

EFFECT OF pH ON SIMULTANEOUS POTENTIAL ADSORPTION OF Pb, Cd AND Cr IN CONTAMINATED SOIL USING ZEOLITE**Nguyen Thi Bich Hanh^{1,3}, Van Huu Tap^{2*}, Dang Van Minh³**¹TNU - University of Sciences, ²TNU - New Technology Development Center³TNU - University of Agriculture and Forestry

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	01/3/2024	Heavy metal pollution in soil has been proven to have adverse effects on human health and the ecosystem. There are many methods to treat heavy metal pollution, among which the adsorption method is effective and low-cost. Zeolite, known for its ion exchange properties and environmental friendliness, offers a cost-effective solution for soil treatment. This study investigates and evaluates the impact of soil pH on the adsorption capacity of zeolite for Pb, Cd, Cr. The research methodology involved setting up laboratory experiments under the following conditions: examining soil pH values ranging from 5 to 9, contaminating the soil with Pb, Cd, and Cr ions at a total concentration of 50 mg/kg, incubating the soil with zeolite material for 30 days at room temperature (25°C), and maintain soil moisture between 70-80%. The results show that Cr experienced the highest reduction in mobility (15.59%) at pH 5, while Pb and Cd showed the most optimal mobility reduction at pH 7 (18.89% and 49.2%, respectively). These findings contribute to the evaluation of zeolite's effectiveness in adsorbing heavy metal ions and the importance of soil pH in the treatment process.
Revised:	29/5/2024	
Published:	29/5/2024	
KEYWORDS		
Soil pH		
Adsorption		
Polluted soil		
Zeolite		
Pb, Cd, Cr		

ẢNH HƯỞNG CỦA pH ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ĐỒNG THỜI Pb, Cd VÀ Cr TRONG MÔI TRƯỜNG ĐẤT Ô NHIỄM BẰNG ZEOLITE**Nguyễn Thị Bích Hạnh^{1,3}, Văn Hữu Tập^{2*}, Đặng Văn Minh³**¹Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên, ²Trung tâm Phát triển Công nghệ mới - ĐH Thái Nguyên³Trường Đại học Nông Lâm - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	01/3/2024	Ô nhiễm kim loại nặng trong đất đã được chứng minh là có tác động bất lợi đối với sức khỏe con người và hệ sinh thái. Có nhiều phương pháp xử lý ô nhiễm kim loại nặng, trong đó phương pháp hấp phụ có hiệu quả và chi phí thấp. Zeolit, được biết đến với đặc tính trao đổi ion và thân thiện với môi trường, mang lại giải pháp tiết kiệm chi phí cho việc xử lý đất. Nghiên cứu này khảo sát và đánh giá ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Pb, Cd, Cr của zeolite. Phương pháp nghiên cứu là thiết lập thí nghiệm trong phòng với điều kiện thí nghiệm như sau: khảo sát các giá trị pH từ 5 - 9, đất cho nhiễm các ion Pb, Cd và Cr với hàm lượng tổng số 50 mg/kg, thời gian ủ đất với vật liệu zeolite là 30 ngày ở nhiệt độ phòng (25°C) và duy trì độ ẩm từ 70-80%. Kết quả phân tích cho thấy Cr được có mức giảm hàm lượng linh động cao nhất (15,59%) ở pH5, Pb và Cd giảm tính linh động tối ưu nhất ở pH7 (18,89% và 49,2%). Những phát hiện của nghiên cứu này đóng góp vào đánh giá hiệu quả của zeolit trong việc hấp phụ các ion KLN và nhấn mạnh tầm quan trọng của pH trong quá trình xử lý.
Ngày hoàn thiện:	29/5/2024	
Ngày đăng:	29/5/2024	
TỪ KHÓA		
pH		
Hấp phụ		
Đất ô nhiễm		
Zeolite		
Pb, Cd, Cr		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.9813>

* Corresponding author. Email: vanhuutap@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, xử lý ô nhiễm kim loại nặng (KLN) trong đất đã trở thành một vấn đề ngày càng thu hút được sự quan tâm lớn từ các nhà khoa học bởi những tác động tiêu cực của chúng đến sức khỏe con người và hệ sinh thái do khả năng tích lũy của KLN trong lương thực và thực phẩm [1] - [3]. Do đó, việc tìm ra các phương pháp để xử lý ô nhiễm KLN trong môi trường đất có ý nghĩa rất quan trọng.

Hiện nay, đã có nhiều phương pháp được áp dụng để xử lý ô nhiễm các KLN trong đất, bao gồm phương pháp vật lý, hóa học, hoá lý và sinh học. Trong đó, hấp phụ cũng là một trong các phương pháp đang được nghiên cứu bởi các nhà khoa học trên thế giới và Việt Nam để cải tạo và phục hồi đất bị ô nhiễm KLN. Phổ biến nhất là sử dụng than sinh học được chế tạo từ các loại vật liệu đa dạng như gỗ, vỏ trấu, bã mía, vỏ sắn,... và ứng dụng cho xử lý KLN trong đất. Trong môi trường nước, các nghiên cứu xử lý đồng thời cation và anion KLN rất phổ biến [4], tuy nhiên, trong đất các nghiên cứu chủ yếu tập trung xử lý riêng biệt KLN ở dạng cation hoặc anion. Các nghiên cứu xử lý đồng thời cation và anion KLN trong đất bằng vật liệu zeolite còn hạn chế, mặc dù những vật liệu tương tự đã được nghiên cứu hấp phụ các anion và cation KLN trong môi trường nước và nước thải.

