



Đánh giá khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng trong nước thải của vật liệu GO/Fe₃O₄/CS

Assessment of the adsorption capacity metal ions in wastewater of graphene oxide/magnetite/chitosan materials

Võ Quang Linh¹, Trần Thị Thùy Linh², Nguyễn Văn Anh Đức², Vũ Anh Tuấn^{1,*}, Trần Vĩnh Hoàng^{1,*}

¹ Khoa Hóa học, Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội.

² Khoa Công nghệ Hóa, Đại học Công nghệ Hà Nội.

*Email: hoang.tranvinh@hust.edu.vn, tuanh.vuanh@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 11/8/2023

Accepted: 20/11/2023

Published: 30/3/2024

Keywords:

Adsorbent; heavy metal ions; graphene oxide (GO), GO/Fe₃O₄/CS nanocomposites; adsorption isotherm; kinetics

ABSTRACT

In this study, nanocomposite GO/Fe₃O₄/CS (GFC) was prepared for adsorption of heavy metals like Cd²⁺, Ni²⁺, CrO₄²⁻ in the aquatic environment. Some conditions that are effective to the removal of Cd²⁺, Ni²⁺, CrO₄²⁻ by adsorption process using the GFC material including pH, contact time and initial concentration of the metal ions were systematically studied. The optimized pH for removal Cd²⁺, Ni²⁺, CrO₄²⁻ for GFC was 6.0, 5.0, 3.5, respectively. The contact time was 50 min. The adsorption mechanism of GFC composite material was well described by Langmuir isotherm with a maximum adsorption capacity (q_{max}) for Cd²⁺, Ni²⁺, CrO₄²⁻ of 8.123, 30.96, 40 mg/g, respectively, and pseudo-second-order kinetic model was well fitted for the adsorption mechanism, which implied that the uptake of Cd²⁺, Ni²⁺, CrO₄²⁻ onto GFC following a chemical adsorption.

1. Giới thiệu chung

Các hoạt động khai thác mỏ, công nghiệp thuộc da, công nghiệp điện tử, mạ điện, lọc hóa dầu hay công nghệ dệt nhuộm đã tạo ra các nguồn ô nhiễm nước có chứa các ion kim loại nặng (KLN) như Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cr(VI)O₄²⁻/Cr₂O₇²⁻... với hàm lượng vượt quá giới hạn cho phép, xả thải trực tiếp ra môi trường, chúng là nguyên nhân liên quan trực tiếp đến các bệnh ngoài da cho đến ung thư, đe dọa nghiêm trọng đến sức khỏe con người và hệ sinh thái. Vì vậy, việc loại bỏ hoàn toàn hoặc giảm thiểu hàm lượng ion kim KLN trong nước thải công nghiệp là rất cần thiết. Có nhiều phương pháp khác nhau đã được nghiên cứu áp dụng để giảm nồng độ các ion KLN tự do trong nước như kết tủa [1], trao

đổi ion [2], thẩm thấu ngược [3], xử lý điện hóa [4], tách màng [5], bay hơi [6], đông tụ [7], tuyển nổi [8], oxy hóa [9] và hấp phụ sinh học [10]; tuy nhiên, chúng còn một số hạn chế nhất định như chi phí vận hành cao, tốn năng lượng và hóa chất đắt tiền, loại bỏ không hoàn toàn và có khả năng gây ô nhiễm thứ cấp. Trong đó, hấp phụ được biết đến là một phương pháp hiệu quả cao, chi phí thấp, dễ vận hành cũng như không gây ô nhiễm thứ cấp. Gần đây, graphene oxide (GO) đang được coi là chất hấp phụ vượt trội so với các chất hấp phụ khác với diện tích bề mặt riêng lớn (~2630 m²/g) [11], có nhiều nhóm chức chứa oxi hoạt động nên dễ dàng tạo các bẫy hút điện tử, tạo điều kiện cho quá trình hấp phụ KLN. Tuy nhiên, tương tác π-π giữa các lớp GO liên kết dẫn đến sự tích tụ graphene, dẫn đến giảm diện tích bề

