

Nghiên cứu ứng dụng aluminosilicat và than hoạt tính biến tính để xử lý nước thải sản xuất dược phẩm

Đoàn Thị Dung

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
Luận văn Thạc sĩ ngành: Hóa môi trường; Mã số: 60 44 41
Người hướng dẫn: PGS.TS. Bùi Duy Cam
Năm bảo vệ: 2011

Abstract: Tổng quan về công nghệ sản xuất dược phẩm tại Việt Nam, các phương pháp chủ yếu xử lý nước thải dược phẩm cũng như ứng dụng của vật liệu aluminosilicat – zeolit, và than hoạt tính biến tính trong xử lý nước thải. Nghiên cứu ứng dụng aluminosilicat và than hoạt tính biến tính để xử lý nước thải sản xuất dược phẩm. Đưa ra kết quả và thảo luận: khảo sát khả năng hấp phụ rivanol trong dung dịch nước bằng vật liệu aluminosilicat; khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ norfloxacin trong dung dịch nước bằng vật liệu zeolit; Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ amoxicillin trong dung dịch nước bằng vật liệu zeolit; Khảo sát khả năng hấp phụ của than hoạt tính; Khảo sát khả năng hấp phụ rivanol trong dung dịch nước bằng than hoạt tính biến tính; Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ norfloxacin trong dung dịch nước bằng than hoạt tính biến tính; Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ norfloxacin trong dung dịch nước bằng than hoạt tính biến tính.

Keywords: Xử lý nước thải; Dược phẩm; Hóa học; Hóa môi trường

Content

LỜI MỞ ĐẦU

Cùng với quá trình phát triển kinh tế và sự gia tăng dân số, việc bảo vệ sức khỏe của con người ngày càng quan trọng hơn. Quá trình sản xuất và sử dụng dược phẩm trở nên phổ biến để phục vụ nhu cầu chăm sóc sức khỏe. Từ nhu cầu đó mà ngành dược phẩm trên thế giới cũng như ở nước ta đã có những bước phát triển vượt bậc làm đa dạng và phong phú hơn các loại dược phẩm.

Trong quá trình sản xuất và sử dụng dược phẩm, phần còn dư của nguyên liệu sản xuất và lượng sản phẩm hết hạn sử dụng có thể đi vào môi trường gây nên sự ô nhiễm nghiêm trọng. Trong môi trường, các chất thải dược phẩm gây nguy hại trực tiếp đến đời sống sinh vật thủy sản, động vật, tiêu diệt vi sinh có ích trong quá trình xử lý nước thải, dẫn tới ảnh hưởng đến con người. Đồng thời sự có mặt của chất thải kháng sinh trong môi trường ức chế

quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học. Do vậy cần loại bỏ trước khi đi vào môi trường.

Để xử lý nước thải có nhiều phương pháp khác nhau như: phương pháp sinh học, phương pháp cơ học, phương pháp hóa học... Trong đó phương pháp có hiệu quả là phương pháp hấp phụ trên các vật liệu than hoạt tính, vật liệu có nguồn gốc aluminosilicat. Vì những lý do trên chúng tôi chọn đề tài “**Nghiên cứu ứng dụng aluminosilicat và than hoạt tính biến tính để xử lý nước thải sản xuất dược phẩm**” nhằm góp phần vào công tác bảo vệ môi trường.

Chương 1 - TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về công nghệ sản xuất dược phẩm tại Việt Nam [3]

1.1.1. Thực trạng sản xuất dược phẩm ở Việt Nam.

Trong ngành sản xuất dược phẩm, người ta chia thành 3 giai đoạn sản xuất như sau:

1. Nghiên cứu và phát triển.
2. Chuyển đổi những hợp chất hữu cơ tự nhiên trở thành nguyên liệu dược phẩm thông qua các quá trình lên men, chiết tách và tổng hợp hóa học.
3. Hoàn tất pha trộn và đóng gói sản phẩm.

Một số các nguyên liệu đóng gói khác nhau như chai thủy tinh, nắp nhựa, đai niêm phong nhôm, túi giấy, nhựa, carton, nhãn và màng co cũng được sử dụng trong quy trình sản xuất.

1.1.2. Đặc tính nước thải sản xuất dược phẩm

Lượng nước tham gia vào quá trình sản xuất không lớn nhưng có mức độ ô nhiễm khá cao bởi vì có sự hiện diện hàm lượng khá lớn các loại hợp chất hữu cơ. Chi tiết các nguồn thải như sau:

- a. Rửa thiết bị máy móc:
- b. Rửa chai, lọ, ống:
- c. Vệ sinh nhà xưởng:
- d. Nước thải phòng thí nghiệm:
- e. Nước thải bỏ của nồi hơi:
- f. Hơi nước ngưng tụ:
- g. Nước thải bỏ của tháp giải nhiệt:
- h. Nước làm mềm:

1.1.3. Thực trạng xử lý nước thải dược phẩm.

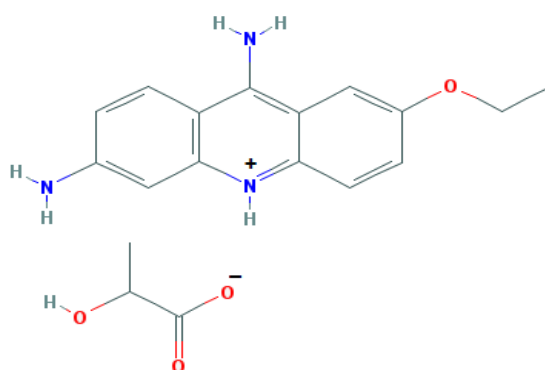
Các sản phẩm của ngành dược phẩm đã và đang tăng lên nhanh chóng trong suốt vài thập kỉ qua. Sau quá trình sử dụng, một lượng dược phẩm đi vào môi trường gây nên sự ô

niêm nghiêm trọng. Các nhà khoa học đã tìm thấy sự có mặt của một số dược phẩm trong nước thải và nước bề mặt ở nồng độ cỡ ng/L đến $\mu\text{g/L}$. Hơn 70 hợp chất khác nhau đã được phát hiện trong nước ngầm và nước trên bề mặt ở các quốc gia như Mỹ, thường ở nồng độ 0.01 đến $1 \mu\text{g/L}$ [12].

Hiện nay, do những nguyên nhân khách quan, một số xí nghiệp sản xuất dược phẩm ở Việt Nam có thể có hoặc không có các hệ thống xử lý nước thải. Nhưng nhìn chung, các trạm xử lý nước thải của các nhà máy dược phẩm trong nước đều có điểm chung là dựa trên cơ sở các công nghệ sinh học thông dụng phổ biến như xử lý kỵ khí, hiếu khí.