Có nhiều loại chất hấp phụ khác nhau, trong đó vật liệu khoáng tự nhiên đã được sử dụng rộng rãi vì hiệu quả chi phí và thân thiện với môi trường [5] bởi chúng có những ưu điểm như diện tích bề mặt riêng lớn, cấu trúc xốp độc đáo, nhiều nhóm chức hoạt động và điện tích âm. Zeolite là các aluminosilicat kiềm ngậm nước có nguồn gốc tự nhiên với hơn 50 dạng khác nhau [6] và có nhiều ứng dụng như chất kết dính đất và chất bổ sung dinh dưỡng cho động thực vật và thủy sinh. Ngoài ra, chúng có thể được sử dụng làm vật liệu lưu trữ nhiệt và chất hấp phụ; các nguyên tố trao đổi ion; chất sàng lọc phân tử; và các chất xúc tác trong các phản ứng hóa học khác nhau [7] - [9]. Những ứng dụng này chủ yếu dựa trên đặc tính trao đổi ion của chúng [10]. Chính vì vậy, chúng tôi đã sử dụng zeolite để nghiên cứu khả năng hấp phụ các cation và anion KLN (Pb^{2+} , Cd^{2+} , CrO_4^{2-}) trong môi trường đất được gây ô nhiễm nhân tạo. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung đánh giá ảnh hưởng của pH đất đến khả năng hấp phụ đồng thời Cd, Pb và Cr trong môi trường đất của vật liệu zeolite.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Chuẩn bị đất và chất hấp phụ

Đất sạch được thu ở độ sâu 0-50 cm từ đồi tại Trại thực nghiệm Trường Đại học Nông Lâm - Đại học Thái Nguyên. Điểm thu gom nằm ở vùng đất tự nhiên không canh tác nông nghiệp. Đất thu thập được phơi khô trong không khí trong một tuần trước khi sàng qua kích thước nhỏ hơn 2 mm. Tất cả các quy trình xử lý đất này được thực hiện trong phòng thí nghiệm và được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

Zeolite dùng cho thí nghiệm có kích thước nhỏ hơn 1 mm được mua từ Công ty Nito Funka Kogyo KK, Nhật Bản.

2.2. Bố trí thí nghiệm

Đất sạch được gây ô nhiễm nhân tạo có nồng độ 50 mg/kg (nồng độ tổng số cho Pb, Cd và Cr ở dạng trao đổi và bằng nhau) được chuẩn bị bằng cách trộn một thể tích dung dịch xác định ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) với đất để đạt nồng độ trên. Đất sạch đã chứa các kim loại nặng Pb, Cd và Cr trao đổi được gọi là đất ô nhiễm nhân tạo.

Thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ đồng thời Pb, Cd và Cr trao đổi được bố trí như sau: Cân 50 g đất, gây ô nhiễm nhân tạo, các giá trị pH được điều chỉnh lần lượt là 5, 6, 7, 8 và 9. Sau đó đất được bổ sung thêm 3% zeolite (CT5, CT6, CT7, CT8 và CT9). Đất sạch không thêm zeolite được sử dụng làm phương pháp xử lý đối chứng trong các thí nghiệm. Mỗi công thức thực nghiệm được lập 3 lần. Tất cả các thí nghiệm được điều chỉnh ở độ

ẩm 70 - 80%. Sau đó, đất được cho vào hộp nhựa kín (đường kính trong, chiều cao và chiều rộng lần lượt là 5,0 cm, 18,0 cm và 5,0 cm) và ủ trong 30 ngày ở môi trường trong phòng thí nghiệm ở nhiệt độ 25°C. Các yếu tố tối ưu về thời gian ủ, độ ẩm đất và tỷ lệ vật liệu hấp phụ ủ với đất được tham khảo theo nghiên cứu của Văn Hữu Tập và cộng sự [11]. Mẫu đất được thu thập tại thời điểm kết thúc quá trình ủ, sau đó sấy khô ở 105°C trong 2 giờ trước khi phân tích các dạng tồn tại khác nhau của Pb, Cd và Cr.

2.3. Phương pháp phân tích

Phương pháp xác định độ pH và độ dẫn điện (EC) của đất theo R. Bian và cộng sự [12]. Carbon hữu cơ (OC) trong đất được đo bằng phương pháp chuẩn độ Walkley-Black (OC được oxy hóa bằng hỗn hợp $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ sau đó chuẩn độ ngược dicromat dư bằng $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$). Kết cấu đất (cát, vôi và đất sét) được phân tích theo tiêu chuẩn ISO 8567:2010 [13]. Phân tích 05 dạng KLN trong đất được thực hiện bằng quy trình chiết tuần tự theo A. Tessier và cộng sự [14] và được sửa đổi bởi Nguyễn Ngọc Minh và cộng sự [15]. Theo sơ đồ các phương pháp chiết tuần tự, sự phân bố KLN trong đất có thể chia thành 5 pha: KLN trao đổi (Phần 1, F1), KLN liên kết với carbonate (Phần 2, F2), KLN liên kết với Fe-Mn oxit (Phần 3, F3), tạo phức KLN với các chất hữu cơ (Phần 4, F4) và KLN còn lại (Phần số 5, F5). Hai gam đất được cho vào ống ly tâm polycarbonate và các quá trình chiết sau được thực hiện tuần tự: Phần 1 (KLN có thể trao đổi): chiết với 20 mL NH_4OAc 1 M ở pH 7 (bằng cách thêm vào NH_4OH) trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Phần 2 (KLN được hấp phụ đặc biệt và liên kết với cacbonat): chiết cạn từ F1 bằng 20 mL NH_4OAc 1M ở pH 5 trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Phần 3 (liên kết với Fe-Mn oxit): Chiết cạn từ F2 bằng 20 mL $NH_2OH.HCl$ 0,04 M trong $HOAc$ 25% ở 6 giờ trong bể cách thủy ở 60°C. Phần 4 (phức hợp hữu cơ): Chiết cạn từ F3 bằng 15 mL H_2O_2 30% ở pH 2 trong 5,5 giờ trong nồi cách thủy ở 80°C. Phần 5 (phần còn lại): sau khi làm nguội, thêm 5 ml NH_4OAc 3,2M trong HNO_3 20% vào cạn F4. Mẫu được lắc trong 0,5 giờ và cuối cùng được pha loãng thành 20 mL bằng nước cất. Pb, Cd và Cr có thể trao đổi trong dịch chiết sử dụng các phần được đo bằng ICP-OES (Model ULTIMA EXPERT, Horiba, Nhật Bản). Sau khi đo, số liệu hàm lượng F1, F2, F3, F4, F5 của Pb, Cd và Cr từ máy ICP-OES được nhập vào phần mềm Excel và tính toán chuyển đổi sang mg/kg, lấy giá trị trung bình của 3 lần lặp mẫu để phân tích khả năng hấp phụ Pb, Cd và Cr của zeolite.

