

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CHÌ TRÊN VỎ TRÁU BIẾN TÍNH BẰNG DITHIZON THEO PHƯƠNG PHÁP TĨNH

Đến Tòa soạn 5/12/2016

Đặng Ngọc Định, Nguyễn Minh Quý, Đàm Thị Thanh Mai
Khoa Kỹ thuật Phân tích, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

SUMMARY

RESEARCH ADSORPTION LEAD ON RICE HUSK DENATURED WITH DITHIZONE BY STATIC METHOD

In this article, we have investigated the adsorptivity of Pb (II) on rice husk modified by organic reagents (Dithizon) using static methods. Optimum adsorption conditions were studied. Highest adsorption was obtained at pH from 6 - 8. The influence of other factors such as contact time, Pb (II) ion concentration, the amount of material ... has studied. The results suggested that the adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto the material was monolayer adsorption. The maximum adsorption capacities of Pb (II) on rice husk material are 53.64 mg/g. This research supports possible use this material to separate and preconcentration trace amounts of Pb (II) in some real samples.

Keywords: husks, lead, stationary phase, adsorption

1. MỞ ĐẦU

Chì là nguyên tố gây độc hại ở hàm lượng rất nhỏ cần được phân tích để đánh giá mức độ ô nhiễm và hướng tới hạn chế, xử lý sự ô nhiễm chì. Đa số các phòng thí nghiệm được trang bị các thiết bị phân tích như UV-VIS, F-AAS khó xác định nồng độ dạng vết, siêu vết. Nghiên cứu để tách và làm giàu lượng vết chì là rất cần thiết, có nhiều phương pháp làm giàu như cộng kết, chiết lỏng - lỏng, chiết tách bằng màng, chiết điểm mù, chiết pha rắn, chiết giọt đơn..., trong đó chiết pha rắn là kỹ thuật đơn giản cho hệ số làm giàu cao,

có thể ứng dụng phân tích tại hiện trường và có thể tự động hóa quá trình phân tích [7]. Sử dụng các vật liệu làm pha tĩnh như biến tính silic, than hoạt tính, các loại nhựa, đá tổ ong [4] hay các sản phẩm phụ trong sản xuất nông nghiệp như bã mía, lõi ngô, chitin, chitosan, vỏ trấu... đang được quan tâm, đến nay đã có một số nghiên cứu tách, làm giàu các ion kim loại [1-6]. Ở Việt Nam, vỏ trấu có số lượng lớn, sử dụng làm pha tĩnh để tách, làm giàu ion kim loại nặng có nhiều ưu điểm như tận dụng nguồn chất thải có sẵn, rẻ tiền, có thể tái sử dụng và là vật liệu dễ

phân hủy. Trong bài báo này chúng tôi công bố nghiên cứu biến tính vỏ trấu bằng thuốc thử hữu cơ (Dithizon) làm pha tĩnh hấp phụ theo phương pháp hấp phụ tĩnh và xác định chì bằng F-AAS.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AA-6800 Shimadzu, Nhật Bản. Máy đo phổ hồng ngoại hiển vi FT-IR Spectrum GX. PerkinElmer. Thiết bị kính hiển vi điện tử quét Jeol 5410 LV. Thiết bị phân tích nhiệt (DTA/DSC/TGA) Labsys Evo S60/58988.

