

CATEGORY		Page
1-	Photocatalytic degradation of Rhodamine-B under visible light region by ZnO nanoparticles loaded on activated carbon made from longan seed biomass - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Bui Thi Thuy Linh, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son	1
2-	Effect of synthesis conditions on methylene blue adsorption capacity of electrochemically prepared graphene - Pham Van Hao, Ha Xuan Linh, Phung Thi Oanh, Phan Ngoc Hong, Nguyen Nhat Huy, Dang Van Thanh, Nguyen Van Dang	9
3-	Study on the preparation of TiO ₂ /SiO ₂ and the treatment capacity of 2-chloroethyl ethyl sulfide on the surface of sensitive equipment and components - Hoang Kim Hue, Le Van Long, Hoang Thanh Thai, Le Minh Thao	15
4-	Synthesis of TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ material for visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue - Dang Thi Ngoc Hoa, Nguyen Thi Thanh Tu	21
5-	Multiwalled carbon nanotubes synthesis from methane using a stainless steel foils as a catalyst - Huynh Minh Thuan, Nguyen Sura, Nguyen Thi Kim Ngan, Nguyen Manh Huan, Do Pham Noa Uy, Nguyen Anh Thu Hang, Nguyen Cong Danh, Nguyen Huu Luong, Nguyen Cat Tien	27
6-	Sorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by activated biomass of common reed - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Nguyen Kim Nuong, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son	31
7-	Synthesis of Fe ₃ O ₄ /MIL-101 material and evaluation of photocatalytic activity - Nguyen Van Kim, Huynh Thi Minh Thanh	40
8-	Preparation and optimization of the composition of novel nZVI/(Fe-Mn) binary oxide/bentonite adsorbent for removal of reactive yellow 145 dye (RY-145) from aqueous solution - Pham Thi Thanh Huyen, Nguyen Binh Duong, Quan Thi Thu Trang, Phan Thi Ngoc Bich, Pham Van Lam	45
9-	Photocatalytic activities of NiFe ₂ O ₄ /nitrogen-doping graphene oxide synthesized by hydrothermal method - Nguyen Ngoc Minh, Le Thi Cam Nhung, Truong Cong Duc, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Van Thang, Dinh Quang Khieu, Nguyen Thi Vuong Hoan	52
10-	Synthesis of ZnMn ₂ O ₄ nanostructure via hydrothermal method - Nguyen Le My Linh, Do Mai Nguyen	58
11-	Synthesis and application of Fe-BTC nanocomposites as highly efficient photocatalysts in the dye degradation - Nguyen Ba Manh, Vu Anh Tuan, Le Ha Giang	63
12-	A theoretical study on the influence of non-metal (B, C, N, O, F) doping on the electronic and optical properties of graphitic carbon nitride (g-C ₃ N ₄) - Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha	69
13-	Synthesis, characterization and photocatalytic application of CNTs/ZnO composite - Nguyen Duc Vu Quyen, Tran Ngoc Tuyen, Dang Xuan Tin, Ho Van Minh Hai, Bui Thi Hoang Diem, Dang Do, Ho Thi Thuy Dung	75
14-	Adsorption PO ₄ ³⁻ ion in aqueous solution using ZnO nanomaterials fabricated by electrochemical method - Pham Huong Quynh, Luong Thi Anh, Luu Thi Liu, Ha Nam Phuong, Nguyen Phuong Chi, Nguyen Thanh Trung, Phung Thi Oanh	82
15-	Fischer-Tropsch synthesis over Co/γ-Al ₂ O ₃ catalyst loaded on ceramic monolith-structured substrate - Do Pham Noa Uy, Nguyen Manh Huan, Hoang Van Loc, Luc Minh Chien, Nguyen Thi Chau Giang, Truong Van Nhan, Phan Minh Quoc Bonh, Nguyen Huu Luong, Huynh Minh Thuan	88
16-	Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/CuO composite for the degradation of methyl blue under visible light irradiation - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vu Thi Thanh Tuyen, Vu Vien	94
17-	Synthesis nanocomposite TiO ₂ -ZrO ₂ for photocatalytic degradation of phenol and methylene blue (MB) - Nguyen Thi Hai Yen, Le Thi Hong Hai, Pham Thi Minh Thao	101
18-	Study on the synthesis of porphyrin-modified copper ferrite as photocatalyst for treatment of MB organic dye in aqueous media - Tran Van Chinh, Nguyen Tuan Anh, Nguyen Thi Hoai Phuong, Mai Huu Thuan, Tran Van Khanh, Dinh The Dung, Nguyen Thi Hong Phuong, Tran Dai Lam, Lo Duc Duong	107
19-	Study on Fabrication and investigation of the effects of copper salt precursor with different anions SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CH ₃ COO ⁻ and NO ₃ ⁻ on the structure and photocatalytic properties for decomposition of methyl orange dye of octahedral Cu ₂ O nanoparticles - Nguyen Thi Tuyet Mai, Dang Thi Minh Hue, Nguyen Thi Lan, Tran Thi Thu Huyen, Nguyen Kim Nga, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Nguyen Cong Tu, Trinh Xuan Anh, Truong Thi May, Luu Thi Lan Anh	112
20-	Studying effect of temperature on to formation and red congo absorption ability of copper oxide - Nguyen Thi Lan, Nguyen Thi Tuyet Mai, Pham Van Thang, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Luu Thi Lan Anh	118



Sự hấp phụ các ion Pb(II) và Cd(II) trong dung dịch nước bởi biomass từ cây sậy (phragmites australis) được hoạt hóa
Sorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by activated biomass of common reed

Nguyễn Văn Hưng^{1*}, Bùi Thị Minh Nguyệt¹, Nguyễn Kim Nương¹, Nguyễn Hữu Nghị¹, Nguyễn Thanh Tươi¹, Nguyễn Anh Tiến², Lê Lâm Sơn³

¹ Trường Đại học Đồng Tháp, 783-Phạm Hữu Lầu, Phường 6, TP. Cao Lãnh, Tỉnh Đồng Tháp

² Trường Đại học Sư phạm TP. Hồ Chí Minh

³ Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

*Email: nguyenvanhung@dthu.edu.vn ; ĐT: 0988449905

ARTICLE INFO

Received: 01/9/2020

Accepted: 20/9/2020

Keywords:

Common reed, Biomass, Activated, Heavy metals, Adsorption

ABSTRACT

The adsorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution was studied by Common Reed (CR) activated with NaOH solution of 0.5 M. CR materials obtained were characterized using XRD, SEM and FT-IR. The adsorption data were studied for adsorption isotherms of Langmuir and Freundlich models. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) ions was best fitted with Langmuir adsorption isotherm. The maximum adsorption capacity of Pb(II) and Cd(II) ions were 19.84 mg/g and 17.33 mg/g, respectively. Experimental data were also performed to the pseudo-first-order and pseudosecond-order kinetic models. The results indicated that the biosorption of Pb(II) and Cd(II) ions on activated CR biomass followed well the second-order kinetics. The results indicated that CR can be used as a low-cost adsorbent for the removal of heavy metal ions in wastewater.