Tổng nồng độ Cr, Pb và Cd trong đất tươi được xác định bằng ICP-OES sau khi phân hủy bằng hỗn hợp HNO_3 đậm đặc và HCl theo tỷ lệ 1:3 [16].

Hình thái học của zeolite được kiểm tra bằng máy quang phổ tia X phân tán năng lượng được trang bị hệ thống EDX và SEM (HITACHI S-4800). Xác định diện tích bề mặt và cấu trúc xốp được tiến hành bằng Brunauer-Emmett-Teller (BET-BET, Builder, SSA-4300).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Đặc điểm của đất nghiên cứu và những điều chỉnh

3.1.1. Đặc điểm của đất ban đầu

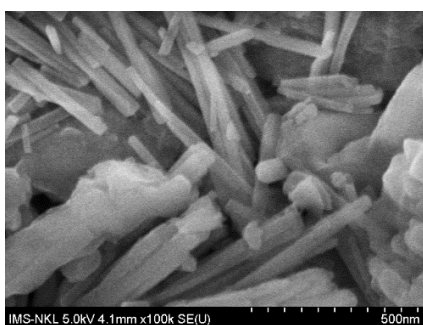
Đặc điểm của đất thí nghiệm được lấy trên đất đồi tại Trường Đại học Nông lâm, Đại học Thái Nguyên như sau: tỷ lệ cát, leon và sét trong đất thí nghiệm lần lượt là 55,16%; 23,82% và 21,02%. Loại đất này có hàm lượng OC 2,03% và EC thấp (27,2 $\mu S/cm$). Độ pH của đất 4,93 thích hợp cho phát triển nông nghiệp. Hàm lượng tổng Pb, Cd và Cr trong đất rất thấp, lần lượt là 1,92; 0,5 và 0,42 mg/kg. Các dạng di động của các KLN trên cũng có nồng độ như sau: Pb, Cd và Cr trao đổi lần lượt là 0,21; 0,08 và 0,30 mg/kg. Thông tin về đất này cho thấy đất còn tương đối sạch (so sánh với QCVN03-MT:2015/BTNMT).

3.1.2. Đặc điểm của zeolite

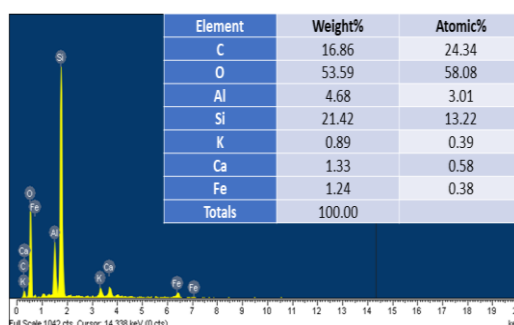
Kết quả phân tích Brunauer–Emmett–Teller (BET) cho thấy zeolite có diện tích bề mặt đặc biệt $3,79\text{m}^2/\text{g}$ và thể tích lỗ rỗng trung bình là $0,0108\text{ cm}^3/\text{g}$ và kích thước lỗ rỗng là $11,68\text{ nm}$ (bảng 1). Kết quả phân tích EDX cho thấy tỷ lệ khối lượng các nguyên tố trong zeolite bao gồm C (18,18%), O (56,85%), Na (1,25%), Al (3,91%), Si (17,51%), K (0,62%), Ca (0,86%) và Fe (0,83%) (Hình 1). Hình 1 biểu thị dữ liệu về ảnh SEM của zeolit có cấu trúc hạt và xốp đồng nhất. Hầu hết các hạt có dạng hình que và một số các hạt có hình dạng gần như lập phương. Dữ liệu phân tích EDX cũng chỉ ra rằng hầu hết các nguyên tố trong zeolit là CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 và các dạng khác. So sánh zeolite với bentonite (một loại đất sét phyllosilicate, chủ yếu gồm montmorillonite) ta thấy zeolite nổi bật với cấu trúc xốp và khả năng trao đổi ion, trong khi bentonite nổi bật với khả năng phình ra và hình thành gel khi gặp nước. Do vậy bentonite thường được sử dụng để hấp thụ các chất hữu cơ còn zeolite thường được sử dụng cho các ứng dụng đòi hỏi khả năng trao đổi ion cụ thể và hấp phụ chọn lọc.

Bảng 1. Một số tính chất hóa lý và đặc điểm của zeolite

Tính chất	Giá trị
pH	$8,2 \pm 0,3$
EC (S/cm)	$180 \pm 1,05$
Diện tích bề mặt một điểm tại áp suất p/p^0 (p : áp suất tại thời điểm đo/ p^0 : áp suất tiêu chuẩn)	$25,4787\text{ m}^2/\text{g}$
Diện tích bề mặt BET	$26,1541\text{ m}^2/\text{g}$
Diện tích bề mặt tích lũy hấp phụ của các lỗ có chiều rộng từ $1,7\text{ nm}$ đến $300,0000\text{ nm}$	$26,3134\text{ m}^2/\text{g}$
Thể tích lỗ tích lũy hấp phụ của các lỗ có chiều rộng từ $1,7\text{ nm}$ đến $300,0000\text{ nm}$	$0,252342\text{ cm}^3/\text{g}$
Thể tích tích lũy giải hấp của các lỗ có chiều rộng từ $1,7\text{ nm}$ đến $300,0000\text{ nm}$	$0,204967\text{ cm}^3/\text{g}$
Độ rộng lỗ trung bình hấp phụ (4V/A)	$38,3594\text{ nm}$



(a)



(b)

Hình 1. Ảnh SEM (a) và EDX của zeolite (b)

3.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng cố định Pb trao đổi trong đất

