

**DỰ ĐOÁN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION KIM LOẠI NẶNG
TRONG DUNG DỊCH NƯỚC CỦA LÁ CÂY ĐỂ LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ
BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH QUANG PHỔ HỒNG NGOẠI BIẾN ĐỔI
FOURIER (FTIR)**

Đến tòa soạn 7 - 3 - 2016

Nguyễn Văn Súc

Khoa Công nghệ Hóa học, trường đại học Sư phạm và Công nghệ Tp. Hồ Chí Minh

SUMMARY

**PREDICTION OF HEAVY METAL ION ADSORPTION ABILITY FROM
AQUEOUS SOLUTION OF PLANT LEAVES TO USE AS ADSORBENTS BY
METHOD OF INFRARED SPECTROSCOPY
FOURIER TRANSFORM (FTIR) ANALYSIS**

Five samples of fresh leaves from different plants including tea leaves (camellia sisensis), almond leaves (Terminalia), breast milk leaves (chrysophyllum cainito), hyacinth leaves (eichhornia) and leaves of wedelia chinensis (sphagneticola) were qualitative analyzed by FTIR spectra to determine function organic groups that can bind with heavy metal ions. The main purpose of our study is to predict their adsorption ability for removal of heavy metal ions from aqueous solution. The results obtained shown that all leaves contain different function groups such as the hydroxyl group (-OH) and carboxyl group (-COOH), which are the adsorption sites and have an important role in combination with heavy metal ions. To compare the absorption of each type of plant leaf, the maximum adsorption capacity, Q_{max} , for Cd^{2+} ions was determined using the Langmuir adsorption isotherm model. Results showed that the maximum adsorption capacity of each leaf was different and depended on the nature and amount of functional groups of organic compounds which are available in the leaves.

Keywords: *Plant leaf, FTIR spectra, Adsorption, Biosorbent, Heavy metals*

1. MỞ ĐẦU

Ô nhiễm kim loại nặng trong các nguồn nước đã trở thành một vấn đề hết sức nghiêm trọng ở Việt nam. Nguồn ô nhiễm là nước thải từ các khu công nghiệp, các làng nghề không được xử lý thải trực tiếp ra môi trường. Sử dụng các nguồn nước mặt và nước ngầm bị ô nhiễm kim loại nặng sẽ gây ra những hiệu ứng nguy hại đối sức khỏe con người [1]. Để hạn chế mức nồng độ cho phép của kim loại nặng, cần phải có những phương pháp xử lý một cách triệt để các nguồn nước thải chứa kim loại nặng trước khi thải ra môi trường. Hiện nay, để loại bỏ ion kim loại nặng trong các nguồn nước bị ô nhiễm, một số các phương pháp đã được sử dụng như phương pháp hấp phụ, phương pháp kết tủa và phương pháp lọc màng [2]. Phương pháp hấp phụ được xem là một phương pháp có hiệu quả nhất về kỹ thuật và kinh tế vì nó không phức tạp, có giá thành thấp và có thể loại bỏ ion kim loại ở nồng độ rất loãng. Trong những năm gần đây, vật liệu hấp phụ sinh học có nguồn gốc từ thực vật như lá các loại cây đang được nghiên cứu và áp dụng rộng rãi trong phương pháp hấp phụ [3]. Lá cây có khả năng hấp phụ ion kim loại nặng vì trong các tế bào của nó chứa các hợp chất hữu cơ như cellulose, hemicellulose, pectins, lignin, chlorophyll, carotene, anthocyanin và tannin. Các hợp chất hữu cơ này mang

các nhóm chức carboxylic, phenolic, hydroxy, carbonyl và nhóm hydroxyl có thể liên kết với ion kim loại bằng sự proton hóa hoặc cho nhận điện tử để tạo thành phức chelat [4]. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ ion kim loại của mỗi loại lá cây phụ thuộc chủ yếu vào sự có mặt của các nhóm chức đã nêu ra ở trên. Do vậy, việc lựa chọn mẫu lá cây thích hợp để làm vật liệu hấp phụ đối với mỗi ion kim loại hoặc nhóm ion kim loại cần phải phải biết trước thành phần các nhóm chức hữu cơ có trong lá cây.

