

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ ION Pb^{2+} TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC CỦA DIATOMITE TỰ NHIÊN VÀ DIATOMITE BIẾN TÍNH TỪ DIATOMITE PHÚ YÊN

Bùi Thị Bích Ngọc*
Nguyễn Thị Minh Triết, Lê Thị Anh**
Trần Vĩnh Thiện***

Tóm tắt

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu động học và đẳng nhiệt hấp phụ ion Pb^{2+} bằng vật liệu diatomite tự nhiên và diatomite biến tính bằng phương pháp tẩm MnO_2 (Mn-diatomite) từ diatomite Phú Yên. Kết quả cho thấy mô hình hấp phụ bậc một biểu kiến là mô tả tốt nhất cho quá trình hấp phụ ion Pb^{2+} lên vật liệu Mn-diatomite. Quá trình hấp phụ ion chì lên diatomite và Mn-diatomite đều tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, tức chủ yếu hình thành lớp hấp phụ đơn lên vật liệu. Dung lượng hấp phụ cực đại của diatomite biến tính (98,04 mg/g) cao hơn nhiều so với diatomite tự nhiên (22,52 mg/g).

Từ khóa: Diatomite, biến tính, hấp phụ, kim loại nặng.

1. Mở đầu

Hiện nay, vấn đề ô nhiễm nguồn nước do các kim loại nặng đang là vấn đề được nhiều nhà khoa học quan tâm. Các kim loại nặng như cadimi (Cd), crom (Cr), chì (Pb) và thủy ngân (Hg) không phân hủy sinh học và có khuynh hướng tích lũy trong cơ thể sinh vật, gây ra nhiều bệnh và rối loạn khác nhau [1]. Các cơ sở công nghiệp như sản xuất pin - ac quy, khai thác mỏ, mạ, công nghiệp thủy tinh và gốm sứ là những nguyên nhân làm tăng mức độ ô nhiễm chì trong các nguồn nước, gây ảnh hưởng nghiêm trọng đối với sức khỏe cộng đồng.

Đã có nhiều phương pháp khác nhau được nghiên cứu và áp dụng để tách loại kim loại chì ra khỏi môi trường nước như keo tụ, điện hoá, kết tủa, hấp phụ, trong đó, hấp phụ là một trong những phương pháp

được áp dụng phổ biến nhất do dễ vận hành và hiệu suất cao. Một xu hướng đang được nhiều người quan tâm hiện nay là tận dụng các phụ phẩm nông nghiệp, công nghiệp như vỏ trấu, bã mía, vỏ lạc, bentonit, zeolit, khoáng sét,... làm vật liệu hấp phụ các ion kim loại. Phương pháp này có ưu điểm là sử dụng nguồn nguyên liệu rẻ tiền, sẵn có và không đưa thêm vào môi trường các tác nhân độc hại khác. Ở nước ta, tỉnh Phú Yên có trữ lượng lớn khoáng diatomite (ước tính khoảng 69 triệu m^3). Các nghiên cứu cho thấy từ diatomite Phú Yên có thể chế tạo các vật liệu hấp phụ lý tưởng. Trong các bài báo trước, chúng tôi đã trình bày kết quả của việc nghiên cứu biến tính diatomite Phú Yên bằng MnO_2 và khả năng hấp phụ ion Fe^{3+} và Cu^{2+} trong môi trường nước của vật liệu diatomite biến tính [2, 3]. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả khảo sát quá trình hấp phụ ion Pb^{2+} trong môi trường nước bằng diatomite tự nhiên và diatomite biến tính.

2. Thực nghiệm

* ThS, Trường Đại học Phú Yên

** CN, Trường Đại học Phú Yên

*** TS, Trường Đại học Phú Yên

2.1. Vật liệu hấp phụ

Diatomite thương mại lấy từ Tuy An (Phú Yên) được làm sạch và sấy khô ở 100°C. Biến tính diatomite bằng mangan clorua và natri hidroxit được thực hiện theo các quy trình đã được đưa ra [2,3]. 15g diatomite được ngâm với NaOH 6 M trong 2 giờ ở 90°C. Hỗn hợp được đưa về nhiệt độ phòng, điều chỉnh pH đến 1-2 bằng HCl, thêm từ từ 100ml MnCl₂ 2,5 M và để yên trong 17 giờ. Sau đó lọc lấy chất rắn từ hỗn hợp phản ứng, cho tác dụng với dung dịch NaOH 6M ở nhiệt độ phòng trong 48 giờ để kết tủa Mn(OH)₂. Rửa sạch kiềm hỗn hợp thu được và tiếp tục lọc lấy chất rắn, sấy khô ở 100°C và bảo quản trong chai thủy tinh kín, có nút nhám. Diatomite đã biến tính được gọi là Mn-diatomite.

