

ONE-STEP SYNTHESIS OF RICE HUSK CHAR/Fe₃O₄ NANOCOMPOSITES USING ULTRASONIC –ASSITED CO-PRECIPIATION METHOD AND ITS ORIENTED APPLICATIONS FOR REMOVAL OF SULFAMETHOXAZOLE IN AQUEOUS SOLUTION

Tran Quoc Toan¹, Tran Kim Ngan¹, Mai Thi Phuong Ly², Tran Thi Phuong Anh²,
 Nguyen Thi Mai^{3,4}, Ha Xuan Linh^{2*}

¹TNU - University of Education, ²TNU - International School,

³VNU - University of Science, ⁴TNU - University of Agriculture and Forestry

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 12/8/2021	This paper showed the results of one-step fabrication of rice husk char/Fe ₃ O ₄ (RHF) nanocomposite using ultrasonic-assited co-precipitation method for application of sulfamethoxazole (SMX) antibiotic treatment in aqueous environment. The characteristics of surface, structure and magnetization properties of RHF were examined using scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), saturation magnetization and X-ray diffraction. Application ability of RHF was also investigated by the removal of SMX in aqueous solution using adsorption method. The obtained results exhibited the applied potential of RHF for treatment of SMX as well as other antibiotics in actual wastewater.
Revised: 31/8/2021	
Published: 31/8/2021	
KEYWORDS	
Antibiotics	
Sulfamethoxazole	
Rice husk char	
Nano Fe ₃ O ₄	
Adsorption	

CHẾ TẠO MỘT BƯỚC VẬT LIỆU TỔ HỢP CẤU TRÚC NANO THAN TRẤU/Fe₃O₄ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỦA CÓ SỰ HỖ TRỢ CỦA SIÊU ÂM VÀ THẨM DÒ ỨNG DỤNG XỬ LÝ KHÁNG SINH SULFAMETHOXAZOLE TRONG NƯỚC

Trần Quốc Toàn¹, Trần Kim Ngân¹, Mai Thị Phương Ly², Trần Thị Phương Anh²,
 Nguyễn Thị Mai^{3,4}, Hà Xuân Linh^{2*}

¹Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên, ²Khoa Quốc Tế - ĐH Thái Nguyên

³Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐH Quốc gia Hà Nội

⁴Trường Đại học Nông Lâm - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 12/8/2021	Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo một bước vật liệu tổ hợp cấu trúc nano than trấu/Fe ₃ O ₄ (RHF) bằng phương pháp đồng kết tủa có sự hỗ trợ của siêu âm ứng dụng hấp phụ xử lý kháng sinh Sulfamethoxazole (SMX) trong nước. Đặc trưng hình thái học bề mặt, tính chất từ và cấu trúc của vật liệu RHF được khảo sát bằng các phương pháp kính hiển vi điện tử quét, kính hiển vi điện tử truyền qua, từ độ bão hòa, nhiễu xạ tia X. Khả năng ứng dụng của RHF được thử nghiệm qua việc loại bỏ SMX trong nước sử dụng phương pháp hấp phụ. Các kết quả nhận được cho thấy tiềm năng sử dụng vật liệu RHF vào xử lý SMX cũng như các thuốc kháng sinh trong nước thải thực tế.
Ngày hoàn thiện: 31/8/2021	
Ngày đăng: 31/8/2021	
TỪ KHÓA	
Kháng sinh	
Sulfamethoxazol	
Than trấu	
Nano Fe ₃ O ₄	
Hấp phụ	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.4884>

