

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ Cd^{2+} TRONG DUNG DỊCH NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU LÁ THÔNG BA LÁ TẠI ĐÀ LẠT

Đến tòa soạn 30-7-2018

Nguyễn Ngọc Tuấn

Viện nghiên cứu hạt nhân, Đà Lạt

Nguyễn Văn Hạ, Huỳnh Phương Thảo

Khoa Hóa học, trường Đại học Đà Lạt

SUMMARY

STUDY ON ADSORPTION OF Cd^{2+} IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO PINUS KESIYA DA LAT

*This paper presents the results obtained from using pinus kesiya leaves to remove Cd^{2+} from aqueous solutions. The influence of different sorption parameters such as the solution pH, contact time, and initial concentration of Cd^{2+} was studied to evaluate adsorptive optimum conditions. The maximum adsorption took place at pH 6.0 and the contact time for the equilibrium was 120 minutes at adsorbent dose of 0.5 g. Langmuir and Freundlich isotherm models were used to explain the phenomenon. The maximum adsorption capacity of *P. kesiya* was 11.10 mg/g. Pseudo first-order and Pseudo second-order kinetic models were examined to determine the adsorption mechanism, and it was found that the process followed the Pseudo second-order kinetics. The study concluded that *P. kesiya* could be a good candidate as adsorbent for removing Cd^{2+} from aqueous solutions.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Cadmi và hợp chất của cadmi có độc tính cao với người. Cadmi gây bệnh loãng xương và rạn xương. Ngoài ra tỷ lệ ung thư tiền liệt tuyến và ung thư phổi cũng khá lớn ở nhóm người thường xuyên tiếp xúc với chất độc này. Có rất nhiều nguồn gây ô nhiễm cadmi như nước thải ngành công nghiệp sản xuất sơn, phẩm màu, pin (Ni-Cd), mạ điện, ... [1]

Có nhiều phương pháp khác nhau được sử dụng để tách các ion kim loại nặng ra khỏi môi trường nước như: phương pháp hóa lý (hấp phụ, trao đổi ion,...), phương pháp sinh học, phương pháp hóa học... Trong đó, phương pháp hấp phụ là một trong những phương pháp có nhiều ưu điểm so với các phương pháp khác do các vật liệu làm chất hấp phụ tương đối phong phú, không đắt tiền, thân thiện với môi trường, không gây các ảnh hưởng thứ cấp tới môi trường; có

thể thu hồi kim loại sau hấp phụ. [2]

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu loại bỏ các kim loại trong nước bằng các vật liệu hấp phụ có nguồn gốc sinh học là một trong những hướng nghiên cứu mới [3]. Một số vật liệu giá thành thấp đã được tiến hành nghiên cứu ở nhiều quốc gia nhằm xử lý kim loại nặng trong nước và đã mang lại hiệu quả rất tốt. Dựa trên những hướng nghiên cứu đó và địa thế thuận lợi ở Đà Lạt, chúng tôi chọn lá thông ba lá làm vật liệu hấp phụ. Bài báo này đưa ra các kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cd^{2+} trong nước bằng vật liệu lá thông ba lá tại Đà Lạt.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị, hóa chất

- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử Shimadzu AA – 6800 có đèn catốt rỗng của Cd hấp thụ ở

bước sóng $\lambda_{Cd} = 228,8\text{nm}$.

- Cân phân tích có độ nhạy 10^{-5} của hãng Satorius, Cộng hòa Liên bang Đức.
- Tủ sấy SheLab của Vương Quốc Anh.
- Máy khuấy từ gia nhiệt model IKA model RCT basic, Cộng hòa Liên bang Đức.
- Máy đo pH để bàn WTW inoLab 730, Cộng hòa liên bang Đức.
- Máy nghiền mẫu IKA model A11 basic, Cộng hòa liên bang Đức. Rây có kích thước: $500\text{ }\mu\text{m}$.
- Axit nitric HNO_3 ($d=1,35\text{g/ml}$) nồng độ 65%, NaOH, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, tinh khiết phân tích.
- Các ống nghiệm polyetylen (P.E) đựng mẫu, dung tích 10 mL
- Lọ thủy tinh, cốc thủy tinh, pipete, micropipete của Cộng hòa Liên bang Đức.

