

HẤP PHỤ ASEN TRONG NƯỚC BẰNG THAN SINH HỌC PHỦ SẮT

Xử lý Asen trong các nguồn nước khác nhau trên thế giới luôn là một nhu cầu cấp thiết vì những tác động có hại của Asen đối với môi trường và sức khỏe con người. Nhiều phương pháp đã được đề nghị, trong đó hấp phụ là kỹ thuật được sử dụng nhiều nhất nhờ tính đơn giản trong vận hành. Tuy nhiên, tìm kiếm một loại vật liệu hấp phụ Asen vừa hiệu quả vừa có chi phí thấp, thân thiện với môi trường vẫn còn là một thách thức đối với các nhà khoa học. Để vượt qua các giới hạn trên, nhóm nghiên cứu của giáo sư Bin Gao, thuộc Phòng thí nghiệm trọng điểm hóa phân tích ứng dụng đời sống (Đại học Nam Kinh, Trung Quốc) hợp tác với Khoa Công nghệ sinh học và nông nghiệp (Đại học Florida, Hoa Kỳ) đã đề nghị sử dụng than sinh học phủ sắt (Fe) tổng hợp từ vỏ cây mại châu để tạo ra một loại vật liệu mới rẻ tiền, có khả năng hấp phụ Asen không thua kém các sản phẩm được điều chế bởi các quy trình phức tạp, chi phí cao.

Ô nhiễm Asen

Asen là một trong những nguyên tố gây ô nhiễm môi trường phổ biến nhất trên thế giới [1]. Kết quả nghiên cứu cho thấy ô nhiễm Asen có thể đến từ nhiều nguồn, thậm chí là từ nước mưa. Những hợp chất vô cơ chứa Asen có thể tan vào nước mưa rồi thấm xuống mạch nước ngầm nhờ vào độ tan và độ linh động cao của chúng trong nước, dù ở môi trường trung tính, acid hay bazơ. Ở môi trường pH trung tính, các hợp chất chứa Asen chủ yếu tồn tại dưới dạng Asenate (H_2AsO_4 , As(V)) hay Asenite (H_3AsO_3 , As(III)) [2]. Sự ô nhiễm Asen trong nước ngầm đã trực tiếp tác động đến hàng triệu người

trên thế giới [3]. Nhiều nghiên cứu đã khẳng định các hợp chất chứa Asen có tác động nghiêm trọng đến sức khỏe con người (hình 1) [4, 5], trong đó Cơ quan quốc tế nghiên cứu về ung thư đã xếp các chất này vào nhóm 1: những tác nhân gây ung thư nguy hiểm nhất [4]. Năm 1993, Tổ chức y tế thế giới (WHO) đã ra khuyến cáo hàm lượng tối đa của Asen trong nước uống chỉ được phép ở mức 10 $\mu\text{g/l}$ [6]. Chính vì vậy, phát triển các phương pháp nhằm loại bỏ Asen khỏi nước uống và nước thải trở thành nhu cầu cấp thiết đối với xã hội nói chung và các nhà khoa học nói riêng.

Các phương pháp loại bỏ Asen trong nước

Nhiều phương pháp loại bỏ Asen trong nước đã được đề nghị, ví dụ như tiến hành kết tủa, sử dụng màng lọc, trao đổi ion..., trong đó hấp phụ là kỹ thuật được sử dụng nhiều nhất nhờ sự đơn giản trong vận hành, chi phí tương đối thấp và không sinh ra các loại bùn thải [7]. Một số lượng phong phú các chất hấp phụ, vì thế, đã được phát triển và ứng dụng vào lĩnh vực xử lý nước trong những thập kỷ vừa qua [8]. Đặc biệt, sắt oxyhydroxide dạng bột được xem là một trong những chất hấp phụ Asen trong nước tốt nhất [9]. Tuy nhiên, việc tách bột sắt oxyhydroxide sau khi xử lý cần những quy trình lọc, lắng cồng kềnh, đẩy giá thành của toàn bộ quy trình xử lý Asen lên cao [10]. Carbon (than) hoạt tính cũng là một