* Corresponding author. Email: haxuanlinh@tnu.edu.vn

1. Mở đầu

Ngày nay, ô nhiễm nước bởi các chất kháng sinh đang trở thành nỗi lo lắng toàn cầu do sự gia tăng dư lượng kháng sinh trong nước [1]. Sulfamethoxazole (SMX) là kháng sinh thuộc nhóm sulfonamide được sử dụng rộng rãi để điều trị bệnh nhiễm trùng cho con người và động vật. Ngoài ra, nó được sử dụng cho phụ gia thức ăn chăn nuôi để thúc đẩy tốc độ tăng trưởng và cân nặng của động vật [2]. Do đó, loại bỏ SMX đang là yêu cầu bức thiết của các nhà môi trường, vì dư lượng SMX trong nước có thể gây kháng kháng sinh, gây ra các siêu vi khuẩn gây hại cho người và động vật [3]-[5]. Nhiều kỹ thuật đã được phát triển và sử dụng để loại bỏ kháng sinh, như màng sinh học, phân hủy bởi quang xúc tác, oxy hóa nâng cao và hấp phụ [6]-[8]. Trong đó, hấp phụ sử dụng than hoạt tính hay các vật liệu oxit kim loại có cấu trúc nano hoặc tổ hợp của chúng như TiO_2 /(CNT, ZnO, SiO_2); TiO_2 , WO_3 thường hay được sử dụng rất nhiều do hiệu quả xử lý cao, chi phí thấp và thân thiện với môi trường [9], [10]. Tuy nhiên, hiệu quả xử lý SMZ nói chung còn thấp, quá trình chế tạo vật liệu trải qua nhiều bước nên tốn thời gian và kinh phí, khó thu hồi vật liệu sau khi xử lý. Một trong các biện pháp để khắc phục các hạn chế trên là biến tính vật liệu có khả năng hấp phụ với vật liệu nano có từ tính để tạo ra vật liệu vừa có khả năng thu hồi từ vừa có diện tích bề mặt lớn. Do đó, nghiên cứu chế tạo các vật liệu hấp phụ có khả năng xử lý SMX với chi phí thấp cho hiệu quả cao và khả năng tái sử dụng lớn đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học.

Sử dụng sóng siêu âm để tăng tốc và rút ngắn thời gian phản ứng hóa học đã mở ra triển vọng mới trong chế tạo vật liệu. Khi sử dụng sóng siêu âm, các hạt nano Fe_3O_4 với từ độ bão hòa cao có thể được tạo ra ngay ở nhiệt độ phòng mà không cần xử lý nhiệt. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phương pháp đồng kết tủa với sự hỗ trợ của siêu âm để chế tạo một bước vật liệu tổ hợp cấu trúc nano than trấu/ Fe_3O_4 (RHF) ứng dụng hấp phụ xử lý kháng sinh Sulfamethoxazole trong môi trường nước.

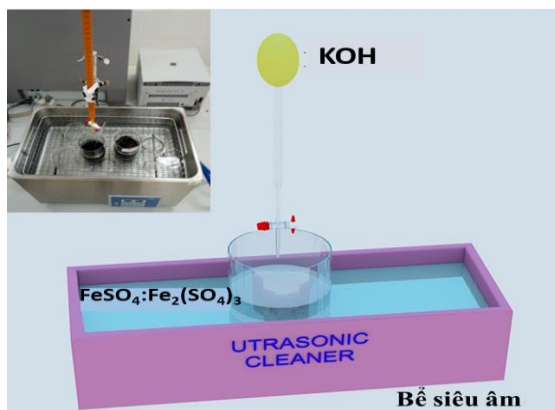
2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

- Vỏ trấu được thu thập tại các nhà máy xay xát trên địa bàn tỉnh Thái Nguyên.
- Các hóa chất KH_2PO_4 , Sulfamethoxazole, FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KOH, HNO_3 có độ tinh khiết PA của hãng Merck.
- Nước sử dụng trong các thí nghiệm là nước cất 2 lần và nước khử ion.

2.2. Chế tạo vật liệu hấp phụ (RHF)

Vỏ trấu được rửa sạch bằng nước cất 2 lần, sấy khô trước khi được đốt ở nhiệt độ cao 800°C trong 5 phút, đổ nhanh vào nước lạnh trước khi lọc và sấy ở 80°C trong 24 giờ thu được than trấu khô, kí hiệu là RH.



