

## TỔNG HỢP VẬT LIỆU HẤP PHỤ DỰA TRÊN MÔ PHỎNG SAN HÔ

Những rạn san hô từ lâu được biết đến như một sản phẩm của tự nhiên có khả năng xử lý các ion kim loại độc hại trong lòng đại dương nhờ vào hình thái và vi cấu trúc độc đáo trên bề mặt của chúng. Dựa trên những đặc điểm này, các nhà khoa học thuộc Viện Kỹ thuật hóa học (Đại học Monash, Úc) hợp tác với Trường Vật liệu và kỹ thuật hóa học (Đại học Anhui Jianzhu, Trung Quốc) đã chế tạo thành công một loại vật liệu mới dựa trên  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  có cấu trúc bề mặt dạng cuộn tròn giống san hô nhằm mục tiêu hấp phụ thủy ngân trong nước. Loại vật liệu hấp phụ mới này sở hữu diện tích bề mặt riêng lớn, cùng với khả năng phân bố các tâm hấp phụ trải đều trên bề mặt, tránh tụ hợp, đã thể hiện khả năng hấp phụ và loại bỏ thủy ngân một cách hiệu quả, cao gấp 2,5 lần so với các vật liệu hấp phụ thương mại hóa trên thị trường. Kết quả này không chỉ chứng tỏ tiềm năng ứng dụng của  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dạng san hô trong lĩnh vực xử lý môi trường, mà còn là động lực thúc đẩy mạnh mẽ những nghiên cứu chế tạo vật liệu mô phỏng thiên nhiên trong tương lai.

### Đặc điểm hấp phụ của san hô tự nhiên

Những ion kim loại nặng và độc hại như thủy ngân, chì và thạch tín thường được thải vào nguồn nước thông qua các hoạt động của con người, đặc biệt là từ các quy trình sản xuất công nghiệp. Một trong những nguồn nước bị ô nhiễm phổ biến các ion kim loại này chính là đại dương. Khi thủy ngân được phát tán vào trong nước, thực vật và động vật nhỏ sẽ hấp thu thủy ngân, hình thành nên một chuỗi thức ăn bị nhiễm độc. Theo báo cáo của Tổ chức Y tế thế giới (WHO), cứ 1.000 trẻ em sống trong các làng chài hoặc cộng đồng đánh cá thì có khoảng 17 trẻ em được phát hiện bị các tác động về nhận thức do ăn phải cá chứa thủy ngân.

Tuy nhiên, hàm lượng các ion độc hại này có thể được giảm đáng kể nhờ vào một sản phẩm hoàn toàn tự nhiên: những quần thể san hô trong lòng đại dương (hình 1). Các loại san hô đa sắc màu trong tự nhiên thường được cấu tạo bởi các cấu trúc khung phân cấp với các đơn vị dạng cuộn tròn như



Hình 1: những rạn san hô tự nhiên dưới lòng biển

các nhánh, có thể hấp phụ tốt nhiều ion khác nhau trong nước biển [1]. Nhiều nghiên cứu trên san hô đã nhận thấy tính chất hấp phụ mạnh mẽ này có mối liên hệ chặt chẽ với hình thái bề mặt và vi cấu trúc

của chúng, trong đó diện tích bề mặt riêng lớn cùng với các nhóm chức như nhóm carbonyl (C=O) có vai trò như các tâm hấp phụ hoạt động, là những yếu tố quyết định [2]. Cơ chế hấp phụ của san hô chủ yếu được đề nghị do quá trình tạo phức giữa các nhóm chức bề mặt san hô với các ion kim loại nặng hoặc nhờ vào quá trình trao đổi ion [2]. Những đặc điểm này hoàn toàn có thể là nguồn cảm hứng cho các nhà khoa học trong tương lai nhằm thiết kế các vật liệu hấp phụ mới có khả năng loại bỏ hiệu quả kim loại nặng trong nước.

