

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ Cu^{2+} TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ SỬ DỤNG VẬT LIỆU NANOSILICA VỎ TRÁU

Đến tòa soạn 18-02-2023

Lê Thị Mai Dung¹, Đinh Thị Diệu¹, Nguyễn Thị Hà¹, Đoàn Thị Hải Yến², Phạm Tiến Đức^{2*}

¹Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

*Email: tienducpham@hus.edu.vn; tienduchphn@gmail.com

SUMMARY

STUDY ON ADSORPTIVE REMOVAL OF Cu^{2+} IN WATER ENVIRONMENT USING NANOSILICA RICE HUSK

In this study, we investigated adsorptive removal of copper ion Cu^{2+} in water environment using nanosilica fabricated from rice husk. The nanosilica was characterized by X-ray diffraction (XRD), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Some parameters for removal of Cu^{2+} using nanosilica through adsorption technique were adsorption time 90 min, pH 7 and adsorbent dosage 10 mg/mL. Under optimum conditions, maximum removal of Cu^{2+} reached to 98.7 %. Adsorption capacity of Cu^{2+} on nanosilica decreased with increasing ionic strength while adsorption capacity reached to 50.0 mg/g. Adsorption of Cu^{2+} on nanosilica in the presence of antibiotic ciprofloxacin (CFX) was higher than that in the absence of CFX. Adsorption isotherms were well fitted by Freundlich model, suggesting that adsorption induced by both electrostatic and non-electrostatic interactions.

Keywords: Adsorption, Cu^{2+} , Water treatment, Nanosilica, Rice husk.

1. MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường nước bởi kim loại nặng đã và đang gây ra hậu quả nghiêm trọng cho môi trường và con người [1]. Vấn đề nhiễm độc ion đồng (Cu^{2+}) được ghi nhận tại nhiều quốc gia trong đó có Việt Nam [2]. Nồng độ Cu^{2+} cao có thể gây ra một số ảnh hưởng đối với sức khỏe. Nhiễm độc đồng trong thời gian ngắn có thể gây rối loạn dạ dày và nôn mửa. Việc sử dụng nước có nồng độ đồng vượt quá giới hạn cho phép trong nhiều năm có thể gây ra những bệnh về gan và thận. Khi cơ thể người hấp thụ một lượng Cu^{2+} có thể tích tụ gây bệnh Wilson. Vì vậy, việc loại bỏ ion Cu^{2+} trong môi trường nước bị ô nhiễm có ý nghĩa quan trọng.

Hiện nay có nhiều phương pháp xử lý loại bỏ ion Cu^{2+} trong môi trường nước như xử lý sinh học,

keo tụ, xúc tác quang và hấp phụ [3, 4]. Trong đó, hấp phụ được biết đến là một trong số các phương pháp xử lý hiệu quả cao phù hợp với các nước đang phát triển [5]. Phương pháp này rất phù hợp với các nước đang phát triển như Việt Nam bằng việc sử dụng các nguồn vật liệu hấp phụ rẻ tiền, sẵn có như các khoáng sét tự nhiên hoặc phụ phẩm nông nghiệp [6].

Nanosilica là vật liệu hấp phụ cơ bản có thể dễ dàng chế tạo từ phụ phẩm nông nghiệp như vỏ trấu. Nhiều công trình đã nghiên cứu hấp phụ ion kim loại nặng trên nanosilica [7]. Trong môi trường nước có thể chứa nhiều các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong đó có dư lượng kháng sinh. Kháng sinh ciprofloxacin (CFX) thuộc thể hệ thứ hai họ kháng sinh fluoroquinolon được sử dụng phổ biến nhưng rất khó phân hủy sinh học [8]. Tuy

nhiên, nghiên cứu hấp phụ Cu^{2+} trên nanosilica khi có mặt kháng sinh CFX chưa được công bố trong nước và quốc tế.

Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu xử lý Cu^{2+} bằng phương pháp hấp phụ sử dụng vật liệu nanosilica chế tạo từ vỏ trấu. Vật liệu nanosilica được xác định đặc trưng bằng các phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Các yếu tố hấp phụ quan trọng như thời gian hấp phụ, pH của dung dịch, lượng vật liệu hấp phụ được nghiên cứu tối ưu bằng phương pháp đơn biến. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich được nghiên cứu để đánh giá cơ chế hấp phụ. Ảnh hưởng của CFX tới quá trình hấp phụ đẳng nhiệt Cu^{2+} cũng được nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ, hoá chất

Vật liệu nanosilica chế tạo từ vỏ trấu theo quy trình đã được công bố trong các bài báo [9, 10]. Dung dịch chuẩn quang phổ Cu^{2+} nồng độ 1000ppm của hãng Merck. Chuẩn sắc ký kháng sinh Ciprofloxacin (CFX) độ tinh khiết 98% được cung cấp bởi hãng TCI, Nhật Bản. Các hóa chất khác được sử dụng đều có độ tinh khiết phân tích (p.A, Scharlau) hoặc tương đương.

Nồng độ kháng sinh CFX được phân tích bằng phương pháp UV-Vis trên thiết bị UV-1650PC, Shimadzu, Nhật Bản. Nồng độ Cu trong các dung dịch được phân tích bằng thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử AA-6800 (Shimadzu, Nhật Bản).

2.2. Hấp phụ xử lý Cu^{2+} bằng vật liệu nanosilica

Hấp phụ được tiến hành bằng cách hút các lượng thể tích khác nhau của dung dịch nanosilica 100 mg/mL được tiến hành trong ống falcon 15 mL sử dụng 2,0 ppm Cu^{2+} , điều chỉnh pH bằng dung dịch HCl 0,1 M và KOH 0,1M. Tiến hành lắc trong các thời gian khác nhau để nghiên cứu thời gian cân bằng.

Hiệu suất xử lý Cu^{2+} bằng vật liệu nanosilica được tính theo công thức

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

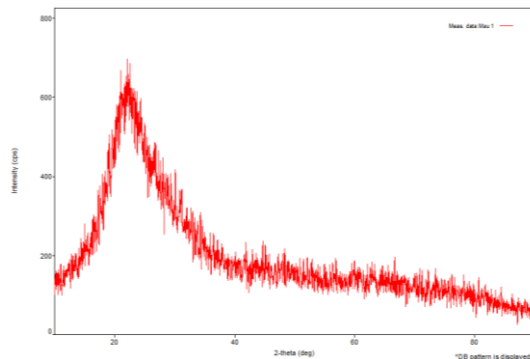
Trong đó H% là hiệu suất xử lý Cu^{2+} ; C_0 và C_e lần lượt là nồng độ ban đầu (ppm) còn lại sau hấp phụ (ppm) của Cu^{2+} .

Hấp phụ đẳng nhiệt được tiến hành trong điều kiện tối ưu khi có mặt và không có mặt kháng sinh CFX. Đường đẳng nhiệt hấp phụ ở ba nồng độ muối 1, 10, 50 mM trong các điều kiện tối ưu. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich được sử dụng để mô tả sự hấp phụ của Cu^{2+} trên vật liệu nanosilica.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

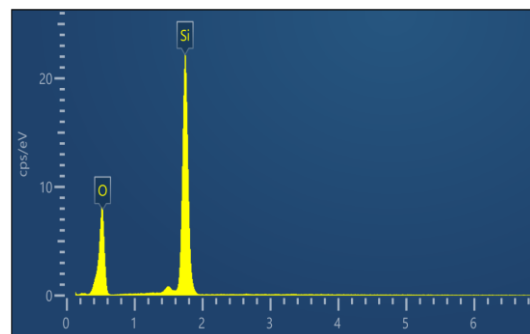
3.1. Đặc trưng của vật liệu nanosilica

Vật liệu nanosilica chế tạo từ vỏ trấu được xác định đặc trưng bằng các phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD), và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX).



Hình 1. Giảm đồ XRD của vật liệu nanosilica

Hình 1 cho thấy trên giản đồ XRD xuất hiện góc rộng có cường độ mạnh tại 2θ trong khoảng 20 – 24°, đặc trưng cho silica vô định hình [11].



