

PREPARATION OF BIOSORBENT FROM LETTUCE LEAVES MODIFIED WITH NaOH AND EDTA FOR THE REMOVAL OF Pb²⁺ IONS FROM WASTEWATER

Nguyen Van Doan², Pham Quang Minh¹, Nguyen Thi Phuong², Le Thi Quynh Anh², Cao Man Binh², Vu Anh Tuan^{2*}

¹Physical and chemical Department, National Institute for Control of Vaccine and Biologicals, Vietnam

²School of Chemistry and Life Science, Hanoi University of Science and Technology

Received 04 February 2025

Accepted 24 March 2025

Abstract: In this work, we prepared the LC/NaOH-EDTA biosorbent by surface modification method using NaOH and Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). The characteristics of the biosorbent were defined utilizing X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), N₂ adsorption/desorption isotherms, zeta potential, and Energy-dispersive (EDS) measurements. The produced biosorbent exhibited excellent Pb²⁺ ions removal ability in water. Under the optimal modified conditions including LC/NaOH-EDTA mass of 1.0 g/L, medium pH of 6, and Pb²⁺ concentration of 80 mg/L, the Pb²⁺ ion removal efficiency on the LC/NaOH-EDTA reached 91.22 % with a biosorption constant of 0.029 g.mg⁻¹.min⁻¹. In addition, the reusability of the biosorbent was also studied and the adsorption mechanism was proposed.

Keywords: *Lettuce leaves, LC/NaOH-EDTA biosorbent, Surface modification, heavy metal, wastewater treatment.*

* Corresponding author

E-mail address: tuan.vuanh@hust.edu.vn

<https://doi.org/10.56086/jcvb.v5i1.202>

CHUẨN BỊ CHẤT HẤP PHỤ SINH HỌC TỪ LÁ RAU DIẾP ĐƯỢC BIẾN ĐỔI BẰNG NaOH VÀ EDTA ĐỂ LOẠI BỎ ION Pb^{2+} TỪ NƯỚC THẢI

Nguyễn Văn Đoàn², Phạm Quang Minh¹, Nguyễn Thị Phượng², Lê Thị Quỳnh Anh², Cao Mẫn Bình², Vũ Anh Tuấn^{2,*}

¹Viện Kiểm định Quốc gia Vắc xin và Sinh phẩm y tế, Việt Nam

²Trường Hóa và Khoa học Sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội

Nhận ngày 04 tháng 02 năm 2025

Chấp nhận đăng ngày 24 tháng 03 năm 2025

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, chất hấp phụ sinh học LC/NaOH-EDTA đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp biến tính bề mặt sử dụng NaOH và axit Ethylenediaminetetraacetic (EDTA). Các đặc tính hình thái bề mặt của chất hấp phụ sinh học được xác định bằng cách sử dụng nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kính hiển vi điện tử quét (SEM), quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), đường đẳng nhiệt hấp phụ/tách hấp phụ N_2 , thế zeta và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS). Chất hấp phụ sinh học tổng hợp được thể hiện khả năng loại bỏ tuyệt vời đối với ion Pb^{2+} trong nước. Dưới các điều kiện biến tính tối ưu bao gồm hàm lượng LC/NaOH-EDTA là 1,0 g/L, môi trường pH là 6 và nồng độ Pb^{2+} là 80 mg/L, hiệu suất loại bỏ ion Pb^{2+} bằng LC/NaOH-EDTA đạt 91,22 % với hằng số hấp phụ sinh học là $0,029 \text{ g.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$. Ngoài ra, khả năng tái sử dụng của chất hấp phụ sinh học cũng được nghiên cứu và cơ chế hấp phụ được đề xuất.

Từ khoá: Lá rau diếp, chất hấp phụ sinh học LC/NaOH-EDTA, Biến đổi bề mặt, kim loại nặng, xử lý nước thải

1. Đặt vấn đề

Ô nhiễm nguồn nước bởi kim loại nặng đang là vấn đề cấp bách trên toàn cầu, gây ra nhiều hậu quả nghiêm trọng đối với môi trường. Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng kim loại nặng là một trong những tác nhân chính gây ô nhiễm nguồn nước, đe dọa đến sự cân bằng sinh thái và sức khỏe của con người [1,2].

Ô nhiễm kim loại nặng liên quan đến chì rất phổ biến, chúng được coi là một chất

nguy hiểm đối với người và động vật. Năm 2019, khoảng 5,5 triệu người trên toàn thế giới tử vong vì bệnh tim mạch do tiếp xúc với chì [3]. Nồng độ chì cao có thể gây ra nhiều vấn đề sức khỏe khác nhau ở con người, chẳng hạn như hủy hoại hệ thần kinh trung ương, rối loạn chức năng thận, khả năng sinh sản thấp, trầm cảm, tổn thương não, ung thư và thậm chí tử vong [4,5].

Nhiều phương pháp khác nhau đã được sử dụng để xử lý nước thải chứa các ion kim loại nặng bao gồm trao đổi ion, keo tụ, thẩm thấu ngược, kết tủa hóa học, ozon hóa và lắng điện hóa [6,7]. Tuy nhiên, các phương pháp này thường tốn kém về mặt chi phí và hiệu suất loại bỏ kim loại nặng không cao. Gần đây, hấp phụ sinh học được coi là một phương pháp đơn giản vì nó nhanh, hiệu quả và dễ tái sử dụng chất hấp phụ [8]. Khả năng hấp phụ là khác nhau giữa các chất hấp phụ, tùy thuộc vào chất lượng của chất hấp phụ được chọn. Các tiêu chí để lựa chọn chất hấp phụ cơ bản bao gồm sự phong phú, hiệu quả, tiết kiệm về chi phí và thân thiện với môi trường [9]. Than hoạt tính được biết đến là chất hấp phụ sinh học phổ biến nhất, tuy nhiên, nó có nhược điểm là chi phí cao.

Cây rau diếp (*lettuce*) có tên khoa học là *Lactuca sativa*, thuộc họ cúc (*Asteraceae*) và là một loại cây phổ biến ở nhiều quốc gia Đông Nam Á, trong đó bao gồm cả Việt Nam. Thành phần của rau diếp chứa nhiều hợp chất khác nhau chẳng hạn như flavonoid, phenolic, axit amin, v.v. [10]. Các hợp chất này cung cấp đa

dạng các nhóm chức năng, bao gồm hydroxyl, cacboxyl, amin và amit, chúng được biết là có khả năng liên kết với các ion kim loại [11]. Tuy nhiên, các chất hấp phụ thô chưa biến đổi có thể dẫn đến tăng tổng lượng carbon hữu cơ và nhu cầu oxy sinh hóa, làm cạn kiệt oxy hòa tan trong môi trường nước và ảnh hưởng đến sinh vật thủy sinh [12]. Ngoài ra, hiệu quả hấp phụ của sinh khối lá rau diếp thô thường thấp. Do đó, việc biến đổi hóa học lá rau diếp được coi là cần thiết trước khi chúng được sử dụng để hấp phụ kim loại nặng. Ngoài ra, biến đổi là một phương pháp tiết kiệm chi phí để sản xuất chất hấp phụ sinh học hiệu quả [13]. Bằng cách biến đổi, bề mặt chất hấp phụ có thể được bổ sung bằng các nhóm chức năng và cải thiện khả năng hấp phụ.