Giới thiệu chung

Gần đây, kim loại nặng trong nước thải được xem là vấn đề lớn đối với môi trường do tính linh động, tích lũy, không phân hủy và bền của nó, dẫn đến có thể gây nguy hại đến hệ sinh thái và sức khỏe con người ngay cả ở nồng độ rất thấp [1]. Để xử lý ion kim loại nặng trong nước người ta có thể sử dụng nhiều cách khác nhau như: trao đổi ion, hoá học, điện hóa và keo tụ [1,2]. Mỗi phương pháp đều có ưu điểm và hạn chế riêng nhưng nhìn chung chúng vẫn chưa thể đáp ứng được yêu cầu, do có chi phí vận hành và bảo trì cao, đồng thời có thể tạo ra lượng cặn lớn hoặc có hóa chất tồn dư sau quá trình xử lý, gây ô nhiễm thứ cấp cho môi trường. Do đó, phương pháp hấp phụ hiện tại

vẫn được xem là hiệu quả nhất do có ưu điểm nổi bật như chi phí vận hành thấp, dễ tận dụng những thiết bị sẵn có và thân thiện môi trường [3]. Trong phương pháp này, có thể sử dụng nhiều chất hấp phụ khác nhau, trong đó chất hấp phụ có nguồn gốc từ biomass tự nhiên như: vỏ trấu, xơ dừa, tre, rơm, bã mía,... hiện được xem là chất hấp phụ "xanh", "sạch" và sẵn có với trữ lượng lớn [2,4,5]. Các phụ phẩm này thường có thành phần chính là hemicellulose, cellulose và lignin và chúng có nhiều nhóm chức hoạt động trên bề mặt như hydroxyl, phenolic, carbonyl, carboxyl [2,5]. Các nhóm chức này có ái lực và tạo phức với hầu hết các ion kim loại nặng nên có thể ứng dụng để làm chất hấp phụ xử lý [2,5].

Sậy (*Phragmites Australis*) là loài cây lớn thuộc họ Hòa thảo (*Poaceae*), thân cây thẳng, rỗng và cứng, chiều cao có thể lên tới 6 m [3]. Sự phân bố của sậy rất rộng, kéo dài từ vùng ôn đới lạnh đến các vùng nhiệt đới nóng và ẩm [3]. Vì thế chúng phát tán nhanh và rộng khắp các nước trên thế giới. Giống với các nguồn biomass khác, trong sậy cũng có thành phần chính là cellulose, hemicellulose và lignin nên có thể tạo ra chất hấp phụ xử lý tốt các ion kim loại nặng trong nước [2,5]. Tuy nhiên, đặc điểm chung của các biomass tự nhiên là khả năng hấp phụ kim loại nặng thấp và tính chất vật lý không ổn định [6]. Để khắc phục những điểm hạn chế này, nhiều phương pháp biến tính đã được áp dụng nhằm nâng cao hiệu quả hấp phụ của nó [2,4,6]. Theo sự hiểu biết của chúng tôi đến thời điểm hiện tại việc nghiên cứu biến tính biomass sậy vẫn còn khá khiêm tốn. Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành hoạt hóa biomass thân sậy bằng dung dịch NaOH và đánh giá khả năng hấp phụ các ion kim loại Pb(II) và Cd(II) trong nước trên sản phẩm biomass biến tính thu được.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu và hóa chất

Nguyên liệu sậy được thu nhận tại huyện Tháp Mười, tỉnh Đồng Tháp (10°31'17" Bắc; 105°53'54" Đông). Sau đó, nó được cắt nhỏ và nghiền mịn đạt đến kích thước khoảng 1-2 mm, được rửa và sấy khô trước khi sử dụng. Các mẫu biomass sậy khô được phân tích thành phần tro, độ ẩm, chất dễ bay hơi và carbon cố định theo phương pháp [7]; thành phần lignocellulosic được phân tích theo quy trình phân tích thành phần của NREL [8], kết quả như được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1: Các đặc trưng của biomass sậy khô

Phân tích gần đúng	Phân tích		
wt.(%)	lignocellulosic wt.(%)		
Tro	6,8	Cellulose	43,3
Độ ẩm	5,2	Hemicellulose	30,8
Chất dễ bay hơi	31,6	Lignin	20,4
Carbon cố định	56,4	Khác	5,5

Các hóa chất được sử dụng trong thực nghiệm, bao gồm: sodium hydroxide (NaOH, ≥ 99%), hydrochloric acid (HCl, 37%), sodium chloride (NaCl, ≥ 99,5%), cadmium sulfate (3CdSO₄.8H₂O ≥ 99%) và lead(II) nitrate (Pb(NO₃)₂, ≥ 99%). Tất cả các hóa chất nhận

được từ hãng Sigma - Aldrich được sử dụng trực tiếp mà không cần phải chế hóa bổ sung.

Điều chế bột sậy biến tính

5,0 gam biomass sậy khô (CR) được cho vào trong 100 mL dung dịch NaOH 0,5 M. Tiến hành thủy phân hỗn hợp ở 60 °C trong 5 giờ. Bột sậy sau đó được lọc, rửa vài lần bằng nước cất nóng cho đến khi dịch lọc trung tính và sấy khô trong chân không ở 60 °C trong 12 giờ, thu được bột sậy biến tính (CRNa).

Phương pháp đặc trưng vật liệu

Nhiều xạ tia X (XRD) được ghi bởi máy đo nhiễu xạ MiniFlex 600 (Rigaku, Nhật Bản) với nguồn bức xạ là CuK α , $\lambda = 0,15406$ nm. Các hình ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp bởi kính hiển vi điện tử quét FE-SEM NOVA NanoSEM 450. Phổ hồng ngoại FT-IR của các mẫu được ghi nhận trên thiết bị IR Affinity-1S spectrophotometer (Shimadzu). Điểm đẳng điện của biomass sậy biến tính được xác định dựa theo phương pháp pH drift [9].

