

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ Ni(II), Cr(VI) CỦA THAN CHẾ TẠO TỪ THÂN CÂY SEN

Đến tòa soạn 13 - 7 - 2017

Vũ Thị Hậu, Trịnh Thu Nguyên

Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

SUMMARY

STUDY ON ADSORPTION CAPACITY OF Ni(II), Cr(VI) ON CARBON DERIVED FROM LOTUS STALKS

This paper focus on the adsorption of Ni(II) and Cr(VI) in aqueous solution on carbon derived from lotus stalks. The experiments were conducted using the following parameters: absorbent mass is 0.1g for Ni(II), 0.05g for Cr(VI); the volume solution is 25mL for each ion; shaking speed is 200 rounds/minute; equilibrium time is 90 minutes for Ni(II), 30 minutes for Cr(VI) at room temperature ($25\pm 1^{\circ}\text{C}$); pH is 4.0 – 5.0 for Ni(II), 1.0 – 2.0 for Cr(VI). Maximum adsorption capacity is calculated by the Langmuir isothermal model. Maximum adsorption capacity for each metal was found as 16.95 mg/g for Ni(II) and 76.92 mg/g for Cr(VI) at 25°C , respectively. The result indicates that, the adsorption of both ions on the carbon lotus followed Lagergren's second-order apparent kinetic model.

1. MỞ ĐẦU

Xử lý môi trường bị ô nhiễm nói chung và môi trường nước bị ô nhiễm bởi kim loại nặng nói riêng là một trong những vấn đề cấp thiết hiện nay. Than [7] và than hoạt tính thường được lựa chọn làm chất hấp phụ trong việc xử lý nguồn nước bị ô nhiễm bằng phương pháp hấp phụ bởi diện tích bề mặt riêng lớn nên chúng có khả năng hấp phụ cao. Than hoạt tính được điều chế từ các nguyên liệu

có nguồn gốc xenlulozơ như: vỏ dừa[1], vỏ cà phê [5], gỗ Tamarind- một loại cây gỗ ở Ấn Độ[2], thân cây ngô[6], bã chè [8]...

Ở Việt Nam, cây sen được trồng phổ biến từ Bắc vào Nam, sen mọc ở nhiều ao hồ, có sức sống mãnh liệt. Hoa sen không chỉ đẹp, thơm mà các bộ phận khác trên cây sen từ hạt, lá đến củ...đều có tác dụng chữa bệnh rất tốt. Tuy nhiên, phần thân cây sen sau thu hoạch chưa được sử dụng vào

mục đích nào, gây lãng phí một nguồn tương đối lớn xenlulozơ.

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu hấp phụ Cr(VI), Ni(II) sử dụng than chế tạo từ thân sen làm chất hấp phụ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Hóa chất và thiết bị nghiên cứu

Hóa chất:

NiSO₄.6H₂O, dung dịch NH₃, dung dịch brom bão hoà, dimethylglyoxim, K₂Cr₂O₇, diphenylcarbazine, C₂H₅OH, dung dịch H₃PO₄ 40%, dung dịch NaOH 0,1M; dung dịch HNO₃ 0,1M. Tất cả hóa chất nêu trên đều có độ tinh khiết PA.

Thiết bị nghiên cứu: Máy nghiền, thiết bị khuấy, cân phân tích 4 số, máy lắc, máy đo pH, tủ sấy, máy đo quang UV-Vis 1240.

2.2 Chế tạo than sen

Chuẩn bị nguyên liệu

Nguyên liệu được sử dụng trong nghiên cứu này là thân cây sen lấy ở đầm sen thuộc xã Yên bắc, huyện Duy Tiên, tỉnh Hà Nam. Sau khi lấy về nguyên liệu được rửa sạch, sấy khô ở 80°C trong 12 giờ, nghiền nhỏ bằng máy nghiền dân dụng, phân loại hạt với kích thước $d \leq 5\text{mm}$.

