

## TỔNG HỢP VẬT LIỆU LAI GHÉP TỪ SẢN PHẨM PHỤ TRONG CÔNG NGHIỆP ĐỂ XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG

Tận dụng sản phẩm phụ từ các quy trình sản xuất công nghiệp đang là xu thế mới trong chế tạo các vật liệu xử lý môi trường, vừa hiệu quả vừa có tính kinh tế. Trong xu thế đó, tiến sĩ Elza Bontempi và các cộng sự thuộc Phòng thí nghiệm Công nghệ hóa học (Khoa Kỹ thuật công nghiệp, Đại học Brescia, Italia) đã đề nghị sử dụng muội silica, một sản phẩm phụ của quá trình gia công hợp kim ferrosilicon, kết hợp với sodium alginate, polysaccharide rẻ tiền có sẵn trong tự nhiên để tổng hợp trực tiếp một loại vật liệu xốp lai ghép mới. Vật liệu này không chỉ có giá thành thấp mà đặc biệt còn có khả năng hấp phụ hiệu quả phẩm nhuộm hữu cơ và lưu giữ khói thải động cơ xe hơi.

### Xử lý chất thải bằng phương pháp hấp phụ

Ước tính mỗi năm, thế giới phải đón nhận hàng triệu tấn phẩm nhuộm và các hợp chất hữu cơ bị thải ra môi trường từ nhiều lĩnh vực công nghiệp khác nhau. Vấn đề gây đau đầu đối với các nhà khoa học là trong số những chất thải trên, có không ít các hợp chất rất độc hại và nguy hiểm đối với con người, là tác nhân gây ung thư, đột biến gen, tạo quái thai... [1]. Chính vì vậy, trong suốt thập kỷ vừa qua, nhiều nỗ lực nghiên cứu đã được triển khai nhằm tìm ra các phương pháp xử lý nước thải, đặc biệt đối với các nguồn nước thải độc hại chứa phẩm nhuộm hữu cơ. Những phương pháp này bao gồm kỹ thuật sử dụng màng lọc trao đổi ion, kỹ thuật keo tụ, vi sinh, phân hủy enzym, hấp phụ và oxy hóa nâng cao. Tất cả những phương pháp đó đều đạt được một số thành công nhất định, trong đó hấp phụ được xem là giải pháp hứa hẹn nhất nhờ vào tính đơn giản, dễ thực hiện, dễ dàng điều chỉnh điều kiện, không bị đầu độc như xúc tác, đồng thời có khả năng loại thải chất độc hiệu quả.

Trong số các chất hấp phụ được sử dụng hiện tại, than hoạt tính là vật liệu được ưa chuộng nhất. Nayak và Pal đã chứng minh than hoạt tính (hình 1) có thể hấp phụ rất tốt phẩm nhuộm công nghiệp, kim loại nặng và các chất độc hữu cơ [2]. Tuy nhiên, quá trình sản xuất than hoạt tính từ các nguồn nguyên liệu thiên nhiên vẫn còn đắt tiền [3], khó tái chế cũng như khó xử lý khi than hoạt tính đã ở cuối vòng đời sản phẩm [4]. Do đó, không ít nhà khoa học hy vọng có thể tìm ra một vật liệu hấp phụ mới thay thế than hoạt tính trong tương lai.



Hình 1. Than hoạt tính ứng dụng trong xử lý chất thải.

