

ENHANCE THE CU(II) ADSORPTION BY CROSS-LINKING PEI ON THE SURFACE OF SiO₂

Nguyen Thu Huyen, Mai Xuan Dung, Nguyen The Duyen, Do Thuy Tien*

Hanoi Pedagogical University 2

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	11/3/2024	Grafting functional groups that have a high affinity to heavy metal ions on the surfaces of adsorption materials has been widely deployed to enhance the adsorption capacity. Polyethyleneimine (PEI) whose molecule contains many amino functional groups has been used to functionalize diverse silica materials via a two-step procedure. Simplifying the synthesis procedure and enhancing the adsorption capacity are essential demands to increase the removal of heavy metal ions in water. Herein, we used citric acid, which is a multi-functional carboxylic acid, to cross-link PEI chains on the surface of silica particles (PEI/SiO ₂) by an one-pot process. The PEI composition in PEI/SiO ₂ was about 14.1% by weight, which was lower than the content of PEI in PEI-KH560-SiO ₂ (22.8%) synthesized by the conventional two-step procedure. Adsorption studies with Cu(II) revealed that the adsorption of Cu(II) includes both physical and chemical adsorption. The adsorption capacity of PEI/SiO ₂ was about 500 mg/g, which was 4.5 times higher than PEI-KH560-SiO ₂ . The results demonstrated herein offer a simple method to prepare PEI-based composites with a high adsorption capacity to heavy metal ions.
Revised:	29/5/2024	
Published:	29/5/2024	
KEYWORDS		
PEI		
Heavy metal ions		
Adsorption		
Functionalization		
Cross-linking		

NÂNG CAO KHẢ NĂNG HẤP PHỤ BẰNG LƯU HÓA PEI TRÊN BỀ MẶT SiO₂

Nguyễn Thu Huyền, Mai Xuân Dũng, Nguyễn Thế Duyệt, Đỗ Thủy Tiên*

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	11/3/2024	Gắn các nhóm chức có ái lực mạnh với ion kim loại nặng trên bề mặt vật liệu hấp phụ là phương pháp được sử dụng rộng rãi để nâng cao dung lượng hấp phụ của vật liệu. Polyethyleneimine (PEI), một loại polymer có nhiều nhóm amino trong phân tử, thường được sử dụng để gắn lên nhiều loại silica khác nhau theo một quy trình hai bước, có sử dụng các phân tử cầu nối. Đơn giản hóa quy trình tổng hợp, nâng cao dung lượng hấp phụ là những đòi hỏi cơ bản để nâng cao hiệu quả của quá trình loại bỏ ion kim loại nặng trong nước bằng công nghệ hấp phụ. Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng citric acid, một loại acid đa chức, để lưu hóa các mạch PEI trên bề mặt silica (PEI/SiO ₂) bằng quy trình một bước thủy nhiệt. Lượng PEI chiếm 14,1% khối lượng của vật liệu PEI/SiO ₂ , thấp hơn so với mẫu PEI-KH560-SiO ₂ (22,8%) tổng hợp bằng phương pháp hai giai đoạn truyền thống. Nghiên cứu hấp phụ với ion Cu(II) cho thấy các ion Cu(II) hấp phụ trên PEI/SiO ₂ hay PEI-KH560-SiO ₂ bao gồm hấp phụ hóa học và hấp phụ vật lý. Dung lượng hấp phụ tính theo mô hình Shamohammadi của PEI/SiO ₂ là 500 mg/g cao hơn 4,5 lần so với PEI-KH560-SiO ₂ . Kết quả trình bày trong nghiên cứu này đề xuất phương pháp đơn giản hơn để tổng hợp composite của PEI với dung lượng hấp phụ ion kim loại cao hơn.
Ngày hoàn thiện:	29/5/2024	
Ngày đăng:	29/5/2024	
TỪ KHÓA		
PEI		
Ion kim loại nặng		
Hấp phụ		
Chức năng hóa		
Lưu hóa		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.9855>

* Corresponding author. Email: dothuytien@hpu2.edu.vn

1. Giới thiệu

Vi sinh vật, các hợp chất hữu cơ và ion kim loại nặng (HM) là các nhóm chất chính gây ô nhiễm nguồn nước. Trong khi vi sinh vật và các chất hữu cơ thông thường có thể tự phân hủy ngoài tự nhiên thì các HM chỉ có thể được loại bỏ khỏi nước bằng các kỹ thuật phù hợp. Cho đến nay, đã có một số phương pháp được ứng dụng trong thực tiễn để loại bỏ HM khỏi nước ô nhiễm như hấp phụ, lọc màng, kết tủa bằng hóa chất, điện hóa và quang xúc tác [1]. Mỗi phương pháp trên đều có ưu và nhược điểm riêng; chẳng hạn phương pháp hấp phụ có ưu điểm ở chi phí thấp nhưng có mức độ tự động hóa và mức độ hoàn thiện về công nghệ thấp hơn so với phương pháp kết tủa bằng hóa học [1]. Phát triển vật liệu có dung lượng hấp phụ HM cao với chi phí tổng hợp thấp sẽ góp phần nâng cao hiệu quả của phương pháp hấp phụ trong xử lý nước ô nhiễm HM.

