

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG SINH KHỐI SPIRULINA PLATENSIS SP8 LÀM CHẤT HẤP PHỤ SINH HỌC TRONG XỬ LÝ ION Zn^{2+} Ở QUY MÔ PHÒNG THÍ NGHIỆM

Đoàn Thị Oanh, Nguyễn Thu Huyền, Trần Kiều Mai
Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

Tóm tắt

Bài báo này trình bày kết quả sử dụng sinh khối khô *Spirulina platensis* SP8 làm chất hấp phụ sinh học để loại bỏ ion Zn^{2+} khỏi dung dịch nước trong quy mô phòng thí nghiệm. Kết quả thu được cho thấy hiệu suất loại bỏ Zn^{2+} của vật liệu rất cao đạt tới 96,37%. Khả năng xử lý cao nhất đạt được ở pH 5, 0,05 g/l BioM - SP8, nhiệt độ 35°C, nồng độ kẽm ban đầu là 100 mg/l trong thời gian tiếp xúc là 90 phút. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir được sử dụng để mô tả đường hấp phụ đẳng nhiệt các ion kẽm của *S. platensis* SP8. Kết quả cho thấy rằng *S. platensis* SP8 là một chất hấp phụ tiềm năng trong loại bỏ Zn^{2+} , với khả năng hấp phụ Zn^{2+} tối đa đạt đến 454,54 mg/g.

Từ khóa: *Spirulina platensis*; Kẽm; Chất hấp phụ sinh học.

Abstract

Utilization of Spirulina platensis SP8 dry biomass as biosorbent for removing of Zn^{2+} ions under ex situ conditions

*This paper presents the results of using Spirulina platensis SP8 dry biomass as biosorbent for removing Zn^{2+} ions from aqueous solutions under ex situ conditions. The removal efficiency reached up to 96,37% for Zn^{2+} . The highest removing level was achieved at the conditions of pH 5 and 35°C using 0,05 g of BioM - SP8 for 100 mg/l of zinc concentration with 90 minutes of exposure time. Langmuir isothermal model was used to describe the adsorption isotherm of metal ions of *S. platensis* SP8. The results showed that *S. platensis* SP8 has great potential for Zn^{2+} removal, with the maximum adsorption capacity of 454,54 mg/g for Zn^{2+} .*

Keywords: *Spirulina platensis*; Zinc; Biosorbent.

1. Mở đầu

Ô nhiễm kim loại nặng trong môi trường nước gây ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe của con người và hệ sinh thái [1]. Nguyên tố kẽm được đưa vào cơ thể chủ yếu qua đường tiêu hóa và được hấp phụ phần lớn ở ruột non. Khi vào cơ thể, phần lớn kẽm tập trung trong tế bào, chỉ một lượng nhỏ trong huyết tương. Sau khi vào cơ thể nó được thải ra ngoài với một lượng lớn qua dịch ruột, dịch tụy (2 - 5 mg), qua nước tiểu (0,5 - 0,8 mg) và mồ hôi (0,5 mg) và chỉ tích tụ

lại trong một số cơ quan với hàm lượng tăng dần theo thời gian và hàm lượng tiếp xúc [2]. Do đó, vấn đề loại bỏ các kim loại nặng, đặc biệt là kẽm có trong nước thải trước khi xả ra môi trường là vấn đề cấp thiết hiện nay. Có nhiều phương pháp nhằm tách các ion kim loại nặng ra khỏi môi trường nước như: kết tủa, trao đổi ion, hấp phụ,... [3]. Phương pháp hấp phụ được quan tâm hiện nay do có nhiều ưu điểm như: Giá thành xử lý không cao, tách được đồng thời nhiều loại kim loại trong dung dịch, có khả năng tái sử dụng vật liệu

hấp phụ và thu hồi kim loại, quy trình xử lý đơn giản, không gây ô nhiễm môi trường thứ cấp sau quá trình xử lý. Vật liệu hấp phụ (VLHP) có thể có nguồn gốc tự nhiên hoặc tổng hợp nhân tạo [4]. Một số loại VLHP có nguồn gốc từ tự nhiên như vi khuẩn, vi nấm, vi tảo,... [5]. Kết quả một số nghiên cứu cho thấy *Spirulina platensis* có tiềm năng trong việc loại bỏ các kim loại nặng trong môi trường nước [5, 6]. Chính vì vậy, chúng tôi tiến hành nghiên cứu sử dụng sinh khối khô của *Spirulina platensis* SP8 làm vật liệu hấp phụ sinh học trong xử lý các ion Zn^{2+} .