Đánh giá sự hấp phụ

Thực nghiệm hấp phụ

Cho 0.2 g vật liệu hấp phụ vào trong 100 mL dung dịch chứa ion Pb(II) hoặc ion Cd(II) ở nồng độ và pH xác định. Khuấy trộn huyền phù lỏng cho đến khi sự hấp phụ đạt cân bằng. Vật liệu hấp phụ sau đó được lọc tách và nồng độ ion kim loại còn lại trong dịch lọc được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử AAS. Hiệu suất loại bỏ ion kim loại, $H(\%)$ tại thời điểm t , được tính theo phương trình (1) [9].

$$H = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

trong đó C_0 (mg/L) là nồng độ của ion kim loại ban đầu, C_t (mg/L) là nồng độ của ion kim loại tại thời điểm t (phút). Dung lượng hấp phụ tại thời điểm t , q_t (mg/g), được tính theo phương trình (2) [9].

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (2)$$

trong đó V (L) là thể tích dung dịch và m (g) là lượng chất hấp phụ. Dung lượng hấp phụ tại cân bằng, q_e (mg/g), được tính toán bởi phương trình (3) [9]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (3)$$

trong đó C_e là nồng độ ion kim loại tại cân bằng.

Thời gian tiếp xúc và động học hấp phụ

Thời gian cân bằng cho sự hấp phụ các ion kim loại Pb(II) và Cd(II) trên CRNa được xác định thông qua

ngiên cứu động học trong khoảng thời gian từ 0 - 120 phút ở các điều kiện như sau: nồng độ Pb(II) hoặc Cd(II) ban đầu là 30; 40 và 50 mg/L; pH dung dịch = 7; quá trình hấp phụ được giữ đẳng nhiệt tại 30 °C. Hai mô hình động học biểu kiến bậc một/bậc hai được sử dụng để hiểu thêm về đặc tính của quá trình hấp phụ như được cho lần lượt theo phương trình (4) và (5) như sau [3]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e + k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad (5)$$

trong đó, q_e (mg/g) và q_t (mg/g) lần lượt là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và tại thời điểm t , k_1 là hằng số tốc độ biểu kiến bậc một (phút^{-1}) và k_2 là hằng số tốc độ biểu kiến bậc hai ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{phút})$).

Nồng độ ion kim loại ban đầu và đẳng nhiệt hấp phụ

Quy trình thực nghiệm khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ tương tự như quy trình thực nghiệm khảo sát động học hấp phụ. Sau khoảng thời gian 120 phút tiếp xúc giữa các ion kim loại (nồng độ thay đổi từ 30 - 70 mg/L) và bột sậy biến tính, dịch lỏng được tách ra và đo lại nồng độ tương tự như trên. Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich được sử dụng để phân tích dữ liệu hấp phụ cân bằng. Đường đẳng nhiệt Langmuir có thể được mô tả bởi phương trình như sau [5]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L \cdot C_e} \quad (6)$$

trong đó C_e (mg/L) là nồng độ cân bằng của ion kim loại trong dung dịch; q_{\max} (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp của chất hấp phụ; K_L (L/mg) là hằng số Langmuir liên quan đến năng lượng hấp phụ.

Hơn nữa, dạng của đường đẳng nhiệt ở trên cũng có thể được biểu thị dưới dạng hệ số tách R_L , được đưa ra như sau [4]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

giá trị R_L cho thấy sự hấp phụ là thuận lợi khi $0 < R_L < 1$, không thuận lợi khi $R_L > 1$, tuyến tính khi $R_L = 1$ và thuận nghịch khi $R_L = 0$.

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich được cho bởi phương trình như sau [4,5]:

$$\lg q_e = \lg K_F + (1/n_F) \lg C_e \quad (8)$$

trong đó K_F ($\text{mg}/\text{g} \cdot (\text{L}/\text{mg})^{1/n}$) và n là các hằng số Freundlich liên quan tương ứng đến dung lượng hấp phụ và cường độ hấp phụ. Độ lớn của n cho biết mức

độ thuận lợi của quá trình và khi $n > 1$ thể hiện sự hấp phụ là thuận lợi.

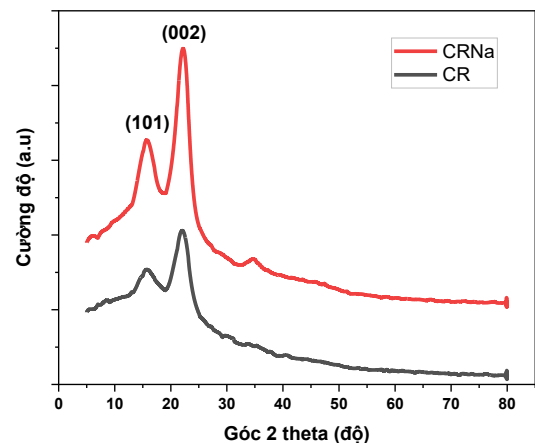
pH dung dịch ban đầu

Thí nghiệm được tiến hành bằng cách cho 0,2 g chất hấp phụ vào trong 100 mL dung dịch chứa ion Pb(II) hoặc Cd(II) ở nồng độ 40 mg/L và khuấy trộn trong 120 phút. pH dung dịch chứa ion kim loại được thay đổi ở các giá trị khác nhau: 3; 5; 7 và 9.

Kết quả và thảo luận

Một số đặc trưng của vật liệu

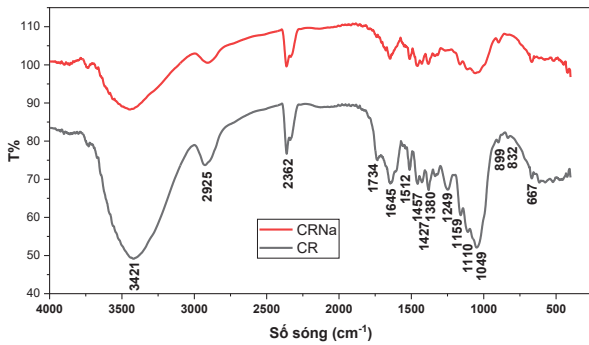
Phổ XRD của mẫu biomass sậy khô (CR) và mẫu biomass sậy được hoạt hóa bởi dung dịch NaOH (CRNa) được trình bày ở Hình 1. Kết quả cho thấy cả hai mẫu cùng xuất hiện hai đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại giá trị góc $2\theta = 15,7^\circ$ và $22,3^\circ$ tương ứng với các mặt (101) và (002) của tinh thể cellulose [10].



Hình 1: Phổ XRD của mẫu CR và CRNa.

