

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ ION KIM LOẠI ĐỒNG BẰNG VẬT LIỆU HẤP PHỤ TRÊN CƠ SỞ ĐẤT SÉT CỔ ĐỊNH - THANH HÓA

A STUDY ON USING NATURAL CLAY OF THANH HOA PROVINCE FOR REMOVAL OF Cu(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTION

Trần Thị Kiều Ngân¹, Võ Vũ Như Quỳnh¹, Lê Văn Thuận^{1,2*}

¹Trường Đại học Duy Tân; trankieungan5885@gmail.com, thuanbelgorod@gmail.com

²Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Tóm tắt - Trong nghiên cứu này, đất sét (ĐS) Cổ Định - Thanh Hóa và composite của nó với chitosan (CTS) từ vỏ tôm được sử dụng như chất hấp phụ hiệu suất cao, giá rẻ, thân thiện với môi trường để loại bỏ ion Cu(II) trong môi trường nước ở các điều kiện khác nhau. Các đặc trưng của vật liệu được xác định bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM). Mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được sử dụng để kiểm tra tính phù hợp của quá trình hấp phụ của ion Cu(II) trên 2 dạng vật liệu ĐS và ĐS/CTS, kết quả cho thấy vật liệu ĐS phù hợp với mô hình Freundlich, trong khi đó vật liệu ĐS/CTS lại được mô tả tốt hơn với mô hình Langmuir. Các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ đã được xác định. Vật liệu trên cơ sở ĐS Cổ Định - Thanh Hóa dùng để xử lý ion Cu(II) đã được chứng minh là có hiệu quả với dung lượng hấp phụ cực đại là 44,1 mg/g đối với ĐS và 56,8 mg/g đối với vật liệu ĐS/CTS.

Từ khóa - đất sét; chitosan; hấp phụ; kim loại nặng; đồng Cu(II).

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, sự phát triển nhanh chóng của các ngành công nghiệp như thuộc da, mạ điện, luyện kim, khai khoáng, hóa chất đã gây ra nhiều vấn đề môi trường nghiêm trọng, đặc biệt là ô nhiễm nguồn nước bởi các kim loại nặng (KLN) [1]. Các KLN phát sinh từ các quá trình công nghiệp hiện đại, nếu thải ra ngoài môi trường sẽ gây ảnh hưởng lâu dài không chỉ đến hệ sinh thái mà cả sức khỏe con người [2]. Do đó, cần thiết phải giảm thiểu nồng độ kim loại nặng trong nước để đạt chuẩn trước khi thải ra môi trường.

Đồng (Cu) là một kim loại nặng được sử dụng nhiều trong công nghiệp sản xuất dây điện, động cơ điện, vật liệu xây dựng, sản xuất hợp kim và phẩm màu nhuộm [3]. Đồng cũng là một nguyên tố vi lượng rất cần thiết cho các loài động, thực vật bậc cao và thường được tìm thấy trong thành phần của các enzyme [4]. Tuy nhiên với hàm lượng cao (lớn hơn 4 mg/kg cơ thể) đồng có thể gây tổn thương gan, thận, dạ dày, ruột và có khả năng gây ung thư phổi. Ngoài ra, đồng còn là nguyên nhân gây nên bệnh Wilson ở con người [4].

Hiện nay, có nhiều giải pháp được các nhà nghiên cứu đưa ra nhằm tách KLN ra khỏi dòng thải như kết tủa hóa học, lọc cơ học, trao đổi ion, điện phân, thẩm thấu ngược và hấp phụ [5]. Trong đó, hấp phụ được đánh giá là phương pháp đơn giản và hiệu quả trong việc xử lý KLN trong nước thải, do có nhiều ưu điểm như chi phí thấp, dễ vận hành, ứng dụng được cho nhiều nguồn nước ô nhiễm, đặc biệt có nguồn vật liệu hấp phụ dồi dào. Có nhiều vật liệu khác nhau đã được sử dụng hiệu quả để hấp phụ KLN như than hoạt tính [6], silica [7], graphene [8], hydroxyapatite [9], zeolit [10]. Tuy nhiên, các vật liệu này có giá thành khá cao, quy trình tổng hợp phức tạp, nên khó áp dụng ở quy mô công nghiệp. Chính vì vậy, các chất hấp phụ giá rẻ hơn từ chất liệu thiên nhiên

Abstract - In this study, natural clay of Co Dinh - Thanh Hoa province (ĐS) and its composite with chitosan (CTS) obtained from shrimp shells have been utilized as a low-cost and environmentally-friendly adsorbent for removal of Cu(II) ions from aqueous solution by the batch adsorption technique under different adsorption conditions. The prepared materials are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). The suitability of Langmuir and Freundlich isotherms to the equilibrium data for Cu(II) adsorption on ĐS and ĐS/CTS samples is investigated. The adsorption of ĐS is well fitted with Freundlich isotherm while the experimental data for the ĐS/CTS composite is best described by the Langmuir model. The result of this study also indicates that the prepared materials could be used as effective adsorbents for the removal of Cu(II) ions from industrial waste water, with maximum adsorption capacity of 44.1 mg/g and 56.8 mg/g for ĐS and ĐS/CTS, respectively.

