



NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CHÌ (II) TRONG NƯỚC BỞI VẬT LIỆU TỔ HỢP Fe_3O_4 - BÃ CHÈ

Chu Thị Thu Hiền, Trần Trung

Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

Ngày tòa soạn nhận được bài báo: 02/07/2018

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 09/08/2018

Ngày bài báo được duyệt đăng: 15/08/2018

Tóm tắt:

Bài báo này trình bày các kết quả đã đạt được về việc nghiên cứu khả năng hấp phụ Pb^{2+} trong dung dịch của vật liệu hấp phụ được chế tạo từ Fe_3O_4 và bã chè. Hiệu suất của quá trình hấp phụ Pb^{2+} trong dung dịch có nồng độ ban đầu khoảng 5 – 10 mol/l trên vật liệu tổ hợp Fe_3O_4 - bã chè đạt được trên 90%. Quá trình hấp phụ của ion Pb^{2+} xảy ra trên vật liệu đã chế tạo thuận lợi và tuân theo cả 2 phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

Từ khóa: vật liệu Fe_3O_4 -phụ phẩm nông nghiệp, bã chè, loại bỏ kim loại nặng, hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich.

1. Giới thiệu

Hiện nay, ở Việt Nam vấn đề ô nhiễm môi trường nước xảy ra khá nghiêm trọng đặc biệt là sự ô nhiễm bởi kim loại nặng. Thực tế cho thấy có rất nhiều nhà máy tại các khu công nghiệp, khu chế xuất, các làng nghề tái chế kim loại hàng ngày xả trực tiếp nước thải có chứa các ion kim loại nặng với hàm lượng vượt quá tiêu chuẩn cho phép mà không qua xử lý ra môi trường. Ngoài ra, việc gây ô nhiễm môi trường nước còn do quá trình sản xuất nông nghiệp đóng góp một lượng đáng kể vào sự gia tăng hàm lượng kim loại nặng trong nước. Các loại hóa chất bảo vệ thực vật có chứa các kim loại nặng như As, Pb, Hg. Thông qua hoạt động phun, bón thuốc hay sự rửa trôi đất có chứa các chất này mà kim loại nặng có mặt trong nước [1-3]. Ảnh hưởng của các kim loại nặng này gây ra rất lớn do độc tính cao và khả năng tích lũy lâu dài trong cơ thể sống [4].

Có nhiều phương pháp khác nhau đã được nghiên cứu và áp dụng để tách loại các kim loại nặng ra khỏi môi trường nước như: phương pháp hóa lý, phương pháp sinh học, phương pháp hóa học,... Trong đó, phương pháp hấp phụ là phương pháp có nhiều ưu điểm như: sử dụng nguồn nguyên liệu rẻ tiền, dễ kiếm và không gây ô nhiễm môi trường thứ cấp, có khả năng loại bỏ hoàn toàn các ion kim loại nặng độc hại ra khỏi nước [4].

Trong thời gian gần đây, nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu phát triển loại vật liệu có từ tính. Vật liệu này có ưu điểm là hiệu quả hấp phụ cao, khả năng thu hồi tái sử dụng tốt, tận dụng được các nguồn nguyên liệu rẻ tiền và sẵn có trong tự nhiên [5].

Bã chè là nguồn nguyên liệu dồi dào, có

thành phần chủ yếu là xenlulozo, hemicelluloses, lignin, tannin và các protein... Trong đó, cellulose, hemicelluloses, lignin và tannin là những chất có chứa những nhóm chức cacboxylic, phenolic, hydroxyl và oxyl thơm... có khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng trong môi trường nước.

Đề tài dụng tính ưu việt của các vật liệu trên vấn đề nghiên cứu khả năng hấp phụ Chì (II) trong nước bằng vật liệu hấp phụ (VLHP) chế tạo từ Fe_3O_4 và bã chè đã được đặt ra.

2. Thục nghiệm

2.1. Chế tạo vật liệu

- *Biến tính bã chè:* Bã chè được rửa sạch nhiều lần để loại bỏ các bụi bẩn, đun với nước cất ở 80°C trong 1 giờ để loại bỏ cafein, tannin,... Bã chè tiếp tục được sấy khô ở 100°C trong 10 giờ, nghiền nhỏ, sau đó nung ở 200°C trong 4,5 giờ. Sản phẩm bã chè sau khi biến tính được bảo quản trong bình hút ẩm.

