

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU SILICA BIẾN TÍNH ĐỂ HẤP PHỤ ION KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC

Đến Tòa soạn 17-4-2008

VŨ QUANG LỢI, BÙI DUY CAM, KHÚC QUANG ĐẠT

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN

SUMMARY

This work describes the synthesis and characterization of Aluminium modified silica gel. The conditions of synthesis are studied by DTA/TG, XRD methods. Their X-ray photoelectron spectrums showed that Aluminosilicate is amorphous material. Modified silica containing 5% and 30% Aluminum can remove effectly heavy metal ions from aqueous solution. The adsorption capacities of synthesized material (SiO_2 -5%Al) are 13.0 mg/g for Cd and 10.5 mg/g for Pb. The adsorption capacity of SiO_2 -30%Al is 20.2 mg/g for Cd.

I - MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, vật liệu silica ngày càng được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực xúc tác và hấp phụ. Việc nghiên cứu và ứng dụng các vật liệu silica biến tính vào mục đích hấp phụ các hợp chất vô cơ, hữu cơ và đặc biệt là hấp phụ các ion kim loại trong dung dịch nước đã khá phát triển. Ilton Luiz Alcantara và các cộng sự đã chế tạo silica được biến tính bằng 2-aminothiazole để làm giàu Cu(II), Ni(II) và Pb(II) [1]. Một số tác giả đã biến tính silica bằng phương pháp gắn các nhóm chức hữu cơ có khả năng tạo phức lên bề mặt của silica [2, 3]. Tuy nhiên vì giá thành cao nên những vật liệu biến tính này chỉ được ứng dụng nhiều trong phân tích vi lượng. Góp phần xử lý ô nhiễm môi trường, một số công trình đã nghiên cứu tăng khả năng hấp phụ của aluminosilicate bằng cách thay đổi tỉ lệ Si/Al [4].

Để nghiên cứu khả năng sử dụng silica trong việc xử lý các ion kim loại nặng có trong nước sinh hoạt của cư dân, chúng tôi đã tiến hành điều chế vật liệu hấp phụ với phương pháp biến tính silica bằng Al (một vật liệu không độc, rẻ tiền và có sẵn trên thị trường).

II - TỔNG HỢP VẬT LIỆU

Phương pháp biến tính là một trong các phương pháp quan trọng và phổ biến để nâng cao khả năng hấp phụ của các vật liệu hấp phụ. Nhằm mở rộng khoảng pH làm việc và hiệu quả hấp phụ của silicagel, chúng tôi đã biến tính nó bằng việc thay thế một phần Si bằng Al trong mạng lưới. Trong công trình này, chúng tôi đã chế tạo vật liệu xốp SiO_2 , trong đó một phần Si được thay thế bằng nguyên tử Al.

Hóa chất chính: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, NaOH, NH_4Cl , Na_2SiO_3 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tinh khiết phân tích.

Thiết bị máy móc: Máy đo phổ nhiễu xạ tia X Bruker D5005, máy phân tích nhiệt FTIR-NICOLET 7600, máy đo phổ F-AAS.

Tổng hợp vật liệu SiO_2 xốp: Lấy 100 g thủy tinh lỏng có $d = 1,6$ g/ml. Pha loãng 5 lần bằng nước cất và khuấy đều. Thêm dung dịch NH_4Cl 5M theo đúng hệ số tỉ lệ lượng, khuấy đều. Lọc và rửa kết tủa đến pH = 7. Đem sấy kết tủa ở 100°C trong 24 giờ để thu sản phẩm M1.

Tổng hợp vật liệu SiO_2 biến tính: Thực hiện tổng hợp theo 2 qui trình sau đây:

- Quy trình 1: Hòa tan 9,2 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ trong 80 ml H_2O thu được dung dịch 1. Hòa tan 4,6 g NaOH trong 100 ml H_2O để thu được dung dịch 2. Nhỏ từ từ dung dịch 1 vào dung dịch 2 và khuấy nhẹ cho tan hết để thu được dung dịch 3. Hòa tan 80 ml thủy tinh lỏng trong 200 ml H_2O . Cho dung dịch 3 vào thủy tinh lỏng sẽ thu được dung dịch đồng thể. Nhỏ từ từ dung dịch NH_4Cl vào dung dịch trên để đồng kết tủa Si và Al với mục đích là đưa Al vào mạng của Si. Lượng NH_4Cl cần dùng là 16 ml. Lọc, rửa gel trong thu được cho đến khi pH = 7. Trong quá trình lọc rửa cần cho thêm dung dịch CH_3COOH để trung hòa. Sấy kết tủa ở 100°C trong 24 giờ để thu được sản phẩm M2.