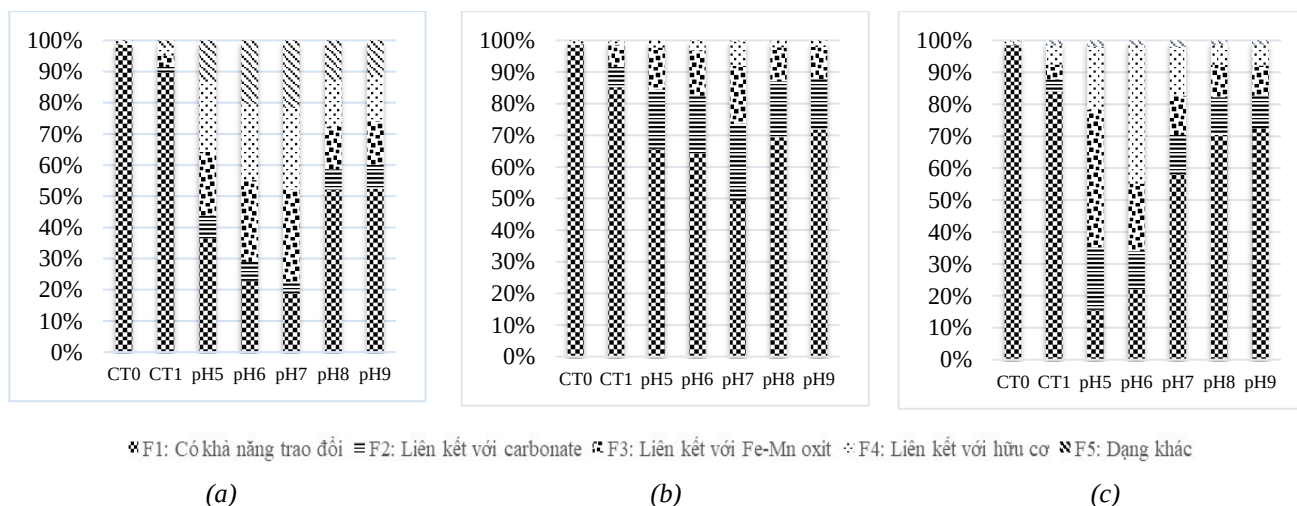
Độ pH của đất là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng cố định KLN trong đất [11]. Ảnh hưởng của pH (điều kiện axit, trung tính và kiềm) đến khả năng cố định Pb trao đổi trong đất bị ô nhiễm bằng cách sử dụng zeolite là chất hấp phụ được trình bày tại hình 2a.

Kết quả ở hình 2a nêu bật những thay đổi về tỷ lệ Pb sau thời gian 30 ngày ủ với zeolite. Nồng độ Pb trao đổi giảm rõ rệt khi ủ với zeolite với tỷ lệ 3% trong 30 ngày ở pH 7. Tỷ lệ trao đổi (F1) của Pb trong đất giảm so với đất không trộn với zeolite (công thức đối chứng - CT1). Khả năng cố định ion Pb tăng lên khi độ pH của đất tăng từ 5 lên 7, khả năng cố định đạt hiệu quả cao nhất ở pH 7 và khả năng cố định ion Pb giảm đi ở pH 8 và 9. Hàm lượng và tỷ lệ Pb trao đổi thấp nhất lần lượt đạt $3,33\text{ mg/kg}$ và $18,89\%$ ở đất với pH 5 và đất được ủ với vật liệu hấp phụ zeolite trong 30 ngày. Cùng với khả năng cố định ion Pb tăng lên từ pH 5 đến pH 7 thì các dạng phức của ion Pb cũng tăng lên (ở các dạng F2, F3, F4 và F5, tỷ lệ cao nhất ở F3 và F4) và chiếm tỷ lệ cao nhất

ở pH 7, đồng thời có xu hướng giảm khi tăng pH lên 8 và 9. Có thể thấy, nồng độ Pb trao đổi giảm sau thời gian ủ hấp phụ bởi zeolite so với mẫu đất đối chứng.

Những kết quả này chứng minh tác động đáng kể của zeolite đến khả năng cố định các ion Pb trong đất. Các ion Pb có khả năng trao đổi trong đất được cố định thành các dạng như liên kết với các chất hữu cơ và liên kết với Fe-Mn oxit hoặc liên kết với carbonate. Điều kiện pH thích hợp nhất để cố định Pb trao đổi ở pH 7. Nhìn chung, dạng trao đổi của ion KLN tồn tại nhiều hơn ở điều kiện đất chua, ở pH trung tính khi có sự góp mặt của zeolite các ion Pb có khả năng trao đổi được cố định nhiều hơn bởi khi bổ sung zeolite vào đất, giá trị pH của đất sau khi ủ có xu hướng tăng lên. Kết quả này khá phù hợp với một số nghiên cứu về sử dụng zeolite hấp phụ Pb trong đất và trong nước. Khan và cộng sự [18] cho rằng độ pH của dung dịch đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ Pb^{2+} và Ni^{2+} trên zeolite. Sự hấp phụ Pb^{2+} tăng dần khi pH tăng từ 2,5 lên 6,0, sau đó duy trì ở mức cao trong khoảng pH 6,0-10,0. Ở pH 6,0, khoảng 55% Pb^{2+} bị hấp phụ, trong khi ở pH cao hơn 10,0, khả năng hấp phụ Pb^{2+} trên zeolite bắt đầu giảm đi. Điều này cho thấy sự hiện diện của lực đẩy giữa các loại Pb^{2+} âm tính vượt quá pH 6 và bề mặt bị khử proton của zeolit. Trong nghiên cứu của Văn Hữu Tập và cộng sự [19] hàm lượng Pb trao đổi đạt thấp nhất ở pH 7 với 13,42 mg kg⁻¹ (51,49%) ($p \leq 0,05$) khi ủ với zeolit với các giá trị pH thí nghiệm thay đổi từ 5-9.