2.2. Hấp phụ ion chì

Chuẩn bị dung dịch chuẩn: Hòa tan Pb(NO₃)₂, thêm vài giọt HNO₃, thêm nước cất đến 1000 mL để được dung dịch có nồng độ Pb²⁺ là 0,5g/L.

Hấp phụ ion Pb²⁺: Cân 0,1 g vật liệu hấp phụ (diatomite hoặc Mn-diatomite), cho vào bình tam giác chứa sẵn 50 mL dung dịch Pb²⁺ có các nồng độ khác nhau trong khoảng 50 – 300 mg/L. Ở từng thời gian nhất định dung dịch được lấy ra lọc bỏ chất rắn, xác định nồng độ ion chì bằng phương pháp đo quang trên máy UV-VIS RS spectrophotometer ở bước sóng hấp thụ cực đại λ_{max} = 510 nm. Các nghiên cứu hấp phụ trong công bố này đều được thực hiện ở nhiệt độ phòng (30°C), pH = 6 được điều chỉnh bằng dung dịch HNO₃ hoặc NaOH.

Dung lượng hấp phụ ion Pb²⁺ vào vật liệu, q_t (mg/g) được tính theo công thức:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

trong đó C₀ và C_t (mg/L) lần lượt là nồng độ ion Pb²⁺ ở thời điểm ban đầu và thời

điểm t. V và m lần lượt là thể tích dung dịch Pb²⁺ chuẩn (L) và lượng diatomite hoặc Mn-diatomite (g) dùng cho mỗi lần hấp phụ. Nồng độ đầu của ion Pb²⁺ (C₀) trong nghiên cứu động học là 50 mg/L, còn trong nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ lần lượt là 50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/L..

Để nghiên cứu động học quá trình hấp phụ chúng tôi sử dụng mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc nhất (*pseudo first order equation*) và biểu kiến bậc hai (*pseudo second order equation*). Sự trùng khớp nhất giữa số liệu thực nghiệm và mô hình động học sẽ cung cấp những thông tin về mô hình động học của quá trình hấp phụ này. Mô hình động học biểu kiến bậc nhất có dạng tích phân là:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

trong đó k₁ (phút⁻¹) là hằng số tốc độ bậc nhất; q_e và q_t lần lượt là dung lượng hấp phụ (mg/g) ở thời điểm cân bằng và ở thời điểm t. Giá trị q_e được tính như q_t ở thời điểm cân bằng. Mô hình động học biểu kiến bậc hai có dạng tích phân như tại phương trình (3):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

trong đó k₂ (g.mg⁻¹phút⁻¹) là hằng số tốc độ bậc hai.

Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến nhất là Langmuir và Freundlich [4] được dùng để nghiên cứu cân bằng hấp phụ. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir có dạng tuyến tính:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (4)$$

trong đó q_m (mg/g) là dung lượng hấp phụ đơn lớp cực đại; b là tham số phương trình Langmuir. Đẳng nhiệt Freundlich có dạng tuyến tính là:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

trong đó K_F và n là các tham số của phương trình Freundlich.