- Quy trình 2: Pha loãng 80 ml thủy tinh lỏng bằng nước cất tới V = 200 ml và khuấy đều để thu được dung dịch 1. Hòa tan 9,2 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ trong 80 ml nước để thu được dung dịch 2. Chuyển dung dịch 2 vào phễu nhỏ giọt. Giữ dung dịch 1 ở nhiệt độ 70°C và khuấy đều. Nhỏ từ từ dung dịch 2 vào dung dịch 1. Giữ nhiệt độ ổn định cho tới khi nhỏ xong dung dịch 2. Tiếp tục khuấy thêm 30 phút để ổn định dạng

gel thu được. Chia sản phẩm gel làm 2 phần:

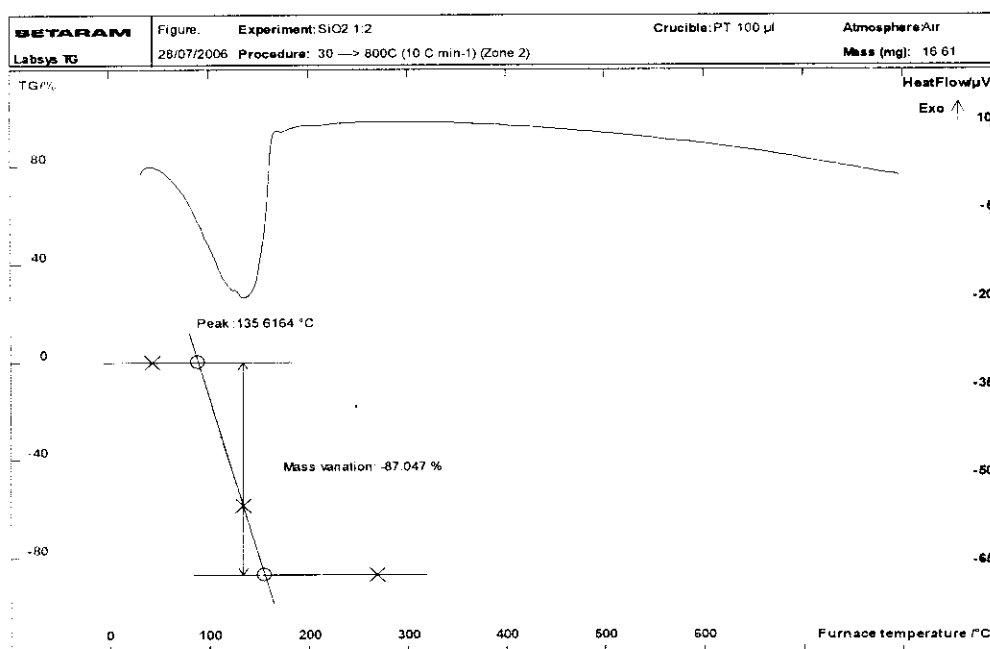
Phần 1: Đem ủ trong autoclave để hình thành tinh thể trong 24 giờ. Chất rắn thu được cũng được rửa bằng nước cất tới pH = 7. Sấy mẫu thu được ở 100°C trong 24 giờ để thu được sản phẩm M3.

Phần 2: Giữ nguyên ở nhiệt độ phòng, lọc rửa bằng nước cất cho tới khi pH = 7. Sấy mẫu thu được ở 100°C trong 24 giờ để thu được sản phẩm M4.

III - KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

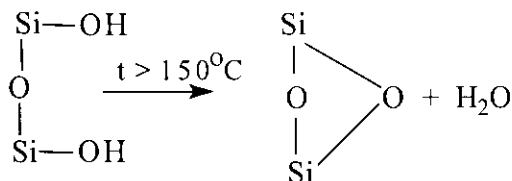
1. Nghiên cứu nhiệt độ sấy mẫu

Phương pháp xử lý nhiệt có ảnh hưởng đặc biệt quan trọng đến đặc trưng hấp phụ của vật liệu. Chúng tôi đã sử dụng phương pháp phân tích nhiệt để tìm điều kiện tối ưu cho quá trình sấy mẫu. Các mẫu M1, M2 và M3 được phân tích trên máy FTIR-NICOLET 7600 ở khoảng từ nhiệt độ phòng đến 800°C trong dòng không khí, tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Biểu đồ phân tích nhiệt được trình bày trên hình 1 và 2.



Hình 1: Biểu đồ phân tích nhiệt của vật liệu SiO_2 xốp (M1)

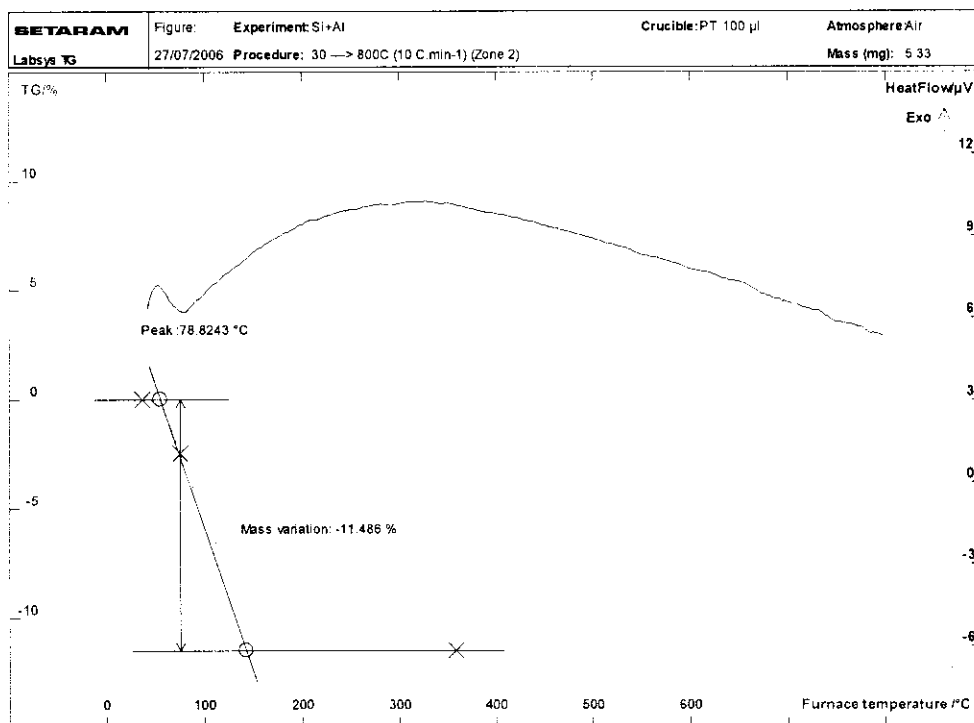
Từ hình 1 có thể thấy sự mất nước diễn ra ở giai đoạn từ 75°C - 150°C, ứng với quá trình mất nước trong lỗ xốp và nước hấp phụ trên bề mặt của vật liệu. Chúng ta thấy trên đường cong DTA chỉ có một pic duy nhất ở 135°C (pic thu nhiệt) đặc trưng cho quá trình này. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ thì quá trình dehydrat hóa các nhóm hydroxyl sẽ xảy ra:



Quá trình này diễn ra khó khăn hơn và kéo dài mãi lên tới nhiệt độ rất cao. Việc xử lý nhiệt SiO_2 ở nhiệt độ cao sẽ làm cho SiO_2 chuyển sang dạng tinh thể, có độ bền cơ học cao hơn...nhưng lại làm giảm nồng độ các nhóm

-OH trên bề mặt (Ở đây được chúng tôi coi là tâm hấp phụ quan trọng nhất) và dẫn đến làm giảm khả năng hấp phụ của vật liệu. Điều này được khẳng định thêm trong các kết quả nghiên cứu ở phần sau. Từ giản đồ phân tích nhiệt chúng tôi tìm được nhiệt độ tối ưu để sấy mẫu đảm bảo mất hoàn toàn nước hấp phụ là 150°C.