- *Chế tạo vật liệu tổ hợp Fe_3O_4 -bã chè:*

Vật liệu tổ hợp Fe_3O_4 -bã chè được chế tạo bằng cách: Hòa tan hỗn hợp gồm 1,72 gam $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 4,66 gam $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ và 8 gam bã chè đã biến tính trong 160ml nước cất trên máy khuấy từ gia nhiệt ở 80°C trong 15 phút thu được dung dịch màu vàng cam. Tiếp tục, nhỏ từ từ 25 ml dung dịch NH_3 25% với tốc độ nhỏ là 1 giọt/giây trong thời gian 30 phút đến khi xuất hiện kết tủa màu đen, làm nguội đến nhiệt độ phòng. Sau đó, lọc rửa nhiều lần để loại bỏ NH_4OH dư, các muối sắt hoặc NH_4Cl thu được chất rắn màu đen, đặc sệt. Cuối cùng, sấy sản phẩm này ở 40°C trong 20 giờ sẽ thu được vật liệu Fe_3O_4 -bã chè (VLHP).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Khả năng hấp phụ Pb^{2+} trong nước của các vật liệu đã chế tạo được đánh giá bằng phương pháp hấp phụ nguyên tử (AAS).

2.3. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Pb^{2+}

Việc nghiên cứu khả năng hấp phụ Pb^{2+} trong nước được thực hiện trong điều kiện:

- Thể tích dung dịch hấp phụ: 50ml;
- Khối lượng VLHP: 0,5g;
- Tốc độ khuấy: 120 vòng/phút;
- pH = 5; thời gian: 20 phút;
- Nồng độ Pb^{2+} : 5 giá trị khác nhau.

Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m} \times V \quad (1)$$

trong đó: q là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/g), C_0 là nồng độ dung dịch ban đầu (mg/l), C_f là nồng độ ion trong dung dịch sau hấp phụ (mg/l), V là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (l), m là khối lượng VLHP (g).

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được áp dụng theo phương trình:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{C_f}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \quad (2)$$

trong đó: q là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/g), q_{\max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g), C_f là nồng độ ion trong dung dịch sau hấp phụ (mg/l), K_L là hằng số Langmuir.

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich được áp dụng theo phương trình:

$$\log_e q = \log K_F + \frac{1}{N_F} \log C_f \quad (3)$$

trong đó: q là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/g), C_f là nồng độ ion trong dung dịch sau hấp phụ (mg/l), K_F là hằng số Freundlich, N_F là thông số Freundlich.

Hiệu suất của quá trình hấp phụ biểu thị khả năng hấp phụ được xác định theo công thức:

$$H = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100\% \quad (4)$$

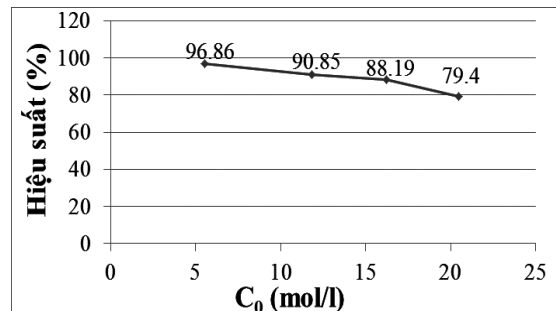
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ Pb^{2+}

Khả năng hấp phụ của VLHP được xác định bởi công thức (4) ở mục 2 phần thực nghiệm. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Pb^{2+} trong dung dịch có pH=6 tới khả năng hấp phụ của VLHP được trình bày trong Bảng 3.1 và Hình 3.1.

Bảng 3.1. Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ Pb^{2+} tới khả năng hấp phụ của VLHP

STT	C_0 mol/l	C_f mol/l	H (%)
1	5.5481	0.1742	96.86
2	11.8293	1.0821	90.85
3	16.2512	1.9190	88.19
4	20.4860	4.2207	79.40



Hình 3.1. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu tới khả năng hấp phụ Pb^{2+} trên VLHP Fe_3O_4 - bã chè

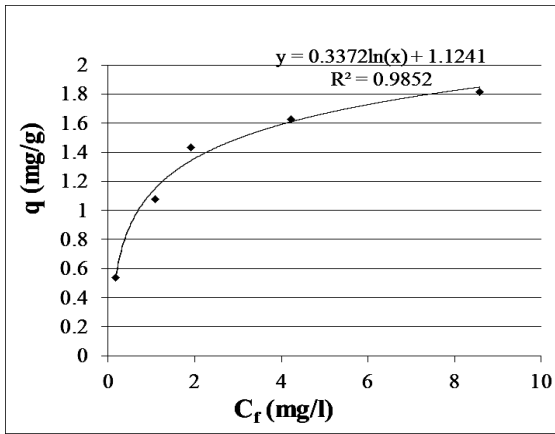
Từ kết quả Bảng 3.1 và Hình 3.1 cho thấy khả năng hấp phụ Pb^{2+} trên VLHP tổ hợp Fe_3O_4 - bã chè đạt được rất cao (trên 90%) khi nồng độ ban đầu của dung dịch khoảng từ 5 ÷ 10 mol/l, hiệu suất hấp phụ của VLHP giảm khi dung dịch có nồng độ Pb^{2+} ban đầu càng lớn. Điều này có thể giải thích là do sự gia tăng lượng chất bị hấp phụ trong khi diện tích bề mặt hấp phụ không thay đổi sẽ làm cho VLHP dễ đạt đến trạng thái bão hòa, vì vậy khả năng hấp phụ của VLHP giảm xuống.

