

XỬ LÝ FLUORIDE TRONG NƯỚC BẰNG HỆ OXIDE ZrO_2-CeO_2

Nước nhiễm độc fluoride từ lâu đã được biết đến là một trong những nguyên nhân gây ra các bệnh mạn tính về răng và xương ở người và động vật. Nhiều phương pháp xử lý cũng như các vật liệu xử lý fluoride khác nhau đã được đề nghị. Tuy nhiên, mặc dù có khả năng loại bỏ tốt fluoride, tốc độ xử lý của các loại vật liệu này thường chậm, không phù hợp để ứng dụng xử lý nước uống. Nhóm các nhà khoa học thuộc Đại học Khoa học và công nghệ Trung Quốc vừa qua đã tổng hợp một loại vật liệu mới, kết hợp oxide ZrO_2 và CeO_2 , vốn là những oxide có ái lực mạnh với F^- để có thể hấp phụ không chỉ mạnh mà còn nhanh fluoride trong nước.

Nước ô nhiễm fluoride

Fluoride (F^-) là thành phần thiết yếu đối với sức khỏe con người và động vật, vốn được hấp thu chủ yếu thông qua thực phẩm và nước uống chứa fluoride. Khoa học chứng minh sự hiện diện của fluoride trong nước uống khoảng từ 0,5-1,0 $mg.L^{-1}$ có thể thúc đẩy tốt quá trình hình thành và bảo vệ các cấu trúc xương và răng trong cơ thể. Tuy nhiên, nếu hàm lượng fluoride vượt ngưỡng an toàn, nó có thể gây ra các căn bệnh mạn tính như bệnh fluorosis (nhiễm độc fluor) ở xương và răng [1]. Căn bệnh này là nguyên nhân gây ra các triệu chứng như những vết lõm đốm ở răng, vôi hóa dây chằng, dị tật xương (hình 1) và các rối loạn sinh lý khác. Điều quan trọng là cho đến thời điểm hiện tại, các nhà khoa học vẫn chưa tìm ra giải pháp điều trị đối với căn bệnh này, khiến cho việc phòng tránh dư fluoride trở thành biện pháp khả thi duy nhất để kiểm soát bệnh.

Fluoride hiện diện trong các nguồn nước tự nhiên cũng như trong các dẫn xuất khác nhau của khí fluor, vốn là nguyên tố có hàm lượng



Hình 1: xương biến dạng do bệnh fluorosis

đôi dào, đứng thứ 13 trong vỏ trái đất. Nước biển thường chứa khoảng 1 $mgF.L^{-1}$ còn nước sông và nước hồ thường chứa ít hơn 0,5 $mgF.L^{-1}$. Tuy nhiên, đối với các nguồn nước ngầm, hàm lượng fluoride có thể nhiều hơn hoặc ít hơn, phụ thuộc vào thành phần đá và các khoáng chất chứa fluoride mà nguồn nước đi qua [2]. Một điều lưu ý là hàm lượng fluoride trong nước có thể được hạn chế nhờ vào sự hiện diện đồng thời của ion calcium do độ tan ít của muối CaF_2 . Nếu hàm lượng ion calcium trong nước khoảng 40 $mg.L^{-1}$, thì nồng

độ fluoride trong nước tối đa chỉ có thể là 3,1 $mg.L^{-1}$. Vì vậy, hàm lượng fluoride cao trong nước thường được tìm thấy ở các tầng nước nghèo calcium trong nước ngầm cũng như trong các khu vực mà lượng khoáng chứa fluor dồi dào. Ngoài ra, nồng độ fluoride trong nước ngầm còn có thể tăng lên thông qua quá trình trao đổi cation calcium bằng sodium, tạo ra các muối NaF có độ tan cao [3].

Vấn đề ô nhiễm fluoride ngày càng trở nên nghiêm trọng hơn trên thế giới. Tại Việt Nam, Phú Yên là tỉnh có lượng nước nhiễm fluoride quá mức cho phép cao nhất nước. Sự ô nhiễm fluoride không chỉ có nguồn gốc tự nhiên, đến từ các khoáng chất chứa fluoride trong vỏ trái đất, mà một phần không nhỏ còn đến từ những hoạt động nông nghiệp và công nghiệp của con người, chẳng hạn như nước thải các ngành sản xuất thép, nhôm, thủy tinh... Tiếp xúc với lượng lớn fluoride thường xuyên thông qua nước uống có thể gây ra cho con người và các động vật xung quanh các vấn đề về sức khỏe. Đối với một người bình thường, lượng fluoride nhiễm vào cơ thể (số $mg F^-$ trên 1 kg cơ thể) phụ

thuộc vào lượng fluoride có trong nước uống và lượng nước người đó uống hàng ngày. Tuy nhiên, nhiều nghiên cứu đã chỉ ra, vào thời điểm khí hậu ôn hòa, phơi nhiễm fluoride thường đạt giá trị 0,6 mg/người tại những khu vực ít fluor và lên đến 2 mg/người ở những khu vực bị fluor hóa [4].

