

TỔNG HỢP, XÁC ĐỊNH ĐẶC TÍNH CỦA VẬT LIỆU NANO SILICA TỪ VỎ TRÁU VÀ COMPOSITE $\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$

ỨNG DỤNG HẤP PHỤ ION NH_4^+ , NO_3^- TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Đến tòa soạn 07-06-2024

Nguyễn Thị Diễm Quỳnh¹, Nguyễn Tôn Thất Minh¹, Nguyễn Văn Thìn^{2,1},
Lê Hải Đăng^{1*}

¹Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội; ²Viện Vật lý Kỹ thuật,
Đại học Bách khoa Hà Nội.

* Email: danglh@hnue.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF SILICA NANOMATERIALS FROM RICE HUSK AND $\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$ COMPOSITE

APPLICATION OF ADSORPTION OF NH_4^+ , NO_3^- IONS IN WATER ENVIRONMENT

In this article, SiO_2 material was synthesized by sol-gel method in acidic environment and CeO_2 material coated with SiO_2 ($\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$) was synthesized in alkaline environment. The structure of the powder was characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX) was used to characterize the samples. The size of SiO_2 and $\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$ materials were uniform, small and the particles were distributed from 10 to 30 nm. The study showed that the adsorption capacity of NH_4^+ ions was consistent with the Langmuir adsorption isotherm model, the adsorption capacity of NO_3^- was consistent with the Freundlich isotherm model. The research results showed that nano silica material made from rice husks has the ability to adsorb NH_4^+ and NO_3^- ions in aqueous environment. It is intended to be used in fertilizer products, supporting the immediate need for nitrogen for plants..

Keywords: Rice husk; SiO_2 ; $\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$; Sol-gel method; Adsorption

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Công nghệ nano là một trong những công nghệ tiên tiến với nhiều tiềm năng trong các lĩnh vực và cũng để lại những thành tựu ấn tượng trong y học, điện tử, năng lượng mặt trời, quang học, nông nghiệp và xử lý môi trường. Trong xử lý môi trường, công nghệ nano có khả năng xử lý với hiệu suất cao do vật liệu nano tồn tại ở nhiều hình thái đa mao quản, đặc tính lý hóa với chức năng linh hoạt và tính chọn

lọc cao. Xử lý nước thải và làm sạch không khí là những ứng dụng đặc biệt quan trọng và cấp thiết mà công nghệ nano mang lại. Ngoài ra trong nông nghiệp, công nghệ nano cũng giữ vai trò vô cùng quan trọng vì thế chúng tôi đã nghiên cứu, tổng hợp các vật liệu nano có khả năng hấp phụ các nguyên tố dinh dưỡng cho cây trồng và hướng tới việc

giải hấp phụ với mong muốn có thể ứng dụng trong các sản phẩm nông nghiệp.

Silicon là một trong những nguyên tố được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu dùng làm chất dinh dưỡng và phòng bệnh cho cây trồng. Ngày nay, khoa học thực vật hiện đại phân loại silicon là vi chất dinh dưỡng [1-2] cho cây trồng được xem là “chất dinh dưỡng có lợi cho cây trồng nhưng không cần thiết”. Nghĩa là không nhất thiết sử dụng nó cho cây trồng như N, P, K, nhưng việc áp dụng silicon có thể mang lại nhiều lợi ích cho cây trồng [3]. Đặc biệt là đối với các loại cây có hàm lượng silicon trong cây cao như: lúa, ngô, mía...

Ngoài silicon, các nguyên tố đất hiếm như Ce (cerium) cũng đóng vai trò quan trọng đối với quá trình sinh trưởng và phát triển của thực vật. Trong số những dòng phân bón thế hệ mới được biết đến có hiệu lực cao đối với cây trồng mà gần đây đang được quan tâm và triển khai ứng dụng thì nano đất hiếm cũng là một ứng viên tiềm năng.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thu được một số kết quả từ việc chế tạo nano silica và CeO_2 bọc SiO_2 từ vỏ trấu và bước đầu ứng dụng khả năng hấp phụ ion NH_4^+ và NO_3^- trong môi trường nước.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Tổng hợp và xác định cấu trúc

Quá trình tổng hợp vật liệu sử dụng các hoá chất có xuất xứ Trung Quốc với độ tinh khiết 99,9%. Gồm các hóa chất: dung dịch H_2SO_4 98%, dung dịch HCl 36%, NaOH, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , KNO_3 , dung dịch H_2O_2 30%.