### Chế tạo vật liệu hấp phụ mô phỏng san hô

Gần đây, các chất hấp phụ dựa trên nhôm được nhận thấy là những vật liệu hấp phụ tiềm năng cho mục tiêu xử lý môi trường nhờ vào tính chất tương đối không độc hại, dễ dàng sử dụng, ổn định hóa học cao và chứa nhiều nhóm hydroxyl trên bề mặt [3]. Cụ thể, những chất hấp phụ  $Al_2O_3$  [4] hoặc  $AlOOH$  [5, 6] với kích thước nano thường được sử dụng để loại bỏ kim loại nặng ra khỏi nước do sở hữu diện tích bề mặt riêng cao cùng với số lượng lớn các tâm hấp phụ hoạt động. Tuy nhiên, các hạt chất hấp phụ ở kích thước nano sẽ có xu hướng tụ hợp lại trong quá trình hấp phụ, dẫn đến giảm khả năng hấp phụ [7, 8]. Hơn nữa, các chất hấp phụ này đòi hỏi phải ly tâm để tách chúng cùng với kim loại nặng đã được hấp phụ ra khỏi nước, vì vậy hạn chế khả năng ứng dụng của chúng trong công nghiệp ở quy mô lớn.

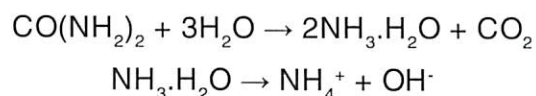
Chính vì vậy, không ít nhà nghiên cứu đã cho rằng một vật liệu hấp phụ mới với vi cấu trúc phân cấp mô phỏng giống san hô có thể khắc phục được những vấn đề trên. Trong cấu trúc này, những đơn vị kích thước micro được tạo thành từ các đơn vị cuộn tròn có kích thước nano sẽ giúp ngăn cản quá trình tụ hợp, từ đó duy trì được một bề mặt lớn có thể dễ dàng tách ra khỏi hệ, nhờ vậy nâng cao được hiệu quả sử dụng [9]. Vì vậy, những vật liệu có chứa nhôm với cấu trúc giống san hô hoàn toàn có thể là vật liệu hấp phụ tiềm năng hiệu quả cao. Tuy nhiên, cho đến thời điểm hiện tại, việc thiết kế những chất hấp phụ có nhôm giống san hô với vi cấu trúc phân cấp vẫn chưa được công bố, chủ yếu đến từ hai nguyên nhân. Đầu tiên, chất hấp phụ dựa trên nhôm, như boehmite ( $-AlOOH$ ), có cấu trúc lớp, thích hợp để hình thành những cấu trúc thẳng [10, 11]. Vì vậy, boehmite khó được sử dụng để chuyển đổi thành cấu trúc cuộn tròn mô phỏng sinh học. Thứ hai, cấu trúc lớp thường có độ nghiêng, dễ thúc đẩy quá trình

tụ hợp và xếp chồng các bề mặt lên nhau do liên kết hydro, vì vậy gần như không khả thi để boehmite tự chuyển đổi thành một hình thái khác [11].

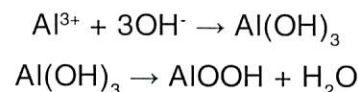
Tuy nhiên, bất chấp những khó khăn trên, nhóm nghiên cứu của tiến sĩ Xianbiao Wang thuộc Viện Kỹ thuật hóa học (Đại học Monash, Úc) hợp tác với Trường Vật liệu và kỹ thuật hóa học (Đại học Anhui Jianzhu, Trung Quốc) đã đề nghị một phương pháp mới, đơn giản hơn cho việc chế tạo  $\gamma-Al_2O_3$  cấu trúc xốp nano mô phỏng giống san hô bằng cách nung  $\gamma-AlOOH$  với cấu trúc san hô được tạo ra từ quá trình tự cuộn tròn trong sự hiện diện của ethylene glycol (EG). Trong quá trình này, EG được xem như chất khơi mào cho quá trình tự cuộn tròn và sắp xếp của các tấm nano  $\gamma-AlOOH$  thông qua hiệu ứng bảo vệ điện tích bề mặt [12].

### Tổng hợp $\gamma-Al_2O_3$ cấu trúc cuộn tròn như san hô

Phương pháp tổng hợp hệ vật liệu hấp phụ mới này được nhóm tác giả dựa trên quy trình thủy nhiệt đơn giản. Đầu tiên, 1 gam  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  được hòa tan vào 10 ml nước cất và thêm vào 40 ml EG. Tiếp theo, 0,54 gam urea được hòa tan vào dung dịch. Sau đó toàn bộ dung dịch được chuyển vào bình Teflon 65 ml để bắt đầu thực hiện quá trình thủy nhiệt. Toàn bộ hệ được duy trì ở  $160^\circ C$  trong 10 giờ trước khi được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Trong suốt quá trình thủy nhiệt, urea sẽ bị thủy phân dẫn đến sinh ra ion  $OH^-$ :