Có nhiều vật liệu khác nhau đã được nghiên cứu sử dụng làm vật liệu hấp phụ HM bao gồm khung hữu cơ-kim loại [2], oxit kim loại [3], polymer [4], composite của graphene [5], vật liệu aerogel [6] và carbon hoạt tính [7], [8]. Xét ở góc độ tương tác, vật liệu hấp phụ có thể lưu giữ HM trên bề mặt thông qua các cơ chế như liên kết tạo phức, liên kết tĩnh điện, trao đổi ion và tạo liên kết hydro [7], [9]. Do đó, để nâng cao dung lượng hấp phụ HM của vật liệu người ta thường lựa chọn vật liệu hấp phụ có diện tích bề mặt lớn kết hợp với các nhóm chức bề mặt có tác dụng tăng cường một hoặc nhiều các tương tác nêu trên. Các nhóm chức như hạt nano oxit kim loại thường được sử dụng để tăng tương tác tĩnh điện và tạo liên kết hydro với các HM tồn tại ở dạng anion như As(III), As(V) và Cr(VI) [10], [11] trong khi đó các nhóm chức có khả năng tạo liên kết cho-nhận với cation HM như amino (-NH), hydroxo (-OH) hay thiol (-SH) được sử dụng để tăng khả năng hấp phụ của vật liệu [12]–[16].

Polyethyleneimine (PEI) là một polymer hữu cơ có mật độ nhóm amino cao, có khả năng tạo liên kết phối trí với nhiều loại HM và đã được sử dụng khá rộng rãi để chức năng hóa vật liệu hấp phụ [17], [18]. Tuy nhiên, quá trình gắn PEI lên bề mặt vật liệu hấp phụ thường đòi hỏi hai giai đoạn: 1) gắn phân tử liên kết (linker) như (3-chloropropyl)trimethoxysilane [19], 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (KH560) [18] lên bề mặt vật liệu và 2) tạo liên kết giữa PEI và linker dựa trên phản ứng giữa nhóm -NH của PEI và nhóm C-Cl hay C-O-C của linker. Để đơn giản hóa quá trình chức năng hóa vật liệu hấp phụ với PEI, qua đó giảm giá thành vật liệu, một số nghiên cứu đã sử dụng chất lưu hóa như glutaraldehyde để liên kết các mạch PEI lại với nhau làm cho chúng bọc và bám trên bề mặt vật liệu hấp phụ [20]. Quá trình lưu hóa với glutaraldehyde dựa trên phản ứng giữa amine và aldehyde. Chúng tôi cho rằng một số acid đa chức có thể lưu hóa hiệu quả PEI do phản ứng acid-amine tương đối dễ dàng.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng citric acid (CA) làm chất lưu hóa để chế tạo vật liệu hấp phụ dạng PEI bọc hạt silica (ký hiệu là PEI/SiO₂). Để so sánh với phương pháp hai giai đoạn truyền thống, chúng tôi cũng chế tạo vật liệu PEI gắn hạt silica cùng loại (ký hiệu là PEI-KH560-SiO₂) sử dụng KH560 làm linker. Lựa chọn Cu(II) làm mô hình nghiên cứu khả năng hấp phụ HM cho thấy PEI/SiO₂ có dung lượng hấp phụ cao hơn.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất và dụng cụ

Hạt nano SiO₂ với kích thước hạt trong khoảng 7-40 nm và diện tích bề mặt riêng 300 m²/g được mua từ hãng Macklin (S817570). Hóa chất bao gồm citric acid monohydrate (99,8%), KH560 (97%), anhydrous toluene (99,8%), PEI (M_w= 600), dung dịch ammonia (28-30%) và Copper sulfate pentahydrate (99,9%) được mua từ Aladdin. Các dụng cụ cần thiết bao gồm máy li tâm (Vison, Hàn Quốc), máy lắc (Gerhardt, Đức), hệ thống phản ứng Schlenk line và bình phản ứng autoclave thể tích 50 ml.

2.2. Tổng hợp hạt silica chức năng hóa với PEI

2.2.1. PEI-KH560-SiO₂

PEI gắn trên bề mặt SiO₂ sử dụng KH560 làm phân tử liên kết (PEI-KH560-SiO₂) được tổng hợp theo quy trình do H. Zhong và đồng tác giả đề xuất [18] với một chút thay đổi. Cụ thể như sau: Cho 5g SiO₂, 150 ml toluene và 36 milimol KH560 vào một bình cầu 3 cổ có kết nối với hệ thống Schlenk line qua một sinh hàn và một bộ khuấy từ gia nhiệt. Không khí ban đầu trong hệ phản ứng được loại bỏ bằng cách hút chân không và xả khí Ar (99,98%) trong 3 lần. Sau đó phản ứng được tiến hành trong môi trường khí Ar, đun nóng ở 100°C trong thời gian 24 giờ. Sau khi làm nguội, chất rắn được lọc rửa nhiều lần với ethanol để loại bỏ KH560 không phản ứng và sấy ở 60°C trong không khí cho đến khô để thu được SiO₂ gắn KH560 (ký hiệu là KH560-SiO₂). Sau đó cho toàn bộ KH560-SiO₂ vào bình chứa 100 ml methylene chloride và 1 g PEI và tiến hành đun hồi lưu trong thời gian 6 giờ. Sau phản ứng, chất rắn được rửa sạch với ethanol và sấy khô ở 60°C trong không khí để thu được PEI-KH560-SiO₂.

