, 121836.
16. W. Ni, X. Xiao, W. Geng, L. Zhang, Y. Li, and N. Li. (2021). Controllable preparation of amino-functionalized ZIF-8: A functionalized MOF material for adsorbing Congo Red and Eriochrome Black T in aqueous solution. *JCIS Open*, 3, 100018.
17. T. K. Ngan Tran et al. (2022). Photocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous phase by bimetallic metal-organic framework M/Fe-MOF (M = Co, Cu, and Mg). *Open Chem.*, 20(1), 52-60.
18. P. Chavan, A. K. Singh, and G. Kaur. (2018). Recent progress in the utilization of industrial waste and by products of citrus fruits: A review. *J. Food Process Eng.*, 41(8), 12895.
19. B. Satari and K. Karimi. (2018). Citrus processing wastes: Environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization. *Resour. Conserv. Recycl.*, 129, 153-167.
20. T. de J. Debernardi-Vazquez, N. Aguilar-Rivera, and R. Nuñez-Pastrana. (2020). Composting of byproducts from the orange (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) and sugarcane (*Saccharum* spp. hybrids) agroindustries. *Ing. e Investig.*, 40(3), 81-88.
21. J. Fernández-López, J. M. Fernández-Ginés, L. Aleson-Carbonell, E. Sendra, E. Sayas-Barberá, and J. A. Pérez-Alvarez. (2004). Application of functional citrus by-products to meat products. *Trends Food Sci. Technol.*, 15(3-4), 176-185.
22. D. Panwar, A. Saini, P. S. Panesar, and H. K. Chopra. (2021). Unraveling the scientific perspectives of citrus by-products utilization: Progress towards circular economy. *Trends Food Sci. Technol.*, 111, 549-562.
23. N. Mahato, K. Sharma, M. Sinha, and M. H. Cho. (2018). Citrus waste derived nutra-/pharmaceuticals for health benefits: Current trends and future perspectives. *J. Funct. Foods*, 40, 307-316.
24. M. Boukroufa, C. Boutekedjiret, L. Petigny, N. Rakotomanomana, and F. Chemat. (2015). Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin. *Ultrason. Sonochem.*, 24, 72-79.

Ngày nhận bài: 8/5/2022

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 22/5/2022

Ngày chấp nhận đăng bài: 11/6/2022

*Thông tin tác giả:*

1. NGÔ THỊ CẨM QUYÊN<sup>1</sup>

2. CHÂU HÙNG DŨNG<sup>1</sup>

3. LÂM VĂN TÂN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

<sup>2</sup>Sở Khoa học và Công nghệ tỉnh Bến Tre

**A STUDY ON THE EFFECTIVENESS  
OF THE FABRICATED ADSORBENT MATERIALS PREPARED  
FROM POMELO PEEL IN CFX ANTIBIOTIC TREATMENT**

● NGO THI CAM QUYEN<sup>1</sup>

● CHAU HUNG DUNG<sup>1</sup>

● LAM VAN TAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nguyen Tat Thanh University

<sup>2</sup>Ben Tre Province Department of Science and Technology

**ABSTRACT:**

In this study, adsorbent materials were successfully fabricated from pomelo peel and they were applied to Ciprofloxacin (CFX) antibiotic treatment in water. The factors affecting the adsorption process such as the pH of the adsorbent solution, the dose of pomelo peel, the time of adsorption, and the concentration of adsorbent were investigated. The results showed that when the pH is 4, the initial CFX concentration is of 80 mg/L, the dose of pomelo peel is of 0.5 g/L, and the adsorption time is 20 minutes, the adsorption efficiency is high. The study's results confirm the effectiveness of the fabricated adsorbent materials prepared from pomelo peel in CFX antibiotic treatment.

**Keywords:** pomelo peel, ciprofloxacin, adsorbent materials, microwaves, agricultural by-products.