

HOÀN NGUYÊN VẬT LIỆU POLIANILIN - PHỤ PHẨM NÔNG NGHIỆP SỬ DỤNG XỬ LÝ CHỈ (II) TRONG DUNG DỊCH

Phan Thị Bình*, Phạm Thị Tốt, Mai Thị Thanh Thùy, Mai Thị Xuân

Viện Hóa học, Viện HLKHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: Phanthibinh@ich.vast.vn

Đến Tòa soạn: 30/8/2013; Chấp nhận đăng: 13/3/2014

TÓM TẮT

Bài báo này trình các kết quả đã đạt được về sự tái sinh của một số vật liệu hấp phụ chế tạo từ polianilin (PANi) và phụ phẩm nông nghiệp như vỏ lạc và vỏ trấu để loại bỏ ion Pb^{2+} khỏi dung dịch. Quá trình hấp phụ của ion Pb^{2+} xảy ra trên vật liệu tái sinh đều thuận lợi và tuân theo cả 2 phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Theo mô hình Langmuir cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu tái sinh PANi-vỏ lạc cao hơn nhiều so với lúc ban đầu.

Từ khóa: compozit PANi-phụ phẩm nông nghiệp, vật liệu tái sinh, loại bỏ kim loại nặng, hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay do sự phát triển đô thị và công nghiệp mạnh mẽ ở một số thành phố lớn như Hà Nội, Hải Phòng, Hồ Chí Minh, Thái Nguyên, ... cũng như các làng nghề cơ khí và đúc kim loại đã thải ra môi trường một lượng kim loại nặng không nhỏ dẫn đến tình trạng ô nhiễm kim loại nặng đối với môi trường nước ngày càng gia tăng. Theo nhiều tài liệu đã thống kê thì mỗi ngày có khoảng hàng nghìn mét khối nước thải từ các làng nghề chưa được xử lý đưa trực tiếp ra môi trường với nồng độ kim loại nặng vượt mức cho phép rất nhiều lần [1 - 3].

Loại bỏ kim loại nặng từ nước thải công nghiệp và làng nghề bằng phương pháp hấp phụ có thể giảm được chi phí xử lý vì vật liệu hấp phụ rẻ tiền và quá trình thao tác cũng dễ dàng, đơn giản [4]. Nhiều chất hấp phụ được sử dụng để xử lý kim loại nặng trong đó có các compozit tạo ra từ polyme dẫn và phụ phẩm nông nghiệp [5, 6], tuy nhiên các công bố về sự tái sinh các vật liệu này chưa nhiều.

Bài báo này so sánh khả năng hấp phụ Pb^{2+} trên hai vật liệu compozit polianilin-vỏ lạc (PANi-VL) và polianilin-vỏ trấu (PANi-VTR) sau khi chế tạo với trạng thái sau khi đã hoàn nguyên.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu compozit

Vỏ lạc (VL) và vỏ trấu (VTR) là phụ phẩm nông nghiệp được rửa sạch, sấy khô, nghiền nhỏ để sử dụng cho quá trình tổng hợp composit. Phản ứng polime hóa anilin khi có mặt phụ phẩm nông nghiệp tạo ra composit được tiến hành theo quy trình đã công bố trước đây [6], trong đó tỉ lệ khối lượng anilin/vỏ trấu là 1/2, anilin/vỏ lạc là 1/4 và tỉ lệ mol anilin/amonipresunfat là 1/1.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Khả năng hấp phụ kim loại nặng của composit được đánh giá bằng phương pháp hấp phụ nguyên tử trên thiết bị Shimadzu AA-6800 (Japan).

2.3. Nghiên cứu hấp phụ

Composit được đưa vào bình dung dịch có chứa ion Pb^{2+} (pH = 6) ở nhiệt độ phòng và lắc với tốc độ 300 vòng/phút trong thời gian 40 phút, sau đó li tâm và lọc. Dung dịch sau khi lọc đem phân tích nồng độ ion kim loại còn lại, phần sản phẩm rắn được sử dụng để nghiên cứu tái sinh vật liệu.

Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q_e = (C_0 - C) \times V / m \quad (1)$$

trong đó q_e là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/g), C_0 là nồng độ ban đầu, C là nồng độ ion trong dung dịch sau hấp phụ (mg/l), V là lượng dung dịch hấp phụ (l) và m là lượng composit (g).

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

$$\frac{C}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C}{q_{\max}} \quad (2)$$

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

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

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{N_F} \log C \quad (3)$$

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

Khả năng hấp phụ (KNHP) được xác định theo công thức:

$$KNHP = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \% \quad (4)$$

trong đó C_0 (mg/l) là nồng độ ban đầu và C (mg/l) là nồng độ dung dịch sau khi hấp phụ.

