

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ DƯ LƯỢNG THUỐC KHÁNG SINH TRONG NƯỚC THẢI CHẾ BIẾN TÔM BẰNG VẬT LIỆU NANO $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$

RESEARCH ON TREATMENT OF ANTIBIOTIC RESIDUES IN SHRIMP PROCESSING WASTEWATER WITH $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ NANOMATERIALS

Phạm Thị Thu

Khoa Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

Đến Tòa soạn ngày 14/08/2023, chấp nhận đăng ngày 09/10/2023

Tóm tắt: Thuốc kháng sinh được sử dụng nhiều trong nuôi trồng và chế biến thủy sản, từ đó phát sinh dư lượng thuốc kháng sinh gây ô nhiễm môi trường nước. Ô nhiễm kháng sinh trong nguồn nước là mối hiểm họa nghiêm trọng gây ra hiện tượng kháng thuốc kháng sinh. Bằng phương pháp XRD, IR và SEM đã xác định được kích thước hạt của vật liệu nano $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ là 40 nm và có diện tích bề mặt $64,9 \text{ m}^2/\text{gam}$. Vật liệu này được dùng để xử lý dư lượng thuốc kháng sinh Amoxicillin trong nguồn nước thải chế biến tôm, với hàm lượng 5 mg/ml sau khoảng thời gian 90 phút xử lý đạt hiệu suất 98%. Kết quả nghiên cứu sẽ là cơ sở khoa học cho việc áp dụng thực tiễn các quá trình công nghệ sản xuất.

Từ khóa: Nước thải chế biến tôm.

Abstract: Antibiotics are widely used in aquaculture and seafood processing, thereby generating antibiotic residues that pollute the water environment. Antibiotic contamination in water sources is a serious threat that causes antibiotic resistance. Using XRD, IR and SEM methods, the particle size of $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ nanomaterial was determined to be 40 nm and has a surface area of $64.9 \text{ m}^2/\text{gram}$. This material is used to treat Amoxicillin antibiotic residues in shrimp processing wastewater, with a content of 5mg/ml achieving 98% efficiency after 90 minutes of treatment. The research results will be the scientific basis for the practical application of production technology processes.

Keywords: Shrimp processing wastewater.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Thuốc kháng sinh được dùng để điều trị các bệnh nhiễm khuẩn trong cơ thể người và động vật. Ngày nay thuốc kháng sinh còn được sử dụng rộng rãi trong trồng trọt, chăn nuôi gia súc, gia cầm, đặc biệt là trong nuôi trồng thủy sản, gây nên tình trạng dư thừa lượng thuốc kháng sinh trong môi trường nước. Ô nhiễm thuốc kháng sinh trong nguồn nước là hiểm họa nghiêm trọng gây ra hiện tượng kháng thuốc kháng sinh.

Các vi khuẩn và vi sinh vật tiếp xúc lâu dài

với các chất kháng sinh ở nồng độ thấp trong môi trường nước, sẽ phát triển các chủng vi khuẩn kháng thuốc và duy trì các chủng kháng thuốc. Hiện tượng kháng kháng sinh ngày càng gia tăng trong nhiều loài vi khuẩn gây bệnh cho người, làm giới hạn khả năng điều trị các bệnh nhiễm trùng, gây khó khăn trong việc điều trị bệnh. Do đó, xử lý nước thải trong chế biến thực phẩm chứa dư lượng kháng sinh có ý nghĩa rất quan trọng đối với môi trường. Amoxicillin AMX là kháng sinh được sử dụng phổ biến tại Việt Nam. AMX rất hữu hiệu trong điều trị các bệnh nhiễm khuẩn.

Do khả năng phân hủy sinh học kém, nên AMX được phát hiện không chỉ trong nước thải, mà còn trong nước mặt và một số môi trường khác gây ra mối đe dọa lớn đối với các sinh vật và sức khỏe của con người thông qua nước uống hoặc chuỗi thức ăn. Chính vì vậy, AMX là một trong số các kháng sinh bị kháng nhiều nhất tại Việt Nam.

Hiện nay có nhiều phương pháp đã được đưa ra để loại bỏ Amoxicillin. Phương pháp hấp phụ xử lý tồn dư kháng sinh trong môi trường nước đã và đang thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học trong và ngoài nước.