Key words - clay; chitosan; adsorption; heavy metals; copper ions.

thân thiện với môi trường, vật liệu sinh học, phế liệu công-nông nghiệp được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu sử dụng trong việc loại KLN trong nước thải.

Từ lâu, ĐS được xem như một loại vật liệu hấp phụ lý tưởng đối với các ion kim loại, bởi chúng sở hữu những đặc tính đặc biệt như có độ xốp cao, diện tích bề mặt lớn, khả năng trao đổi ion cao nhờ có cấu trúc phân lớp, bề mặt mang điện tích âm rất phù hợp làm vật liệu hấp phụ các cation kim loại. Ngoài ra, ĐS còn là vật liệu rất phổ biến giá rẻ, không có độc tính và thân thiện với môi trường [10].

Việt Nam là một quốc gia có nguồn ĐS dồi dào và được phân bố ở nhiều khu vực khác nhau. Nguồn ĐS từ các mỏ ở Lâm Đồng, Bình Thuận, Lào Cai, Phú Thọ... đã được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước nghiên cứu sử dụng thành công vào nhiều mục đích khác nhau, trong đó có xử lý môi trường. Khu vực Cổ Định (Thanh Hóa) là nơi có nguồn khoáng sét chất lượng cao với trữ lượng lớn tại khu vực miền Trung. Tuy nhiên, nguồn ĐS ở đây chưa được nghiên cứu sử dụng nhiều cho mục đích môi trường.

Được biết rằng, khả năng hấp phụ của ĐS được cải thiện đáng kể khi nó kết hợp với một số chất hữu cơ (thường là polymer) do các chất hữu cơ có thể làm tăng khoảng cách giữa các lớp của ĐS [11]. CTS là một dạng polymer hữu cơ có khả năng tương thích sinh học cao, không độc hại, khả năng phân hủy sinh học nhanh và đặc biệt là khả năng hấp phụ tương đối tốt đối với các ion kim loại. CTS thường được tổng hợp bằng cách deacetyl hóa chitin từ vỏ của các loại giáp xác như tôm, cua, mực [12]. Mỗi năm ở nước ta có hàng triệu tấn vỏ tôm được thải ra từ các nhà máy sản xuất thủy sản, là một nguồn phế thải dồi dào để tổng hợp CTS.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả thu nhận ĐS tinh từ mỏ ĐS Cổ Định (Thanh Hóa), biến tính chúng với CTS

được tổng hợp từ vỏ tôm và sử dụng để xử lý ion kim loại Cu(II) trong dung dịch nước. Khả năng hấp phụ của ĐS và vật liệu composite từ ĐS và CTS (ĐS/CTS) được khảo sát và so sánh. Các điều kiện hấp phụ tối ưu của vật liệu được nghiên cứu chi tiết.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu và hóa chất

ĐS được mua từ Công ty TNHH Đất sét Cổ Định (Triệu Sơn, Thanh Hóa). Vỏ tôm, đầu tôm khô được thu gom từ Công ty CP Thủy sản và Thương mại Thuận Phước (Thọ Quang, Sơn Trà, Đà Nẵng). Hóa chất bao gồm $C_5H_{10}NS_2Na.3H_2O$, NH_4OH , $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$, $CuSO_4.5H_2O$, HCl , $NaCl$ và tinh bột được mua của hãng Hemedia (Ấn Độ).

2.2. Thu nhận ĐS tinh từ ĐS Cổ Định, Thanh Hóa

Lấy 250 g ĐS thô khuấy trộn với 5 L nước trong 3 giờ, đánh siêu âm 30 phút và tiếp tục khuấy trộn trong 5 giờ. Sau đó, cho hỗn hợp vào cột sa lắng lưu trong 24 giờ. Dung dịch huyền phù sau khi sa lắng được ly tâm để tách lấy khoáng sét (lưu ý lấy cách đáy cột sa lắng 5 cm, loại bỏ lớp cặn bùn ở dưới). Sản phẩm cuối cùng được sấy khô ở $100^\circ C$, nghiền và sàng qua rây có kích thước lỗ 0,15 mm để thu các hạt sét có kích thước đồng nhất.