Xử lý bazơ, đặc biệt là NaOH được coi là một phương pháp hiệu quả để tăng cường khả năng hấp phụ của lá rau diếp. Quá trình này làm thay đổi cấu trúc bề mặt, tăng diện tích bề mặt và tạo ra nhiều nhóm chức năng, từ đó cải thiện khả năng tương tác với các ion kim loại nặng. Ngoài ra, các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng

việc biến đổi bằng NaOH có hiệu quả hơn so với việc biến đổi bằng các hóa chất khác [14].

Axit ethylenediaminetetraacetic (EDTA) được biết đến là có khả năng tạo phức mạnh với nhiều ion kim loại nặng bao gồm Pb^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} [15]. EDTA tạo ra các phức chất ổn định với các ion kim loại theo tỷ lệ 1:1, bất kể điện tích của ion. Do đó, EDTA đã thu hút được sự chú ý rộng rãi trong lĩnh vực hấp phụ [16].

Trong nghiên cứu này, LC/NaOH-EDTA đã được tổng hợp bằng phương pháp biến tính. Các đặc tính hình thái của chất hấp phụ được quan sát bằng các kỹ thuật như XRD, SEM, TEM, EDS, BET và FT-IR. Khả năng hấp phụ của chất hấp phụ sinh học được nghiên cứu bằng cách loại bỏ ion Pb^{2+} trong môi trường nước.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Lá rau diếp được thu thập tại tỉnh Bắc Ninh. Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA, 99 %), sodium acetate trihydrate ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$, 99 %), sodium hydroxide (NaOH, 99 %), 4-(2-pyridyl azo)-rezoxine indicator (PAR, 99 %), ammonium solution (NH_3 , 28 %), Lead(II) nitrate

($Pb(NO_3)_2$, 99,5 %) và các hóa chất cần thiết được mua từ Merck. Tất cả các thí nghiệm đều được tiến hành bằng nước cất hai lần.

2.2. Tổng hợp vật liệu

2.2.1 Chuẩn bị chất hấp phụ sinh học thô LC

Lá rau diếp được hái cùng ngày tại một hộ gia đình và mang đến phòng thí nghiệm. Sau khi rửa bằng nước cất 3 đến 5 lần để loại bỏ tạp chất, lá được sấy khô ở 70 °C trong 20 giờ. Lá khô được nghiền thủ công và rây qua lưới 250 μm . Bột lá được bảo quản ở 4 °C để nghiên cứu thêm.

2.2.2 Chuẩn bị chất hấp phụ sinh học LC/NaOH và LC/NaOH-EDTA

Quá trình biến đổi kép sử dụng NaOH và EDTA được thực hiện tuần tự hai bước. Trước tiên, lá rau diếp được trộn với dung dịch NaOH 0,1 M theo tỷ lệ 1:20 (w/v) và khuấy ở 60 °C trong 2 giờ. Sau đó, hỗn hợp được lọc bằng phễu lọc chân không và rửa 5 đến 7 lần bằng nước cất đến độ pH là 7 và sấy khô trong lò ở 60 °C trong 15 giờ. Lá rau diếp biến đổi NaOH được dán nhãn là LC/NaOH. Sau đó, LC/NaOH được sử dụng để biến đổi EDTA. Trong quy trình này, 2 g mẫu

LC/NaOH được thêm vào cốc thủy tinh chứa 30 mL chất biến tính EDTA nồng độ 0,1 M và khuấy liên tục trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau khi lọc và rửa nhiều lần bằng nước cất, bột ướt được sấy khô ở 60 °C trong 15 giờ để thu được chất hấp phụ sinh học LC/NaOH-EDTA.

2.3. Đặc trưng của chất hấp phụ

Pha tinh thể của LC/NaOH-EDTA được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, Đức). Các phép đo được thực hiện bằng máy nhiễu xạ tia X (Bruker D8 Adv) sử dụng bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) và phạm vi đo (2θ) từ 5 ° đến 80 °. Các đặc điểm hình thái của chất hấp phụ được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, model JEOL serious 7600F). Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) sinh học được phân tán vào cốc thủy tinh và khuấy ở tốc độ 250 vòng/phút. Sau lần lượt 5, 10, 20, 40 và 60 phút, 3 mL dung dịch đã phản ứng được hút ra và lọc để loại bỏ vật liệu. 1 mL dung dịch đã lọc được chuyển vào bình định mức 25 mL và sau đó được trộn với 3 mL CH_3COONa , 2 mL

được trang bị để xác định thành phần của các nguyên tố. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) (Madison, WI, Hoa Kỳ) được áp dụng để xác định các nhóm chức năng đặc trưng. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEM-2100 Serious, Nhật Bản) được trang bị để xác định các đặc điểm cấu trúc chi tiết của chất hấp phụ sinh học. Thiết bị Gemini VII (2390 Serious, Hoa Kỳ) được sử dụng để đo đường đẳng nhiệt hấp phụ/tách hấp phụ N_2 .

2.4. Quy trình đánh giá khả năng hấp phụ

Đầu tiên, 100 mL dung dịch Pb^{2+} 40 mg/L được thêm vào cốc thủy tinh và đặt trên máy khuấy. Trước khi thêm vật liệu, dung dịch được đo để xác định giá trị A_0 . 0,1 g chất hấp phụ

NH_3 và 2 mL PAR và để ổn định trong 20 phút. Sau đó lượng Pb^{2+} chưa hấp phụ được xác định bằng cách sử dụng máy quang phổ UV-Vis (model Agilent 8453) ở bước sóng 530 nm. Hiệu suất loại bỏ (Re) và khả năng hấp phụ (q_e) được tính theo các phương trình sau [17]:

$$\text{Re} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \cdot 100 \% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