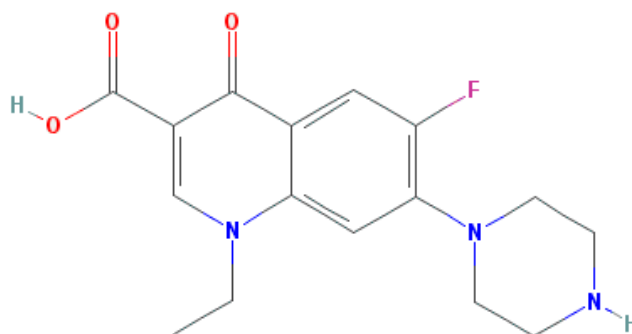
1.1.4. Giới thiệu một số thuốc kháng sinh

Rivanol



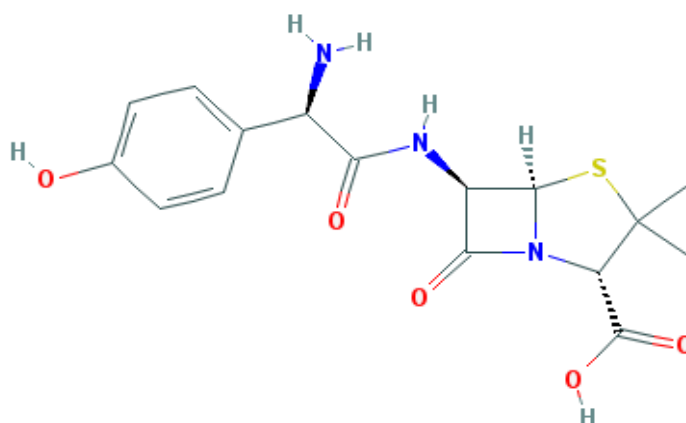
Hình 1.1. Cấu trúc của rivanol

Norfloxacin [6]



Hình 1.2. Cấu trúc của norfloxacin

Amoxicillin



Hình 1.3. Cấu trúc của Amoxicillin

1.2. Các phương pháp chủ yếu xử lý nước thải dược phẩm.

1.2.1. Phương pháp sinh học.

Bản chất của quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học là sử dụng khả năng hoạt động của vi sinh vật để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ có trong nước thải. Trong công trình xử lý sinh học, các chất ô nhiễm như chất hữu cơ hòa tan và các chất keo được vi sinh vật sử dụng làm nguồn thức ăn cho sự sinh trưởng của chúng. Trong quá trình tăng trưởng, vi sinh vật chuyển hóa các chất ô nhiễm thành CO_2 , H_2O và các tế bào mới (sinh khối/bùn). Các chất ô nhiễm được loại bỏ thông qua công trình lắng để tách bùn ra khỏi nước thải. Sự phân hủy cơ chất bởi vi sinh vật sẽ làm giảm nồng độ chất ô nhiễm theo thời gian đồng thời làm tăng khối lượng tế bào.

1.2.2. Phương pháp oxi hóa tăng cường

Các quá trình oxi hóa tăng cường dựa trên sự tạo thành các gốc tự do hoạt động như OH^\bullet , gốc tự do này đóng vai trò một tác nhân oxi hóa không chọn lọc. Trong các quá trình này, sự khoáng hóa hoàn toàn thu được ở điều kiện nhiệt độ áp suất bình thường. Các quá trình oxi hóa tăng cường phân biệt nhau ở cách thức tạo ra gốc tự do. Gốc tự do có thể được tạo ra bằng nhiều cách: chiếu tia UV, sự phân ly của H_2O_2 (có xúc tác), O_3 .

1.2.3. Phương pháp hấp phụ

Hấp phụ là sự tích lũy chất trên bề mặt phân cách pha. Chất có bề mặt trên đó xảy ra sự hấp phụ được gọi là chất hấp phụ, chất được tích lũy trên bề mặt là chất bị hấp phụ.

Dựa trên bản chất lực hấp phụ có thể phân loại hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học, trong đó, hấp phụ vật lý gây ra bởi lực Van der Waals còn hấp phụ hóa học gây ra bởi liên kết hóa học. Do bản chất lực hấp phụ nên hấp phụ hóa học không vượt qua đơn lớp phân tử còn hấp phụ vật lý có thể có hiện tượng đa lớp (pha rắn - khí). Hai loại hấp phụ này khác nhau về nhiệt hấp phụ, tốc độ hấp phụ, và đáng chú ý là tính đặc thù, có nghĩa là hấp phụ vật lý ít phụ

thuộc bản chất bề mặt trong khi đó để xảy ra hấp phụ hóa học nhất thiết cần có ái lực giữa bề mặt và chất bị hấp phụ.

1.3. Ứng dụng của vật liệu aluminosilicat – zeolit, và than hoạt tính biến tính trong xử lý nước thải

1.3.1. Ứng dụng của zeolit trong xử lý nước thải

Aluminosilicat là hỗn hợp các loại oxit nhôm và silic với một lượng nước không lớn lắm. Aluminosilicat có thể được tìm thấy trong tự nhiên hoặc tổng hợp. Có nhiều loại aluminosilicat: kyanit, silimanit, fenspat, kaolinit, zeolit... Trong nghiên cứu này chúng tôi chủ yếu sử dụng zeolit.

1.3.2. Ứng dụng của than hoạt tính biến tính trong xử lý nước thải

Đặc điểm quan trọng và thú vị nhất của than hoạt tính là bề mặt có thể biến tính thích hợp để thay đổi đặc điểm hấp phụ và làm cho than trở nên thích hợp hơn trong các ứng dụng đặc biệt. Sự biến tính bề mặt than hoạt tính có thể được thực hiện bằng sự tạo thành các dạng nhóm chức bề mặt khác nhau. Các nhóm chức này bao gồm các nhóm chức oxy – cacbon được tạo thành khi oxy hóa bề mặt than với các khí hoặc các dung dịch oxy hóa. Nhóm chức bề mặt cacbon – hydro tạo thành bằng quá trình xử lý than hoạt tính với khí hydro ở nhiệt độ cao. Nhóm chức cacbon – lưu huỳnh bằng quá trình xử lý than hoạt tính với lưu huỳnh nguyên tố, CS₂, H₂S, SO₂. Cacbon – nitơ trong quá trình xử lý than hoạt tính với amoniac. Cacbon –halogen được tạo thành bằng quá trình xử lý than hoạt tính với halogen trong pha khí hoặc dung dịch. Vì các nhóm chức này được liên kết và được giữ ở cạnh và góc của lớp vòng thơm, và bởi vì thành phần các cạnh và góc này chủ yếu là bề mặt hấp phụ nên người ta hi vọng khi biến tính than hoạt tính sẽ thay đổi đặc trưng hấp phụ và tương tác hấp phụ của các than hoạt tính này. Thêm vào đó, sự biến tính bề mặt than cũng được thực hiện bằng quá trình khử khí và bằng việc mang kim loại lên bề mặt.