2. Thực nghiệm

2.1. Đối tượng nghiên cứu

- Nguồn sinh khối được dùng để chế tạo vật liệu hấp phụ sinh học có nguồn gốc từ chủng tảo *Spirulina platensis* SP8 được lấy từ Phòng Thủy sinh học môi trường, Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Nước thải giả định chứa ion Zn^{2+} .

2.2. Hóa chất, thiết bị

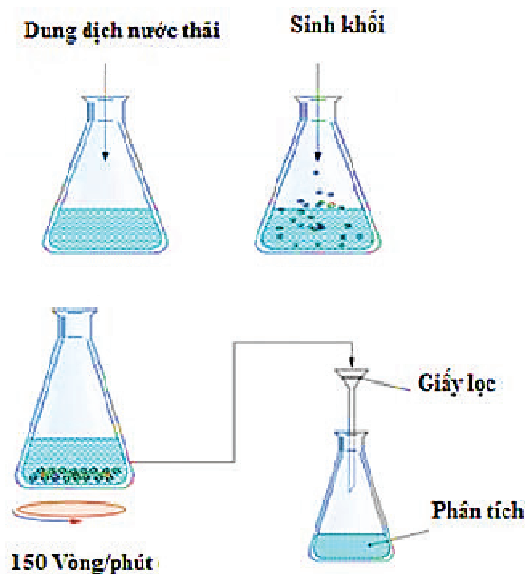
Muối dùng để pha nước thải giả định là $ZnSO_{4.7}H_2O$ (hãng Merck, Đức). Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử AAS (Thermo - Anh).

2.3. Quy trình và nội dung nghiên cứu

Spirulina platensis SP8 sau khi nhân giống tăng sinh khối trong môi trường Zarrouk [5] được tiến hành thu sinh khối khô (chết). Sinh khối của *Spirulina platensis* SP8 được xử lý thành vật liệu hấp phụ (BioM - SP8) theo quy trình của Al-Homaidan [6].

Để đánh giá khả năng hấp phụ Zn^{2+} hàng loạt các khảo sát về ảnh hưởng của

các thông số như: khối lượng BioM - SP8 (từ 0,02 đến 1 g/l), thời gian tiếp xúc (5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150 và 180 phút), nhiệt độ (25, 30, 35, 40, 45, 55 và 65°C) và các giá trị pH (2 đến 10 (đối với Zn^{2+})) khác nhau đã được thực hiện. Quy trình bố trí thực nghiệm khảo sát hấp phụ được trình bày như Hình 1.



Hình 1: Quy trình bố trí thực nghiệm khảo sát hấp phụ

Dung dịch chứa kim loại nặng và BioM - SP8 được đưa vào bình tam giác, lắc trên máy lắc vòng với vận tốc nhất định. Sau khoảng thời gian tất cả các mẫu được lọc để loại bỏ BioM - SP8. Nồng độ Zn^{2+} còn lại trong mẫu được xác định trên máy đo phổ hấp thụ nguyên tử AAS (Thermo - Anh)

• *Dung lượng hấp phụ* được tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Trong đó:

q: là dung lượng hấp phụ đường hấp phụ cân bằng (mg/g);

C_i là nồng độ dung dịch đầu (mg/l);

C_f là nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l);

Nghiên cứu

V: là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (l);

m: Khối lượng chất hấp phụ (g)

• Hiệu suất hấp phụ (H,%):

$$H = \frac{C_i - C_f}{C_i \cdot 100} \quad (2)$$

Khảo sát các tham số của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

• Phương trình Langmuir có dạng:

$$q = q_m \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (3)$$

Trong đó:

q là tải trọng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g);

q_m là tải trọng hấp phụ cực đại (mg/g);

K là hằng số (cân bằng) hấp phụ Langmuir;

C là nồng độ dung dịch hấp phụ.