Hình 1 còn cho thấy, mẫu CRNa có cường độ nhiễu xạ cao hơn so với mẫu CR, chứng tỏ có tỷ lệ thành phần tinh thể cellulose lớn hơn. Mẫu CR có các thành phần chính gồm cellulose, hemicellulose và lignin, trong đó chỉ có cellulose ở dạng tinh thể, hai thành phần còn lại ở dạng vô định hình. Trong quá trình hoạt hóa CR bằng dung dịch NaOH các thành phần hemicellulose và lignin dễ bị thủy phân và được loại bỏ sau đó, dẫn đến mẫu CRNa thu được có hàm lượng cellulose cao hơn. Kết quả phân tích hàm lượng cellulose, hemicellulose và lignin có trong mẫu CRNa lần lượt là 66,3%, 15,1% và 12,3%. Như vậy, mẫu CRNa có hàm lượng cellulose tăng, trong khi hàm lượng hemicellulose và lignin giảm so với mẫu CR thô ban đầu (Bảng 1). Phổ FT-IR trong Hình 2 mô tả các thay

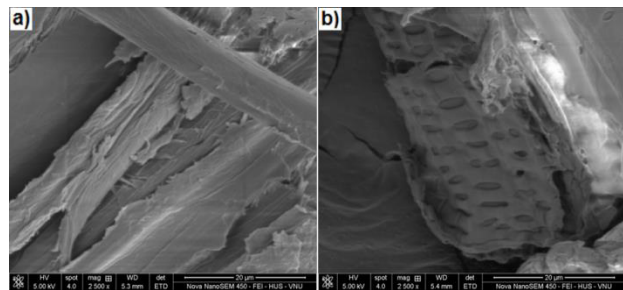
đổi khác nhau xảy ra giữa mẫu CR thô ban đầu và mẫu CRNa sau khi được hoạt hóa. Đối với mẫu CR, nhận thấy vùng hấp thụ rộng xung quanh 3421 cm^{-1} được quy gán cho dao động O-H trong các alcohol bậc một, phenol hoặc các phân tử nước bị hấp phụ [2,11].



Hình 2: Phổ FT-IR của hai mẫu: CR và CRNa.

Các đỉnh hấp thụ tại 2925 cm^{-1} là dao động hóa trị của liên kết C-H trong các nhóm $-\text{CH}_3$ [3] và tại 2362 cm^{-1} có liên quan đến dao động hóa trị của $\text{C}\equiv\text{C}$ trong nhóm alkyn hoặc $\text{C}=\text{C}$ trong nhóm methylen [3]. Một vùng hấp thụ rộng tại 1637 cm^{-1} được hỗ trợ bởi đỉnh hấp thụ tại 899 cm^{-1} và đỉnh vai tại 1734 cm^{-1} cho thấy sự hiện diện của vòng thơm với nhóm carboxylic [5,11]. Các đỉnh hấp thụ tại 1512 cm^{-1} là dao động của lignin ester [12] và tại 1457 cm^{-1} và 1427 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị của C-H và C-O trong cellulose hoặc lignin [13,14]. Tại số sóng 1384 cm^{-1} có liên quan đến dao động biến dạng C-H trong vòng thơm của guaiacyl lignin [13] hoặc cũng có thể là dao động của liên kết S=O [11]. Các đỉnh hấp thụ giữa 1300 đến 1049 cm^{-1} được quy gán cho các dao động C-C, C-X (alkyl halide) hoặc C-O trong các nhóm alcohol, ether và phenol [3,13,14]. Các đỉnh hấp thụ yếu trong giới hạn từ $832 - 400\text{ cm}^{-1}$ có liên quan đến dao động biến dạng của $=\text{C}-\text{H}-\text{C}$ trong các vòng benzen [3,13]. Đối với mẫu CRNa ở Hình 2 quan sát thấy cũng xuất hiện các đỉnh hấp thụ tương tự nhưng với cường độ thấp hơn hoặc thậm chí biến mất (tại số sóng 1734 cm^{-1} , dao động của $-\text{COOH}$) so với mẫu CR. Kết quả này do có sự tham gia phản ứng thủy phân của các nhóm chức $-\text{OH}$ và $-\text{COOH}$ trong cấu trúc của CR với dung dịch NaOH, dẫn đến sự loại bỏ phần lớn các hemicellulose và lignin [15], tạo ra CRNa giàu hàm lượng cellulose như đã được đề cập trong luận giải về kết quả phổ XRD ở trên.

Ảnh SEM ở Hình 3a cho thấy mẫu CR ở dạng các sợi thẳng, bề mặt khá bằng phẳng với đường kính rộng và dài lên đến vài chục μm . Sau sự hoạt hóa CR bởi NaOH, mẫu CRNa thu được đã có sự biến đổi, bề mặt của nó trở nên sần sùi và hình thành các lỗ rỗng. Lignin giữ vai trò liên kết giữa cellulose và hemicellulose, khi thủy phân với dung dịch NaOH nó cùng với hemicellulose bị chuyển hóa và bị loại bỏ sau đó như đã được luận giải ở kết quả phổ XRD và FT-IR ở trên, dẫn đến tạo nên các lỗ xốp trong biomass được biến tính. Đặc điểm này là một trong những yếu tố góp phần nâng cao hiệu quả xử lý ion kim loại cho vật liệu CRNa. Kết quả thử nghiệm ban đầu cho thấy, dưới cùng điều kiện hấp phụ, mẫu CRNa có hiệu suất loại bỏ Pb(II) ($H = 94,39\%$) cao hơn gấp khoảng 4,27 lần so với mẫu CR ($H = 22,08\%$).



Hình 3: Ảnh SEM của a) mẫu CR (biomass sậy thô) và b) mẫu CRNa (biomass sậy biến tính).