Khi xem xét giản đồ phân tích nhiệt của mẫu M2, chúng tôi nhận thấy trên đường cong DTA chỉ có một pic thu nhiệt duy nhất ở 125°C và tìm được nhiệt độ tối ưu để sấy mẫu là 150°C. Đối với vật liệu M3 (hình 2), trên đường cong DTA chỉ có một pic duy nhất ở nhiệt độ 78°C. Tại nhiệt độ này, quá trình mất nước hấp phụ trên bề mặt và trong lỗ xốp bắt đầu xảy ra. Đường cong TG cho thấy quá trình mất nước này kéo dài đến nhiệt độ khoảng 250°C. Phần trăm nước hấp phụ vào khoảng 11%. Từ kết quả trên, tìm được nhiệt độ sấy tối ưu đối với vật liệu này là khoảng 250°C.



Hình 2: Giản đồ phân tích nhiệt của vật liệu SiO_2 -5%Al (M3)

2. Nghiên cứu cấu trúc của vật liệu SiO_2 biến tính

Chúng tôi sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) thực hiện trên máy Bruker D5005.

Điều kiện ghi mẫu: Ống phát tia $\text{CuK}\alpha$ với $\lambda = 1,54056^\circ$, điện thế 40 kV, mẫu dạng bột, tốc độ 0,005°/giây, góc 2θ từ 2° đến 50° .

Hỗn hợp gel của mẫu M3 được thủy nhiệt trong vòng 4 ngày, sau đó được rửa, lọc, sấy và nung ở 250°C trong 24 giờ để thu được mẫu M5. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X và phương pháp hiển vi điện tử SEM mẫu M5 cho thấy vật liệu có cấu trúc vô định hình.

3. Khảo sát khả năng hấp phụ kim loại nặng của vật liệu silica biến tính

a) Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu SiO_2 xốp

Chúng tôi đã khảo sát sơ bộ khả năng hấp phụ của SiO_2 xốp đối với các ion: Cu, Pb, Cd, Ni bằng phương pháp tĩnh. Nồng độ các ion khảo sát gấp khoảng 10 lần nồng độ gây ô nhiễm theo tiêu chuẩn nước ngầm TCVN 5944-1995. Khối lượng vật liệu sử dụng là 0,2 g và thể tích dung dịch chứa kim loại nặng là 30 ml. Xác định hàm lượng kim loại trước hấp phụ và sau hấp phụ bằng phương pháp F-AAS. Kết quả được chỉ ra trên bảng 1.

Như vậy, với nồng độ khảo sát gấp khoảng 10 lần nồng độ gây ô nhiễm, chúng tôi thấy rằng

vật liệu SiO_2 xốp có khả năng hấp phụ các ion ở mức độ khác nhau tùy thuộc vào bản chất của ion kim loại nặng. Hàm lượng các ion trong dung dịch sau khi xử lý đều thấp hơn giới hạn định lượng của phép đo F-AAS. Kết quả này cho thấy vật liệu xốp SiO_2 có khả năng hấp phụ tốt kim loại nặng ở nồng độ thấp.

Chúng tôi đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ sấy đến khả năng hấp phụ của SiO_2 xốp ở 150°C và 500°C . Dung lượng hấp phụ ở 150°C là 0,9 mg/g đối với Cd và 0,8 mg/g đối với Pb, ở 500°C là 0,7 mg/g đối với Cd và 0,4 mg/g đối với Pb.

b) Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu SiO_2 -5%Al

Khảo sát nhiệt độ xử lý vật liệu: Kết quả phân tích nhiệt mẫu M2 và M3 cho thấy rằng khi nung vật liệu tới 250°C thì lượng nước bề mặt hết hoàn toàn (mẫu M3). Điều này được giải thích rằng khi có sự thay thế Al vào mạng Si, Al có tính giữ nước rất mạnh, do đó cần cung cấp năng lượng nhiều hơn so với mạng Si không có Al. Chúng tôi tiến hành hấp phụ ion kim loại với các vật liệu được nung ở 150°C , 250°C , 500°C .