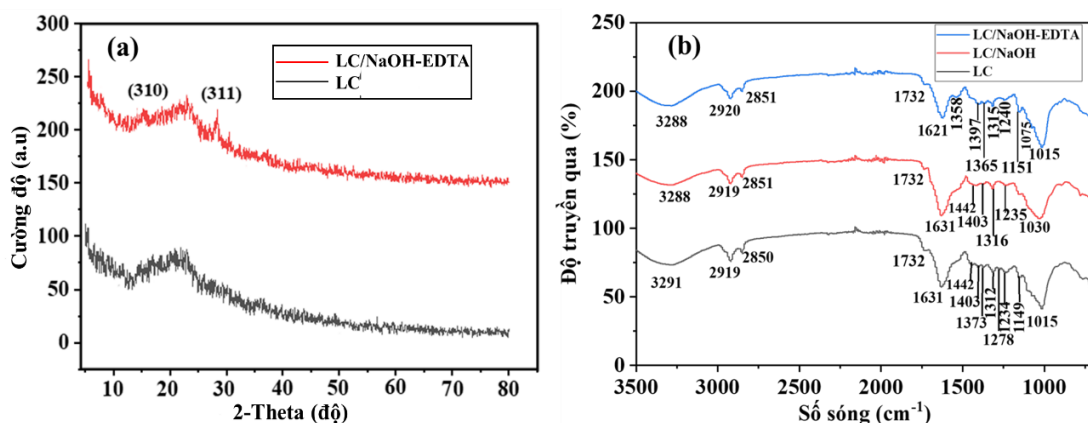
Trong đó C_o và C_e là nồng độ Pb^{2+} ban đầu và cân bằng (mg/L), m là khối lượng LC/NaOH-EDTA (g), V

(L) là thể tích và t là thời gian phản ứng (phút).

3. Kết quả và biện luận

3.1. Đặc trưng của các vật liệu

Hình thái bề mặt và sự phân bố các nhóm chức năng trên bề mặt chất hấp phụ đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ Pb^{2+} .



Hình 1. (a) Giải đồ XRD và (b) phổ FT-IR của các chất hấp phụ sinh học LC, LC/NaOH và LC/NaOH-EDTA.

Hình 1(a) cho thấy kết quả XRD của chất hấp phụ sinh học LC và LC/NaOH-EDTA. Một đỉnh rộng ở 23° được quan sát thấy, chỉ ra một lượng lớn chất hấp phụ thô LC vô định hình do hàm lượng cellulose và lignin. Trong trường hợp của LC/NaOH-EDTA, hai đỉnh được phát hiện ở 16° và 29°, tương ứng với các mặt phẳng (311) và (310), có thể thuộc về tinh thể EDTA. Các đỉnh đặc trưng của cellulose và EDTA được so

sánh với chuẩn tham chiếu (số thẻ 00-056-1718) [18] và (số thẻ JCPDS, 00-033-1672) [19], tương ứng. Kích thước tinh thể trung bình của EDTA theo tính toán lần lượt là khoảng 21,81 nm và 21,55 nm, thu được từ toàn bộ chiều rộng nửa cực đại cho các đỉnh (311) và (310) bằng cách sử dụng phương trình Debye–Scherrer:

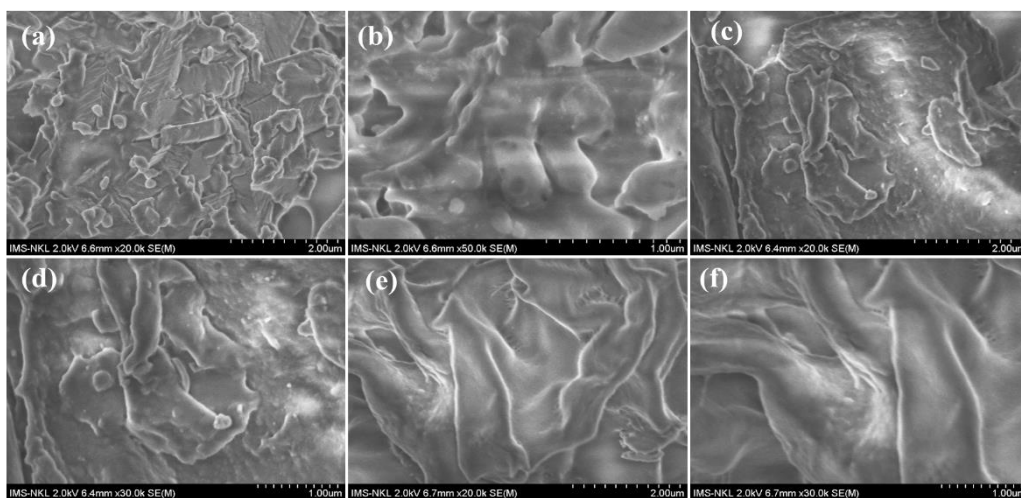
$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (3)$$

Trong đó k là bước sóng bức xạ tia X (sử dụng bức xạ CuK α , với $k = 1,5418$

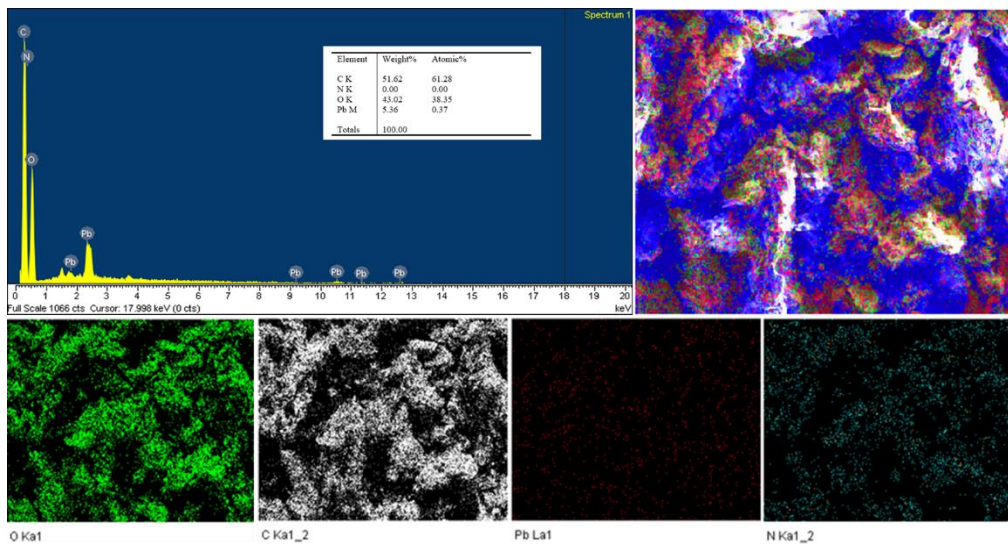
A°), h là góc nhiễu xạ và b biểu thị FWHM tính bằng radian của đỉnh XRD.