3.3. Ảnh hưởng của pH đến khả năng cố định Cd trao đổi trong đất



Hình 2. Ảnh hưởng pH đến sự thay đổi tỷ lệ các dạng tồn tại của Pb, Cd và Cr sau thời gian 30 ngày ủ với zeolite

Ảnh hưởng của pH đến khả năng cố định Cd trao đổi trong đất được thể hiện ở hình 2b. Dữ liệu cho thấy sau 30 ngày ủ đất với zeolite tỷ lệ hàm lượng Cd có khả năng trao đổi (F1) ở các mức pH từ 5 - 9 đều thấp hơn so với công thức đối chứng CT1 (14,88 mg/kg, tương đương với 85,19%), và hàm lượng Cd có khả năng trao đổi (F1) giảm xuống thấp nhất ở pH 7, chỉ còn 8,21 mg/kg (49,2%). Đồng thời với sự giảm hàm lượng Cd có khả năng trao đổi là sự gia tăng các dạng tồn tại khác của Cd như liên kết với carbonate (F2), liên kết với Fe-Mn oxit (F3) và liên kết với hữu cơ (F4). Sự thay đổi về tỷ lệ hàm lượng này cho thấy sự có mặt của khoáng zeolite đã thúc đẩy các quá trình liên kết của Cd với Fe và Mn - oxit, carbonate và các chất hữu cơ có ở trong đất. Dạng F1 của KLN là dạng di động và dễ tiếp cận nhất cho các quá trình sinh học. Tỷ lệ F1 cao hơn ở pH cao 8, 9 so với pH 7 (nhưng vẫn thấp hơn so với công thức đối chứng) có thể là do sự giảm liên kết của Cd với các hạt vô cơ hoặc chất hữu cơ, do thay đổi trong cấu trúc hóa học của các chất này hoặc sự thay đổi trong độ hòa tan của Cd tại điều kiện kiềm. Sự giảm của F2 tại các pH cao hơn (8 và 9) so với pH 7 có thể chỉ ra rằng dạng liên kết của Cd với các hạt vô cơ hoặc các dạng khác ngoài chất hữu cơ có xu hướng giảm khi môi trường trở nên kiềm hơn. Điều

này có thể là do sự thay đổi trong tính chất bề mặt của các hạt vô cơ hoặc sự thay đổi trong cấu trúc và tính chất của chất hữu cơ tại pH cao, làm giảm khả năng liên kết của chúng với Cd. Nhìn chung, kết quả cho thấy độ pH của đất đóng vai trò quan trọng trong việc ảnh hưởng đến sự phân bố và hình thành Cd khi có sự góp mặt của zeolite [20]. Những phát hiện này phù hợp với các nghiên cứu trước đây đã nhấn mạnh tầm quan trọng của độ pH trong việc kiểm soát khả năng di động của KLN trong hệ thống đất [21]. Như vậy, hiệu quả cố định Cd trong đất bởi zeolite đạt tối ưu ở điều kiện pH 7.

3.4. Ảnh hưởng của pH đến khả năng cố định Cr trao đổi trong đất

Ảnh hưởng của pH đến khả năng cố định Cr trao đổi trong đất được thể hiện ở hình 2c. Từ các kết quả được cung cấp cho thấy sự phân bố của Cr ở các dạng khác nhau từ F1 - F5 (Có khả năng trao đổi, liên kết với Fe và Mn-oxit, liên kết với cacbonat, tạo phức hữu cơ và dạng khác) sau khi được ủ với zeolite trong 30 ngày, khả năng cố định Cr đạt hiệu quả cao nhất ở pH 5 (với hàm lượng F1 của Cr còn 2,58 mg tương đương với 15,59%) và các ion Cr chủ yếu được chuyển từ dạng di động sang dạng liên kết với hữu cơ (F4) và liên kết với cacbonat (F3); sau khi pH tăng từ 5 đến 9, hàm lượng KLN có khả năng trao đổi cũng cao hơn so với ở điều kiện pH 5, tuy nhiên vẫn thấp hơn so với công thức đối chứng (CT1). Kết quả này phù hợp với một số nghiên cứu sử dụng than hoạt tính dạng hạt và than hoạt tính từ Nam Phi hấp phụ Cr trong môi trường nước thải [22] hoặc hấp phụ Cr (VI) bằng than hoạt tính từ vỏ cọ tấm polyetylen [23]. Theo Bakalár [24], độ pH của dung dịch ảnh hưởng đáng kể đến sự hình thành crom trong quá trình hấp phụ bởi zeolite. Sự khác biệt về đặc tính crom này làm nổi bật tầm quan trọng của việc kiểm soát độ pH trong quá trình hấp phụ bởi zeolite để loại bỏ Cr hiệu quả. Như vậy, bằng cách kiểm soát pH của đất, có thể tối ưu hóa sự hấp phụ Cr trên bề mặt zeolite.

3.5. Đánh giá khả năng hấp phụ đồng thời Pb, Cd và Cr sau khi ủ đất với zeolite

Trong 30 ngày ủ đất được gây ô nhiễm nhân tạo với hàm lượng tổng số 50 mg/kg (nồng độ của 3 KLN bằng nhau) với zeolite, hàm lượng các ion KLN có khả năng di động đã giảm đáng kể. Mức giảm rõ rệt nhất là đối với Cr từ 14,55 mg/kg ở công thức đối chứng CT1 xuống còn 2,58 mg/kg (ở công thức có pH 5). Mức giảm tiếp theo được ghi nhận đối với Pb, giảm từ 14,97 mg/kg ở công thức đối chứng CT1 xuống còn 3,33 mg/kg ở công thức có pH 7. Cd có mức giảm nồng độ F1 thấp nhất nhưng cũng giảm từ 14,88 mg/kg ở công thức đối chứng CT1 xuống còn 8,21 mg/kg ở công thức đất có pH 7. Như vậy, có thể thấy rằng đối với Pb và Cd thì pH 7 là phù hợp nhất cho quá trình hấp phụ các ion KLN đối với vật liệu hấp phụ là zeolite. Cùng trong một điều kiện thí nghiệm nhưng Cr lại được cố định tốt nhất bởi pH 5, còn Pb và Cd được cố định tối ưu ở pH 7 (bảng 2, 3, 4). Điều này cho thấy rằng các KLN khác nhau có ái lực khác nhau đối với chất hấp phụ zeolite dựa trên điều kiện pH của đất. Tuy nhiên, ở điều kiện pH đất khác nhau, nồng độ các kim loại có khả năng trao đổi (F1) của Pb, Cd và Cr đều giảm đáng kể khi được ủ bởi zeolite so với mẫu đối chứng.