2.4. Nhả hấp phụ và hoàn nguyên vật liệu

Vật liệu đã hấp phụ được xử lý trong dung dịch HCl 1 M để nhả hấp phụ ion Pb^{2+} . Sau khi lọc, phần cặn được tiếp tục rửa cho tới khi pH = 7 và sau đó được ngâm trong dung dịch NH_3 0,5 M để chuyển thành dạng trung hòa, tiếp tục lọc và rửa sạch bằng nước cất, cuối cùng tráng hỗn hợp dung môi axeton/metanol (tỉ lệ 1/1), sấy 50 °C ở điều kiện chân không trong 2 giờ, bảo quản sản phẩm trong lọ thủy tinh để phục vụ cho các nghiên cứu tiếp theo.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

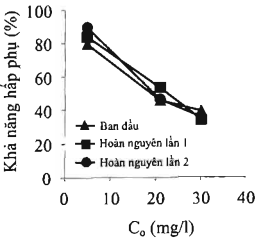
3.1. Ảnh hưởng của nồng độ Pb^{2+} ban đầu

3.1.1. Đối với vật liệu PANi-VTR

Sử dụng phương trình 4 ở phần thực nghiệm (mục 2.3) để xác định khả năng hấp phụ của vật liệu trước và sau khi hoàn nguyên. Số liệu trình bày ở bảng 1 và hình 1 cho thấy hiệu suất hấp phụ của composit PANi-VTR hoàn nguyên đã tăng so với vật liệu lúc ban đầu khi C_0 ở vùng thấp. Nguyên nhân có thể nhờ cấu trúc xốp của lignin và xenlulozơ có mặt trong thành phần vỏ trấu nên sau khi được hoàn nguyên nó có khả năng hấp phụ sâu hơn ở vùng nồng độ thấp dẫn đến lượng Pb^{2+} hấp phụ tăng lên. Tuy nhiên khi nồng độ Pb^{2+} ban đầu tăng lên thì hiệu suất hấp phụ đều giảm đối với cả vật liệu ban đầu cũng như sau hoàn nguyên.

Bảng 1. Ảnh hưởng nồng độ ban đầu tới khả năng hấp phụ Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VTR trước và sau khi hoàn nguyên.

Vật liệu ban đầu		Vật liệu đã hoàn nguyên		
C_0 (mg/l)	C (mg/l)	C_0 (mg/l)	Lần 1, C (mg/l)	Lần 2, C (mg/l)
5,07	1,23	4,52	1,70	2,20
10,81	3,49	9,17	5,38	5,10
15,86	10,54	14,22	8,98	8,70

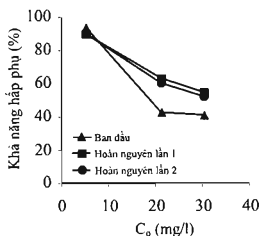


Hình 1. Ảnh hưởng nồng độ ban đầu tới khả năng hấp phụ Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VTR trước và sau khi hoàn nguyên. pH = 6.

3.1.2. Đối với vật liệu PANi-VL

Tương tự như composit PANi-VTR, hiệu suất hấp phụ Pb^{2+} của PANi-VL trước và sau khi hoàn nguyên đều giảm khi tăng nồng độ Pb^{2+} ban đầu, tuy nhiên vật liệu hoàn nguyên có khả năng hấp phụ cao hơn rõ rệt (bảng 2 và hình 2) ở vùng nồng độ cao so với ban đầu. Nguyên nhân có thể sau khi vật liệu được hoàn nguyên, sự kết hợp giữa xenlulozơ và hemixenlulozơ

trong thành phần glucit của vỏ lạc chứa nhóm – OH đã tạo thuận lợi hơn cho quá trình hấp phụ thông qua liên kết hidro ở vùng nồng độ cao.



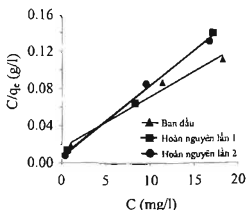
Hình 2. Ảnh hưởng nồng độ ban đầu tới khả năng hấp phụ Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VL trước và sau khi hoàn nguyên. pH = 6.

Bảng 2. Ảnh hưởng nồng độ ban đầu tới khả năng hấp phụ Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VL ban đầu và sau khi hoàn nguyên.