### Chế tạo vật liệu hấp phụ từ chất thải

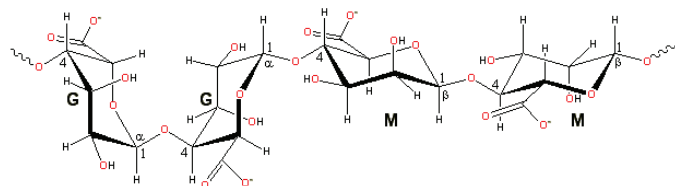
Gần đây, một số nghiên cứu đã đề nghị sử dụng sản phẩm phụ của các quy trình công nghiệp, vốn thường xuyên gây ra rất nhiều khó khăn trong việc thải bỏ (xét trên phương diện hàm lượng và mức độ độc hại) để chế tạo vật liệu hấp phụ hoặc chất mang hoạt tính. Cụ thể, Wong và các cộng sự đã tổng hợp thành công than hoạt tính từ vỏ cọ nhằm ứng dụng vào việc loại bỏ phẩm nhuộm methylene xanh [5]. Ngoài ra, Da Silva cũng đã sử dụng than hoạt tính điều chế từ vỏ đậu phộng để làm chất mang cho xúc tác  $Fe_2O_3$  trong quá trình oxy hóa phẩm nhuộm methylene xanh [6]. Việc tái sử dụng những sản phẩm bỏ đi một cách thông minh như trên có thể đem đến đồng thời 4 lợi ích: (1) giảm thiểu hàm lượng sản phẩm phụ, (2) chuyển đổi chất thải độc hại tiềm tàng thành vật liệu an toàn, (3) phát triển vật liệu hấp phụ hiệu quả với giá thành thấp và (4) kiểm soát tình trạng ô nhiễm với giá thành phải chăng.

Xuất phát từ những lợi ích trên, TS Elza Bontempi và các cộng sự thuộc Phòng thí nghiệm Công nghệ hóa học (Khoa Kỹ thuật công nghiệp, Đại học Brescia, Italia) đã nghiên cứu kết hợp sodium alginate (polysaccharide tự nhiên, phong phú và không đắt tiền) với muối silica vô định hình (hình 2, sản phẩm phụ bắt nguồn từ quy trình gia công hợp kim ferrosilicon) để tổng hợp trực tiếp một loại vật liệu xấp lai ghép mới với chi phí thấp có khả năng hấp phụ và loại bỏ các chất thải hữu cơ một cách hiệu quả [7].



Hình 2. Muối than silica vô định hình.

Sodium alginate (hình 3) vốn là polysaccharide tự nhiên có thể chiết xuất dễ dàng từ các loài tảo và rong biển khác nhau [8]. Nhờ vào hàng loạt đặc tính hấp dẫn, bao gồm khả năng gel hóa, hình thành màng mỏng, làm bền nhũ tương, tương thích sinh học, không độc hại và có hàm lượng phong phú, sodium alginate đã được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như làm vật liệu chữa lành vết thương [9], các hệ thống vận chuyển thuốc và thay thế xương [10], phụ gia thực phẩm [11], chất hấp phụ ceramic cho các phẩm nhuộm ion [12]... Một trong những đặc điểm nổi bật nhất của alginate là tính chất kết dính (dạng keo), cho phép vật liệu này hình thành các loại gel không tan khi có sự hiện diện của các ion hóa trị 2 như calcium [13]. Ngoài ra, acid alginic cũng là polysaccharide duy nhất chứa các nhóm carboxyl trong mỗi dư lượng thành phần [8].



Hình 3. Chuỗi polysaccharide của phân tử alginate.

Tuy nhiên, độ bền cơ học của những vật liệu alginate vốn phụ thuộc vào độ bền liên kết giữa các chuỗi phân tử alginate, thường rất thấp, khiến cho vật liệu thành

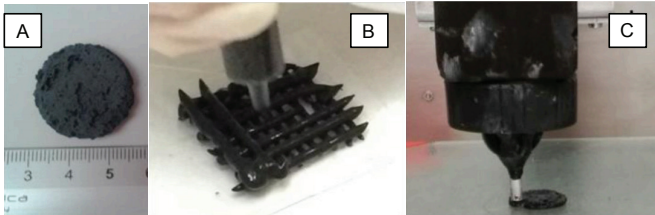
phẩm có thể dễ dàng bị bẻ gãy bằng tay [14]. Một số giải pháp đã được đề nghị cho vấn đề này, chẳng hạn như phương pháp khâu mạng [15], phối trộn với vật liệu ái nước [16] hoặc thêm thành phần hạt nano gia cường như trong vật liệu composite [17]. Vì vậy trong những năm vừa qua, hướng nghiên cứu phát triển vật liệu composite kết hợp alginate (mềm dẻo, linh hoạt) với cốt vô cơ (cứng chắc, bền hóa học) nhằm gia tăng tính chất cơ lý của vật liệu đã thu hút rất nhiều sự chú ý của giới khoa học [18]. Silica chính là một trong những vật liệu gia cường được sử dụng nhiều nhất trong tổng hợp composite nền alginate [19]. Thật vậy, việc phân bố silica vào nền alginate được Pannier nhận thấy giúp tăng cường rất hữu hiệu tính chất cơ lý và độ bền hóa học cho vật liệu [20], từ đó vật liệu mới này có thể được ứng dụng trong y sinh, xúc tác sinh học, phân tách sinh học và đầu dò sinh học. Chính vì vậy, trong nghiên cứu của mình, TS Elza Bontempi hy vọng có thể tạo ra loại vật liệu lai ghép mới không chỉ hấp phụ hiệu quả các chất hữu cơ độc hại mà còn có tính chất cơ lý bền chắc, phù hợp cho những ứng dụng trong thực tế.