Chế tạo than sen

Nguyên liệu chuẩn bị xong được ngâm trong dung dịch axit H₃PO₄ 40% với tỉ lệ khối lượng 1:2 (gam nguyên liệu: gam axit H₃PO₄) trong 12 giờ, làm khô, nung ở 450°C trong 1 giờ. Sau đó làm nguội ở nhiệt độ phòng, rửa bằng nước cất đến pH trung tính, sấy khô ở 80°C trong 5 giờ

[3], nghiền nhỏ, rây lấy cỡ hạt $0,1 \div 0,5\text{ mm}$ ta thu được than thân sen.

2.3 Quy trình thực nghiệm và các thí nghiệm nghiên cứu

2.3.1 Quy trình thực nghiệm

Trong mỗi thí nghiệm hấp phụ:

- Thể tích dung dịch Ni(II) hoặc Cr(VI): 25 mL với nồng độ xác định.
- Lượng chất hấp phụ: 0,05g đối với dung dịch Cr(VI); 0,1g đối với dung dịch Ni(II)
- Thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), sử dụng máy lắc với tốc độ 200 vòng/phút.

2.3.2 Các thí nghiệm nghiên cứu

+ Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ Ni(II), Cr(VI) của than thân sen:

- Ảnh hưởng của pH: Các điều kiện tiến hành thí nghiệm như ghi ở mục 2.3.1; pH thay đổi từ 1 đến 7; đối với dung dịch Ni(II): nồng độ đầu 48,8 mg/L, thời gian hấp phụ: 90 phút; đối với dung dịch Cr(VI): nồng độ đầu: 53,33 mg/L; thời gian hấp phụ: 30 phút.

- Thời gian đạt cân bằng hấp phụ: Các điều kiện tiến hành thí nghiệm như ghi ở mục 2.3.1; sử dụng giá trị pH tối ưu đã xác định ở thí nghiệm trước; thời gian hấp phụ thay đổi từ 10 phút đến 200 phút đối với sự hấp phụ Ni(II) ($C_0=48,92\text{ mg/L}$); từ 5 phút đến 60 phút đối với sự hấp phụ Cr(VI) ($C_0=51,52\text{ mg/L}$).

- Ảnh hưởng của nồng độ đầu Ni(II), Cr(VI) và xác định dung lượng hấp phụ cực đại: Các điều kiện tiến hành thí nghiệm như ghi ở mục 2.3.1, sử

dụng giá trị pH và thời gian tối ưu đã xác định ở thí nghiệm trước; nồng độ ban đầu thay đổi từ 15,65 đến 118,79 mg/L đối với sự hấp phụ Ni(II); từ 29,12 đến 171,38 mg/L đối với sự hấp phụ Cr(VI).

+ Nghiên cứu động học hấp phụ Ni(II), Cr(VI) của than thân sen.

Nồng độ Ni(II), Cr(VI) trước và sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp đo mật độ quang ở bước sóng tương ứng 536, 526 nm.

Hiệu suất hấp phụ của quá trình hấp phụ được tính theo công thức:

$$H = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100\% \quad (1)$$

Trong đó: H: hiệu suất hấp phụ (%); C_o , C_t : nồng độ đầu và nồng độ tại thời điểm t của dung dịch Ni(II), Cr(VI) (mg/L).

Dung lượng hấp phụ cực đại của Ni(II), Cr(VI) được xác định dựa vào việc vẽ đồ thị $C_{cb}/q = f(C_{cb})$ – phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir dạng tuyến tính:

$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_{cb} + \frac{1}{q_{\max} b} \quad (2)$$

Trong đó: q, $q_{\max}$: dung lượng hấp phụ và dung lượng hấp phụ cực đại; C_{cb} : nồng độ tại thời điểm cân bằng của dung dịch Ni(II) hoặc Cr(VI); b: hằng số

Động học quá trình hấp phụ được xác định theo phương trình động học bậc 1 (3) và động học bậc 2 (4) của Lagergren dạng tuyến tính:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