3. Kết quả và thảo luận

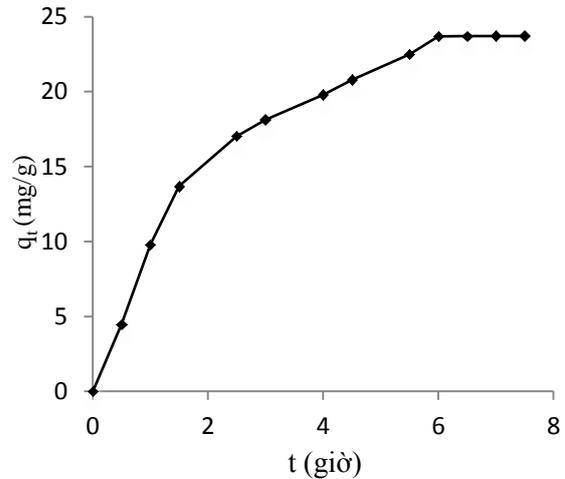
3.1. Đặc trưng vật liệu

Các đặc trưng của vật liệu diatomite tự nhiên và diatomite biến tính từ diatomite Phú Yên đã được khảo sát bằng các phương pháp XRD, SEM, BET, FT-IR và EDX và được trình bày trong bài báo trước đây của chúng tôi, theo đó SiO_2 là thành phần chính của diatomite Phú Yên (42,54%) và việc biến tính diatomite bằng MnCl_2 trong môi trường NaOH thành Mn-diatomite đã đưa vào diatomite một lượng đáng kể MnO_2 (15,75%) dưới dạng các hạt MnO_2 phân tán sâu vào cấu trúc SiO_2 , phát triển thêm nhiều mao quản, tạo thành hệ nano trên bề mặt diatomite đã dẫn đến việc thay thế Si trong liên kết với O bằng Mn và tăng hàm lượng nhóm OH (liên kết Mn-OH), dẫn đến làm gia tăng số tâm hấp phụ. Bề mặt riêng xác định bằng phương pháp đo đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp nitơ (BET) ở áp suất tương đối P/P_0 đến 0,23 của Mn-diatomite là $153,6747 \text{ m}^2/\text{g}$ gấp 2 lần so với diatomite ($87,0485 \text{ m}^2/\text{g}$) [2, 3].

3.2. Nghiên cứu động học

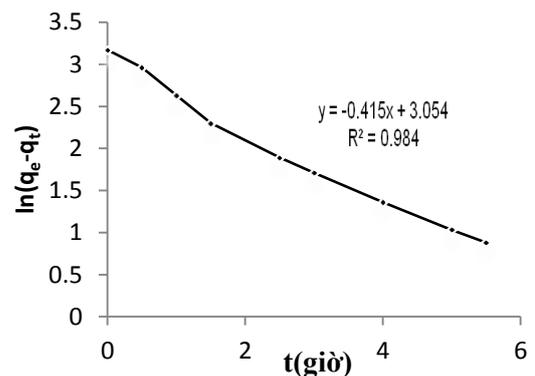
Hình 1 trình bày sự biến thiên dung lượng hấp phụ Pb^{2+} vào Mn-diatomite theo thời gian. Có thể thấy quá trình hấp phụ diễn ra theo 2 giai đoạn. Giai đoạn đầu (trong khoảng 6 giờ) tốc độ hấp phụ xảy ra nhanh và chiếm khoảng trên 90% , từ 6 giờ trở đi tốc độ hấp phụ xảy ra chậm và tiến đến cân bằng. Có thể nói sau 6 giờ tiếp xúc, quá trình hấp phụ đã đạt trạng thái cân

bằng. Do đó, chúng tôi chọn thời gian cân bằng là 6 giờ cho các nghiên cứu tiếp theo.

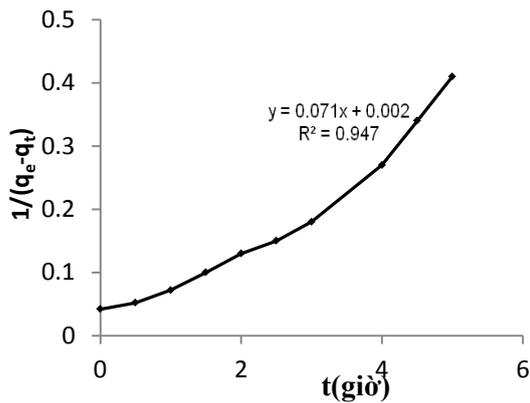


Hình 1. Đồ thị biểu diễn quá trình hấp phụ ion chì vào Mn-diatomite

Hình 2, 3, trình bày động học quá trình hấp phụ được biểu diễn theo các mô hình biểu kiến bậc 1 và bậc 2. Kết quả tính toán các tham số của các phương trình tương ứng được đưa ra ở bảng 1 cho thấy mô hình động học hấp phụ hoá học bậc một biểu kiến cho mỗi quan hệ tuyến tính với hệ số tương quan cao ($R_2 > 0,984$) đối với tất cả các nồng độ khảo sát.



