



## Nghiên cứu khả năng hấp phụ $\text{La}^{3+}$ của khoáng sét halloysit

### Adsorption properties of nanotube type halloysite clay mineral for $\text{La}^{3+}$ ions

Lê Thị Phương Thảo<sup>1,2\*</sup>, Võ Thị Hạnh<sup>1,2</sup>, Bùi Hoàng Bắc<sup>2,3</sup>, Trần Thị Thu Hương<sup>4</sup>, Chu Minh Hiếu<sup>4</sup>, Nguyễn Ngọc Tính<sup>5</sup>, Nguyễn Thị Phương<sup>6</sup>, Lê Thị Duyên<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Bộ môn Hoá học, Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất, 18 phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

<sup>2</sup>Nhóm nghiên cứu mạnh HiTech-CEAE, Trung tâm Phân tích, Thí nghiệm Công nghệ cao, Trường Đại học Mở - Địa chất

<sup>3</sup>Bộ môn Tìm kiếm-Thăm dò, Khoa Khoa học và Kỹ thuật Địa chất, Trường Đại học Mở - Địa chất

<sup>4</sup>Khoa Môi trường, Trường Đại học Mở - Địa chất

<sup>5</sup>Khoa Dầu khí và Năng lượng, Trường Đại học Mở - Địa chất

<sup>6</sup>Viện Hóa học-Vật liệu, 17 Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

\*Email: [Lethiphuongthao@humg.edu.vn](mailto:Lethiphuongthao@humg.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 28/02/2023

Accepted: 15/4/2023

Published: 30/12/2023

#### Keywords:

Halloysite, adsorption,  $\text{La}^{3+}$

#### ABSTRACT

This paper presents the results of research on the adsorption capacity of  $\text{La}^{3+}$  ions from aqueous solution of nanotube-type halloysite. The influence of operational conditions such as contact time, initial concentration of  $\text{La}^{3+}$ , initial pH of solution, halloysite mass and temperature on the adsorption of  $\text{La}^{3+}$  had also been examined. The results show that the optimal efficiency and adsorption capacity of  $\text{La}^{3+}$  reached 90.19% and 3.76 mg/g in the suitable conditions: halloysite mass 0.6 g/50 mL solution, initial  $\text{La}^{3+}$  ion concentration 50 mg/L, pH 5.8, contact time 60 minutes at room temperature (25°C). The adsorption isotherm was studied based on both Langmuir and Freundlich models. The adsorption kinetics were studied by both pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models. These results open up prospects for the application of halloysite clay minerals to remove and recover La in polluted water.

#### Giới thiệu chung

Do tính chất cơ, lý, hóa, từ đặc biệt, đất hiếm và các sản phẩm hợp kim từ đất hiếm được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, từ công nghệ thực phẩm, y tế, chăn nuôi trồng trọt, gốm sứ, đến các ngành công nghệ cao như sản xuất máy tính, màn hình tivi màu, ô tô thân thiện với môi trường, nam châm, pin, xúc tác lọc hoá dầu, tên lửa, radar, ... Trong đó, lantan (La)

được dùng để sản xuất các sản phẩm như kính chống tia cực tím (UV) của ô tô hoặc các nhà cao tầng, làm chất xúc tác cho các khí thải, làm linh kiện điện tử, sử dụng trong công nghệ lọc dầu [1]. Cùng với nhu cầu sử dụng đất hiếm ngày càng tăng cao, việc khai thác và tái sử dụng các nguyên tố đất hiếm cũng được quan tâm nghiên cứu. Tuy nhiên, quá trình khai thác, tinh chế đất hiếm có thể gây tác động xấu đến môi trường sống.

Trong số các phương pháp để tách, thu hồi đất hiếm (REE) từ môi trường nước, kết tủa được coi là một phương pháp thu hồi REE dễ dàng, nhưng có nhược điểm là phải dùng lượng lớn thuốc thử hóa học, không hiệu quả khi nồng độ kim loại thấp và tạo cặn. Chiết dung môi là một phương pháp tốt để thu hồi kim loại từ các loại nước thải khác nhau. Nhiều loại chất chiết xuất đã được nghiên cứu để chiết xuất các kim loại đất hiếm nhưng các chất chiết xuất có sẵn cũng chiết xuất các kim loại cơ bản khác nên khó thu được REE với độ tinh khiết theo yêu cầu [2]. Trao đổi ion và nhựa chelat cũng là các phương pháp thích hợp để cô đặc và tách các ion kim loại ra khỏi nước thải loãng bằng cách biến tính với các nhóm chức cụ thể hướng tới REE. Hấp phụ qua nhiều nghiên cứu đã chứng tỏ là một trong những phương pháp có triển vọng nhất do tính đơn giản, hiệu quả cao và khả năng ứng dụng trên phạm vi rộng [3].