Hình 1(b) biểu thị phổ FT-IR của các chất hấp phụ sinh học. Các vùng rộng tại 3291 cm^{-1} và 3288 cm^{-1} là do các liên kết O-H và N-H (amin bậc một và bậc hai). Các đỉnh tại 2850 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} và 2920 cm^{-1} có thể được công nhận là sự mở rộng đối xứng và không đối xứng của các chuỗi -CH [20]. Sự xuất hiện của dải 1732 cm^{-1} đề cập đến các nhóm chức năng cacboxyl tự do (-COOH) trong cấu trúc của LC. Đặc biệt, đỉnh nổi bật tại 1631 cm^{-1} của LC được quy cho nhóm carbonyl (C=O) trong amit I hoặc carboxyl [1, 17], chúng dịch

chuyển trong phổ FT-IR của LC/NaOH-EDTA, chứng tỏ phản ứng amit hóa giữa nhóm COOH trong EDTA và amin trong LC đã xảy ra. Đỉnh tại 1538 cm^{-1} có thể là do nhóm N-H (amit II), trong khi đỉnh tại 1403 cm^{-1} có thể suy ra do sự uốn cong và kéo dài của -CH từ biopolymer (lignin, hemicellulose và cellulose) [21]. Các đỉnh tại 1373 cm^{-1} , 1312 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} , 1316 cm^{-1} và 1315 cm^{-1} tương ứng với amit III hoặc carbonyl (C=O) trong COO^- . Các dải ở 1149 cm^{-1} và 1151 cm^{-1} được quy cho C-O-C trong glycoside. Cuối cùng, các dải ở 1015 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} và 1075 cm^{-1} được quy cho sự kéo dài C-O (ether) [22].



Hình 2. Hình ảnh SEM của các chất hấp phụ sinh học (a-b) LC, (c-d) LC/NaOH-EDTA và (e-f) LC/NaOH-EDTA-Pb²⁺.

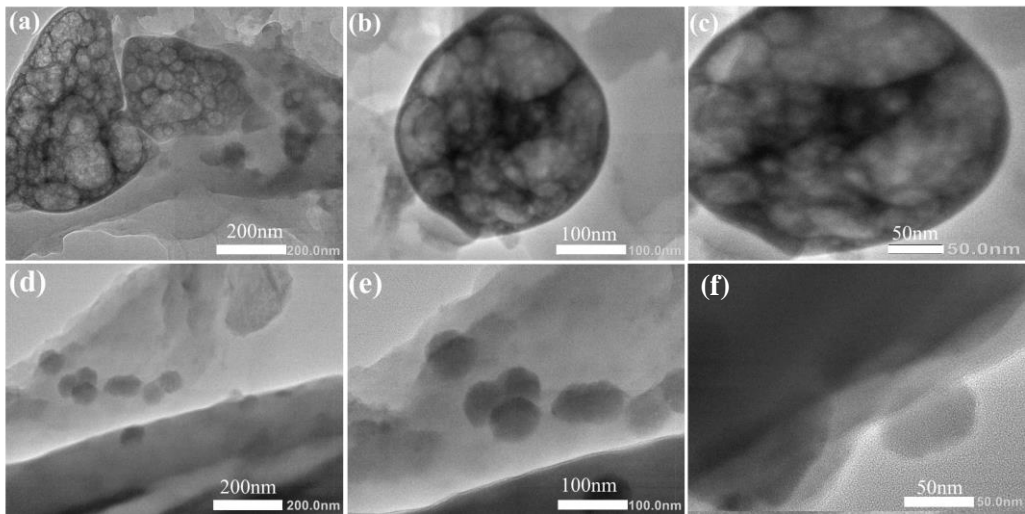


Hình 3. Phổ EDS và bản đồ nguyên tố của chất hấp phụ sinh học LC/NaOH-EDTA-Pb²⁺

Cấu trúc tế bào và sự sắp xếp không đều đặc trưng của các thành phần ở cấp độ vi mô trong LC/NaOH-EDTA cũng giống như các vật liệu sinh khối khác. Hình thái cụ thể của cấu trúc này được thể hiện trong Hình 2. Trong mẫu LC thô (Hình 2(a-b)), có thể quan sát thấy cấu trúc bề mặt ít xấp hơn với các lớp màng và các tấm cellulose chồng lên nhau. Đây là đặc điểm điển hình của vật liệu sinh khối tự nhiên, với cấu trúc tế bào thực vật phức tạp. Sau khi xử lý bằng NaOH và EDTA, cấu trúc bề mặt của mẫu thay đổi đáng kể (Hình 2(c-d)). Độ xấp trở nên rõ ràng và bề mặt sinh khối gồ ghề hơn mẫu LC. Điều này ngụ ý rằng quá trình biến đổi có thể đã loại bỏ lipid, sáp và chất béo, làm

lộ ra và gắn kết nhiều nhóm chức năng hơn, đặc biệt là EDTA, dự kiến sẽ làm tăng khả năng hấp phụ sinh học. So với mẫu LC/NaOH-EDTA trước khi hấp phụ sinh học, mẫu sau khi hấp phụ sinh học được phát hiện có bề mặt mịn hơn và dày dặn hơn, như thể hiện trong Hình 2(e-f). Có thể suy ra rằng các ion Pb²⁺ đã bám vào các vị trí trống trên bề mặt và làm giảm độ xấp của vật liệu sinh học. Những kết quả này được hỗ trợ chi tiết bởi các phép đo EDS và bản đồ nguyên tố. Kết quả phân tích trong Hình 3 cho thấy Pb²⁺ được nạp thành công vào bề mặt LC/NaOH-EDTA với 5,36 wt.%, trong khi cacbon và oxy lần lượt là 51,62 wt.% và 43,02 wt.%. Điều này chứng minh rằng chất

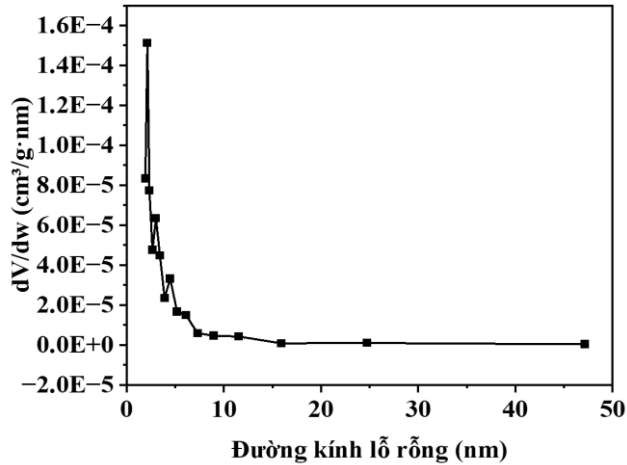
hấp phụ sinh học LC/NaOH-EDTA là ứng cử viên tiềm năng để xử lý nước bị ô nhiễm kim loại nặng.