Sau khi được biến tính, các nguyên tử khác loại liên kết với bề mặt than hoạt tính dưới dạng các nhóm chức bề mặt: cacbon-oxy, cacbon-hydro, cacbon-nitơ, cacbon-lưu huỳnh, cacbon-halogen. Tất cả các nhóm này ảnh hưởng đến sự hấp thụ các chất vô cơ (đặc biệt là các kim loại) từ môi trường nước nhưng nhóm cacbon-oxy là ảnh hưởng nhiều và quan trọng nhất. Có hai loại nhóm cacbon-oxy bề mặt: loại có tính axit và loại trung hòa. Nhóm bề mặt có tính axit là các nhóm phân cực. Chúng làm tăng cường tính chất trao đổi ion của cacbon, do đó làm tăng khả năng hấp phụ các cation kim loại. Than hoạt tính được biến tính bằng quá trình oxy hóa có khả năng hấp phụ hiệu quả các kim loại nặng độc hại từ nước thải trong quá trình xử lý nước [9,15].

Chương 2 - THỰC NGHIỆM

2.1. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu

2.1.1. Mục tiêu nghiên cứu

2.1.2. Nội dung nghiên cứu

2.2. Hóa chất và thiết bị

2.2.1. Thiết bị

2.2.2. Hóa chất và nguyên vật liệu

- Dung dịch gốc rivanol
- Dung dịch gốc norfloxacin
- Dung dịch gốc amoxicillin
- Dung dịch đithizon 1%:
- Aluminosilicat xốp
- Zeolit X
- Than hoạt tính
- Hỗn hợp phản ứng: 10,216g $K_2Cr_2O_7$ loại PA đã sấy ở $103^{\circ}C$ + 167ml H_2SO_4 (98%) + 33,3g $HgSO_4$ định mức 1000ml.
- Thuốc thử axit: 5,5g Ag_2SO_4 /500ml dung dịch H_2SO_4 98%
- Dung dịch chuẩn kaliphtalat ($HOCC_6H_4COOK$): 850mg kaliphatalat sấy ở $120^{\circ}C$ hòa tan trong nước, định mức 1000ml bằng nước cất (dung dịch tương đương COD = 1000mgO₂/L).

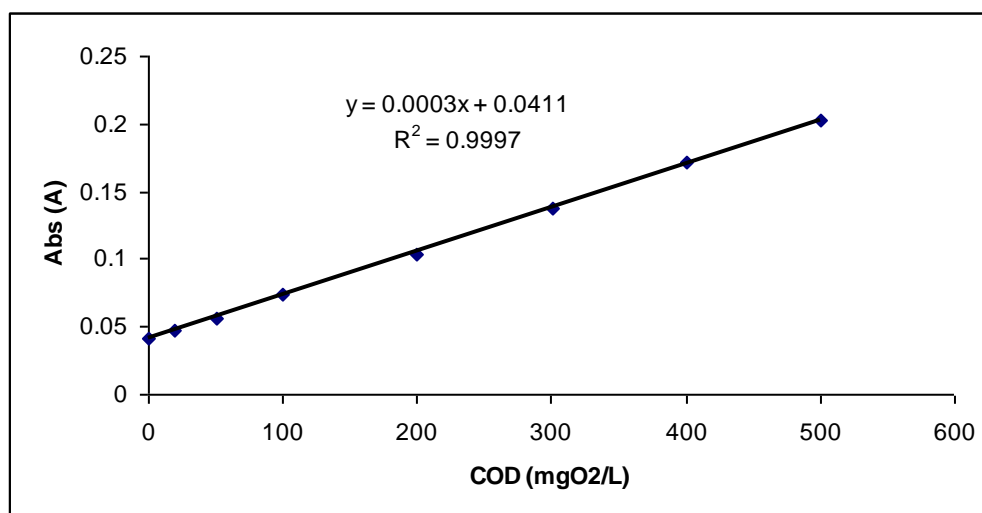
2.3. Phương pháp đo COD của mẫu

2.3.1. Nguyên tắc

2.3.2. Cách xây dựng đường chuẩn COD

- Cho vào ống phá mẫu COD: 2,5ml mẫu + 1,5ml dung dịch phản ứng + 3,5ml thuốc thử axit.
- Đun trên máy phá mẫu COD ($150^{\circ}C$ trong 2 giờ). Để nguội
- Đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 605nm
- Dựa vào đường chuẩn và độ hấp thụ quang đo được suy ra giá trị COD của mẫu

Xây dựng đường chuẩn COD



Hình 2.1. Đường chuẩn COD-Abs

Phương trình đường chuẩn COD như sau:

$$A = 0,0003\text{COD} + 0,0411$$

Suy ra: $\text{COD} = (A - 0,0411)/0,0003$

2.3.3. Kết quả xác định COD của dung dịch gốc các mẫu thuốc kháng sinh

2.3.3.1. Kết quả COD tính toán theo lý thuyết.

Tên chất	COD lý thuyết (ứng với dd 1mg/l)
Rivanol	1,79
Norfloxacin	1,9
Amoxicillin	1,69

2.3.3.2. Kết quả COD tính toán từ thực nghiệm.

Tên chất	COD(dd 20 ppm)	COD (dd 1ppm)
Rivanol	30	1,5
Norfloxacin	43	2.15
Amoxicillin	36	1,8

Như vậy kết quả COD thu được từ thực nghiệm tương đối gần với kết quả tính toán theo lý thuyết.

2.4. Phương pháp biến tính than

2.4.1. Biến tính than bằng cách tẩm dung dịch đithizon 1%

Cân 10g than hoạt tính kích thước 0,5-1,18mm cho vào bình nón 250ml, thêm vào đó 20ml dung dịch đithizon 1%, lắc trên máy lắc 5h. Sau đó lọc bằng giấy lọc băng xanh, rửa sạch vật liệu bằng dung môi CHCl₃, sấy khô.

2.4.2. Oxi hóa bề mặt than hoạt tính bằng HNO₃

Cân khoảng 50g than hoạt tính loại có kích thước từ 0,5mm đến 1,18mm, cho thêm 50ml HNO₃ đặc đun cách thủy. Cho thêm 25ml HNO₃ đặc/lần/1h, đun cách thủy trong thời gian 4h. Than sau thời gian biến tính rửa sạch bằng nước cất đến pH không đổi (thử bằng giấy chỉ thị pH), ngâm với NaOH 0,1M trong 24h để trung hoà bề mặt, sau đó sấy trong tủ sấy hút chân không đến khối lượng không đổi.

