



Nghiên cứu sử dụng vỏ cây trà biến tính để hấp phụ ciprofloxacin trong môi trường nước

Investigation of the Adsorption of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions Using Modified Melaleuca Bark

Phạm Thị Yến Nhi^{a*}, Trần Minh Đức^a, Hoàng Trọng Phúc^b, Nguyễn Tiến Đại^c
Pham Thi Yen Nhi^a, Tran Minh Duc^a, Hoang Trong Phuc^b, Nguyen Tien Dai^c

^aTrung tâm Nghiên cứu và Thực hành Dược khoa, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^aCenter for Pharmacy Research and Practice, Duy Tan University, Danang, 550000, Vietnam

^bTrung tâm Thí nghiệm, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^bLaboratory Center, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

^cViện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng, Đại học Duy Tân, Thành phố Hà Nội, Việt Nam

^cInstitute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Hanoi, 100000, Vietnam

(Ngày nhận bài: 07/10/2025, ngày phản biện xong: 04/11/2025, ngày chấp nhận đăng: 17/11/2025)

Tóm tắt

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu sử dụng vỏ cây trà biến tính làm vật liệu hấp phụ loại bỏ kháng sinh ciprofloxacin (CIP) trong môi trường nước. Vật liệu đã được khảo sát đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp SEM, XRD và FTIR. Việc biến tính đã cải thiện đáng kể hiệu suất, đạt 78% so với 58% của vật liệu chưa biến tính. Hiệu suất tối ưu đạt được tại nồng độ CIP ban đầu 10 ppm, pH 6, thời gian cân bằng 120 phút và hàm lượng vật liệu 1 g/L. Quá trình hấp phụ tuân theo cả mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich, đồng thời phù hợp với mô hình động học giả bậc hai. Dung lượng hấp phụ cực đại theo mô hình Langmuir đạt 39,84 mg/g, cao gấp ba lần vật liệu chưa biến tính (12,64 mg/g) và vượt trội so với các vật liệu tương tự từ phụ phẩm nông nghiệp. Cơ chế hấp phụ được đề xuất là sự kết hợp của tương tác tĩnh điện, tương tác π - π , liên kết hydro, tương tác kỵ nước và khuếch tán lỗ xốp. Đặc biệt, vật liệu biến tính còn thể hiện khả năng tái sử dụng tuyệt vời sau 5 chu kỳ. Từ kết quả nghiên cứu này, chúng tôi hướng tới tiềm năng ứng dụng vật liệu vỏ cây trà biến tính trong xử lý và loại bỏ kháng sinh tồn dư ở quy mô công nghiệp.

Từ khóa: hấp phụ, kháng sinh, ciprofloxacin, vỏ trà

Abstract

This study presents the results of the use of modified melaleuca bark as an efficient adsorbent for the removal of the antibiotic ciprofloxacin (CIP) from aqueous solutions. The material was characterized by SEM, XRD, and FTIR techniques. The modification significantly improved the adsorption efficiency, achieving 78% compared to 58% for the pristine material. Optimal adsorption conditions were determined as an initial CIP concentration of 10 ppm, pH 6, an equilibrium time of 120 minutes, and an adsorbent dosage of 1 g/L. The adsorption process followed both the Langmuir and Freundlich isotherm models, and kinetic data fit well with the pseudo-second-order model. The maximum adsorption capacity, determined by the Langmuir model, reached 39.84 mg/g, which is threefold higher than that of the pristine material (12.64 mg/g) and superior to many agricultural waste-based adsorbents. The proposed adsorption mechanism involves a combination of electrostatic interaction, π - π interactions, hydrogen bonding, hydrophobic interaction, and pore diffusion. Furthermore, the modified material exhibited high stability and excellent reusability after 5 cycles. These

*Tác giả liên hệ: Phạm Thị Yến Nhi

Email: phamtyennhi8@dtu.edu.vn

findings highlight the potential for applying modified melaleuca bark in the treatment and removal of residual antibiotics at an industrial scale.

Keywords: adsorption, antibiotic, ciprofloxacin, melaleuca bark

1. Mở đầu

Ô nhiễm kháng sinh trong môi trường nước là một mối đe dọa nghiêm trọng đối với sức khỏe con người và hệ sinh thái. Dư lượng kháng sinh từ các nguồn thải công nghiệp, nông nghiệp và y tế xâm nhập, tồn tại lâu dài và tích tụ sinh học trong chuỗi thức ăn. Hệ quả là làm gia tăng nguy cơ kháng kháng sinh ở người và thúc đẩy sự phát triển của vi khuẩn kháng thuốc, dẫn đến giảm hiệu quả điều trị và gây mất cân bằng sinh thái [1-3].

Quy mô ô nhiễm hiện nay rất đáng báo động: ước tính khoảng 75% sông, hồ trên thế giới bị nhiễm kháng sinh. Nhiều quốc gia đã ghi nhận mức tiêu thụ kháng sinh vượt ngưỡng cho phép [4]. Tại Việt Nam và các quốc gia đang phát triển, tình trạng này càng trầm trọng hơn do sử dụng kháng sinh thiếu kiểm soát và dư lượng kháng sinh thải ra môi trường ngày càng nhiều, làm tăng đáng kể nguy cơ lan truyền vi khuẩn kháng thuốc qua nguồn nước sinh hoạt [5, 6].

Trong số các kháng sinh được quan tâm, ciprofloxacin (CIP) là một kháng sinh thuộc họ chất Fluoroquinolone (FQ) được sử dụng phổ biến nhất trên thế giới nhờ hoạt tính kháng khuẩn phổ rộng và khả năng tiêu diệt vi khuẩn mạnh mẽ [7]. Tuy nhiên, tỷ lệ bài tiết không chuyển hóa qua nước tiểu (45–62%) và qua phân (15–25%) của CIP là rất cao [8]. Điều này khiến một lượng lớn CIP xâm nhập vào môi trường. Nồng độ CIP đã được phát hiện trong nước bề mặt dao động từ 0,0018 nmol/L đến mức cực đại 19617 nmol/L tại một số khu vực trên thế giới [9]. Đặc biệt, nồng độ CIP trong nước thải bệnh viện có thể lên tới 0,1245 mg/L [10]. Sự tồn tại dai dẳng của CIP gây độc tính sinh thái và tiềm năng tích lũy sinh học, đòi hỏi nghiên cứu và phát triển các giải pháp xử lý hiệu quả.

Nhiều giải pháp nhằm loại bỏ CIP hiệu quả đã và đang được nghiên cứu, bao gồm: xử lý sinh

học [11], quy trình oxy hóa nâng cao (AOPs) [12], hấp phụ [13], quang xúc tác và ozon hóa [14, 15]. Trong số đó, phương pháp hấp phụ được đánh giá là một giải pháp khả thi và bền vững với những ưu điểm nổi bật như: chi phí thấp, vận hành đơn giản, hiệu suất cao và ít tạo ra chất thải thứ cấp độc hại [16]. Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng các thành phần hấp phụ có nguồn gốc tự nhiên, phụ phẩm nông nghiệp, khi kết hợp với các phương pháp xử lý hóa lý truyền thống (biến tính nhiệt, hóa học, hấp thụ quang), có thể giảm đáng kể nồng độ CIP và các chất ô nhiễm khác trong nước [17-20].