2.1.1. Các bước tổng hợp vật liệu SiO_2 bằng phương pháp sol-gel trong môi trường acid [4]

Bước 1: Làm sạch nguyên liệu thô: Trấu khô được rửa sạch và được sấy khô ở nhiệt độ 105°C trong vòng 3h tạo mẫu sạch cho quá trình kế tiếp.

Bước 2: Mẫu trấu được đốt ở 800°C và 1 giờ trong lò nung [4].

Bước 3: Cho 10g bột mịn đen đó khuấy đều trong 60 ml HCl 2N trong 2,5h ở 80°C . Sau đó lọc bỏ acid để thu về tro đen ẩm, rửa nhiều lần với nước cất đến khi pH = 7.

Bước 4: Cho toàn bộ lượng tro đó vào sấy ở nhiệt độ 100°C trong 5h để đảm bảo tro đã khô hoàn toàn.

Bước 5: Sau khi thu được bột tro khô, sẽ đem nung trong lò Nabertherm ở nhiệt độ 700°C trong 5h với tốc độ gia nhiệt khoảng $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Tạo được mẫu bột màu trắng sau khi nung.

Bước 6: Tạo sol-gel silica: 3g bột khuấy từ đều trong 40ml NaOH 2,5N ở nhiệt độ 90°C trong 2h.

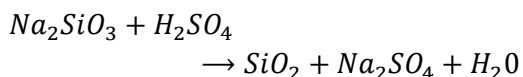
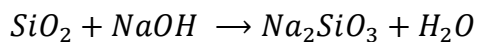
Bước 7: Lọc bỏ cặn thu được dung dịch trong suốt.

Bước 8: Nhỏ từ từ acid sulfuric 1M vào dung dịch đến khi pH = 7 thì dung dịch bắt đầu kết tụ gel và đến pH dưới 5 thì dừng lại. Khi đó dung dịch đã tạo gel hoàn toàn.

Bước 9: Lọc lấy gel và thu được hạt nano.

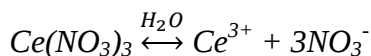
Bước 10: Sau đó đem lượng gel sấy khô ở 100°C trong vòng 5h thu được các hạt nano kết tụ với nhau, tán nhỏ trong cối mã não thu được các mẫu hạt nano silica.

Các phản ứng hóa học trong quá trình này được thể hiện trong các phương trình sau:



2.1.2. Các bước tổng hợp vật liệu CeO_2 [5]

Bước 1: Hoà tan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ vào nước cất và khuấy trong vòng 1h.



Bước 2: Sau đó thêm từng giọt H_2O_2 và khuấy tiếp thêm 2h.



Bước 3: Sau đó thêm từng giọt dung dịch NaOH 0,05M vào hỗn hợp phản ứng trên. Khuấy tiếp trong 3h và ở nhiệt độ 80°C .



Bước 4: Lọc rửa lấy kết tủa và sấy khô ở nhiệt độ 105°C trong 2h.

2.1.3. Các bước tổng hợp $\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$ [6]

Bước 1: Trộn $\text{Ce}(\text{OH})_4$ và $\text{Si}(\text{OH})_4$ theo tỉ lệ khối lượng là 2:1, khuấy từ 60 phút.

Bước 2: Sấy ở nhiệt độ 80°C trong 24 giờ.

Bước 3: Nung ở nhiệt độ 500°C trong 8 giờ, thu được vật liệu $\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$.

2.2. Khảo sát hấp phụ của vật liệu SiO_2 với NH_4^+

2.2.1. Ảnh hưởng của pH

Thí nghiệm được thực hiện với 6 nghiệm thức. Pha dung dịch NH_4Cl 10ppm với các mức pH 3,16; 4,4; 5,73; 7,02; 8,6 và 9,87. Lấy 15mg bột nanosilica vào 50mL dung dịch NH_4^+ . Lắc đều trong 1h, sau đó bật kín và để lắng ở nhiệt độ phòng trong 24h. Sau 24h, lọc bỏ nano ra khỏi dung

dịch và thực hiện pha mẫu mang đi đo UV – Vis. Xác định nồng độ NH_4^+ còn lại sau hấp phụ bằng phương pháp đo quang phổ hấp phụ UV-Vis.