Từ giá trị K_L có thể xác định được tham số cân bằng R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (4)$$

Trong đó: $0 < R_L < 1$ thể hiện hấp phụ tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

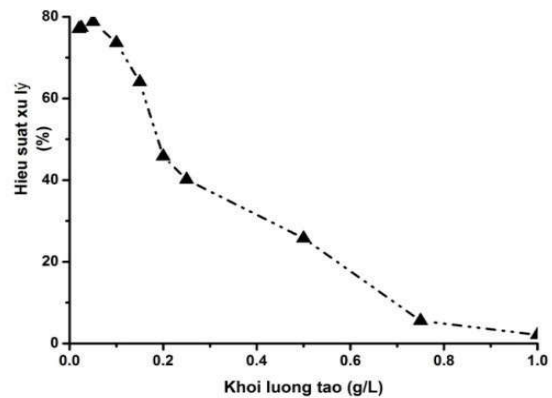
Khảo sát được tiến hành ở dải nồng độ ion kim loại trong dung dịch như sau: 100, 120, 150, 180, 200, 250 và 300 mg/l ở nhiệt độ 30°C, pH = 5, thời gian tiếp xúc 90', khối lượng BioM - SP8 0,05 g/l.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của khối lượng BioM - SP8

Để đánh giá được ảnh hưởng của khối lượng BioM - SP8, các thí nghiệm đã được thực hiện trong các điều kiện như sau: nồng độ Zn^{2+} ban đầu 100 mg/l, nhiệt độ 25°C, pH = 7, thời gian tiếp xúc 60 phút, thể tích dung dịch nghiên cứu 250 ml, khối lượng VLHP 0,05 g/l - 1,0

g/l. Kết quả nghiên cứu trình bày trên Hình 2.

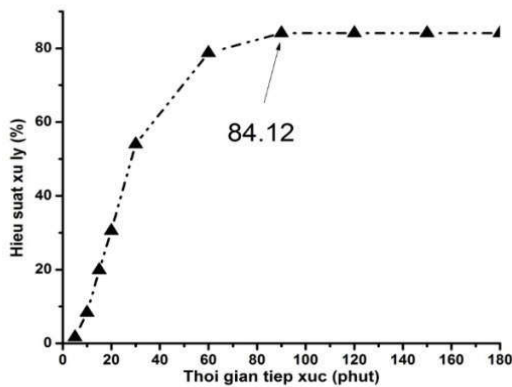


Hình 2: Ảnh hưởng của khối lượng BioM - SP8 đến hiệu suất hấp phụ.

Kết quả nghiên cứu thu được chỉ ra rằng hiệu suất hấp phụ kim loại phụ thuộc vào khối lượng BioM - SP8. Hiệu suất này giảm dần khi khối lượng VLHP tăng. Ở nồng độ lớn 1g/l hiệu suất chỉ đạt 2,11%. Trong khi đó, ở nồng độ thấp nhất 0,02 g/l hiệu suất này đạt 77,08%. Ở nồng độ BioM SP8 0,05 g/l cho hiệu suất loại bỏ Zn^{2+} cao nhất 78,78%. Nếu tiếp tục giảm nồng độ VLHP dưới 0,05 g/l hiệu suất loại bỏ các ion kim loại bắt đầu giảm. Trong kết quả của một số nghiên cứu trước cũng đã chứng minh được rằng: ở nồng độ thấp hơn so với nồng độ cân bằng hấp phụ cho khả năng loại bỏ kim loại nhiều hơn so với ở nồng độ cao hơn nồng độ cân bằng [1]. Sự tương tác tĩnh điện trên bề mặt VLHP là yếu tố quan trọng quyết định ảnh hưởng của nồng độ VLHP tới khả năng loại bỏ kim loại nặng. Khi nồng độ VLHP cao có thể gây ra một tác dụng giống như lớp vỏ bảo vệ các tế bào đang được kích hoạt chiếm đóng bởi các kim loại, do sự tương tác tĩnh điện giữa các điểm liên kết trên bề mặt VLHP lớn. Như vậy, nồng độ VLHP ảnh hưởng đáng kể khả năng loại bỏ kim loại và trong nghiên cứu này nồng độ VLHP 0,05 g/l được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Nhằm đánh giá ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc của BioM - SP8 đến khả năng loại bỏ các ion Zn^{2+} trong dung dịch, các thí nghiệm đã được thực hiện trong các điều kiện như sau: nồng độ Zn^{2+} ban đầu 100 mg/l, nhiệt độ 25 °C, pH = 7, thể tích dung dịch nghiên cứu 250 ml, khối lượng VLHP 0,05 g/l, thời gian tiếp xúc là 5', 10', 15', 20', 30', 60', 90', 120', 150', 180'. Kết quả nghiên cứu trình bày trên Hình 3.