Nghiên cứu này đề xuất sử dụng vỏ cây trầm (*Melaleuca cajuputi* Powell) biến tính - một phụ phẩm nông lâm nghiệp phổ biến tại các tỉnh miền Trung Việt Nam - làm vật liệu hấp phụ để loại bỏ CIP. Vỏ cây trầm, giàu cellulose, lignin và hemicellulose cùng các nhóm chức bề mặt ($-OH$, $-COOH$), có thể được biến tính hóa học nhằm tăng cường diện tích bề mặt, khả năng trao đổi ion và tương tác hóa học. Việc này không chỉ giải quyết vấn đề ô nhiễm mà còn tận dụng hiệu quả nguồn nguyên liệu tự nhiên, mang lại giá trị kinh tế và môi trường. Mục tiêu chính của nghiên cứu là khảo sát toàn diện khả năng hấp phụ của vật liệu vỏ trầm biến tính đối với CIP, xác định các yếu tố ảnh hưởng (pH, nồng độ ban đầu, liều lượng, thời gian tiếp xúc), và đánh giá tiềm năng ứng dụng thực tế của vật liệu này trong việc xử lý ô nhiễm kháng sinh trong nước.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Ciprofloxacin (CIP) được cung cấp bởi Công ty Cổ phần Hóa dược Quốc tế Hà Nội, độ tinh khiết 99%, công thức hóa học là $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ ($M = 331,34$ g/mol). Các hóa chất khác sử dụng trong nghiên cứu có độ tinh khiết phân tích và

nguồn gốc Trung Quốc, bao gồm: NaCl (99%); NaOH (99%); HCl (37%); axit citric (99%).

2.2. Tổng hợp vật liệu

Vỏ cây trà được thu thập từ Vườn Dược liệu của Khoa Dược, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng.

Quy trình sơ chế bao gồm: rửa sạch để loại bỏ tạp chất, sấy khô và cắt nhỏ thành kích thước 1–2 cm.

Từ nguyên liệu đã sơ chế, bốn loại vật liệu hấp phụ biến tính (TBT1-TBT4) đã được xử lý theo các quy trình sau:

Bảng 1. Quy trình xử lý vỏ trà tạo vật liệu hấp phụ

Vật liệu	Quy trình xử lý
TBT1	Vỏ trà được rửa sạch, sấy khô ở 105°C đến khối lượng không đổi, sau đó nghiền và rây để thu được bột.
TBT2	Vỏ trà được lắc cùng dung dịch axit citric 1 M trong 24 giờ, tốc độ 150 vòng/phút. Sau đó, vật liệu được rửa đến pH trung tính, sấy khô ở 105°C, nghiền và rây.
TBT3	Tương tự quy trình TBT2, nhưng thay thế axit citric bằng dung dịch NaOH 1 M.
TBT4	Vật liệu được xử lý hai giai đoạn liên tiếp: (1) lắc trong NaOH 1 M (150 vòng/phút, 24 giờ), sau đó rửa đến pH trung tính; (2) tiếp tục lắc trong axit citric 1 M (150 vòng/phút, 24 giờ), rửa đến pH trung tính. Cuối cùng là sấy khô ở 105°C, nghiền và rây.

Tất cả các vật liệu cuối cùng đều được nghiền và rây đồng nhất với kích thước hạt ≤ 0,125 mm.

Các vật liệu được xác định đặc trưng cấu trúc bằng các phép đo: nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên máy D8 Advance Eco (Bruker, Đức); phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) trên máy FT/IR-6300 (Jasco, Nhật Bản) và phương pháp chụp ảnh SEM trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) JSM-IT200 (Jeol, Nhật Bản).

2.3. Xác định điểm đẳng điện của vật liệu hấp phụ

Cho 0,1g vật liệu vào 100 mL dung dịch NaCl 0,1 M có pH tăng dần từ 2 đến 12. pH được điều chỉnh thay đổi bằng cách thêm vào dung dịch NaOH hoặc dung dịch HCl, để yên ở nhiệt độ phòng trong 48 giờ, xác định lại pH các dung dịch. Từ đồ thị phụ thuộc của ΔpH vào pH của dung dịch, xác định được giá trị điểm đẳng điện của vật liệu là điểm giao của đồ thị với trục hoành.

2.4. Thí nghiệm hấp phụ kháng sinh CIP

Dung dịch CIP gốc được điều chế bằng cách hòa tan CIP trong nước cất tạo thành dung dịch CIP có nồng độ 1000 mg/L. Dung dịch khảo sát thu được bằng cách pha loãng dung dịch gốc đến nồng độ mong muốn.

Sau khi hấp phụ, ly tâm, lọc lấy dung dịch và xác định nồng độ CIP bằng phương pháp đo quang phổ UV-Vis ở bước sóng λ 276 nm trên máy đo quang Phổ UV-Vis V-730 (Jasco, Nhật Bản). Để đảm bảo tính lặp lại, mỗi thí nghiệm được thực hiện ít nhất 3 lần trong cùng điều kiện. Kết quả là kết quả trung bình của 3 lần thí nghiệm.

Hiệu suất quá trình hấp phụ và dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$H = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100\%$$

$$q = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m}$$

trong đó: C_o; C_e lần lượt là nồng độ dung dịch trước và sau khi hấp phụ (mg/L); H là hiệu suất hấp phụ (%); q là dung lượng hấp phụ (mg/g); V là thể tích dung dịch (L); m là khối lượng vật liệu hấp phụ (g).

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ CIP của các vật liệu được khảo sát bao gồm: độ pH; thời gian đạt cân bằng hấp phụ; nồng độ CIP ban đầu, lượng vật liệu hấp phụ và độ ổn định của vật liệu.

Độ ổn định của vật liệu được nghiên cứu thông qua quá trình làm sạch và tái hấp phụ của vật liệu. Các thí nghiệm đánh giá được tiến hành với các điều kiện tối ưu đã lựa chọn ở trên. Vật liệu sau mỗi lần thử nghiệm khả năng hấp phụ sẽ được ly tâm, lọc lấy phần rắn. Sau đó vật liệu được giải hấp bằng bể siêu âm để giải hấp, rửa sạch bằng nước cất và sấy khô.

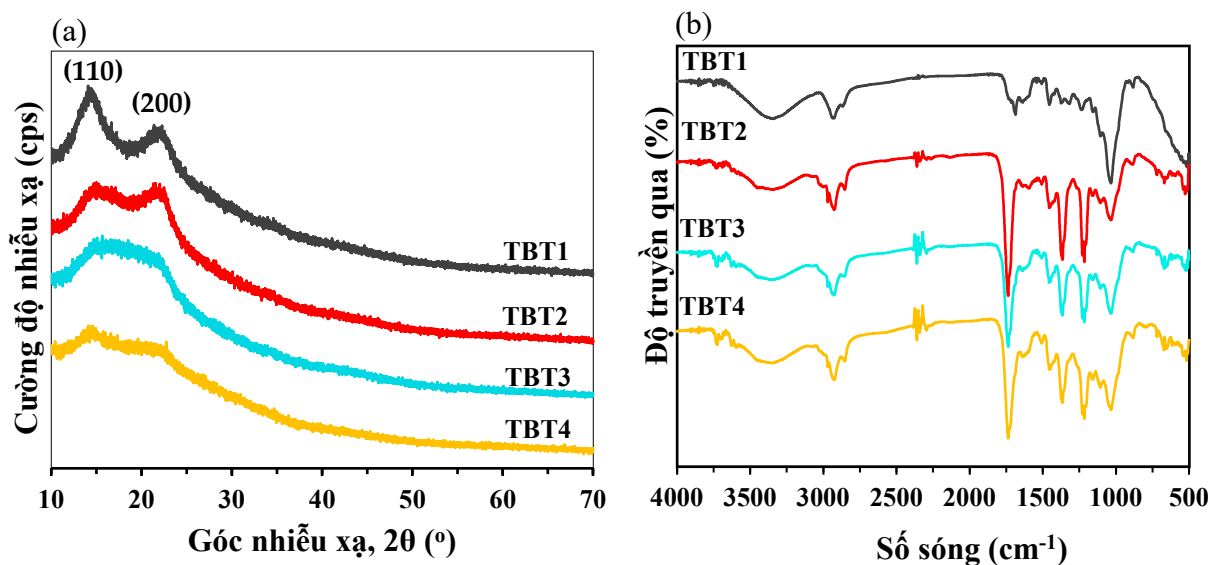
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả khảo sát đặc trưng vật liệu