Silica (SiO_2) là chất hấp phụ phổ biến sử dụng trong kỹ thuật môi trường, công nghệ hoá học và thực phẩm. Để tăng khả năng xử lý dư lượng thuốc kháng sinh, việc biến tính bề mặt vật liệu hoặc phủ các oxit kim loại hoạt hoá là cần thiết. SiO_2 mang điện tích âm, có diện tích bề mặt nhỏ, nên xử lý trực tiếp dư lượng thuốc kháng sinh mang điện tích âm cho kết quả không cao. Vật liệu silica không xốp có diện tích bề mặt nhỏ cần phải được biến tính bề mặt để tăng khả năng hấp phụ để ứng dụng trong xử lý môi trường.

Nanosilica có diện tích bề mặt lớn và cấu trúc xốp. Loại vật liệu này được ứng dụng trong công nghệ môi trường như hấp phụ xử lý kim loại nặng, thuốc kháng sinh, dược phẩm.

CeO_2 là vật liệu có hiệu năng cao trong xúc tác và hấp phụ. Nano CeO_2 với diện tích bề mặt lớn được ứng dụng để xử lý nhiều chất ô nhiễm vô cơ và hữu cơ. Vật liệu CeO_2 có thể tăng cường tính ổn định, phân tán, xúc tác bằng cách phủ một lớp mỏng lên các hạt SiO_2 được gọi là nano cấu trúc lõi vỏ $\text{CeO}_2.\text{nSiO}_2$.

Tổng hợp vật liệu nano $\text{CeO}_2.\text{nSiO}_2$ có hiệu quả cao trong xử lý dư lượng thuốc kháng sinh trong thực phẩm sẽ tiết kiệm được chi phí, do nanosilica SiO_2 có thể dễ dàng chế tạo từ

phụ phẩm nông nghiệp như vỏ trấu. Đây là hướng nghiên cứu phù hợp đối với các nước đang phát triển như Việt Nam khi sử dụng các nguồn nguyên liệu rẻ tiền hay vật liệu hấp phụ tự nhiên.

Hấp phụ và xử lý dư lượng thuốc kháng sinh Amoxicillin trên vật liệu nanosilica chế tạo từ vỏ trấu và được phủ trên bề mặt lớp CeO_2 là một hướng nghiên cứu mới.

Bài báo này nghiên cứu xử lý dư lượng thuốc kháng sinh trong nước thải chế biến tôm bằng vật liệu nano $\text{CeO}_2.\text{nSiO}_2$. Kết quả nghiên cứu sẽ là cơ sở khoa học cho việc áp dụng thực tiễn các quá trình công nghệ sản xuất.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu mẫu nước thải chế biến tôm chứa dư lượng thuốc kháng sinh AMX.

Chất hấp phụ được sử dụng là nanosilica chế tạo từ vỏ trấu đã được biến tính bằng cách phủ CeO_2 lên bề mặt các hạt nanosilica.

2.2. Nội dung nghiên cứu

Nghiên cứu quy trình chế tạo nanosilica từ vỏ trấu. Xác định đặc tính của nanosilica bằng các phương pháp vật lý và hóa lý hiện đại bao gồm XRD, IR và SEM.

Chế tạo vật liệu nanosilica phủ CeO_2 tạo thành chất hấp phụ mới $\text{CeO}_2.\text{nSiO}_2$ để loại bỏ dư lượng thuốc kháng sinh. Xác định đặc tính cấu trúc, bề mặt vật liệu $\text{CeO}_2.\text{nSiO}_2$ bằng các phương pháp hoá lý hiện đại như phương pháp nhiễu xạ XRD, phổ hồng ngoại IR, kính hiển vi điện tử quét SEM.

Nghiên cứu hiệu suất xử lý kháng sinh AMX trên vật liệu nano $\text{CeO}_2.\text{nSiO}_2$.

2.3. Hoá chất sử dụng trong nghiên cứu

Thuốc kháng sinh Amoxicillin (AMX) với độ

tinh khiết 98% của hãng Merck Đức sản xuất.
 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99,5% của Glentham Life Sciences, Anh.

Acid HCl và acid H_2SO_4 98% của Merck.