Ion  $OH^-$  sẽ kết hợp với  $Al^{3+}$  trong dung dịch để hình thành  $\gamma-AlOOH$ :

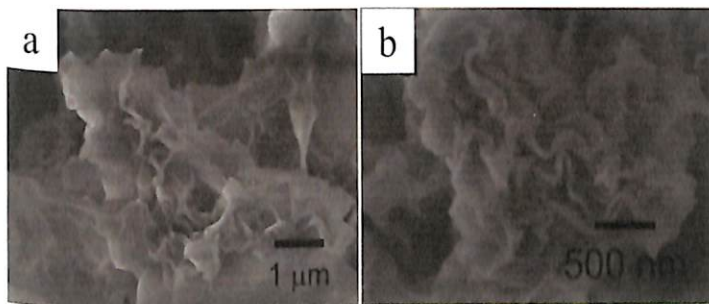


Khi nồng độ của  $\gamma-AlOOH$  đạt đến ngưỡng bão hòa, mầm tinh thể sẽ được hình thành trong dung dịch và dần dần phát triển. Lúc này, EG đóng vai trò như một dung môi hữu cơ hấp phụ lên bề mặt của tinh thể  $\gamma-AlOOH$  thông qua các liên kết hydro [10], thúc đẩy quá trình phát triển và định hướng như những tấm nano. Mặt khác, EG là một chất khử yếu [13], có thể bị oxy hóa bởi oxy không khí và khơi mào cho quá trình tự polymer hóa [14]. Vì vậy, khi quá trình phát triển mầm tinh thể diễn ra, các tấm nano sẽ trở nên dài hơn, một số phân tử EG hấp

phụ sẽ thực hiện quá trình polymer hóa, làm thay đổi sức căng bề mặt, khiến cho các tấm nano bắt đầu tự cuộn tròn lại. Hơn nữa, các phân tử EG hấp phụ trên bề mặt tinh thể có thể cản trở sự hấp phụ các ion khác trong dung dịch, từ đó bảo vệ điện tích bề mặt (hiệu ứng bảo vệ điện tích) và giúp các tấm nano  $\gamma$ -AlOOH không bị xếp chồng lên nhau thông qua liên kết hydro [15], nhờ vậy sản phẩm bột trắng với cấu trúc giống san hô được hình thành.

Sản phẩm bột trắng này được ly tâm và tráng rửa với nước cất và etanol vài lần. Cuối cùng, chúng được nung trong lò ống ở 500°C trong 2 giờ để thu được  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có dạng giống san hô.

Thật vậy, hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (hình 2a) của  $\gamma$ -AlOOH được điều chế trong nghiên cứu này cho thấy, hình thái vi cấu trúc giống như san hô với các đơn vị nhỏ phân cấp có kích thước khoảng 1,5  $\mu$ m. Sau khi được nung ở 500°C để hình thành  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hình thái của vật liệu không thay đổi nhiều (hình 2b), vẫn bao gồm các đơn vị cuộn tròn nhỏ tạo nên hình dáng giống san hô.

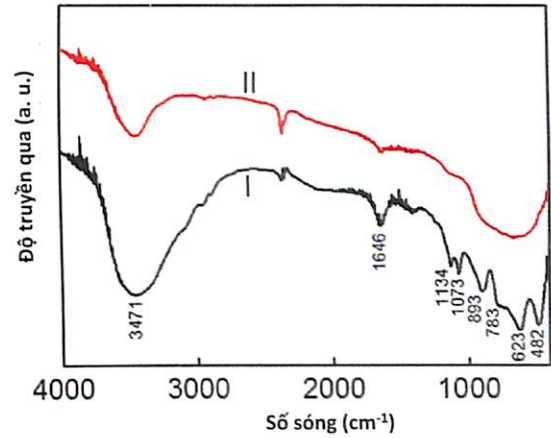


Hình 2: ảnh hiển vi điện tử quét của hai mẫu  $\gamma$ -AlOOH (a) và  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) điều chế được