Vật liệu ban đầu		Vật liệu đã hoàn nguyên		
C_0 (mg/l)	C (mg/l)	C_0 (mg/l)	Lần 1, C (mg/l)	Lần 2, C (mg/l)
5,07	1,13	4,52	1,79	2,10
10,81	3,34	9,17	4,70	5,23
15,86	10,15	14,22	9,20	8,37

3.2. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir

3.2.1. Đối với Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VTR



Hình 3. Hấp phụ Langmuir của Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VTR.

Các thông số Langmuir trình bày ở bảng 3 là kết quả thu được từ hình 3 phản ánh sự hấp phụ Pb^{2+} trên vật liệu cmposit PANi-VTR cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại so với ban đầu (178,5714 mg/g) đã giảm khoảng 26 % khi hoàn nguyên vật liệu (128 + 131 mg/g), tuy nhiên quá trình hấp phụ vẫn tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir vì R^2 xấp xỉ 1. Theo [7] thông số Langmuir R_L tính được từ phương trình 4 có thể phản ánh quá trình hấp phụ xảy ra thuận lợi hay không:

$$R_L = 1 / (1 + K_L \times C_o) \tag{5}$$

trong đó K_L là hằng số Langmuir, C_o là nồng độ Pb^{2+} ban đầu. Giá trị R_L trên bảng 4 chứng minh rằng sự hấp phụ Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VTR ban đầu và sau khi hoàn nguyên đều xảy ra thuận lợi vì $0 < R_L < 1$ [8].

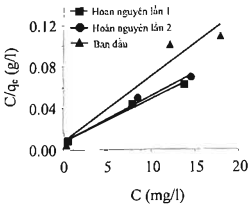
Bảng 3. Thông số hấp phụ Langmuir đối với Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VTR (pH = 6)

Vật liệu PANi-VTR	q_{max} (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	Langmuir equation
Ban đầu	178,5714	0,3373	0,9812	$y = 0,0056x + 0,0166$
Hoàn nguyên lần 1	128,2051	1,2381	0,9937	$y = 0,0078x + 0,0063$
Hoàn nguyên lần 2	131,5789	0,9744	0,9951	$y = 0,0076x + 0,0078$

Bảng 4. Giá trị thông số Langmuir R_L đối với Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VTR.

Vật liệu ban đầu		Vật liệu đã hoàn nguyên		
C_o (mg/l)	R_L	C_o (mg/l)	R_L , lần 1	R_L , lần 2
5,04	0,3703	3,87	0,1381	0,1692
21,19	0,1227	17,94	0,0367	0,0462
30,31	0,0891	26,24	0,0260	0,0328

3.2.2. Đối với Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VL



Hình 4. Hấp phụ Langmuir của Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VL.

Bảng 5. Thông số hấp phụ Langmuir đối với Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VL (pH = 6).

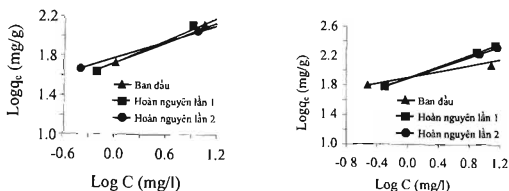
Vật liệu PANi-VL	q_{max} (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	Phương trình Langmuir
Ban đầu	158,7302	0,7500	0,9350	$y = 0,0063x + 0,0084$
Hoàn nguyên lần 1	243,9024	0,5190	0,9859	$y = 0,0041x + 0,0079$
Hoàn nguyên lần 2	227,2727	0,5432	0,9836	$y = 0,0044x + 0,0081$

Bảng 6. Giá trị thông số Langmuir R_L đối với Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VL.

Vật liệu ban đầu		Vật liệu đã hoàn nguyên		
C_o (mg/L)	R_L	C_o (mg/L)	R_L , lần 1	R_L , lần 2
5,04	0,2092	3,87	0,2766	0,2675
21,19	0,0592	17,94	0,0834	0,0799
30,31	0,0421	26,24	0,0598	0,0573

Giá trị thông số đẳng nhiệt Langmuir trình bày ở bảng 5 được tính toán từ hình 4 cho thấy dung lượng hấp phụ Pb^{2+} cực đại trên vật liệu đã hoàn nguyên ($227 \div 243$ mg/g) tăng khoảng gấp rưỡi so với lúc ban đầu (159 mg/g). Giá trị R_L tính được ở bảng 6 cho thấy sự hấp phụ Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VL ban đầu và sau khi hoàn nguyên đều xảy ra thuận lợi vì $0 < R_L < 1$ [8].

3.3. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich

Hình 5. Hấp phụ Freundlich của Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VTR (bên trái) và PANi-VL (bên phải).Bảng 7. Thông số hấp phụ Freundlich đối với Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VTR (pH = 6).