Có nhiều vật liệu hấp phụ khác nhau được sử dụng cho việc loại bỏ, thu hồi REE nói chung và La nói riêng ra khỏi các dung dịch nước như: vật liệu sinh học (mai cua, càng tôm, vảy cá, vỏ trứng, mùn cưa, ngô, vỏ cam) [4], Montmorillonit [5], kaolinit [6,7], polyme [8], COFs (covalent organic frameworks) [9], cacbon nitrua từ tính [10], titan photphat dạng khối xốp [11], axit iminodisuccinic [12],... Hiệu quả hấp phụ tăng lên đáng kể khi vật liệu hấp phụ có kích thước nano [1,13,14].

Halloysit (HAL) là một trong những khoáng vật tự nhiên thuộc nhóm kaolin (gồm có khoáng vật kaolinit, dickit, nacrit và halloysit). Công thức hóa học của halloysit khi ngậm nước là  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  và khi ở dạng khử nước là  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (viết tắt là HAL). HAL có thể tồn tại dưới nhiều dạng hình thái khác nhau như dạng ống, dạng cầu và dạng lớp. Tuy nhiên, HAL dạng ống được cho là phổ biến nhất, trong khi đó các khoáng vật kaolinit, dickit và nacrit chủ yếu có hình thái dạng tấm và lớp. Trong những năm gần đây, do có những đặc tính ưu việt như cấu trúc siêu nhỏ dạng ống, không độc, độ bền cơ học cao, ... và có giá thành rẻ hơn so với nano cacbon dạng ống nên HAL được các nhà khoa học quan tâm và áp dụng nhiều trong các lĩnh vực ứng dụng khác nhau như trong dược phẩm, y học, thực phẩm, vật liệu cao cấp, nông nghiệp và môi trường [15,16]. Halloysit là một loại vật liệu hấp phụ tiềm năng với giá thành rẻ và có hiệu quả trong việc loại bỏ các ion kim loại nặng và hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm [13,14,17,18].

Nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã nghiên cứu và công bố về đặc trưng hoá lý của vật liệu halloysit vùng Thạch Khoán, Phú Thọ [19], bước đầu nghiên cứu khả năng ứng dụng của halloysit này trong xử lý kim loại

nặng ô nhiễm trong môi trường nước và cho kết quả khả quan [20-23]. Tuy nhiên, ở nước ta, trong lĩnh vực xử lý môi trường, chưa có công trình nào sử dụng khoáng sét halloysit để xử lý ion đất hiếm gây ô nhiễm. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu khả năng xử lý  $\text{La}^{3+}$  trong nước dùng khoáng sét halloysit.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Lấy mẫu halloysit và nghiên cứu đặc trưng hóa lý của vật liệu

Mẫu halloysit nghiên cứu được lấy sau công đoạn tuyển của mỏ kaolin Láng Đồng, Thạch Khoán, Phú Thọ. Các mẫu sau đó được trộn đều và được tách lọc sử dụng phương pháp sàng rây ướt có kích cỡ mắt lưới 32  $\mu\text{m}$ . Mẫu dưới mắt sàng được gạn lọc và được đem đi sấy khô ở nhiệt độ 60°C. Mẫu sau khi khô được sử dụng để thí nghiệm và phân tích trong các bước tiếp theo [19].

Để kiểm tra sự tồn tại của halloysit trong các mẫu, các phương pháp phân tích kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) (Quanta 450 - FEI tại Trường Đại học Mỏ - Địa chất) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (máy TEM 1010 - Jeol tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương) được sử dụng. Thành phần pha của halloysit được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) tiến hành trên máy D5005 Siemens tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội [19].

### Xác định $\text{pH}_{\text{PZC}}$ của vật liệu

$\text{pH}_{\text{PZC}}$  - giá trị pH mà tại đó bề mặt halloysit trung hòa điện tích được xác định bằng phương pháp đo độ lệch pH. Trong phương pháp này, 0,25 g nguyên liệu halloysit được cho vào 50 mL dung dịch KCl 0,01 M có pH ban đầu ( $\text{pH}_0$ ) khác nhau, được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,01 M hoặc NaOH 0,01 M. Hỗn hợp sau đó được khuấy bằng máy khuấy ở tốc độ 800 vòng/phút trong 30 phút. Cuối cùng, lọc lấy dung dịch và xác định lại pH ( $\text{pH}_s$ ) của nước lọc, từ đó tính  $\Delta\text{pH}$  và vẽ đồ thị biểu diễn sự biến đổi của  $\Delta\text{pH}$  theo  $\text{pH}_0$ . Giá trị  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  là  $\text{pH}_0$  tại đó  $\Delta\text{pH} = 0$ .

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pH}_s \quad (2.1)$$

### Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ $\text{La}^{3+}$ bằng halloysit

Khả năng hấp phụ  $\text{La}^{3+}$  của halloysit được nghiên cứu bằng cách cho một lượng vật liệu halloysit vào bình chứa 50 mL dung dịch chứa ion  $\text{La}^{3+}$  ở các điều kiện cần nghiên cứu. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như: thời gian tiếp xúc, pH, khối lượng chất hấp phụ, nồng độ dung dịch  $\text{La}^{3+}$  ban đầu, nhiệt độ đã được khảo sát. Thời gian hấp phụ biến đổi từ 10 ÷ 100 phút, pH của dung dịch được khảo sát từ 2,5 ÷ 7,5, khối lượng bột halloysit thay đổi 0,1 ÷ 1 g, nồng độ của dung dịch thay đổi từ 20 ÷ 80 mg/L, nhiệt độ 25 ÷ 45°C. Hỗn hợp sau đó được khuấy bằng máy khuấy từ với tốc độ 800 vòng/phút. Sau khi hấp phụ, lọc tách chất rắn, lấy phần dung dịch để định lượng ion  $\text{La}^{3+}$  còn lại bằng phương pháp khối phổ Plasma cao tần cảm ứng (ICP-MS) (Thermo Scientific (Đức) ICAP Q ICP-MS tại Trường Đại học Mở - Địa chất).

Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ được xác định bằng phương trình (2.2) và (2.3) [24]:

$$Q = (C_o - C).V/m \quad (2.2)$$

$$H = (C_o - C).100/C_o \quad (2.3)$$

Trong đó: Q (mg/g) và H (%) lần lượt là dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ;  $C_o$  (mg/L) và C (mg/L) lần lượt là nồng độ ion  $\text{La}^{3+}$  ban đầu và còn lại sau hấp phụ; V là thể tích dung dịch hấp phụ (L); m là khối lượng halloysit (g).

Khả năng hấp phụ  $\text{La}^{3+}$  của halloysit được tính toán dựa trên đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich [24].

Phương trình tuyến tính Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad (2.4)$$

Phương trình tuyến tính Freundlich:

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (2.5)$$

Với  $C_e$  (mg/L) là nồng độ ion  $\text{La}^{3+}$  còn lại ở trạng thái cân bằng, Q (mg/g) là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng,  $Q_m$  (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại,  $K_L$  là hằng số Langmuir,  $K_F$  và n là các hằng số Freundlich.

Động học của quá trình hấp phụ được nghiên cứu theo hai mô hình động học: mô hình giả bậc 1 (phương trình 2.6) và mô hình giả bậc 2 (phương trình 2.7) [24].

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 \cdot t \quad (2.6)$$

$$t/Q_t = t/Q_e + 1/(k_2 \cdot Q_e^2) \quad (2.7)$$

Trong đó,  $Q_e$  là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg/g),  $Q_t$  là dung lượng hấp phụ ở thời điểm t (mg/g),  $k_1$  và  $k_2$  lần lượt là các hằng số tốc độ bậc 1 (phút<sup>-1</sup>) và bậc 2 (g/mg/phút).

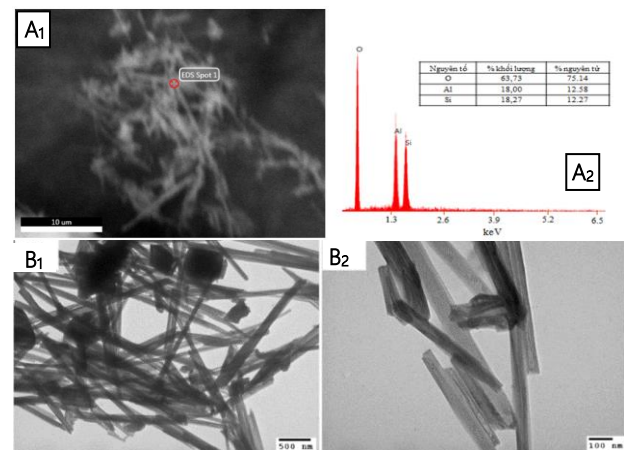
## Kết quả và thảo luận

### Vật liệu halloysit

#### Đặc điểm của halloysit

Hình ảnh phân tích SEM (hình 1) của mẫu halloysit sấy khô cho thấy trong mẫu phân tích có các khoáng vật dạng hình que nằm chồng lẫn lên nhau tạo thành những lớp bông. Kết quả phân tích EDS ghi nhận sự có mặt của các nguyên tố chính trong khoáng vật này là Al, Si và O, tương ứng với công thức hóa học của khoáng vật nhóm kaolin ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

Kết quả phân tích TEM đối với halloysit ở tầng trên và tầng dưới trong một moong khai thác chỉ ra rằng theo chiều thẳng đứng, tồn tại hai dạng halloysit hình ống có kích thước khác nhau. Halloysit dài, có chiều dài ống chủ yếu từ 750 đến 1250 nm, phân bố chủ yếu ở tầng phong hóa dưới. Halloysit ngắn, có chiều dài ống chủ yếu từ 250 đến 750 nm, phân bố chủ yếu ở tầng phong hóa trên. Các ống halloysit có đường kính ngoài khoảng 50 ÷ ≥100 nm, đường kính trong phân bố chủ yếu ở kích thước 4,3 nm. Diện tích bề mặt ( $S_{\text{BET}}$ ) của các halloysit trong mẫu tầng trên được xác định là 15,7434 m<sup>2</sup>/g và trong tầng dưới là 22,0211 m<sup>2</sup>/g [19].