Chương 3 – KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát khả năng hấp phụ rivanol trong dung dịch nước bằng vật liệu aluminosilicat

3.1.1. Khảo sát khả năng hấp phụ rivanol trên các vật liệu aluminosilicat Kết quả thu được dung lượng hấp phụ của zeolit là 4,133mg/g trong khi đó của aluminosilicat xốp chỉ là 1,91mg/g, như vậy khả năng hấp phụ rivanol trên aluminosilicat xốp kém hơn nhiều zeolit. Vì vậy trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn vật liệu zeolit để khảo sát.

3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ rivanol trên zeolit

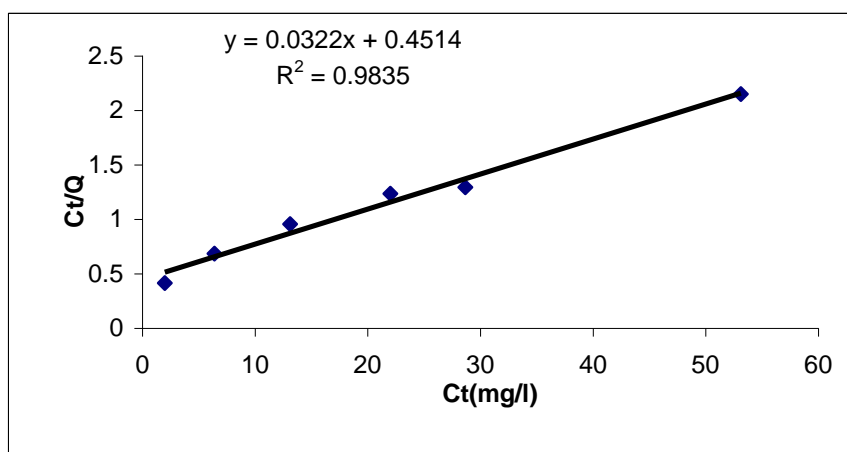
Bảng 3.2. Kết quả hấp phụ rivanol bằng zeolit trong môi trường pH khác nhau

STT	pH	C ₀ (ppm)	COD	C _i (ppm)	Q(mg/g)=(C ₀ -C _i)/10
1	4	50	3	2	4,8
2	5	50	6,33	4,22	4,4
3	6	50	6,33	4,22	4,4
4	7	50	3	2	4,8
5	8	50	26,33	17,55	3,2
6	9	50	29,67	19,78	3,0

3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ rivanol trên zeolit.

Thời gian cân bằng hấp phụ của zeolit với rivanol là 2h.

3.1.4. Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của zeolit với rivanol



Hình 3.2. Đường thẳng xác định các hệ số phương trình Langmuir rivanol trên zeolit

Từ đồ thị này có thể xác định được tải trọng hấp phụ cực đại của zeolit với rivanol là:
 $Q_{\max} = 1/0.0322 = 31.06(\text{mg/g})$.

3.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ norfloxacin trong dung dịch nước bằng vật liệu zeolit.

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH.

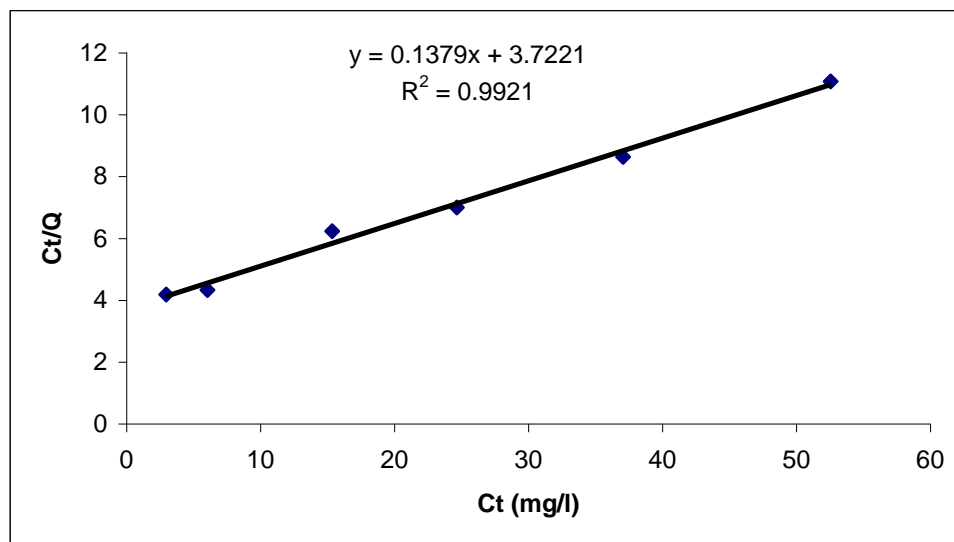
STT	pH	$C_0(\text{mg/l})$	COD	$C_t(\text{mg/l})$	$Q(\text{mg/g})=(C_0-C_t)/10$
1	4	20	23	10,7	0,93
2	5	20	13	6,05	1,395
3	6	20	13	6,05	1,395
4	7	20	13	6,05	1,395
5	8	20	23	10,7	0,93
6	9	20	33	15,3	0,47

Từ kết quả thu được trong bảng 3.5, ta thấy zeolit hấp phụ norfloxacin tốt trong môi trường $5 \leq \text{pH} \leq 7$.

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Thời gian cân bằng hấp phụ của zeolit với norfloxacin là 90 phút.

3.2.3. Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại.



Hình 3.4. Đường thẳng xác định hệ số phương trình Langmuir zeolit với norfloxacin

Từ đồ thị này ta tính được tải trọng hấp phụ cực đại của zeolit với norfloxacin là: $Q_{\max} = 1/0.1379 = 7,25(\text{mg/g})$.