Kử lý fluoride trong nước

Rất nhiều kỹ thuật xử lý nhằm loại bỏ fluoride trong nước uống đã được nghiên cứu trong những năm vừa qua, bao gồm phương pháp hấp phụ [5], trao đổi ion [6], thẩm tách [7], thẩm thấu ngược [8]... Giữa những phương pháp này, hấp phụ dường như là giải pháp thích hợp nhất để loại bỏ F^- nhờ giá thành thấp, tính đơn giản trong thiết kế và lắp đặt các hệ thống hấp phụ. Từ đó, một số lượng lớn các vật liệu hấp phụ cũng đã được đề nghị, như zeolite [9], than hoạt tính [10], chất trao đổi ion tổng hợp [11], hydroxide kép [12]. Tuy nhiên, dù đều có thể làm giảm hàm lượng fluoride xuống thấp hơn 2 mg.L^{-1} , hầu hết các vật liệu này đều thể hiện khả năng xử lý fluoride chậm, không phù hợp để ứng dụng xử lý nước uống. Hơn nữa, một vài vật liệu đã nghiên cứu phải được sử dụng trong những điều kiện pH khắc nghiệt và thải ra sản phẩm khó loại khỏi nước uống.

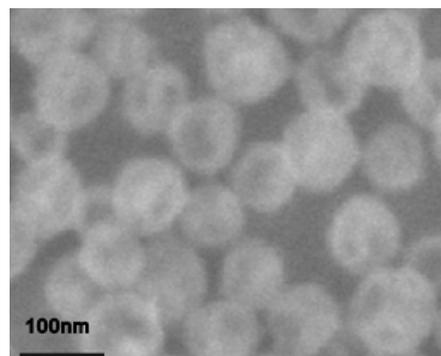
Theo một vài nghiên cứu gần đây, oxide La(III), Ce(IV), Y(III) và Zr(IV) cho thấy có khả năng hấp phụ fluoride cao [13]. Đặc biệt, giữa những chất này, oxide Zr(IV) đã thu hút sự chú ý lớn của các nhà khoa học nhờ vào ái lực liên kết cao giữa ion Zr^{4+} và ion F^- [14]. Bên cạnh đó, những vật liệu hấp phụ dựa trên cơ sở oxide cerium cũng thể hiện khả năng thu hồi tốt fluoride, đồng thời có giá thành thấp, thân thiện môi trường và bền hóa học [15]. Vì vậy, một sự kết hợp giữa hai oxide ZrO_2 và CeO_2 được mong chờ có thể tạo

ra một loại vật liệu mới sở hữu đồng thời những ưu điểm của hai oxide, nhằm hấp phụ hiệu quả fluoride trong nước.

Xuất phát từ cơ sở đó, nhóm nghiên cứu của Jinhui Liu thuộc Khoa Khoa học vật liệu, Đại học Khoa học và công nghệ Trung Quốc, đã tiến hành tổng hợp vật liệu mới dựa trên nền tảng oxide ZrO_2-CeO_2 nanocage (lồng oxide kép ở kích thước nano) nhằm ứng dụng xử lý loại bỏ fluoride trong nước. Kết quả của nghiên cứu này vừa được đăng trên tạp chí Chemical Engineering Journal năm 2013 [16].

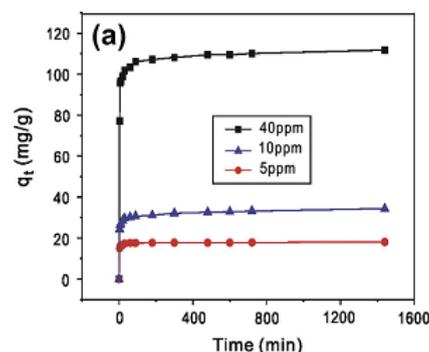
Tổng hợp vật liệu hấp phụ ZrO_2-CeO_2 và khảo sát khả năng hấp phụ

Vật liệu nanocage ZrO_2-CeO_2 được nhóm của Jinhui Liu tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ các tiền chất ban đầu là zirconyl chloride octahydrate và cerium nitrate hexahydrate. Đầu tiên, 4 mL $Ce(NO_3)_3$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ được hòa vào 60 ml ethylene glycol, rồi được chuyển vào trong bình phản ứng Teflon và nung ở 180°C trong vòng 16 giờ. Sau phản ứng, 12 ml dung dịch $ZrOCl_2$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ được cho thêm vào hỗn hợp trên và tiếp tục được nung ở 180°C trong vòng 8 giờ. Sản phẩm tạo thành được rửa với ethanol, sau đó được sấy ở 60°C trong 6 giờ để thu được vật liệu hấp phụ cuối cùng (hình 2).