Hình 2. Động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 của Pb^{2+} trên Mn-diatomite



Hình 3. Động học hấp phụ biểu kiến bậc 2 của Pb^{2+} trên Mn-diatomite

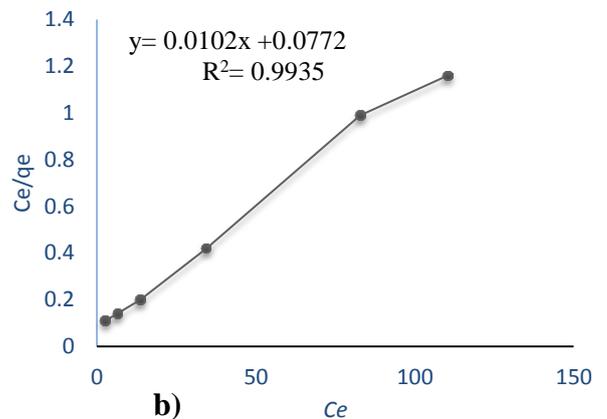
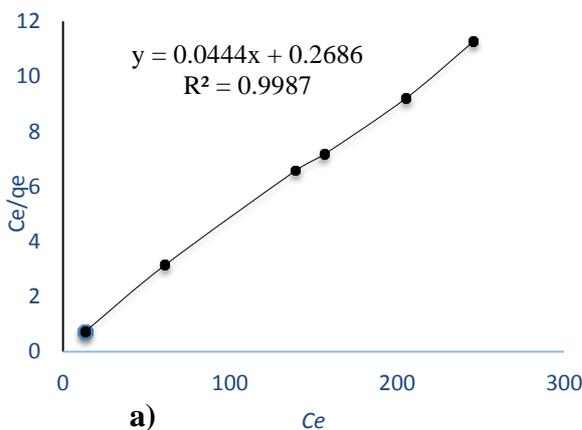
Các tham số như q_e tính toán từ mô hình bậc một biểu kiến gần với q_e thực nghiệm hơn nên có thể kết luận rằng mô hình hấp phụ bậc một biểu kiến là mô tả tốt nhất cho quá trình hấp phụ ion chì lên vật liệu Mn-diatomite.

Bảng 1. Các tham số của các mô hình động học hấp phụ Pb^{2+} trên Mn-diatomite

Mô hình	R^2	K	q_e (tính toán)	q_e (thực nghiệm)
Biểu kiến bậc 1	0.984	0.415	23.64	23.7
Biểu kiến bậc 2	0.947	0.071	23.69	23.7

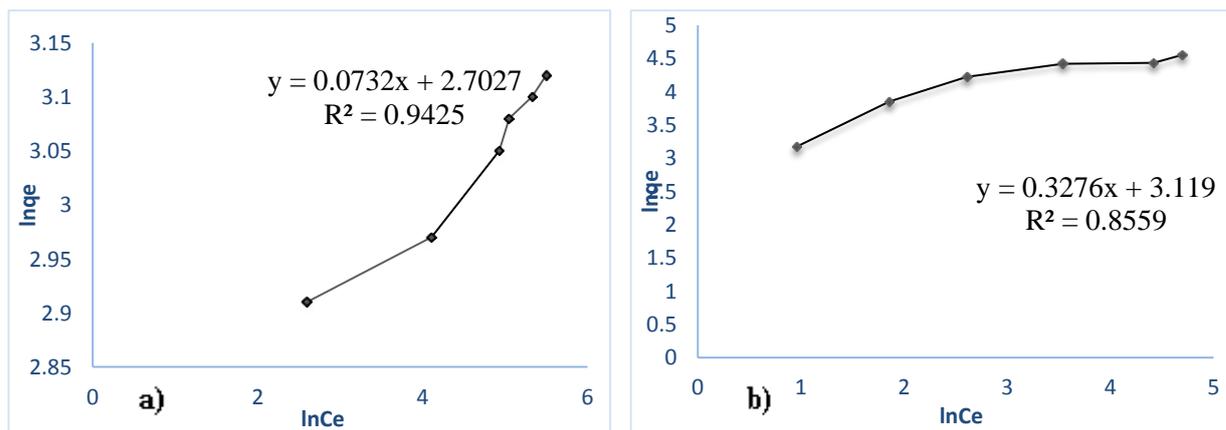
3.3. Nghiên cứu cân bằng hấp phụ của diatomite và Mn-diatomite với ion Pb^{2+}

Kết quả khảo sát cân bằng hấp phụ ion chì trên diatomite và Mn-diatomite sử dụng các mô hình Langmuir và Freundlich được trình bày ở hình 4 và hình 5



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ dạng tuyến tính của mô hình Langmuir quá trình hấp phụ Pb^{2+} trên diatomite (a) và Mn-diatomite (b)

Từ giá trị đoạn cắt với trục tung và độ dốc của các đường thẳng hồi qui ta tính được các tham số của phương trình Langmuir theo phương trình (4) và Freundlich theo phương trình (5). Kết quả trình bày ở bảng 2.