Bảng 2. Hàm lượng Pb được hấp phụ bởi zeolite ở pH khác nhau sau khi ủ 30 ngày

Công thức thí nghiệm	F1: Có khả năng trao đổi (mg/kg)	F2: Liên kết với carbonat (mg/kg)	F3: Liên kết với Fe-Mn oxit (mg/kg)	F4: Liên kết hữu cơ (mg/kg)	F5: cặn dư (mg/kg)	Tổng (mg/kg)	pH sau ủ 30 ngày	EC (μS/cm)
CT0	7,64	0,02	0,02	0,06	0,02	8	-	-
CT1	14,97	0,30	0,60	0,46	0,35	17	5,9	57,33
pH5	6,47	1,26	3,61	4,08	2,25	18	6,45	72,33
pH6	4,06	1,08	4,62	4,35	3,59	18	8,30	262,33
pH7	3,33	0,66	5,19	4,63	3,81	18	8,96	239,33
pH8	8,87	1,14	2,34	2,57	2,15	17	10,10	185
pH9	9,18	1,35	2,47	2,53	2,00	18	10,71	627

Bảng 3. Hàm lượng Cd được hấp phụ bởi zeolite ở pH khác nhau sau khi ủ 30 ngày

Công thức thí nghiệm	F1: Có khả năng trao đổi (mg/kg)	F2: Liên kết với carbonat (mg/kg)	F3: Liên kết với Fe-Mn oxit (mg/kg)	F4: Liên kết hữu cơ (mg/kg)	F5: cặn dư (mg/kg)	Tổng (mg/kg)	pH sau ủ 30 ngày	EC (μS/cm)
CT0	7,64	0,02	0,02	0,06	0,02	8	-	-
CT1	14,88	1,13	1,22	0,19	0,04	17	5,9	57,33
pH5	11,40	3,25	2,31	0,37	0,02	17	6,45	72,33
pH6	11,32	3,21	2,51	0,53	0,04	18	8,30	262,33
pH7	8,21	4,07	3,06	1,28	0,07	17	8,96	239,33
pH8	12,67	3,24	1,95	0,39	0,02	18	10,10	185
pH9	13,08	2,92	1,84	0,35	0,03	18	10,71	627

Bảng 4. Hàm lượng Cr được hấp phụ bởi zeolite ở pH khác nhau sau khi ủ 30 ngày

Công thức thí nghiệm	F1: Có khả năng trao đổi (mg/kg)	F2: Liên kết với carbonat (mg/kg)	F3: Liên kết với Fe-Mn oxit (mg/kg)	F4: Liên kết hữu cơ (mg/kg)	F5: cặn dư (mg/kg)	Tổng (mg/kg)	pH sau ủ 30 ngày	EC (μS/cm)
CT0	7,64	0,02	0,02	0,06	0,02	8	-	-
CT1	14,55	0,66	0,81	1,04	0,27	17	5,9	57,33
pH5	2,58	3,24	7,13	3,25	0,33	17	6,45	72,33
pH6	3,71	2,01	3,56	7,31	0,23	17	8,30	262,33
pH7	10,12	2,13	2,14	2,67	0,35	17	8,96	239,33
pH8	12,39	2,07	1,79	1,10	0,24	18	10,10	185
pH9	12,67	1,79	1,64	1,17	0,21	17	10,71	627

Như vậy, có thể thấy rằng, quá trình hấp phụ Pb, Cd và Cr từ đất bị ô nhiễm bằng zeolite và ảnh hưởng của pH đến hiệu quả hấp phụ được giải thích thông qua một số cơ chế chính bao gồm trao đổi ion, hấp phụ vật lý, hấp phụ hóa học, và tác động của pH lên tính tan và dạng tồn tại của các ion KLN trong đất. Cụ thể: (i) Zeolite có khả năng trao đổi ion cao, cho phép nó thay thế các ion nhẹ hơn (như Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ,...) trong cấu trúc zeolite bằng các ion như Pb^{2+} và Cd^{2+} . Cơ chế này giúp giảm lượng Pb và Cd có khả năng di động trong đất. (ii) Hấp phụ vật lý và hóa học: Cấu trúc xốp của zeolite tạo điều kiện cho việc hấp phụ vật lý các phân tử KLN, trong khi các nhóm chức trên bề mặt của zeolite có thể tạo liên kết hóa học với các ion kim loại, ổn định chúng và ngăn chặn sự di động. (iii) Ảnh hưởng của pH: Pb và Cd được hấp phụ tối ưu ở pH 7 cho thấy rằng ở môi trường trung tính, khả năng trao đổi ion và hấp phụ của zeolite đối với Pb và Cd được tối ưu hóa. Ở pH trung tính, sự cạnh tranh giữa các ion H^+ hoặc OH^- với Pb và Cd cho các vị trí hấp phụ trên zeolite giảm đi, tăng cường khả năng hấp phụ của Pb và Cd. Với Cr, vì Cr được bổ sung vào đất dưới dạng anion CrO_4^{2-} , ở pH 5, môi trường axit hóa có thể tăng cường sự tương tác giữa zeolite và anion CrO_4^{2-} thông qua cơ chế hình thành hợp chất hoặc kết tủa, từ đó cố định Cr. (iv) Tạo phức và các phản ứng khác: zeolite cũng có thể tạo phức với các ion KLN, ổn định chúng trong cấu trúc xốp của mình. Sự thay đổi pH ảnh hưởng đến khả năng tạo phức này bằng cách thay đổi tính chất hóa học của cả zeolite và các ion kim loại. Tóm lại, cơ chế hấp phụ của Pb, Cd, và Cr bởi zeolite liên quan đến trao đổi ion, hấp phụ vật lý và hóa học, cũng như sự ảnh hưởng của pH đến tính tan và dạng tồn tại của các ion này trong môi trường đất. Việc điều chỉnh pH là một yếu tố quan trọng trong việc tối ưu hóa quá trình hấp phụ này, giúp giảm thiểu sự di động và độc hại của các ion KLN trong đất.