Hình 2: ảnh kính hiển vi điện tử quét của các hạt nanocage ZrO_2-CeO_2

Để khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu nanocage ZrO_2-CeO_2 vừa được tổng hợp, nhóm nghiên cứu đã chuẩn bị các dung dịch nước nhiễm fluoride với nồng độ từ 5, 10 và 40 mg.L^{-1} bằng cách pha loãng từ dung dịch mẹ (nồng độ 1000 mg.F.L^{-1}). Sau đó, 0,05 g nanocage ZrO_2-CeO_2 được cho vào trong từng dung dịch fluoride và khuấy ở tốc độ 140 vòng/phút. Cứ sau một khoảng thời gian, 5 ml dung dịch được rút ra, lọc với màng lọc có đường kính 0,22 μm và đem đi xác định nồng độ F^- .



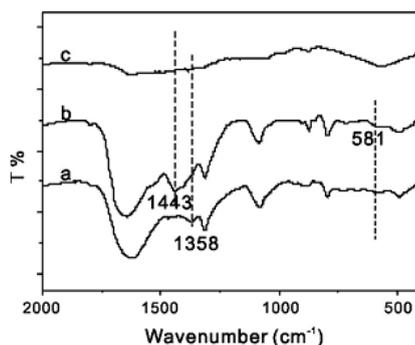
Hình 3: đường cong động học hấp phụ của nanocage ZrO_2-CeO_2 đối với các dung dịch fluoride ở nồng độ khác nhau

Hình 3 thể hiện động học của quá trình hấp phụ fluoride trên nanocage ZrO_2-CeO_2 ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$) với nồng độ ban đầu của fluoride dao động từ 5, 10 đến 40 mg.L^{-1} ở pH 4. Kết quả cho thấy trong cả 3 trường hợp, quá trình hấp phụ diễn ra rất nhanh trong 10 phút đầu tiên, sau đó hấp phụ dần đạt đến trạng thái cân bằng, tuân theo động học giả bậc 2. Tại thời điểm cân bằng, hàm lượng F^- hấp phụ trên xúc tác lần lượt là 7,93, 33,13 và $111,6 \text{ mg/g}$ xúc tác, ứng với nồng độ đầu 5, 10, 40 mg.F.L^{-1} . Như vậy, nanocage ZrO_2-CeO_2 không những có dung lượng hấp phụ nhanh, mà còn có tốc độ hấp phụ F^- rất đáng kể, đặc biệt đối với dung dịch chứa $0,5 \text{ mg.F.L}^{-1}$, sau 10 phút, gần 70% fluoride tan trong nước đã được hấp phụ lên các

nanocage ZrO_2-CeO_2 .

Cơ chế hấp phụ

Để có thể giải thích khả năng hấp phụ fluoride mạnh và nhanh trên các nanocage ZrO_2-CeO_2 , cũng như tìm hiểu cơ chế hấp phụ của chúng, những mẫu ZrO_2-CeO_2 trước, sau hấp phụ và sau khi được nung ở $800^\circ C$ lần lượt được khảo sát bằng phổ hồng ngoại FTIR (hình 4).



Hình 4: phổ FTIR của các mẫu nanocage ZrO_2-CeO_2 (a) trước hấp phụ, (b) sau hấp phụ và (c) sau khi nung ở $800^\circ C$

Mẫu ZrO_2-CeO_2 trước hấp phụ fluoride cho thấy có 1 peak hấp thụ ở 1358 cm^{-1} , vốn là dao động biến dạng của liên kết Zr-OH. Nhưng sau khi hấp phụ fluoride, peak này gần như biến mất khỏi phổ IR. Đồng thời, hai peak mới xuất hiện lần lượt ở 581 và 1433 cm^{-1} vốn thuộc về liên kết M-F trong đó M là Zr và Ce [17, 18]. Những quan sát này chứng tỏ khi hấp phụ fluoride, các ion fluoride đã thay thế phần lớn các nhóm hydroxyl trên bề mặt nối với zirconium. Thú vị không kém, khi nung mẫu vật liệu ở nhiệt độ cao, hàm lượng nhóm OH ngày càng giảm dần (ở $800^\circ C$, peak 1358 cm^{-1} hoàn toàn biến mất), tương ứng với khả năng hấp phụ fluoride ngày càng giảm. Như vậy, những nhóm hydroxyl trên bề mặt của oxide ZrO_2-CeO_2 đóng vai trò quan trọng trong việc hấp phụ fluoride. Điều này phù hợp với những nghiên cứu trước đây khi cho rằng sau khi

thủy phân với nước, bề mặt của oxide chứa nhiều nhóm hydroxyl, và những nhóm này là những tâm hoạt tính hấp phụ rất tốt đối với nhiều loại anion khác nhau trong nước [19].