2.2. Chuẩn bị vật liệu

Lá thông sử dụng trong quá trình nghiên cứu là lá thông ba lá *Pinus kesiya Royle ex Gordon* được thu thập tại thành phố Đà Lạt thuộc tỉnh Lâm Đồng. Lá thông khô được rửa sạch để loại bỏ hoàn toàn bụi và các chất bẩn bám dính, tiến hành ngâm bằng nước sạch trong một ngày. Sau đó rửa lại bằng nước cất đến khi nước rửa không có màu nâu đục, thao tác này nhằm loại bỏ màu của lá thông có thể gây ảnh hưởng đến quá trình xử lý sau này. Mẫu lá thông được cắt nhỏ với kích thước khoảng 5 cm , tiến hành sấy khô ở nhiệt độ 80°C cho đến khối lượng không đổi (24 giờ), sau đó mẫu được nghiền nhỏ dưới $0,5\text{mm}$, mẫu được đựng trong lọ thủy tinh, vắn chặt nắp và được bảo quản nơi khô thoáng.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Cân $0,5\text{g}$ vật liệu cho vào bình tam giác 100mL có chứa sẵn 50mL dung dịch Cd^{2+} có nồng độ ban đầu C_0 . Tiến hành khuấy trong 120 phút ở nhiệt độ phòng (25°C) với tốc độ 150 vòng/phút ; sau đó lọc dung dịch, tiến hành xác định nồng độ Cd^{2+} trong dung dịch sau hấp phụ trên máy phổ hấp thụ nguyên tử.

Hàm lượng ion kim loại Cd^{2+} bị hấp phụ (milligram) trong mỗi gram vật liệu được xác định bằng cách sử dụng phương trình sau:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

(1)

Hiệu suất hấp phụ được tính bằng công thức:

$$A\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

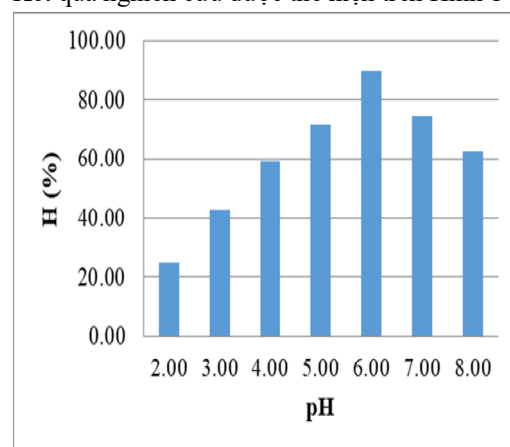
(2)

Trong đó, q là hàm lượng ion kim loại bị hấp phụ (mg/g) ở trạng thái cân bằng, C_0 và C_e là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng (mg/L) của Cd^{2+} tương ứng. V là thể tích dung dịch (L) và m là khối lượng (g) của vật liệu hấp phụ được sử dụng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch

Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên Hình 1



Hình 1. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu lá thông

Ở pH thấp, lượng H^+ trong dung dịch lớn và chúng sẽ cạnh tranh với ion kim loại ở các vị trí hoạt động trên bề mặt của vật liệu hấp phụ, kết quả làm giảm sự hấp phụ ion kim loại. Khi pH tăng, lượng H^+ trong dung dịch giảm và điều này dẫn đến sự gia tăng số lượng các vị trí cho ion kim loại hấp phụ trên đó (tâm hấp phụ) và vì vậy làm tăng khả năng hấp phụ ion kim loại của vật liệu [3,4]. Tuy nhiên, nếu việc tăng pH lên giá trị cao hơn ($\text{pH} > 8$) thì khi đó sẽ xuất hiện một lượng kết tủa làm giảm khả năng hấp phụ của vật liệu. Vì vậy, quá trình thực nghiệm chỉ khảo sát đến $\text{pH} = 8$.