2.4. Thiết bị sử dụng trong nghiên cứu

Để xác định nồng độ AMX trước và sau khi hấp phụ, sử dụng phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis 1650 PC Shimadzu, Nhật Bản.

Máy đo pH 2215, Hanna, Hoa Kỳ.

Thiết bị quang phổ hồng ngoại IR Affinity-1S, Shimadzu, Nhật Bản.

Thiết bị nhiễu xạ Ronghen XRD của Bruker D8 Advance, Đức.

Thiết bị kính hiển vi điện tử quét SEM của Hitachi S4800, Nhật Bản.

2.5. Qui trình thực nghiệm

Vật liệu nanosilica được chế tạo từ vỏ trấu bằng phương pháp thủy nhiệt. Cho 80 gam vỏ trấu cho vào cốc thủy tinh đã có 400 ml nước cất 2 lần, thêm 14 ml acid H_2SO_4 98%, khuấy trộn và gia nhiệt ở nhiệt độ 150°C trong 5h. Rửa sản phẩm thu được bằng nước cất nhiều lần, sấy khô mẫu ở 100°C , rồi chuyển ra chén nung ở 800°C trong 2h. Mẫu được để nguội về nhiệt độ phòng và được rửa bằng dung dịch acid H_2SO_4 loãng. Rửa lại bằng nước cất, sấy khô mẫu và nung ở 800°C trong 2h để hoạt hóa bề mặt vật liệu.

Hòa tan 4 gam $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào 6ml H_2O , sau đó phân tán 2 gam nanosilica vào dung dịch. Cho vào tủ sấy ngâm tẩm ở 80°C trong 2h, sau đó đem li tâm lấy kết tủa sấy qua đêm. Nung kết tủa ở 600°C trong 3h thu được vật liệu nano $\text{CeO}_2 \cdot n\text{SiO}_2$.

Lấy chính xác 0,1020 gam AMX, rồi hoà tan trong 10 ml metanol, rung siêu âm cho tới khi tan hết. Định mức đến vạch bằng nước cất hai

lần ta được 100ml dung dịch gốc AMX 1000 ppm. AMX có bước sóng hấp thụ cực đại 229 nm.

Quá trình xử lý dư lượng thuốc kháng sinh AMX trong nước thải chế biến tôm: Các thí nghiệm hấp phụ được thực hiện ở nhiệt độ 20°C với hàm lượng chất hấp phụ là 5 mg/ml. Dung dịch gốc AMX 1000 ppm được pha loãng với hệ số pha loãng thích hợp để được các nồng độ AMX khác nhau.

Hiệu suất xử lý thuốc kháng sinh AMX được tính theo công thức sau:

$$H\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

Trong đó: C_0 - Nồng độ ban đầu của AMX (mg/l); C_t - Nồng độ AMX sau khoảng thời gian t (mg/l).

Nồng độ AMX sau khoảng thời gian t, được đo trên máy UV-Vis 1650 PC Shimadzu, Nhật Bản, tại bước sóng hấp thụ cực đại 229 nm, theo định luật Lambert – Beer suy ra nồng độ chất nghiên cứu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng của vật liệu nanosilica

Giản đồ phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu nanosilica được thể hiện trên hình 1 cho thấy: có sự xuất hiện pic nhiễu xạ tại vị trí các góc ở $2\theta = 20^\circ - 24^\circ$, điều đó chứng tỏ có sự xuất hiện vật liệu nanosilica ở dạng vô định hình.

Phổ hấp thụ hồng ngoại IR được thể hiện trên hình 2 cho thấy: Xuất hiện các đỉnh pic tại $1037,77\text{ cm}^{-1}$, $812,03\text{ cm}^{-1}$ và $470,63\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng, dao động đối xứng và dao động biến dạng của phân tử SiO_2 . Pic $3466,08\text{ cm}^{-1}$ và $1633,71\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm $-\text{OH}$.

Phổ hồng ngoại cho thấy sự tồn tại của các

liên kết Si – O – Si của nanosilica.

Ảnh SEM của nanosilica được thể hiện trên hình 3 cho thấy: Kích thước trung bình của hạt khoảng từ 40-60 nm là vật liệu nano.