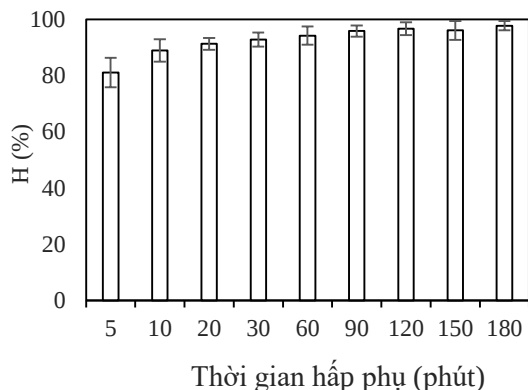
Hình 2. Phổ EDX của vật liệu nanosilica

Thành phần của vật liệu được khẳng định bằng phương pháp EDX. Kết quả trên Hình 2 chỉ ra rằng thành phần nguyên tố của vật liệu chỉ bao gồm Si và O với tỉ lệ khối lượng nguyên tố lần lượt là 35.3 và 64.7 % phù hợp với SiO_2 .

Kết quả Hình 1 và 2 chứng tỏ, vật liệu nanosilica đã được chế tạo thành công từ vỏ trấu với độ tinh khiết cao.

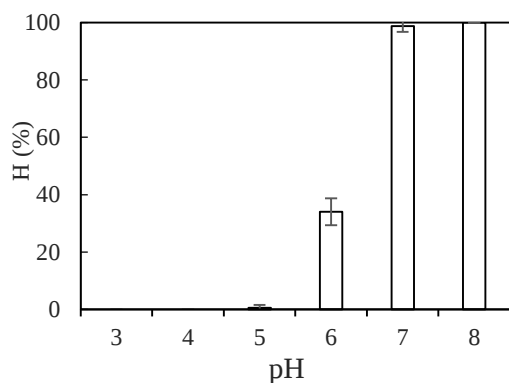
3.2. Khảo sát ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ xử lý Cu^{2+} trên vật liệu nanosilica

Hấp phụ ion kim loại nặng trên vật liệu nanosilica chịu tác động của nhiều yếu tố như thời gian hấp phụ, pH của dung dịch, và lượng vật liệu.



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ tới hiệu suất xử lý Cu^{2+} bằng vật liệu nanosilica.

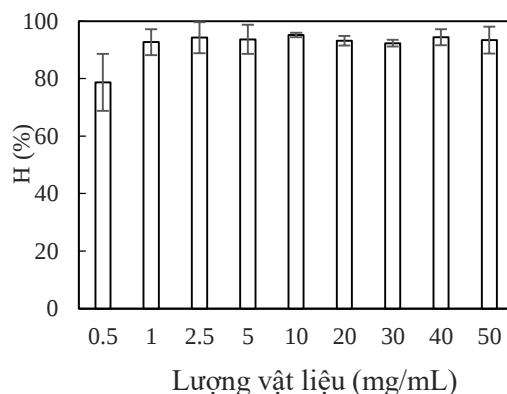
Hình 3 cho thấy khi thời gian hấp phụ tăng thì hiệu suất xử lý Cu^{2+} tăng nhanh. Sau 90 phút, hiệu suất xử lý thay đổi không đáng kể, chứng tỏ cân bằng hấp phụ đạt được sau 90 phút. Vì vậy, thời gian tối ưu để hấp phụ xử lý Cu^{2+} trong môi trường nước là 90 phút.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý Cu^{2+} bằng vật liệu nanosilica.

Hình 4 cho thấy hiệu suất xử lý Cu^{2+} bằng vật liệu nanosilica rất thấp ở pH nhỏ. Khi tăng pH hiệu suất xử lý tăng. Ở pH dưới 6 tỉ trọng điện tích âm của vật liệu nanosilica chưa đủ lớn để lưu giữ các ion mang điện dương Cu^{2+} [12]. Khi pH > 6.0 hiệu suất xử lý tăng lên đáng kể. Tại pH = 7, hiệu suất xử lý đạt gần 99 % trong khi sai khác giữa các thí nghiệm lặp lại thể hiện bằng độ lệch chuẩn rất nhỏ.

