

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ Fe(III), Cr(VI) CỦA CÁC VẬT LIỆU ĐÁ ONG BIẾN TÍNH

Đến Tòa soạn 29 - 8 - 2013

Ngô Thị Mai Việt

Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

SUMMARY

EVALUATION OF ADSORPTION CAPACITY OF Fe(III), Cr(VI) ON MODIFIED LATERITE MATERIALS

This paper focus on the adsorption of Fe(III), Cr(VI) in aqueous solution on modified laterite materials. One material was modified by Fe^{3+} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} solution and additional cerium (M1). The other material was modified by Fe^{3+} , SiO_3^{2-} solution with apatite ore additional cerium (M3). Some physicochemistry properties of the materials have been determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and BET (Brunaure-Emmet-Teller) method. The experiments were conducted using the following parameters: quilibrium time is 90 minutes for Fe(III), 120 minutes for Cr(VI); material size is $0,05 \div 0,2mm$; adsorbent mass is 0.2g; pH is 2.5 for Fe(III), 2.0 for Cr(VI). Adsorption capacity for each metal was found as 76.92mg/g (Fe), 18.52mg/g (Cr) for M1; 39.53mg/g (Fe) and 17.85mg/g (Cr) for M3 at 25^0C , respectively. Adsorption capacity of Fe(III) and Cr(VI) on M1 is better than M3.

1. MỞ ĐẦU

Ô nhiễm bởi các ion kim loại nặng ở nhiều quốc gia trên thế giới đã được đề cập và nghiên cứu trong các thập niên gần đây và cho đến nay, quá trình hấp phụ vẫn được xem là một trong những công nghệ tốt nhất để xử lý các chất ô nhiễm trong môi trường nước [1 - 4]. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu

và đánh giá khả năng hấp phụ Fe(III), Cr(VI) của các vật liệu đá ong biến tính.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

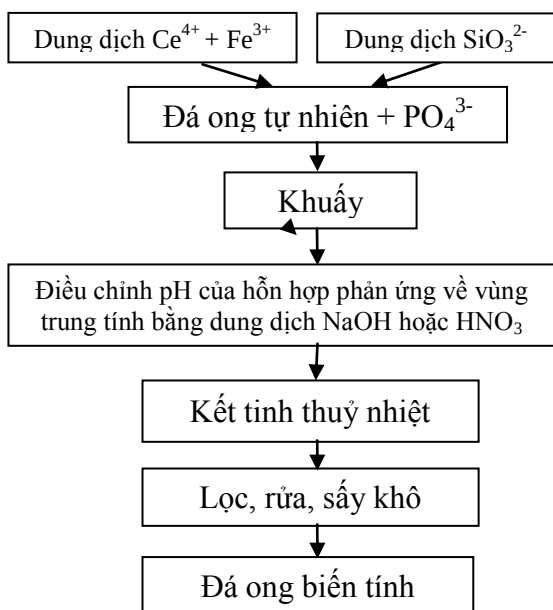
*Hóa chất: CeO_2 98%, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, NaOH, HNO_3 , K_2CrO_4 , NaCl, 1,5 – diphenylcacbazide, axit sunfosalisilic (H_2SSal)...

* Thiết bị:

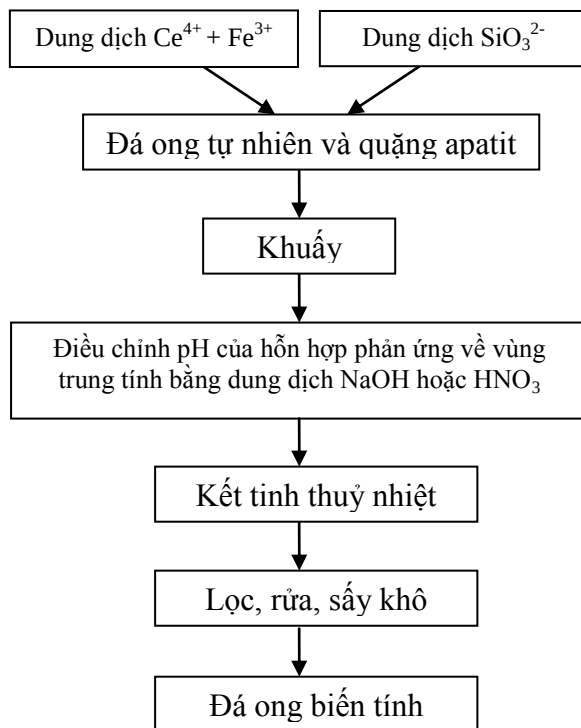
- Máy nghiền, máy lắc, tủ sấy, máy đo pH
- Máy quang phổ hấp thụ phân tử UV mini 1240 của hãng Shimadzu - Nhật Bản.
- Nồng độ của ion Fe(III), Cr(VI) trong dung dịch trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử.