### Tổng hợp vật liệu lai ghép silica-alginate

Để tổng hợp loại vật liệu xấp lai ghép mới từ các nguồn nguyên liệu phế thải, nhóm nghiên cứu của TS Elza Bontempi đã thu muối silica từ khu công nghiệp Metalleghe, Brescia. Muối silica hay còn gọi là khói silica, vốn chứa các hạt microsilica ở cấu trúc vô định hình, thường được thải ra dưới dạng khói bay cực mịn tại các khu vực sản xuất hợp kim ferrosilicon. Sau đó, nhóm nghiên cứu bắt đầu tổng hợp bùn silica theo quy trình của Brandes [21]. Đầu tiên, 0,6 g sodium alginate được hòa tan vào 25 ml nước khử ion ở nhiệt độ phòng. Tiếp theo, 1 g  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  đóng vai trò là tiền chất khâu mạng được cho vào trong dung dịch alginate, khuấy đều để hình thành một hệ gel ổn định. Ngay sau đó, 17,88 g muối silica (tương ứng với 72% khối lượng của sản phẩm) được phân tán trong hệ gel và cuối cùng 5 g  $\text{NaHCO}_3$  được bổ sung vào, hình thành hỗn hợp phối trộn hoàn chỉnh.

Hỗn hợp bùn này sẽ được đổ vào khuôn và làm ấm trên bếp đun khoảng 70-80°C trong vòng 1 giờ. Ở nhiệt độ này, độ tan của  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  sẽ tăng nhanh, tạo ra nhiều ion  $\text{Ca}^{2+}$  giúp đẩy mạnh tốc độ gel hóa sodium alginate và đóng rắn vật liệu. Đồng thời,  $\text{NaHCO}_3$  cũng bị nhiệt phân, sinh khí  $\text{CO}_2$  thoát ra khỏi hỗn hợp, nhờ vậy tạo được nhiều cấu trúc lỗ xốp cho vật liệu thành phẩm. Cuối cùng, để loại bỏ các thành phần tác chất chưa phản ứng, mẫu được rửa nhiều lần với nước khử ion và phơi khô ở điều kiện nhiệt độ phòng (hình 4A).

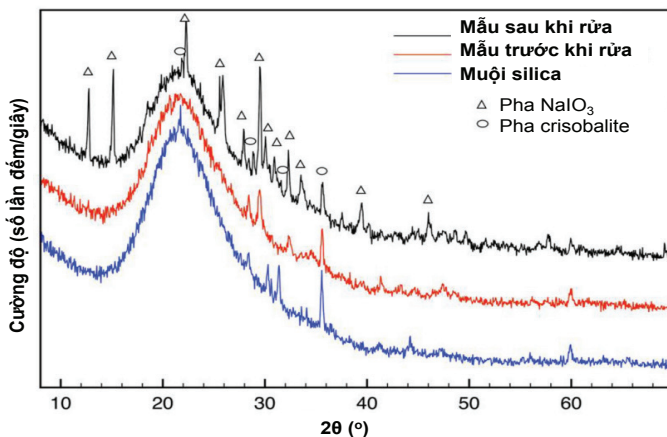
Nhóm nghiên cứu cũng nhận thấy hỗn hợp bùn trước khi đổ khuôn và gia nhiệt ở 70-80°C hoàn toàn có thể được đưa vào các thiết bị đùn (hình 4B) hoặc in 3D (hình 4C) để tạo ra nhiều vật liệu thành phẩm có hình dạng phong phú.