**Tính chất và cơ chế hấp phụ của vật liệu  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cấu trúc san hô**

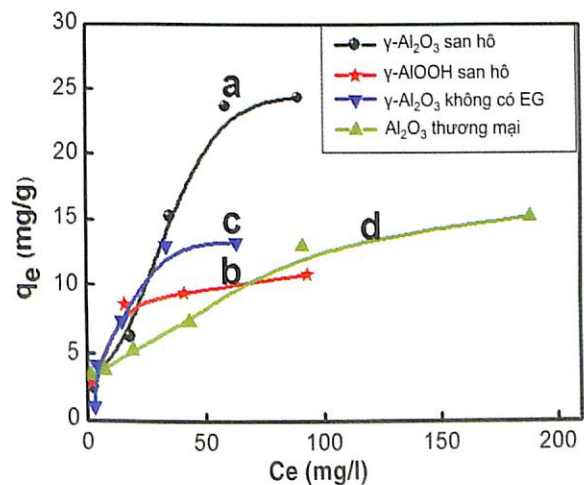
Nhằm nghiên cứu các nhóm chức trên bề mặt và khả năng hấp phụ của vật liệu mới tổng hợp, tiến sĩ Xianbiao Wang cùng các cộng sự đã tiến hành phân tích FTIR và khảo sát khả năng hấp phụ ion Hg (II) trong nước của vật liệu này. Phổ hồng ngoại (hình 3) thể hiện các peak lớn định vị ở 3471 và 1646 cm<sup>-1</sup> của mẫu  $\gamma$ -AlOOH điều chế được, tương ứng với các dao động hóa trị và biến dạng của các nhóm hydroxyl [16]. Các peak còn lại trên phổ hồng ngoại thuộc về các dao động của liên kết Al-O, Al-O-Al. Khi  $\gamma$ -AlOOH được nung nóng để chuyển hóa thành  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, rất nhiều peak trên phổ biến mất, tuy nhiên, peak định vị ở 3471 cm<sup>-1</sup> cho thấy vẫn còn

một hàm lượng nhiều nhóm hydroxyl mặc dù các phân tử nước đã giảm đáng kể sau khi nung.



Hình 3: phổ FTIR của hai mẫu vật liệu  $\gamma$ -AlOOH (I) và  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) điều chế được

Hình 4 so sánh khả năng hấp phụ Hg (II) của các mẫu vật liệu  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> san hô,  $\gamma$ -AlOOH san hô, nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thương mại và  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dạng hạt cầu khi được điều chế không có EG. Kết quả thể hiện khả năng hấp phụ vượt trội rõ ràng của  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> san hô so với các vật liệu khác. Điều này có thể được giải thích một phần nhờ vào các nhóm OH trên bề mặt vật liệu, vốn có khả năng đóng vai trò như những tâm hấp phụ. Ở pH > 5, thủy ngân chủ yếu tồn tại dưới dạng Hg(OH)<sub>2</sub>. Những tiểu phân này có thể tương tác với các nhóm hydroxyl và gắn kết với chúng thông qua liên kết hydro [17]. Ngoài ra, một số ion Hg (II) còn tương tác với các nhóm hydroxyl bằng tương tác Lewis và thông qua quá trình trao đổi ion để hình thành Hg-O [18].



Hình 4: giản đồ so sánh khả năng hấp phụ Hg (II) trên các loại vật liệu hấp phụ khác nhau

Mặt khác, nhóm nghiên cứu cũng nhận thấy khả năng hấp phụ mạnh thủy ngân của  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  san hô còn đến từ vi cấu trúc mô phỏng san hô đặc biệt của vật liệu. Đối với  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thương mại, mặc dù có diện tích bề mặt riêng ( $95,62 \text{ m}^2/\text{g}$ ) lớn hơn của  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  san hô ( $64,18 \text{ m}^2/\text{g}$ ) nhưng những đơn vị có kích thước nano rất dễ tụ hợp trong dung dịch, khiến cho khả năng hấp phụ bị suy giảm. Ngược lại với cấu trúc cuộn tròn mô phỏng san hô, các hạt  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  san hô rất khó tụ hợp lại, đảm bảo cho quá trình hấp phụ và trao đổi các ion kim loại trong nước luôn diễn ra hiệu quả. Kết quả này cho thấy khả năng ứng dụng rất triển vọng của hệ vật liệu hấp phụ trong nghiên cứu của tiến sĩ Xianbiao Wang, đồng thời rất có thể sẽ là tiền đề thúc đẩy mạnh mẽ những nghiên cứu khác trong tương lai đối với việc chế tạo những vật liệu tiên tiến dựa trên việc mô phỏng thiên nhiên.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