Để giải quyết vấn đề này, chúng tôi đã sử dụng phương pháp phân tích quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) để định tính các nhóm chức trong lá chè (*camellia sisensis*), lá bàng (*Terminalia*), lá cây vú sữa (*chrysophyllum cainito*), lá lục bình (*eichhornia*) và lá sài đất (*sphagneticola*) với mục đích là để sử dụng chúng làm vật liệu hấp phụ. Dựa trên phổ FTIR, các nhóm chức trong các loại lá cây nói trên có khả năng liên kết với ion kim loại đã được nhận diện. Mặt khác, Để đánh giá khả năng hấp phụ ion kim loại của mỗi loại lá cây, cân bằng hấp phụ đối với quá trình hấp phụ ion Cd^{2+} đã được nghiên cứu để xác định dung lượng hấp phụ cực đại, Q_{max} , bằng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Mẫu của mỗi loại lá cây có khối lượng 500 g được rửa vài lần bằng nước máy để loại hết bùn, đất, sau đó rửa bằng nước cất và sấy ở nhiệt độ 80 °C trong thời gian 3 giờ. Mẫu lá được nghiền thành bột và rây lấy kích thước từ 0,25-0,30 mm.

2.2. Phân tích FTIR

Để thu được quang phổ hồng ngoại của các mẫu lá cây, thiết bị quang phổ FTIR (Model: FTIR 6800, Jasco, Nhật bản) được sử dụng. Bột mẫu lá cây (2mg) được trộn đều với 200 mg KBr, nén hỗn hợp lại thành viên và tiến hành ghi phổ trong vùng có bước sóng từ 4000 – 450 cm^{-1} .

2.3. Xác định dung lượng hấp phụ cực đại của lá cây đối với ion Cd^{2+}

Phương pháp hấp phụ gián đoạn được tiến hành để nghiên cứu cân bằng hấp phụ đẳng nhiệt của từng loại lá cây đối với ion Cd^{2+} . Dung dịch hấp phụ (50 mL, pH: 6, nồng độ ion Cd^{2+} trong khoảng từ 10 – 200 mg/L, khối lượng lá cây: 0.2 g) được khuấy trộn ở nhiệt độ $30 \pm 1^\circ\text{C}$ trong thời gian 200 phút (thời gian đạt đến trạng thái cân bằng đã được xác định sơ bộ trước). Nồng độ ion Cd^{2+} trong pha dung dịch sau khi cân bằng hấp phụ được xác lập được xác định bằng phương pháp von-ampe hòa tan sử dụng máy phân tích cực phổ đa năng 797 VA computrate, Metrohm Thụy sỹ. Dung lượng hấp phụ cực đại, Q_{max} đối với ion Cd^{2+} được xác định

trong phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:

$$q_e = \frac{K_L \times Q_{\text{max}} \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (1)$$

Trong đó q_e là dung lượng hấp phụ lúc cân bằng (mg/g), K_L là hằng số Langmir (L/g), C_e là nồng độ ion Cd^{2+} trong pha lỏng lúc cân bằng (mg/g), Q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g).

Hằng số Langmuir, K_L và Q được xác định bằng phần mềm Solver của Microsoft Excel.

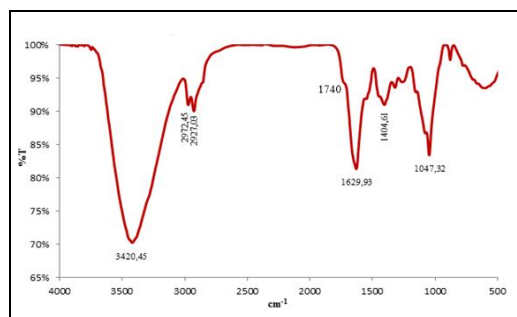
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ hồng ngoại FTIR của lá cây bàng, lá chè, lá lục bình, lá sài đất và lá cây vú sữa được thể hiện trong các hình 1-5. Từ các phổ FTIR, có thể nhận thấy tất cả các loại lá cây được lựa chọn nghiên cứu đều xuất hiện đỉnh với cường độ mạnh ở bước sóng 3423 cm^{-1} . Đây là đỉnh đặc trưng cho sự dao động giãn nhóm của $-\text{OH}$, một nhóm chức của rượu hoặc phenol [5]. Tiếp theo là các đỉnh có cường độ yếu hơn nhiều tại các bước sóng 2923 cm^{-1} và 2885 cm^{-1} . Các đỉnh này đặc trưng cho sự dao động giãn đối xứng của chuỗi aliphatic ($-\text{CH}$). Trong vùng có giải sóng từ 1752 cm^{-1} đến 1738 cm^{-1} ra. Ngoài ra, trong vùng này còn xuất hiện một đỉnh có cường độ yếu tại bước sóng 1740 cm^{-1} . Đây là đỉnh đặc trưng cho sự dao động giãn của nhóm chức carboxyl ($-\text{COOH}$). So sánh cường độ của đỉnh này trong tất cả các loại lá cây nghiên cứu thì cường độ mạnh nhất thấy được ở mẫu lá lục bình và lá cây vú sữa (hình 3