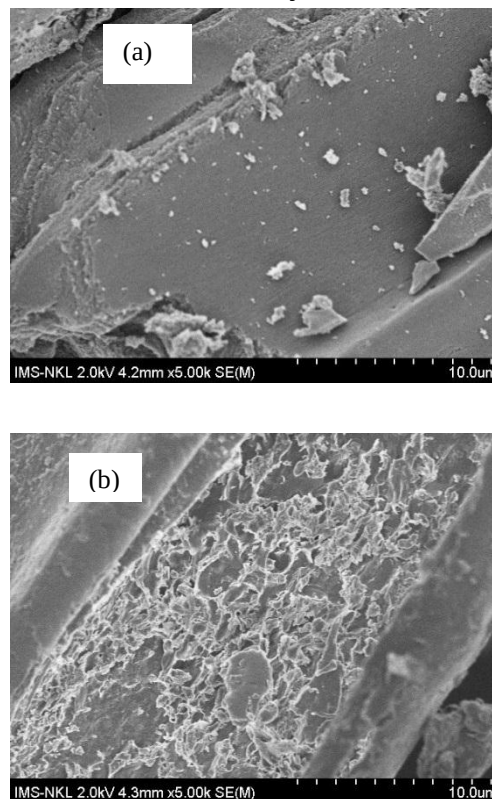
Trong đó: q_e , q_t : dung lượng hấp phụ của Cr(VI), Ni(II) trên than thân sen tại thời điểm cân bằng và thời điểm t (mg/g); k_1 : hằng số tốc độ hấp phụ bậc 1 (phút⁻¹); k_2 : hằng số tốc độ hấp phụ bậc 2

(g. mg⁻¹.phút⁻¹); t: thời gian hấp phụ (phút).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Một số đặc điểm bề mặt của nguyên liệu, vật liệu hấp phụ

Kết quả xác định hình thái học bề mặt của nguyên liệu ban đầu và của than thân sen được trình bày ở hình 1



Hình 1. Ảnh SEM của nguyên liệu (a) và than thân sen (b)

Kết quả hình 1 cho thấy than thân sen chế tạo được có bề mặt xốp hơn nhiều so với nguyên liệu ban đầu.

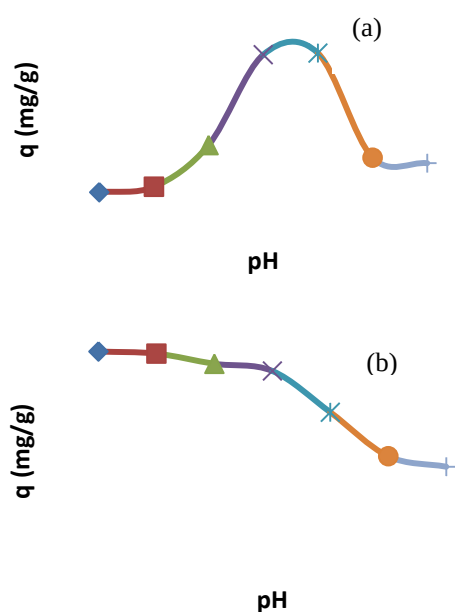
Diện tích bề mặt riêng của nguyên liệu và than thân sen xác định theo phương pháp BET lần lượt là 1,38 và 1261,8 m²/g. Như vậy, than thân sen chế tạo được có diện tích bề mặt riêng tương đối lớn và nằm trong khoảng diện tích bề mặt riêng của than hoạt tính bán trên thị trường (500 – 2500 m²/g).

Kết quả xác định điểm đẳng điện của than thân sen thu được là pI = 3,5. Điều này cho thấy khi pH < pI thì bề mặt than tích điện dương, khi pH > pI thì bề mặt than tích điện âm.

3.2 Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ Ni(II) và Cr(VI) của than thân sen

3.2.1 Ảnh hưởng của pH

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ Ni(II) và Cr(VI) của than thân sen được trình bày ở hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ Ni(II) (a) và Cr(VI) (b) của than thân sen

Kết quả hình 2 cho thấy trong khoảng pH từ 1 ÷ 7 đã khảo sát thì:

Đối với Ni(II): dung lượng hấp phụ tăng chậm trong khoảng pH từ 1 ÷ 2; tăng nhanh trong khoảng pH từ 2 ÷ 4 và đạt giá trị cao nhất trong khoảng pH từ 4 ÷ 5; khi pH > 5 thì dung lượng hấp phụ lại giảm. Điều này có thể giải thích như sau: Trong môi trường pH thấp, nồng độ ion H⁺ cao nên có sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion H⁺ của môi trường và cation kim loại bị hấp phụ trên bề mặt tích điện dương của than. Do đó than thân sen hấp phụ cation kim loại ít. Khi pH tăng nồng độ ion H⁺ giảm, nên dung lượng hấp phụ cation kim loại tăng, bởi vậy quá trình hấp phụ cation kim loại ở đây có thể xảy ra phản ứng trao đổi ion H⁺ - M²⁺ (M: kim loại). Tuy nhiên, ở pH cao hơn, dung lượng hấp phụ của than đối với ion này giảm. Điều này có thể do ở pH cao có sự hình thành phức hiđroxo của ion kim loại trên đã làm hạn chế sự hấp phụ của than. Vì vậy, đã chọn pH = 4 ÷ 5 là khoảng pH tốt nhất cho sự hấp phụ của than thân sen đối với Ni(II). Kết quả này được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

Đối với Cr(VI): Khi pH tăng thì dung lượng hấp phụ giảm, trong khoảng pH từ 1 ÷ 3 dung lượng hấp phụ giảm chậm, khi pH > 4 thì dung lượng hấp phụ giảm nhanh.

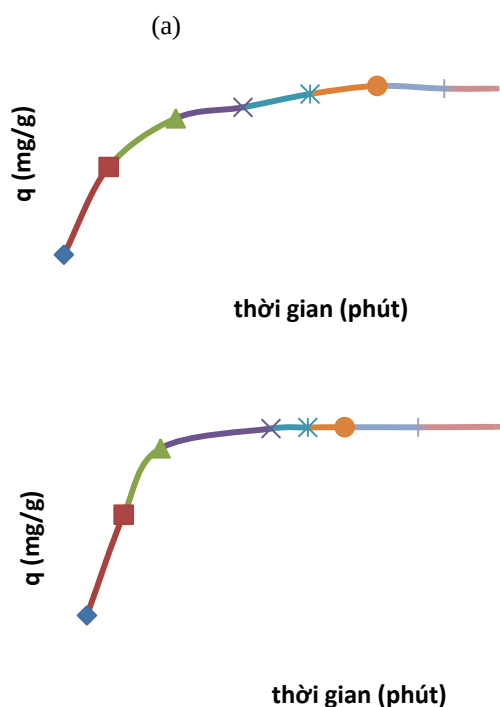
Điều này có thể giải thích như sau: Ở pH thấp Cr(VI) tồn tại chủ yếu ở dạng HCrO₄⁻ và Cr₂O₇²⁻, do vậy xảy ra lực hút tĩnh điện giữa bề mặt than

thân sen tích điện dương và các dạng ion Cr(VI) tích điện âm nên sự hấp phụ Cr(VI) xảy ra ở pH thấp là thuận lợi. Ở pH cao, dung lượng hấp phụ của than thân sen đối với Cr(VI) giảm là do sự cạnh tranh giữa các dạng ion Cr(VI) tích điện âm với ion OH⁻ trong dung dịch và lực đẩy tĩnh điện giữa bề mặt than thân sen tích điện âm với các dạng ion Cr(VI) cũng tích điện âm.

Vì vậy, đã chọn pH= 1 ÷ 2 là khoảng pH tốt nhất cho sự hấp phụ của than thân sen đối với Cr(VI). Kết quả này được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.2 Ảnh hưởng của thời gian

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ Ni(II) và Cr(VI) của than thân sen được trình bày ở hình 3.