2.3. Tổng hợp CTS từ vỏ tôm

CTS được điều chế từ vỏ tôm theo phương pháp được miêu tả trong công bố [12]. Vỏ tôm được làm sạch bằng cách loại bỏ chân, rác, rửa sạch và làm khô tự nhiên. Vỏ tôm khô được tiến hành loại khoáng với dung dịch HCl 7% trong 24 giờ tại nhiệt độ phòng, sau đó loại protein với dung dịch $NaOH$ 10% ở $60^\circ C$ trong 24 giờ. Lọc, rửa, sấy khô sản phẩm thu được chitin, sau đó deacetyl hóa với $NaOH$ 50% ở nhiệt độ $60^\circ C$ trong 24 giờ. Lọc, rửa sản phẩm bằng nước nóng đến $pH \approx 7$ và sấy khô, thu được CTS.

2.4. Chế tạo composite ĐS/CTS

Quá trình tạo mẫu ĐS/CTS được tiến hành qua các bước như sau. 2 g CTS được hoà tan trong 100 mL dung dịch CH_3COOH 3%. Sau đó, cho ĐS đã được phân tán trong nước (1g ĐS trong 20 mL nước cất) vào dung dịch CTS, khuấy ở tốc độ 10.000 vòng/phút trong 10 phút. Cuối cùng, điều chỉnh pH của hỗn hợp trên đến trung tính, tiến hành ly tâm để tách lấy phần rắn, rửa sạch bằng nước cất và đem sấy khô ở $80^\circ C$ trong 24 giờ. Sản phẩm cuối cùng được nghiền mịn qua rây 0,15 mm để thu được ĐS/CTS.

2.5. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng của vật liệu

Thành phần khoáng của ĐS thô và ĐS biến tính với CTS được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Rigaku Ultima IV (Japan) với đầu dò (Detector) D/teX Ultra 250, dùng bức xạ của Cu-K α , tại điện thế gia tốc 40 kV, cường độ dòng điện 30 mA, khoảng quét 2θ từ 5° đến 90° với tốc độ quét $2^\circ/\text{phút}$. Nghiên cứu về kích thước, hình thái học của ĐS và ĐS/CTS bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) được thực hiện trên máy JOEL 5410 - LV.

2.6. Nghiên cứu hấp phụ

Khả năng hấp phụ kim loại của các vật liệu ĐS và ĐS/CTS được nghiên cứu với những thông số hấp phụ như

pH, thời gian, nồng độ chất hấp phụ, khối lượng chất hấp phụ và tốc độ khuấy khác nhau. Đối với mỗi thí nghiệm, một lượng vật liệu nhất định được cho vào cốc 100 mL chứa 25 mL dung dịch Cu(II) khuấy đều trên máy rung lắc. Sau khi hấp phụ, mẫu được ly tâm ở 5.000 vòng/phút trong 15 phút để lọc lấy phần chất lỏng. Hàm lượng kim loại còn lại sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp quang trắc dựa trên phản ứng tạo phức màu đỏ gạch với natri diethylthiocacbonat tại bước sóng 430 nm (TCVN 9182:2012) trên máy UV-Vis Cary 60. Các giá trị pH khác nhau của dung dịch được đo trên máy pH InoLab 9310 và được điều chỉnh bằng cách thêm từ từ dung dịch HCl 0,1 M hoặc $NaOH$ 0,1 M. Sự ảnh hưởng của các thông số hấp phụ đến hiệu suất hấp phụ được nghiên cứu bằng cách thay đổi một thông số cần khảo sát và giữ cố định các thông số còn lại ở điều kiện tối ưu.

Hiệu suất (R, %) và dung lượng hấp phụ (Q, mg/g) được tính theo các công thức sau:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

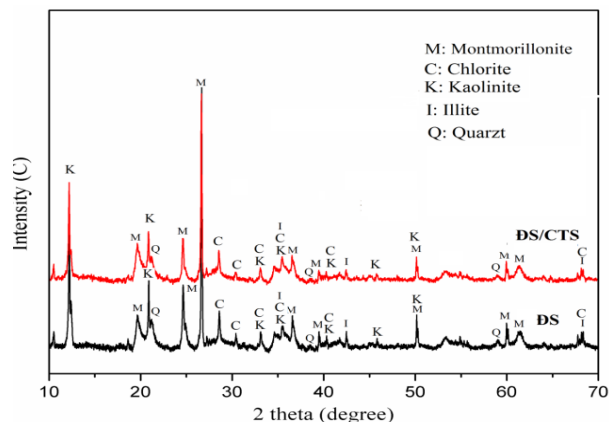
$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (2)$$

Trong đó: C_0 và C_e lần lượt là nồng độ của Cu(II) trước và sau khi hấp phụ (mg/L); V là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (L) và m là khối lượng chất hấp phụ (g).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Xác định các đặc trưng vật liệu hấp phụ

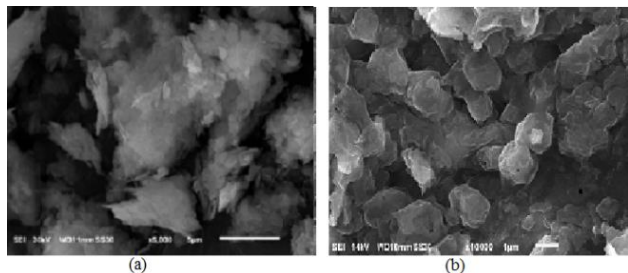
Khả năng hấp phụ của vật liệu phụ thuộc nhiều vào thành phần hóa học, tính chất bề mặt của chúng. Trong nghiên cứu này, thành phần pha của các mẫu vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả được biểu thị ở Hình 1.