Kết quả này thuận lợi khi xử lý mẫu thực tiễn với môi trường pH trung tính. Vì vậy pH =7 được giữ cố định cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 5. Ảnh hưởng của lượng vật liệu tới hiệu suất xử lý Cu^{2+} bằng vật liệu nanosilica.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng vật liệu nanosilica tới hiệu suất xử lý Cu^{2+} trên Hình 5 cho thấy khi tăng lượng vật liệu hiệu suất xử lý tăng và đạt giá trị cực đại tại 10 mg/mL. Vì vậy, 10 mg/mL là lượng vật liệu tối ưu để xử lý Cu^{2+} bằng nanosilica.

3.3. Hấp phụ đẳng nhiệt Cu^{2+} trên vật liệu nanosilica khi không có và khi có kháng sinh CFX

Ảnh hưởng của lực ion tới sự hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu nanosilica tại hai nồng độ muối 1 mM và 10 mM tại pH=7 khi không có CFX và khi có CFX được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1. Hấp phụ đẳng nhiệt Cu^{2+} trên vật liệu nanosilica khi không có và có CFX mô tả bằng mô hình Freundlich

	Thông số	Nồng độ muối NaCl (mM)	
		1	10
Khi không có CFX	K_F	0,46	0,45
	n	1,01	1,12
	R^2	0,9706	0,9738
	Q max	40.3	29.3
Khi có CFX	K_F	0.994	0.91
	n	1.49	1.60
	R^2	0.9695	0.9837
	Q max	50.0	37.5

Kết quả trên Bảng 1 cho thấy hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu nanosilica tại hai nồng độ muối NaCl 1

mM và 10 mM khi không có và khi có mặt kháng sinh CFX phù hợp hơn với mô hình nhiệt Freundlich với hệ số R^2 đều lớn hơn 0,96. Bảng 1 cho thấy sự hấp phụ của Cu^{2+} trên vật liệu nanosilica tại hai nồng độ lực ion, khi có CFX, dung lượng hấp phụ cực đại đều cao hơn so với khi không có mặt kháng sinh CFX. Điều đó chứng tỏ Cu^{2+} mang điện âm đã tạo phức cặp ion với CFX mang điện âm ở pH > pKa1. Hiện tượng này tương tự hấp phụ của ion Cu và được phẩm diclofenac trên vật liệu tự nhiên [13]. Do quá trình tạo phức nên hấp phụ tạo thành đa lớp tương tác giữa các phân tử phức Cu-CFX trên bề mặt vật liệu nanosilica nên hệ số n trong mô hình của Freundlich tăng gấp 1,4 lần khi có mặt của CFX. Kết quả này tương tự hấp phụ Cu^{2+} trên đá ong khi có mặt của các thành phần hợp chất hữu cơ tự nhiên có mặt trong thành phần đá ong [14].

Nanosilica chế tạo từ vỏ trấu là vật liệu hấp phụ hiệu năng cao có khả năng xử lý nhiều hợp chất hữu cơ đã được nghiên cứu hệ thống [15]. Nghiên cứu này mở ra ứng dụng mới trong hấp phụ ion kim loại nặng, đặc biệt có khả năng hấp phụ đồng thời kim loại nặng và các chất gây ô nhiễm hữu cơ.

4. KẾT LUẬN

Bài báo đã nghiên cứu hấp phụ xử lý Cu^{2+} sử dụng vật liệu nanosilica chế tạo từ vỏ trấu. Đặc trưng của vật liệu nanosilica được xác định bằng các phương pháp XRD và EDX. Thời gian hấp phụ, pH, và lượng vật liệu tối ưu để xử lý Cu^{2+} bằng nanosilica lần lượt là 90 phút, pH= 7 và 10 mg/mL. Khi áp dụng các điều kiện hấp phụ tối ưu, hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} đạt trên 98 %. Khi có mặt của kháng sinh CFX, dung lượng hấp phụ Cu^{2+} trên nanosilica tăng lên do quá trình tạo phức cặp ion của Cu^{2+} mang điện dương và CFX mang điện âm trên bề mặt của vật liệu nanosilica. Hấp phụ đẳng nhiệt của Cu^{2+} trên vật liệu nanosilica phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Freundlich.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] T.M.T. Nguyen, T.P.T. Do, T.S. Hoang, N.V. Nguyen, H.D. Pham, T.D. Nguyen, T.N.M. Pham, T.S. Le, T.D. Pham, (2018). Adsorption of Anionic Surfactants onto Alumina: Characteristics, Mechanisms, and Application for

Heavy Metal Removal. *International Journal of Polymer Science*, **2018**, 11.