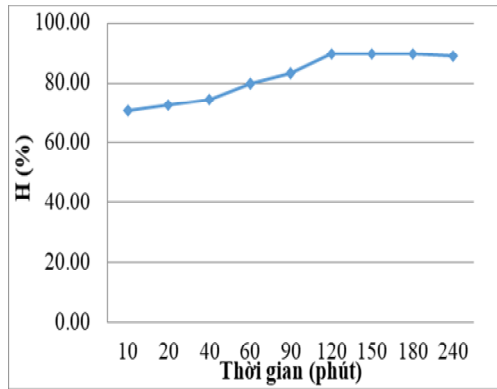
Kết quả này phù hợp với một số nghiên cứu hấp phụ Cd^{2+} của một số vật liệu có nguồn gốc tự nhiên [3,5]. Như vậy, giá trị $\text{pH}=6$ được

chọn là giá trị pH tối ưu cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ

phụ

Kết quả thể hiện trên Hình 2 cho thấy sau khoảng 120 phút, đường biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào thời gian có xu hướng tăng rất chậm, gần như không đổi. Điều đó chứng tỏ sự hấp phụ của vật liệu đã ổn định và đạt đến cân bằng hấp phụ. Do đó, thời gian tiếp xúc giữa ion Cd^{2+} và vật liệu hấp phụ được lựa chọn để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo là 120 phút.



Hình 2. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào thời gian hấp phụ

3.3. Nghiên cứu động học của quá trình hấp phụ

phụ

Mô hình động học biểu kiến bậc nhất là:

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

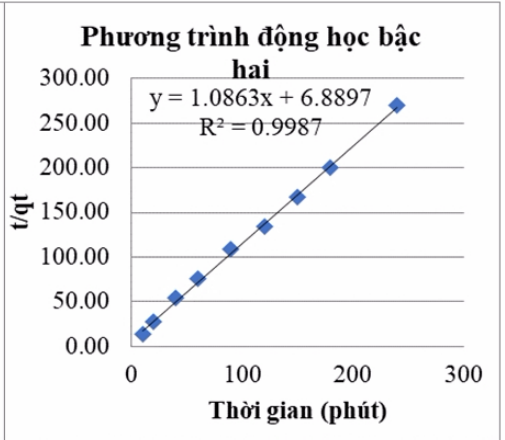
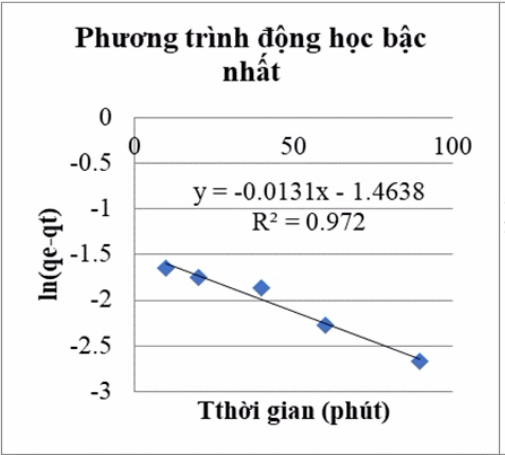
(3)

Mô hình động học biểu kiến bậc hai là:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

(4)

Trong đó q_e và q_t lần lượt là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và tại thời điểm t (mg/g), k_1 là hằng số tốc độ biểu kiến bậc nhất (phút^{-1}), k_2 là hằng số tốc độ biểu kiến bậc hai (g/mg.phút). Kết quả khảo sát động học hấp phụ Cd^{2+} bằng vật liệu lá thông được thể hiện trong Bảng 1 và Hình 3.



Hình 3: Động học biểu kiến bậc nhất và bậc hai của quá trình hấp phụ Cd^{2+} lên vật liệu lá thông

Bảng 1. Các tham số động học hấp phụ Cd^{2+} bằng lá thông

Bậc nhất biểu kiến		Bậc hai biểu kiến	
q_e (exp) (mg/g)	0.90	q_e (exp) (mg/g)	0.90
k_1 (phút^{-1})	0.0131	k_2 (g/mg.phút)	0.1713
R^2	0.9720	R^2	0.9987
q_e (cal) (mg/g)	0.2314	q_e (cal) (mg/g)	0.9206

Từ Bảng 1, có thể nhận thấy rằng đối với sự hấp phụ Cd^{2+} trên vật liệu lá thông khi khảo sát ở nhiệt độ phòng, giá trị R^2 từ phương trình động học bậc hai lớn hơn so với giá trị R^2 từ phương trình động học bậc nhất. Giá trị q_e (mg/g) được tính toán từ phương trình động

học bậc hai gần với q_e thực nghiệm hơn so phương trình động học bậc nhất [3].