Hình 1. Giản đồ XRD của ĐS và ĐS/CTS

Từ giản đồ XRD, ta có thể thấy cả hai mẫu ĐS và ĐS/CTS đều chứa các thành phần chính của ĐS tự nhiên như montmorillonite (MMT), kaolinite và chlorite. Các peak đặc trưng của MMT với giá trị 2θ tương ứng tại $20,89^\circ$; $24,65^\circ$; $35,43^\circ$; $36,77^\circ$; $41,68^\circ$; $50,16^\circ$; $55,34^\circ$; $61,30^\circ$ và $64,07^\circ$ (ICDD, No: 00-003-0015), đối với kaolinite tại $12,24^\circ$; $21,17^\circ$; $40,24^\circ$; $50,56^\circ$ (ICDD, No: 00-001-0527), và chlorite tại $28,58^\circ$; $30,41^\circ$; $40,32^\circ$ (ICDD, No: 00-013-0003) đều xuất hiện ở giản đồ XRD của cả hai mẫu vật liệu. Ngoài ra, trong các mẫu có chứa một lượng nhỏ SiO_2 ở dạng tự do (α -quartz) với các peak

đặc trưng tại $21,18^\circ$, $39,49^\circ$, $59,02^\circ$ (ICDD, No: 01-079-6237). Do CTS là một polymer không có cấu trúc tinh thể nên trong giản đồ XRD của mẫu ĐS/CTS không xuất hiện peak đặc trưng cho CTS. Tuy nhiên so với mẫu ĐS tinh, các peak trên giản đồ XRD của mẫu ĐS/CTS có cường độ thấp hơn. Điều này có thể là do sự ảnh hưởng của CTS trong composite.



Hình 2. Hình SEM của các mẫu ĐS (a) và ĐS/CTS (b)

Hình 2 trình bày kết quả khảo sát hình thái của vật liệu bằng phương pháp SEM. Kết quả cho thấy kích thước của hạt ĐS tinh rất nhỏ, có cấu trúc phân lớp và kết tụ với nhau tạo thành các chùm hạt kích thước từ 1 đến 10 μm . Còn các hạt ĐS/CTS có kích thước khá đều, dạng tấm phẳng tròn đường kính khoảng 1-2 μm . Từ hình SEM của mẫu ĐS/CTS có thể thấy rõ lớp polymer CTS bao bọc các hạt khoáng sét, chứng tỏ đã tổng hợp thành công composite từ ĐS và CTS.

3.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH được khảo sát trong khoảng từ 2 đến 9 tại nhiệt độ 25°C , nồng độ ban đầu của Cu(II) là 100 mg/L (đối với ĐS), 200 mg/L (đối với ĐS/CTS), thời gian khuấy 90 phút với tốc độ khuấy 150 vòng/phút và khối lượng chất hấp phụ là 0,1 g. Kết quả khảo sát được thể hiện ở Hình 3a. Nhìn chung, hiệu suất hấp phụ của cả hai vật liệu ĐS và ĐS/CTS tăng khi tăng giá trị pH của dung dịch. Khi tăng pH từ 2 đến 5, hiệu suất hấp phụ của ĐS tăng từ 13% đến 53%, ĐS/CTS tăng từ 36% đến 87%. Tại pH = 6, hiệu suất của hai loại vật liệu đều đạt 100% và giá trị này duy trì ở các giá trị pH từ 6 đến 9. Tại các giá trị pH thấp, nồng độ ion H^+ trong dung dịch tương đối cao nên chiếm phần lớn các tâm hấp phụ làm giảm khả năng hấp phụ Cu(II) của vật liệu [13]. Ngoài ra, đối với vật liệu ĐS/CTS, khi ở pH thấp, hầu hết các nhóm amino trong hỗn hợp ĐS/CTS đều bị proton hóa dưới dạng NH_3^+ , tích điện dương, cho nên sẽ ngăn cản sự gắn kết của ion Cu(II) trên bề mặt vật liệu do tương tác đẩy tĩnh điện và làm giảm khả năng hấp phụ. Khi tăng pH đến 6 các ion Cu(II) bắt đầu kết tủa dưới dạng Cu(OH)_2 góp phần làm tăng khả năng loại bỏ Cu(II) trong dung dịch [1]. Do đó, để có thể đánh giá một cách khách quan khả năng hấp phụ của vật liệu, trong nghiên cứu này nhóm tác giả chọn pH = 5 cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian

Sự ảnh hưởng của thời gian được khảo sát trong khoảng từ 10 đến 240 phút ở nhiệt độ 25°C với lượng chất hấp phụ ban đầu là 0,1 g, nồng độ của Cu(II) là 100 mg/L (đối với ĐS), 200 mg/L (đối với ĐS/CTS), ở pH = 5 và tốc độ khuấy 150 vòng/phút. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian

đến quá trình hấp phụ được thể hiện ở Hình 3b. Theo kết quả ở Hình 3b, hiệu suất hấp phụ ion Cu(II) của 2 loại vật liệu tăng theo thời gian tiếp xúc. Cụ thể là, trong khoảng thời gian từ 10 đến 60 phút đối với vật liệu ĐS, hiệu suất tăng từ 45% đến 53%, còn đối với vật liệu ĐS/CTS, hiệu suất tăng từ 68% đến 87% trong khoảng thời gian 10 đến 90 phút. Sau thời điểm 60 phút đối với ĐS, và thời điểm 90 phút đối với ĐS/CTS thì hệ đạt trạng thái cân bằng với hiệu suất hầu như không thay đổi, duy trì ở 53% đối với ĐS và 87% đối với ĐS/CTS. Khi tăng thời gian khuấy, cơ hội để các ion Cu(II) tiếp cận với tâm hấp phụ trên bề mặt của vật liệu hấp phụ càng tăng, do đó làm tăng hiệu suất hấp phụ. Khi các tâm hấp phụ đã bão hòa thì việc tăng thời gian hấp phụ cũng không làm gia tăng hiệu suất hấp phụ [1]. Do đó, khoảng thời gian hấp phụ tối ưu được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo đối với vật liệu ĐS và ĐS/CTS tương ứng là 60 phút và 90 phút.

3.2.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Để lựa chọn khối lượng vật liệu hấp phụ tốt nhất cho việc loại bỏ ion Cu(II) , khảo sát đã được tiến hành với lượng chất hấp phụ thay đổi từ 2 đến 100 g/L, ở nhiệt độ 25°C với nồng độ ban đầu của ion Cu(II) 100 mg/L trong 60 phút (đối với ĐS), 200 mg/L trong 90 phút (đối với ĐS/CTS), pH = 5 và tốc độ khuấy 150 vòng/phút. Kết quả nghiên cứu ở Hình 3c cho thấy hiệu suất hấp phụ tăng rõ rệt khi tăng khối lượng vật liệu hấp phụ. Điều này có thể là do tỷ lệ giữa tâm hấp phụ và lượng ion kim loại tăng khi tăng khối lượng chất hấp phụ và giữ nguyên lượng chất bị hấp phụ [14]. Khi tăng lượng vật liệu từ 2 g/L lên 20 g/L thì hiệu suất hấp phụ tăng từ 28,80% lên 94,5% đối với ĐS và từ 58,3% đến 100% đối với ĐS/CTS. Tiếp tục tăng khối lượng chất hấp phụ (lớn hơn 40 g/L), hiệu suất hấp phụ của ĐS và ĐS/CTS đạt bão hòa 100%. Do đó, lượng chất hấp phụ tối ưu được lựa chọn là 40 g/L cho vật liệu ĐS và 20 g/L đối với vật liệu ĐS/CTS.

3.2.4. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy được thay đổi từ 0 - 300 vòng/phút với 25 mL dung dịch Cu(II) có nồng độ 100 mg/L (đối với ĐS) và 200 mg/L đối với ĐS/CTS, ở nhiệt độ phòng, các thông số còn lại được giữ ở điều kiện tối ưu. Kết quả thể hiện ở Hình 3d, khi thay đổi tốc độ khuấy thì hiệu suất hấp phụ của 2 vật liệu có xu hướng tăng. Tại tốc độ khuấy 150 vòng/phút, hiệu suất hấp phụ tăng 15% (đối với ĐS) và 20% (đối với ĐS/CTS) so với khi không khuấy.