Hình 1: bàn tay của một nạn nhân bị nhiễm độc Asen

lựa chọn thường được đề nghị để xử lý các chất ô nhiễm trong nước nhờ diện tích bề mặt riêng lớn, sự phong phú các nhóm chức trên bề mặt và cấu trúc lỗ xốp được phát triển tốt. Mặc dù vậy, than hoạt tính tỏ ra không phù hợp để loại bỏ các chất ô nhiễm tồn tại dưới dạng anion như Asen vì hầu hết bề mặt của than hoạt tính tích điện âm [11]. Kết hợp bột sắt oxyhydroxide với than hoạt tính như một hợp chất composite, vì vậy đã được nhiều nghiên cứu tiến hành [12]. Dạng hợp chất composite này gần như ngay lập tức cho thấy triển vọng khi xử lý hiệu quả Asen trong nước. Nhưng hướng nghiên cứu này vẫn còn một hạn chế: cho đến thời điểm hiện tại, sản xuất than hoạt tính vẫn là một quá trình có chi phí cao và không thân thiện với môi trường. Do đó, tìm kiếm một chất hấp phụ thay thế có giá thành thấp hơn nhằm loại bỏ Asenic khỏi nước vẫn đang là mục tiêu chung của các nhà khoa học.

Ứng dụng than sinh học để xử lý Asen

Than sinh học (biochar, hình 2) là một vật liệu chứa carbon khác, vốn có thể thu được từ quá trình nhiệt phân chất thải và các sản phẩm phụ của ngành nông nghiệp. Vật liệu này được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực về môi trường, chẳng hạn như chất hấp phụ [13] nhờ vào giá thành thấp và mức độ phổ biến rộng rãi. Tuy nhiên, cho đến thời điểm hiện tại, có rất ít nghiên cứu đề nghị sử dụng than sinh học cho mục đích loại bỏ Asen trong nước. Trong một nghiên cứu trước, Zhang và các cộng sự [14] đã tổng hợp thành công than sinh học nạp các hạt Fe_2O_3 từ quá trình nhiệt phân sinh khối với $FeCl_3$. Sản phẩm này cho thấy khả năng hấp phụ Asen rất hiệu quả. Nhưng thật đáng tiếc, nguồn nguyên liệu đầu vào thường cần phải được xử lý với một lượng lớn muối sắt, khiến cho quá trình tổng hợp Fe_2O_3 /than sinh học dễ sinh ra một lượng bùn lớn, gây khó khăn trong sản xuất quy mô lớn. Vì vậy, một lần nữa, những nghiên cứu nhằm tìm ra phương pháp đơn giản hơn để điều chế than sinh học nạp sắt cần tiếp tục được triển khai.

Gần đây, trong một báo cáo của giáo sư Bin Gao, thuộc Phòng thí nghiệm trọng điểm hóa phân tích ứng dụng đời sống (Đại học Nam Kinh, Trung



Hình 2: các loại than sinh học

Quốc) hợp tác với Khoa Công nghệ sinh học và nông nghiệp (Đại học Florida, Hoa Kỳ), than sinh học đã được điều chế từ vỏ cây mại châu và được phủ các hạt nano sắt bằng quá trình nhiệt phân đơn giản của muối sắt nhằm mục tiêu tạo ra một vật liệu mới với chi phí thấp có thể hấp phụ tốt As(V) trong nước [15].