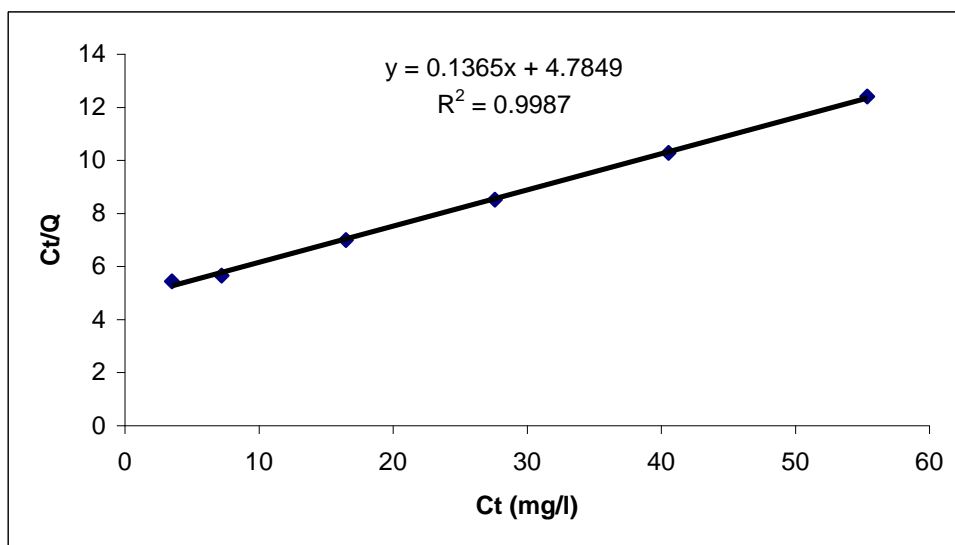
3.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ amoxicillin trong dung dịch nước bằng vật liệu zeolit.

3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Bảng 3.8. Kết quả hấp phụ amoxicillin trên zeolit trong môi trường pH khác nhau

STT	pH	C ₀ (mg/l)	COD	C _t (mg/l)	Q(mg/g)=(C ₀ -C _t)/10
1	4	20	13	7,22	1,278
2	5	20	13	7,22	1,278
3	6	20	13	7,22	1,278
4	7	20	16,33	9,07	1,093
5	8	20	26,33	14,63	0,537
6	9	20	26,33	14,63	0,537

3.3.2. Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại



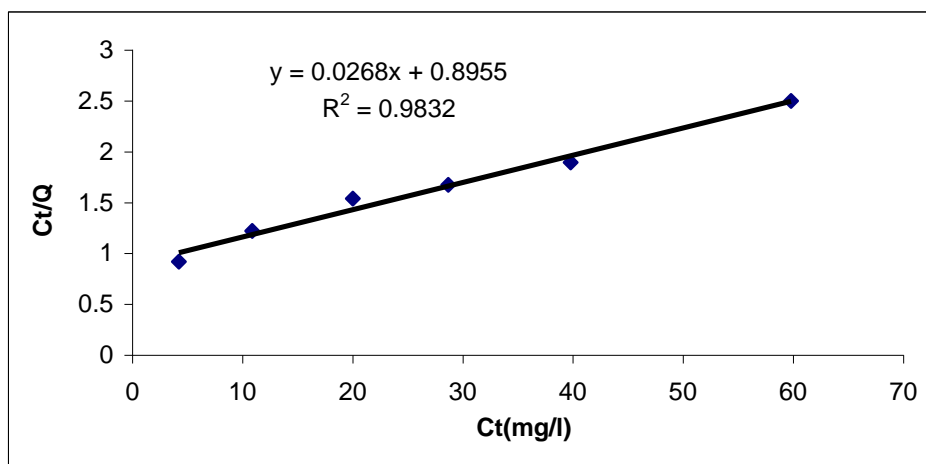
Hình 3.5. Đường thẳng xác định hệ số phương trình Langmuir zeolit với amoxicillin

Từ đồ thị này xác định được tải trọng hấp phụ cực đại của zeolit với amoxicillin là:

$$Q_{\max} = 1/0.1365 = 7,33(\text{mg/g}).$$

3.4. Khảo sát khả năng hấp phụ của than hoạt tính

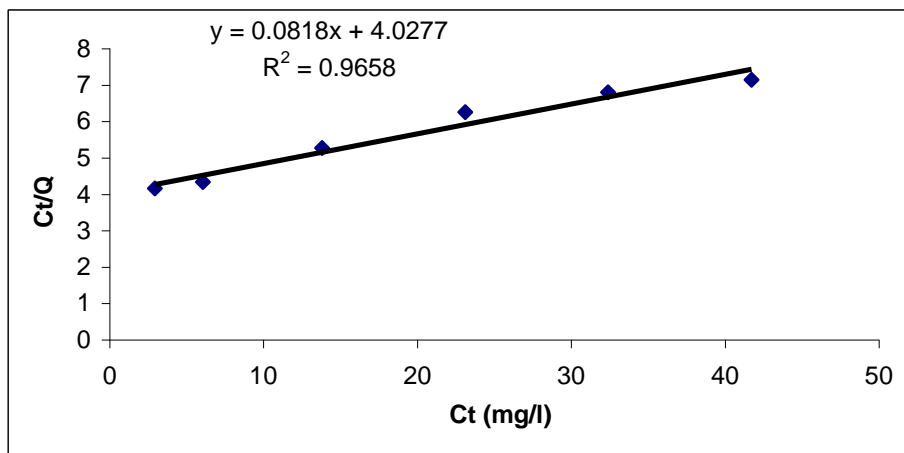
3.4.1. Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của than hoạt tính với rivanol.



Hình 3.6. Đường thẳng xác định các hệ số phương trình Langmuir than hoạt tính với rivanol

$$Q_{\max} = 1/0.0268 = 37.3(\text{mg/g}).$$

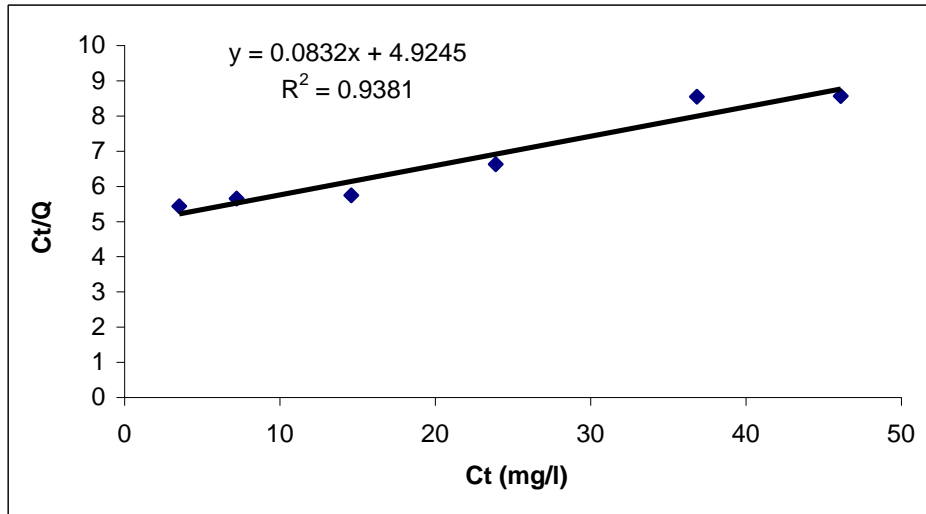
3.4.2. Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của than hoạt tính với norfloxacin.