3.2. Đặc trưng của vật liệu nano CeO_2 và $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$

Ảnh SEM của vật liệu nano CeO_2 được tổng hợp bằng phương pháp nung: Nung $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$ ở nhiệt độ 600°C trong 3h. Kết quả nghiên cứu thu được vật liệu nano CeO_2 được thể hiện trên hình 4 cho thấy: Vật liệu nano CeO_2 có kích thước trung bình 20 nm có dạng hình cầu phân bố khá đồng đều, có diện tích bề mặt $70,8 \text{ m}^2/\text{gam}$.

Ảnh SEM của vật liệu nano $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ được tổng hợp bằng phương pháp phân tán và ngâm tẩm thể hiện trên hình 5 cho thấy: Vật liệu nano $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ có kích thước trung bình khoảng 40 nm có dạng hình cầu phân bố khá đồng đều, có diện tích bề mặt $64,9 \text{ m}^2/\text{gam}$.

Vật liệu CeO_2 có kích thước nhỏ hơn $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ và chúng đều có dạng hình cầu phân bố tương đối đồng đều.

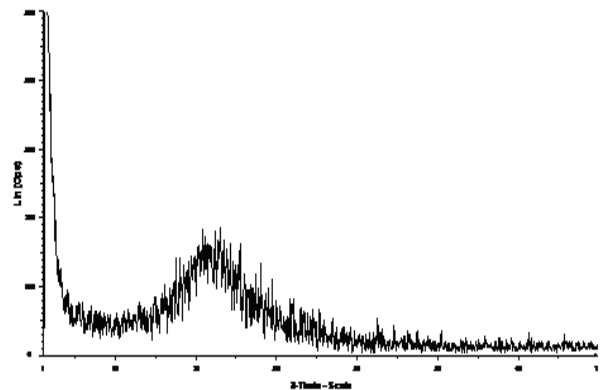
3.3. Phổ XRD và IR của vật liệu nano CeO_2 và $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$

Giản đồ nhiễu xạ XRD của vật liệu CeO_2 và $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ được thể hiện trên hình 6 và 7 cho thấy: Xuất hiện pic nhiễu xạ tại góc 2θ bằng 28,47; 32,97; 47,38; 56,44; 59,08; 69,32; 76,53 và 78,75 tương ứng với các mặt phẳng (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) và (42).

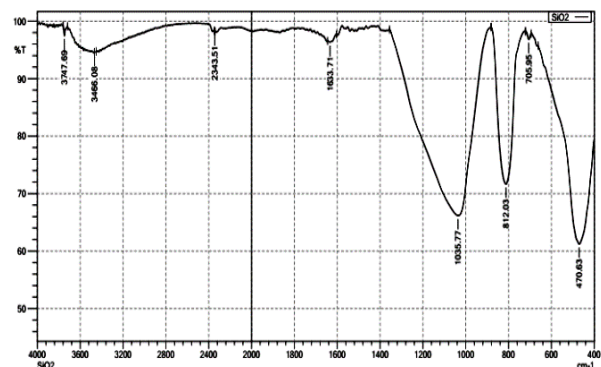
Góc 2θ ở trong khoảng 20- 24° đặc trưng cho nano SiO_2 vô định hình, chỉ xuất hiện trong mẫu XRD của $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$. Kích thước các hạt vật liệu nano CeO_2 và $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ khoảng 20 nm và 40 nm.

Phổ hồng ngoại IR của nano CeO_2 được thể

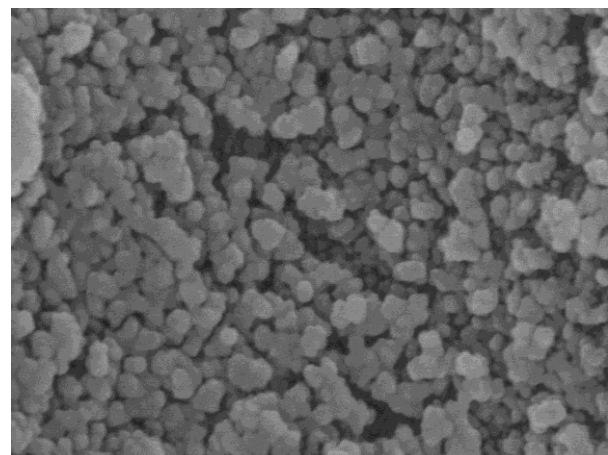
hiện trên hình 8 cho thấy: có các đỉnh pic tại 3654 và 1639 cm^{-1} là dao động hóa trị và biến dạng của nhóm $-\text{OH}$. Các đỉnh đặc trưng cho dao động của SiO_2 không xuất hiện. Các đỉnh pic đặc trưng cho liên kết $\text{Ce} = \text{O}$ ở khoảng $1410-1450 \text{ cm}^{-1}$. Các đỉnh 523 và 561 cm^{-1} là dao động đặc trưng của nano CeO_2 .