3.2. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir

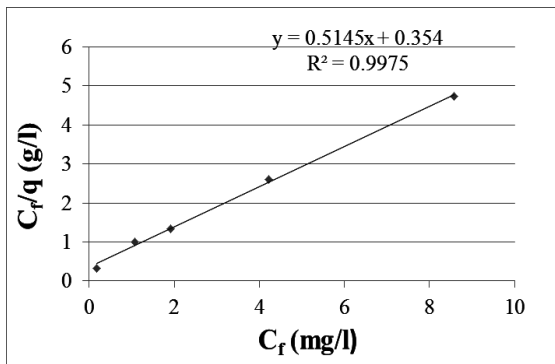
Hấp phụ đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir của Pb^{2+} trên VLHP Fe_3O_4 -bã chè dựa trên cơ sở tính toán từ công thức (1), (2) thu được số liệu trong Bảng 3.1 và được biểu diễn trên Hình 3.1, 3.2.

Bảng 3.1. Kết quả khảo sát dung lượng hấp phụ của VLHP với các nồng độ Pb^{2+} khác nhau

STT	C_0 mol/l	C_f mol/l	q (mg/l)	C_f/q
1	5,548	0,174	0,537	0,323
2	11,829	1,082	1,074	1.006
3	16,251	1,919	1,433	1,339
4	20,486	4,221	1,626	2,594
5	26,742	8,584	1,815	4,727



Hình 3.2. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir



Hình 3.3. Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f

Từ Hình 3.3 xác định được phương trình đường đẳng nhiệt Langmuir là:

$$Y = 0,5145X + 0,354 \quad (5)$$

Từ phương trình (5), tải trọng hấp phụ cực đại của VLTH được xác định là $q_{max} = 1,945$ (mg/g) và hằng số Langmuir là: $K_L = 1,452$.

Theo [6] thông số Langmuir R_L được tính theo công thức:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L + C_0}$$

có thể phản ánh quá trình hấp phụ xảy ra thuận lợi hay không.

Bảng 3.2. Thông số hấp phụ Langmuir đối với Pb^{2+} trên VLHP Fe_3O_4 -bã chè

STT	C_0 (mg/l)	R_L
1	5,548	0,110
2	11,829	0,055
3	16,251	0,040
4	20,486	0,032
5	26,742	0,025

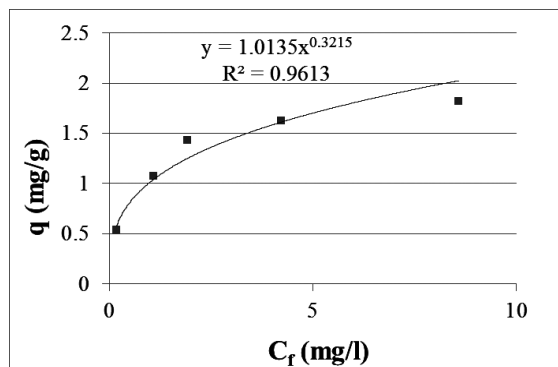
Kết quả trong Bảng 3.2 cho thấy hệ số R_L nằm trong khoảng giá trị $0 < R_L < 1$ cho thấy sự hấp phụ Pb^{2+} trên VLHP tổ hợp Fe_3O_4 -bã chè xảy ra thuận lợi. Kết quả trên Hình 3.2 cho thấy quá trình hấp phụ Pb^{2+} phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir ($R^2 \approx 1$).

3.3. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich

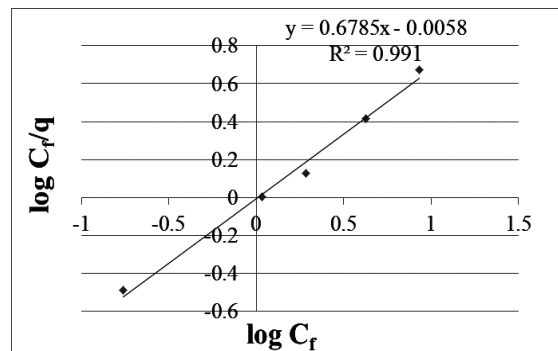
Hấp phụ đẳng nhiệt theo mô hình Freundlich của Pb^{2+} trên VLHP tổ hợp Fe_3O_4 -bã chè dựa trên cơ sở tính toán từ công thức (3) thu được số liệu trong Bảng 3.3 và biểu diễn trên Hình 3.4, 3.5.