Hình 1. Sơ đồ minh họa quá trình chế tạo vật liệu RHF; ảnh nhỏ là ảnh chụp thí nghiệm

Chế tạo vật liệu hấp phụ: Sử dụng than trâu và Fe_3O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa từ dung dịch muối sắt (II, III): Cân 10g than trâu vào cốc thủy tinh 1000 mL sau đó thêm vào cốc 300 mL dung dịch KOH 0,5M. Hỗn hợp được đặt trong bể siêu âm trong 30 phút trước khi thêm từ từ 350 mL hỗn hợp dung dịch $\text{FeSO}_4:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tỷ lệ 3/1. Kết tủa cho các phản ứng được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất cho tới môi trường trung tính, sau đó sấy khô ở 80°C trong chân không 3 giờ thu được vật liệu, kí hiệu lần lượt là RHF. Vật liệu Fe_3O_4 chế tạo được chế tạo tương tự quy trình trên nhưng không có than trâu. Hình 1 là sơ đồ minh họa quá trình chế tạo vật liệu.

2.3. Khảo sát khả năng hấp phụ SMX

Các vật liệu thu được ở các điều kiện thí nghiệm khác nhau được đem thử nghiệm khả năng hấp phụ SMX trong điều kiện nhiệt độ phòng và pH trung tính. Dung dịch SMX được pha thành các nồng độ... ppm rồi cho 50 mL vào mỗi bình tam giác có chứa 0,02g vật liệu hấp phụ, lắc đều trong thời gian 90 phút. Sau thời gian hấp phụ, các mẫu được ly tâm ở tốc độ 4000 vòng/phút trong 15 phút và hút lấy phần dung dịch phía trên đem đi xác định nồng độ bằng máy sắc kí lỏng hiệu năng cao UHPLC-PDA 2998 của hãng Water. Dung dịch cần xác định được chạy qua cột C18 (150 x 4,6 mm, 5 mm), pha động gồm dung dịch KH_2PO_4 0,1M/methanol (65:35 v/v) được phân bố với tốc độ dòng 0,9 mL/phút trong thời gian 10 phút, nhiệt độ cột là 30°C . Bước sóng phát hiện peak của SMX là 210 nm.

Hiệu suất hấp phụ được tính bằng công thức:

$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

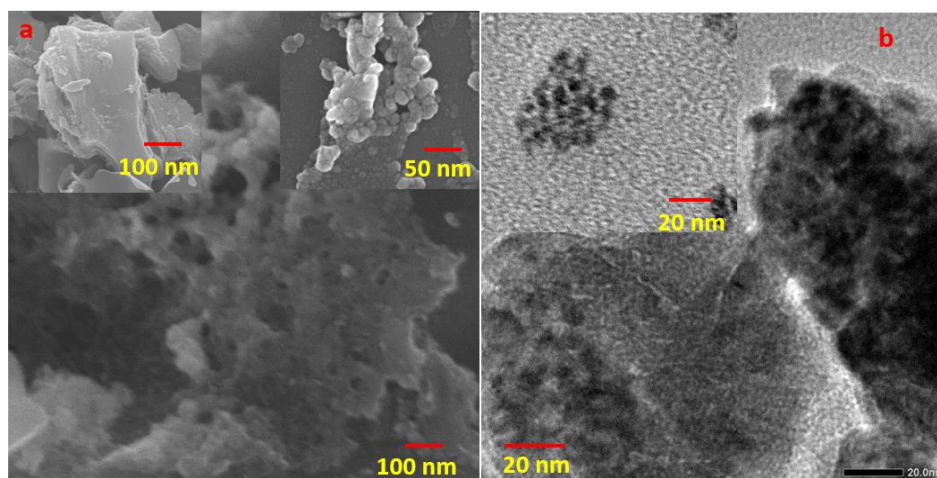
Trong đó: H là hiệu suất hấp phụ (%), C_0 , C_t lần lượt là nồng độ SMX ban đầu và tại thời điểm t trong dung dịch (mg/L) [5]:

2.4. Các phương pháp xác định đặc trưng vật liệu

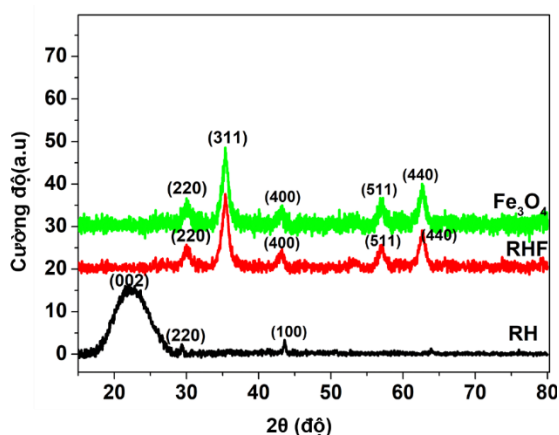
Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu ghi trên nhiễu xạ kế tia X (D2 PHASER). Đặc điểm hình thái học của mẫu được khảo sát sử dụng kính hiển vi điện tử quét trên máy JEOL JSM-6700F SEM và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL 2100F. Diện tích bề mặt riêng mẫu được xác định qua phép đo đẳng nhiệt hấp phụ N_2 trên thiết bị Tri Star 3000 ở 77K. Từ độ bão hòa được xác định sử dụng thiết bị từ kế mẫu rung MicroSence EZ9.

3. Kết quả và thảo luận

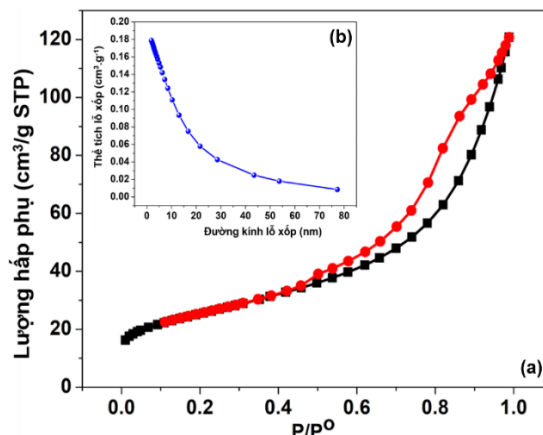
3.1. Đặc trưng của vật liệu



Hình 2. (a) Ảnh SEM, ảnh nhỏ (a, trái) của RH, (a, phải) của Fe_3O_4 và (b) TEM của RHF, ảnh nhỏ của Fe_3O_4



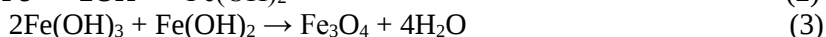
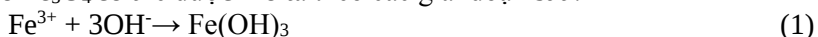
Hình 3. Giảm đồ XRD của RH, RHF và Fe_3O_4



Hình 4. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 và (b) sự phân bố kích thước các lỗ xốp của vật liệu RHF

Có thể nhận thấy từ ảnh SEM (hình 2 ảnh nhỏ a, trái), RH ban đầu là các tấm có kích thước lớn, còn Fe_3O_4 (ảnh nhỏ a, phải) là các hạt có kích thước nano. Sau khi tổ hợp với nhau các mảnh than trấu chuyển sang dạng xốp do sự hoạt hóa của NaOH, xen kẽ thêm bởi các hạt nano Fe_3O_4 . Kết quả nhiễu xạ tia X (hình 3) cho thấy: các peak đặc trưng xuất hiện tại $2\theta = 30,05^\circ$; $35,36^\circ$; $43,08^\circ$; $57,07^\circ$ và $62,68^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (511) và (440) của Fe_3O_4 (JCPDS, số 19-0629) theo các công bố trước [11]. Trong khi đó, than trấu RH xuất hiện các đỉnh tại $2\theta = 22,14^\circ$; $29,42^\circ$ và $43,61^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (002), (220) và (100) của cấu trúc cacbon. Khi được kết hợp với nhau, xuất hiện các đỉnh của cả hai vật liệu tại $2\theta = 30,05^\circ$; $35,36^\circ$; $43,08^\circ$; $57,07^\circ$; $62,68^\circ$ và tương ứng với các mặt mạng là (002), (220), (311), (511) và (440) với cường độ các đỉnh nhiễu xạ thấp hơn. Điều này có thể do các hạt Fe_3O_4 đã chen vào giữa các lớp hoặc trên bề mặt các tấm cacbon (như chỉ ra trong kết quả TEM).