2.2.2. PEI/SiO₂

Hòa tan 1,5 g PEI và 0,165 g CA vào 30 ml nước có chứa 2 g SiO₂. Đưa tất cả hỗn hợp vào trong một bình teflon 50 ml rồi đặt vào trong autoclave để tiến hành thủy nhiệt ở 160°C trong 3 giờ. Sau khi làm nguội hỗn hợp, chất rắn thu được được rửa sạch lần lượt với nước cất và ethanol sau đó sấy khô ở 60°C để thu được PEI/SiO₂.

2.2.3. Đặc trưng cấu trúc vật liệu

Phổ hồng ngoại của vật liệu được đo trên FT/IR-4600 FTIR Spectrometer (JASCO, Nhật Bản). Phổ hấp thụ UV-Vis được đo trên máy UV-2450 (Shimadzu, Nhật Bản). Phân tích nhiệt trọng lượng (TG) của PEI-KH560-SiO₂ và PEI/SiO₂ được thực hiện trên máy thermo plus EV02 (Rigaku, Nhật Bản).

2.2.4. Đánh giá khả năng hấp phụ ion kim loại nặng của vật liệu

Dung dịch Cu(II) được pha từ CuSO₄.5H₂O được sử dụng đại diện cho nước ô nhiễm cation kim loại nặng. Nồng độ của Cu(II) trong nước được xác định bằng phương pháp đo độ hấp thụ của dung dịch ở bước sóng 615 nm theo quy trình trong tài liệu [21].

Để tiến hành hấp phụ dạng mẻ, 0,1 g vật liệu được cho vào bình tam giác 250 ml có chứa 50 ml dung dịch Cu(II) có nồng độ ban đầu (C_o) nằm trong khoảng từ 10 mg/L đến 100 mg/L. Bình được đậy kín, đặt trên máy lắc ngang và tiến hành lắc với tốc độ 150 vòng/phút trong thời gian 6 giờ. Sau khi hấp phụ, hỗn hợp được lọc qua đầu lọc có kích thước lỗ 0,21 μ m để thu dịch lọc; nồng độ Cu(II) cân bằng (C_e) được xác định dựa trên độ hấp thụ của dịch lọc và phương trình đường chuẩn.

Chúng tôi sử dụng các mô hình Langmuir (phương trình 1), Shamohammadi (phương trình 2) [22] và Freundlich (phương trình 3) để nghiên cứu tính chất hấp phụ Cu(II) của vật liệu. Trong đó q_e là dung lượng hấp phụ ở C_e và được tính theo phương trình 4; q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại; K_L là hằng số Langmuir; K_{Sh} là hằng số Shamohammadi; K_F là hằng số Freundlich và n là hệ số hiệu chỉnh.

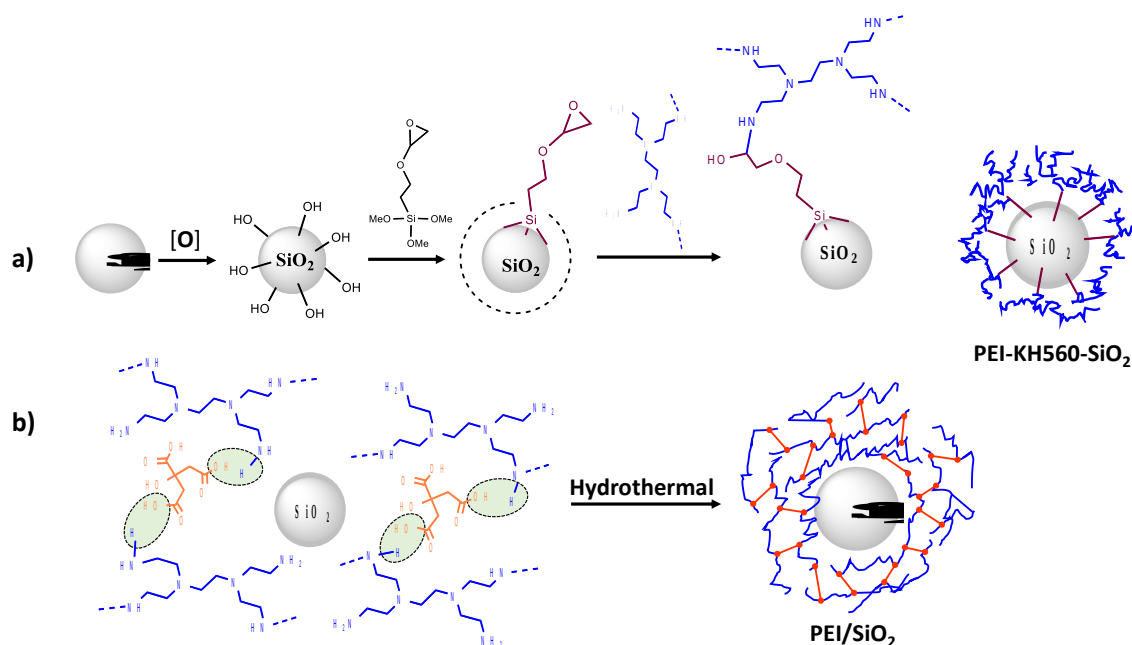
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (1)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{K_{Sh}}{q_{max}} \frac{1}{C_o} + \frac{1}{q_{max}} \quad (2)$$