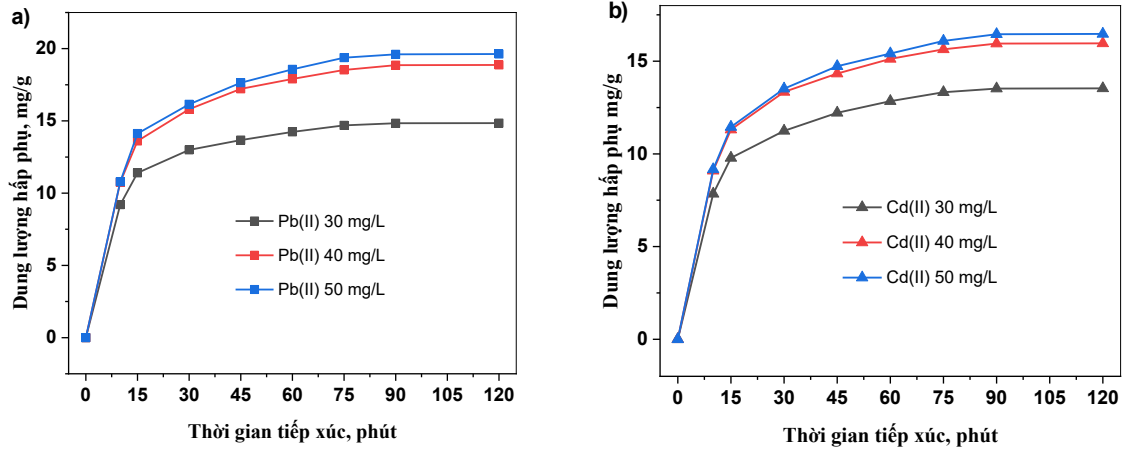
Kết quả khảo sát sự hấp phụ

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và động học hấp phụ

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ các ion Pb(II) hoặc Cd(II) trên CRNa ở các nồng độ khác nhau: 30; 40 và 50 mg/L trong khoảng thời gian thay đổi từ 0 - 120 phút như được thể hiện trong Hình 4. Kết quả cho thấy, hiệu suất hấp phụ của cả hai ion Pb(II) và Cd(II) diễn ra nhanh và mạnh trong khoảng 15 phút đầu, sự hấp phụ sau đó trở nên chậm chạp, ít biến đổi và gần như đạt cân bằng sau khoảng 90 phút tiếp xúc. Hiện tượng này có thể được giải thích bởi thực tế một lượng lớn các vị trí hấp phụ còn trống đã có sẵn cho sự hấp phụ các ion kim loại trong giai đoạn đầu, và các vị trí hấp phụ sau đó trở nên bão hòa, hơn nữa có sự tương tác đẩy giữa các cation kim loại bị hấp phụ trên bề mặt và các cation kim loại còn lại trong dung dịch [16]. Để đảm bảo cân bằng hấp phụ được thiết lập hoàn toàn, chúng tôi chọn thời gian

tiếp xúc giữa các ion Pb(II) hoặc Cd(II) trên CRNa tối ưu là 120 phút và được giữ cố định cho các thí nghiệm

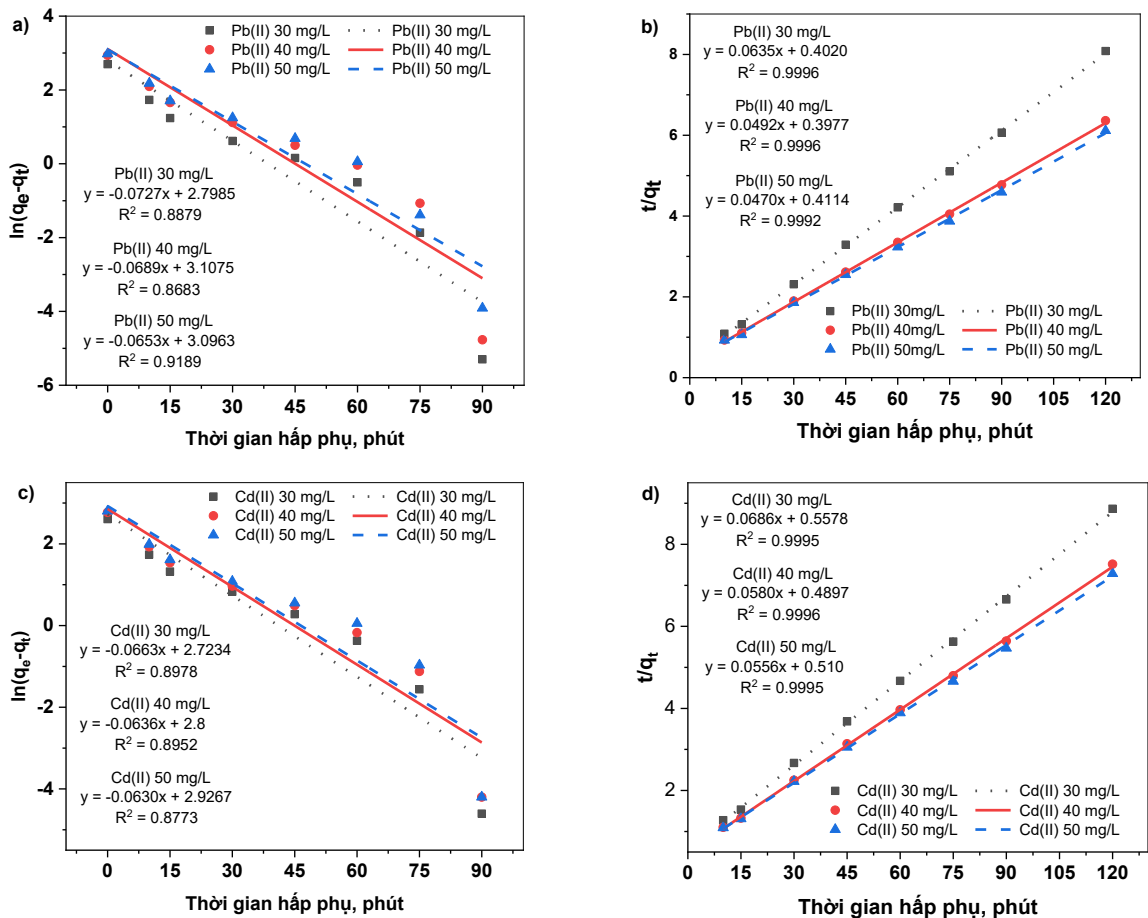
tiếp theo.



Hình 4: Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ a) ion Pb(II) và b) ion Cd(II).

Các mô hình động học biểu kiến bậc một (PFO) và động học biểu kiến bậc 2 (PSO) được khớp với các dữ liệu động học hấp phụ các ion Pb(II) hoặc Cd(II) trên CRNa như được trình bày trong Hình 5. Các thông số động học, hệ số tương quan (R^2) xác định được từ hai mô hình này được liệt kê trong Bảng 2. Kết quả cho thấy rằng hồi quy tuyến tính của sự hấp phụ của cả hai ion Pb(II) và Cd(II) trên CRNa theo mô hình động học

PSO phù hợp tốt với các dữ liệu thực nghiệm. Các giá trị R^2 của nó tại mỗi nồng độ đều tương ứng cao hơn so với R^2 tính toán được theo mô hình động học PFO. Hơn nữa, về sự phù hợp giữa các giá trị $q_{e,cal}$ tính toán được từ các mô hình và các giá trị $q_{e,exp}$ theo thực nghiệm đã cho thấy mô hình động học PSO có dữ liệu động học phù hợp tốt hơn so với mô hình động học PFO (Bảng 2).