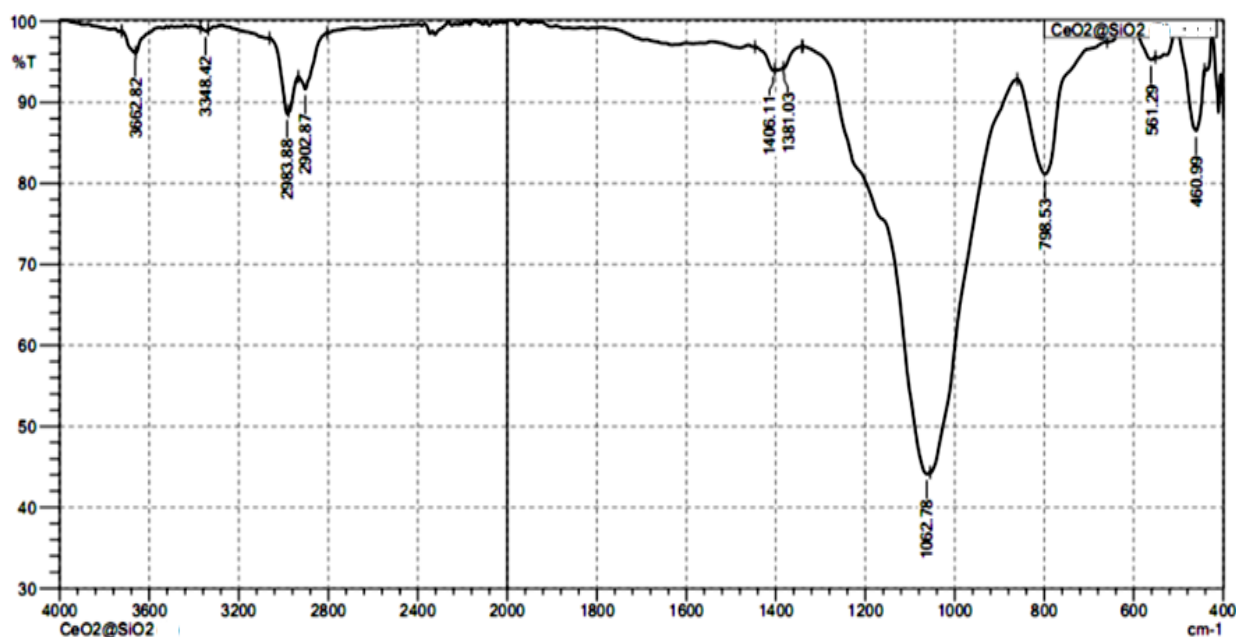
Hình 1. Giản đồ phổ XRD của vật liệu nanosilica



Hình 2. Phổ hấp thụ hồng ngoại IR của vật liệu nanosilica



Hình 3. Ảnh SEM của vật liệu nanosilica

Hình 9. Phổ hồng ngoại IR của nano $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$

3.4. Xử lý dư lượng thuốc kháng sinh AMX bằng chất hấp phụ $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$

Xử lý thuốc kháng sinh AMX bằng chất hấp phụ $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ ở pH = 3 và hàm lượng chất hấp phụ là 5 mg/ml. Hiệu suất xử lý AMX được thể hiện trên bảng 1.