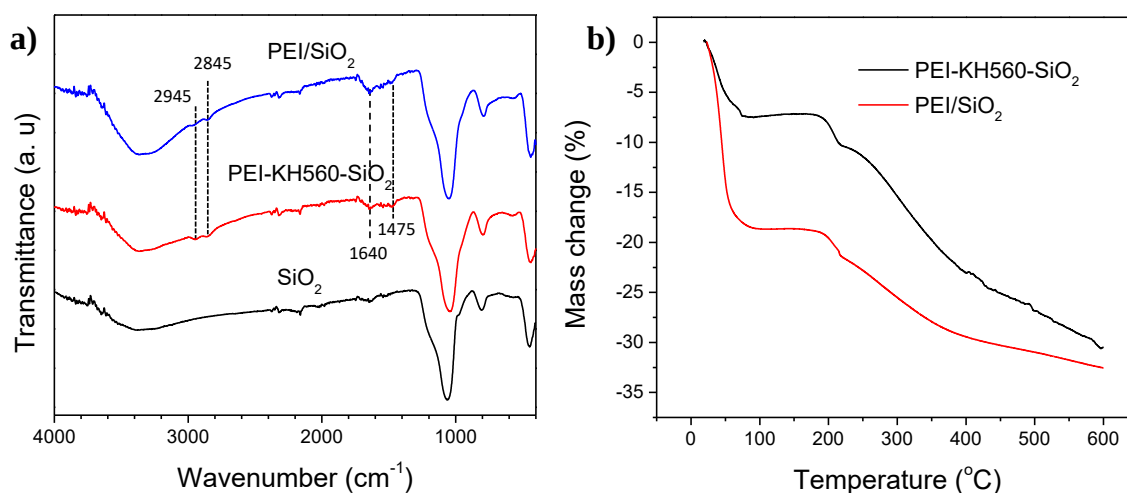
$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (3)$$

$$q_e = \frac{50(C_o - C_e)}{1000 \times 0.1} \text{ mg.g}^{-1} \quad (4)$$

3. Kết quả và bàn luận



Hình 1. Quy trình tổng hợp **a)** hạt SiO_2 gắn PEI sử dụng KH560 (PEI-KH560-SiO_2) và **b)** SiO_2 bọc PEI sử dụng citric acid làm chất lưu hóa (PEI/SiO_2)

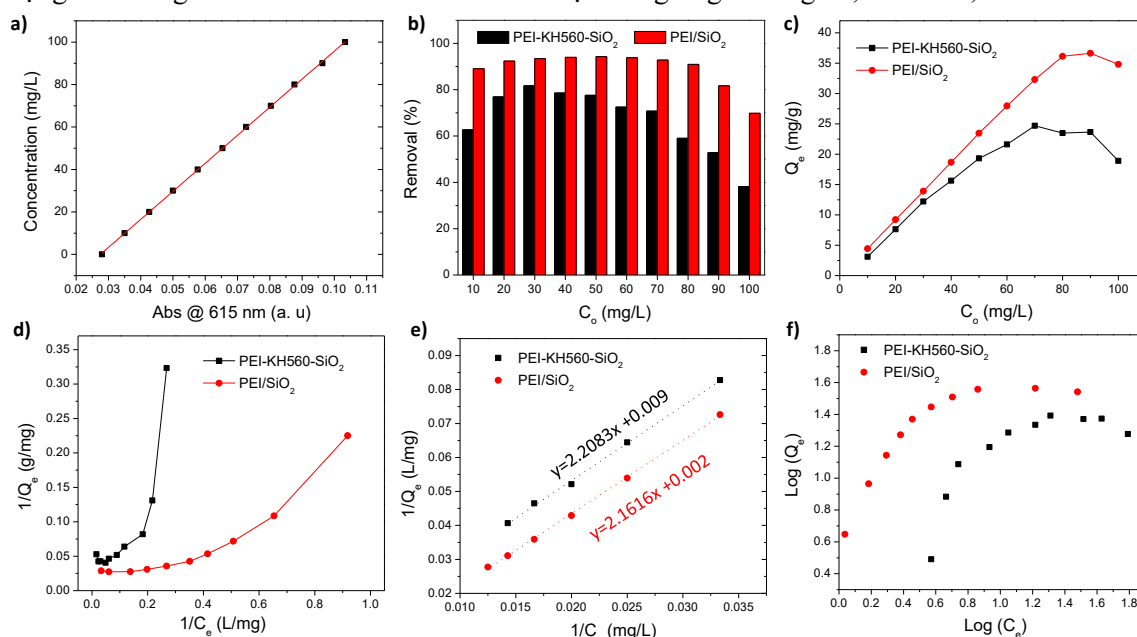


Hình 2. a) Phổ hồng ngoại của các mẫu hạt SiO_2 ban đầu (SiO_2), hạt SiO_2 sau khi gắn PEI sử dụng KH560 (PEI-KH560-SiO_2) và hạt SiO_2 bọc PEI sử dụng citric acid làm chất lưu hóa (PEI/SiO_2);