**Hình 4.** Mẫu vật liệu lai ghép silica-alginate sau khi xử lý nhiệt và rửa nước (A), được tạo hình bằng phương pháp đùn (B) hoặc bằng kỹ thuật in 3D (C).

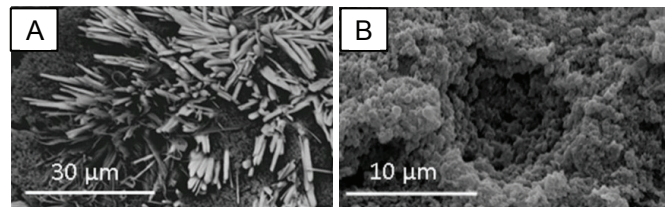
**Đặc tính của vật liệu lai ghép silica-alginate**

Sau khi tổng hợp, mẫu vật liệu lai ghép được tiến hành phân tích cấu trúc tinh thể bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD). Hình 5 cho thấy một vùng đường nền nhô cao trong khoảng 15-30°C xuất hiện trong cả ba mẫu (mẫu muối silica, mẫu vật liệu lai ghép trước khi rửa nước và sau khi rửa nước) chứng tỏ mức độ tinh thể hóa rất thấp của vật liệu. Mẫu trước khi rửa có vài mũi tín hiệu trùng với pha NaIO<sub>3</sub>. Pha tinh thể này có thể được hình thành từ phản ứng trao đổi giữa sodium alginate và các ion iodate trong dung dịch. Vì vậy, sau khi rửa nước, các mũi tín hiệu này đều biến mất. Ngoài ra các mũi ở 30,3 và 31,4°C được định danh cho pha cristobalite chỉ xuất hiện trong cả ba mẫu với cường độ thấp. Những kết quả XRD này cho thấy vật liệu xấp lai ghép mới có cấu trúc vô định hình, phù hợp với quá trình gia nhiệt ở nhiệt độ thấp (70-80°C) vốn không đủ cho quá trình thiêu kết và kết tinh mà chỉ đủ để kích thích quá trình đóng rắn.



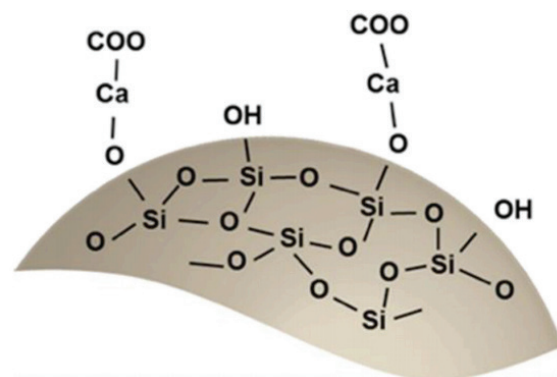
**Hình 5.** Biểu đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu muối silica, vật liệu lai ghép silica-alginate trước và sau khi rửa nước.

Cấu trúc vô định hình của các mẫu còn được khẳng định thông qua ảnh kính hiển vi điện tử quét. Hình 6A và 6B cho thấy bề mặt của mẫu trước khi rửa nước và sau khi rửa nước đều có hình dạng như tấm bột biển, với vô vàn các lỗ xốp micro và macro. Tuy nhiên phần lớn lỗ xốp trên bề mặt của mẫu trước khi rửa nước bị chiếm chỗ bởi các tinh thể hình kim dài. Những tinh thể này có thể chính là NaIO<sub>3</sub>, sản phẩm được hình thành trong phản ứng giữa sodium alginate và Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Nhờ khả năng tan vào nước tốt, sau khi mẫu vật liệu lai ghép được rửa với nước khử ion, các tinh thể này không còn xuất hiện trên bề mặt vật liệu. Ngoài ra phổ tán xạ phân tán tia X cũng cho thấy hàm lượng nguyên tố Si trong mẫu sau khi rửa nước chiếm đến 48,88%, chứng tỏ nhóm nghiên cứu đã thành công trong việc tạo ra vật liệu lai ghép giữa muối silica và alginate với cấu trúc bền vững.