2.2. Quy trình biến tính đá ong tự nhiên thành vật liệu hấp phụ

Đá ong tự nhiên được biến tính bằng dung dịch muối Fe^{3+} , dung dịch silicat, dung dịch photphat với phụ gia đất hiếm xeri (vật liệu M1-VL M1) theo quy trình trong hình 1a. Quy trình biến tính đá ong thành VL M3 tương tự như VL M1 (hình 1b), trong đó nguồn photphat là hoá chất tinh khiết được thay bằng nguồn photphat tự nhiên (quặng apatit).



Hình 1a. Quy trình biến tính đá ong thành VL M1.



Hình 1b. Quy trình biến tính đá ong thành VL M3.

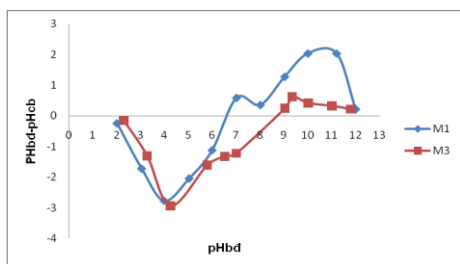
2.3. Xác định điểm đẳng điện của các vật liệu

Lần lượt cho 0,2g vật liệu vào 11 bình nón chứa dung dịch NaCl 0,1M có pH (pH_{bd}) tăng dần từ 2 đến 12. Để yên dung dịch trong 48h sau đó xác định lại pH của các dung dịch. Giá trị pH này gọi là pH cân bằng (pH_{cb}). ΔpH là hiệu số giữa giá trị pH_{bd} và giá trị pH_{cb} . Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH vào pH_{bd} , điểm giao nhau giữa đường cong với tọa độ mà tại đó $\Delta\text{pH} = 0$ cho ta giá trị điểm đẳng điện của vật liệu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

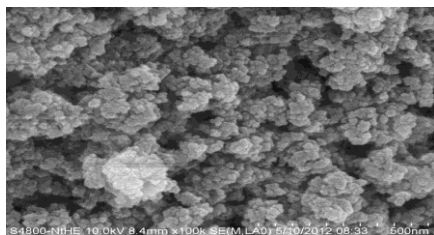
3.1. Điểm đẳng điện của các vật liệu

Đồ thị xác định điểm đẳng điện (ĐĐĐ) của các vật liệu được trình bày trong hình 2.

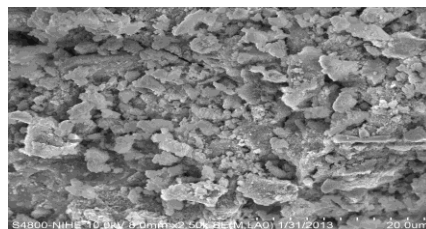


Hình 2. Đồ thị xác định ĐDD của các vật liệu.

Từ hình 2 cho phép xác định điểm đẳng điện của vật liệu hấp phụ M1 là $pI = 6,5$; vật liệu M3 là $pI = 8,7$. Từ kết quả về điểm đẳng điện của các vật liệu và khi có



Hình 3a. Bề mặt VL M1.



Hình 3b. Bề mặt VL M3.

Kết quả ảnh SEM của các vật liệu cho thấy, bề mặt vật liệu M1 có độ xốp và đồng đều hơn bề mặt vật liệu M3.