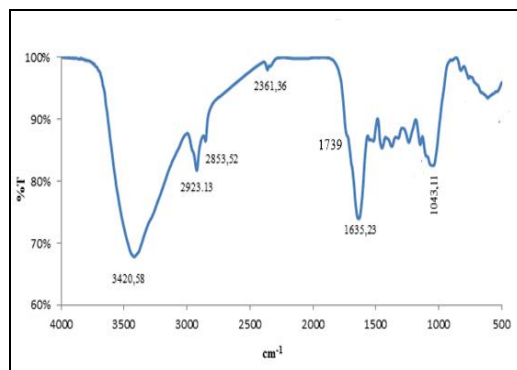
và 5). Đối với các mẫu lá cây khác, nói chung đỉnh tại bước sóng 1740 cm^{-1} có cường độ rất yếu, có thể do bị che phủ bởi các đỉnh có cường độ mạnh tại bước sóng 1635 cm^{-1} và 1620 cm^{-1} là các đỉnh đặc trưng cho dao động giãn của nhóm C-C hoặc đặc trưng cho dao động giãn của nhóm N-H (amit). Ngoài các đỉnh ở các bước sóng từ 1740 đến 1721 cm^{-1} , sự dao động giãn của nhóm C=O trong nhóm aldehyde cũng được đặc trưng bởi vùng có bước sóng từ 1653 cm^{-1} đến 1618 cm^{-1} . Ở vùng có bước sóng thấp hơn, quang phổ FTIR khá phức tạp với những đỉnh có cường độ yếu từ 1543 cm^{-1} đến 1450 cm^{-1} . Đây là những đỉnh đặc trưng cho sự dao động giãn của các nhóm C=C, C-C. Giao động giãn của nhóm OH cũng được đặc trưng tại vùng sóng này bởi các đỉnh tại 1265 cm^{-1} và 1234 cm^{-1} . Như vậy, tất cả các loại lá cây được lấy để nghiên cứu đều chứa các hợp chất hữu cơ mang các nhóm chức hydroxyl (-OH), nhóm carboxyl (-COOH) và nhóm amin (-NH₂). Đây là những nhóm chức có thể liên kết với các ion kim loại trong dung dịch qua sự proton hóa (với nhóm hydroxyl), tạo phức che lát (với nhóm carboxyl và nhóm amin) [6].

Với những kết quả phân tích quang phổ FTIR trong 5 mẫu lá cây, chúng tôi có những nhận xét như sau: trong vùng pH của dung dịch hấp phụ từ 4-6, tất cả các mẫu lá cây đều có khả năng hấp phụ cation kim loại tồn tại ở dạng ion đơn giản hoặc ion phức mang điện tích dương theo cơ chế proton hóa với các tâm hấp phụ là nhóm hydroxyl (-OH).

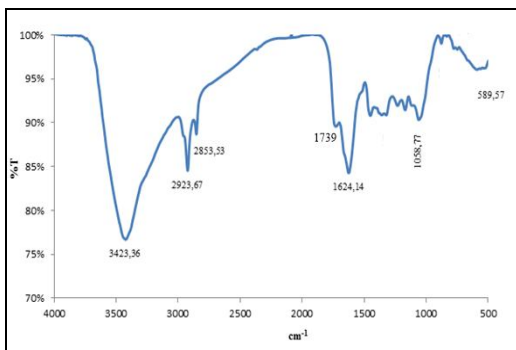
Ví dụ, các ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} ... đều có thể bị hấp phụ trong khoảng pH này. Các ion tồn tại ở dạng phức âm như CrO_4^{2-} , AsO_4^{2-} ... có thể bị hấp phụ bởi sự tương tác tĩnh điện với nhóm chức hydroxyl đã được proton hóa với ion H^+ ở trong vùng pH rất thấp (pH từ 1 đến 3). Cũng trong vùng axit yếu (pH: 4-6) của dung dịch hấp phụ, ngoài nhóm chức hydroxyl, nhóm chức carboxyl cũng tham gia liên kết với ion kim loại bởi cơ chế tạo phức chelat. Sự đóng góp của nhóm chức này trong liên kết sẽ làm tăng đáng kể dung tích hấp phụ của tất cả các loại lá cây, đặc biệt là mẫu lá cây lục bình và mẫu lá vú sữa.