Hình 3.7. Đường thẳng xác định hệ số phương trình Langmuir than hoạt tính với norfloxacin

Tải trọng hấp phụ cực đại của than hoạt tính với norfloxacin là: $Q_{\max} = 1/0.0818 = 12.22(\text{mg/g})$

3.4.3. Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của than hoạt tính với amoxicillin.



Hình 3.8. Đường thẳng xác định hệ số phương trình Langmuir than hoạt tính với amoxicillin

Từ đồ thị xác định được tải trọng hấp phụ cực đại của than hoạt tính với amoxicillin là: $Q_{\max} = 1/0.0832 = 12.02(\text{mg/g})$.

3.5. Khảo sát khả năng hấp phụ rivanol trong dung dịch nước bằng than hoạt tính biến tính.

3.5.1. Khảo sát khả năng hấp phụ rivanol trên một số loại than hoạt tính biến tính.

Bảng 3.13. Kết quả đánh giá sơ bộ khả năng hấp phụ rivanol trên các loại than biến tính trong dung dịch có $C_0=50\text{mg/l}$

Vật liệu	$C_0(\text{mg/l})$	COD	$C_t(\text{mg/l})$	$Q(\text{mg/g})=(C_0-C_t)/5$
Than hoạt tính	50	29,67	19,78	6,04
Than hoạt tính oxi hóa bằng HNO_3 đặc	50	43	28,67	4,27
Than hoạt tính tẩm dung dịch đithizon 1%	50	6,33	4,22	9,15

Kết quả khảo sát sơ bộ cho thấy: với than oxi hóa bề mặt bằng HNO_3 đặc, tải trọng hấp phụ ($4,27\text{mg/g}$) thấp hơn tải trọng hấp phụ của than hoạt tính thường ($6,04\text{mg/g}$). Tải trọng hấp phụ của than hoạt tính tẩm dung dịch đithizon 1% ($9,15\text{mg/g}$) cao hơn tải trọng hấp phụ của than thường khoảng 1,5 lần, điều này có thể giải thích việc tẩm đithizon đã làm thay đổi đặc tính bề mặt than, làm tăng khả năng hấp phụ chất hữu cơ của than.

Do khả năng hấp phụ tốt hơn của than hoạt tính tẩm dung dịch đithizon 1% so với than hoạt tính thường và than oxi hóa bằng HNO_3 nên trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn vật liệu này để tiếp tục khảo sát.

3.5.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ rivanol trên than hoạt tính biến tính.

Bảng 3.14. Kết quả hấp phụ rivanol bằng than biến tính trong môi trường pH khác nhau

STT	pH	$C_0(\text{mg/l})$	COD	$C_t(\text{mg/l})$	$Q(\text{mg/g})=(C_0-C_t)/5$
1	3	50	13	8,67	8,27
2	4	50	3	2	9,6
3	5	50	3	2	9,6
4	6	50	3	2	9,6
5	7	50	3	2	9,6
6	8	50	6,33	4,22	9,15
7	9	50	19,67	13,11	7,38
8	10	50	26,33	17,55	6,5

Kết quả cho thấy than tẩm đithizon 1% hấp phụ rivanol tốt ở pH từ 4-8, khi pH thấp (≤ 3) hoặc cao (≥ 9) khả năng hấp phụ của vật liệu giảm

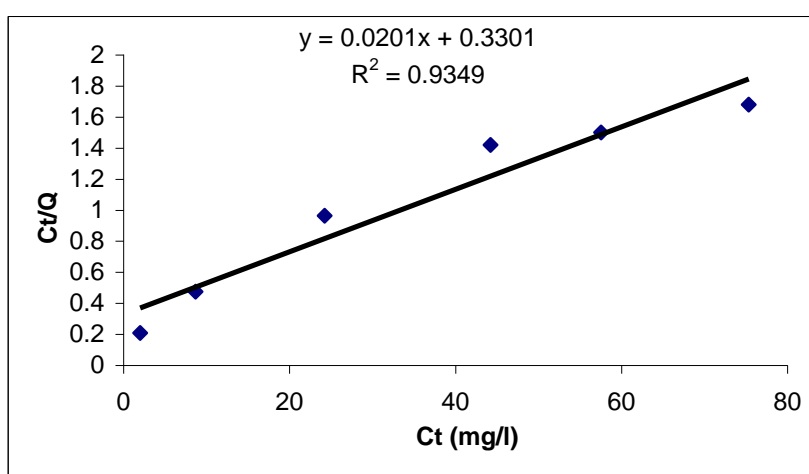
3.5.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ rivanol trên than hoạt tính biến tính.

Bảng 3.15. Thời gian cân bằng hấp phụ của than biến tính với rivanol

Thời gian (phút)	Co (mg/l)	COD	Ct (mg/l)
30	50	26.33	17.55
60	50	19.67	13.11
90	50	6.33	4.22
120	50	3	2
150	50	3	2
180	50	3	2

Than hoạt tính tẩm đithizon 1% đạt cân bằng hấp phụ với rivanol sau 2h.

3.5.4. Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của than hoạt tính biến tính với rivanol.



Hình 3.12. Đường thẳng xác định các hệ số phương trình Langmuir than biến tính với rivanol

Từ đồ thị này ta xác định được tải trọng hấp phụ cực đại của than biến tính với rivanol là: $Q_{\max} = 1/0.0201 = 49.75(\text{mg/g})$,

3.6. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ norfloxacin trong dung dịch nước bằng than hoạt tính biến tính.

3.6.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Bảng 3.17. Kết quả hấp phụ norfloxacin bằng than biến tính trong môi trường pH khác nhau

STT	pH	C ₀ (mg/l)	COD	C _t (mg/l)	Q(mg/g)=(C ₀ -C _t)/5
1	3	20	19,67	9,14	2,17
2	4	20	19,67	9,14	2,17
3	5	20	19,67	9,14	2,17
4	6	20	19,67	9,14	2,17
5	7	20	23	10,7	1,86
6	8	20	29,67	13,8	1,24

7	9	20	29,67	13,8	1,24
8	10	20	33	15,35	0,93

Kết quả cho thấy than biến tính hấp phụ norfloxacin tốt ở môi trường axit, trong môi trường kiềm khả năng hấp phụ của vật liệu giảm.