Hình 5: Các mô hình động học PFO (a) và PSO (b) cho sự hấp phụ ion Pb(II) trên CRNa và các mô hình động học PFO (c) và PSO (d) cho sự hấp phụ ion Cd(II) trên CRNa.

Bảng 2: Các thông số cho động học hấp phụ các ion Pb(II) và Cd(II) trên CRNa

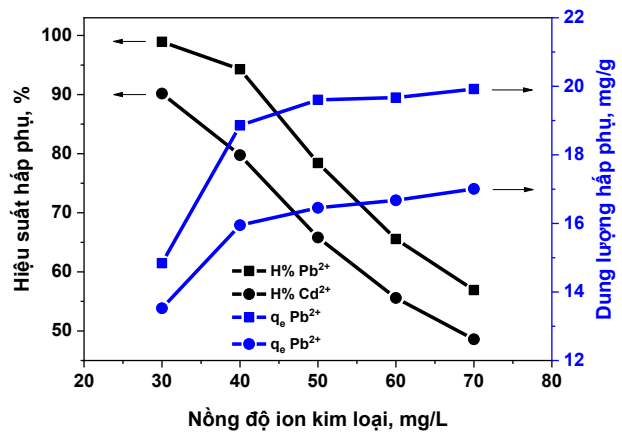
Các ion kim loại	C_0 (mg.L ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	Mô hình động học PFO			Mô hình động học PSO		
			$k_1 \times 10^{-2}$ (min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹)	R^2	$k_2 \times 10^{-2}$ (g.(mg.min) ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹)	R^2
Pb ²⁺	30	14,85	7,27	16,45	0,8879	1,00	15,75	0,9996
	40	18,87	6,89	22,41	0,8683	0,61	20,33	0,9996
	50	19,63	6,53	22,16	0,9189	0,53	21,28	0,9992
Cd ²⁺	30	13,54	6,63	15,26	0,8978	0,84	14,58	0,9995
	40	15,97	6,36	17,42	0,8952	0,68	17,24	0,9996
	50	16,47	6,30	18,70	0,8773	0,61	17,86	0,9995

Động học hấp phụ các ion Pb(II) và Cd(II) trên CRNa phù hợp tốt với mô hình động học POS hơn so với mô hình động học PFO cũng đã được báo cáo ở các nghiên cứu [4,17,18]. Sự phù hợp hơn với mô hình động học PSO cho thấy tốc độ hấp phụ phụ thuộc nhiều hơn vào sự sẵn có của các vị trí hấp phụ trên bề mặt vật liệu hơn là nồng độ của các ion kim loại trong dung dịch. Hệ số tốc độ k_2 của mô hình động học PSO cho cả hai ion kim loại Pb(II) và Cd(II) đều có xu hướng giảm khi tăng nồng độ ion kim loại ban đầu. Điều này là do có sự cạnh tranh lớn hơn đối với vị trí hấp phụ khi các ion kim loại ở nồng độ ban đầu cao hơn [19,20]. Ngoài ra, sự tương tác hút tĩnh điện giữa các tâm hấp phụ tích điện âm với các cation kim loại giảm cùng với sự gia tăng nồng độ ion kim loại ban đầu, do đó ái lực ion kim loại đối với chất hấp phụ giảm.

Ảnh hưởng của nồng độ ion kim loại ban đầu và đẳng nhiệt hấp phụ

Ảnh hưởng của nồng độ các ion Pb(II) và Cd(II) ban đầu đến khả năng hấp phụ của CRNa được nghiên cứu bởi các thí nghiệm đẳng nhiệt hấp phụ và kết quả được trình bày trong Hình 6. Như thấy ở Hình 6, dung lượng hấp phụ của cả hai ion Pb(II) và Cd(II) trên CRNa cùng tăng mạnh trong khoảng nồng độ từ 30 - 40 mg/L. Nếu tiếp tục tăng nồng độ ion kim loại > 40 mg/L, dung lượng hấp phụ tuy có tăng nhưng mức độ thay đổi không đáng kể. Dung lượng hấp phụ của hai ion Pb(II) và Cd(II) đạt giá trị lớn nhất lần lượt là 19,92 và 17,00 mg/L tại cùng nồng độ đầu 70 mg/L. Sự gia tăng dung lượng hấp phụ có thể do ở nồng độ ion kim loại cao hơn đã tạo điều kiện cho tất cả các tâm hấp phụ có sẵn trên bề mặt tham gia vào hoạt động hấp

phụ, lực truyền khối lớn hơn và tăng số lượng va chạm giữa các ion kim loại và CRNa [20].

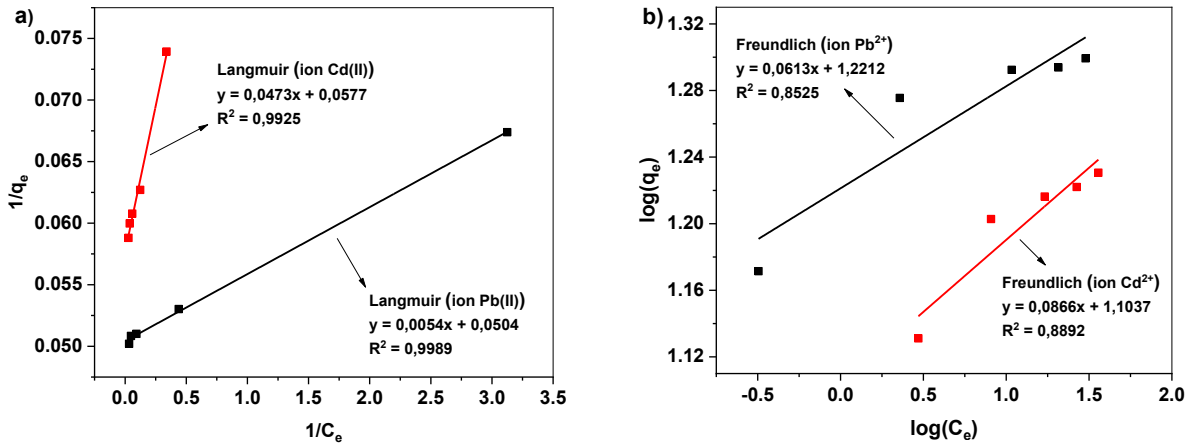


Hình 6: Ảnh hưởng của nồng độ ion kim loại ban đầu đến dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ các ion Pb(II) và Cd(II) trên CRNa.