Bảng 1. Hiệu suất xử lý AMX

| Thời gian xử lý (phút) | 0 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|-------------------------|------|-----|-----|-----|----|-----|
| C_{AMX} (mg/l) | 1000 | 470 | 310 | 160 | 20 | 10 |
| H (%) | 0 | 53 | 69 | 84 | 98 | 99 |

Đường hấp phụ đẳng nhiệt của AMX trên chất hấp phụ nano $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ là hấp phụ đa lớp. Mô hình hấp phụ Freundlich phù hợp với sự hấp phụ AMX cho thấy sự hấp phụ AMX được tăng cường tương tác với lỗ xốp của lõi - vỏ nano $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$. Sự hấp phụ AMX trên $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ diễn ra khá phức tạp, xảy ra trên cả bề mặt và lỗ xốp của vật liệu nano $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$.

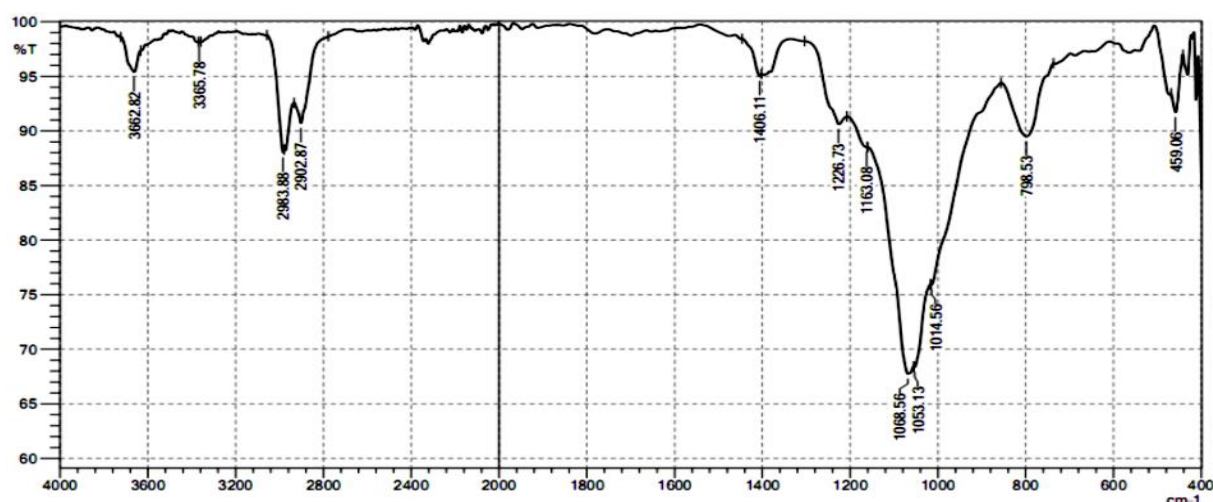
Sự hấp phụ AMX giảm, khi tăng lực ion vì sự giảm tương tác tĩnh điện giữa AMX mang điện

tích âm và bề mặt vật liệu nano $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ mang điện tích dương. Chứng tỏ vật liệu nano $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ là chất hấp phụ hiệu quả cao để xử lý AMX trong môi trường nước.

Nghiên cứu động học hấp phụ đặc biệt quan trọng trong việc đánh giá ảnh hưởng của hấp phụ và dự đoán cơ chế hấp phụ của AMX trên vật liệu nano $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ thông qua sự thay đổi nhóm chức bề mặt bằng phổ IR.

Cơ chế hấp phụ của AMX trên vật liệu nano $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$, thì cần xem sự thay đổi của các nhóm chức trên bề mặt vật liệu, sự thay đổi điện tích bề mặt của vật liệu trước và sau khi hấp phụ kháng sinh AMX bằng phổ hấp thụ hồng ngoại IR và hấp phụ đẳng nhiệt của AMX trên nano $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$.

Trên giản đồ IR hình 10 cho thấy: đỉnh pic ở $1406,11\text{cm}^{-1}$ là dao động đối xứng của nhóm COO^- xuất hiện rõ ràng hơn sau khi hấp phụ AMX. Chứng tỏ đã có sự gắn kết giữa các nhóm AMX mang điện âm và bề mặt $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ mang điện dương.