Bảng 3.1. Kết quả khảo sát dung lượng hấp phụ của VLHP với các nồng độ Pb^{2+} khác nhau

STT	C_0	C_f	$\log C_f$	$\log q$
1	5,548	0,174	-0,759	0,489
2	11,829	1,082	0,034	0,003
3	16,251	1,919	0,283	0,127
4	20,486	4,221	0,625	0,414
5	26,742	8,584	0,934	0,674



Hình 3.4. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich



Hình 3.5. Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f

Kết quả trên Hình 3.4 và 3.5 cho thấy hệ số tương quan $R^2 \approx 1$ nên quá trình hấp phụ Pb^{2+} phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich.

Từ Hình 3.5 xác định được phương trình đẳng nhiệt Freundlich là:

$$Y = 0,678X - 0,005 \quad (6)$$

Kết hợp phương trình (3) và (6), hằng số Freundlich được xác định là $K_F = -2,301$ và thông số Freundlich là $N_F = 1,474$. Kết quả $1 < N_F < 5$ chỉ ra quá trình hấp phụ là thuận lợi.

So sánh các hệ số tương quan có thể thấy quá trình hấp phụ Pb^{2+} theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir ($R^2 = 0,9852$) phù hợp hơn mô hình đẳng nhiệt Freundlich ($R^2 = 0,9613$). Điều này được giải thích là do sự phân bố đồng nhất các vị trí đang

hoạt động trên bề mặt chất hấp phụ.

4. Kết luận

Vật liệu hấp phụ tổ hợp đã chế tạo từ Fe_3O_4 và bã chè có khả năng hấp phụ được trong dung dịch, quá trình hấp phụ của nó đạt hiệu suất rất cao ($H=5,548\%$ khi nồng độ Pb^{2+} ban đầu là $5,548 \text{ mol/l}$).

Quá trình hấp phụ Pb^{2+} trong nước tuân theo cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Tiêu chuẩn nước thải công nghiệp, TCVN 5945-2005.
- [2]. Đặng Kim Chi, Nguyễn Ngọc Lan, Trần Lệ Minh, *Làng nghề Việt Nam và môi trường*, NXB Khoa học kỹ thuật, Hà Nội, 2005.
- [3]. Lê Văn Cát, *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước thải*, NXB Thống kê, Hà Nội, 2002.
- [4]. Trung Dinh Dang, Sango Mahanty and Nguyen Thanh Van, *Vietnam's Craft villages and water pollution: A review of previous research. Working paper for the project Crafting Sustainability: Addressing water pollution from Vietnam's Craft Villages* Australian National University Canberra, 2010.
- [5]. Phan Thi Binh, Pham Thi Tot, Mai Thi Thanh Thuy, Mai Thi Xuan, Bui Minh Quy and Nguyen The Duyen, Nanostructured composite based on polyaniline and rice raw for removal of lead (II) and cadmium (II) from solution. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, **25 (14)**, 8163-8168.
- [6]. Phan Thị Bình*, Phạm Thị Tốt, Mai Thị Thanh Thùy, Mai Thị Xuân, Hoàn nguyên vật liệu polianilin – phụ phẩm nông nghiệp sử dụng xử lý Chì (II) trong dung dịch. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 2014, **52 (2)**, 213-220.

STUDY ON ADSORPTION CAPACITY OF LEAD (II) IN SOLUTION BY COMPOSITE MATERIAL Fe_3O_4 -TEA RESIDUE

Abstract:

This paper presents the results obtained for studying the adsorption capacity of Pb^{2+} in the solution of adsorbed materials made from Fe_3O_4 and tea residue. In solution of Pb^{2+} with initial concentration of $5 \div 10 \text{ mol/l}$, the efficiency of adsorption of Pb^{2+} on Fe_3O_4 - tea residue obtained is very high (over 90%). The adsorption of Pb^{2+} ions occurs on well-fabricated materials and follows both Langmuir and Freundlich equations. Adsorption of Pb^{2+} ions occurs on material Fe_3O_4 - tea residue is favorable and follows both Langmuir and Freundlich equations.

Keywords: *Fe_3O_4 -agricultural by-product, tea residue, heavy metal removal, Langmuir isothermal adsorption, Freundlich isothermal adsorption.*