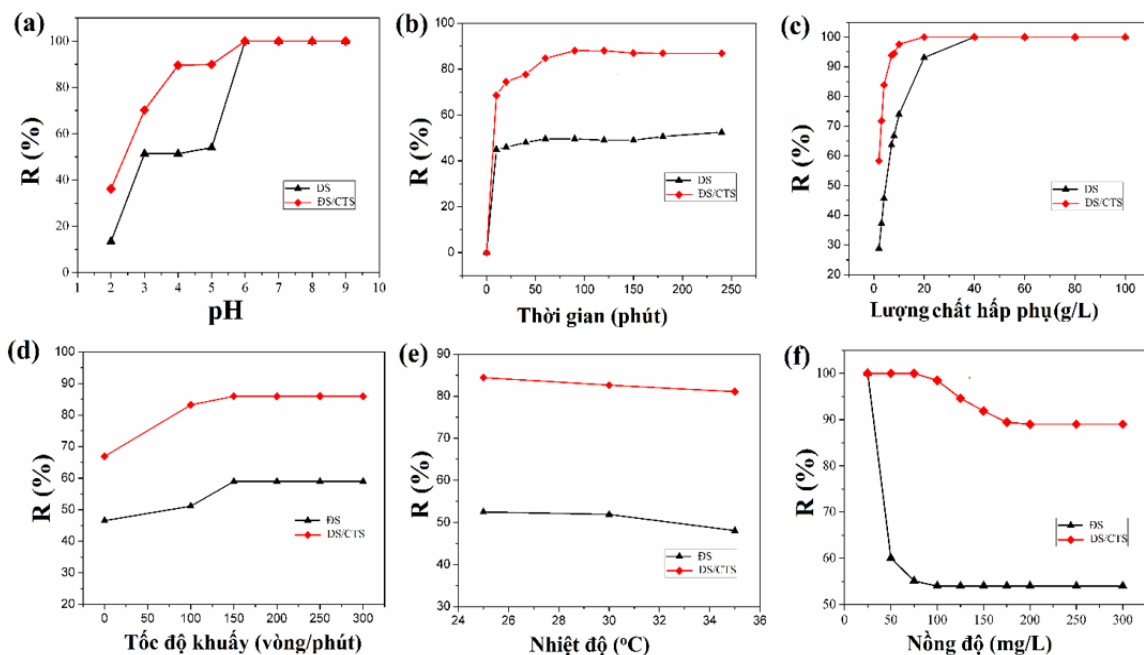
Ở các tốc độ khuấy cao hơn 150 vòng/phút, hiệu suất có tăng nhưng không đáng kể. Có thể giải thích kết quả này như sau, tốc độ khuấy gia tăng làm tăng khả năng khuếch tán của ion Cu(II) , giúp chúng tiếp xúc tốt hơn với tâm hấp phụ của hạt vật liệu, nhưng sau đó hiệu suất hấp phụ tăng không đáng kể do tốc độ phân tán đã được bão hòa [14]. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả chọn tốc độ khuấy tối ưu là 150 vòng/phút cho các thí nghiệm.

3.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ được khảo sát tại 25°C , 30°C và 35°C với thời gian 60 phút, nồng độ Cu(II) 100 mg/L (đối với vật liệu ĐS); thời gian 90 phút, nồng độ dung dịch Cu(II) là 200 mg/L (đối với vật liệu

ĐS/CTS), pH và tốc độ khuấy tối ưu như đã chọn ở trên. Kết quả khảo sát được thể hiện ở Hình 3e cho thấy khi nhiệt độ tăng thì hiệu suất hấp phụ giảm nhưng không đáng kể, cụ thể đối với vật liệu ĐS từ 53% xuống còn 48% và đối với vật liệu ĐS/CTS từ 87% xuống 81%. Như vậy, trong

điều kiện khảo sát, nhiệt độ càng tăng, hiệu suất hấp phụ càng giảm. Kết quả này có thể giúp ta dự đoán quá trình hấp phụ là quá trình tỏa nhiệt và cơ chế hấp phụ chủ yếu là hấp phụ vật lý [15]. Vì vậy, nhiệt độ 25°C được lựa chọn là nhiệt độ tối ưu cho quá trình hấp phụ.



Hình 3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình khảo sát hấp phụ ion Cu(II) bằng vật liệu ĐS và ĐS/CTS

3.2.6. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu

Khảo sát ảnh hưởng nồng độ ban đầu của dung dịch Cu(II) đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu được tiến hành trong khoảng từ 25 đến 300 mg/L, ở nhiệt 25°C với lượng chất hấp phụ là 0,1g, pH = 5, và tốc độ khuấy 150 vòng/phút trong khoảng thời gian tối ưu dành cho từng loại vật liệu ở trên.