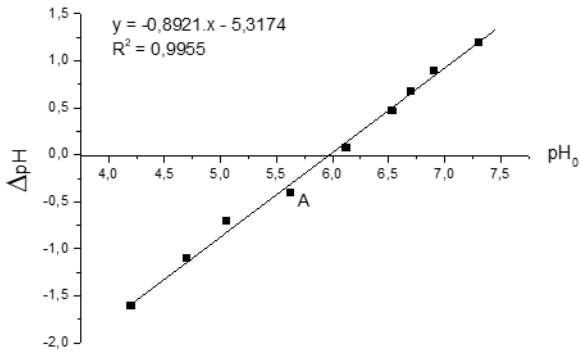


Hình 1: Hình ảnh SEM (A<sub>1</sub>), kết quả EDS (A<sub>2</sub>) và ảnh TEM của halloysit ở tỉ lệ 500 nm (B<sub>1</sub>) và 100 nm (B<sub>2</sub>)

### Xác định pH<sub>PZC</sub> của halloysit

Sự biến đổi của ΔpH theo pH<sub>o</sub> được thể hiện trên hình 2. Từ đồ thị, xác định được ΔpH = 0 tại giá trị pH<sub>o</sub>

bằng 5,99. Điều này có nghĩa là  $pH_{PZC}$  của HAL bằng 5,99.

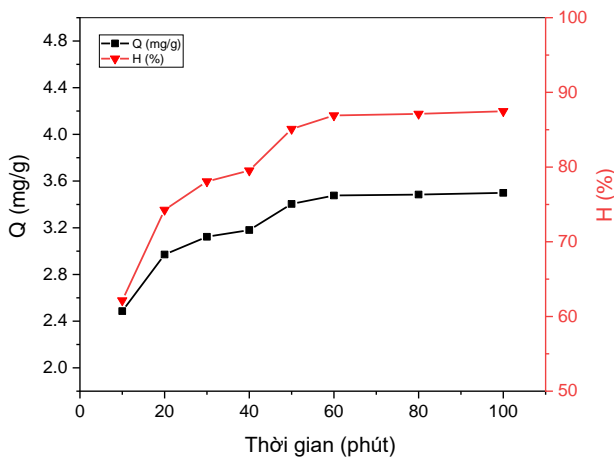


Hình 2: Sự biến đổi  $\Delta pH$  theo  $pH_0$

### Ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng hấp phụ $La^{3+}$ của halloysit

#### Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ  $La^{3+}$  của halloysit theo thời gian được khảo sát ở điều kiện: pH của dung dịch 5,8, khối lượng bột halloysit 0,5 g/50 mL dung dịch  $La^{3+}$ , nồng độ của dung dịch  $La^{3+}$  40 mg/L, thời gian hấp phụ khảo sát trong khoảng từ 10 ÷ 100 phút. Kết quả khảo sát được thể hiện trên hình 3.



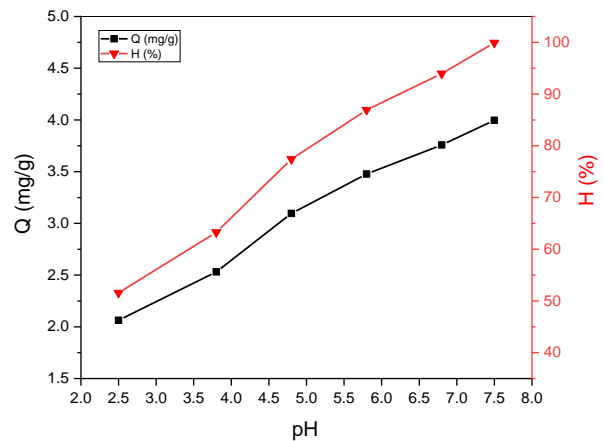
Hình 3: Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ  
 $C_0(La^{3+}) = 40 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $pH = 5,8$ ,  $m_{HAL} = 0,5 \text{ g}$

Kết quả (hình 3) cho thấy, khi thời gian tiếp xúc tăng, dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng. Trong khoảng thời gian khảo sát từ 10 phút đến 100 phút, dung lượng hấp phụ tăng nhanh ở 30 phút đầu, sau đó tăng dần và gần như ổn định từ 50 phút. Hiệu suất hấp phụ

tăng dần theo thời gian và đến 60 phút thì đạt giá trị ổn định, xấp xỉ 87%. Như vậy, sau 60 phút, quá trình hấp phụ  $La^{3+}$  của halloysit đã đạt trạng thái cân bằng. Để có hiệu suất hấp phụ cao và dung lượng hấp phụ tốt, thời gian 60 phút được lựa chọn để nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố tiếp theo đến khả năng hấp phụ  $La^{3+}$  của halloysit.

#### Ảnh hưởng của pH

pH dung dịch làm thay đổi tính chất bề mặt của chất hấp phụ, do đó sẽ ảnh hưởng nhiều đến việc loại bỏ ion  $La^{3+}$ . Ảnh hưởng của pH đã được khảo sát trong điều kiện pH biến đổi xung quanh giá trị  $pH_{PZC} = 5,99$  nhưng  $< 8$  để tránh tạo kết tủa hydroxit của  $La^{3+}$  bắt đầu ở  $pH = 8$  [5], thời gian hấp phụ 60 phút, khối lượng bột halloysit 0,5 g/50 mL dung dịch  $La^{3+}$ , nồng độ của dung dịch  $La^{3+}$  40 mg/L.