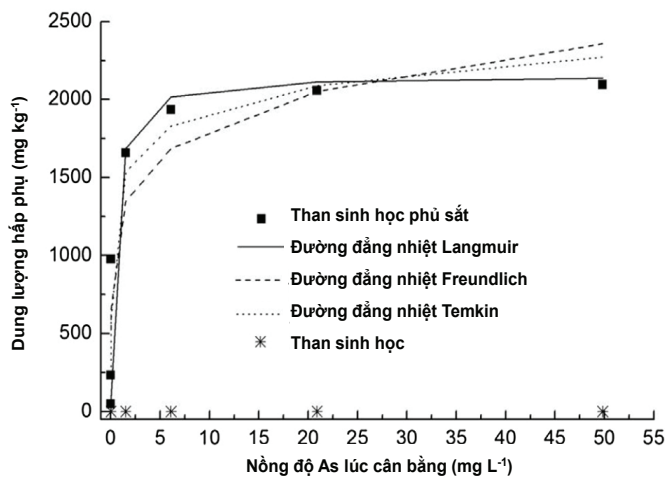
Tổng hợp vật liệu hấp phụ dựa trên than sinh học phủ sắt

Trong nghiên cứu của giáo sư Bin Gao, vỏ cây mại châu sau khi sấy khô được nghiền bằng máy xay để thu được các hạt có kích thước từ 0,5-1 mm. Bột này được nung trong lò ống ở $600^{\circ}C$, thời gian nung 2 giờ, trong môi trường khí N_2 . Sản phẩm than sinh học sau khi sinh ra được rửa với nước khử ion vài lần rồi sấy ở $80^{\circ}C$. Than sinh học được phủ sắt thông qua quá trình nhiệt phân đơn giản muối sắt theo phương trình: $Fe(NO_3)_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3HNO_3$

Đầu tiên, 7,23 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ được hòa tan trong 40 ml nước khử ion. Dung dịch này sẽ được trộn với 10 g than sinh học trong 12 giờ dưới điều kiện khuấy từ liên tục và tiếp theo được làm khô ở $100-120^{\circ}C$. Cuối cùng, sản phẩm composite Fe_2O_3 /than sinh học được rửa lại với nước khử ion vài lần để loại bỏ sắt hydroxide bề mặt và sấy lại ở $80^{\circ}C$ trong tủ sấy. Một mẫu than sinh học không phủ sắt cũng được điều chế trong điều kiện tương tự như trên nhằm mục đích so sánh trong các khảo sát sau.

Khả năng hấp phụ Asen của than sinh học phủ sắt

Khả năng hấp phụ Asen của than sinh học phủ sắt được khảo sát ở 20°C trong một cốc thủy tinh chứa 50 ml dung dịch Asenate với nồng độ dao động từ 0,1 đến 55 mg/l và 0,1 g chất hấp phụ. Giá trị pH của dung dịch này được hiệu chỉnh bằng NaOH hoặc HCl. Sau đó, cốc thủy tinh được lắc trong 24 giờ để quá trình hấp phụ xảy ra. Hình 3 trình bày kết quả so sánh khả năng hấp phụ As(V) của hai mẫu Fe₂O₃/than sinh học và than sinh học ban đầu. Kết quả này cho thấy rất ít As(V) được hấp phụ lên than sinh học, trong khi đó mẫu than sinh học phủ sắt có khả năng hấp phụ mạnh mẽ. Khi nồng độ đầu của As(V) trong nước càng cao, khả năng hấp phụ As(V) trên than sinh học phủ sắt càng gia tăng.