2.2. Hóa chất

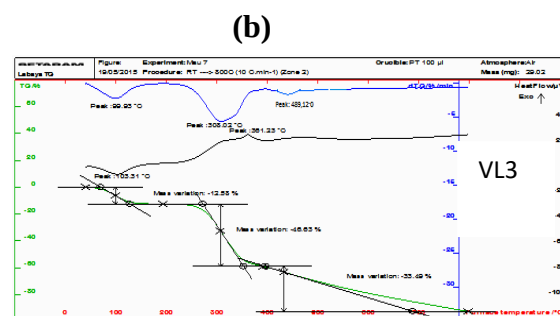
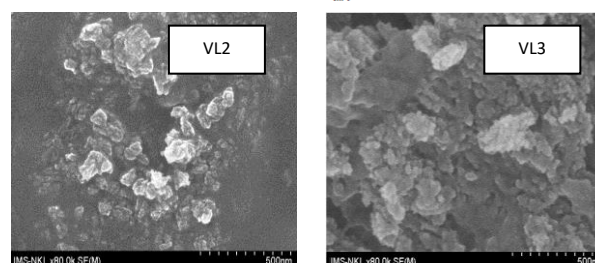
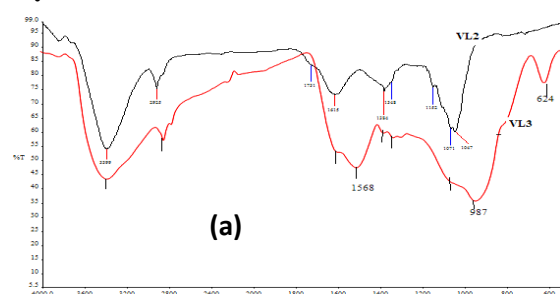
Dung dịch gốc từ ống chuẩn Pb^{2+} loại 1000 ppm của Merck, Đức. Dithizon, sodium dodecyl sulfat (SDS), acid clohidric, acid sunfuric, acid nitric, natri hidroxit ... đều của Merck, Đức.

2.3. Quy trình chuẩn bị vật liệu hấp phụ

Vỏ trấu sau khi rửa sạch bằng nước cất, đem sấy khô ở 100 °C trong 24 giờ, nghiền nhỏ kích cỡ hạt từ 0,3 đến 1,2 mm, đem khuấy đảo trong nước cất nóng (65 °C), thời gian 1 giờ, lọc khô, tiếp tục rửa bằng hỗn hợp n-hexan/etanol (1:1) trong hệ chiết soxhlet 5 giờ, phơi khô và được bảo quản trong bình hút ẩm. Sau đó cân 10 gam cho vào cốc thủy tinh có dung tích 500 ml, thêm vào đó 100 ml dung dịch acid sulfuric 13 M, hỗn hợp đun nóng ở nhiệt độ 175-180 °C trong 20 phút (có khuấy), để nguội, lọc bằng máy hút chân không. Chất rắn thu được, rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi nước rửa

không làm đổi màu thuốc thử da cam methyl và không có kết tủa với dung dịch $BaCl_2$. Vật liệu sau khi dùng nước cất rửa lại được sấy khô ở 120 °C đến khối lượng không đổi, để nguội trong bình hút ẩm, lưu giữ trong bình sạch, kín thu được vật liệu (VL2). Cân 10 g vật liệu VL2 cho vào bình nón 500 ml đã có 250 ml dung dịch Dithizon 10^{-4} M và SDS 5.10^{-7} M. Lắc với tốc độ 250 vòng/phút trong 2 giờ, để lắng từ 5 đến 10 phút, lọc chất rắn đem sấy khô ở nhiệt độ khoảng 65 - 70 °C thu được vật liệu biến tính (VL3).

2.4. Xác định tính chất vật lý của vật liệu



Hình 1. Phổ hồng ngoại (a), Hình ảnh bề mặt (b) và giản đồ phân tích nhiệt (c)

Sau khi chuẩn bị vật liệu như mục 2.3, đem xác định một số tính chất vật lý của vật liệu trước (VL2) và sau (VL3) biến tính bằng các phương pháp như: Xác định nhóm chức bằng phổ hồng ngoại, thành phần vật liệu bằng phân tích nhiệt trọng lượng, xác định Hình thái bề mặt và xác định diện tích bề mặt tại Viện Hàn Lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam - 18 Hoàng Quốc Việt - Hà Nội. Kết quả chỉ trên Hình 1.