Hình 3. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ vào thời gian đối với Ni(II) (a) và Cr(VI) (b)

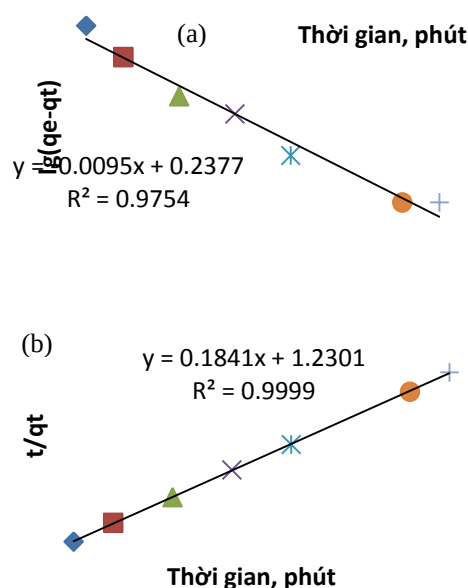
Kết quả hình 3 cho thấy:

Đối với Ni(II): trong khoảng thời gian khảo sát từ 10 ÷ 200 phút, từ 10 ÷ 90 phút dung lượng hấp phụ tăng nhanh, từ 90 ÷ 200 phút dung lượng hấp phụ tăng chậm và dần ổn định.

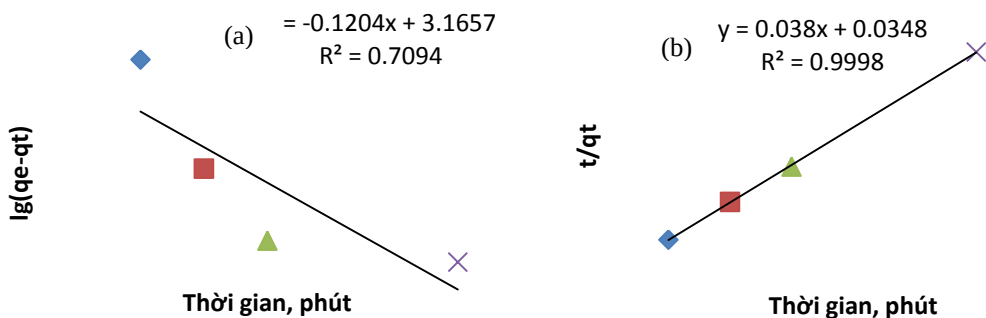
Đối với Cr(VI): trong khoảng thời gian khảo sát từ 5 ÷ 60 phút, từ 5 ÷ 30 phút dung lượng hấp phụ tăng nhanh, từ 30 ÷ 60 phút dung lượng hấp phụ tăng chậm và dần ổn định (quá trình hấp phụ đã đạt cân bằng).

Do đó, lựa chọn thời gian hấp phụ là 90 phút và 30 phút để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo đối với sự hấp phụ ion Ni(II) và Cr(VI).

Từ kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ, chúng tôi tiến hành nghiên cứu động học quá trình hấp phụ Ni(II), Cr(VI) theo 2 mô hình động học hấp phụ bậc 1 và bậc 2. Kết quả được chỉ ra ở hình 4, hình 5 và bảng 1



Hình 4. Động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (a) và biểu kiến bậc 2 (b) dạng tuyến tính của than thân sen đối với Ni(II)



Hình 5. Động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (a) và biểu kiến bậc 2 (b) dạng tuyến tính của than thân sen đối với Cr(VI)

Bảng 1. Các tham số trong mô hình động học hấp phụ của Lagergren

Chất bị hấp phụ	Động học bậc 1			q _{thực nghiệm} (mg/g)	Động học bậc 2		
	R ²	q _e (mg/g)	k ₁ (phút ⁻¹)		R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g.mg ⁻¹ .phút ⁻¹)
Ni(II)	0,975	1,73	0,02	5,3	0,999	5,4	0,028
Cr(VI)	0,709	1462	0,28	25,5	0,999	26,3	0,043

Kết quả trên hình 4, hình 5 và bảng 1 cho thấy, hệ số tương quan R² tính theo mô hình động học hấp phụ bậc 2 đối với cả Ni(II) và Cr(VI) đều cao hơn so với mô hình động học hấp phụ bậc 1; Mặt khác, đối với cả 2 trường hợp hấp phụ Ni(II) và Cr(VI) giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng tương ứng tính theo mô hình động học bậc 2 (q_e = 5,4 mg/g và 26,3 mg/g) gần với giá trị xác định theo thực nghiệm hơn (đối với Ni(II): q_{thực nghiệm} = 5,3 mg/g – tại C₀ = 48,92 mg/l, V = 50

ml, m_{than thân sen} = 0,10 g, t = 90 phút, pH =5; đối với Cr(VI): q_{thực nghiệm} = 25,5 mg/g – tại C₀ = 51,25 mg/l, V = 50 ml, m_{than thân sen} = 0,05 g, t = 30 phút, pH =2). Do vậy quá trình hấp phụ Ni(II) và Cr(VI) trên than thân sen phù hợp hơn với mô hình động học hấp phụ bậc 2 của Lagergren.