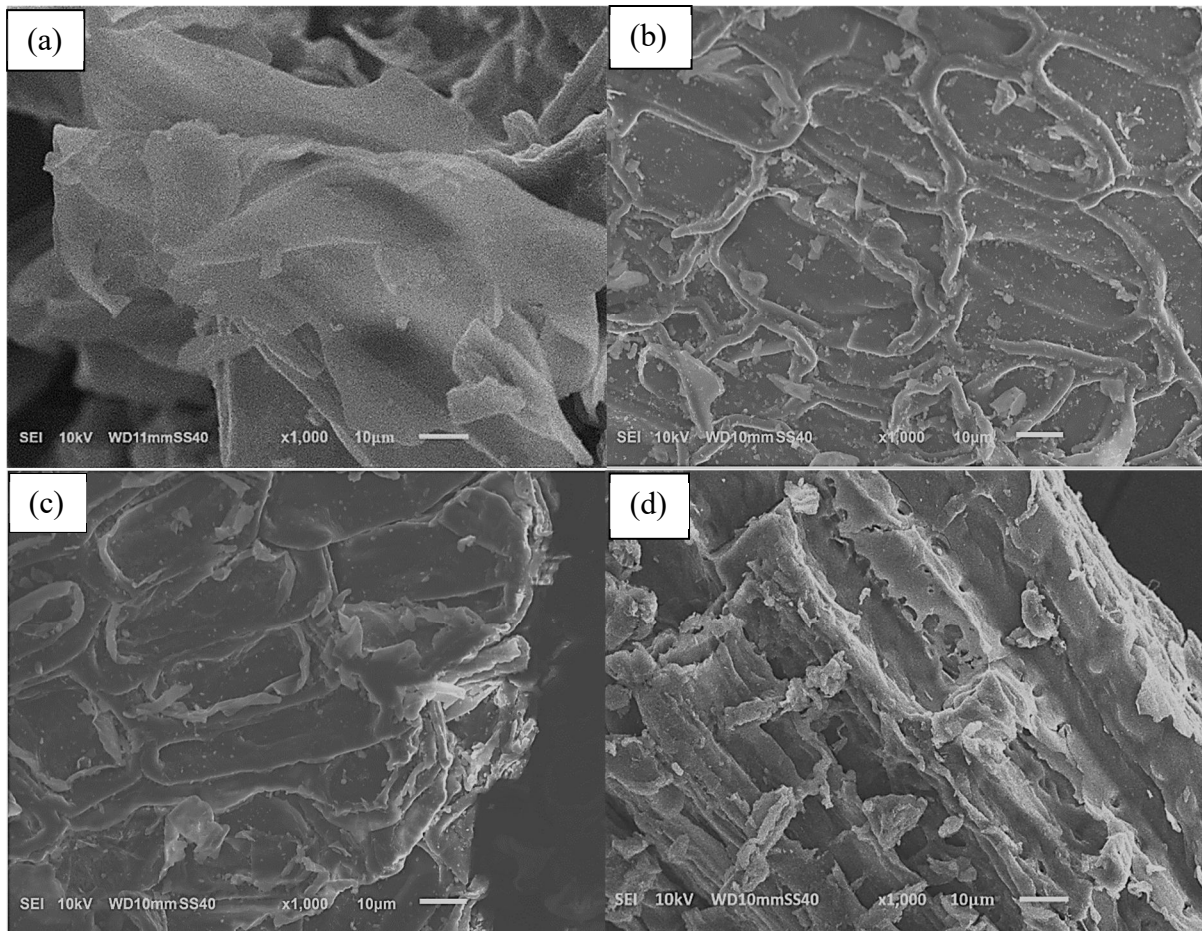
Kết quả đo XRD (Hình 1a) cho thấy hai vùng đỉnh đặc trưng ở $2\theta = 14-16^\circ$ đại diện cho sự phản xạ mặt phẳng (110) và $2\theta = 22-24^\circ$ đại diện cho sự phản xạ mặt phẳng (200) của cấu trúc tinh thể cellulose. Đây là các đỉnh đặc trưng, phát sinh từ sự sắp xếp có trật tự của các chuỗi cellulose trong mạng tinh thể của vật liệu chưa xử lý, chúng dần trở nên thoải và biến mất từ mẫu TBT1 đến TBT4. Khi biến tính vật liệu, liên kết giữa các polymer (cellulose, hemicellulose, lignin) bị phá hủy, vùng vô định hình được mở rộng, thể hiện qua kết quả đỉnh ở các vùng này

trở nên rộng và thoải hơn [21]. Các thay đổi này làm vật liệu xốp hơn, làm tăng mật độ vị trí hấp phụ tiềm năng, giúp tăng hoạt tính hấp phụ.

Kết quả phổ FTIR (Hình 1b) cho thấy các mẫu vật liệu có đặc điểm hấp phụ phổ biến, song có sự khác biệt rõ rệt do tác động của quá trình biến tính. Tất cả các mẫu đều xuất hiện dải hấp phụ tại $3200-3500\text{ cm}^{-1}$, đặc trưng cho dao động kéo dài của nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$), dải ở 2928 cm^{-1} được cho là dao động kéo dài $-\text{C}-\text{H}$ của nhóm methyl ($-\text{CH}_3$) và dải $1050-1160\text{ cm}^{-1}$ liên quan đến dao động của liên kết ether ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) và liên kết $\text{C}-\text{OH}$. Tuy nhiên, cường độ các dải này giảm dần ở các mẫu TBT2, TBT3 và TBT4, do sự suy giảm lượng lignin trong vật liệu sau biến tính. Ngoài ra, các đỉnh trong vùng $1215-1350\text{ cm}^{-1}$ (dao động $\text{C}-\text{O}$ và $\text{C}-\text{H}$) cùng với đỉnh $1730-1750\text{ cm}^{-1}$ (dao động kéo dài $\text{C}=\text{O}$) xuất hiện rõ nét ở các vật liệu được xử lý bằng axit citric, thể hiện sự gắn nhóm carbonyl từ axit vào cấu trúc vật liệu.