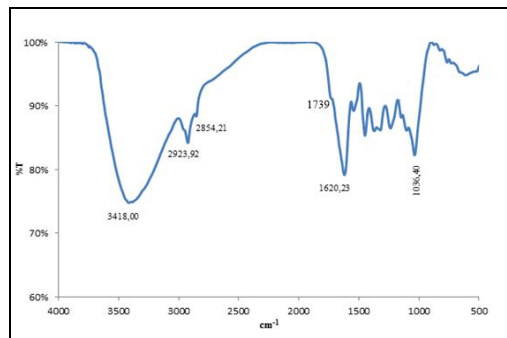
Hình 1: Phổ FTIR của lá Bàng



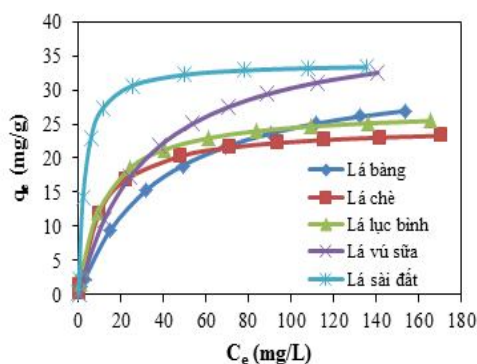
Hình 2: Phổ FTIR của chè



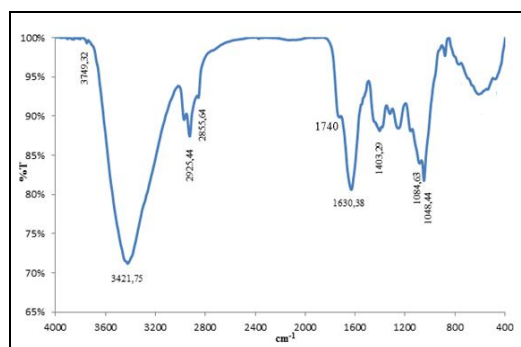
Hình 3: Phổ FTIR của lá cây lục bình



Hình 5: Phổ FTIR của lá cây vú sữa



Hình 4: Phổ FTIR của lá cây sài đất



Hình 6: Đồng nhiệt hấp phụ Langmuir đối với ion Cd^{2+}

Bảng 1: Kết quả xác định dung lượng hấp phụ cực đại đối với ion Cd^{2+} theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Mẫu lá cây	Hằng số Langmuir, K_L (L/g)	Dung lượng hấp phụ cực đại, Q_{max} (mg/g)
Lá bàng	0,026	33,58
Lá chè	0,096	24,70
Lá lục bình	0,088	27,20
Lá vú sữa	0,032	39,81
Lá sài đất	0,358	34,02

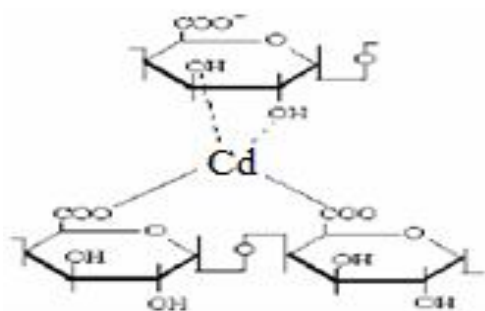
Kết quả xác định giá trị hấp phụ cực đại, Q_{max} đối với ion Cd^{2+} của từng loại lá cây theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được trình bày trong hình 6 và Bảng 1. Từ kết quả trong bảng 1 có thể thấy dung tích hấp phụ

cực đại đối với ion Cd^{2+} được sắp xếp theo trình tự tăng dần từ lá chè (24,7 mg/g), lá lục bình (27,20 mg/g), lá bàng (33,58 mg/g), lá sài đất (34,02 mg/g) và lá cây vú sữa (39,81 mg/g). Sự khác nhau về dung lượng hấp phụ cực