Dựa vào kết quả thu được, so sánh phổ hồng ngoại của hai vật liệu VL2 và VL3, ngoài các đỉnh pic ở các tần số tương ứng các nhóm -OH, các tần số đặc trưng cho liên kết C-H, C-C và C-O của cellulose và lignin thì ở phổ VL2, còn xuất hiện đỉnh pic mới 1560, và 987 cm^{-1} ứng với liên kết C=C vòng benzene và N-C của phân tử dithizon trên VL3. Bên cạnh đó, vẫn phổ đặc trưng cho liên kết C=S xuất hiện ở khoảng 624 cm^{-1} . Kết quả này đã chứng tỏ sự có mặt của Dithizone trên vật liệu sau biến tính. Trên Hình (b) cũng cho thấy bề mặt VL3 mịn hơn vì có dithizon phủ lên, ngoài ra đã xác định diện tích bề mặt vật liệu thu được tương ứng VL3 là 82,3 m^2/g tăng hơn so với VL2 là 28,5 m^2/g . Theo giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng có thể dự đoán thành phần vật liệu thông qua các giai đoạn giảm khối lượng như giai đoạn từ 200 đến 270°C là quá trình mất nước trên bề mặt vật liệu, giai đoạn hai là quá trình phân hủy cellulose và lignin kết thúc ở 360°C, giai đoạn 3 là sự phân hủy của một số hợp chất bền và giai đoạn cuối cùng khối lượng không

thay đổi tồn tại các oxit kim loại SiO_2 , Al_2O_3 , MgO .

2.5. Các đại lượng được đánh giá trong quá trình nghiên cứu hấp phụ ion kim loại nặng của vật liệu

- Dung lượng hấp phụ:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_1) * V}{m} \text{ (mg/g)}$$

Trong đó: Q_e : Dung lượng hấp phụ (mg/g); C_0 : Nồng độ ban đầu (mg/l); C_1 : Nồng độ sau hấp phụ (mg/l); V : Thể tích mẫu (lít); m : Khối lượng chất hấp phụ (gam)

- Hiệu suất hấp phụ

$$H (\%) = \frac{C_0 - C_{cb}}{C_0} * 100$$

Trong đó: H : Hiệu suất (%); C_0 : Nồng độ chất phân tích dung dịch ban đầu (ppm); C_{cb} : Nồng độ dung dịch chảy ra khỏi cột khi đạt cân bằng (ppm)

- Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{b * Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$$

Trong đó: Q_e : Dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); C_e : Nồng độ chất hấp phụ còn lại trong dung dịch (mg/l); $Q_{\max}$: Dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); b : Hằng số năng lượng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (l/mg)

- Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} * \log C_e$$

Trong đó: Q_e : Dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); C_e : Nồng độ chất hấp phụ còn lại trong dung dịch

(mg/l); K_f : Hằng số đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich có quan hệ đến dung lượng hấp phụ; n : Hằng số đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich có quan hệ đến cường độ hấp phụ.

- Độ lệch chuẩn: $S^2 = \frac{\sum (A_i - A_{tb})^2}{n-1}$

- Hệ số biến thiên: $CV\% = \frac{S}{A_{tb}} * 100$

Trong đó: A_i : Nồng độ đo được của chất phân tích; A_{tb} : Nồng độ trung bình của chất phân tích trong n lần đo; n : Số lần đo lặp lại; S : Độ lệch chuẩn của mẫu $S = \sqrt{S^2}$

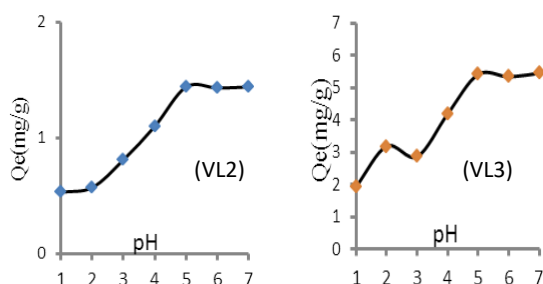
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các điều kiện tối ưu và thông số đặc trưng nghiên cứu hấp phụ Pb^{2+} lên vật liệu bằng phương pháp tĩnh