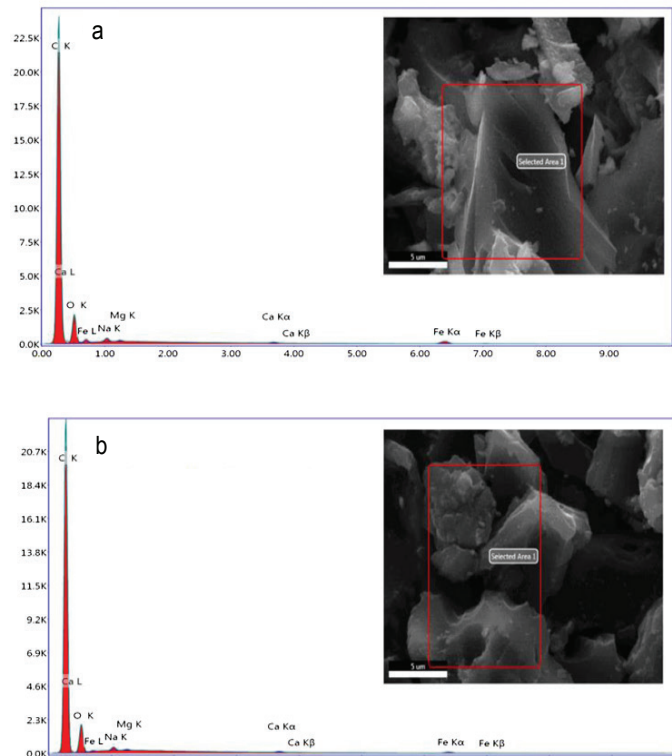


Hình 3: các đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) của mẫu than sinh học và than sinh học phủ sắt

Bên cạnh đó, các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ, bao gồm Langmuir, Freundlich và Temkin đã được nhóm nghiên cứu ứng dụng để xác định dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu này. Từ 3 đường đẳng nhiệt hấp phụ trên hình 3, Bin Gao nhận thấy đường đẳng nhiệt Langmuir phù hợp nhất với kết quả hấp phụ As trên Fe₂O₃/than sinh học ở các nồng độ Asen khác nhau, tương ứng với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 2,16 mg/g. Giá trị này tương đương hoặc cao hơn so với giá trị dung lượng hấp phụ Asen trên các chất hấp phụ phủ sắt đã được báo cáo trước đó (bột sắt hydro(oxide)/than hoạt tính: 1,25 mg/g)

[16], chúng tôi chứng tỏ khả năng hấp phụ hiệu quả của loại vật liệu mới.

Khi tiến hành nghiên cứu sâu hơn với các kỹ thuật SEM-EDS và hấp phụ đẳng nhiệt N₂, nhóm nghiên cứu phát hiện hàm lượng sắt trên than sinh học không phủ sắt và có phủ sắt lần lượt là 0,03% và 3,88%, chứng tỏ Fe đã được phủ thành công trên bề mặt than sinh học. Hình thái bề mặt của các mẫu cũng được quan sát thông qua kính hiển vi điện tử quét SEM (hình 4). Các bề mặt này có cấu trúc tồn tại ở dạng vẩy phẳng, không có sự xuất hiện của pha vô định hình.



Hình 4: kết quả SEM-EDS của mẫu than sinh học phủ sắt (a) và mẫu than sinh học (b)

Đồng thời, thông qua quá trình hấp phụ N₂, diện tích bề mặt riêng (BET) của các mẫu vật liệu cũng được xác định. Khi phủ sắt, diện tích bề mặt riêng của than sinh học giảm mạnh, từ 256 m²/g xuống còn 16,0 m²/g. Như vậy, quá trình phủ sắt đã làm lấp đầy các lỗ xốp trên bề mặt than sinh học, đồng nghĩa với việc diện tích bề mặt có thể không phải là

thông số quyết định đến khả năng hấp phụ Asen. Điều này cũng khẳng định cho các giả thuyết của các nghiên cứu trước đây về sự gia tăng hấp phụ của than sinh học được phủ sắt. Than sinh học điều chế từ quá trình nhiệt phân thường có bề mặt tích điện âm, khiến cho sự hấp phụ anion Asenate hay Asenite không được thuận lợi. Khi phủ các ion sắt lên, bề mặt than chuyển sang tích điện dương, thúc đẩy tương tác giữa anion chứa Asen và bề mặt của than, từ đó cải thiện khả năng hấp phụ Asen của than sinh học [17]. Tuy nhiên, vật liệu than sinh học phủ sắt vẫn cần có những nghiên cứu sâu hơn để có thể giải thích được rõ cơ chế hấp phụ Asen