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ dạng tuyến tính của mô hình Freunlich quá trình hấp phụ Pb^{2+} trên diatomite (a) và Mn-diatomite (b)

Bảng 2. Các tham số đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ ion chì trên diatomite và Mn-diatomite

Vật liệu	Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
	K_L	q_m (mg/g)	R^2	n	K_F	R^2
Diatomite	0.165	22,52	0.9987	25.189	16.61	0,9425
Mn-diatomite	0.132	98,04	0.9935	1.333	3.794	0,8559

Các kết quả cho thấy đối với cả diatomite và Mn-diatomite thì hệ số tương quan R của mô hình Langmuir cao hơn Freundlich, chứng tỏ quá trình hấp phụ ion Pb^{2+} lên diatomite và Mn-diatomite phù hợp với thuyết hấp phụ Langmuir hơn, tức chủ yếu hình thành lớp hấp phụ đơn lên vật liệu.

Dung lượng hấp phụ cực đại ion Pb^{2+} được tính theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho thấy, đối với Mn-diatomite: $q_m(\text{Mn-diatomite}) = 1/0,0102 = 98,04 \text{ mg/g}$ cao gấp gần 4 lần dung lượng hấp phụ cực đại đối với diatomite: $q_m(\text{diatomite}) = 1/0,0444 = 22,52 \text{ mg/g}$. Kết quả này tương đối phù hợp với kết quả xác định bề mặt riêng. Như vậy bằng việc biến tính vật liệu diatomite, chúng tôi đã tạo ra vật liệu Mn-

diatomite có khả năng hấp phụ ion Pb^{2+} tăng đáng kể so với diatomite tự nhiên và sự tăng khả năng hấp phụ ion chì của Mn-diatomite chủ yếu là do sự tăng diện tích bề mặt vật liệu so với diatomite tự nhiên.

4. Kết luận

Nghiên cứu động học hấp phụ của quá trình diatomite và Mn-diatomite hấp phụ ion chì cho thấy thời gian cân bằng trong hấp phụ ion chì của Mn-diatomite là 6 giờ, mô hình hấp phụ bậc nhất biểu kiến là mô tả tốt nhất cho quá trình hấp phụ ion chì lên vật liệu. Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ quá trình hấp phụ ion Pb^{2+} trên diatomite và Mn-diatomite cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại diatomite: $q_m(\text{diatomite}) = 22,52 \text{ mg/g}$, thấp hơn dung lượng hấp phụ cực đại đối với Mn-diatomite: $q_m(\text{Mn-diatomite}) = 98,04 \text{ mg/g}$ □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Y. Al-Degs, M. A. M. Khraisheh and M. F. Tutunji (2001) “Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite”, *Wat. Res.* Vol. 35, No. 15, pp. 3724–3728.
- [2] Bùi Thị Bích Ngọc (2014), *Nghiên cứu biến tính diatomite Phú Yên và tính chất hấp phụ kim loại nặng trong dung dịch nước*, Luận văn Thạc sĩ Hóa lý thuyết và Hóa lý, Trường Đại học Quy Nhơn.
- [3] Trần Vĩnh Thiện (2014) “Nghiên cứu biến tính diatomite Phú Yên và tính chất hấp phụ kim loại nặng trong dung dịch nước”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* **52** (5B) tr. 539-545.
- [4] Ho, Y.S., McKay, G., Wase, D.A.J, Foster, C.F. (2000), "Study of the sorption of divalent metal ions on to peat", *Adsorption Science & Technology*, 18, pp. 639–650.

Abstract**A study on kinetics and isotherm of Pb^{2+} ion adsorption from aqueous solutions into natural and modified diatomite from Phu Yen diatomite**

In this paper, a study on kinetics and isotherm of Pb^{2+} ion adsorption into natural and modified diatomite (Mn-diatomite) from Phu Yen diatomite was demonstrated. The results showed that the pseudo first order model has best described the process of Pb^{2+} ion adsorption into these types of material. The adsorption of Pb^{2+} ion into these types of material meets Langmuir isotherm model. The adsorption capacity toward Pb^{2+} ion of two types of material was also investigated and resulted that Mn-diatomite was showed about 4 times higher effective in comparison with natural diatomite.

Key words: *Diatomite, modification, adsorption, heavy metal.*