2.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ

Thí nghiệm được thực hiện với 5 nghiệm thức. Pha dung dịch NH_4Cl với các nồng độ lần lượt 10ppm, 40ppm, 60ppm, 100ppm, 150ppm. Lấy 15mg bột nanosilica vào 50mL dung dịch NH_4^+ trong pH= 5,73. Lắc đều trong 1h, sau đó bật kín và để lắng ở nhiệt độ phòng trong 24h. Sau 24h, lọc bỏ nano ra khỏi dung dịch. Xác định nồng độ NH_4^+ còn lại sau hấp phụ bằng phương pháp thế điện cực.

2.3. Khảo sát hấp phụ của vật liệu $\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$ với NO_3^-

2.3.1. Ảnh hưởng của pH

Thí nghiệm được thực hiện với 6 nghiệm thức. Pha dung dịch KNO_3 100ppm với các mức pH 3,0; 4,5; 6,0; 7,5; 9,0 và 10,5. Lấy 15mg bột nano $\text{CeO}_2 @ \text{SiO}_2$ vào 50mL dung dịch NO_3^- . Lắc đều trong 1h, sau đó bật kín và để lắng ở nhiệt độ phòng trong 48h. Xác định nồng độ NO_3^- còn lại sau hấp phụ bằng phương pháp đo quang phổ hấp phụ UV-Vis.

2.3.2. Ảnh hưởng của nồng độ

Thí nghiệm được thực hiện với 5 nghiệm thức. Pha dung dịch KNO_3 với các nồng độ lần lượt 60ppm, 80ppm, 100ppm, 120ppm, 140ppm. Lấy 15mg bột nano $\text{CeO}_2 @ \text{SiO}_2$ vào 50mL dung dịch NO_3^- trong pH=10,5. Lắc đều trong 1h, sau đó bật kín và để lắng ở nhiệt độ phòng 48h. Sau đó, lọc bỏ nano ra khỏi dung dịch. Xác định nồng độ NO_3^- còn lại sau hấp phụ bằng phương pháp thế điện cực chuẩn.

2.4. Phương pháp phân tích

2.4.1. Công thức tính dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ

Dung lượng hấp phụ:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V$$

Hiệu suất hấp phụ:

$$H = \frac{100(C_0 - C_e)}{C_0}$$

Trong đó:

q_e : Dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/g)

m : Khối lượng SiO_2 hoặc $\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$ (mg) (phụ thuộc từng trường hợp vật liệu khảo sát)

C_0 : Nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ (mg/L)

C_e : Nồng độ chất bị hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/L)

V : Thể tích dung dịch của chất bị hấp phụ (mL)

H : Hiệu suất hấp phụ (%)

2.4.2. Nguyên tắc và phương trình đường chuẩn xác định ion NH_4^+ bằng phương pháp đo quang phổ UV-Vis

Nguyên tắc: Sử dụng thuốc thử Nessler và xác định nồng độ NH_4^+ còn lại bằng phương pháp đo quang phổ UV-Vis ở bước sóng 420 – 425nm.

Phương trình đường chuẩn:

$$A = 0,354C + 0,032 \text{ với } R^2 = 0,995$$

2.4.3. Nguyên tắc và phương trình đường chuẩn xác định ion NO_3^- bằng phương pháp đo quang phổ UV-Vis

Nguyên tắc: Sử dụng thuốc thử phenol trong acid sulfuric đặc và xác định nồng độ NO_3^- còn lại sau hấp phụ bằng phương pháp đo quang phổ UV-Vis ở bước sóng 407nm.