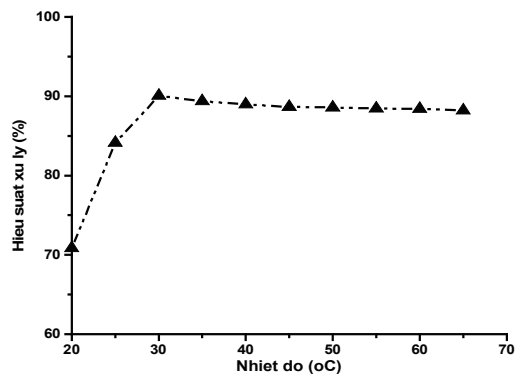
Hình 3: Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc tới hiệu suất hấp phụ của vật liệu BioM - SP8

Các số liệu thể hiện trên hình 3 cho thấy khi thời gian tiếp xúc càng tăng thì hiệu quả xử lý kim loại của vật liệu càng tăng lên. Ở các nghiên cứu với thời gian tiếp xúc là 5 phút, 10 phút, 15 phút hiệu suất hấp phụ của vật liệu tương đối thấp, chỉ đạt 1,71%; 8,35%; 19,86%, tương ứng. Sau đó khi tăng thời gian tiếp xúc lên 60 phút thì hiệu suất hấp phụ tăng nhanh đạt tới 78,78% và đạt đến trạng thái bão hòa hấp phụ ở thời gian tiếp xúc là 90 phút. Tại thời điểm bão hòa hấp phụ của VLHP, thì hiệu suất loại bỏ đối với Zn^{2+} đạt cao nhất là 84,12%. Theo [7] đã chỉ ra rằng ở giai đoạn đầu có nhiều chỗ trống (tâm hấp phụ) chưa bị chiếm hữu trên bề mặt VLHP nên quá trình hấp phụ thường diễn ra nhanh hơn, so với ở giai

đoạn sau khi mà ion kim loại khó có khả năng tiếp xúc các chỗ trống còn lại trên bề mặt VLHP hoặc đi sâu vào bên trong màng tế bào. Từ kết quả này đưa ra nhận định rằng, thời gian tiếp xúc pha của hệ thống hấp phụ ion Zn^{2+} / BioM SP8 không vượt quá 90 phút.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ đóng vai trò quan trọng trong loại bỏ kim loại của VLHP. Chính vì vậy, nhóm tác giả đã thực hiện các thí nghiệm trong các điều kiện như sau: nồng độ Zn^{2+} ban đầu 100 mg/l, pH = 7, thể tích dung dịch nghiên cứu 250 ml, khối lượng VLHP 0,05 g/l, thời gian tiếp xúc là 90', nhiệt độ thay đổi như sau 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C, 65°C. Kết quả nghiên cứu trình bày trên Hình 4.