Hình 1. Giản đồ XRD (a) và phổ FTIR (b) của các vật liệu

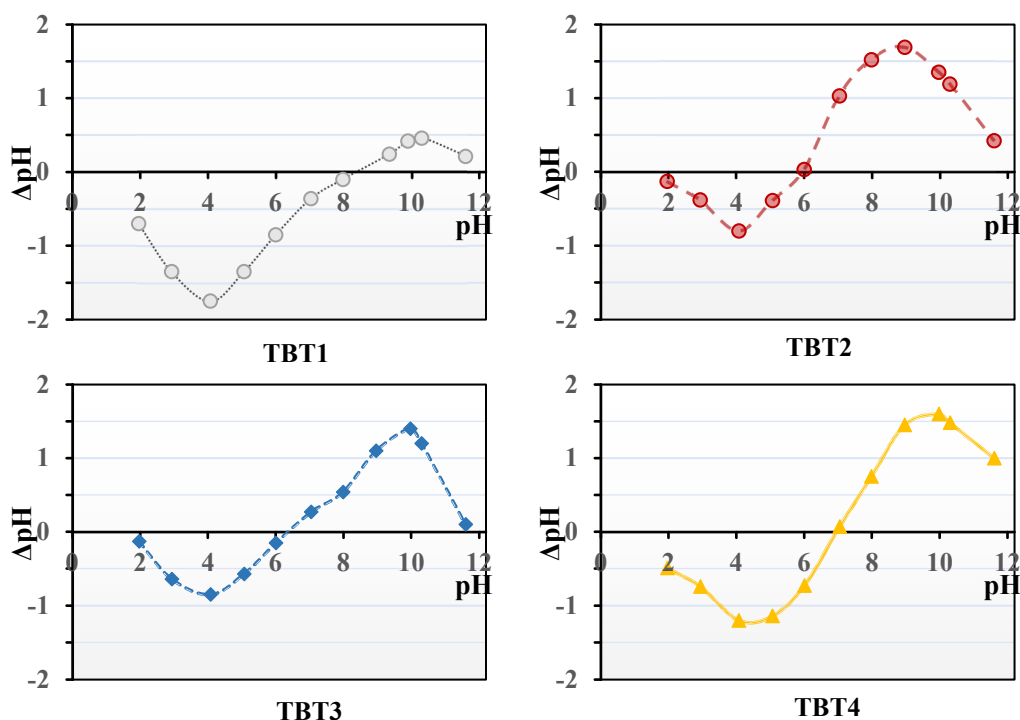


Hình 2. Ảnh SEM của các vật liệu TBT1(a); TBT2 (b); TBT3(c) và TBT4 (d)

Hình ảnh SEM (Hình 2) cho thấy cấu trúc bề mặt khác nhau của các vật liệu, Hình 2a có cấu trúc dạng tấm lớn, bề mặt trơn nhẵn và tương đối phẳng, hạn chế khả năng bám dính chất hấp phụ. Hình 2b, 2c và 2d thể hiện sự phá vỡ cấu trúc ban đầu làm xuất hiện các phần tử nhỏ hơn của các vật liệu được xử lý biến tính. Trong đó, cấu trúc dạng mạng lưới ở Hình 2b và 2c gồm các lớp xếp chồng lên nhau. Hình 2d, vật liệu có cấu trúc sợi xốp, với vô số nếp gấp, hốc, rãnh và các lỗ mao quản nhỏ trên bề mặt, làm tăng diện tích tiếp xúc và tạo thuận lợi cho khả năng bám dính chất hấp phụ, tăng khả năng hấp phụ của vật liệu. Nhìn chung, quá trình biến tính làm tăng diện tích bề mặt, tạo cấu trúc vi nhám và lỗ mao quản ở bề mặt vật liệu.

3.2. Xác định điểm đẳng điện của vật liệu

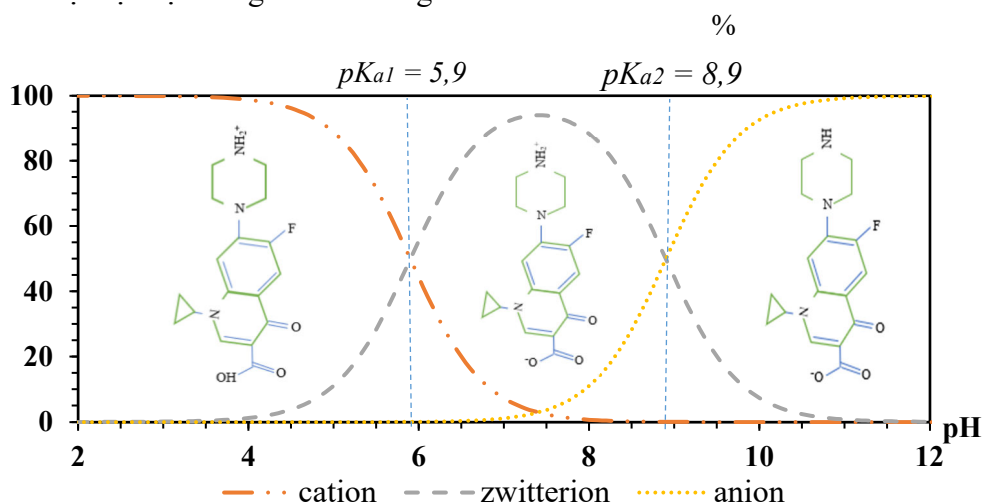
Kết quả xác định điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của các vật liệu cho thấy giá trị pH_{pzc} thay đổi khi biến tính, từ mẫu tự nhiên TBT1 ($\approx 8,2$) đến các mẫu biến tính, bao gồm TBT2 ($\approx 6,1$); TBT3 ($\approx 6,2$); và TBT4 ($\approx 6,9$). Sự dịch chuyển pH_{pzc} này xác nhận rằng quá trình biến tính đã làm thay đổi cấu trúc vật lý và tính chất điện hóa bề mặt của vật liệu. Trong môi trường $pH < pH_{pzc}$, bề mặt vật liệu có xu hướng mang điện tích dương do sự tương tác của proton với các nhóm chức trên bề mặt ($-COOH$, $-OH$, $-NH_2$). Ngược lại, trong môi trường $pH > pH_{pzc}$, quá trình khử proton được thúc đẩy làm bề mặt vật liệu có xu hướng mang điện tích âm.



Hình 3. Các biểu đồ xác định điểm đẳng điện của vật liệu

Mặt khác, CIP có $pK_{a1} = 5,9$ và $pK_{a2} = 8,9$ [7]. Do đó, trong khoảng $pH < 6$, chất hấp phụ tồn tại dưới dạng cation (mang điện tích dương), trong khi bề mặt vật liệu có xu hướng tích điện dương, dẫn đến lực đẩy giữa bề mặt và cation và làm giảm khả năng hấp phụ. Khi $pH > 9$, CIP tồn tại dưới dạng anion (mang điện tích âm). Trong điều kiện này, bề mặt vật liệu cũng có xu hướng

mang điện tích âm, xảy ra hiện tượng bề mặt đẩy anion và giảm khả năng hấp phụ. Trong khoảng pH từ 6 đến 9, chất hấp phụ tồn tại ở dạng zwitterion (vừa mang điện tích dương, vừa mang điện tích âm). Bề mặt vật liệu trong khoảng này có xu hướng gần trung tính (phụ thuộc vào pH_{pzc} của từng vật liệu). Do đó, khả năng tương tác với zwitterion sẽ tốt hơn.