3.2.2. Diện tích bề mặt riêng của các vật liệu

Diện tích bề mặt riêng của các vật liệu được xác định theo phương pháp hấp phụ đa phân tử BET. Kết quả được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Diện tích bề mặt riêng của các vật liệu

Diện tích bề mặt riêng (S)	Vật liệu	
	M1	M3
Tính theo BET (m^2/g)	105,18	97,85

Bảng 1 cho thấy, diện tích bề mặt riêng của vật liệu M1 lớn hơn vật liệu M3. Điều này cho phép dự đoán dung lượng hấp phụ Fe(III), Cr(VI) của VL M1 lớn hơn VL M3. Để đánh giá khả năng hấp

phụ Fe(III), Cr(VI) của các vật liệu, trước tiên chúng tôi nghiên cứu các thông số tối ưu cho quá trình hấp phụ Fe(III), Cr(VI) trên các vật liệu.

3.3. Nghiên cứu các thông số tối ưu cho quá trình hấp phụ Fe(III), Cr(VI) của các vật liệu

Dung lượng hấp phụ Fe(III), Cr(VI) của vật liệu đá ong biến tính được tính theo công thức:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V$$

Trong đó: C_0 là nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ (mg/L); C_e là nồng độ cân bằng của dung dịch Fe(III), Cr(VI) sau khi hấp phụ (mg/L); V là thể tích của chất bị hấp phụ ($25 \cdot 10^{-3}$ lít); m là khối

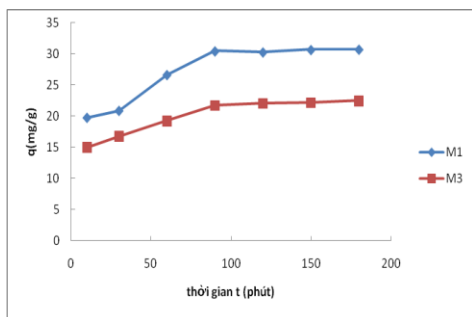
lượng vật liệu hấp phụ (g); q_e là dung lượng hấp phụ (mg/g).

3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc giữa dung dịch nghiên cứu và vật liệu hấp phụ

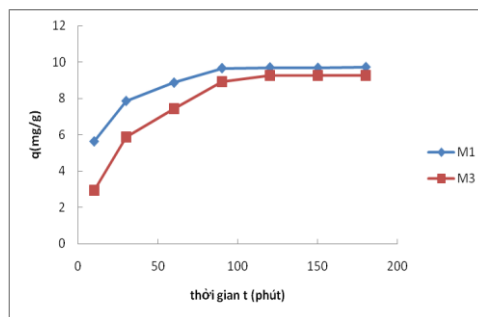
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc tới khả năng hấp phụ Fe(III), Cr(VI) của các vật liệu được chỉ ra trong bảng 2 và hình 4.

Bảng 2. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Fe(III), Cr(VI) của vật liệu

Ion	M1				M3		
	t (phút)	Co (mg/L)	Ccb (mg/L)	q _e (mg/g)	Co (mg/L)	Ccb (mg/L)	q (mg/g)
Fe (III)	10	396,75	238,41	19,79	296,78	176,78	15,00
	30	396,75	229,49	20,91	296,78	162,35	16,80
	60	396,75	183,56	26,65	296,78	142,62	19,27
	90	396,75	153,15	30,45	296,78	122,68	21,96
	120	396,75	154,51	30,28	296,78	120,18	22,08
	150	396,75	151,39	30,67	296,78	119,30	22,19
	180	396,75	150,99	30,72	296,78	116,72	22,50
Cr (VI)	10	99,87	54,83	5,63	98,75	75,39	2,92
	30	99,87	36,99	7,86	98,75	51,79	5,87
	60	99,87	28,91	8,87	98,75	39,39	7,42
	90	99,87	22,51	9,47	98,75	27,47	8,91
	120	99,87	22,19	9,71	98,75	24,75	9,25
	150	99,87	22,35	9,69	98,75	24,67	9,26
	180	99,87	22,03	9,73	98,75	24,67	9,26



Hình 4a. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ Fe(III) vào thời gian.



Hình 4b. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ Cr(VI) vào thời gian.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, thời gian đạt cân bằng hấp phụ giữa ion Fe(III) và Cr(VI) với các vật liệu đá ong biến tính lần lượt là 90 phút và 120 phút.