Từ Hình 3f, có thể thấy rằng hiệu suất hấp phụ ion Cu(II) trên cả hai loại vật liệu giảm khi tăng nồng độ ban đầu của dung dịch Cu(II). Mẫu ĐS/CTS có khả năng duy trì hiệu suất hấp phụ cao (trên 90%) khi tăng nồng độ đến 175 mg/L và giảm xuống còn 87% khi tăng nồng độ đến 200 mg/L và cho đến hết quá trình khảo sát. Trong khi đó, mẫu ĐS tinh có hiệu suất hấp phụ giảm mạnh khi tăng nồng độ từ 25 mg/L đến 50 mg/L, cụ thể là giảm từ 100% xuống còn 55%. Tuy nhiên, khi nồng độ tiếp tục tăng từ 100 mg/L đến 300 mg/L thì hiệu suất của vật liệu ĐS hầu như không thay đổi và được duy trì ở mức 53% cho đến hết quá trình khảo sát. Như vậy, khả năng loại bỏ ion kim loại nặng của ĐS và composite ĐS/CTS trong dung dịch loãng hiệu quả hơn trong dung dịch có nồng độ kim loại cao. Hiện tượng này thường gặp ở hầu hết tất cả các vật liệu hấp phụ. Ở nồng độ thấp, các ion kim loại linh động hơn nên dễ dàng tiếp xúc với tâm hấp phụ. Khi tăng nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ mà lượng chất hấp phụ không đổi thì số tâm hấp phụ sẽ bị thiếu hụt so với lượng ion kim loại có trong dung dịch, dẫn đến sụt giảm khả năng hấp phụ của vật liệu.

3.3. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich là hai mô hình phổ biến được sử dụng để mô tả quá trình hấp phụ. Trong đó, phương trình đẳng nhiệt Langmuir miêu tả quá

trình hấp phụ trên bề mặt hấp phụ đồng nhất và được sử dụng rộng rãi để xử lý số liệu hấp phụ cũng như tính toán khả năng hấp phụ cực đại trong các quá trình hấp phụ thực tế. Mô hình Freundlich là một phương trình kinh nghiệm áp dụng cho quá trình hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich có thể được biểu diễn bằng các phương trình tương ứng như sau:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} K_L} \quad (3)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Trong đó: $Q_{\max}$ là lượng chất bị hấp phụ cực đại trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ (mg/g); K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg); C_e là nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L); Q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/g); K_F là hằng số Freundlich (mg/g); n là hệ số dị thể. Hằng số K_F và hệ số n đặc trưng cho dung lượng hấp phụ và cường độ hấp phụ. Giá trị K_F và n có thể được tính theo gián đồ sự phụ thuộc giữa $\ln Q_e$ và $\ln C_e$ bằng phương pháp hồi quy tuyến tính từ các số liệu thực nghiệm.

Bảng 1. Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ Cu(II) trên vật liệu khảo sát

Vật liệu	Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
	R ²	Q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _F (mg/g)	1/n
ĐS	0,290	44,1	0,002	0,916	14,6	0,76
ĐS/CTS	0,952	56,8	0,281	0,923	20,2	0,24

Từ Bảng 1 ta thấy, hệ số tương quan R² của mô hình Langmuir và Freundlich đối với mẫu ĐS tinh lần lượt là

0,290 và 0,916, khẳng định quá trình hấp phụ ion Cu(II) trên vật liệu ĐS Cổ Định phù hợp với mô hình Freundlich, tức là đây là quá trình hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất. Đối với vật liệu ĐS/CTS, hệ số tương quan của hai mô hình khá tương đồng, đạt 0,952 (đối với Langmuir) và 0,923 (đối với Freundlich). Điều này chứng tỏ, quá trình hấp phụ ion Cu(II) trên bề mặt vật liệu ĐS/CTS phù hợp với cả hai mô hình và phù hợp hơn với mô hình hấp phụ Langmuir. Dung lượng hấp phụ cực đại $Q_{\max}$ tính từ phương trình Langmuir đối với ĐS và ĐS/CTS lần lượt là 44,1 mg/g và 56,8 mg/g, chứng tỏ vật liệu ĐS/CTS có khả năng hấp phụ ion Cu(II) cao hơn ĐS khoảng 1,3 lần. Hằng số K_F đặc trưng cho dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Freundlich đối với cả hai vật liệu ĐS và ĐS/CTS tương ứng 14,6 và 20,2. Kết quả này khẳng định rằng sự có mặt của CTS trong ĐS làm tăng khả năng hấp phụ ion Cu(II) của ĐS.