Đồng thời, sự phụ thuộc giữa hiệu suất hấp phụ H% vào nồng độ ion kim loại ban đầu C_0 cũng được trình bày trong Hình 6. Nó đã cho thấy rằng H% của các ion Pb(II) và Cd(II) giảm lần lượt từ 98.93% đến 56.91% và 90.16% đến 48.59% khi tăng nồng độ ion kim loại ban đầu tương ứng từ 30 - 70 mg/L. Việc giảm hiệu suất hấp phụ có thể do số lượng các tâm hoạt động có sẵn trên bề mặt CRNa giảm cùng với sự gia tăng nồng độ ion kim loại ban đầu [19,20]. Điều quan trọng là khi nồng độ các ion kim loại ban đầu thấp hơn 40 mg.L⁻¹, hơn 94,30% Pb(II) và 79,75% Cd(II) đã được loại bỏ khỏi dung dịch, chỉ ra rằng CRNa có thể được sử dụng làm chất hấp phụ hiệu quả trong xử lý nước bị ô nhiễm bởi các ion kim loại ở nồng độ thấp tương đối.

Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đã được sử dụng để chuẩn hóa dữ liệu cân

bằng, kết quả như được mô tả ở Hình 7 và các dữ liệu thực nghiệm thu được được tóm tắt trong Bảng 3.



Hình 7: a) Đường đẳng nhiệt Langmuir cho sự hấp phụ các ion Pb(II) và Cd(II) trên CRNa; b) Đường đẳng nhiệt Freundlich cho sự hấp phụ các ion Pb(II) và Cd(II) trên CRNa.

Bảng 3: Các thông số đẳng nhiệt cho sự hấp phụ các ion Pb(II) và Cd(II) trên CRNa

Các ion kim loại	$q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	Mô hình Langmuir				Mô hình Freundlich		
		q_{max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_F (mg/g.(L/mg) ^{1/n})	n_F	R^2
Pb ²⁺	19,92	19,84	9,33	0,0015	0,9989	16,64	16,31	0,8525
Cd ²⁺	17,01	17,33	1,22	0,0116	0,9925	12,70	11,55	0,8892

Từ Hình 7 và Bảng 3 có thể nhận thấy cả hai ion Pb(II) và Cd(II) cùng có đường đẳng nhiệt Langmuir phù hợp hơn so với đường đẳng nhiệt Freundlich, với các hệ số tương quan R^2 cao hơn. Do mô hình Langmuir giả định sự hấp phụ là đơn lớp nên có thể nhận định rằng các tâm hấp phụ trên bề mặt CRNa là đồng nhất. Các giá trị n trong trường hợp của Pb(II) ($n = 16,31$) và Cd(II) ($n = 11,55$) được tìm thấy > 1 , đồng thời các giá trị R_L của chúng nằm trong khoảng từ $0 < R_L < 1$, chứng tỏ rằng sự hấp phụ hai ion này trên CRNa diễn ra thuận lợi [4]. Các giá trị q_{max} lý thuyết tính theo mô hình Langmuir của sự hấp phụ Pb(II) = 19.84 mg/g có phần lớn hơn đôi chút so với Cd(II) = 17.33 mg/g và nó cũng phù hợp với các giá trị $q_{e,exp}$ thu được từ thực nghiệm (Bảng 3), cũng như đã được tìm thấy ở các công trình [13,18] báo cáo trước đó. Tác giả ở công trình [18] cho rằng ion Pb(II) dễ tạo phức chất vòng bền với các nhóm chức trên bề mặt chất hấp phụ hơn so với ion Cd(II). Hơn nữa, do bán kính của ion Pb(II) (1,32 Å) lớn hơn so với ion Cd(II) (1,03 Å) nên giúp cho Pb(II) tương tác tĩnh điện với số lượng lớn các vị trí hấp phụ lân cận, do đó ổn định trạng thái bị hấp phụ hơn so với ion Cd(II), dẫn đến có dung lượng hấp phụ cao hơn.

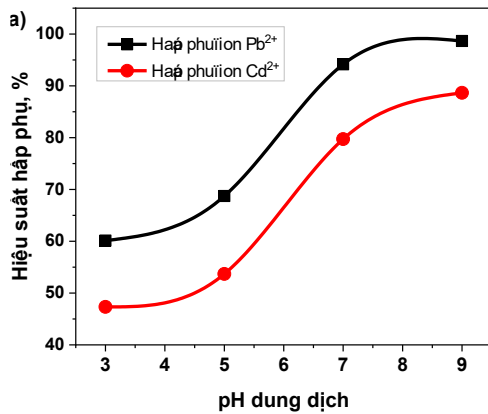
Từ sự so sánh giá trị q_{max} với các chất hấp phụ đã được báo cáo khác (liệt kê trong Bảng 4), có thể thấy rằng hiệu quả hấp phụ của CRNa có nguồn gốc từ biomass sậy trong nghiên cứu này gần tương đương hoặc có phần tốt hơn so với một số chất hấp phụ từ nguồn biomass khác. Do đó, CRNa có thể được coi là chất hấp phụ thay thế hiệu quả và chi phí thấp cho xử lý ion kim loại nặng trong nước thải.

Bảng 4: Sự so sánh dung lượng hấp phụ cực đại (q_{max} , mg/g) của các ion Pb(II) và Cd(II) trên CRNa với các chất hấp phụ khác

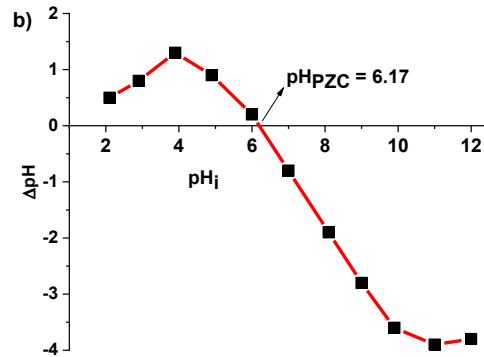
Chất hấp phụ	Pb(II)	Cd(II)	Tài liệu tham khảo
Biomass sậy	19,84	17,33	Nghiên cứu này
Than gỗ sồi	10,13	2,87	[18]
Biomass từ cork	13,56	2,39	[19]
Hạt tiêu	35,50	17,30	[17]
Thân cây nho	37,67	24,39	[21]

Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ

Độ pH của dung dịch ảnh hưởng rất lớn đến quá trình hấp phụ do nó xác định điện tích bề mặt của chất hấp phụ và trạng thái của chất bị hấp phụ trong dung dịch.

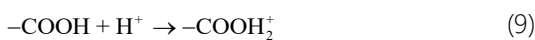


Ảnh hưởng của pH (3, 5, 7 và 9) đối với sự hấp phụ các ion Pb(II) và Cd(II) trên CRNa đã được nghiên cứu, kết quả như được trình bày trong Hình 8a.