3.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của kích thước hạt vật liệu hấp phụ

Với thông số thời gian đã chọn, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của kích thước hạt tới khả năng hấp phụ Fe(III) và Cr(VI) của các vật liệu. Kết quả được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của kích thước hạt vật liệu đến khả năng hấp phụ Fe(III), Cr(VI)

Ion	Kích thước (d) mm	C ₀ (mg/L)	Vật liệu M1		C ₀ (mg/L)	Vật liệu M3	
			C _{cb} (mg/L)	q (mg/g)		C _{cb} (mg/L)	q (mg/g)
Fe (III)	0,05<d<0,2	398,61	159,81	29,85	300,45	130,45	21,25
	0,2<d<0,6	398,61	189,97	26,08	300,45	155,01	18,18
	0,6<d <0,8	398,61	255,17	17,93	300,45	215,25	10,65
Cr (VI)	0,05<d<0,2	96,76	17,64	9,89	96,76	25,48	8,91
	0,2<d<0,6	96,76	29,16	8,45	96,76	32,92	7,98
	0,6<d <0,8	96,76	69,80	3,37	96,76	75,72	2,63

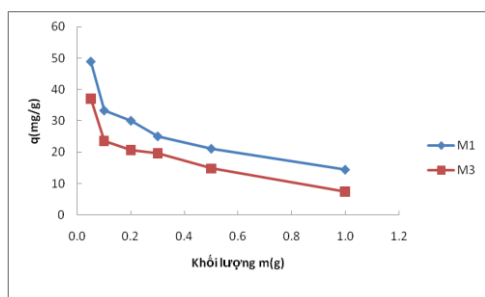
Kết quả cho thấy, vật liệu có kích thước hạt nhỏ nhất (0,05 - 0,2mm) cho dung lượng hấp phụ các ion kim loại cao nhất. Điều này có thể là do khi kích thước hạt vật liệu hấp phụ càng nhỏ thì diện tích bề mặt tiếp xúc giữa vật liệu hấp phụ và dung dịch nghiên cứu càng lớn, do đó dung lượng hấp phụ càng tăng.

3.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ

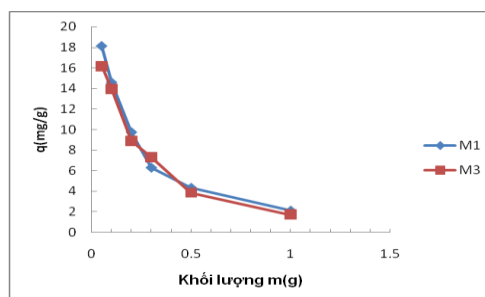
Khảo sát sự ảnh hưởng của khối lượng tới khả năng hấp phụ Fe(III), Cr(VI) của các vật liệu, chúng tôi thu được các kết quả trong bảng 4 và hình 5.

Bảng 4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ Fe(III), Cr(VI)

Ion	M1					M3			
	m (g)	C _o (mg/L)	C _{cb} (mg/L)	q (mg/g)	H%	C _o (mg/L)	C _{cb} (mg/L)	q (mg/g)	H%
Fe (III)	0,05	398,67	300,87	48,90	24,53	296,78	222,58	37,10	25,00
	0,10	398,67	265,27	33,35	33,46	296,78	202,34	23,61	31,82
	0,20	398,67	158,03	30,08	60,36	296,78	119,74	22,13	55,71
	0,30	398,67	97,23	25,12	75,61	296,78	60,02	19,73	79,77
	0,50	398,67	0,00	21,17	100,0	296,78	0,00	14,84	100,0
	1,00	398,67	0,00	14,50	100,0	296,78	0,00	7,42	100,0
Cr (VI)	0,05	99,87	63,63	18,12	36,29	98,85	66,47	16,19	32,76
	0,10	99,87	41,55	14,58	58,40	98,85	43,05	13,95	56,45
	0,20	99,87	22,03	9,73	77,94	98,85	27,89	8,87	71,79
	0,30	99,87	24,51	6,28	75,46	98,85	11,13	7,31	88,74
	0,50	99,87	13,47	4,32	86,51	98,85	21,85	3,85	77,90
	1,00	99,87	15,87	2,10	84,11	98,85	30,45	1,71	69,20



Hình 5a. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ Fe(III) vào khối lượng vật liệu.



Hình 5b. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ Cr(VI) vào khối lượng vật liệu.