Bảng 1: Khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng của vật liệu SiO_2 xốp

STT	Kim loại	Nồng độ đầu, ppm	Nồng độ cuối, ppm	STT	Kim loại	Nồng độ đầu, ppm	Nồng độ cuối, ppm
1	Cd	1 ppm	0,08 ppm	8	Pb	1 ppm	0,00 ppm
2	Cd	2 ppm	0,08 ppm	9	Pb	3 ppm	0,00 ppm
3	Cd	4 ppm	0,16 ppm	10	Pb	6 ppm	0,02 ppm
4	Cd	8 ppm	0,43 ppm	11	Pb	9 ppm	0,07 ppm
5	Cu	3 ppm	0,10 ppm	12	Ni	2 ppm	0,18 ppm
6	Cu	4 ppm	0,12 ppm	13	Ni	3 ppm	0,77 ppm
7	Cu	6 ppm	0,16 ppm	14	Ni	4 ppm	0,61 ppm

Như vậy, vật liệu được xử lý ở 250°C có dung lượng hấp phụ tốt nhất.

Khảo sát điều kiện thủy nhiệt: Khi tiến hành tổng hợp vật liệu, thủy nhiệt là quá trình liên tục cân bằng tạo tinh thể. Khảo sát quá trình thủy nhiệt đó là khảo sát dạng tinh thể hay dạng vô

định hình sẽ cho kết quả hấp phụ tốt. Kết quả nhiễu xạ tia X của vật liệu có thủy nhiệt cho thấy sự xuất hiện tinh thể là rất ít. Như vậy, quá trình thủy nhiệt không ảnh hưởng nhiều đến quá trình hình thành tinh thể của các vật liệu này. Tiếp theo chúng tôi khảo sát khả năng hấp phụ

của 2 mẫu có thủy nhiệt và không có thủy nhiệt:

Bảng 2: Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý đến khả năng hấp phụ của vật liệu SiO₂-5%Al

Vật liệu	Nhiệt độ sấy vật liệu, °C	Cd ²⁺			Pb ²⁺		
		C ₀ , mmol/l	C _e , mmol/l	Q _e , mg/g	C ₀ , mmol/l	C _e , mmol/l	Q _e , mg/g
M3	150	2,1	1,1	11,2	1,2	0,4	9,0
	250	2,1	0,9	13,4	1,2	0,2	11,2
	500	2,1	1,1	11,2	1,2	0,4	9,0

Bảng 3: Ảnh hưởng của quá trình thủy nhiệt đến khả năng hấp phụ

M _{mẫu} = 0,3 g V _{ion} = 30 ml	Cd ²⁺			Pb ²⁺		
	C _e , mmol/l	C _e , mmol/l	Q _e , mg/g	C _e , mmol/l	C _e , mmol/l	Q _e , mg/g
Mẫu có thủy nhiệt ở 250°C	2,1	0,9	13,4	1,2	0,2	11,2
Mẫu không thủy nhiệt ở 250°C	2,1	1,0	12,3	1,2	0,2	11,2

Bảng 3 cho thấy dung lượng hấp phụ các ion kim loại của 2 mẫu vật liệu là tương đối gần nhau. Có thể nói quá trình thủy nhiệt không những mất rất nhiều thời gian mà khả năng hấp phụ ion kim loại nặng của vật liệu cũng không tốt hơn. Do vậy các khảo sát về sau chúng tôi sẽ không tiến hành thủy nhiệt.

c) *Xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu M3 đối với một số kim loại nặng*

Cân a (g) vật liệu cho vào bình nón 100 ml,

thêm 30 ml dung dịch ion kim loại nồng độ C₀ ppm (hai kim loại khảo sát là Cd và Pb), pH = 7. Lắc với tốc độ 400 vòng/phút trong vòng 2 giờ. Lọc lấy dịch lọc và đem xác định nồng độ còn lại bằng phương pháp chuẩn độ complexon.

Như vậy, theo kết quả phân tích trên, chúng tôi nhận thấy rằng đối với vật liệu M3 dung lượng hấp phụ đối với Cd là 13,0 mg/g, đối với Pb là 10,5 mg/g.