Chúng tôi tiến hành nghiên cứu khả năng hấp phụ các ion kim loại Pb^{2+} lên VL2 và VL3 bao gồm

3.1.1. Ảnh hưởng của pH môi trường

Chuẩn bị 250 ml dung dịch Pb^{2+} 50 mg/l cho vào bình nón 500 ml đã có 0,5 gam vật liệu VL2 (hoặc VL3) điều chỉnh các pH khác nhau từ 1 đến 7, lắc với tốc độ 250 vòng/phút trong 30 phút. Sau đó để lắng trong 5 đến 10 phút, lọc lấy dung dịch trong suốt, xác định nồng độ ion còn lại trong dung dịch lọc. Kết quả được biểu diễn trên Hình 2.



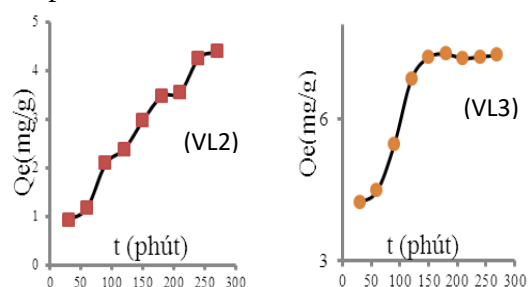
Hình 2. Ảnh hưởng của pH

Từ kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH, cho thấy các vật liệu đều hấp phụ tốt trong khoảng pH từ 5 đến 7, các pH lớn hơn không khảo sát vì khi điều chỉnh pH các ion kim loại xuất hiện kết tủa. Tuy nhiên VL3 có dung lượng lớn hơn so với VL2, chúng tôi dự đoán ngoài hấp phụ tĩnh điện, liên kết giữa chì và các nhóm chức của cellulose, lignin như VL2, còn có sự tạo phức của thuốc thử Dithizon với các ion chì, chúng tôi chọn pH = 6 để nghiên cứu tiếp.

3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Các thí nghiệm được chuẩn bị như mục 3.1.1, điều chỉnh pH = 6, tiến hành lắc ở các thời gian khác nhau từ 30 đến 280 phút, lượng vật liệu là 0,5gam. Kết quả chỉ ra trên Hình 3.

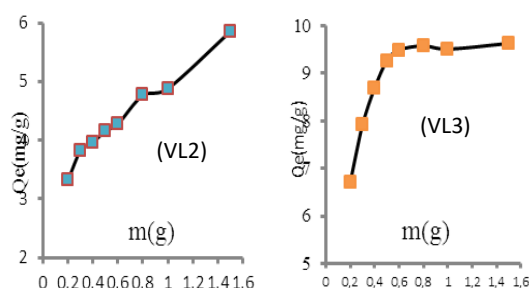
Theo đồ thị Hình 3, cho thấy thời gian hấp phụ của vật liệu VL3 có thời gian thiết lập cân bằng sớm hơn sau 100 phút trở đi so với 250 phút của VL2. Các nghiên cứu sau, chúng tôi lắc trong thời gian là 250 phút đối với VL2 còn VL3 là 120 phút.



Hình 3. Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của lượng vật liệu

Thí nghiệm được chuẩn bị như mục 3.1.1, với các điều kiện tối ưu như pH, thời gian hấp phụ đã khảo sát ở trên, thay đổi khối lượng vật liệu tăng dần từ 0,2 đến 1,5 g. Kết quả chỉ ra trên Hình 4.