Như vậy, khi khối lượng vật liệu hấp phụ tăng thì hiệu suất hấp phụ Fe(III), Cr(VI) tăng nhưng dung lượng hấp phụ giảm. Với khối lượng vật liệu là 0,2g thì dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của các vật liệu là khá cao. Trong các thí nghiệm tiếp theo, chúng tôi cân khối lượng

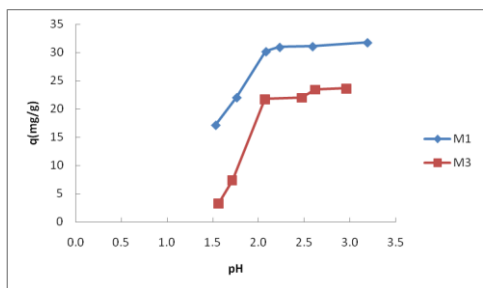
của vật liệu hấp phụ là 0,2g.

3.3.4. Khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ Fe(III), Cr(VI) của các vật liệu

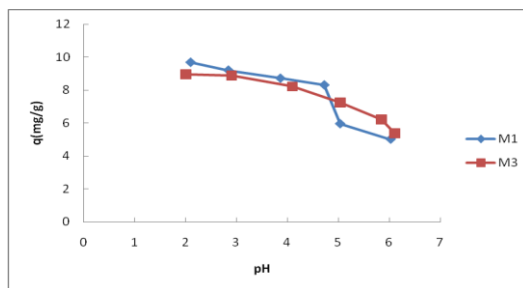
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ Fe(III), Cr(VI) của các vật liệu được trình bày trong bảng 5 và hình 6.

Bảng 5. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Fe(III), Cr(VI) của các vật liệu

Ion	M1				M3			
	pH	C _o (mg/L)	C _{cb} (mg/L)	q (mg/g)	pH	C _o (mg/L)	C _{cb} (mg/L)	q (mg/g)
Fe (III)	1,50	398,67	261,71	17,12	1,50	300,68	274,64	3,26
	1,75	398,67	222,51	22,02	1,75	300,68	241,79	7,36
	2,00	398,67	157,31	30,17	2,00	300,68	127,02	21,71
	2,25	398,67	151,15	30,94	2,25	300,68	122,26	22,02
	2,50	398,67	150,03	31,08	2,50	300,68	113,08	23,45
	3,00	398,67	144,59	31,76	3,00	300,68	111,55	23,64
Cr (VI)	2,00	99,15	21,63	9,69	2,00	99,15	27,55	8,95
	3,00	99,15	25,47	9,21	3,00	99,15	28,19	8,87
	4,00	99,15	29,39	8,72	4,00	99,15	33,47	8,21
	4,50	99,15	32,67	8,31	4,50	99,15	41,23	7,24
	5,00	99,15	51,55	5,95	5,00	99,15	49,47	6,21
	6,00	99,15	59,07	5,01	6,00	99,15	56,11	5,38



Hình 6a. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Fe(III) của các vật liệu.



Hình 6b. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Cr(VI) của các vật liệu.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, trong miền pH khảo sát, dung lượng hấp phụ Fe(III) của các vật liệu giảm khi pH giảm. Điều này có thể giải thích, ở giá trị pH thấp, nồng độ ion H^+ cao gây nên sự ảnh hưởng cạnh tranh với cation nghiên cứu, do đó làm giảm dung lượng hấp phụ Fe(III) của các vật liệu. Ngược với ion

Fe(III), dung lượng hấp phụ Cr(VI) của đá ong biến tính giảm khi pH tăng. Vì ở pH thấp, Cr(VI) tồn tại chủ yếu ở dạng $Cr_2O_7^{2-}$ và $HCrO_4^-$, do đó xảy ra lực hút tĩnh điện giữa chất hấp phụ tích điện dương và các ion Cr(VI) tích điện âm. Điều này phù hợp với việc xác định điểm đẳng điện của các vật liệu. Ở pH cao,

dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với Cr(VI) giảm là do sự cạnh tranh giữa các ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- với ion OH^- trong dung dịch. Các kết quả thu được, cho thấy giá trị pH tối ưu cho quá trình hấp phụ Fe(III), Cr(VI) của các vật liệu đã ong biến tính lần lượt là 2,5 và 2,0.