Vật liệu PANi-VTR	K_F (mg/g)	N_F	R^2	Phương trình Freundlich
Ban đầu	58,6678	6,7889	0,2410	$y = 0,1473x + 1,7684$
Hoàn nguyên lần 1	30,3809	2,8353	0,9413	$y = 0,3527x + 1,4826$
Hoàn nguyên lần 2	18,9191	1,5775	0,9983	$y = 0,6339x + 1,2769$

Bảng 8. Thông số hấp phụ Freundlich đối với Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VL(pH = 6).

Vật liệu PANi-VL	K_F (mg/g)	N_F	R^2	Phương trình Freundlich
Ban đầu	60,0344	5,9869	0,3269	$y = 0,1672x + 1,7784$
Hoàn nguyên lần 1	35,6205	2,2356	0,9078	$y = 0,4473x + 1,5517$
Hoàn nguyên lần 2	24,1602	1,4885	0,9413	$y = 0,6718x + 1,3831$

Kết quả trình bày ở hình 5 và bảng 7, 8 cho thấy quá trình hấp phụ Pb^{2+} trên các vật liệu hoàn nguyên đều phù hợp với mô hình hấp phụ Freundlich ($R^2 = 0,9078 \div 0,9994$), trong khi vật liệu ban đầu thì không vì giá trị R^2 rất thấp (0,2410 – 0,3269).

Giá trị R_L ở bảng 7 và 8 cũng giải thích rằng sự hấp phụ xảy ra trên vật liệu hoàn nguyên là thuận lợi vì $1 < N_F < 5$ [9].

4. KẾT LUẬN

Vật liệu composit trên cơ sở PANi và phụ phẩm nông nghiệp (VTR, VL) đã qua sử dụng đều có thể hoàn nguyên để tái sử dụng cho quá trình hấp phụ Pb^{2+} trong dung dịch và quá trình hấp phụ của nó đều thuận lợi, tuân theo cả hai mô hình Langmuir và Freundlich.

Dung lượng hấp phụ cực đại theo mô hình Langmuir đối với Pb^{2+} trên vật liệu PANi-VL hoàn nguyên (227 – 243 mg/g) cao gần gấp rưỡi so với ban đầu (158,7302 mg/g) và cũng cao hơn nhiều so với PANi-VTR đã hoàn nguyên (128÷131 mg/g).

Lời cảm ơn. Công trình này được hỗ trợ kinh phí từ đề tài độc lập cấp Viện HL KH&CN Việt Nam (mã số VAST. DL.03/12-13).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đặng Kim Chi, Nguyễn Ngọc Lân, Trần Lệ Minh - Làng nghề Việt Nam và môi trường, Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật, Hà Nội, 2005.
2. 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.
3. Tiêu chuẩn nước thải công nghiệp, TCVN 5945-2005.
4. Le Van Cat - Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước thải, Nhà xuất bản Thống kê, Hà Nội, 2002.
5. Liu D., Sun D., and Li Y. - Removal of Cu(II) and Cd(II) From Aqueous Solutions by Polyaniline on Sawdust, Separation Science and Technology **46** (2011) 321–329.
6. 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 **25** (14) (2013) 8163-8168.
7. Saswati G., Ghosh U. C. - Study on adsorption behaviour of Cr (VI) onto synthetic hydrox stanic oxide, Water SA **31** (2005) 597-602.

8. Dada A. O., Olalekan A. P., Olatunya A. M., Dada O. M. - Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich, Isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk, IOSR Journal of Applied Chemistry 3 (1) (2012) 38-45.
9. Ghorbani M., Eisazadeh H. and Ghoreyshi A. A. - Removal of zinc ions from solution using polyaniline nanocomposite coated rice husk, Iranica Journal of Energy & Environment 3 (1) (2012) 83-88.

ABSTRACT

REGENERATION OF POLIANILINE AGRICULTURE MATERIAL FOR USING IN LEAD (II) TREATMENT IN SOLUTION MEDIUM

Phan Thi Binh*, Pham Thi Tot, Mai Thi Thanh Thuy, Mai Thi Xuan

Institute of Chemistry, VAST, 18 Hoang Quoc Viet street, Cau Giay district, Hanoi

*Email: *Phanthibinh@ich.vast.vn*

This paper reports research results on regeneration of some PANi-agriculture waste such as PANi-peanut shell and PANi- rice husk for using in removal of lead(II) from solution. The adsorption process of lead(II) onto regenerated materials was favourable and fitted also into both Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models. It was found that maximum adsorption capacities of regenerated PANi-PS composites were half as much again as that of them in unused state.

Keywords: PANi- agriculture waste composite, regeneration materials, heavy metal removal, Langmuir adsorption isotherm model, Freundlich isotherm model.