Như vậy, có thể kết luận rằng mô hình hấp phụ biểu kiến bậc hai là mô tả tốt nhất cho quá trình hấp phụ Cd^{2+} lên vật liệu lá thông. Kết quả này phù hợp với một số nghiên cứu động học của quá trình hấp phụ Cd^{2+} lên vật liệu có nguồn gốc tự nhiên [5,6].

3.4. Nghiên cứu cân bằng hấp phụ đẳng nhiệt

Mô hình đường đẳng nhiệt Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e$$

(5)

Trong đó, q_e (mg/g) là lượng chất tan bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng của mỗi thí nghiệm, $q_{\max}$ (mg/g) là lượng chất tan bị hấp phụ cực đại ứng với trường hợp tất cả các tâm trên bề mặt chất hấp phụ đã bị chiếm, K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg), C_e là nồng độ chất bị hấp phụ trong pha lỏng tại thời điểm cân bằng (mg/L).

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich (FR): quan hệ giữa dung lượng hấp phụ cân bằng và nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ được biểu diễn bằng phương trình với dạng tuyến tính theo phương trình:

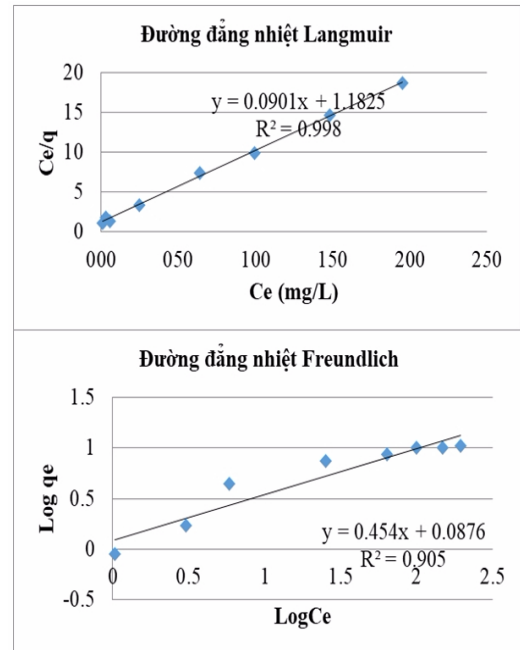
$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F$$

(6)

Trong đó, K_F là hằng số Freundlich và $1/n$ là hệ số đặc trưng cho tính không đồng nhất của bề mặt chất hấp phụ. K_F và $1/n$ có thể được tính toán lần lượt từ độ dốc và giao điểm với trục tung của đồ thị biểu diễn quan hệ theo $\ln C_e$.

Từ phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính, xác định dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu hấp phụ lá thông là $q_{\max} = 11,10$ mg/g. Sự hấp phụ Cd^{2+} của vật liệu hấp phụ từ lá thông được miêu tả khá tốt theo 2 mô hình, điều này được thể hiện ở hệ số hồi quy của phương trình đều khá cao, lớn hơn 0,90. Tuy nhiên hệ số hồi quy của phương trình Langmuir ($R^2 = 0,998$) lớn hơn so với hệ số hồi quy của phương trình Freundlich ($R^2 =$

0,905). Chứng tỏ sự hấp phụ Cd^{2+} theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir phù hợp hơn so với mô hình Freundlich [5].



Hình 4. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính

4. KẾT LUẬN

Khả năng hấp phụ Cd^{2+} của vật liệu lá thông ba lá phụ thuộc vào pH môi trường và đạt hiệu quả tốt nhất ở pH = 6. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 120 phút.

Động học hấp phụ tuân theo phương trình động học bậc 2 với hệ số tương quan cao ($R^2=0,9987$).

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là phù hợp với hệ số tương quan $R^2=0.998$. Dung lượng hấp phụ cực đại tính toán được từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir đối với ion Cd^{2+} là 11,10 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P. Subrahmanyam , B. Krishna Priya , B. Jayaraj & P. Chiranjeevi (2008). Determination of Cd, Cr, Cu, Pb and Zn from various water samples with use of FAAS techniques after the solid phase extraction on rice bran. *Toxicological & Environmental Chemistry* 90(1), 97-106.

(xem tiếp tr. 38)