Hình 8: a) Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ các ion Pb(II) và Cd(II) trên CRNa và b) Điểm đẳng điện của CRNa xác định theo phương pháp pH drift.

Hình 8a cho thấy, hiệu suất hấp phụ cả hai ion Pb(II) và Cd(II) tăng nhẹ tương ứng từ (60,12 - 68,74%) và (47,33 - 53,70%) khi tăng giá trị pH từ 3 đến 5. Hiệu suất hấp phụ các ion Pb(II) và Cd(II) được tăng cường đáng kể khi tăng pH > 5 và đạt đến các giá trị lần lượt là 94,15% và 79,73% tại pH 7. Hiệu suất hấp phụ tiếp tục tăng nhẹ khi nâng giá trị pH đến 9. Từ kết quả phân tích phổ FT-IR ở trên (Hình 2) đã cho thấy bề mặt mẫu CRNa chủ yếu tồn tại các nhóm chức -OH và -COOH. Đồng thời, giá trị đẳng điện pH_{PZC} của CRNa xác định được theo phương pháp pH drift là khoảng 6.17 (Hình 8b). Do đó, trong môi trường pH < pH_{PZC} các nhóm chức trên bề mặt CRNa được proton hóa và trở nên tích điện dương theo các phương trình như bên dưới [20].



vì thế có sự tương tác đẩy giữa bề mặt CRNa tích điện dương với các cation kim loại, dẫn đến hiệu suất hấp phụ thấp. Ngược lại, khi pH > pH_{PZC} các nhóm chức trên bề mặt CRNa bị loại proton và trở nên tích điện âm theo hai phương trình sau đây:



do đó có sự tương tác hút giữa bề mặt CRNa tích điện âm với các cation kim loại, dẫn đến làm tăng hiệu quả hấp phụ. Hiệu suất hấp phụ cao tại pH = 9, ngoài sự tích điện âm của bề mặt chất hấp phụ thì có thể do

một phần các ion Pb(II) và Cd(II) tạo kết tủa (tại pH = 7,7 và 8,2, tương ứng) [18]. Để tránh hiện tượng này, trong quá trình nghiên cứu chúng tôi lựa chọn pH = 7 là điều kiện thích hợp để tiến hành khảo sát.

Kết luận

Bột sậy biến tính đã được tiến hành tổng hợp và được đánh giá khả năng hấp phụ xử lý các ion kim loại nặng Pb(II) và Cd(II) trong dung dịch nước. Phân tích các mô hình động học và đẳng nhiệt cho sự hấp phụ các ion Pb(II) và Cd(II) chỉ ra rằng dữ liệu thực nghiệm được mô tả tốt bởi mô hình động học biểu kiến bậc hai và đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại lần lượt là 19,84 mg/g và 17,33 mg/g. Ngoài ra, nghiên cứu cũng cho thấy pH của dung dịch có ảnh hưởng mạnh đến hiệu quả hấp phụ và pH = 7 là thích hợp cho sự hấp phụ. Tại giá trị pH này, hơn 94% Pb(II) và 79% Cd(II) trong dung dịch với nồng độ ban đầu là 40 mg/L được loại bỏ. Kết quả cho thấy vật liệu hấp phụ trên cơ sở biomass sậy có tiềm năng trong ứng dụng xử lý ion kim loại nặng trong nước thải.

Tài liệu tham khảo

1. C.F. Carolin, P.S. Kumar, A. Saravanan, G.J. Joshiba, M. Naushad, Journal of Environmental Chemical Engineering 5 (2017) 2782. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
2. M.Y. Abdelnaeim, I.Y. El Sherif, A.A. Attia, N.A. Fathy, M.F. El-Shahat, International Journal of Mineral Processing 157 (2016) 80. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.09.013>

3. A. El Shahawy, G. Heikal, RSC Advances 8 (2018) 40511. [10.1039/c8ra07221c](https://doi.org/10.1039/c8ra07221c)
4. D.H.K. Reddy, Y. Harinath, K. Seshaiyah, A.V.R. Reddy, Chemical Engineering Journal 162 (2010) 626. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.010>
5. R.F. Ribeiro, V.C. Soares, L.M. Costa, C.C. Nascentes, J Hazard Mater 237–238 (2012) 170. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.027>
6. J.T. Matheickal, Q. Yu, Bioresource Technology Reports 69 (1999) 223. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00196-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00196-5)
7. ASTM, Standard practice for proximate analysis of coal and coke, D3172–89 ASTM, USA, 2002.
8. A. Sluiter, Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D., Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass, Laboratory Analytical Procedure, National Renewable Energy Laboratory, 2008.
9. R. Dallel, A. Kesraoui, M. Seffen, Journal of Environmental Chemical Engineering 6 (2018) 7247. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.024>
10. C. Qin, N. Soykeabkaew, N. Xiuyuan, T. Peijs, Carbohydrate Polymers 71 (2008) 458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.06.019>
11. G.B. Kankılıç, A.Ü. Metin, İ. Tüzün, Ecological Engineering 86 (2016) 85. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.10.024>
12. B. Southichak, K. Nakano, M. Nomura, N. Chiba, O. Nishimura, Water Res 40 (2006) 2295. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.027>
13. H.Y. Mou, E. Heikkilä, P. Fardim, Bioresour Technol 150 (2013) 36. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.093>
14. M.H. Raza, A. Sadiq, U. Farooq, M. Athar, T. Hussain, A. Mujahid, M. Salman, Journal of Chemistry 2015 (2015) 1. <https://doi.org/10.1155/2015/293054>
15. L.Y. Mwaikambo, M.P. Ansell, Journal of Applied Polymer Science 84 (2002) 2222. <https://doi.org/10.1002/app.10460>
16. E. Pehlivan, T. Altun, S. Parlayici, J Hazard Mater 164 (2009) 982. [10.1016/j.jhazmat.2008.08.115](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.115)
17. K.S. Low, C.K. Lee, S.C. Liew, Process Biochemistry 36 (2000) 59. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00177-1](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00177-1)
18. D. Mohan, H. Kumar, A. Sarswat, M. Alexandre-Franco, C.U. Pittman, Chemical Engineering Journal 236 (2014) 513. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.057>
19. M. López-Mesas, E.R. Navarrete, F. Carrillo, C. Palet, Chemical Engineering Journal 174 (2011) 9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.026>
20. X. Liu, C. He, X. Yu, Y. Bai, L. Ye, B. Wang, L. Zhang, Powder Technology 326 (2018) 181. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.12.034>
21. C. Escudero, J. Poch, I. Villaescusa, Chemical Engineering Journal 217 (2013) 129. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.096>