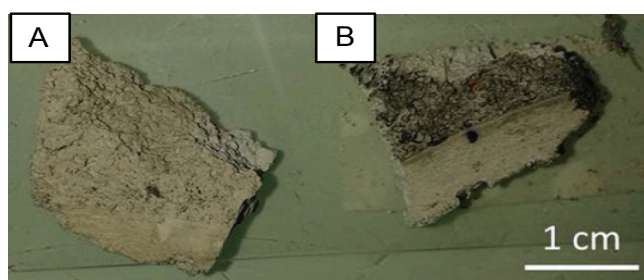
**Hình 6.** Ảnh kính hiển vi điện tử quét của mẫu vật liệu lai ghép silica-alginate trước (A) và sau (B) rửa nước.

Theo TS Elza Bontempi, khi muối silica được đưa vào trong hỗn hợp dung dịch alginate, bề mặt các hạt silica vốn có nhiều nhóm silanol sẽ bị thủy phân, tạo ra các nhóm Si-O<sup>-</sup> trên bề mặt và các ion H<sup>+</sup> trong dung dịch. Khi đó ion Ca<sup>2+</sup> đã được đưa vào hỗn hợp trước đó sẽ phản ứng với nhóm Si-O<sup>-</sup> để tạo thành Si-O-Ca<sup>+</sup>. Nhóm chức mới hình thành này sẽ lôi kéo các ion âm alginate, từ đó tạo thành cầu nối bền vững giữa các hạt silica và các mạch polysaccharide của alginate (hình 7).



**Hình 7.** Sơ đồ liên kết giữa bề mặt silica và các chuỗi alginate trong vật liệu lai ghép.

Nhờ cấu trúc vô định hình với các lỗ xốp đến từ sự kết hợp giữa muối silica và alginate, vật liệu lai ghép mới này có thể hấp phụ rất hiệu quả phẩm nhuộm hữu cơ. Thật vậy, thử nghiệm với dung dịch phẩm nhuộm xanh methylene (nồng độ 200 g/l), nhóm nghiên cứu nhận thấy khi đạt cân bằng hấp phụ, vật liệu lai ghép silica-alginate có thể xử lý được hơn 95% methylene xanh. Ngoài ra, nhóm nghiên cứu cũng tiến hành khảo sát khả năng xử lý của vật liệu này đối với khói thải động cơ diesel của xe hơi. Sau 15 phút hấp phụ khói thải động cơ diesel, bề mặt của vật liệu silica-alginate bị thay đổi rõ rệt, với rất nhiều muối than bám lên, chứng tỏ khả năng thu giữ bụi khói thải hiệu quả (hình 8).



**Hình 8.** Bề mặt của khối vật liệu xốp lai ghép trước (A) và sau (B) khi lưu giữ khói thải từ động cơ diesel.

Như vậy, bước đầu nhóm nghiên cứu của TS Elza Bontempi đã thành công trong việc tạo ra vật liệu lai ghép bền vững có thể hấp phụ hiệu quả methylene xanh cũng như lưu giữ bụi khói thải của động cơ diesel. Việc tận dụng những nguồn nguyên liệu phế thải và rẻ tiền trong quá trình tổng hợp vật liệu đã cho phép nhóm nghiên cứu đạt được mục tiêu kép: Vừa giảm thiểu sản phẩm phụ độc hại của các quá trình công nghiệp nặng, vừa tạo ra giải pháp mới cho vấn đề xử lý chất thải bảo vệ môi trường.

### Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Y. Feng, Y. Liu, L. Xue, H. Sun, Z. Guo, Y. Zhang (2017), "Carboxylic acid functionalized sesame straw: a sustainable cost-effective bioadsorbent with superior dye adsorption capacity", *Bioresour. Technol.*, **238**, pp.675-683.
- [2] A.K. Nayak, A. Pal (2017), "Green and efficient biosorbent removal of methylene blue by *Abelmoschus esculentus* seed: process optimization and multi-variate modeling", *J. Environ. Manage.*, **200**, pp.145-159.
- [3] D.C. Tsang, W. Hu, M.Y. Lui, W. Zang, K.C.K. Lai, I.M.C. Lo (2007), "Activated carbon produced from waste wood pallets: adsorption of three classes of dyes", *Water Air Soil Pollut.*, **184**, pp.141-155.
- [4] S.D. Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola (2016), "Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review", *Sustain. Mater. Technol.*, **9**, pp.10-40.
- [5] K.T. Wong, N.C. Eu, S. Ibrahim, H. Kim, Y. Yoon, M. Jang (2016), "Recyclable magnetite-loaded palm shell-waste based activated carbon for the effective removal of methylene blue from aqueous solution", *J. Clean Prod.*, **115**, pp.337-342.
- [6] L.A.D. Silva, S.M.S. Borges, P.N. Paulino, M.A. Fraga, S.T. de Oliva, S.G. Marchetti (2017), "Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls", *Catalysis Today*, **289**, pp.237-248.
- [7] A. Zanoletti, I. Vassura, E. Venturini, M. Monai, T. Montini, S. Federici, A. Zacco, L. Treccani, E. Bontempi (2018), "A new porous hybrid material derived from silica fume and alginate for sustainable pollutants reduction", *Front Chem.*, **6**, pp.1-13.
- [8] A. Ikeda, A. Takemura, H. Ono (2000), "Preparation of low-molecular weight alginic acid by acid hydrolysis", *Carbohydr. Polym.*, **42**, pp.421-425.
- [9] P. Sikareepaisan, U. Ruktanonchai, P. Supaphol (2011), "Preparation and characterization of asiaticoside-loaded alginate films and their potential for use as effectual wound dressings", *Carbohydr. Polym.*, **83**, pp.1457-1469.
- [10] U. Hess, G. Mikolajczyk, L. Treccani, P. Streckbein, C. Heiss, S. Odenbach (2016), "Multi-loaded ceramic beads/matrix scaffolds obtained by combining ionotropic and freeze gelation for sustained and tuneable vancomycin release", *Mater. Sci. Eng.*, **67**, pp.542-553.
- [11] K. Norajit, K.M. Kim, G.H. Ryu (2010), "Comparative studies on the characterization and antioxidant properties of biodegradable alginate films containing ginseng extract", *J. Food Eng.*, **98**, pp.377-384.
- [12] Q. Li, Y. Li, X. Ma, Q. Du, K. Sui, D. Wang (2017), "Filtration and adsorption properties of porous calcium alginate membrane for methylene blue removal from water", *Chem. Eng. J.*, **316**, pp.623-630.
- [13] F.A. Johnson, D.Q. Craig, A.D. Mercer (1997), "Characterization of the block structure and molecular weight of sodium alginates", *Pharm. Pharmacol.*, **49**, pp.639-643.
- [14] Y. Jia, Y. Kanno, A.P. Xie (2003), "Fabrication of alumina green body through gelcasting process using alginate", *Mater. Lett.*, **57**, pp.2530-2534.
- [15] J.W. Rhim (2004), "Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films", *LWT Food Sci. Technol.*, **37**, pp.323-330.
- [16] G.I. Olivas, G.V. Barbosa-Canovas (2008), "Alginate-calcium films: water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity", *LWT Food Sci. Technol.*, **41**, pp.359-366.
- [17] Y. Lu, Z.Y. Jiang, S.W. Xu, H. Wu (2006), "Efficient conversion of CO<sub>2</sub> to formic acid by formate dehydrogenase immobilized in a novel alginate-silica hybrid gel", *Catal. Today*, **115**, pp.263-268.
- [18] H. Zou, S. Wu, J. Shen (2008), "Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications". *Chem. Rev.*, **108**, pp.3893-3957.
- [19] M. Yang, Y. Xia, Y. Wang, Y. Zhao, X. Xue and F. Quan (2016), "Preparation and property investigation of crosslinked alginate/silicon dioxide nanocomposite films", *J. Appl. Pol. Sci.*, **133**, pp.1-9.
- [20] A. Pannier, U. Soltmann, B. Soltmann, R. Altenburger, M. Schmitt-Jansen (2014) "Alginate/silica hybrid materials for immobilization of green microalgae *Chlorella vulgaris* for cell-based sensor arrays", *J. Mat. Chem. B*, **2**, pp.7896-7909.
- [21] C. Brandes, L. Treccani, S. Kroll, K. Rezwani (2014), "Gel casting of free-shapeable ceramic membranes with adjustable pore size for ultra- and microfiltration", *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, pp.1393-1401.