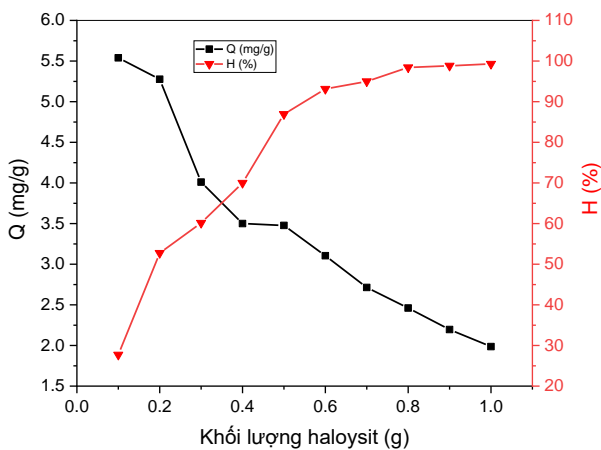
Hình 4: Ảnh hưởng của pH ban đầu đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ  
 $t = 60 \text{ phút}$ ,  $C_0(La^{3+}) = 40 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $m_{HAL} = 0,5 \text{ g}$

Kết quả biến thiên dung lượng và hiệu suất hấp phụ theo pH được thể hiện trên hình 4 cho thấy, trong khoảng pH khảo sát, hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng khi pH tăng. Kết quả này được giải thích là do trong môi trường axit, halloysit bị proton hóa, khi đó bề mặt của hạt sẽ tích điện dương dẫn đến làm giảm số lượng tâm hấp phụ của halloysit và xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion  $H^+$  và ion  $La^{3+}$ , do đó làm giảm khả năng hấp phụ [6]. Khi pH tăng, mật độ điện tích dương của bề mặt giảm dần, khả năng hấp phụ  $La(III)$  sẽ tăng dần cho đến khi  $pH > pH_{PZC}$  sẽ thuận lợi cho sự hấp phụ  $La(III)$ . Tuy nhiên, ở giá trị  $pH = 5,8$  (pH ban đầu) gần với  $pH_{PZC}$ , khả năng hấp phụ  $La(III)$  là tương đối tốt, với hiệu suất và dung lượng hấp phụ tương ứng đạt 86,9% và 3,48 mg/g. Do vậy, để có thể xử lý lượng lớn mà không phải điều chỉnh pH,  $pH = 5,8$

được lựa chọn cho quá trình hấp phụ  $\text{La}^{3+}$  ở những nghiên cứu tiếp theo.

### Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu halloysit

Quá trình hấp phụ được tiến hành với khối lượng halloysit thay đổi từ 0,1 g đến 1,0 g. Kết quả nghiên cứu được chỉ ra trên hình 5. Khi khối lượng halloysit tăng từ 0,1 g đến 0,5 g, dung lượng hấp phụ giảm từ 5,54 mg/g xuống 3,48 mg/g, hiệu suất tăng nhiều từ 27,7% đến 86,9%, tương ứng với sự tăng các tâm hoạt động khi khối lượng chất hấp phụ tăng [14]. Hiệu suất hấp phụ sau đó tăng nhẹ và ổn định khi lượng chất hấp phụ tiếp tục tăng đến 1,0 g. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng lượng chất hấp phụ thì hiệu suất gần như không đổi do sự hấp phụ đạt tới trạng thái cân bằng còn dung lượng hấp phụ lại giảm dần. Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ tương quan về độ lớn thích hợp (3,10 mg/g; 93,12%) khối lượng 0,6 g halloysit được lựa chọn để nghiên cứu hấp phụ ion  $\text{La}^{3+}$ .

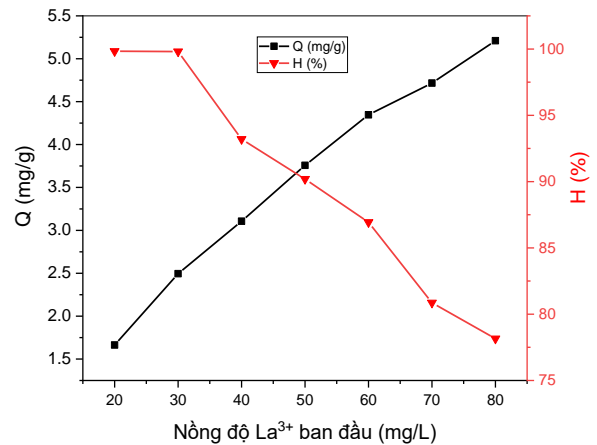


Hình 5: Ảnh hưởng của khối lượng halloysit đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ  $\text{La}^{3+}$   
 $t = 60$  phút,  $\text{pH} = 5,8$ ,  $C_0(\text{La}^{3+}) = 40$  mg/L,  $T = 25^\circ\text{C}$