Quá trình hình thành nano Fe_3O_4 có thể được mô tả theo các giai đoạn sau:

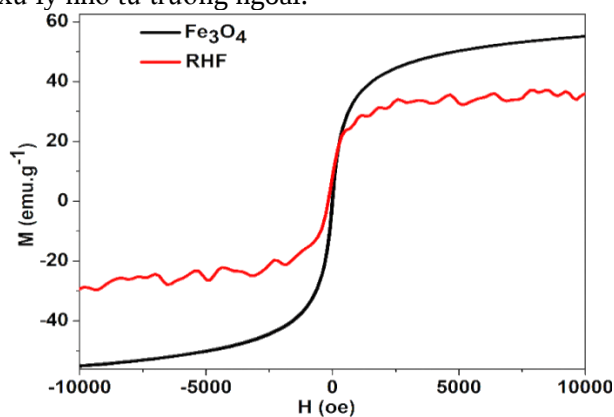


Dưới sự tác động của siêu âm và môi trường pH=12 của thí nghiệm, các mảnh than trấu dễ dàng bị tách ra dạng mảnh nhỏ và Fe_3O_4 được hình thành bề mặt các mảnh than trấu này, có thể thông qua liên kết Fe-O-C tạo thành vật liệu tổ hợp và sẽ được tiến hành trong các nghiên cứu tiếp thông qua phổ XPS và FTIR.

Hình 4 là đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 (hình 4a) và sự phân bố kích thước các lỗ xốp (hình 4b) của vật liệu RHF. Kết quả chỉ ra rằng, sự hấp phụ N_2 xảy ra mạnh mẽ ngay từ ban đầu ($P/P^0 < 0,03$) là do sự có mặt của các lỗ xốp nhỏ trong vật liệu. Theo IUPAC, đường đẳng nhiệt của RHF thuộc loại IV, được đánh dấu bằng sự trễ của nhánh giải hấp phụ. Kết quả tính toán cho biết diện tích bề mặt riêng của vật liệu RHF là $89,41 \text{ m}^2/\text{g}$, nhỏ hơn rất nhiều so với than trấu ($497 \text{ m}^2/\text{g}$) bởi vì sự có mặt của các hạt nano Fe_3O_4 đã lấp vào các lỗ trống của than trấu. Quan sát hình 4b cho thấy, hầu hết các lỗ xốp của vật liệu đều có đường kính $< 20 \text{ nm}$, gợi mở tiềm năng ứng dụng cho các quá trình xử lý thông qua quá trình hấp phụ.