Hình 4. Các dạng tồn tại của CIP trong môi trường pH tương ứng dựa trên pK_a

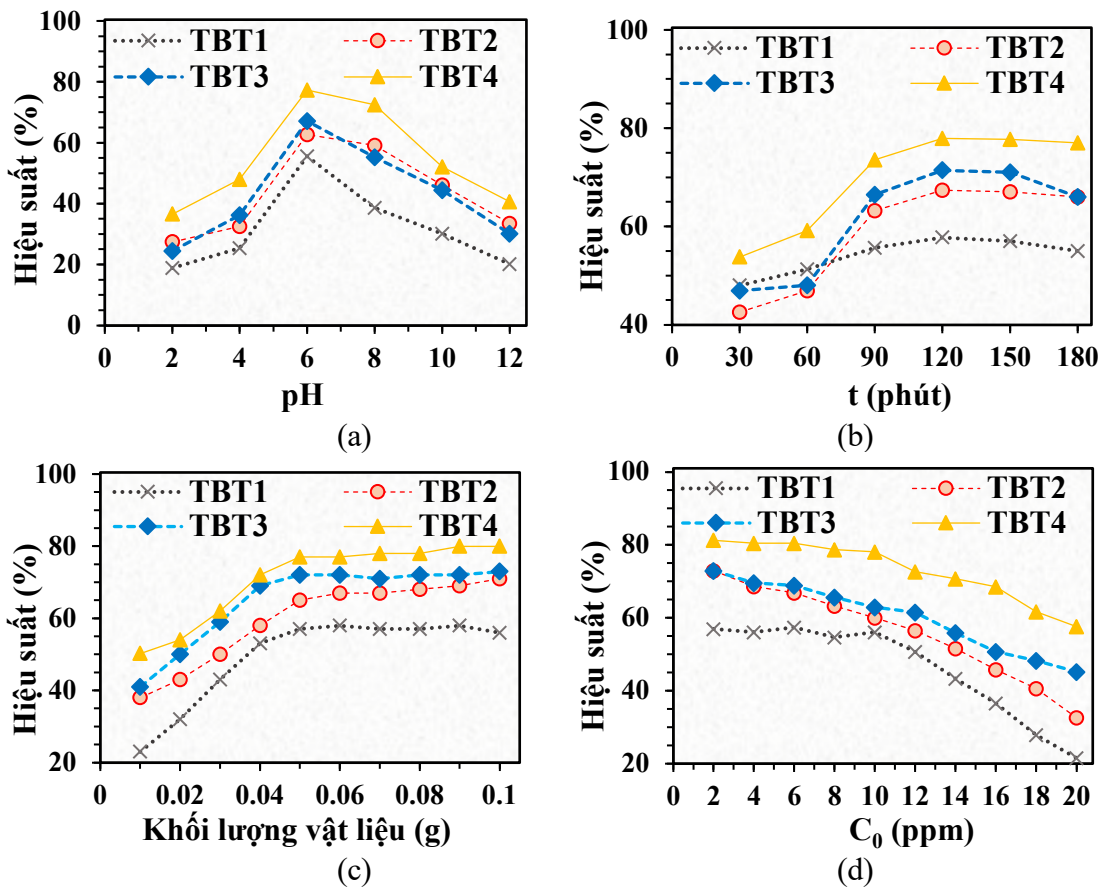
3.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ của các vật liệu

3.3.1. Ảnh hưởng của pH

Kết quả thí nghiệm ở Hình 5a chỉ rõ hiệu suất hấp phụ của cả bốn vật liệu phụ thuộc mạnh vào pH dung dịch. Ở môi trường axit mạnh (pH

2÷4), hiệu suất hấp phụ rất thấp. Khi tăng pH, khả năng hấp phụ tăng đáng kể và đạt cực đại trong khoảng pH 6÷8, sau đó giảm dần khi pH > 8. Vật liệu chưa biến tính (TBT1) có hiệu suất hấp phụ thấp nhất ($H \approx 56\%$ tại pH 6). Các mẫu TBT2 và TBT3 đạt hiệu suất tối đa cao hơn ($H \approx 62\% - 67\%$ tại pH 6÷8). Đặc biệt, vật liệu

TBT4 thể hiện hiệu suất cao nhất và ổn định nhất trong toàn bộ quá trình khảo sát, với khoảng pH tối ưu nằm ở pH 6÷7 ($H \approx 80\%$). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với phân tích điểm đẳng điện (pHpzc) đã được trình bày. Môi trường pH tối ưu được lựa chọn cho khảo sát tiếp theo là pH 6.



Hình 5. Ảnh hưởng của pH (a), thời gian phản ứng (b), khối lượng vật liệu hấp phụ (c), nồng độ ban đầu của CIP (d) đến hiệu suất hấp phụ CIP của các vật liệu.

3.3.2. Ảnh hưởng thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Hình 5b mô tả ảnh hưởng thời gian cân bằng tới hiệu suất hấp phụ CIP đối với 4 mẫu vỏ tràm, tại pH 6. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ của bốn loại vật liệu đều tăng theo thời gian và đạt trạng thái cân bằng sau 120 phút. Giai đoạn hấp phụ ban đầu (0÷60 phút) diễn ra chậm và không có sự khác biệt lớn về tốc độ giữa các vật liệu. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ tăng nhanh chóng trong khoảng 60 đến 90 phút, đặc biệt rõ rệt đối với vật liệu TBT4 ($\approx 78\%$). Sau 120 phút, tốc độ

hấp phụ chậm lại và ổn định. Sự tăng nhanh ban đầu được giải thích là do sự sẵn có của các vị trí hấp phụ còn trống trên bề mặt vật liệu, tạo điều kiện cho CIP tương tác và chiếm giữ dễ dàng. Khi CIP tích lũy trên bề mặt, quá trình hấp phụ chậm lại và đạt ngưỡng cân bằng. Quá trình lắc sau đó có thể đã làm cân bằng bị phá vỡ khiến cho tốc độ giải hấp lớn hơn tốc độ hấp phụ, do vậy hiệu suất hấp phụ giảm. Thời gian cân bằng hấp phụ được xác định là 120 phút.

3.3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng vật liệu hấp phụ

Kết quả nghiên cứu thể hiện trong Hình 5c cho thấy hiệu suất hấp phụ tăng dần khi khối lượng vật liệu tăng do diện tích tiếp xúc giữa vật liệu hấp phụ và chất hấp phụ CIP tăng, nhưng hiệu quả giảm dần khi hệ thống hấp phụ tiến đến trạng thái bão hòa. Khi tăng khối lượng vật liệu từ 0,01-0,05 g, hiệu suất hấp phụ có xu hướng tăng nhanh và đạt hiệu suất hấp phụ tối đa khi khối lượng vật liệu đạt 0,05 g, TBT1 $\approx$ 57%, TBT2 $\approx$ 62%, TBT3 $\approx$ 65% và TBT4 $\approx$ 77%. Sau đó khả năng hấp phụ của các vật liệu gần như bão hòa ở ngưỡng khối lượng trên 0,05 g. Do đó các nghiên cứu tiếp theo sẽ chọn hàm lượng vật liệu hấp phụ là 0,05 g/50 mL (= 1 g/L).