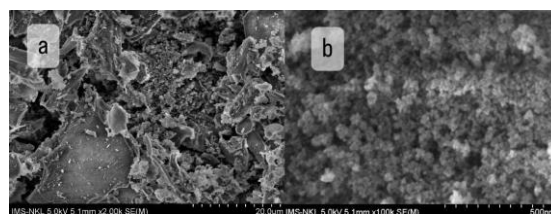
Phương trình đường chuẩn:

$$A = 0,049C + 0,014 \text{ với } R^2 = 0,990$$

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định cấu trúc vật liệu SiO_2

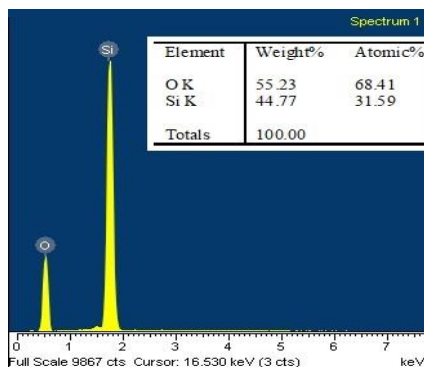
3.1.1. Hình thái học (SEM)



Hình 1. Ảnh SEM vật liệu SiO_2 trước (a) và sau sol-gel (b).

Vật liệu sau khi nung, chưa sol – gel có hình thái hạt xốp kết tụ với nhau, đường kính $20 \text{ nm} < d < 100 \text{ nm}$ và kích thước các hạt không đồng đều. Mẫu vật liệu SiO_2 điều chế được sau sol - gel các hạt xốp, hình cầu, kích thước đồng đều hơn, nhỏ hơn các hạt phân bố đều từ $10 \text{ nm} < d < 30 \text{ nm}$.

3.1.2. Thành phần hoá học (EDX)



Hình 2. Giản đồ EDX của vật liệu SiO_2

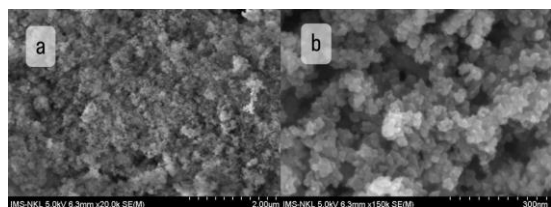
Từ Hình 2, chúng tôi phân tích định tính trên phổ EDX thấy được các peak đặc trưng của các nguyên tố Si và O trong thành phần đều xuất hiện, kết quả này cho thấy vật liệu tạo ra là các hạt nano silica tinh khiết không pha lẫn tạp chất. Về phân tích định lượng, tỉ lệ phần trăm các nguyên tố có sự sai lệch so với tính toán lý thuyết nguyên nhân do đối với các nguyên tố có điện tích hạt nhân nhỏ phổ EDX kém chính xác hơn.

3.1.3. Thế zeta

Theo kết quả được đo ở Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, vật liệu SiO_2 được chế tạo trong môi trường acid pH từ 4-5 và tốc độ nhỏ giọt 2ml H_2SO_4 /phút có điện thế zeta = -16,68V, cho thấy rằng bề mặt các tiểu phân phân tán tích điện âm và có khả năng sa lắng, dễ dàng tách ra khỏi dung dịch. Chúng tôi dự đoán với điện thế zeta âm, các tiểu phân của vật liệu tổng hợp có khả năng hấp phụ được một số cation như NH_4^+ trong môi trường nước.

3.2. Xác định cấu trúc vật liệu $\text{CeO}_2@/\text{SiO}_2$

3.2.1. Hình thái học (SEM)

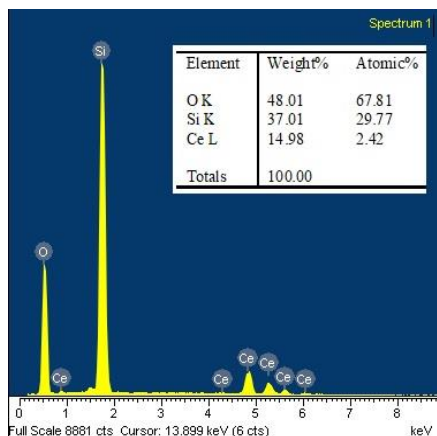


Hình 3. Ảnh SEM của vật liệu $\text{CeO}_2@/\text{SiO}_2$ ở các thang đo khác nhau 2µm (a) và 300nm (b)

Từ Hình 3 cho thấy rõ các hạt đã hình thành trong vật liệu, có hình dạng tương tự như các hạt cầu với đường kính trong khoảng 10 nm < d < 30 nm, một số hạt kết đám có kích thước lớn hơn. Ngoài ra

mật độ cấu trúc xốp hứa hẹn dễ dàng hấp phụ các chất lên vật liệu.