Bên cạnh đó khi đưa zeolite vào ủ với đất ô nhiễm, nghiên cứu cũng ghi nhận pH sau khi ủ 30 ngày tăng lên so với pH ban đầu, kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây cũng cho thấy độ pH của đất tăng lên sau khi ủ zeolite trong đất. Sự gia tăng độ pH của đất có thể là do đặc tính của zeolite đã được báo cáo là có tác dụng nâng cao độ pH của đất trong nhiều nghiên cứu khác nhau, ví dụ như trong quá trình hấp phụ các ion KLN như Pb, Cd, và Cr từ đất, zeolite có

thể giải phóng các ion như Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , và K^+ vào môi trường đất. Các ion này có tính kiềm và có thể tăng pH của đất khi chúng thay thế các ion KLN. Hoặc có thể là do khi zeolite hấp phụ các ion KLN và giải phóng các ion có tính kiềm, sự cân bằng ion trong đất thay đổi, dẫn đến giảm sự hiện diện của ion H^+ , từ đó làm tăng pH đất,... [25]. Ngoài ra, nghiên cứu ghi nhận hàm lượng Cd sẵn có trong đất giảm khi sử dụng silicon và zeolite, cho thấy tiềm năng của zeolite trong việc giảm sự sẵn có của các chất gây ô nhiễm trong đất [26].

Nghiên cứu này cho thấy sau khi ủ zeolite với đất bị ô nhiễm, giá trị độ dẫn điện (EC) của đất tăng đáng kể sau 30 ngày so với giá trị EC của đất ban đầu. Giá trị EC dao động từ 72,33 đến 627 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ở các mức pH khác nhau, cho thấy mức tăng đáng chú ý so với giá trị EC ban đầu là 27,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Điều này cho thấy sự hiện diện của zeolite trong đất ảnh hưởng đến giá trị EC, có thể là do sự tương tác giữa zeolite và các thành phần đất [20]. Sự gia tăng giá trị EC được quan sát thấy có thể có tác động đến tính chất của đất, lượng dinh dưỡng sẵn có và sự phát triển của thực vật [28]. Những phát hiện của nghiên cứu này phù hợp với các tài liệu hiện có về việc xử lý đất bị ô nhiễm KLN bằng cách sử dụng zeolite. Nghiên cứu trước đây của Shi và cộng sự [20] cũng đã tổng hợp một loạt các tiến bộ trong nghiên cứu xử lý các KLN nguy hiểm bằng zeolite, cũng đưa ra nhận định rằng zeolite có khả năng giảm tính khả dụng của các KLN như Cd, Pb, Cu, Zn. Một nghiên cứu của Chen và cộng sự [29] đã sử dụng nhiều vật liệu để hấp phụ Cd và Pb trong 2 khu vực đất nông nghiệp bị ô nhiễm tại Trung Quốc (Chungfu và Tatan), kết quả cho thấy zeolite có khả năng giảm hàm lượng Cd di động từ 100% xuống còn 17 và 7% tương ứng với ở Chungfu và Tatan. Đối với Pb zeolite đã cố định tương ứng hai địa điểm từ 100% xuống còn 67 và 21% (Chungfu và Tatan), và zeolite cũng giảm đáng kể sự hấp thu Cd và Pb trong chồi lúa mì tại hai khu vực này. Ngoài ra, nghiên cứu của Moeen và cộng sự [30] cũng cho thấy zeolite hấp phụ các KLN theo thứ tự như sau $\text{Cd} < \text{Pb} < \text{Zn} < \text{Cu}$ với hàm lượng giảm lần lượt là 5,51, 23,15, 28,41 và 35,66% do vậy zeolite có thể làm giảm tính khả dụng sinh học của KLN trong đất, điều này càng chứng thực thêm kết quả của nghiên cứu hiện tại.

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu nhấn mạnh vai trò quan trọng của zeolite trong việc cố định các ion KLN trong đất bị ô nhiễm. Nghiên cứu đã làm sáng tỏ rằng pH là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng cố định các ion Pb, Cd và Cr trao đổi trong đất của zeolite. Kết quả thí nghiệm chỉ ra rằng quá trình cố định ion Pb và Cd hiệu quả nhất xảy ra ở pH 7, trong khi quá trình cố định Cr là tối ưu ở pH 5. Những kết quả này phù hợp với nghiên cứu trước đây nhấn mạnh vai trò then chốt pH trong việc điều chỉnh độ linh động của KLN trong hệ thống đất. Hơn nữa, nghiên cứu đã chứng minh rằng việc ủ đất bị ô nhiễm bằng zeolite đã làm giảm đáng kể khả năng di động của các ion KLN, với mức giảm rõ rệt nhất đối với Cr, tiếp theo là Pb và Cd, ở các mức pH tương ứng là 5, 7 và 7. Bên cạnh đó, nghiên cứu nhấn mạnh sự gia tăng pH sau khi ủ zeolite với đất bị ô nhiễm, phù hợp với các nghiên cứu trước đây cho thấy khả năng của zeolite trong việc nâng cao pH của đất. Ngoài ra, việc giảm hàm lượng Pb, Cd và Cr linh động trong đất khi sử dụng zeolite cho thấy tiềm năng của zeolite trong việc giảm thiểu sự sẵn có của chất gây ô nhiễm trong đất. Sự gia tăng của độ dẫn điện (EC) sau quá trình ủ zeolite càng làm nổi bật thêm tác động của zeolite lên tính chất của đất và khả năng cung cấp chất dinh dưỡng.