### Ảnh hưởng của nồng độ $\text{La}^{3+}$ ban đầu

Nồng độ ion  $\text{La}^{3+}$  ban đầu có ảnh hưởng lớn đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ. Kết quả khảo sát quá trình hấp phụ với nồng độ  $\text{La}^{3+}$  ban đầu thay đổi từ 20 mg/L đến 80 mg/L cho thấy, khi nồng độ  $\text{La}^{3+}$  tăng, dung lượng hấp phụ tăng dần còn hiệu suất hấp phụ giảm dần (hình 6). Khi nồng độ ion  $\text{La}^{3+}$  ban đầu thấp, diện tích tiếp xúc giữa dung dịch  $\text{La}^{3+}$  và pha rắn halloysit lớn, khả năng hấp phụ ion  $\text{La}^{3+}$  lên halloysit thuận lợi. Tuy nhiên khi nồng độ dung dịch tăng lên, lượng ion  $\text{La}^{3+}$  tăng nhưng khả năng hấp phụ của

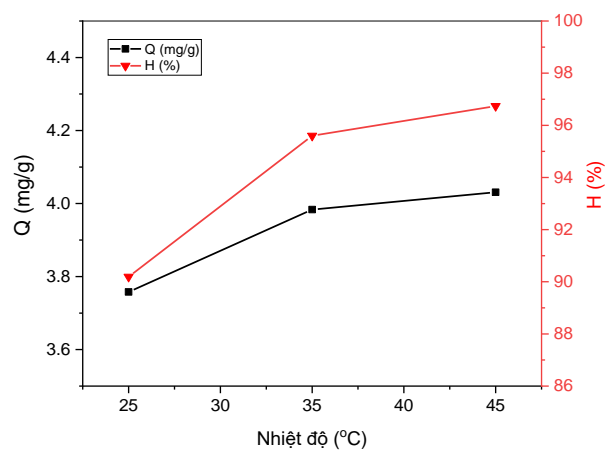
halloysit đã bão hòa và không tăng lên nữa, do vậy hiệu suất hấp phụ sẽ giảm [13]. Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ đồng thời cao, nồng độ  $\text{La}^{3+}$  thích hợp được chọn trong khoảng  $40 \div 60$  mg/L. Tại nồng độ  $\text{La}^{3+}$  50 mg/L, dung lượng và hiệu suất hấp phụ đạt 3,76 mg/g và 90,19% tương ứng. Kết quả này cho thấy khả năng hấp phụ cao của halloysit đối với  $\text{La}(\text{III})$ , với hiệu suất hấp phụ cao hơn so với  $\text{Cd}(\text{II})$  - 86,31% [22],  $\text{As}(\text{III})$  - 82,4% [13], gần tương đương với  $\text{Pb}$  - 90,75% [21].



Hình 6: Ảnh hưởng của nồng độ  $\text{La}^{3+}$  ban đầu đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ  
 $t = 60$  phút,  $\text{pH} = 5,8$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{HAL}} = 0,6$  g

### Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ cũng là một yếu tố có ảnh hưởng nhiều đến quá trình hấp phụ. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ  $\text{La}^{3+}$  của halloysit được khảo sát trong khoảng nhiệt độ thay đổi từ  $25^\circ\text{C}$  đến  $45^\circ\text{C}$ .



Hình 7: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ  
 $t = 60$  phút,  $\text{pH} = 5,8$ ,  $m_{\text{HAL}} = 0,6$  g,  $C_0(\text{La}^{3+}) = 50$  mg/L

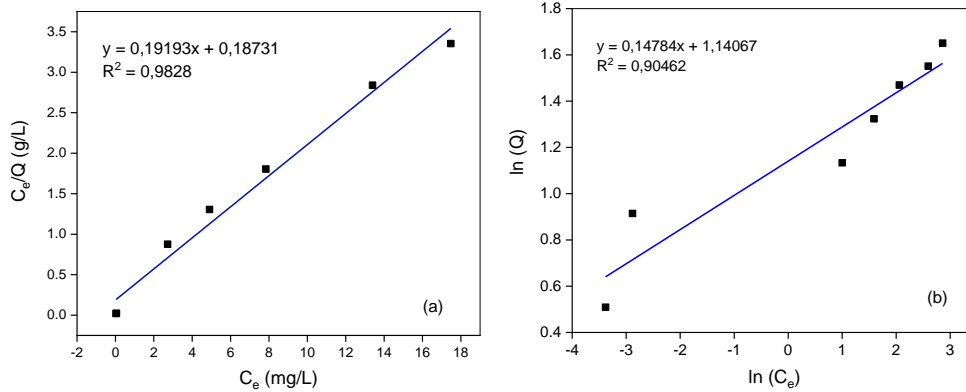
Khi nhiệt độ tăng, hiệu ứng trương nở của cấu trúc bên trong chất hấp phụ tăng lên, làm cho độ thấm thấu của  $La^{3+}$  tăng, hiệu quả hấp phụ sẽ tăng [5]. Kết quả khảo sát (hình 7) cho thấy, nhiệt độ có ảnh hưởng đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ  $La^{3+}$ . Cụ thể, trong khoảng nhiệt độ thay đổi từ 25°C đến 45°C, khi nhiệt độ tăng, dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ tăng dần, chứng tỏ quá trình hấp phụ này là quá trình thu nhiệt. Tuy nhiên, để thuận lợi cho quá trình tiến hành thí nghiệm trong phòng thí nghiệm cũng như tại hiện trường xử lý với lượng lớn, nhiệt độ thích hợp được chọn là 25°C (nhiệt độ phòng).