Như vậy, các thông số tối ưu cho quá trình hấp phụ Fe(III), Cr(VI) trên các vật liệu đã được nghiên cứu. Đó là: thời gian đạt cân bằng hấp phụ (đối với Fe(III) là 90 phút, đối với Cr(VI) là 120 phút); kích thước hạt vật liệu (0,05-0,2mm); khối lượng vật liệu (0,2g); pH của dung dịch nghiên cứu (đối với Fe(III) là 2,5, đối với Cr(VI) là 2,0). Trên cơ sở các kết quả

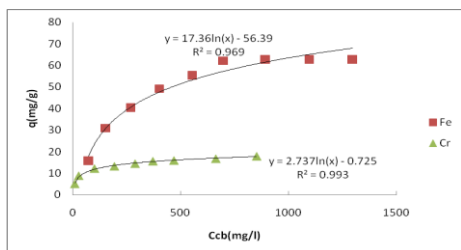
này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ đầu của các dung dịch nghiên cứu để xác định dung lượng hấp phụ Fe(III), Cr(VI) cực đại của các vật liệu, từ đó cho phép đánh giá khả năng hấp phụ Fe(III), Cr(VI) của các vật liệu.

3.4. Ảnh hưởng nồng độ đầu của dung dịch nghiên cứu

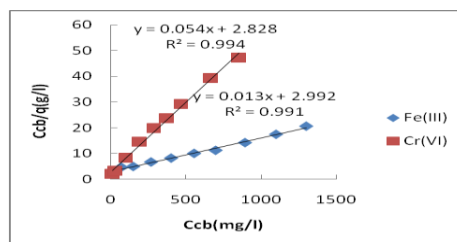
Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ đầu của dung dịch Fe(III), Cr(VI) để xây dựng đường đẳng nhiệt và thiết lập phương trình tuyến tính Langmuir, từ đó xác định giá trị dung lượng hấp phụ Fe(III) và Cr(VI) cực đại ($q_{\max}$) của các vật liệu. Quá trình nghiên cứu chúng tôi thu được các kết quả sau.

Bảng 6. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Fe(III), Cr(VI) đến dung lượng hấp phụ của vật liệu M1

Fe(III)				Cr(VI)			
C_0 (mg/L)	C_{cb} (mg/L)	q (mg/g)	C_{cb}/q	C_0 (mg/L)	C_{cb} (mg/L)	q (mg/g)	C_{cb}/q
197,34	72,14	15,65	4,61	51,58	10,06	5,19	1,94
398,75	151,39	30,92	4,90	99,85	28,25	8,95	3,16
592,81	269,21	40,45	6,66	198,95	100,95	12,25	8,24
796,54	402,38	49,27	8,17	300,03	193,47	13,32	14,52
998,13	554,53	55,45	10,00	405,52	289,12	14,55	19,87
1194,77	696,85	62,24	11,20	497,06	371,54	15,69	23,68
1394,65	891,69	62,87	14,18	596,95	468,87	16,01	29,29
1599,67	1096,55	62,89	17,44	797,69	662,89	16,85	39,34
1800,03	1296,59	62,93	20,60	995,85	852,01	17,98	47,39



Hình 7a. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir đối với $Fe(III)$ và $Cr(VI)$ của VL M1.



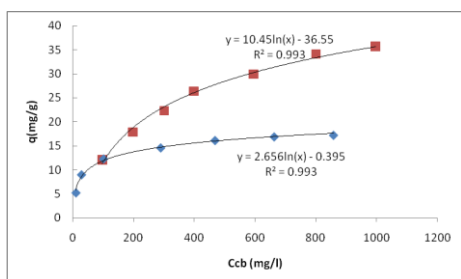
Hình 7b. Phương trình tuyến tính Langmuir của VL M1

Bảng 7. Các thông số hấp phụ theo mô hình Langmuir của vật liệu M1

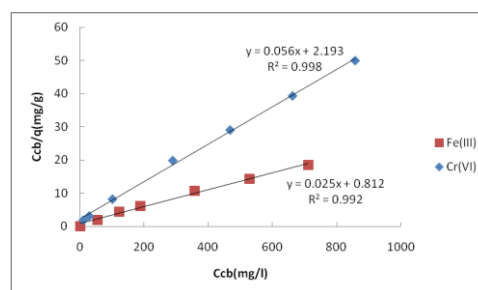
Ion kim loại	$q_{\max}$ (mg/g)	K (L/g)	R^2
Fe(III)	76,92	0,0057	0,991
Cr(VI)	18,52	0,0191	0,994

Bảng 8. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch $Fe(III)$, $Cr(VI)$ đến dung lượng hấp phụ của vật liệu M3