Lời cảm ơn

Chúng tôi muốn bày tỏ lòng biết ơn đối với sự hỗ trợ về tài chính của Bộ Giáo dục và Đào tạo theo đề tài mã số: B2023-TNA-32.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] B. Hu *et al.*, "Application of portable XRF and VNIR sensors for rapid assessment of soil heavy metal pollution," *PLoS one*, vol. 12, no. 2, 2017, Art. no. e0172438.
- [2] J. H. Guo *et al.*, "Significant acidification in major Chinese croplands," *Science*, vol. 327, no. 5968,

- pp. 1008–1010, 2010.
- [3] S. Motesharrei *et al.*, “Modeling sustainability: population, inequality, consumption, and bidirectional coupling of the Earth and Human Systems,” *Natl. Sci. Rev.*, vol. 3, no. 4, pp. 470–494, 2016.
- [4] M. Adibmehr and H. Faghihian, “A novel magnetic biosorbent prepared using an oak shell waste material as an efficient adsorbent for consecutive removal of Pb^{2+} , Ag^{+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , and CrO_4^{2-} from aqueous solutions,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 21, no. 9, pp. 840–853, 2018, doi: 10.1016/j.crci.2018.07.007.
- [5] D. Zhang *et al.*, “The immobilization effect of natural mineral materials on Cr (VI) remediation in water and soil,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 17, no. 8, p. 2832, 2020.
- [6] A. Filippidis, N. Kantiranis, and A. Tsirambides, “The mineralogical composition of Thrace zeolitic rocks and their potential use as feed additives and nutrition supplements,” *Bull. Geol. Soc. Greece*, vol. 50, no. 4, pp. 1820–1828, 2016.
- [7] T. E. Agustina, T. Aprianti, and S. Miskah, “Treatment of wastewater containing hexavalent chromium using zeolite ceramic adsorbent in adsorption column,” *Int. J. Adv. Sci. Eng. Inf. Technol.*, vol. 7, no. 2, pp. 566–572, 2017.
- [8] S. E. Arshad, R. Shapawi, I. Ebi, T. Kansil, and Z. Amin, “Nutritional profiling reveals the effects of dietary zeolite on Asian seabass *Lates calcarifer*,” *Borneo Int. J. Biotechnol.*, vol. 2, pp. 84–94, 2022.
- [9] J. Lee *et al.*, “Quantitative analysis of adsorption and desorption of volatile organic compounds on reusable zeolite filters using gas chromatography,” *PLoS One*, vol. 15, no. 1, 2020, Art. no. e0227430.
- [10] C. Colella, “Environmental applications of natural zeolitic materials based on their ion exchange properties,” *Nat. microporous Mater. Environ. Technol.*, vol. 362, pp. 207–224, 1999.
- [11] H. T. Van *et al.*, “Immobilization of exchangeable chromium in a contaminated soil using natural zeolite as an effective adsorbent,” *Vietnam J. Sci. Technol.*, vol. 58, no. 5A, pp. 10–21, 2020.
- [12] R. Bian *et al.*, “A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 272, pp. 121–128, 2014.
- [13] Vietnam Ministry of Science and Technology, “National Standard TCVN 8567:2010 on Soil quality - Method for determining particle level components,” pp. 1–7, 2010.
- [14] A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson, “Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals,” *Anal. Chem.*, vol. 51, no. 7, pp. 844–851, June 1979, doi: 10.1021/ac50043a017.
- [15] N. N. Minh, S. Dultz, and J. Kasbohm, “Simulation of retention and transport of copper, lead and zinc in a paddy soil of the Red River Delta, Vietnam,” *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 129, no. 1/3, pp. 8–16, 2009.
- [16] V. M. Dang *et al.*, “Immobilization of heavy metals in contaminated soil after mining activity by using biochar and other industrial by-products: the significant role of minerals on the biochar surfaces,” *Environmental Technology*, vol. 40, no. 24, pp. 3200–3215, 2019.
- [17] S. Bravo *et al.*, “Influence of the soil pH in the uptake and bioaccumulation of heavy metals (Fe, Zn, Cu, Pb and Mn) and other elements (Ca, K, Al, Sr and Ba) in vine leaves, Castilla-La Mancha (Spain),” *J. Geochemical Explor.*, vol. 174, pp. 79–83, 2017.
- [18] S. Khan, M. Idrees, and M. Bilal, “Revealing and elucidating chemical speciation mechanisms for lead and nickel adsorption on zeolite in aqueous solutions,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 623, 2021, Art. no. 126711.
- [19] H. T. Van *et al.*, “Enhancement of exchangeable Cd and Pb immobilization in contaminated soil using Mg/Al LDH-zeolite as an effective adsorbent,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 28, pp. 17007–17019, 2021.
- [20] W. Y. Shi, H. B. Shao, H. Li, M. A. Shao, and S. Du, “Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 1, pp. 1–6, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.097.
- [21] A. Ullah, Y. Ma, J. Li, N. Tahir, and B. Hussain, “Effective amendments on cadmium, arsenic, chromium and lead contaminated paddy soil for rice safety,” *Agronomy*, vol. 10, no. 3, p. 359, 2020.
- [22] F. D. Natale, A. Lancia, A. Molino, and D. Musmarra, “Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 145, no. 3, pp. 381–390, 2007.
- [23] M. Owlad, M. K. Aroua, and W. M. A. W. Daud, “Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 14, pp. 5098–5103, 2010.

-
- [24] T. Bakalár, "Competitive adsorption of Cr (vi), K (i) and NH₄ (i) ions onto natural zeolites and bentonites," *Archives for Technical Sciences*, vol. 24, no. 1, pp. 73-81, 2021.
- [25] P. Palanivell, O. H. Ahmed, L. Omar, and N. M. N. A. Majid, "Nitrogen, Phosphorus, and Potassium Adsorption and Desorption Improvement and Soil Buffering Capacity Using Clinoptilolite Zeolite," *Agronomy*, 2021, doi: 10.3390/agronomy11020379.
- [26] W. Zeng, "Effects of Application of Silicon and Zeolite on Chemical Speciation of Cadmium in Soil and Its Uptake by Tobacco," *International Journal of Agriculture and Biology*, 20(2), 452-456.2018, doi: 10.17957/ijab/15.0561.
- [27] P. Misaelides, "Application of Natural Zeolites in Environmental Remediation: A Short Review," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 144, no. 1-3, pp. 15-18, 2011, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.03.024.
- [28] Z. S. Chen, G. J. Lee, and J. C. Liu, "The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils," *Chemosphere*, vol. 41, no. 1, pp. 235–242, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00416-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00416-6).
- [29] M. Moeen *et al.*, "Use of zeolite to reduce the bioavailability of heavy metals in a contaminated soil," *J. Ecol. Eng.*, vol. 21, no. 7, pp. 186-196, 2020.