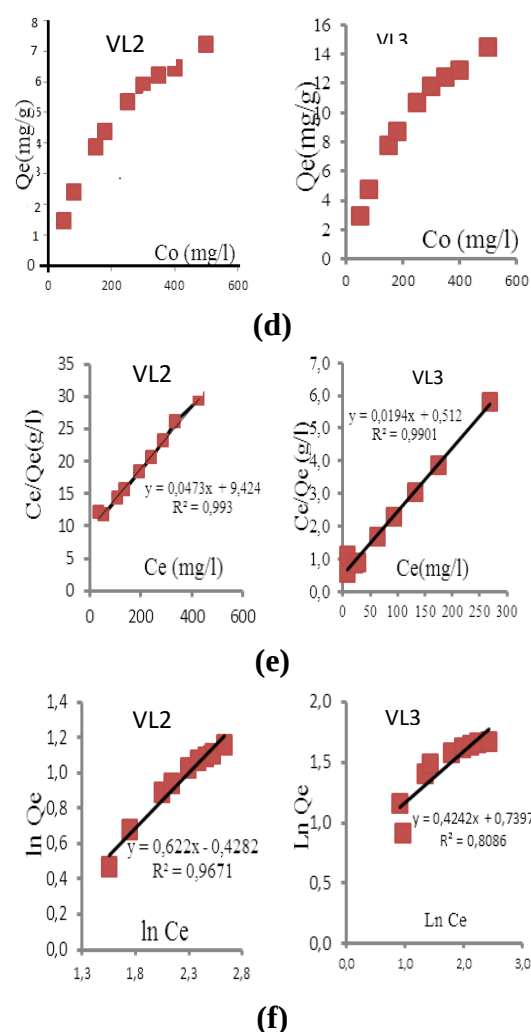
Hình 4. Ảnh hưởng của lượng vật liệu

Khi thay đổi khối lượng vật liệu tăng dần, dung lượng VL2 tăng dần nhưng VL3 hấp phụ đạt cân bằng từ 0,5 gam trở đi và gần như hấp phụ hoàn toàn lượng chì có trong dung dịch nghiên cứu. Để lượng chì gần như hấp phụ hoàn toàn, các nghiên cứu về sau lượng vật liệu được ấn định sử dụng là 1 gam.

3.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chì trong dung dịch

Pha dung dịch ion Pb^{2+} có nồng độ thay đổi từ 50 đến 500 mg/l, thêm 1,0 gam vật liệu, điều chỉnh các điều kiện tối ưu đã nghiên cứu. Sau khi xác định hàm lượng chì bằng F-AAS, xác định sự phụ thuộc của dung lượng vào nồng độ đầu của chì (Hình 5 (d)), từ đó tính các đại lượng rồi xây dựng mô Hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir Hình 5 (e), Freundlich Hình 5 (f), tìm được phương trình đẳng nhiệt trình bày trong Bảng 2 và xác định dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu Bảng 3.

Trên cơ sở khảo sát sự phụ thuộc dung lượng vào nồng độ chì Hình 5 (d) các đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich Hình 5 (e) và (f) đã xác định được phương trình đẳng nhiệt được thể hiện trong Bảng 2, cho thấy hệ số tương quan phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir lớn hơn ($R^2 > 0,99$), hệ số tương quan phương trình Freundlich nhỏ hơn ($R^2 < 0,98$) có thể khẳng định quá trình hấp phụ tuân theo đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Đồng thời xác định dung lượng hấp phụ của Pb^{2+} trên VL2 là 22,17 mg/g còn VL3 là 53,64 mg/g.



Hình 5. Sự phụ thuộc dung lượng vào nồng độ chì (d), mô Hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (e) và Freundlich (f)

tính để nghiên cứu nhằm tách và làm giàu để xác định lượng vết chì trong một số đối tượng mẫu môi trường.