b) Giảm đồ phân tích nhiệt trọng lượng của PEI-KH560-SiO_2 và PEI/SiO_2

Sơ đồ tổng hợp PEI-KH560-SiO_2 và PEI/SiO_2 được trình bày trên hình 1, trong đó PEI-KH560-SiO_2 được tổng hợp theo quy trình 2 bước sử dụng KH560 làm chất kết nối giữa PEI và SiO_2 . Trong bước thứ nhất, KH560 được gắn trên bề mặt SiO_2 thông qua phản ứng ngưng tụ giữa các nhóm Si-OH trên bề mặt SiO_2 và các nhóm methoxyl (Si-OCH_3) của KH560. Trong bước thứ 2, nhóm epoxide của KH560 sẽ ngưng tụ với một nhóm amino của PEI tạo liên kết C-N qua đó

gắn PEI lên bề mặt hạt SiO_2 . Trong quá trình tổng hợp 1 bước, hình 1b, các mạch PEI được lưu hóa bởi citric acid thông qua phản ứng amide hóa tạo thành hệ polymer ba chiều bao bọc lấy các hạt SiO_2 . Sự có mặt của PEI được xác định qua phổ hồng ngoại của PEI-KH560- SiO_2 và PEI/ SiO_2 trên hình 2. Phổ hồng ngoại của cả hai mẫu đều xuất hiện các peak hấp thụ ở 2945, 2845, 1640 và 1475 cm^{-1} . Hai peak ở 2945 và 2845 cm^{-1} là do dao động hóa trị của liên kết C-H trong nhóm $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ của PEI trong khi hai peak ở 1640 và 1475 cm^{-1} là do dao động uốn cong và của N-H và dao động hóa trị của liên kết C-N [23], [24]. Dao động đặc trưng của liên kết Si-O-Si trong SiO_2 đều thể hiện rõ trên các mẫu ở khoảng 1100 cm^{-1} . Đường phân tích nhiệt – trọng của cả hai mẫu PEI-KH560- SiO_2 và PEI/ SiO_2 trong môi trường không khí khá tương đồng nhau. Ở khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến khoảng 90°C, khối lượng của các mẫu suy giảm từ 7,4% (PEI-KH560- SiO_2) đến 18% (PEI/ SiO_2). Ở vùng nhiệt độ này, khối lượng mẫu giảm chủ yếu do quá trình giải hấp nước. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ tới khoảng 190°C, khối lượng của mẫu không thay đổi chứng tỏ trong khoảng nhiệt độ này phần hữu cơ trên bề mặt SiO_2 chưa bị oxy hóa hay phân hủy. Quá trình giảm khối lượng xảy ra nhanh trên cả hai mẫu ở 218°C có thể là do quá trình oxy hóa amine. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ tới 600°C, khối lượng của mẫu giảm dần do quá trình oxy hóa các hợp phần hữu cơ. Một cách gần đúng, khối lượng của PEI chiếm hầu hết khối lượng của các hợp phần hữu cơ này. Sử dụng sự sai khác về khối lượng ở 600°C và 150°C hàm lượng PEI trong PEI-KH560- SiO_2 và PEI/ SiO_2 đạt tương ứng khoảng 22,8% và 14,1%.



Hình 3. a) Đường chuẩn giữa nồng độ Cu(II) và độ hấp thụ ở 615 nm; b) Hiệu suất loại bỏ Cu(II) ở các nồng độ khác nhau với điều kiện hấp phụ: 0,1 g vật liệu cho 50 ml dung dịch và thời gian hấp phụ 6 giờ; c) sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ (q_e) theo nồng độ Cu(II) cân bằng (C_e); Sự phụ thuộc của q_e vào C_e theo mô hình Langmuir (d), Shamohammadi (e) và Freundlich (f)

Để đánh giá khả năng ứng dụng của PEI/ SiO_2 làm vật liệu hấp phụ ion kim loại nặng, Cu(II) đã được sử dụng làm mô hình nghiên cứu và so sánh PEI/ SiO_2 với PEI-KH560- SiO_2 . Phương pháp phân tích quang học đã được sử dụng để thuận tiện cho việc xác định nồng độ Cu(II) . Hình 3a cho thấy nồng độ của Cu(II) trong khoảng nghiên cứu từ 10-100 mg/L thay đổi tuyến tính theo độ hấp thụ ở 615 nm theo phương trình (5) với hệ số xác định $R^2 = 99,998$.

$$C_{\text{Cu(II)}} (\text{mg/L}) = 1320,83 \times \text{abs}_{615\text{nm}} - 36,33 \quad (5)$$