**Đường đẳng nhiệt hấp phụ**

Tiến hành hấp phụ  $La^{3+}$  ở điều kiện thích hợp đã được nghiên cứu: 0,6 g halosyt/50 mL dung dịch  $La^{3+}$  có

nồng độ ban đầu thay đổi, thời gian tiếp xúc 60 phút ở pH tự nhiên 5,8, nhiệt độ phòng (25°C), sau đó xác định nồng độ  $La^{3+}$  còn lại ở trạng thái cân bằng ( $C_e$ ), từ đó có thể tính được các giá trị  $\ln C_e$ ,  $\ln Q$ , tỉ số  $C_e/Q$  và xây dựng phương trình đẳng nhiệt Langmuir (hình 8a) và Freundlich (hình 8b).

Dựa vào đồ thị của đường hấp phụ đẳng nhiệt, xác định được các hằng số thực nghiệm: dung lượng hấp phụ lớn nhất tính theo đường đẳng nhiệt Langmuir ( $Q_m$ ), hằng số Langmuir ( $K_L$ ) và các hằng số thực nghiệm Freundlich ( $K_F$ ,  $n$ ). Kết quả thu được đưa ra trên bảng 1 cho thấy, sự hấp phụ  $La^{3+}$  trên halosyt tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, phù hợp với nhiều kết quả dùng vật liệu halosyt hấp phụ kim loại, chất màu hữu cơ đã được công bố [17].



Hình 8: Đường đẳng nhiệt hấp phụ  $La^{3+}$  tại 25°C theo Langmuir (a) và Freundlich (b)  
 Bảng 1: Các hằng số thực nghiệm  $Q_m$ ,  $K_L$ ,  $K_F$ ,  $n$  trong phương trình Langmuir và Freundlich của quá trình hấp phụ  $La^{3+}$

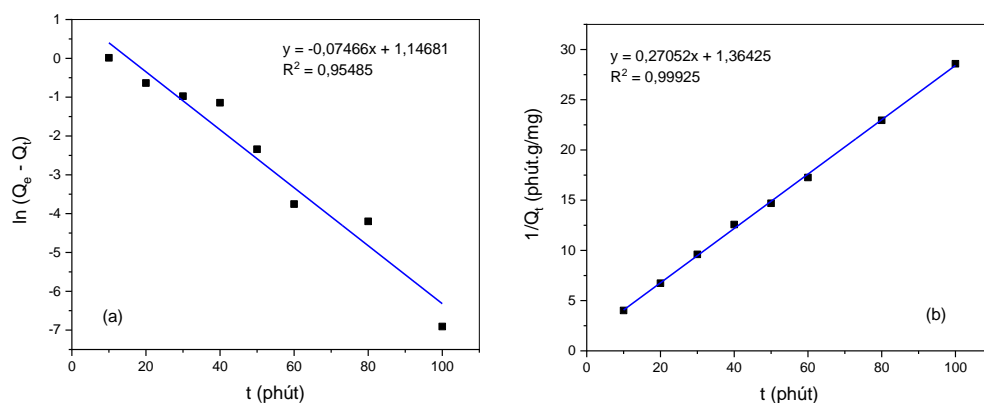
	Langmuir		Freundlich			
	$Q_m$	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
	5,21	1,0247	0,9828	6,764	3,1289	0,90462

**Động học của quá trình hấp phụ**

Dựa vào kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ tới dung lượng hấp phụ  $La^{3+}$  trong điều kiện: nồng độ  $La^{3+}$  ban đầu 40 mg/L, khối lượng halosyt 0,5 g ở pH = 5,8 và tại nhiệt độ phòng (25°C) xây dựng được đồ thị của phương trình động học hấp phụ giả bậc một (theo phương trình 2.6) và giả bậc hai (theo phương trình 2.7), kết quả thể hiện ở hình 9.

Dựa vào các đồ thị thu được trên hình 9 tính được các hằng số tốc độ hấp phụ ( $k$ ) và dung lượng hấp phụ ở

trạng thái cân bằng ( $Q_e$ ). Kết quả tính toán được giới thiệu trong bảng 2. Giá trị  $Q_e$  tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (3,15 mg/g) khác giá trị  $Q_e$  xác định từ thực nghiệm (3,50 mg/g) nhiều hơn so với giá trị  $Q_e$  tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2 (3,70 mg/g), đồng thời hệ số hồi quy của phương trình động học giả bậc 2 đạt  $R^2 = 0,99925 \approx 1$  còn hệ số hồi quy của phương trình động học giả bậc 1 (0,95485) khác xa 1. Kết quả này chứng tỏ quá trình hấp phụ  $La^{3+}$  bằng halosyt tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2. Hằng số tốc độ hấp phụ xác định được có giá trị bằng 0,0535 g/mg/phút.