3.2.3 Ảnh hưởng của nồng độ Ni(II), Cr(VI) ban đầu và xác định dung lượng hấp phụ cực đại

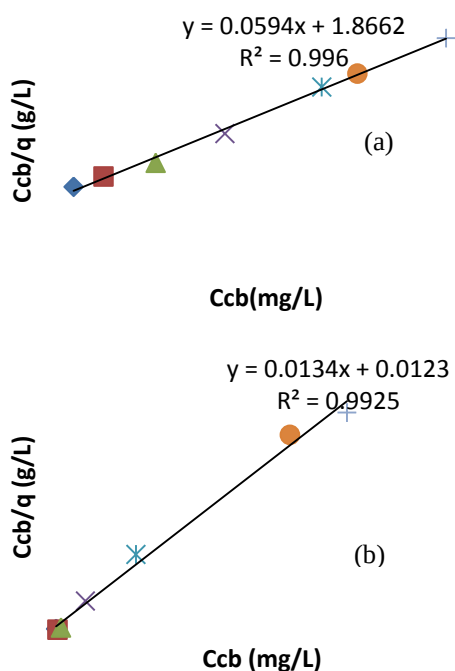
Kết quả được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ Ni(II) và Cr(VI) ban đầu đến khả năng hấp phụ của than thân sen

Ni(II)					Cr(VI)				
C ₀ (mg/L)	C _{cb} (mg/L)	q (mg/g)	H (%)	C _{cb} /q (g/L)	C ₀ (mg/L)	C _{cb} (mg/L)	q (mg/g)	H (%)	C _{cb} /q (g/L)
15,65	5,73	2,48	63,40	2,31	29,12	0,16	14,48	99,44	0,011
28,17	11,04	4,28	60,82	2,58	51,01	0,26	25,37	99,49	0,010
48,06	20,32	6,93	57,72	2,93	79,83	0,52	39,66	99,35	0,013
68,08	32,64	8,86	52,05	3,68	101,22	2,28	49,47	97,75	0,046
90,67	49,85	10,20	45,02	4,89	119,56	5,91	56,82	95,05	0,104
99,15	56,19	10,74	43,32	5,23	151,33	16,99	67,17	88,77	0,253
118,79	71,97	11,70	39,41	6,15	171,38	21,10	75,14	87,69	0,281

Các kết quả thực nghiệm ở bảng 2 đã chứng tỏ hiệu suất hấp phụ giảm, dung lượng hấp phụ của than thân sen tăng khi nồng độ đầu của Ni(II) và Cr(VI) tăng. Điều này là hoàn toàn phù hợp với quy luật.

Cũng từ các kết quả thực nghiệm này, dựa vào phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính (hình 4) ta tính được dung lượng hấp phụ cực đại của than thân sen đối với Ni(II) là 16,95 mg/g, đối với Cr(VI) là 76,92 mg/g. Kết quả này cho thấy than thân sen có khả năng hấp phụ Cr(VI) tốt hơn Ni(II). Khả năng hấp phụ Cr(VI) của than chế tạo được là cao hơn so với than hoạt tính chế tạo được từ gỗ Tamarind (Ấn Độ) hoạt hóa bằng kẽm clorua ($q_{\max}=28,02$ mg/g)[2].



Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính của than thân sen đối với Ni(II) (a) và Cr(VI) (b)

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo được than từ thân cây sen và xác định được diện tích bề mặt riêng, hình thái học bề mặt của nguyên liệu ban đầu và của than chế tạo được. Sự hấp phụ Ni(II) và Cr(VI) của than chế tạo từ thân cây sen đã được nghiên cứu dưới các điều kiện thí nghiệm khác nhau. Kết quả thu được:

- pH tốt nhất cho sự hấp phụ của than thân sen đối với Ni(II) là 4÷5; đối với Cr(VI) là 1÷2.
- Thời gian đạt cân bằng hấp phụ của than thân sen đối với Ni(II) là 90 phút; Cr(VI) là 30 phút.
- Theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir xác định được dung lượng hấp phụ cực đại của than thân sen đối với Ni(II) là 16,95 mg/g; đối với Cr(VI) là 76,92 mg/g.
- Trong cùng điều kiện thí nghiệm than thân sen có khả năng hấp phụ Cr(VI) tốt hơn Ni(II).
- Sự hấp phụ Ni(II) và Cr(VI) trên than thân sen đều tuân theo quy luật động học biểu kiến bậc 2 Lagergren.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Andre L. Cazetta, Alexandro M.M. Varga, Tais L. Silva, (2011) "NaOH- activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the Methylene blue adsorption", *Chemical Engineering Journal*, 174(1), pp. 117 – 125.
- [2]. Jyotikusum Acharya, J.N. Sahu, B.K. Sahoo, B.C. Meikap, (2009) "Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood

activated with zinc chloride”, *Chemical Engineering Journal*, 150(1), pp. 25 – 39.

[3]. LiHui Huang, Yuan Yuan Sun, Tao Yang, Li Li, (2011) “Adsorption behavior of Ni(II) on lotus stalks derived active carbon by phosphoric acid activation”, *Desalination*, 268, pp. 12 – 19.

[4]. L. Wang, J.Zhang, R.Zhao, Y.Li, C.Zhang, (2010) “Adsorption of Pb (II) on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn: kinetics, isotherms, pH and ionic strength studies”, *Bioresour Technology*, 101(15), pp. 5808-5814.

[5]. Mohd Azmier Ahamad, Nazira Khabibor Rahman, (2011) “Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon”,

Chemical Engineering Journal, 170(1), pp. 154 – 161

[6]. Yohe Cao, Kelian Wang, Xiaomin Wang, Zhengrong Gu, Tyler Ambrico, William Gibbons, (2017) “Preparation of active carbons from corn stalk for vapor adsorption”, *Journal of Energy Chemistry*, 26(1), pp. 35 – 41.

[7]. Đỗ Trà Hương, (2010) “Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cu(II), Ni(II) của than bùn Việt Yên-Bắc Giang”, *Tạp chí phân tích Hoá, Lý và Sinh học*, tập 15, số 4, tr.150-154.

[8]. Đặng Văn Thành, Đỗ Trà Hương, (2015) “Chế tạo than hoạt tính từ bã chè và ứng dụng cho hấp phụ thuốc diệt cỏ bentazon trong môi trường nước”. *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, tập 20, số 3, tr. 193-199.

Tiếp theo trang 107

9. Trần Mạnh Tuấn, Trần Mạnh Trung, Các quá trình oxy hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải, cơ sở khoa học và ứng dụng, nhà xuất bản khoa học kỹ thuật, 2005.

10. Vũ Thị Bích Ngọc, Hoàng Thị Hương Huế, Trịnh Lê Hùng, Xử lý màu nước thải dệt nhuộm thực tế bằng phương pháp oxi hóa nâng cao. *Tạp chí khoa học ĐHQGHN: Khoa học tự nhiên và công nghệ*, tập 32 số 4, 97-103(2016).

11. S. H. Lin, C. F. Peng, Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Environmental Science and Health* 30(1), 89-98 (1995)

12. Marília Cleto Meirelles Ribeiro Maria Clara V. M.

Starling Mônica Maria Diniz Leão Camila Costa de Amorim, Textile wastewater reuse after additional treatment by Fenton's reagent. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), 6165–6175(2017).

13. Shyh-Fang Kang, Chih-Hsaing Liao, Mon-Chun Chen. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere* 46, 923–928 (2002).

14. Ipek Gulkaya, Gulerman A Surucu, Filiz B Dilek, Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 136(3), 763-769(2006).