Hình 4. Hình ảnh TEM của các chất hấp phụ (a-c) LC/NaOH-EDTA, (d-f) LC/NaOH-EDTA-Pb²⁺

Kỹ thuật TEM được coi là kỹ thuật phân tích hiện đại để quan sát cấu trúc vi mô bên trong, hình dạng, sự sắp xếp, đường kính, chiều dài và kích thước của các hạt. Trong hình 4, thông tin có giá trị nhất chỉ ra rằng chất hấp phụ sinh học LC/NaOH-EDTA có cấu trúc xốp với nhiều lỗ nhỏ trên bề mặt. Điều này cho thấy quá trình biến đổi đã tạo ra thành

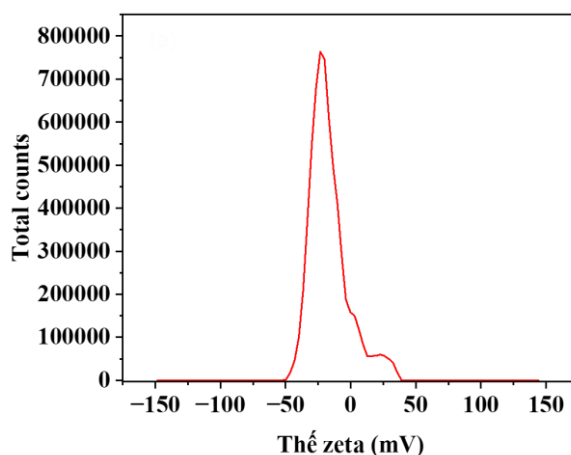
công chất hấp phụ sinh học có diện tích bề mặt lớn, thuận lợi cho quá trình hấp phụ. So với mẫu LC/NaOH-EDTA chưa biến đổi, mẫu LC/NaOH-EDTA-Pb²⁺ có độ xốp giảm rõ rệt với bề mặt được phủ dày đặc hơn. Điều này cho thấy quá trình hấp phụ ion Pb²⁺ thành công lên bề mặt của chất hấp phụ sinh học.



Hình 5. Phân bố kích thước lỗ rỗng của chất hấp phụ sinh học LC/NaOH-EDTA

Diện tích bề mặt của chất hấp phụ sinh học LC/NaOH-EDTA được xác định bằng cách sử dụng đường đẳng nhiệt hấp phụ/tách hấp phụ N₂. Hình 5 cho thấy LC/NaOH-EDTA được phân loại lỗ rỗng trung bình. Diện tích bề mặt, thể tích lỗ rỗng và đường kính lỗ rỗng trung bình lần lượt là 43,14 m²/g, 0,031 cm³/g và 4,36 nm. Diện tích bề mặt là một yếu tố quan trọng đối với hiệu quả loại bỏ Pb²⁺

trong nước thải. Bề mặt của chất hấp phụ sinh học trở nên xốp hơn sau khi biến đổi và có cấu trúc xốp phát triển tốt ở các kích thước khác nhau. Do đó, khả năng hấp phụ của chất hấp phụ sinh học được tăng cường đáng kể vì các ion kim loại có thể được giữ lại bởi các vị trí hoạt động. Vì vậy, LC/NaOH-EDTA thực sự là một chất hấp phụ sinh học tiềm năng để xử lý các ion kim loại nặng.

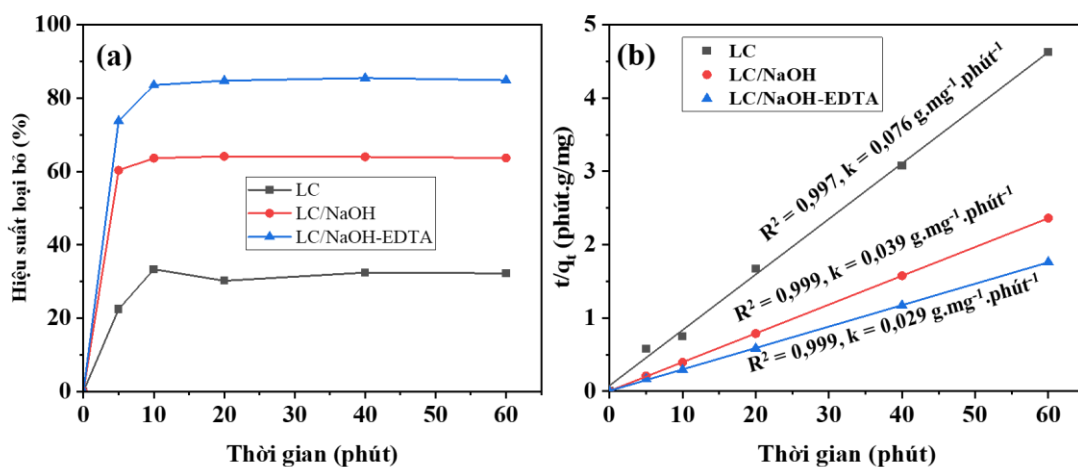


Hình 6. Kết quả phân tích tiềm năng zeta của chất hấp phụ sinh học LC/NaOH-EDTA

Mối quan hệ giữa kích thước hạt, mức độ phân tán và hiệu suất hấp phụ là một yếu tố quyết định quan trọng phải được đánh giá trong quá trình phát triển chất hấp phụ sinh học. Độ ổn định của các hạt chất hấp phụ sinh học chịu ảnh hưởng mạnh mẽ bởi thế zeta. Việc tăng cường thế zeta làm giảm lực hút van der Waals giữa các hạt và do đó ngăn ngừa sự kết tụ [23]. Điều này làm tăng độ phân tán ổn định của chất hấp phụ sinh học trong dung dịch và tăng cường tương tác giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ, do đó làm tăng hiệu quả hấp phụ sinh học. Việc đo thế zeta của chất hấp phụ sinh học LC/NaOH-EDTA đã được nghiên cứu ở độ pH là 6, KCl 0,01 M làm dung môi và lượng LC/NaOH-EDTA là 1,0 g/L. Hình 6 cho thấy các

hạt LC/NaOH-EDTA có thế zeta âm, có nghĩa là chúng tích điện âm và đẩy nhau. Lực đẩy tĩnh điện này góp phần đáng kể vào độ ổn định của sự phân tán [24]. Giá trị zeta đo được là -19,2 mV nhấn mạnh tính ổn định của sự phân tán. Giá trị tuyệt đối cao hơn của thế zeta thường chỉ ra độ ổn định cao hơn. Sự phân tán ổn định này có thể cải thiện khả năng tiếp cận các vị trí trống trên các hạt LC/NaOH-EDTA đối với các loại ion kim loại.

3.2. Đánh giá hiệu quả hấp phụ



Hình 7. (a) Hiệu suất hấp phụ Pb²⁺ của các chất hấp phụ sinh học LC, LC/NaOH, LC/NaOH-EDTA và (b) Các đường cong động học.