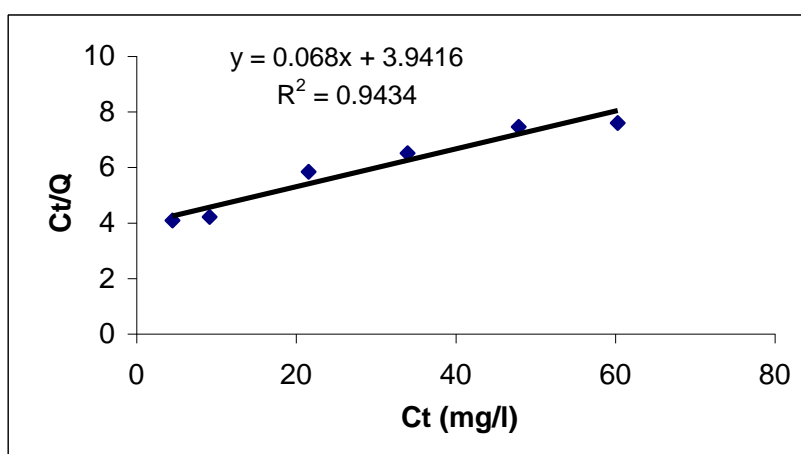
3.6.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Bảng 3.18. Thời gian cân bằng hấp phụ của than biến tính với norfloxacin

Thời gian (phút)	Co (mg/l)	COD	Ct (mg/l)
30	20	29,67	13,8
60	20	26,33	12,25
90	20	13	6,046
120	20	9,67	4,5
150	20	3	1,39
180	20	3	1,39

Thời gian cân bằng hấp phụ của than biến tính với norfloxacin là 2,5h.

3.6.3. Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại



Hình 3.14. Đường thẳng xác định hệ số phương trình Langmuir than biến tính với norfloxacin

Từ đồ thị xác định được tải trọng hấp phụ cực đại của than biến tính với norfloxacin là: $Q_{\max} = 1/0.068 = 14.7(\text{mg/g})$

3.7. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ amoxicillin trong dung dịch nước bằng than hoạt tính biến tính.

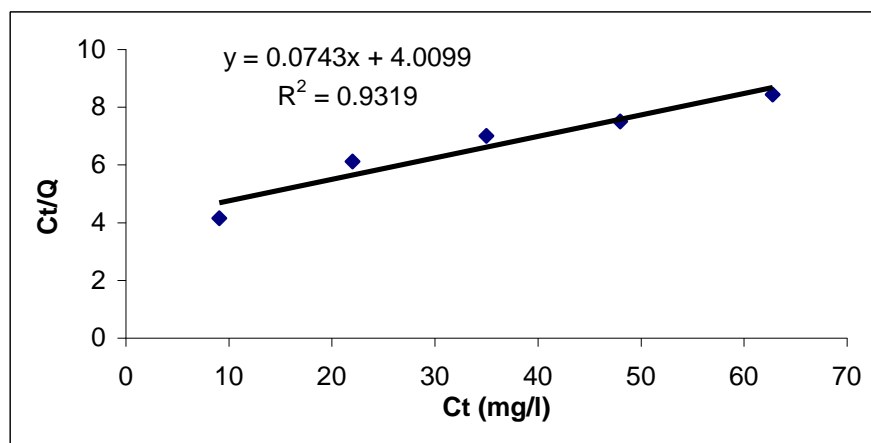
3.7.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Bảng 3.20. Kết quả hấp phụ amoxicillin trên than biến tính trong môi trường pH khác nhau

STT	pH	C ₀ (mg/l)	COD	C _t (mg/l)	Q(mg/g)=(C ₀ -C _t)/5
1	3	20	16,33	9,07	2,19
2	4	20	16,33	9,07	2,19
3	5	20	16,33	9,07	2,19
4	6	20	16,33	9,07	2,19
5	7	20	19,67	10,93	1,81
6	8	20	19,67	10,93	1,81
7	9	20	23	12,78	1,44
8	10	20	26,33	14,63	1,07

Kết quả cho thấy than tẩm đithizon 1% hấp phụ amoxicillin tốt ở pH thấp

3.7.2. Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại



Hình 3.15. Đường thẳng xác định các hệ số phương trình Langmuir than biến tính với amoxicillin

Từ đồ thị xác định được tải trọng hấp phụ cực đại của than biến tính với amoxicillin là: $Q_{\max} = 1/0.0743 = 13.46(\text{mg/g})$

KẾT LUẬN

Sau thời gian nghiên cứu và thực hiện luận văn tốt nghiệp tại khoa Hóa_Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà nội, chúng tôi đã thu được một số kết quả chính sau:

Đã nghiên cứu biến tính than hoạt tính bằng HNO₃, đithizon và khảo sát khả năng hấp phụ rivanol trên aluminosilicat xốp, zeolit, than hoạt tính thường, than hoạt tính oxi hóa bằng HNO₃ và than hoạt tính biến tính bằng cách tẩm đithizon 1%. Kết quả cho thấy: Zeolit hấp phụ rivanol tốt hơn aluminosilicat xốp, than hoạt tính oxi hóa bằng HNO₃ hấp phụ rivanol kém hơn than thường, than hoạt tính tẩm đithizon 1% hấp phụ rivanol tốt hơn than thường.

Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng: pH, thời gian đến khả năng hấp phụ rivanol, norfloxacin, amoxicillin trên zeolit, và than hoạt tính tẩm đithizon 1%. Kết quả cho thấy môi trường pH dung dịch ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Zeolit hấp phụ rivanol tốt trong môi trường $pH \leq 7$, hấp phụ norfloxacin tốt trong môi trường $5 \leq pH \leq 7$, hấp phụ amoxicillin tốt trong môi trường axit. Than tẩm đithizon 1% hấp phụ rivanol tốt trong môi trường $pH=4-8$, hấp phụ norfloxacin và amoxicillin tốt trong môi trường axit.

Đã tính toán được tải trọng hấp phụ cực đại của zeolit với rivanol, norfloxacin, amoxicillin lần lượt là: 31,06; 7,25; 7,33mg/g. Tải trọng hấp phụ cực đại của than hoạt tính tẩm đithizon 1% với rivanol, norfloxacin, amoxicillin lần lượt là: 49,75; 14,7; 13,46mg/g.

Trong thời gian tới chúng tôi sẽ tiếp tục phát triển các kết quả nghiên cứu trên vào hệ thống xử lý qui mô pilot đối với nước thải các nhà máy sản xuất dược phẩm và thuốc bảo vệ thực vật tại khu công nghiệp Trà Nóc, Cần Thơ cũng như các nhà máy khác ở Việt Nam.