3.2.2. Thành phần hóa học (EDX)



Hình 4. Giản đồ EDX của vật liệu $\text{CeO}_2@/\text{SiO}_2$

Theo kết quả Hình 4, về định tính thấy được trên phổ EDX đã xuất hiện các peak đặc trưng của các nguyên tố Ce, O và Si trong thành phần mẫu $\text{CeO}_2@/\text{SiO}_2$. Về phân tích định lượng, kết quả tỉ lệ phần trăm nguyên tố có sự sai khác với tính toán lý thuyết. Nguyên nhân do phổ EDX kém chính xác hơn đối với nguyên tố có điện tích hạt nhân nhỏ, cụ thể là O (Z=8), Ce (Z=58) và Si (Z=14).

3.3. Đánh giá sự hấp phụ của SiO_2 với ion NH_4^+

3.3.1. Ảnh hưởng của pH

Giá trị pH là một trong những yếu tố đóng vai trò quan trọng tới quá trình xử lý amoni trong nước và quá trình hấp phụ do có thể làm thay đổi điện tích bề mặt vật liệu [7].

Trong bài nghiên cứu này chúng tôi nhận thấy khả năng hấp phụ NH_4^+ của vật liệu SiO_2 cao nhất ở pH=5,73 có hiệu suất phụ khoảng 40% và pH từ trong khoảng 7,0 đến 10,0 hấp phụ đạt tới cân bằng.

3.3.2. Ảnh hưởng của nồng độ

Từ kết quả thực nghiệm, cho thấy rằng khi tăng nồng độ của dung dịch amoni từ 10 ÷ 150ppm thì hiệu suất giảm từ 24 % xuống 5%.

3.3.3. Đánh giá đẳng nhiệt hấp phụ của NH₄⁺

Phương trình Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = -0,0054.C_e + 0,7772 \text{ với } R^2 = 0,93.$$

Từ phương trình đã xây dựng ta có 1/q_m = -0,054 suy ra hằng số Langmuir là K_L = -0,069.

Dựa trên cơ sở kết quả xây dựng phương trình đẳng nhiệt hấp phụ và hệ số tương quan chúng tôi thấy rằng quá trình hấp phụ NH₄⁺ tuân theo phương trình Langmuir.

3.4. Đánh giá sự hấp phụ của CeO₂@SiO₂ với ion NO₃⁻

3.4.1. Ảnh hưởng của pH

Với 6 nghiệm thức, kết quả cho thấy rằng

khi tăng pH từ 3,0 ÷ 10,5 thì hiệu suất hấp phụ tăng từ 10% lên tới 25%.

3.4.2. Ảnh hưởng của nồng độ

Từ kết quả thực nghiệm, cho thấy rằng khi tăng nồng độ đầu từ 6 ÷ 140ppm thì khả năng hấp phụ tăng dần với hiệu suất tăng từ 20% lên 27%.

3.4.3. Đánh giá nhiệt hấp phụ của NO₃⁻

Các thông số cho thấy sự hấp phụ đẳng nhiệt ion NO₃⁻ theo mô hình Langmuir và Freundlich được trình bày trong bảng 1. Từ bảng 1 cho thấy rằng hệ số tương quan R² theo mô hình đẳng nhiệt có giá trị cao (R² > 0,95) chứng tỏ sự hấp phụ ion NO₃⁻ được mô tả tốt theo cả hai mô hình. Tuy nhiên, mô hình đẳng nhiệt Freundlich thấy rằng phù hợp hơn mô hình đẳng nhiệt Langmuir do có giá trị hệ số tương quan lớn hơn. Bảng 1 cho thấy hằng số Freundlich là 4,498 và n_F >1 từ đây kết luận quá trình hấp phụ ion NO₃⁻ của CeO₂@SiO₂ xảy ra thuận lợi và dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} = 126,58mg/g.