Dựa vào nồng độ Cu(II) trước (C_0) và sau quá trình hấp phụ (C_e) lượng Cu(II) bị loại bỏ bởi quá trình hấp phụ được tính và trình bày trên hình 3b. Trong khoảng khảo sát, C_0 thay đổi từ 10

đến 100 mg/L, lượng Cu(II) được loại bỏ bởi PEI-KH560-SiO₂ tăng dần từ khoảng 60% ở $C_o = 10$ mg/L lên khoảng 80% ở $C_o = 30$ mg/L. Khi C_o tiếp tục tăng thì lượng Cu(II) bị loại bỏ lại giảm dần xuống khoảng 40% ở nồng độ $C_o = 100$ mg/L. Đối với PEI/SiO₂, xu hướng thay đổi về khả năng loại bỏ Cu(II) cũng xảy ra tương tự như PEI-KH560-SiO₂ nhưng trong cả khoảng C_o khảo sát PEI/SiO₂ có khả năng hấp phụ loại bỏ Cu(II) cao hơn so với PEI-KH560-SiO₂. Tương tự như vậy, dung lượng hấp phụ trên PEI/SiO₂ cũng cao hơn so với PEI-KH560-SiO₂, hình 3c.

Để so sánh dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu, chúng tôi sử dụng mô hình hấp phụ Langmuir theo phương trình (1). Tuy nhiên, như quan sát trên hình 3d, $1/q_e$ không phụ thuộc tuyến tính bậc nhất vào $1/C_e$ theo phương trình (1). Shamohammadi [22] cho rằng, sở dĩ dung lượng hấp phụ ion kim loại nặng trên một số vật liệu không tuân theo mô hình Langmuir vì mô hình này không tính tới sự hấp phụ hóa học. Shamohammadi đề xuất mô hình hấp phụ có tính tới cả hấp phụ hóa học và hấp phụ vật lý theo phương trình 2. Hình 3e biểu diễn sự phụ thuộc của $1/q_e$ vào $1/C_o$ theo mô hình Shamohammadi, phương trình (2). Có thể thấy, $1/q_e$ phụ thuộc tuyến tính bậc nhất vào $1/C_o$ theo các phương trình trong hình 3e. Từ kết quả tối ưu hóa, dung lượng hấp phụ cực đại tính được là 111 mg/g cho PEI-KH560-SiO₂ và 500 mg/g cho PEI/SiO₂.

Để xem xét tính đồng nhất về tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu, chúng tôi biểu diễn sự phụ thuộc của q_e vào C_e theo mô hình Freundlich (phương trình 3) trên hình 3f. Có thể thấy trong q_e không phụ thuộc tuyến tính vào C_e theo một mô hình duy nhất. Ở vùng nồng độ thấp, q_e và C_e tuyến tính theo mô hình Freundlich với hệ số hiệu chỉnh n bằng 0,28 với PEI-KH560-SiO₂ hoặc 0,55 với PEI/SiO₂. Các giá trị $n < 1$ có nghĩa quá trình hấp phụ Cu(II) trên PEI-KH560-SiO₂ và PEI/SiO₂ là hấp phụ hóa học [25]. Điều này góp phần giải thích tại sao sự phụ thuộc của q_e vào C_e không tuân theo mô hình Langmuir (hình 3d) mà phù hợp hơn với mô hình Shamohammadi (hình 3e). Ở vùng nồng độ trung bình, giá trị n tăng lên thành 1,9 cho PEI-KH560-SiO₂ và 2,2 cho PEI/SiO₂; các giá trị này đều lớn hơn 1 cho biết ở khoảng nồng độ này sự hấp phụ Cu(II) lên vật liệu là hấp phụ vật lý [25], [26]. Ở vùng nồng độ cao hơn, giá trị $\log(q_e)$ ít thay đổi theo $\log(C_e)$ hay $1/n = 0$ trên cả hai mẫu. Giá trị $1/n = 0$ khi giả thuyết về hấp phụ đa lớp theo mô hình Freundlich không còn phù hợp đối với quá trình hấp phụ Cu(II) trên PEI-KH560-SiO₂ hay PEI/SiO₂. Điều này có thể được giải thích là do sự hấp phụ Cu(II) trên PEI-KH560-SiO₂ hay PEI/SiO₂ dựa trên tương tác của ion Cu(II) với các nhóm amino của PEI.