[2] T.D. Pham, H.H. Nguyen, N.V. Nguyen, T.T. Vu, T.N.M. Pham, T.H.Y. Doan, M.H. Nguyen, T.M.V. Ngo, (2017). Adsorptive Removal of Copper by Using Surfactant Modified Laterite Soil. *Journal of Chemistry*, **2017**, 10.

[3] F. Fu, Q. Wang, (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, **92(3)**, 407-418.

[4] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, (2015). Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *Science of The Total Environment*, **532**, 112-126.

[5] S. Babel, T.A. Kurniawan, (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, **97(1-3)**, 219-243.

[6] Y. Dai, N. Zhang, C. Xing, Q. Cui, Q. Sun, (2019). The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review. *Chemosphere*, **223**, 12-27.

[7] M. Machida, B. Fotoohi, Y. Amamo, L. Mercier, (2012). Cadmium(II) and lead(II) adsorption onto hetero-atom functional mesoporous silica and activated carbon. *Applied Surface Science*, **258(19)**, 7389-7394.

[8] N.T. Nguyen, T.H. Dao, T.T. Truong, T.M.T. Nguyen, T.D. Pham, (2020). Adsorption characteristic of ciprofloxacin antibiotic onto synthesized alpha alumina nanoparticles with surface modification by polyanion. *Journal of Molecular Liquids*, **309(6)**, 113150.

[9] T.D. Dinh, M.N. Phan, D.T. Nguyen, T.M.D. Le, A.K. Nadda, A.L. Srivastav, T.N.M. Pham, T.D. Pham, (2022). Removal of beta-lactam antibiotic in water environment by adsorption technique using cationic surfactant functionalized nanosilica rice husk. *Environmental Research*, **210(1-3)**, 112943.

[10] T.T.T. Truong, T.N. Vu, T.D. Dinh, T.T. Pham, T.A.H. Nguyen, M.H. Nguyen, T.D. Nguyen, S.-i. Yusa, T.D. Pham, (2021).

Adsorptive removal of cefixime using a novel adsorbent based on synthesized polycation coated nanosilica rice husk. *Progress in Organic Coatings*, **158(9)**, 106361.

[11] T.D. Pham, T.T. Bui, T.T. Trang Truong, T.H. Hoang, T.S. Le, V.D. Duong, A. Yamaguchi, M. Kobayashi, Y. Adachi, (2020). Adsorption characteristics of beta-lactam cefixime onto nanosilica fabricated from rice husk with surface modification by polyelectrolyte. *Journal of Molecular Liquids*, **298**, 111981.

[12] T.D. Pham, T.T. Bui, V.T. Nguyen, T.K.V. Bui, T.T. Tran, Q.C. Phan, T.D. Pham, T.H. Hoang, (2018). Adsorption of Polyelectrolyte onto Nanosilica Synthesized from Rice Husk:

Characteristics, Mechanisms, and Application for Antibiotic Removal. *Polymers*, **10(2)**, 220.

[13] M. Graouer-Bacart, S. Sayen, E. Guillon, (2016). Adsorption and co-adsorption of diclofenac and Cu(II) on calcareous soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **124**, 386-392.

[14] Phan Minh Nguyet, Pham Thuy Nga, Pham Thi Ngoc Mai, Pham Tien Duc, Nguyen The Dung, (2021). Adsorption characteristics of cationic surfactant onto nanosilica synthesized from rice husk. *Journal of Analytical Sciences*, **26**, 216-219.

[15] Phạm Tiến Đức, Phạm Luận, Trần Tứ Hiếu, Ngô Thị Mai Việt, Chu Đình Bính, (2009). Khảo sát dung lượng hấp phụ các ion kim loại nặng của vật liệu hấp phụ đá ong biến tính có gia thêm đất hiếm, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **14(2)**, 103-109.