## Tài liệu tham khảo

- [1] J.A Ugalde, B.S.W Chang, M.V Matz (2004), "Evolution of Coral Pigments Recreated", *Science*, **305**, 1433-1434.
- [2] M Ahmad, A.R.A Usman, S.S Lee, S.C Kim, J.H Joo, J.E Yang, Y.S Ok (2012), "Egg shell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solutions", *J. Ind. Eng. Chem*, **18**, 198-204.
- [3] F Meng, G Rong, X Zhang, W Huang (2014), "Facile hydrothermal synthesis of hierarchically structured  $\gamma\text{-AlOOH}$  for fast Congo red removal", *Mater. Lett*, **129**, 114-117.
- [4] F Granados-Correa, N.G Corral-Capulin, M.T Olguin, C.E Acosta-Leon (2011), "Comparison of the Cd(II) adsorption processes between boehmite ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) and goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )", *Chem. Eng. J*, **171**, 1027-1034.
- [5] X Li, R Zhao, B Sun, X Lu, C Zhang, Z Wang, C Wang (2014), "Fabrication of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  core-shell nanofibers and their Cr(VI) adsorptive properties", *Rsc Adv*, **4**, 42376-42382.
- [6] M.H Stietiya, J.J Wang (2014), "Zinc and cadmium adsorption to aluminum oxide nanoparticles affected by naturally occurring ligands", *J. Environ. Qual*, **43**, 498-506.
- [7] X Wang, W Cai, Y Lin, G Wang, C Liang (2010), "Mass production of micro/nanostructured porous ZnO plates and their strong structurally enhanced and selective adsorption performance for environmental remediation", *J. Mater. Chem*, **20**, 8582-8590.
- [8] X Wang, W Cai, S Liu, G Wang, Z Wu, H Zhao (2013), "ZnO hollow microspheres with exposed porous nanosheets surface: Structurally enhanced adsorption towards heavy metal ions", *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Aspects*, **422**, 199-205.
- [9] X Wang, W Cai, G Wang, Z Wu, H Zhao (2013), "One-step fabrication of high performance micro/nanostructured  $\text{Fe}_3\text{S}_4\text{-C}$  magnetic adsorbent with easy recovery and regeneration properties", *Cryst. Eng. Comm*, **15**, 2956-2965.
- [10] Y.X Zhang, Y Jia, Z Jin, X.Y Yu, W.H Xu, T Luo, B.J Zhu, J.H Liu, X.J Huang (2012), "Self-assembled, monodispersed, flower-like  $\gamma\text{-AlOOH}$  hierarchical superstructures for efficient and fast removal of heavy metal ions from water", *Cryst. Eng. Comm*, **14**, 3005-3007.
- [11] Y Liu, D Ma, X Han, X Bao, W Frandsen, D Wang, D Su (2008), "Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina", *Mater. Lett*, **62**, 1297-1301.
- [12] X Wang, C Zhan, B Kong, X Zhu, J Liu, W Xu, W Cai, H Wang (2015), "Self-curved coral-like  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoplates for use as an adsorbent", *J. Colloid Interface Sci.*, **453**, 244-251.
- [13] S.E Skrabalak, B.J Wiley, M Kim, E.V Formo, Y Xia (2008), "On the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Glycolaldehyde as a Reducing Agent", *Nano Lett*, **8**, 2077-2081.
- [14] X Liang, B Xu, S Kuang, X Wang (2008), " $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @porous carbon hybrid as the anode material for a lithium-ion battery: performance optimization by composition and microstructure tailoring", *Adv. Mater*, **20**, 4384-4385.
- [15] Y Liu, D Ma, X Han, X Bao, W Frandsen, D Wang, D Su (2008), "Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina", *Mater. Lett*, **62**, 1297-1301.
- [16] H.S Potdar, K.W Jun, J.W Bae, S.M Kim, Y.J Lee (2007), "Synthesis of nano-sized porous  $\gamma$ -alumina powder via a precipitation/digestion route", *Appl. Catal. A-Gen*, **321**, 109-116.
- [17] H Ogasawara, B Brena, D Nordlund, M Nyberg, A Pelmenschikov, L.G.M Pettersson, A Nilsson (2002), "Structure and Bonding of Water on Pt(111)", *Phys. Rev. Lett*, **89**, 276102-276103.
- [18] E Erdem, N Karapinar, R Donat (2004), "The removal of heavy metal cations by natural zeolites", *J. Colloid Interface Sci*, **280**, 309-314.