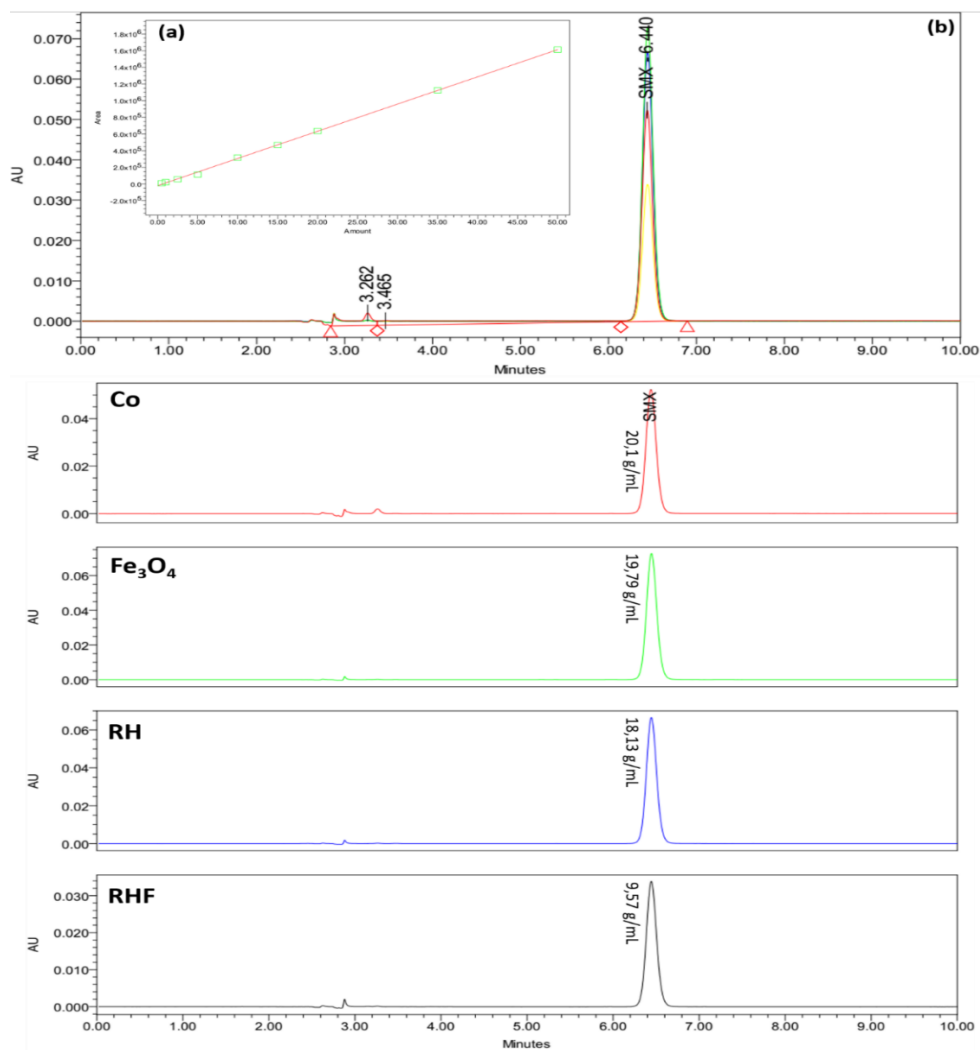
Hình 5 là vòng trễ từ hóa của các mẫu Fe_3O_4 và RHF. Kết quả cho thấy, các mẫu đều gần đạt tới trạng thái bão hòa, giá trị từ hóa bão hòa M_s tại 300K của các mẫu lần lượt là $55,07 \text{ emu/g}$ và $35,48 \text{ emu/g}$. Độ bão hòa từ của mẫu RHF nhỏ hơn so với mẫu Fe_3O_4 là do trong mẫu tổ hợp có thêm thành phần cacbon. Với giá trị độ từ hóa bão hòa như trên hoàn toàn có khả năng thu hồi từ tốt. Việc dễ dàng thu lại vật liệu cũng tránh cho trường hợp ô nhiễm thứ cấp bởi chính vật liệu xúc tác. Từ các kết quả trên có thể cho rằng, các phân tử Fe_3O_4 đã tương tác với các tấm cacbon

hình thành vật liệu tổ hợp RHF có diện tích bề mặt riêng cao cũng như tiềm năng thu hồi tái sử dụng lại sau quá trình xử lý nhờ từ trường ngoài.



Hình 5. Đường cong từ trễ của vật liệu Fe_3O_4 và RHF

3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu RHF



Hình 6. Đường chuẩn của SMX (a), chồng phổ HPLC của các vật liệu (b) và phổ HPLC của SMX sau khi hấp phụ bằng Fe_3O_4 , RH và RHF

Các nghiên cứu hấp phụ và động học của SMX sử dụng vật liệu khác nhau đã được tìm hiểu trong nhiều nghiên cứu trước [5], [10]. Với mục tiêu minh họa ứng dụng, vật liệu RHF được lựa chọn thử nghiệm loại bỏ SMX sử dụng phương pháp hấp phụ tĩnh và kết quả được thể hiện ở hình 6.

Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ SMX của vật liệu (RH/Fe₃O₄) cao hơn nhiều so với RH và nano Fe₃O₄. Vật liệu RHF có hiệu suất hấp phụ lớn nhất là 52,39%, cao hơn 43%, 51% so với RH, nano Fe₃O₄ tương ứng. Chú ý là RHF tuy có dung lượng không cao hơn Fe₃O₄ nhiều nhưng lượng vật liệu trong nó chiếm thành phần chủ yếu là than trấu với từ độ bão hòa khá cao (hình 5) nên thuận lợi cho việc thu hồi từ sau quá trình xử lý.

4. Kết luận

Đã chế tạo thành công vật liệu tổ hợp cấu trúc nano than trấu/Fe₃O₄ (RHF) sử dụng phương pháp đồng kết tủa với sự hỗ trợ của siêu âm. Vật liệu RHF có diện tích bề mặt riêng là 89,41 m²/g, từ độ bão hòa 35,48 emu/g và có khả năng loại bỏ hiệu quả SMX đạt 52,39% với nồng độ đầu vào 20 ppm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] M. B. Ahmed, J. L. Zhou, H. H. Ngo, and W. Guo, "Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges," *Science of The Total Environment*, vol. 1, no. 532, pp. 112-126, 2015.
- [2] H. M. Jang, S. Yoo, S. Park, and E. Kan, "Engineered biochar from pine wood: Characterization and potential application for removal of sulfamethoxazole in water," *Environmental Engineering Research*, vol. 24, no. 4, pp. 608-617, 2019.
- [3] S. Zhang, X. L. Yang, H. Li, H. L. Song, R. C. Wang, and Z. Q. Dai, "Degradation of sulfamethoxazole in bioelectrochemical system with power supplied by constructed wetland-coupled microbial fuel cells," *Bioresour. Technol.*, vol. 244, pp. 345-352, 2017.
- [4] H. Chen, B. Gao, and H. Li, "Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide," *J. Hazard. Mater.*, vol. 282, pp. 201-207, 2015.
- [5] D. V. Martín, M. J. Robles-Molina, J. Domínguez, J. C. Cañizares, P. Sáez, C. Molina, A. Díaz, and M. A. Rodrigo, "Removal of sulfamethoxazole from waters and wastewaters by conductive-diamond electrochemical oxidation," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 87, no. 10, pp. 1441-1449, 2012.
- [6] M. H. Wu, C. J. Que, G. Xu, Y. F. Sun, J. Ma, H. Xu, R. Sun, and L. Tang, "Occurrence, fate and interrelation of selected antibiotics in sewage treatment plants and their receiving surface water," *Ecotoxicol Environ Saf.*, vol. 132, pp. 132-139, 2016.
- [7] G. A. Trovó, P. F. R. Nogueira, A. Agüera, R. A. A. Fernandez, C. Sirtori, and S. Malato, "Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation," *Water Res.*, vol. 43, no. 16, pp. 3922-3931, 2009.
- [8] A. Dirany, I. Sires, N. Oturan, and M. A. Oturan, "Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water," *Chemosphere*, vol. 81, pp. 594-602, 2010.
- [9] F. Beheshti, R. M. A. Tehrani, and A. Khadir, "Sulfamethoxazole removal by photocatalytic degradation utilizing TiO₂ and WO₃ nanoparticles as catalysts: analysis of various operational parameters," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 16, no. 12, pp. 7987-7996, 2019.
- [10] R. M. H. Matos, P. A. Sousa, K. C. M. Borges, L. M. Coelho, R. F. Gonçalves, M. D. Teodoro, F. V. Motta, R. M. Nascimento, and G. J. Mario, "Enhanced degradation of the antibiotic sulfamethoxazole by heterogeneous photocatalysis using Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-x}/TiO₂ particles," *J. Alloys Compd.*, vol. 808, 2019, Art. no. 151711.
- [11] I. S. Ilyas Heryanto, B. Abdullah, and D. Tahir, "X-ray diffraction analysis of nanocomposite Fe₃O₄/activated carbon by Williamson-Hall and size-strain plot methods," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 20, October 2019, Art. no. 100396.