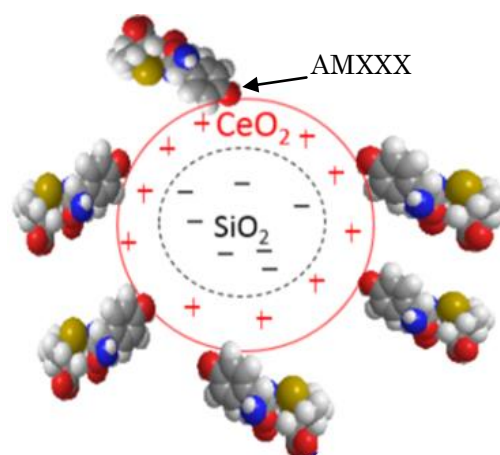
Hình 10. Phổ IR của nano $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ sau khi hấp phụ AMX

Các phân tử AMX gắn trên bề mặt nano $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ qua liên kết với các nhóm cacboxyl. Đỉnh pic nhỏ ở $1226,73 \text{ cm}^{-1}$ là dao động của liên kết C – N. Dao động của liên kết N – H tại các dải 3410 và 1007 cm^{-1} trong phân tử AMX biến mất sau khi hấp phụ, cho thấy nhóm amin không ảnh hưởng đến sự hấp phụ.

Phổ IR có sự hiện diện của nhóm cacboxyl của AMX trên bề mặt $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$. Sự thay đổi điện tích bề mặt vật liệu và nhóm chức hoàn toàn phù hợp với hấp phụ đẳng nhiệt. Điều đó chứng tỏ cơ chế hấp phụ chủ yếu là lực tương tác tĩnh điện giữa phân tử AMX mang phần điện âm và vật liệu $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ mang điện dương.

Như vậy, xử lý AMX bằng cách sử dụng $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ với hàm lượng 5 mg/ml đạt hiệu suất cao 98% sau 90 phút xử lý. Điều đặc biệt là $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ có khả năng thu hồi và tái sử

dụng nhiều lần bằng cách ở cuối nguồn nước thải đặt một điện trường để thu hồi chất hấp phụ $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ một cách dễ dàng, để tái sử dụng chất hấp phụ nhiều lần mang lại hiệu quả kinh tế cao. Vật liệu nano $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$ được rửa bằng dung dịch $\text{HCl } 0,1\text{M}$.



Hình 11. Hình ảnh minh họa sự hấp phụ AMX trên bề mặt $\text{CeO}_2.n\text{SiO}_2$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Văn Huỳnh, “Giáo trình các quá trình hoá lý”, NXB KHTN & CN, Viện hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam (2016).
- [2] Yu, J. et al., “Removal of Antibiotics from Aqueous Solutions by a Carbon Adsorbent Derived from Protein-Waste-Doped Biomass”, ACS Omega, 5(30), pp. 19187 – 19193 (2020).
- [3] Dhmees, A.S. et al., “Preparation and characterization of nano $\text{SiO}_2.n\text{CeO}_2$ extracted from blast furnace slag

- and uranium extraction waste for wastewater treatment", *Ceramics International*, 45(6), pp. 7309 – 7317 (2019).
- [4] Bergamonti, L. et al., "3D printed chitosan scaffolds: A new TiO₂ support for the photocatalytic degradation of amoxicillin in water", *Water Research*, 163, p. 114841 (2019).
- [5] Thu, N.H.T., Ohtani, M. and Kobi, K., "One-pot synthesis of SiO₂-CeO₂ nanoparticle composites with enhanced heat tolerance", *Microporous and Mesoporous Materials*, 273, pp. 35 – 40 (2019).
- [6] Tien Duc Pham et al., "Adsorption of polyelectrolyte onto nanosilica synthesized from rice husk: Characteristics, mechanisms, and application for antibiotic removal", *Polymers*, 10(2) (2018).
- [7] Palma, V., Ruocco, C. and Ricca, A., "Oxidative steam reforming of ethanol in a fluidized bed over CeO₂-SiO₂ supported catalysts: effect of catalytic formulation", *Renewable Energy*, 125, pp. 356 – 364 (2018).
- [8] Ahmadi, M., Madrakian, T. and Afkhami, A., "Solid phase extraction of amoxicillin using dibenzo-18-crown-6 modified magnetic-multiwalled carbon nanotubes prior to its spectrophotometric determination", *Talanta*, 148, pp. 122–128 (2016).

Thông tin liên hệ: **Phạm Thị Thu**

Điện thoại: 0904240094 - Email: ptthu.cntp@uneti.edu.vn

Khoa Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp.

-
-