đại đối với ion Cd^{2+} của mỗi loại lá cây là do sự khác nhau về nồng độ gốc hydroxyl ($-\text{OH}$) được biểu hiện qua cường độ của đỉnh ở bước sóng 3423cm^{-1} trong tất cả các mẫu lá cây nghiên cứu. Phổ FTIR của các mẫu lá cây từ Hình 1 đến Hình 5 cho thấy cường độ của đỉnh tại 3423 cm^{-1} mạnh nhất là ở lá vú sữa, tiếp theo là ở lá sài đất và lá bàng tương ứng với dung lượng hấp phụ cực đại cao nhất trong ba loại lá này (xem bảng 1). Điều này có nghĩa là cường độ của của đỉnh đặc trưng cho nhóm $-\text{OH}$ càng mạnh, dung lượng hấp phụ càng lớn. Sự liên kết giữa ion Cd^{2+} với nhóm $-\text{OH}$ ở pH 6 có thể trình bày theo phản ứng:



Sự liên kết của ion Cd^{2+} với nhóm hydroxyl được biểu diễn như trong hình 7 dưới đây.



Hình 7: Kiểu tạo phức của Cd^{2+} liên quan đến nhóm chức hydroxyl trên cellulose trong lá cây

Rõ ràng rằng nhóm chức hydroxyl có vai trò rất quan trọng trong liên kết với ion Cd^{2+} .

4. KẾT LUẬN

Từ những kết quả phân tích định tính các nhóm chức trên mẫu lá cây bằng phổ FTIR chúng tôi có một số kết luận như sau:

Tất cả các mẫu lá cây được nhiên cứu đều có khả năng hấp phụ ion kim loại nặng ở dạng ion đơn giản trong nước bởi sự proton hóa ở pH từ 5.0- 6.5. Các anion phức như CrO_4^{2-} , AsO_3^- hấp phụ ở pH thấp (pH từ 2-3). Dung lượng hấp phụ cực đại đối với ion Cd^{2+} ở mỗi loại lá cây là khác nhau phản ánh vai trò của các các nhóm chức hữu cơ đặc biệt là nhóm chức hydroxyl.

Phương pháp phân tích FTIR là phương pháp hữu hiệu, đánh giá nhanh khả năng hấp phụ ion kim loại nặng của các vật liệu hấp phụ sinh học.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Paul, B., Tchounwou, CG., Yedjou, A. K.P., and Dwayne JS. (2012), *Heavy Metals Toxicity and the Environment*, EXS. 101, 133–164.
2. Barakat, MA. (2011), New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian J. Chem.* 4(4), 361-377.
3. Suc, N.V., Ly, HTY. (2013), *Lead (II) removal from aqueous solution by chitosan flake modified with citric acid via crosslinking with glutaraldehyde*, *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* 88 (9), 1641–1649 (2013).
4. Suc., NV, Son, LN. (2014), *Mistletoe leaves as a biosorbent for removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution*,

Desalination and Water Treatment, DOI:10.1080/19443994.2014.986532.

5. Ribeiro da Luz, B. (2006), *Attenuated total reflectance spectroscopy of plant leaves: a tool for ecological and botanical studies*, *New Phytologist*, 172 (2), 305-318

6. Konwar, M., and Baruah, GD. (2011), *On the nature of vibrational bands in the FTIR spectra of medicinal*

plant leaves, *Archives of Applied Science Research*, 3(1), 214-221.

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP OXIT CeO_2(tiếp theo trang 60)

5. I.S. Ahmed, S.A. Shama, H.A. Dessouki, A.A. Ali, (2011), "Low temperature combustion synthesis of $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ nano pigments using oxalyl dihydrazide as a fuel", *Chemistry and Physics*, vol 125(3), pp. 326-333.

6. Kadkhodaie A, Pouretedal H.R (2010), "Synthesis CeO_2 nanoparticle catalysis of methylene blue photodegradation: Kinetics and mechanism", *Chinese Journal of catalysis*, vol 31(11), pp. 1328-1334.

7. Kashinath C Patil, Singanahally T Aruna and Sambandan Ekambaram (1997), "Combustion synthesis", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol 2, pp. 158-165.

8. Sara Samiee, Elaheh K. Goharshdi (2012), "Effect of different precursors on size and optical properties of ceria nanoparticles prepared by microwave – assisted method", *Materials Research Bulletin*, vol 47(4), pp. 1089-1095.

9. S.T.Aruna, K.C.Patil (1998), "Combustion synthesis and properties of nanostructured ceria – zirconia solid solutions", *NanoStructured Materials*, vol 10(6), pp. 955-964.