3.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu

Hình 5d cho thấy hiệu suất hấp phụ của vật liệu giảm dần khi nồng độ CIP ban đầu (C_0) tăng, do bề mặt hấp phụ tiến đến trạng thái bão hòa. Trong khoảng C_0 từ 2 đến 6 ppm, mẫu TBT4 đạt hiệu suất hấp phụ lớn nhất, $\approx$ 81%, nhưng khi C_0 tăng cao hơn, hiệu suất giảm dần và còn khoảng

57% tại $C_0 = 20$ ppm. Tuy nhiên, TBT4 vẫn duy trì hiệu suất vượt trội, cao hơn 1,4 đến 2,7 lần so với vật liệu chưa biến tính (TBT1) và 1,1-1,7 lần so với mẫu TBT2 và TBT3 trên toàn dải nồng độ. TBT4 cho thấy dung lượng hấp phụ lớn và ái lực mạnh với CIP, phù hợp để xử lý nước ô nhiễm ở cả nồng độ thấp và cao. Ngược lại, TBT1 bị ảnh hưởng mạnh bởi sự tăng nồng độ, với hiệu suất giảm từ $\approx$ 56% xuống còn 21%, cho thấy hạn chế về dung lượng hấp phụ.

3.3.5. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt và động lực học

Kết quả thực nghiệm cho thấy cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đều mô tả tương đối chính xác sự hấp phụ CIP lên các vật liệu hấp phụ. Độ phù hợp của quá trình hấp phụ với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich lớn hơn Langmuir ở một số vật liệu (TBT2; TBT3; và TBT4), phản ánh tính chất hấp phụ trên các bề mặt không đồng nhất và hiện tượng hấp phụ đa lớp tương đối chiếm ưu thế hơn.

Bảng 2. Các tham số đẳng nhiệt: dung lượng hấp phụ cực đại ($q_{\max}$), ái lực hấp phụ (K_L), hằng số Freundlich (K_f) và hệ số dị thể (n) của các vật liệu TBT1, TBT2, TBT3 và TBT4

VLHP	Langmuir			Freundlich		
	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L}$			$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$		
	$q_{\max}, \text{mg/g}$	K_L	R^2	K_f	n	R^2
TBT1	12,642	0,126	0,9716	1,475	1,420	0,9649
TBT2	17,271	0,152	0,8081	1,423	1,369	0,9447
TBT3	23,095	0,109	0,9656	1,447	1,321	0,9966
TBT4	39,841	0,122	0,9913	4,194	1,196	0,9955

Kết quả tính toán theo mô hình Langmuir cho thấy, dung lượng hấp phụ cực đại cao nhất bằng 39,841 mg/g được ghi nhận ở TBT4. So với các loại vật liệu được chế tạo từ các phụ phẩm nông

nghiệp trong nghiên cứu khác đã công bố, khả năng hấp phụ của vỏ tràm biến tính đối với CIP trong môi trường nước nhìn chung tốt hơn đáng kể, thể hiện qua Bảng 3.

Bảng 3. Dung lượng hấp phụ cực đại theo mô hình Langmuir

Vật liệu	$q_{\max}$, mg/g	Tài liệu
Than hoạt tính từ vỏ măng cụt	29,76	[11]
Than sinh học từ vỏ chuối	23,3	[18]
Than bèo	25,00	[23]
Than tre	36,02	[22]
Bã mía biến tính	13,7	[13]
Vỏ trà biến tính	39,8	Trong nghiên cứu này

Động học của quá trình hấp phụ CIP bởi các vật liệu hấp phụ được đánh giá thông qua hai mô hình động học biểu kiến bậc nhất và bậc hai được thể hiện Bảng 4.

Từ các tham số thu được trong quá trình thực nghiệm trên, có thể kết luận rằng mô hình động

học biểu kiến bậc hai mô tả quá trình hấp phụ CIP trên các vật liệu chính xác hơn so với mô hình biểu kiến bậc một. Cho thấy cơ chế hấp phụ CIP trên bề mặt vật liệu có thể là sự hấp phụ hóa học liên quan đến các liên kết hóa trị thông qua việc chia sẻ, trao đổi electron giữa chất hấp phụ và vật liệu.

Bảng 4. Các tham số của phương trình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2:
Hằng số tốc độ hấp phụ theo thời gian; dung lượng hấp phụ tối đa

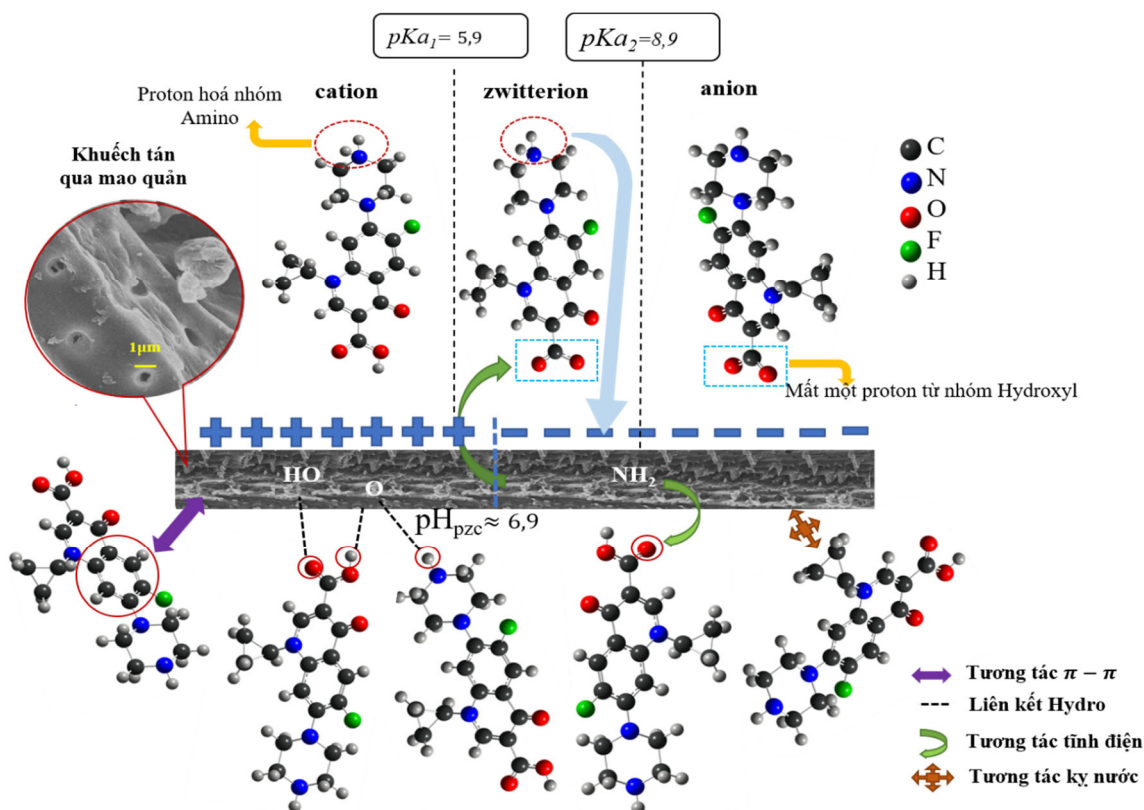
VL	Bậc 1			Bậc 2		
	K, g/mg. phút	$q_{\max}$, mg/g	R^2	K, g/mg. phút	$q_{\max}$, mg/g	R^2
TBT1	0,0148	5,793	0,9178	0,0054	25,974	0,9985
TBT2	0,0243	23,807	0,9135	0,0010	34,364	0,9986
TBT3	0,0211	23,594	0,852	0,0009	37,175	0,9815
TBT4	0,0285	17,176	0,8935	0,0030	35,842	0,9712

3.4. Dự đoán cơ chế hấp phụ CIP của vật liệu

Cơ chế hấp phụ CIP có thể được giải thích thông qua sự kết hợp của các thông số hóa lý quan trọng (pH, pH_{pzc} , pK_a của CIP) cùng với kết quả phân tích quang phổ (FTIR, XRD).