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

- [1] Bhattacharya, P Welch, A.H Stollenwerk, K.G McLaughlin, M.J Bundschuh, J Panaullah (2007), "Asenic in the environment: biology and chemistry", *Sci, of Total Environ*, 379 (2-3), 109-120.
- [2] Mudhoo A, Sharma S.K, Garg V.K, Tseng C.H (2011) "Asenic: an overview of applications, health, and environmental concerns and removal processes", *Crit, Rev, Environ, Sci, Technol*, 41 (5), 435-519.
- [3] Brammer H, Ravenscroft P (2009), "Asenic in groundwater: a threat to sustainable agriculture in South and South-east Asia", *Environ, Int*, 35 (3), 647-654.
- [4] Jomova K, Jenisova Z, Feszterova M, Baros S, Liska J, Hudecova D, Rhodes C.J, Valko M (2011), "Asenic: toxicity, oxidative stress and human disease", *J. of Appl, Toxicol*, 31 (2), 95-107.
- [5] Basu A, Saha D, Saha R, Ghosh T, Saha B (2014), "A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing Asenic from drinking water", *Res, Chem, Intermed*, 40 (2), 447-485.
- [6] Khan M.A, Ho Y.S (2011), "Asenic in drinking water: a review on toxicological effects, mechanism of accumulation and remediation", *Asian J. of Chem*, 23 (5), 1889-1901
- [7] Mohan D, Pittman C.U (2007), "Asenic removal from water/wastewater using adsorbentsea critical review", *J. of Hazard, Mater*, 142 (1e2), 1-53.
- [8] Yadanaparathi S.K.R, Graybill D, von Wandruszka R (2009), "Adsorbents for the removal of Asenic, cadmium, and lead from contaminated waters", *J. of Hazard, Mater*, 171 (1-3), 1-15.
- [9] Saharan P, Chaudhary G.R, Mehta S.K, Umar A (2014), "Removal of water contaminants by iron oxide nanomaterials", *J. Nanosci, Nanotechnol*, 14 (1), 627e643.
- [10] Tuna A.O.A, Ozdemir E, Simsek E.B, Beker U (2013), "Removal of As(V) from aqueous solution by activated carbon-based hybrid adsorbents: Impact of experimental conditions", *Chem. Eng. J.* 223, 116-128.
- [11] Cooper A.M, Hristovski K.D, Moller T, Westerhoff P, Sylvester P (2010), "The effect of carbon type on Asenic and trichloroethylene removal capabilities of iron (hydr)oxide nanoparticle-impregnated granulated activated carbons", *J. of Hazard, Mater*, 183 (1-3), 381-388.
- [12] Nieto-Delgado C, Rangel-Mendez J.R (2012), "Anchorage of iron hydro(oxide) nanoparticles onto activated carbon to remove As(V) from water", *Water Res*, 46 (9), 2973-2982.
- [13] Mukherjee A, Zimmerman A.R, Harris W (2011), "Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars", *Geoderma* 163 (3-4), 247-255.
- [14] Zhang M, Gao B (2013), "Removal of Asenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AIOOH nanocomposite", *Chem, Eng, J.* 226, 286-292.
- [15] Hu X, Ding Z, Zimmerman A.R, Wang S, Gao B (2015), "Batch and column sorption of Asenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis", *Water Res*, 68, 206-216.
- [16] Vitela-Rodriguez A.V, Rangel-Mendez J.R (2013), "Asenic removal by modified activated carbons with iron hydro(oxide) nanoparticles", *J. Environ, Manag*, 114, 225-231.
- [17] Mukherjee A, Zimmerman A.R, Harris W (2011), "Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars", *Geoderma* 163 (3-4), 247-255.