Hình 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu BioM - SP8

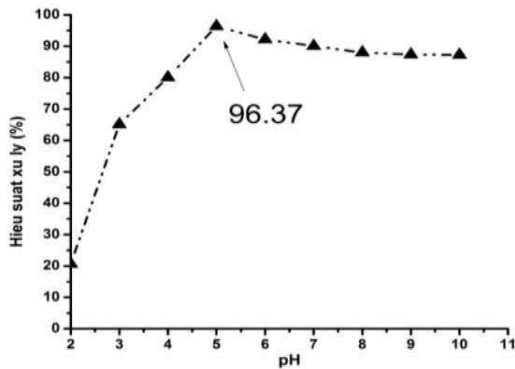
Quan sát Hình 4 chúng tôi nhận thấy rằng hiệu suất hấp phụ kim loại tăng từ khoảng nhiệt độ từ 25 tới 30°C, sau đó hiệu suất lại thay đổi nhiều ở vùng nhiệt độ từ 35 - 65°C. Ở nhiệt độ 30°C hiệu suất loại bỏ kim loại đạt cao nhất 90,06%. Nhìn chung, ở tất cả các nhiệt độ, hiệu suất loại bỏ kim loại đều trên 70% trở lên và sự khác biệt về hiệu suất xử lý không nhiều, hay sự thay đổi về nhiệt độ có ảnh hưởng không đáng kể tới quá trình hấp phụ. Theo nghiên

Nghiên cứu

cứ [8] đã chứng minh được rằng, trong một phạm vi nhất định nhiệt độ có ảnh hưởng tích cực hay tiêu cực tới khả năng loại bỏ kim loại. Tuy nhiên, ảnh hưởng của nhiệt độ tới quá trình hấp phụ phụ thuộc vào từng hệ kim loại - VLHP. Ở nhiệt độ 30°C, khi tần số va chạm giữa VLHP và các phân tử kim loại tăng, do đó khả năng các phân tử Zn²⁺ trên bề mặt VLHP tăng. Như vậy, nhiệt độ thích hợp cho hấp phụ tốt nhất là 30°C.

3.4. Ảnh hưởng của pH

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng xử lý ion Zn²⁺ của BioM - SP8 được tiến hành trong các điều kiện như sau: nồng độ Zn²⁺ ban đầu 100 mg/l, thể tích dung dịch nghiên cứu 250 ml, khối lượng VLHP 0,05 g/l, thời gian tiếp xúc là 90', nhiệt độ thay đổi như sau 30°C, pH = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. Kết quả nghiên cứu trình bày trên Hình 5.



Hình 5: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu BioM - SP8

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng khả năng hấp phụ kim loại của vật liệu tăng khi pH tăng, nhưng đến một giá trị nào đó (tùy thuộc vào loại ion) mà

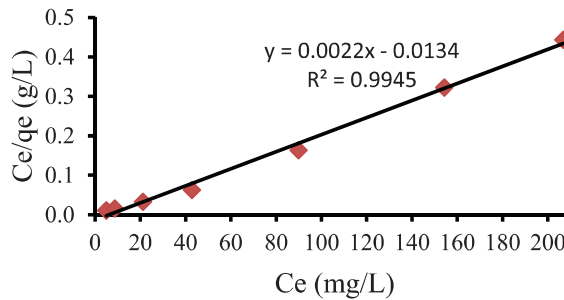
Bảng 1. Giá trị tham số R_L , K_L của quá trình hấp phụ ion kim loại Zn²⁺ trên BioM - SP8 ở các điều kiện tối ưu

Nồng độ (mg/l)	100	120	150	180	200	250	300
R_L	0,05741	0,04831	0,03902	0,03273	0,02955	0,02378	0,0199
K_L	0,16418	0,16418	0,16418	0,16418	0,16418	0,16418	0,16418

giá trị hiệu suất hấp phụ đạt trạng thái cân bằng. Điều đó thể hiện khi tăng pH 6,0 - 10,0 quá trình hấp phụ cao hơn so với khoảng pH 2 - 4, nhưng hiệu suất dần đều nhau và giảm nhẹ. Giá trị pH = 5 được coi là giá trị tối ưu cho quá trình hấp phụ Zn²⁺ diễn ra nhanh nhất với hiệu suất cao nhất đạt 96,37%. Điều này là do, các ion Zn²⁺, được tích điện dương, có ái lực cao cho điện tích âm bề mặt sinh khối. Các nhóm cacboxyl (-COOH) là quan trọng nhóm cho sự hấp thu kim loại bởi bề mặt sinh khối.