Hiệu suất loại bỏ Pb²⁺ (Re) bằng các chất hấp phụ sinh học LC, LC/NaOH và LC/NaOH-EDTA được đánh giá dưới các điều kiện cụ thể như nồng độ Pb²⁺ là 40 mg/L, nồng độ chất biến tính là 0,1 M, liều lượng các chất hấp phụ cùng là 1,0 g/L, pH dung dịch bằng 6 và nhiệt độ phòng 30 °C. Các kết quả thực nghiệm được trình bày trong Hình 7. Có thể quan sát được rằng giá trị Re được tăng cường đáng kể khi biến tính với NaOH và EDTA. Ở mẫu LC thô ban đầu, Re chỉ đạt 33,33 % với tốc độ loại bỏ $k = 0,076 \text{ g.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$. Biến đổi LC với NaOH đã tăng cường Re lên gần gấp đôi và đạt 64,12 %. Giá trị này cao nhất khi LC được biến tính đồng thời bằng cả NaOH và EDTA, với khoảng 85,33 %

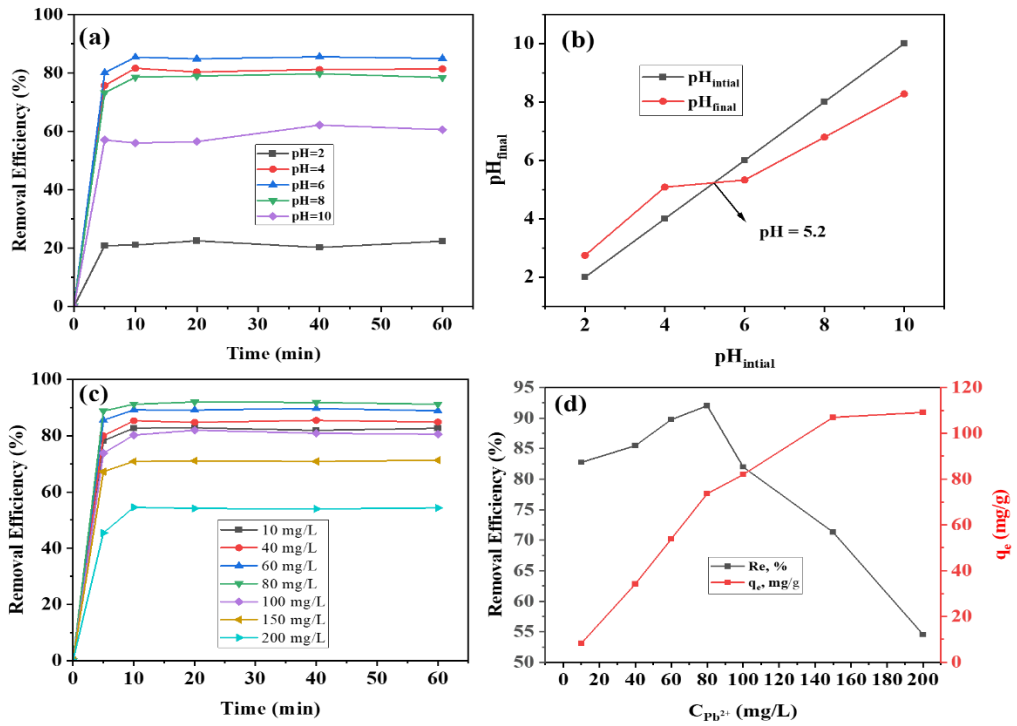
ion Pb²⁺ bị loại bỏ bởi LC/NaOH-EDTA. Điều này được giải thích là do bề mặt ban đầu của LC chứa nhiều tạp chất khác nhau như sáp, chất béo với các lớp cellulose xếp dày đặc và ít nhóm chức xuất hiện, dẫn tới hiệu suất hấp phụ ban đầu kém. Sau khi biến tính, các lớp tạp chất này bị loại bỏ dần, làm lộ ra và phơi bày các nhóm chức năng, chẳng hạn như cacboxyl và hydroxyl và amin, chúng có khả năng liên kết với các ion Pb²⁺. Đặc biệt sự có mặt của EDTA đã tăng cường hiệu suất loại bỏ của chất hấp phụ sinh học do EDTA có khả năng chelate mạnh với các ion kim loại trong dung dịch.

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

Kết quả nghiên cứu ở pH từ 2 đến 10 (Hình 8(a-b)) chỉ ra rằng giá trị Re tăng khi pH của dung dịch tăng. Điều này là do sự tương tác mạnh giữa các ion Pb^{2+} và chất hấp phụ sinh học trong dung dịch, trong đó Re có thể bị ảnh hưởng đáng kể bởi cả $[H^+]$ và $[OH^-]$. Giá trị này lần lượt là 22,43 %, 81,54 % và 85,47 % tại pH bằng 2, 4 và 6. Ở pH thấp, các ion $[H^+]$ có thể cạnh tranh với ion Pb^{2+} , dẫn đến tỷ lệ ion $[H^+]$ được LC/NaOH-EDTA hấp phụ tăng lên thay vì Pb^{2+} , làm giảm hiệu suất loại bỏ Pb^{2+} do thiếu vị trí hấp phụ [1]. Khi pH của môi trường trở nên kiềm hơn ($pH > pH_{pzc} = 5,2$), bề mặt của LC/NaOH-EDTA tích điện âm, làm tăng tương tác tĩnh điện giữa bề mặt LC/NaOH-EDTA âm hơn và cation Pb^{2+} , dẫn đến giá trị Re tăng. Tuy nhiên, ở $pH > 7$, Re giảm mạnh khi các dạng oxit hoặc hydroxit của Pb^{2+} bao gồm $[Pb_6(OH)_8]^{4+}$, $Pb(OH)_2$, $[Pb_3(OH)_4]^{2+}$ và $[Pb(OH)_3]^-$ tăng lên [17]. Độ pH tối ưu là 6 được duy trì cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ Pb^{2+}

Thí nghiệm được thực hiện ở nồng độ Pb^{2+} từ 10 mg/L đến 200 mg/L trong dung dịch pH là 6 và liều lượng LC/NaOH-EDTA là 1,0 g/L. Kết quả được trình bày trên Hình 8(c-d). Theo đó, 80,12 % ion Pb^{2+} được loại bỏ bởi LC/NaOH-EDTA ở nồng độ 10 mg/L. Chúng tăng dần lên 85,33 %, 89,23 % và 91,22 % ở các nồng độ 40 mg/L, 60 mg/L và 80 mg/L. Tuy nhiên, ở nồng độ 150 mg/L và 200 mg/L, giá trị Re giảm đáng kể xuống còn 75,11 % và 55,65 %. Điều này được cho là do sự không bão hòa của các vị trí liên kết ở nồng độ Pb^{2+} thấp, trong khi điều ngược lại xảy ra ở nồng độ cao [25]. Tuy nhiên, nồng độ Pb^{2+} cao hơn được sử dụng có thể tạo ra gradien nồng độ lớn hơn giữa LC/NaOH-EDTA và dung dịch, đây có thể là điều kiện tiên quyết để khắc phục lực cản truyền khối và tăng cường đáng kể giá trị q_e . Do đó, nồng độ Pb^{2+} là 80 mg/L được chọn làm nồng độ tối ưu.