Dựa trên sự phân tích số liệu hấp phụ nêu trên chúng tôi đề xuất về quá trình hấp phụ Cu(II) trên PEI-KH560-SiO₂ và PEI/SiO₂ như sau. Trên bề mặt của vật liệu có rất nhiều nhóm chức amino trong PEI, đây là các nhóm chức có thể tạo liên kết phối trí với Cu(II). Ở nồng độ Cu(II) thấp, lượng nhóm amino đủ để tạo thành các liên kết phức, ví dụ như $[Cu(NH_2)_4]$, và quá trình hấp phụ Cu(II) là quá trình hấp phụ hóa học. Khi số lượng nhóm amino còn lại không đủ lớn, sẽ không có bộ các nhóm amino với khoảng cách không gian phù hợp để tạo phức với Cu(II). Tuy nhiên, các nhóm amino còn lại vẫn có thể làm tâm hấp phụ Cu(II) vì chúng có thể tạo liên kết cho-nhận và quá trình hấp phụ là hấp phụ vật lý. Khi không còn nhóm amino tự do, ở khoảng nồng độ Cu(II) lớn, ion Cu(II) không hấp phụ thêm được trên bề mặt vật liệu theo mô hình hấp phụ đa lớp. Mặc dù cơ chế hấp phụ Cu(II) trên PEI-KH560-SiO₂ và PEI/SiO₂ là tương tự nhau nhưng khoảng tuyến tính của Q_e theo C_o (hình 3c) trên PEI/SiO₂ rộng hơn so với PEI-KH560-SiO₂. Điều này chứng tỏ PEI/SiO₂ có nhiều nhóm amino ở không gian phù hợp để tạo phức với Cu(II) hơn so với PEI-KH560-SiO₂ mặc dù hàm lượng PEI là thấp hơn (14,1% so với 22,8%, hình 2b). Đây có thể là nguyên nhân làm cho PEI/SiO₂ có khả năng hấp phụ Cu(II) cao hơn PEI-KH560-SiO₂.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu hấp phụ PEI bọc hạt silica bằng quy trình một bước sử dụng citric acid làm chất lưu hóa PEI. Vật liệu thu được chứa khoảng 14,1% khối lượng PEI, một loại polymer có ái lực hấp phụ mạnh với ion kim loại nặng. Sử dụng ion Cu(II) để nghiên cứu chúng tôi nhận thấy vật liệu thu được có tính chất hấp phụ tương tự như

vật liệu tổng hợp bằng quy trình hai bước truyền thống nhưng có dung lượng hấp phụ cực đại cao hơn khoảng 4,5 lần. Sự hấp phụ ion Cu(II) lên vật liệu bao gồm cả hấp phụ hóa học và hấp phụ vật lý và không tuân theo quy luật hấp phụ đa lớp. Kết quả nghiên cứu trình bày trong bài báo này cung cấp phương pháp đơn giản hơn để tổng hợp vật liệu hấp phụ composite trên cơ sở PEI, góp phần nâng cao hiệu quả của quá trình hấp phụ loại bỏ ion kim loại nặng trong nước.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 qua đề tài mã số SV.2023.HPU2.03.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] N. A. A. Qasem, R. H. Mohammed, and D. U. Lawal, "Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review," *npj Clean Water*, vol. 4, no. 1, Jul. 2021, doi: 10.1038/s41545-021-00127-0.
- [2] K. Saini *et al.*, "Metal-Organic Frameworks: A Promising Solution for Efficient Removal of Heavy Metal Ions and Organic Pollutants from Industrial Wastewater," *J. Mol. Liq.*, 2024, Art. no. 124365, doi: 10.1016/j.molliq.2024.124365.
- [3] K. Gupta, P. Joshi, R. Gusain, and O. P. Khatri, "Recent advances in adsorptive removal of heavy metal and metalloid ions by metal oxide-based nanomaterials," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 445, 2021, Art. no. 214100, doi: 10.1016/j.ccr.2021.214100.
- [4] H. Masoumi, A. Ghaemi, and H. G. Gilani, "Evaluation of hyper-cross-linked polymers performances in the removal of hazardous heavy metal ions: A review," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 260, Apr. 2021, Art. no. 118221, doi: 10.1016/j.seppur.2020.118221.
- [5] S. Z. N. Ahmad, W. N. Wan Salleh, A. F. Ismail, N. Yusof, M. Z. M. Yusop, and F. Aziz, "Adsorptive removal of heavy metal ions using graphene-based nanomaterials: Toxicity, roles of functional groups and mechanisms," *Chemosphere*, vol. 248, 2020, Art. no. 126008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126008.
- [6] M. Hasanpour and M. Hatami, "Application of three dimensional porous aerogels as adsorbent for removal of heavy metal ions from water/wastewater: A review study," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 284, 2020, Art. no. 102247, doi: 10.1016/j.cis.2020.102247.
- [7] M. Sultana, M. H. Rownok, M. Sabrin, M. H. Rahaman, and S. M. N. Alam, "A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption," *Clean. Eng. Technol.*, vol. 6, 2022, Art. no. 100382, doi: 10.1016/j.clet.2021.100382.
- [8] N. T. K. Trinh *et al.*, "One-step synthesis of activated carbon from surgacane bagasse," *TNU J. Sci. Technol.*, vol. 226, no. 11, pp. 47–52, Jul. 2021, doi: 10.34238/tmu-jst.4479.
- [9] M. Mariana *et al.*, "Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption," *J. Water Process Eng.*, vol. 43, Oct. 2021, Art. no. 102221, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102221.
- [10] B. Li *et al.*, "Facile modification of activated carbon with highly dispersed nano-sized A-Fe₂O₃ for enhanced removal of hexavalent chromium from aqueous solutions," *Chemosphere*, vol. 224, pp. 220–227, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.02.121.
- [11] V. T. Trinh, K. C. Ngo, T. T. Do, T. Nguyen, V. Q. Nguyen, and T. L. H. Pham, "Carbon-encapsulated MnFe₂O₄ nanoparticles: effects of carbon on structure, magnetic properties and Cr(VI) removal efficiency," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 126, no. 7, Jul. 2020, doi: 10.1007/s00339-020-03760-7.
- [12] D. Lv *et al.*, "Application of EDTA-functionalized bamboo activated carbon (BAC) for Pb(II) and Cu(II) removal from aqueous solutions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 428, pp. 648–658, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.09.151.
- [13] J. Li *et al.*, "Preparation of thiol-functionalized activated carbon from sewage sludge with coal blending for heavy metal removal from contaminated water," *Environ. Pollut.*, vol. 234, pp. 677–683, 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2017.11.102.
- [14] M. S. Ismail, M. D. Yahya, M. Auta, and K. S. Obayomi, "Facile preparation of amine -functionalized corn husk derived activated carbon for effective removal of selected heavy metals from battery recycling wastewater," *Heliyon*, vol. 8, no. 5, 2022, Art. no. e09516, doi: 10.1016/j.heliyon.