Fe(III)				Cr(VI)			
C_0 (mg/L)	C_{cb} (mg/L)	q (mg/g)	C_{cb}/q	C_0 (mg/L)	C_{cb} (mg/L)	q (mg/g)	C_{cb}/q
96,82	0,00	12,10	0,00	51,58	10,06	5,19	1,94
197,45	54,33	17,89	1,93	99,85	28,25	8,95	3,16
300,68	122,26	22,30	4,37	198,95	100,95	12,25	8,24
398,78	188,02	26,35	6,07	405,52	289,12	14,55	19,87
595,63	356,45	29,90	10,67	596,95	468,15	16,10	29,08
800,61	528,10	34,06	14,20	797,69	662,89	16,85	39,34
996,95	711,56	35,67	18,47	995,85	858,41	17,18	49,97



Hình 8a. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir đối với $Fe(III)$ và $Cr(VI)$ của VL M3.



Hình 8b. Phương trình tuyến tính Langmuir của VL M3

Bảng 9. Các thông số hấp phụ theo mô hình Langmuir của vật liệu M3

Ion kim loại	$q_{\max}$ (mg/g)	K (L/g)	R^2
Fe(III)	39,53	0,0113	0,992
Cr(VI)	17,85	0,0255	0,998

Các kết quả ở bảng 6 ÷ 9, hình 7 và hình 8 cho thấy sự hấp phụ ion Fe(III), Cr(VI) trên các vật liệu đá ong biến tính tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Giá trị dung lượng hấp phụ Fe(III), Cr(VI) cực đại của các vật liệu lần lượt là: 76,92mg/g và 18,52mg/g (VL M1); 39,53mg/g và 17,85mg/g (VL M3). Như vậy, dung lượng hấp phụ Fe(III), Cr(VI) của vật liệu M1 (với nguồn biến tính là dung dịch muối Fe^{3+} , dung dịch silicat, dung dịch photphat và đất hiếm xeri) cao hơn vật liệu M3 (với nguồn biến tính là dung dịch muối Fe^{3+} , dung dịch silicat, quặng apatit và đất hiếm xeri). Điều này là phù hợp với các kết quả về hình ảnh SEM và diện tích bề mặt riêng của các vật liệu.

4. KẾT LUẬN

Đã biến tính đá ong thành các vật liệu hấp phụ (VL M1 và VL M3).

Đã xác định được điểm đẳng điện của các vật liệu là 6,5 (VL M1) và 8,7 (VL M3).

Kết quả nghiên cứu các vật liệu bằng phương pháp SEM và BET cho thấy, VL M1 có độ xốp và diện tích bề mặt riêng lớn hơn VL M3.

Đã xác định được các thông số tối ưu cho quá trình hấp phụ Fe(III), Cr(VI) của các vật liệu. Đó là: thời gian đạt cân bằng hấp

phụ (90 phút đối với Fe(III); 120 phút đối với Cr(VI); kích thước hạt vật liệu là 0,05 – 0,2mm; khối lượng vật liệu là 0,2g; pH là 2,5 (đối với Fe(III)); 2,0 (đối với Cr(VI)).

Sự hấp phụ Fe(III), Cr(VI) trên bề mặt đá ong biến tính tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Dung lượng hấp phụ Fe(III), Cr(VI) cực đại của các vật liệu lần lượt là: 76,92mg/g và 18,52mg/g (VL M1); 39,53mg/g và 17,85mg/g (VL M3).

Dung lượng hấp phụ Fe(III), Cr(VI) của vật liệu M1 lớn hơn vật liệu M3.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Abia, A. A. and Asuquo, E. D, Lead(II) and Nicken (II) adsorption kinetics from aqueous metal solutions using chemically modified and unmodified agriculturaladsorbents, *African Journal of Biotechnology* Vol. 5 (16), pp. 1475-1482 (2006).
2. Mustafa Soylak, Ayse Kars and Ibrahim Narin, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 159, Issues 2 – 3, pp. 435 – 439 (2008).
3. Sen Gupta S, Bhattacharyya, KG. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: A review, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 14, 6698 - 6723 (2012).
4. Tayyebbeh Madrakian, Abbas Afkhami, Mazaher Ahmadi, Hasan Baghheri, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 196, pp. 109 – 114 (2011).