Hình 8. (a) Ảnh hưởng của pH, (b) pH tại điểm điện tích bằng 0 (pH_{pzc}), (c) ảnh hưởng của nồng độ Pb^{2+} và (d) khả năng hấp phụ

3.2.3. Nhiệt động hấp phụ

Ảnh hưởng của nhiệt độ được thể hiện qua quá trình nhiệt động hấp phụ. Các đặc điểm nhiệt động lực học như năng lượng tự do Gibbs (ΔG°), entanpy (ΔH°) và entropy (ΔS°) đặc trưng cho sự hấp phụ sinh học Pb^{2+} trên LC/NaOH-EDTA và được đánh giá bằng cách sử dụng các Phương trình:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (4)$$

$$K_c = q_e \times C_e^{-1} \quad (5)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (6)$$

trong đó R (8,314 J/mol.K): hằng số khí; T (K): nhiệt độ; K_c : hằng số nhiệt động lực học; q_e (mg/g): khả năng hấp phụ cân bằng.

Bảng 1. Các thông số nhiệt động cho sự hấp phụ Pb^{2+} trên LC/NaOH-EDTA

Nhiệt độ (K)	$\ln K_c$	ΔG° ($kJmol^{-1}$)	ΔH° ($kJmol^{-1}$)	ΔS° ($kJmol^{-1}$)
303	1,772	-4,464	36,623	134,551
313	2,055	-5,348		

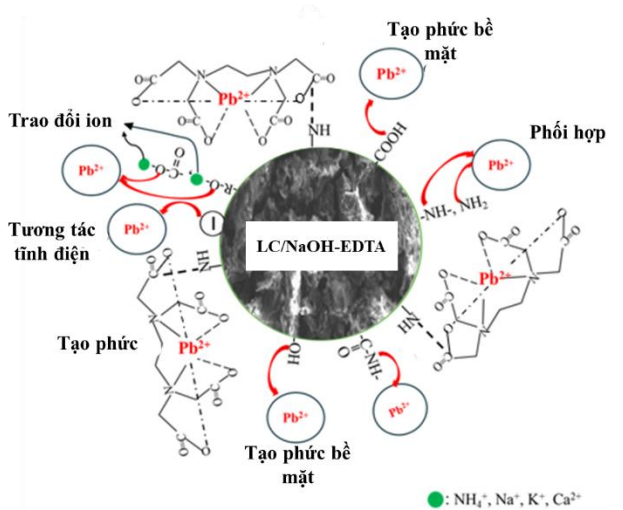
323	2,549	-6,845	
333	3,005	-8,306	

Các giá trị ΔG° , ΔH° và ΔS° tính toán được trình bày trong Bảng 1. Có thể nhận thấy rằng các giá trị ΔG° ở cả bốn nhiệt độ khác nhau đều âm, ngụ ý rằng sự hấp phụ sinh học Pb^{2+} trên LC/NaOH-EDTA là tự phát. Mặt khác, việc tăng nhiệt độ dẫn đến sự giảm dần các giá trị ΔG° , cho thấy sự hấp phụ sinh học Pb^{2+} trên LC/NaOH-EDTA thuận lợi ở nhiệt độ cao. Các giá trị dương của ΔH° thu được chứng minh bản chất thu nhiệt của quá trình hấp phụ. Giá trị ΔS° dương chỉ ra sự tăng cường tương tác xảy ra giữa các ion Pb^{2+} và các vị trí hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ sinh học.

3.3. Đề xuất cơ chế hấp phụ

Trong các hệ thống hấp phụ, cơ chế hấp phụ là rất quan trọng để dự đoán hành vi hấp phụ của chất hấp phụ tổng hợp được. Do đó, cơ chế hấp phụ Pb^{2+} bằng chất hấp phụ sinh học LC/NaOH-EDTA được đề xuất trong

Hình 9. Có thể quan sát thấy rằng chất hấp phụ sinh học LC/NaOH-EDTA chứa nhiều nhóm chức năng, bao gồm COOH tự do, hydroxyl (-OH) và các amin bậc một và bậc hai (-NH-, -NH₂), có liên quan đến cơ chế loại bỏ Pb^{2+} [17]. C=O từ các nhóm cacboxyl (-COOH) của EDTA đã hình thành liên kết với nhóm amin trong LC thông qua phản ứng amit, trong khi hai nhóm amin (NH₂) và bốn nhóm cacboxyl có thể tương tác với các ion Pb^{2+} . Cụ thể hơn, COOH và C-O có thể loại bỏ Pb^{2+} bằng cách phối hợp hoặc tạo phức, -OH có thể tạo lực hút tĩnh điện với Pb^{2+} , -NH-, -NH₂ và O=C-N-H có thể loại bỏ Pb^{2+} bằng cách phối hợp và trao đổi ion có thể xảy ra giữa các ion hòa tan như NH₄⁺, Na⁺, Ca²⁺ và K⁺ với Pb^{2+} [25]. Khả năng loại bỏ Pb^{2+} tốt hơn của LC/NaOH-EDTA là do hằng số ổn định (logK = 18,0) của phức hợp EDTA- Pb^{2+} trong dung dịch [26].

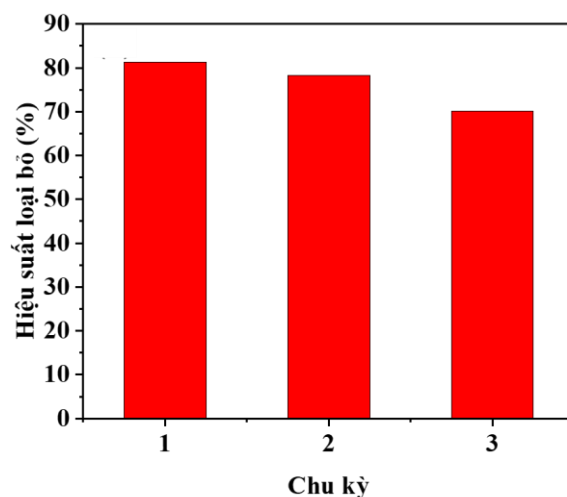


Hình 9. Cơ chế hấp phụ Pb^{2+} bằng chất hấp phụ sinh học LC/NaOH-EDTA

3.4. Khả năng tái sử dụng

Để áp dụng các chất hấp phụ sinh học mới vào các quy trình công nghiệp một cách có hệ thống, việc đánh giá khả năng giải hấp Pb^{2+} là điều cần thiết. Các điều kiện được thiết lập cho thí nghiệm giải hấp bao gồm pH bằng 6, nhiệt độ phòng $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ và liều lượng LC/NaOH-EDTA là $1,0\text{ g/L}$. Hình 10

cho thấy phần trăm Pb^{2+} bị loại bỏ là $81,38\%$ sau chu kỳ đầu tiên, sau đó giảm xuống còn $78,33\%$ trong chu kỳ tiếp theo và duy trì ở mức $70,12\%$ sau 3 chu kỳ liên tiếp. Kết quả này phát hiện ra rằng LC/NaOH-EDTA là chất hấp phụ sinh học có chi phí thấp và tiềm năng để cô lập các ion Pb^{2+} trong nước thải công nghiệp.