4. Kết luận

Vật liệu hấp phụ sử dụng để xử lý ion kim loại Cu(II) đã được tổng hợp thành công từ ĐS Cổ Định - Thanh Hóa và CTS từ vỏ tôm. Dung lượng hấp phụ đạt được theo mô hình Langmuir của vật liệu ĐS và ĐS/CTS lần lượt là 44,1 mg/g và 56,8 mg/g. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của pH, thời gian, liều lượng chất hấp phụ, tốc độ khuấy, nhiệt độ và nồng độ chất bị hấp phụ đã được khảo sát chi tiết và hệ thống. Kết quả cho thấy, khả năng hấp phụ tăng theo pH, thời gian, liều lượng vật liệu và nồng độ ion Cu(II) nhưng khả năng này lại giảm khi nhiệt độ tăng. Quá trình hấp phụ của vật liệu ĐS tuân theo mô hình Freundlich, trong khi đó vật liệu ĐS/CTS tuân theo mô hình Langmuir. Nghiên cứu này cũng cho thấy ĐS Cổ Định - Thanh Hóa là một dạng vật liệu tiềm năng có thể được sử dụng để xử lý nguồn nước thải có chứa kim loại nặng.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (số GUST.STS.ĐT2017-KHVL02).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Uddin. M. K., "A Review on The Adsorption of Heavy Metals by Clay Minerals, with Special Focus on The Past Decade", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 308, 2017, pp. 438-462.
- [2] Ivana Savic-Gajic, Ivan M. Savic and Dragoljub Gaji, *Heavy Metals and Health*, 2016.
- [3] Ahmad. R., Kumar. R., Haseeb. S., "Adsorption of Cu^{2+} from Aqueous Solution onto Iron Oxide Coated Eggshell Powder: Evaluation of Equilibrium, Isotherms, Kinetics, and Regeneration Capacity", *Arabian Journal of Chemistry*, 5(3), 2012, pp. 353-359.
- [4] Mahiya. S. Lofrano, G., Sharma, S., "Heavy Metals in Water, Their Adverse Health Effects and Biosorptive Removal: A Review", *Int. J. Chem.*, Vol. 3, 2014, pp. 132-149.
- [5] Chen, J., Hong, X., Zhao, Y., Xia, Y., Li, D., Zhang, Q., "Preparation of Flake-like Polyaniline/montmorillonite Nanocomposites and Their Application for Removal of Cr (VI) Ions in Aqueous Solution", *Journal of Materials Science*, 48(21), 2013, pp. 7708-7717.
- [6] Bohli, T., Ouederni, A., Fiol, N., Villaescusa, I., "Evaluation of An Activated Carbon from Olive Stones Used as An Adsorbent for Heavy Metal Removal from Aqueous Phases", *Comptes Rendus Chimie*, 18(1), 2015, pp. 88-99.
- [7] Cui, H.-Z., Li, Y.-L., Liu, S., Zhang, J.-F., Zhou, Q., Zhong, R., Yang, M.-L., Hou, X.-F., "Novel Pb (II) Ion-imprinted Materials Based on Bis-pyrazolyl Functionalized Mesoporous Silica for The Selective Removal of Pb(II) in Water Samples", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 241, 2017, pp. 165-177.
- [8] Meng, F.-L., Guo, Z., Huang, X.-J., "Graphene-based Hybrids for Chemiresistive Gas Sensors", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 68, 2015, pp. 37-47.
- [9] Kaur, B., Srivastava, R., Satpati, B., "Ultratrace Detection of Toxic Heavy Metal Ions Found in water Bodies Using Hydroxyapatite Supported Nanocrystalline ZSM-5 Modified Electrodes", *New Journal of Chemistry*, 39 (7), 2015, pp. 5137-5149.
- [10] Adeyemo, A. A., Adeoye, I. O., Bello, O. S., "Adsorption of Dyes Using Different Types of Clay: A Review", *Applied Water Science*, 7(2), 2017, pp. 543-568.
- [11] He, H., Ma, L., Zhu, J., Frost, R. L., Theng, B. K., Bergaya, F., "Synthesis of Organoclays: A Critical Review and Some Unresolved Issues", *Applied Clay Science*, Vol. 100, 2014, pp. 22-28.
- [12] Thuan, L. V., Chau, T. B., Ngan, T. T. K., Vu, T. X., Nguyen, D. D., Nguyen, M.-H., Thao, D. T. T., To Hoai, N., Sinh, L. H., "Preparation of Cross-linked Magnetic CTS Particles from Steel Slag and Shrimp Shells for Removal of Heavy Metals", *Environmental Technology*, 39(14), 2018, pp. 1745-1752.
- [13] Oliveira, F., Soares, A., Freitas, O. M., Figueiredo, S. A., "Copper, Nickel and Zinc Removal by Peanut Hulls: Batch and Column Studies in Mono, Tri-component Systems and with Real Effluent", *Global NEST Journal*, 12(2), 2010, pp. 206-214.
- [14] Qiao, W.-J., Wang, Z.-Z., Zhai, S.-R., Xiao, Z.-Y., Zhang, F., An, Q.-D., "Oxygen-containing/amino Groups Bifunctionalized SBA-15 toward Efficient Removal of Methylene Blue: Kinetics, Isotherm and Mechanism Analysis", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 76(2), 2015, pp. 320-331.
- [15] Emam, A., Ismail, L., AbdelKhalek, M., Rehan, A., "Adsorption Study of Some Heavy Metal Ions on Modified Kaolinite Clay", *International Journal of Advancement in Engineering Technology, Management & Applied Science*, 3(7), 2016, pp. 152-163.

(BBT nhận bài: 06/3/2018, hoàn tất thủ tục phản biện: 25/7/2018)