Bảng 1. Các thông số cho quá trình khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ ion NO₃⁻ với vật liệu CeO₂@SiO₂

Mẫu	Freundlich:			Langmuir:		
	$lg(qe) = lg K_F + \frac{1}{n}lgC_e$			$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m}$		
	1/n	K _F (1/g)	R ²	K _L (1/mg)	q _m (mg/g)	R ²
CeO ₂ @SiO ₂	0,640	4,498	0,990	0,016	126,580	0,950

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công 2 mẫu vật liệu SiO₂ và CeO₂@SiO₂. Với SiO₂ được tổng hợp ở môi trường acid và CeO₂@SiO₂ được tổng hợp trong môi trường kiềm. Từ

hình thái học và tính chất vật liệu cho thấy vật liệu có kích thước nano, diện tích bề mặt riêng tương đối lớn, bản chất hấp phụ các ion trên vật liệu chủ yếu do tương

tác tĩnh điện nên vật liệu có khả năng hấp phụ các ion NO_3^- và NH_4^+ .

Khảo sát sự hấp phụ của hai vật liệu thấy rằng quá trình hấp phụ NH_4^+ của SiO_2 phù hợp với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, quá trình hấp phụ NO_3^- phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Freundlich từ đó tìm được hằng số Langmuir của quá trình SiO_2 hấp phụ ion NH_4^+ là -0,069 và hằng số Freundlich của quá trình $\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$ hấp phụ NO_3^- là 4,498.

Vật liệu nano SiO_2 đã chế tạo có khả năng hấp phụ ion NH_4^+ cao hơn so với nghiên cứu [8] đã công bố.

Khả năng hấp phụ ion NO_3^- của vật liệu composite $\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$ cao hơn so với vật liệu SiO_2 của nghiên cứu [8] đã công bố. Đáp ứng được mong muốn tổng hợp được vật liệu composite có hiệu suất hấp phụ cao hơn so với vật liệu ban đầu là SiO_2 .

Đối với việc hấp phụ NH_4^+ , NO_3^- có thể ứng dụng vào làm chất vận chuyển các chất dinh dưỡng cho cây trồng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Ma JF, (2004). Role of silicon in enhancing the resistance of plants to biotic and abiotic stresses. *Soil Sci Plant Nutr*, **50(1)**, 11-18.

[2] Amer MM and El-Emary FA, (2018). Impact of Foliar with Nano-silica in Mitigation of Salt Stress on Some Soil Properties, CropWater Productivity and

Anatomical Structure of Maize and Faba Bean. *Env. Biodiv. Soil Security*, **2**, 25 – 38.

[3] Jones L, Ennos AR and Turner SR, (2001). Cloning and characterization of irregular xylem4 (irx4): a severely lignin-deficient mutant of Arabidopsis. *Plants Journal*, **26(2)**, 205-216.

[4] Alhadhrami A, Mohamed GG, Sadek AH, Ismail SH, Ebnalwaled AA and Almalki ASA, (2022). Behavior of Silica Nanoparticles Synthesized from Rice Husk Ash by the Sol–Gel Method as a Photocatalytic and Antibacterial Agent. *Materials*, **15**, 8211.

[5] Lopez HF and Mendoza H, (2013). Temperature Effects on the Crystallization and Coarsening of Nano- CeO_2 Powders. *ISRN Nanomaterials*, **2013**, 208614, 7 pages.

[6] Nguyễn Ngọc Hóa, (2022). Nghiên cứu tổng hợp hệ vật liệu nano $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ ứng dụng làm chế phẩm sinh học cho cây trồng. Trường Đại học Quy Nhơn.

[7] L. Peiyu Y, Haiou H, Jinling H, Yuting Z and Hongyang C, (2016). The Review on Adsorption and Removing Amonia Nitrogen with Biochar on its Mechanism. *MATEC Web of Conferences*, **67**, 07006.

[8] Rujie Lv, Yong Wang, Xiuxia Yang, Yangping Wen, Xueming Tan, Yongjun Zeng, Qingyin Shang, (2021). Adsorption and leaching characteristics of ammonium and nitrate from paddy soil as affected by biochar amendment. *Plant, Soil and Environment*, **67**, 2021 (1): 8–17.

Tác giả liên hệ:

Lê Hải Đăng, khoa Hoá, trường Đại học Sư phạm Hà Nội; ĐT: 0983839947; Email: danglh@hnue.edu.vn