Hình 10. Khả năng tái sử dụng chất hấp phụ sinh học LC/NaOH-EDTA

4. Kết luận

Tóm lại, trong nghiên cứu này đã tổng hợp thành công chất hấp phụ sinh học LC/NaOH-EDTA bằng phương pháp biến tính bề mặt để loại bỏ các ion Pb^{2+} từ nước thải. Chất hấp phụ tổng hợp được có cấu trúc xốp với diện tích bề mặt riêng lớn, tạo điều kiện thuận lợi cho sự tương tác với các ion Pb^{2+} . Quá trình biến đổi LC với NaOH và EDTA làm tăng đáng kể hiệu suất hấp phụ Pb^{2+} từ 33,33 % đối với LC thô lên đến 85,33 % đối với LC/NaOH-EDTA. Đặc biệt khả năng tái sử dụng của LC/NaOH-EDTA đã được đánh giá, kết quả cho thấy hiệu suất loại bỏ Pb^{2+} của chất hấp phụ sinh học vẫn đạt 70,12 % sau 3 chu kỳ tái sinh/giải hấp. Các kết quả hiện tại đã chứng minh LC/NaOH-EDTA là một chất hấp phụ sinh học nổi bật và đầy tiềm năng để loại bỏ các ion Pb^{2+} từ nước thải.

Tài liệu tham khảo

[1] Doan, N.V., et al., "Preparation of novel CS/SiO₂-EDTA nanocomposite from ash of rice straw pellets for enhanced removal efficiency of heavy metal ions in aqueous medium, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 60, pp. 105175, 2024.

[2] Doan, N.V., et al., "Fabrication of Porous Silica Based on Rice Husk using CATB for Adsorption

of Organic Dye in Aqueous Solution," *Valorization of Agricultural Residues*, pp. 68, 2024.

[3] Larsen, B. et al., "Global health burden and cost of lead exposure in children and adults: a health impact and economic modelling analysis," *The Lancet Planetary Health*, vol. 7, no. 10, pp. 831-840, 2023.

[4] Benhima, H., et al., "Removal of lead and cadmium ions from aqueous solution by adsorption onto micro-particles of dry plants," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 61, no. 1, pp. 10-16, 2008.

[5] Khayat S., et al., "Selective Removal of Lead (II) Ion from Wastewater Using Superparamagnetic Monodispersed Iron Oxide (Fe₃O₄) Nanoparticles as a Effective Adsorbent International," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, no. 2, pp. 109-114, 2013.

[6] Soori, F., et al., "Synergistic effects of copper oxide-zeolite nanoparticles composite on photocatalytic degradation of 2, 6-dimethylphenol aqueous solution," *Journal of molecular liquids*, vol. 255, pp. 250-256, 2018.

[7] Hajjaoui, H., et al., "Removal of cadmium ions by magnesium

- phosphate: Kinetics, isotherm, and mechanism studies," *Applied Surface Science Advances*, vol. 9, pp. 100263, 2022.
- [8] Hamza, I.A.A., et al., "Adsorption studies of aqueous Pb(II) onto a sugarcane bagasse/multi-walled carbon nanotube composite," *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, vol. 26, pp. 157-166, 2013.
- [9] Anantha, R.K., et al., "Removal of lead by adsorption with the renewable biopolymer composite of feather (*Dromaius novaehollandiae*) and chitosan (*Agaricus bisporus*)," *Environmental Technology Innovation*, vol. 6, pp. 11-26, 2016.
- [10] Riga, P., et al., "Diffuse light affects the contents of vitamin C, phenolic compounds and free amino acids in lettuce plants," *Food Chemistry*, vol. 272, pp. 227-234, 2019.
- [11] Amorim, D., et al., "Biosorption of Pd (II) from Aqueous Solution using Leaves of *Moringa oleifera* as a Low-cost Biosorbent," *Bioactivities*, vol. 1, no.1, pp. 9-17, 2023.
- [12] Ghasemi, M., et al., "Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: Adsorption isotherm and kinetic studies," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 2193-2199, 2014.
- [13] Fadzil, F., et al., "Adsorption of lead(II) onto organic acid modified rubber leaf powder: Batch and column studies," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 100, pp. 1-8, 2016.
- [14] Yazıcı, H., et al., "Biosorption of copper(II) by *Marrubium globosum* subsp. *globosum* leaves powder: Effect of chemical pretreatment," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, no. 2, pp. 669-675, 2008.
- [15] Sen, G.B., et al., "Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss," *Journal of Environmental Management*, vol. 90, no. 2, pp. 954-960, 2009.
- [16] Noradoun, C.E., et al., "EDTA Degradation Induced by Oxygen Activation in a Zerovalent Iron/Air/Water System," *Environmental Science & Technology*, vol. 39, no. 18, pp. 7158-7163, 2005.
- [17] Doan, N.V., et al., "Production of green biosorbent from chemically modified moringa leaves

- for enhanced removal of heavy metal in aqueous environment," *Biomass Conversion and Biorefinery*, pp. 1-21, 2024.
- [18] Ishikawa, M., et al., "Fabrication of nanocellulose–hydroxyapatite composites and their application as water-resistant transparent coatings," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 3, no. 28, pp. 5858-5863, 2015.
- [19] Dohendou, M., et al., "Supramolecular Pd@ methioine-EDTA-chitosan nanocomposite: an effective and recyclable bio-based and eco-friendly catalyst for the green Heck cross-coupling reaction under mild conditions," vol. 5, no. 13, pp. 3463-3484, 2023.
- [20] Pons, M.N., et al., "Spectral analysis and fingerprinting for biomedica characterisation," *Journal of biotechnology*, vol. 113, no. 1-3, p. 211-230, 2004.
- [21] Himmelsbach, D.S., et al., "The use of FT-IR microspectroscopic mapping to study the effects of enzymatic retting of flax (*Linum usitatissimum* L) stems," *Journal of the Science of Food Agriculture*, vol. 82, no. 7, pp. 685-696, 2002.
- [22] Ma, X.Q., et al., " $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ assisted hydrothermal carbonization of sewage sludge: Focusing on characteristics of hydrochar and aqueous phase," *Molecular Catalysis*, vol. 514, pp. 111823, 2021.
- [23] Lin, L., et al., "Colloidal silver nanoparticles modified electrode and its application to the electroanalysis of Cytochrome c," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 16, pp. 5368-5372, 2008.
- [24] Favela-Camacho, S.E., et al., "How to decrease the agglomeration of magnetite nanoparticles and increase their stability using surface properties," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 574 pp. 29-35, 2009.
- [25] Huang, Y., et al., "Preparation of Citric Acid-Sewage Sludge Hydrochar and Its Adsorption Performance for Pb(II) in Aqueous Solution," *Polymers*, vol. 14, no. 5, pp. 968, 2022.
- [26] Madarang, C.J., et al., "Adsorption Behavior of EDTA-Graphene Oxide for Pb (II) Removal," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. 3, pp. 1186-1193, 2012.