Khả năng hấp phụ hiệu quả CIP của vỏ trà biến tính là kết quả của sự tương tác đa cơ chế (minh họa tại Hình 6). Trước tiên là tương tác tĩnh điện giữa các phân tử tích điện trái dấu của CIP với điện tích bề mặt của vật liệu hấp phụ. Liên kết hydro cũng giúp làm bền phức hợp hấp phụ, thông qua tương tác giữa các nhóm OH, $-NH_2$, $-NH-$ của CIP với các nhóm chức carbonyl và hydroxyl của vật liệu. Các tương tác kỵ nước giữa vùng không phân cực của CIP và các nhóm methyl hoặc vòng thơm trên vỏ trà cũng góp phần vào khả năng hấp phụ tổng thể. Ngoài ra,

các tương tác $\pi-\pi$ cho–nhận điện tử (EDA) cũng đóng vai trò quan trọng, xuất phát từ các vòng thơm có trong CIP và cấu trúc giàu lignin của vỏ trà; chúng trở nên mạnh mẽ hơn nhờ sự hỗ trợ đồng thời của liên kết hydro và hiệu ứng kỵ nước, nhất là ở pH gần trung tính, nơi CIP tồn tại ở dạng zwitterion và có lực đẩy điện tích ở mức tối thiểu. Bên cạnh đó, bản thân vật liệu có độ xốp cao, diện tích bề mặt lớn với nhiều mao quản cũng tạo điều kiện cho cơ chế hấp phụ vật lý, giúp các phân tử khuếch tán dễ dàng hơn. Tóm lại, các cơ chế này hoạt động song song và hỗ trợ lẫn nhau. Mức độ ảnh hưởng của từng cơ chế sẽ thay đổi tùy thuộc vào điều kiện môi trường (pH, nồng độ CIP và cường độ ion). Điều này cho thấy quá trình hấp phụ rất phức tạp và bị ảnh hưởng bởi điều kiện môi trường.

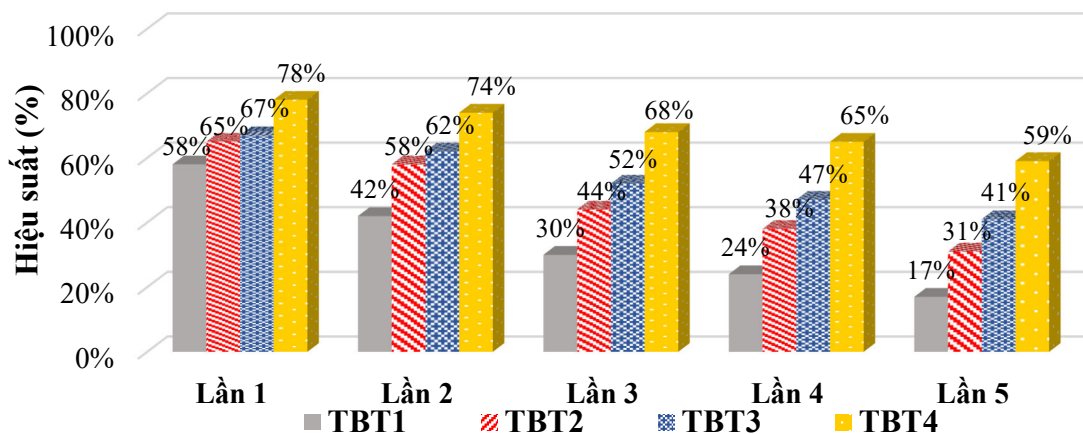


Hình 6. Sơ đồ cơ chế hấp phụ của các vật liệu

3.5. Khảo sát độ ổn định của vật liệu

Hình 7 mô tả kết quả khảo sát sự ổn định của vật liệu vỏ trầm sau 5 chu kỳ tái sử dụng. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ của tất cả các vật liệu đều giảm nhẹ sau mỗi lần thử nghiệm. Cụ thể, các mẫu vỏ trầm biến tính duy trì độ ổn định vượt trội, chỉ giảm từ 3% đến 8% sau mỗi chu kỳ, trong khi mẫu không biến tính giảm mạnh

hơn, từ 7% đến 16%. Sự suy giảm hiệu suất này ở vật liệu biến tính chủ yếu được quy kết do thất thoát vật liệu trong quá trình thu hồi và rửa mẫu. Đặc biệt, vật liệu TBT4 liên tục duy trì hiệu suất hấp phụ cao nhất qua các lần thực hiện. Do đó, vỏ trầm biến tính (TBT4) được khẳng định là vật liệu hấp phụ tối ưu về tính ổn định và khả năng tái sử dụng cao, là một yếu tố then chốt cho các ứng dụng xử lý nước thực tế.



Hình 7. Khảo sát độ ổn định của các vật liệu

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã xác nhận tiềm năng của vỏ cây trầm – một phụ phẩm nông nghiệp – làm vật liệu hấp phụ để loại bỏ kháng sinh CIP khỏi dung dịch nước. Việc biến tính vỏ cây trầm đã cải thiện đáng kể hiệu suất hấp phụ CIP, tăng từ 58% (vật liệu chưa biến tính) lên 78%. Sự cải thiện này có thể được giải thích bằng việc tăng diện tích bề mặt và thay đổi cấu trúc vi nhám của vật liệu sau biến tính, được minh chứng thông qua kết quả phân tích XRD, FTIR và SEM. Các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ CIP là: pH 6, thời gian cân bằng 120 phút, nồng độ kháng sinh ban đầu là 10 ppm CIP và hàm lượng vật liệu 1 g/L.

Quá trình hấp phụ CIP bởi vật liệu biến tính phù hợp với cả mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Động học hấp phụ tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc hai ($R^2 \approx 1$). Theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu biến tính TBT4 (39,84 mg/g) cao hơn gấp ba lần so với vật liệu chưa biến tính (12,64 mg/g). Dung lượng này cũng cho thấy sự vượt trội so với nhiều vật liệu hấp phụ được chế tạo từ các phụ phẩm nông nghiệp khác. Cơ chế hấp phụ CIP được dự đoán bao gồm sự kết hợp của nhiều tương tác, cụ thể là: tương tác tĩnh điện, tương tác π - π , liên kết hydrogen, tương tác kỵ nước, và khuếch tán qua mao quản. Sau 5 chu kỳ hấp phụ/tái sinh, vật liệu biến tính TBT4 vẫn duy trì hiệu suất hấp phụ ổn định ở mức 59%. Kết quả này khẳng định tiềm năng ứng dụng của vật liệu biến tính làm chất hấp phụ hiệu quả và bền vững để xử lý dư lượng kháng sinh CIP trong môi trường nước.