Những kết quả trên cho thấy tiềm năng ứng dụng rất lớn của hệ nanocage ZrO_2-CeO_2 đối với việc xử lý fluoride trong nước uống. Không chỉ hấp phụ nhanh và mạnh fluoride, nghiên cứu của Jinhuai Liu còn giúp làm sáng tỏ một phần cơ chế hấp phụ của các hệ oxide đối với ion F^- , cho phép mở ra nhiều hướng nghiên cứu mới trong tương lai trên các đối tượng vật liệu oxide hấp phụ khác ■

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

- [1] World Health Organization, Guidelines for drinking water quality [Electronic Resource]: Incorporating first addendum (vol. 1). Recommendations (2006) pp. 375-377. Geneva, Switzerland: WHO Press.
- [2] V.K. Saxena, S. Ahmed, Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interaction study, *Environmental Geology*, 49(9) (2001) 1084-1087.
- [3] D.K. Nordstrom, E. A. Jenne, Fluorite solubility equilibria in selected geothermal waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41 (1977) 175-188.
- [4] W. Binbin, Z. Baoshan, W. Hongying, P. Yakun, T. Yuehua, Dental caries in fluorine exposure areas in China, *Environmental Geochemistry and Health*, 27 (2005) 285-288.
- [5] A.A.M. Daifullah, S.M. Yakout, S.A. Elreefy, Adsorption of fluoride in aqueous solutions using $KMnO_4$ modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (2007) 633-643.
- [6] K. Vaaramaa, J. Lehto, Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange, *Desalination*, 155 (2003) 157-170.
- [7] Z. Amor, B. Bariou, N. Mameri, M. Taky, A. Nicolas, A. Elmidaoui, Fluoride removal from brackish water by electro dialysis, *Desalination*, 133 (2001) 215-223.
- [8] P.I. Ndiaye, P. Moulin, L. Dominguez, J.C.F. Millet, Charbit, Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation, *Desalination*, 173 (2005) 25-32.
- [9] M.S. Onyango, Y. Kojima, A. Kumar, D. Kuchar, M. Kubota, H. Matsuda, Uptake of fluoride by Al^{3+} -pretreated low-silica synthetic zeolites: adsorption equilibrium and rate studies, *Separation Science and Technology*, 41 (2006) 683-704.
- [10] A.A.M. Daifullah, S.M. Yakout, S.A. Elreefy, Adsorption of fluoride in aqueous solutions using $KMnO_4$ -modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 633-643.
- [11] N. Viswanathan, S. Meenakshi, Role of metal ion incorporation in ion exchange resin on the selectivity of fluoride, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 920-930.
- [12] L. Lv, J. He, M. Wei, D.G. Evans, Z.L. Zhou, Treatment of high fluoride concentration water by MgAl- CO_3 layered double hydroxides: kinetic and equilibrium studies, *Water Res.* 41 (2007) 1534-1542.
- [13] S. Meenakshi, C.S. Sundaram, R. Sukumar, Enhanced fluoride sorption by mechanochemically activated kaolinites, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 164-172.
- [14] X.M. Dou, D. Mohan, C.U. Pittman, S. Yang, Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide, *Chem. Eng. J.* 198 (2012) 236-245.
- [15] L. Chen, T.J. Wang, H.X. Wu, Y. Jin, Y. Zhang, X.M. Dou, Optimization of a Fe-Al-Ce nano-adsorbent granulation process that used spray coating in a fluidized bed for fluoride removal from drinking water, *Powder Technol.* 206 (2011) 291-296.
- [16] J. Wang, W. Xu, L. Chen, Y. Jia, L. Wang, X.J. Huang, J. Liu, Excellent fluoride removal performance by CeO_2-ZrO_2 nanocages in water environment, *Chem. Engineer. J.* 231 (2013) 198-205.
- [17] X.M. Dou, D. Mohan, C.U. Pittman, S. Yang, Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide, *Chem. Eng. J.* 198 (2012) 236-245.
- [18] W.S. Dong, F.Q. Lin, C.L. Liu, M.Y. Li, Synthesis of ZrO_2 nanowires by ionic-liquid route, *J. Colloid Interface Sci.* 333 (2009) 734-740.
- [19] S. Tokunaga, M.J. Haron, S.A. Wasay, K.F. Wong, K. Laosangthum, A. Uchiuni, Removal of fluoride ions from aqueous solutions by multivalent metal compounds, *Int. J. Environ. Studies* 48 (1995) 17-28.