Bảng 4: Dung lượng hấp phụ của vật liệu SiO₂-5%Al

Vật liệu M3	Khối lượng mẫu (a g)	Cd ²⁺			Pb ²⁺		
		C ₀ , mmol/l	C _e , mmol/l	Q _e , mg/g	C ₀ , mmol/l	C _e , mmol/l	Q _e , mg/g
SiO ₂ -5%Al	1,5	2,1	Hấp phụ hết	-	1,2	Hấp phụ hết	-
	1,0	2,1	Hấp phụ hết	-	1,2	Hấp phụ hết	-
	0,5	2,1	0,1	13,6	1,2	0,3	11,2
	0,3	2,1	0,9	13,4	1,2	0,7	10,4
	0,2	2,1	1,4	11,8	1,2	0,7	10,4

4. Khảo sát khả năng hấp phụ kim loại nặng của vật liệu biến tính (SiO_2 chứa 30% Al)

Chúng tôi nhận thấy rằng việc biến tính SiO_2 bằng Al cho kết quả đầy hứa hẹn. Khi thay đổi Si bằng Al khoảng 5% nguyên tử, khả năng hấp phụ Cd và Pb tăng lên rất mạnh. Vật liệu có khả năng hấp phụ hoàn toàn ion kim loại khi mà nồng độ khảo sát ở đây lớn hơn gấp nhiều trăm

lần so với nồng độ ô nhiễm của nguồn nước. Rõ ràng việc thay thế Si bằng Al đã có hiệu quả. Tiếp theo, chúng tôi đã tổng hợp vật liệu SiO_2 -30%Al (thay đổi Si bằng Al khoảng 30% nguyên tử) theo quy trình tổng hợp vật liệu SiO_2 -5%Al.

Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu được chỉ trên bảng 5.

Bảng 5: Khả năng hấp phụ của vật liệu SiO_2 -30%Al đối với Cd và Pb

Vật liệu	Cd^{2+}			Pb^{2+}		
	C_e , mmol/l	C_e , mmol/l	Q_e , mg/g	C_e , mmol/l	C_e , mmol/l	Q_e , mg/g
SiO_2 -30%Al	2,1	0,3	20,2	1,2	Hấp hết	-
	2,1	0,3	20,2	1,2	Hấp hết	-

Rõ ràng khả năng hấp phụ của vật liệu SiO_2 -30%Al tăng lên rất nhiều so với các vật liệu khác đã nghiên cứu. Vật liệu SiO_2 -30%Al hoàn toàn có thể được sử dụng để xử lý các ion kim loại trong nguồn nước sinh hoạt vì dung lượng hấp phụ khá cao.

đặc trưng hấp phụ của vật liệu. Việc sấy ở nhiệt độ từ 150°C - 250°C cho ta sản phẩm hấp phụ kim loại nặng tốt hơn là ở nhiệt độ cao.

IV - KẾT LUẬN

Đã xây dựng được quy trình tổng hợp vật liệu SiO_2 biến tính dùng để hấp phụ ion kim loại nặng trong dung dịch nước.

Khi thay thế một phần Si bằng Al trong mạng của SiO_2 sẽ làm tăng khả năng hấp phụ ion kim loại của SiO_2 . Vật liệu SiO_2 -30%Al có dung lượng hấp phụ đối với Cd là 20,2 mg/g. Dung lượng hấp phụ của vật liệu SiO_2 -5%Al đối với Cd là 13,0 mg/g và đối với Pb là 10,5 mg/g.

Quá trình xử lý nhiệt có ảnh hưởng lớn đến

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ilton Luiz de Alcanta, Paulo dos Santos Roldan. J. Braz. Chem. Soc, Vol. 15(3) (2004).
2. Jong Sung Kim, Soonwoo Chah and Jongheop Yi. Korean J. Chem. Eng, 17 (1), 118 - 121 (2000).
3. Teawook Kang, Younggeun Park, Kyunghee Choi et al. Journal of Materials Chemistry, 14, 1043 - 1049 (2004).
4. Peter A. Jacobs and Johan A. Matens. Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites, Elsevier Publishing House, 45-105 (1987).