Tài liệu tham khảo

- [1] Manyi-Loh, C., Mamphweli, S., Meyer, E., & Okoh, A. (2018). "Antibiotic use in agriculture and its consequential resistance in environmental sources: potential public health implications". *Molecules*, 23(4), 795. DOI: 10.3390/molecules23040795.
- [2] Wu, S., Fan, Z., Sun, G., Shou, B., Fang, H., Zhang, Y., ... & Wan, Y. (2025). "The Effects of Antibiotic Residues in The Environment: A Comprehensive Bibliometric Review". *Water, Air, & Soil Pollution*, 236(11), 1-33. DOI: 10.1007/s11270-025-08366-4
- [3] Ugoeze, K., Alalor, C., Ibezim, C., Chinko, B., Owonaro, P., Anie, C., ... & Ndukwu, G. (2024). "Environmental and human health impact of antibiotics waste mismanagement: a review". *Advances in Environmental and Engineering Research*, 5(1), 1-21. DOI: 10.21926/aeer.2401005
- [4] Wilkinson, J. L., Boxall, A. B., Kolpin, D. W., Leung, K. M., Lai, R. W., Galbán-Malagón, C., ... & Teta, C. (2022). "Pharmaceutical pollution of the world's rivers". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119(8), e2113947119. DOI: 10.1073/pnas.2113947119
- [5] Da Le, N., Hoang, A. Q., Hoang, T. T. H., Nguyen, T. A. H., Duong, T. T., Pham, T. M. H., ... & Le, T. P. Q. (2021). "Antibiotic and antiparasitic residues in surface water of urban rivers in the Red River Delta (Hanoi, Vietnam): concentrations, profiles, source estimation, and risk assessment". *Environmental Science and Pollution Research*, 28(9), 10622-10632. DOI: 10.1007/s11356-020-11329-3
- [6] Truong, T., Hoang, T. L., Tran, L. T., Pham, T. P. T., & Le, T. H. (2021). "Prevalence of antibiotic resistance genes in the Saigon River impacted by anthropogenic activities". *Water*, 13(16), 2234. DOI: 10.3390/w13162234
- [7] Guzman, M. L., Romañuk, C. B., Sanchez, M. F., Luciani Giacobbe, L. C., Alarcón-Ramirez, L. P., Battistini, F. D., ... & Olivera, M. E. (2018). "Urinary excretion of ciprofloxacin after administration of extended release tablets in healthy volunteers. Swellable drug-polyelectrolyte matrix versus bilayer tablets". *Drug Delivery and Translational Research*, 8(1), 123-131. DOI: 10.1007/s13346-017-0442-z
- [8] Brown, P. D. (2006). "Ciprofloxacin for the management of urinary tract infection". *Women's Health*, 2(4), 509-516. DOI: 10.2217/17455057.2.4.509
- [9] Ngo, H. S., Nguyen, T. L., Tran, N. T., & Le, H. C. (2023). "Photocatalytic removal of ciprofloxacin in water by novel sandwich-like CuFe2O4 on rGO/halloysite material: insights into kinetics and intermediate reactive radicals". *Water*, 15(8), 1569. DOI: 10.3390/w15081569
- [10] Wilkinson, J. L., Boxall, A. B., Kolpin, D. W., Leung, K. M., Lai, R. W., Galbán-Malagón, C., ... & Teta, C. (2022). "Pharmaceutical pollution of the world's rivers". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119(8), e2113947119. DOI: 10.1073/pnas.2113947119
- [11] Hương, Đ. T., Văn, D. V. (2022). "Nghiên cứu khả năng hấp phụ ciprofloxacin trong môi trường nước của than hoạt tính chế tạo từ vỏ măng cụt", *Tạp chí*

Phân tích Hóa, Lý và Sinh học. Tập 27, số 3: 170-178.

- [12] Milh, H., Yu, X., Cabooter, D., & Dewil, R. (2021). "Degradation of ciprofloxacin using UV-based advanced removal processes: comparison of persulfate-based advanced oxidation and sulfite-based advanced reduction processes". *Science of The Total Environment*, 764, 144510. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144510 Get rights and content
- [13] Thúy, P. T., Linh, N. T., Khải, N. M. (2019). "Nghiên cứu khả năng hấp phụ kháng sinh ciprofloxacin trong môi trường nước bằng bã mía biến tính". *Kỹ yếu Hội nghị: Nghiên cứu cơ bản trong "Khoa học Trái đất và Môi trường"*. DOI: 696-699. 10.15625/vap.2019.000237
- [14] Verinda, S. B., Muniroh, M., Yulianto, E., Maharani, N., Gunawan, G., Amalia, N. F., ... & Nur, M. (2022). "Degradation of ciprofloxacin in aqueous solution using ozone microbubbles: Spectroscopic, kinetics, and antibacterial analysis". *Heliyon*, 8(8). DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e10137
- [15] Thu, N. T., Vi, N. H., Tiến, T. N. (2025). "Tổng hợp vật liệu khung cơ kim MIL-101 (Cr) và nghiên cứu khả năng hấp phụ kháng sinh Ciprofloxacin". *DTU Journal of Science and Technology*, 45-54
- [16] Mangla, D., Sharma, A., & Ikram, S. (2022). "Critical review on adsorptive removal of antibiotics: Present situation, challenges and future perspective". *Journal of Hazardous Materials*, 425, 127946. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127946
- [17] Mekhamer, W., & Al-Tamimi, S. (2019). "Removal of ciprofloxacin from simulated wastewater by pomegranate peels". *Environmental Science and Pollution Research*, 26(3), 2297-2304. DOI: 10.1007/s-11356-018-3639-x
- [18] Patel, M., Kumar, R., Pittman Jr, C. U., & Mohan, D. (2021). "Ciprofloxacin and acetaminophen sorption onto banana peel biochars: Environmental and process parameter influences". *Environmental Research*, 201, 111218. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111218
- [19] Song, Y., Zeng, Y., Jiang, T., Chen, J., & Du, Q. (2022). "Efficient removal of ciprofloxacin from contaminated water via polystyrene anion exchange resin with nanoconfined zero-valent iron". *Nanomaterials*, 13(1), 116. DOI: 10.3390/nano-13010116
- [20] Urdiales, C., Gacitua, M., Villacura, L., Pizarro, C., Escudey, M., Canales, C., & Antilén, M. (2020). "Variable surface charge of humic acid-ferrihydrite composite: Influence of electrolytes on ciprofloxacin adsorption". *Journal of Hazardous Materials*, 385, 121520. DOI: 10.1016/j.jhazmat.-2019.121520
- [21] Gong, J., Li, J., Xu, J., Xiang, Z., & Mo, L. (2017). "Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs". *RSC advances*, 7(53), 33486-33493. DOI: 10.1039/C7RA06222B
- [22] Li Wang, Guangcai Chen, Chen Ling, Jianfeng Zhang, and Kathryn Szerlag (2017). "Adsorption of Ciprofloxacin on to Bamboo Charcoal: Effects of pH, Salinity, Cations, and Phosphate". *Environmental Progress & Sustainable Energy*. DOI: 10.1002/ep.12579.
- [23] Murat Yilmaz, Tariq J. Al-Musawi, Morteza khodadadi Saloot, Aram Dokht Khatibi, Marziyeh Baniasadi, Davoud Balarak (2022). "Synthesis of activated carbon from Lemna minor plant and magnetized with iron (III) oxide magnetic nanoparticles and its application in removal of Ciprofoxacin Biomass", *Conversion and Biorefnery*. DOI: 10.1007/s13399-021-02279-y.