3.5. Hấp phụ đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir

Sự phụ thuộc Ce/qe vào Ce đối với mô hình Langmuir được trình bày ở hình 6.



Hình 6: Sự phụ thuộc Ce/qe vào Ce đối với mô hình Langmuir

Hình 6 cho thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả tương đối chính xác sự hấp phụ ion kim loại nặng trên vật liệu BioM - SP8 thông qua hệ số xác định của quá trình hồi quy R² = 0,9945 đối với Zn²⁺.

Từ phân tích hồi quy suy ra các hệ số của phương trình Langmuir như sau:

Đối với Zn²⁺: $Ce/qe = 0,0022 Ce - 0,0134$ (5)

Từ phương trình trên ta tính được dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số hấp phụ K_L của Zn^{2+} như trong Bảng 1. Sau khi xác định được hằng số hấp phụ K_L , để xác định quá trình hấp phụ ion kim loại trên chủng tảo *Spirulina platensis* SP8 có phù hợp với dạng hấp phụ đơn lớp theo mô tả của mô hình Langmuir hay không, tham số cân bằng R_L được tính toán và phân tích. Tham số R_L được tính dựa trên công thức (4) thu được kết quả thể hiện trong Bảng 1. Giá trị R_L thu được trong khoảng 0,0199 - 0,05741 (<1) cho thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt phù hợp với quá trình hấp phụ Zn^{2+} .

Dựa vào hình 6 ta xác định được $\tan\alpha = 0,0022$ xác định được Q_{max} :

$$Q_{max} = 1/\tan\alpha = 1/0.0022 = 454,54 \text{ (mg/g)}$$

4. Kết luận

Sinh khối khô của *Spirulina platensis* SP8 có thể sử dụng để làm VLHP BioM - SP8 để loại bỏ Zn^{2+} trong môi trường nước với hiệu suất hấp phụ lên tới 96,37%. Dung lượng hấp phụ đạt cực đại ở các điều kiện: khối lượng BioM - SP8: 0,05g/l, thời gian tiếp xúc giữa VLHP và chất bị hấp phụ là 90 phút, pH tối ưu là 5, nhiệt độ tối ưu là 30°C. BioM - SP8 hấp phụ Zn^{2+} tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, với dung lượng hấp phụ cực đại là 454,54 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Minh Thị Thảo, Bùi Đình Nhi, Đàm Thị Thanh Hương, Vũ Đình Ngọc, Đoàn Thị Oanh (2017). *Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion chì và đồng trên tảo Spirulina platensis*. Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học - Tập 22/ số 1 (đặc biệt).

[2]. Viện Sốt rét ký sinh trùng - Côn trùng Quy Nhơn (2010). *Kẽm (Zinc) và lợi ích của chúng trong điều trị*.

[3]. Lê Văn Cát (2002). *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*. Nhà xuất bản thống kê, Hà Nội.

[4]. Matagi S.V., Swai D., Mugabe R., (1998). *A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands*. Afr. J. Trop. Hydrobiol. Fish., 8, 23-35.

[5]. Celekli A., Bozkurt H., (2011). *Bio-sorption of cadmium and nickel ions using Spirulina platensis: kinetic and equilibrium studies*. Desalination, 275, 141-147.

[6]. Al-Homaidan A.A., (2015). *Adsorptive removal of cadmium ions by Spirulina platensis dry biomass*. Saudi Journal of Biological Sciences, 22, 795-800.

[7]. Kumar Y.P., King P., Prasad V.S.R.K., (2006). *Comparison for adsorption modeling of copper and zinc from aqueous solution by Ulva fasciata sp*. J. Hazard. Mater. B, 135, 1246-1251.

[8]. Khambhaty Y., Mody K., Basha S., Jha B., (2009). *Biosorption of Cr (VI) onto marine Aspergillus niger: experimental studies and pseudo-second order kinetics*. World J. Microbiol. Biotechnol., 25, 1413-1421.

BBT nhận bài: 15/5/2018, Phản biện xong: 11/6/2018