Hình 9: Mô tả số liệu thực nghiệm bằng phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (a) và giả bậc 2 (b)

Bảng 2: Các giá trị k và Qe tính theo phương trình động học giả bậc một và giả bậc hai

Phương trình động học giả bậc một			Phương trình động học giả bậc hai			Qe thực nghiệm (mg/g)
Qe (mg/g)	k1 (phút <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Qe (mg/g)	k2 (g/mg/phút)	R <sup>2</sup>	
3,15	0,07466	0,95485	3,70	0,0535	0,99925	3,50

## Kết luận

Khoáng sét halloysit đã được sử dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ ion La<sup>3+</sup>. Kết quả thu được cho thấy, quá trình hấp phụ chịu sự ảnh hưởng của các yếu tố: pH, nồng độ La<sup>3+</sup> ban đầu, khối lượng chất hấp phụ, thời gian tiếp xúc, nhiệt độ. Từ đó, lựa chọn được điều kiện thích hợp để xử lý La<sup>3+</sup> trong môi trường nước: khối lượng halloysit 0,6 g/50 mL dung dịch, nồng độ La<sup>3+</sup> ban đầu trong khoảng 40 ÷ 60 mg/L, thời gian tiếp xúc 60 phút, pH 5,8 tại nhiệt độ phòng (25°C). Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, với dung lượng hấp phụ cực đại bằng 5,21 mg/g, và tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2. Tại nồng độ La<sup>3+</sup> 50 mg/L ở điều kiện hấp phụ thích hợp đã nghiên cứu, dung lượng và hiệu suất hấp phụ đạt 3,76 mg/g và 90,19%.

Kết quả này mở ra triển vọng cho việc ứng dụng khoáng sét halloysit loại bỏ ion La<sup>3+</sup> trong nước bị ô nhiễm và định hướng thu hồi lại La, một nguyên tố đất hiếm quan trọng với nhiều ứng dụng, từ vật liệu đã hấp phụ (chúng tôi sẽ công bố trong công trình tiếp theo). Khả năng giải hấp, tái sử dụng của halloysit cũng như ảnh hưởng của các ion kim loại khác đến sự hấp phụ La<sup>3+</sup> của halloysit cũng sẽ được tiếp tục nghiên cứu.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Mở - Địa chất, trong đề tài mã số T23-14.

## Tài liệu tham khảo

- Kegl, T., et al., Journal of Hazardous Materials 386 (2020) 121632. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121632>
- Allahkarami, E., Rezai, B., Journal of Environmental Chemical Engineering 9(1) (2021) 104956. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104956>
- da Costa, T.B., da Silva, M.G.C., Vieira, M.G.A., Journal of Rare Earths 38 (2020) 339-355. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.06.001>
- Anastopoulos, I., Bhatnagar, A., Lima, E.C., Journal of Molecular Liquids 221 (2016) 954-962. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.076>
- Zhou, F., et al., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 627 (2021) 127063. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127063>
- Dou, W.S., et al., Applied Clay Science 229 (2022) 106693. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106693>

7. Dou, W.S., et al., *Materials Letters* 330 (2023) 133254.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133254>
8. Ni, C.Q., et al., *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 106701.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106701>
9. Zhang, Y., et al., *Separation and Purification Technology* 303 (2022) 122210.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122210>
10. Wang, J., et al., *Applied Surface Science* 608 (2023) 155141.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155141>
11. Luo, J., et al., *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11 (2023) 109409.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109409>
12. Burdzy, K., Ju, Y., Kołodynska, D., *Chemical Engineering Journal* 461 (2023) 142059.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142059>
13. Aljohani, N.S., et al., *Arabian Journal of Chemistry* 16 (2023) 104652.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104652>
14. Abdel-Fadeel, M.A., et al., *Journal of Saudi Chemical Society* 26 (2022) 101475.  
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101475>
15. Yuan, P., Tan, D., Annabi-Bergaya, F. *Applied Clay Science* 112-113 (2015) 75-93.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>
16. Zhang, Y., et al., *Applied Clay Science* 119 (2016) 8-17.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.034>
17. Anastopoulos, I., et al., *Journal of Molecular Liquids* 269 (2018) 855–868.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.104>
18. Altun, T., Ecevit, H., *Materials Chemistry and Physics* 291 (2022) 126612.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126612>
19. Bùi, H.B., et al., Hội nghị toàn quốc Khoa học trái đất và tài nguyên với phát triển bền vững (ERSD), Hà Nội 12/2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113077c>
20. Bui, H.B., et al., *Engineering with Computers* 38 (2022) 4257-4272.  
<https://doi.org/10.1007/s00366-021-01459-8>
21. Bui, H.B., et al., *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences* 38(2) (2022) 71-79.  
<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4750>
22. Bùi, H.B., et al., *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ – Khoa học Trái đất và Môi trường* 5(1) (2021) 312-322.
23. Bui, H.B., et al., *Chemosphere* 282 (2021) 131012.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131012>
24. Sheha, R.R., *Journal of Colloid and Interface Science* 310(1) (2007) 18-26.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.047>