- 2022.e09516.
- [15] T. K. -K. Nguyen *et al.*, "Green synthesis of UV absorber (E)-2-(((4-(benzyloxy)phenyl)imino)methyl)phenol by microwave method," *HPU2 J. Sci. Nat. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 59–67, Aug. 2023, doi: 10.56764/hpu2.jos.2023.2.2.59-67.
- [16] T. N. Vo, T. N. H. Doan, and D. M. Tran, "The synthesis of TCNQ-based material with derivative of leucine amino," *HPU2 J. Sci. Nat. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 71–79, Aug. 2022, doi: 10.56764/hpu2.jos.2022.1.1.71-79.
- [17] Z. M. Ayalew, X. Guo, and X. Zhang, "Synthesis and application of polyethyleneimine (PEI)-based composite/nanocomposite material for heavy metals removal from wastewater: A critical review," *J. Hazard. Mater. Adv.*, vol. 8, Nov. 2022, Art. no. 100158, doi: 10.1016/j.hazadv.2022.100158.
- [18] H. Zhong *et al.*, "Improving the shale stability with nano-silica grafted with hyperbranched polyethyleneimine in water-based drilling fluid," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 83, Nov. 2020, Art. no. 103624, doi: 10.1016/j.jngse.2020.103624.
- [19] J. Wei, S. Chen, Y. Li, Z. He, L. Geng, and L. Liao, "Aqueous Cu(ii) ion adsorption by amino-functionalized mesoporous silica KIT-6," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 35, pp. 20504–20514, 2020, doi: 10.1039/d0ra03051a.
- [20] N. D. Suzaimi, P. S. Goh, N. A. N. N. Malek, J. W. Lim, and A. F. Ismail, "Performance of branched polyethyleneimine grafted porous rice husk silica in treating nitrate-rich wastewater via adsorption," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 4, 2019, Art. no. 103235, doi: 10.1016/j.jece.2019.103235.
- [21] D. Guspita and A. Ulianas, "Optimization of complex NH_3 with Cu^{2+} ions to determine levels of ammonia by UV-Vis spectrophotometer," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1481, no. 1, Mar. 2020, Art. no. 012040, doi: 10.1088/1742-6596/1481/1/012040.
- [22] S. Shamohammadi, M. Khajeh, R. Fattahi, and M. Kadkhodahosseini, "Introducing the new model of chemical adsorption for heavy metals by Jacobi activated carbon adsorbents, Iranian activated carbon and blowy sand," *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, vol. 6, Dec. 2022, Art. no. 100220, doi: 10.1016/j.cscee.2022.100220.
- [23] M. Khoobi, S. F. Motevalizadeh, Z. Asadgol, H. Forootanfar, A. Shafiee, and M. A. Faramarzi, "Synthesis of functionalized polyethylenimine-grafted mesoporous silica spheres and the effect of side arms on lipase immobilization and application," *Biochem. Eng. J.*, vol. 88, pp. 131–141, 2014, doi: 10.1016/j.bej.2014.04.009.
- [24] S. Cohen, I. Chejanovsky, and R. Y. Suckeveriene, "Grafting of Poly(Ethylene Imine) to Silica Nanoparticles for Odor Removal from Recycled Materials," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 13, 2022, doi: 10.3390/nano12132237.
- [25] P. S. Kumar, S. Ramalingam, R. V. Abhinaya, K. V. Thiruvengadaravi, P. Baskaralingam, and S. Sivanesan, "Lead(II) adsorption onto sulphuric acid treated cashew nut shell," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 15, pp. 2436–2449, 2011, doi: 10.1080/01496395.2011.590174.
- [26] J. Nyirenda, G. Kalaba, and O. Munyati, "Synthesis and characterization of an activated carbon-supported silver-silica nanocomposite for adsorption of heavy metal ions from water," *Results Eng.*, vol. 15, Sep. 2022, Art. no. 100553, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100553.