References

TIẾNG VIỆT

1. Trịnh Xuân Đại (2009), *Nghiên cứu biến tính than hoạt tính làm vật liệu hấp phụ xử lý amoni và kim loại nặng trong nước*, Luận văn thạc sĩ khoa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội.
2. Vũ Thị Hoài (2005), *Tổng quan về Zeolit và vai trò xúc tác của nó trong lọc và hóa dầu*, Đồ án tốt nghiệp, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
3. Nguyễn Thị Ngọc Linh (2006), *Nghiên cứu xử lý nước thải sản xuất các loại thuốc vitamin bằng phương pháp bùn hoạt tính hiếu khí*, Đồ án tốt nghiệp, Trường Đại học Kỹ thuật Công nghệ Tp.HCM.
4. Nguyễn Hữu Phú (1998), *Hấp phụ và xúc tác trên bề mặt vô cơ mao quản*, NXB Khoa học kỹ thuật, Hà Nội.
5. Nguyễn Hữu Phú (1997), “ Ứng dụng Zeolit trong hóa dầu ”, *Tạp chí hóa học*, 35(6), Trang 8-22.
6. Phạm Thị Mai Phương (2009), *Tổng hợp vật liệu mao quản trung bình tiên tiến trên cơ sở khung cấu trúc silic để xử lý ô nhiễm môi trường nước*, Luận văn thạc sĩ khoa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội.

TIẾNG ANH

7. Annalisa Martucci, Luisa Pasti, Nicola Marchetti (2012), "Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites", *Microporous and Mesoporous Materials*, 14(1), 174-183.
8. Bachar Koubaissy, Joumana Toufaily, Tayssis Hamieh (2011), "Elimination of aromatic pollutions present in wastewater by adsorption over zeolites", *Physics Procedia*, 21, 220-227.
9. Bansal R.C Aggarwal D. Goyal M. and Kaistha B.C (2002), "Influence of carbon-oxygen surface groups on the adsorption of phenol by activated carbons", *Indian J. Chem. Technol.*, 9(4), 290-296.
10. D. Brunel A. Canvel F. Fajula F. DiRenzo (1995), "MCM-41 type silicas as supports for immobilized catalysts", *Stud. Surf. Sci. Catal*, 97, 173-180.
11. Dutta (1997), "The adsorption of certain semi-synthetic cephalosporins on activated carbon", *Physicochemical and Engineering Aspects*, 127(1-3), 25-37.
12. Farshid Pajoum Shariati, Mohammad Reza Mehrnia (2010), "Membrane bioreactor for treatment of pharmaceutical wastewater containing acetaminophen", *Desalination*, 250, 798-800.
13. Gao Y. Farber M. Chem X. Suuberg E.M and Hurt R.H (2002) *Carbon '02, Intern. Conf. on Carbon*, Beijing.
14. G. Mascolo, L. Balest, G. Laesa (2010), "Biodegradability of pharmaceutical industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment", *Bioresour. Technology*, 101, 2585-2591.
15. Goyal M. Singh S. and Bansal R.C (2004), "Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons", *Carbon Science*, 5(4), 170-179.
16. Jing Yang, Xin Dong, Yu Zhou (2009), "Selective adsorption of zeolite towards nitroamine in organic solution", *Microporous and Mesoporous Materials*, 120, 381-388.
17. Jouan Lemic, Robert Pfend (2006), "Removal of atrazine lindane and diazinone from water by organic-zeolites", *Water Research*, 40, 1079-1085.
18. Laszlo K. Tombacz E. Josipovits K. and Kerepesi P. (2001), *Carbon 01 Intern. Conference on Carbon*, Lexington Kentucky.
19. Liang Liang Ji, Fengling Liu (2010), *Adsorption pharmaceutical antibiotics on Template-synthesized ordered Micro-and Mesoporous carbon*, School of the Environment Nanjing University China.

20. Lotfi Monser (2004), "Removal of phthalate on modified activated carbon application to the treatment of industrial wastewater", *Separation and Purification Technology*, 38(3), 233-239.
21. Marcela Boroski, Angela Claudia Rodrigues (2009), "Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries", *Journal of Hazardous Materials*, 162, 448-454.
22. Malay Chaudhuri, Emad S. Elmolla (2010), "Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by UV/ZnO photocatalytic process", *Journal of Hazardous Materials*, 173, 445-449.
23. M. Baia, D. Manou (2008), "Raman and surface enhanced raman spectroscopy of molecules of pharmaceutical and biological interest", *Romanian Report in Physics*, 60(3), 829-855.
24. M.J. Verhoef P.J. Kooyman J.A. Peters H. van Bekkum (1999), "A study on the stability of MCM-41-supported heteropoly acids under liquid- and gas-phase esterification conditions", *Micropor. Mesopor. Mater*, 27(3), 365-371.
25. Ning Gan, Hongzhen Xie, and Xufei Yu (2007), "Determination of ng Rivanol in Human Plasma by SPE-HPLC Method", *Journal of Chromatographic Science*, 45(6) p.325-329.17.
26. Patiparn Punyapalakul, Thitikamon Sitthisorn (2010), "Removal of ciprofloxacin and carbamazepine by adsorption on functionalized mesoporous silicates", *World Academy of Science Engineering and Technology*, 69.
27. Quian Sui, Jun Huang, Shubo Deng, Gang Yu (2010), "Occurrence and removal of pharmaceutical, caffeine and DETT in wastewater treatment plants of Beijing", *China Water Research*, 44, 417-426.
28. Roop Chand Bansal and Meenakshi Goyal (2005), *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press.
29. Scherzer Julius (1989), "Octane-Enhancing, Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects", *Catal .Rew.Sei .Eng*, 31(3), 215-354.
30. Shemer, H., Kunukcu, Y.K., *Linden, K.G. (2006) "Degradation of the Pharmaceutical Metronidazole Via UV, Fenton and photo-Fenton Processes" *Chemosphere*, 63, 269-276.
31. Tanaka, Kim, Iiho, Hiroaki (2010) "Use of ozone-based processes for the removal of pharmaceuticals detected in a wastewater treatment plants", *Water environment research*, 82(8), 294-301.

32. Won-Jim Sim, Ji-Woo Lee, Jeong-Eun Oh (2010), "Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and river in Korea", *Environmental Pollution*, 158, 1938-1947.
33. Zhang Chenglu, Ren Liang (2011), "Sorption of norfloxacin from aqueous solution by activated carbon developed from *Trapa natans* hush", *Science China Chemistry*, 54(5), 835-843.
34. Zohar Bainir, Chaim Aharoni (1975), "Adsorption of cyanogen chloride on impregnated active carbon", *Carbon*, 13(5), 363-366.