Chúng tôi sau khi biến tính bằng thuốc thử hữu cơ dithizone dung lượng vật liệu tăng cao hơn, có thể ứng dụng vật liệu biến

Bảng 2. Phương trình đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich

Phương trình Vật liệu		Langmuir	R ²	Freundlich	R ²
VL2	Pb ²⁺	y = 0,0473x + 9,4224	0,9930	y = 0,622x + 0,4282	0,9671
VL3	Pb ²⁺	y = 0,0194x + 0,512	0,9901	y = 0,4242x + 0,9379	0,8086

Bảng 3. Dung lượng hấp phụ của các vật liệu

Vật liệu	Nguyên tố	Langmuir		Freundlich	
		q _{max} (mg/g)	K (L/g)	K _f (mg/g)(mg/L)	n
VL2	Pb ²⁺	22,17	0,0473	2,796	1,608
VL3	Pb ²⁺	53,64	0,0379	5,492	2,357

3.2. Ứng dụng hấp phụ chì trong mẫu

Trong các đối tượng mẫu thường có khả năng chứa đồng thời nhiều ion kim loại khác nhau. Do đó trước khi tiến hành phân tích mẫu thật, chúng tôi làm thử nghiệm với mẫu giả có thành phần mẫu như sau: Các ion Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺... đều có nồng độ 10 ppm. Cho 250 ml vào bình tam giác chứa 1,0 g vật liệu VL3, điều chỉnh pH = 6, thời gian lắc là 120 phút với tốc độ 250 vòng/phút, sau đó lọc dung dịch, xác định hàm lượng chì còn lại trong dung dịch lọc. Chúng tôi làm mẫu giả 3 lần đều có kết quả tương tự nhau, hàm lượng chì nằm ngoài giới hạn phát hiện của thiết bị phân tích F-AAS. Từ đó kết luận có thể sử dụng vật liệu vỏ trấu biến

tính bằng thuốc thử hữu cơ để xử lý chì trong các đối tượng mẫu là đáng tin cậy và có thể tách, làm giàu phân tích lượng vết các ion kim loại trong các đối tượng mẫu môi trường, mẫu có nền phức tạp... Tuy nhiên với giới hạn của công trình nghiên cứu, chúng tôi chỉ đề cập đến hướng nghiên cứu khả năng hấp phụ chì lên vật liệu theo phương pháp hấp phụ tĩnh.

4. KẾT LUẬN

Từ kết quả nghiên cứu thu được trên, chúng tôi quá trình biến tính vỏ trấu có sự phủ lên của thuốc thử hữu cơ, điều đó được thể hiện dựa vào sự thay đổi tần số và xuất hiện đỉnh pic mới trên phổ hồng ngoại, đồng thời dung lượng tăng cao hơn, quá trình hấp phụ cũng tuân theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir. Do đó có thể sử dụng vật liệu để loại bỏ chì khỏi dung

dịch và hướng tới dùng để tách, làm giàu lượng vết Pb^{2+} trong các đối tượng mẫu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. E. I. El-Shafey, "Removal of Zn(II) and Hg(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk", *J. Hazard. Mater.*, 175, 319-327, (2010).
2. J. O. Karnitz, L. V. A. Gurgel, "Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse", *Bioresour Technol.*, 99, 1291-1297 (2007).
3. K. K. Krishnani, X. Meng, C. Christodoulatos, V. M. Boddu, "Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk", *J. Hazard. Mater.*, 153, 1222-1234 (2008).
4. M. Castilla, M. V. L. Ramon, F. C. Maryn, "Changes In surface chemistry of activated carbon by wet Oxidati", *Carbon*, 38, 1995-2000 (2000).
5. P. V. Flaviane, G. A. V. Leandro, G. F. Laurent, "Removal of Zn^{2+} from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modifeid with EDTA dianhydride (EDTAD)", *Journal of Hazardous Materials*, 176, 856-863 (2010).
6. S. T. Ong, "Equilibriom studies and kinetics mecchanism for the removal of basicand reactive dyes in both single and binary systems using EDTA modified rice husk", *International Journal of Physical Sciences*, 5(5), 582-595 (2010).
7. V. Camel, "Solid phase extraction of trace elements", *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1177-1233 (2003).