mặt hiệu dụng, do đó làm giảm khả năng hấp phụ. Hơn nữa, kích thước GO rất nhỏ nên rất khó thu hồi sau khi hấp phụ. Sử dụng kết hợp GO với các hạt nano từ tính Fe_3O_4 là một cách hiệu quả để đạt được khả năng phân tách tốt hơn và cải thiện độ xốp của vật liệu và tạo khả năng thu hồi. Chitosan (CS), là một sản phẩm khử acetyl của chitin, chúng có các nhóm chức như $-\text{NH}_2$ và $-\text{OH}$ có thể tương tác với ion kim loại bằng các phản ứng trao đổi ion và tạo phức. Ngoài ra, các nhóm amin được proton hóa hình thành ở điều kiện axit có thể thu giữ các chất ô nhiễm anion thông qua lực hút tĩnh điện [12-14]. Bên cạnh đó, CS cũng được sử dụng như một chất kết dính để cố định các hạt oxit Fe_3O_4 lên bề mặt GO, tạo ra một vật liệu hấp phụ hiệu quả có cấu trúc 3D. Trong bài báo này, các hạt nanocomposit $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ (GFC) đã được điều chế và sử dụng để loại bỏ các ion kim loại Cd^{2+} , Ni^{2+} , CrO_4^{2-} . Các yếu tố công nghệ chính ảnh hưởng đến quá trình sẽ được khảo sát, phương trình động học hấp phụ, đẳng nhiệt hấp phụ cũng sẽ được khảo sát để đánh giá khả năng hấp phụ ion KLN của vật liệu GFC.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu và hóa chất

Các vật liệu và hóa chất được sử dụng cho nghiên cứu này: graphit kỹ thuật (hàm lượng > 90%, Việt Nam), chitosan (Việt Nam), axit sunfuric (H_2SO_4 98%), natri nitrat (NaNO_3 , Trung Quốc (TQ)), kali permanganat KMnO_4 (TQ), hydro peroxit (H_2O_2 , 33%, Merck), muối sắt (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, TQ), muối sắt (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%, TQ), NaOH (96%, TQ), axit axetic (CH_3COOH 99%, TQ), thuốc thử PAR (4-(2-pyridylazo)-rezoxin, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_3\text{NaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 99%), niken (II) nitrat hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%), cadimi (II) nitrat ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%), kali chromate (K_2CrO_4), sodium acetat trihydrat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%), ammoniac (NH_3 , 25-28 %), borax, H_3BO_3 , kali hydrophotphate trihydrat ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%). Nước cất được sử dụng trong suốt quá trình tổng hợp vật liệu và đánh giá khả năng hấp phụ KLN.

Tổng hợp vật liệu nanocomposite $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ (GFC)

GO được tổng hợp theo phương pháp Hummers [15] với điều chỉnh nhỏ để phù hợp với nguyên liệu đã được công bố [17]. Hạt nano Fe_3O_4 được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa từ hỗn hợp muối $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ theo tỷ lệ mol 1:2, sử dụng dung dịch NaOH 2M làm tác nhân tạo kết tủa theo quy trình đã công bố trong [16]. Dung dịch chitosan (CS)

nồng độ 10 mg/mL được chuẩn bị bằng hòa tan 2,5 g CS trong 250 mL axit axetic 1%. Vật liệu nanocomposite $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ (GFC) được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản theo quy trình đã công bố [17, 18]. Theo đó, 0,225 g GO được siêu âm trong 22,5 mL nước cất cho đến khi phân tán hoàn toàn, thu được GO 10 mg/mL.

Tiếp theo, 1,05 g Fe_3O_4 tổng hợp ở trên được khuấy trong nước cất, sau đó thêm 22,5 mL dung dịch CS 10 mg/mL, siêu âm hỗn hợp trong 20 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó, huyền phù được trộn với GO và siêu âm đồng nhất trong 30 phút. Tiếp theo, thêm dung dịch NaOH 1 M vào dung dịch trên đồng thời khuấy từ liên tục và điều chỉnh về pH = 8. Phần cặn cuối cùng được thu thập bằng nam châm, sau đó rửa lại bằng nước cất nhiều lần và sấy khô ở 45 °C trong 1 ngày thu được sản phẩm nanocomposite GFC (15:70:15) có màu đen. Các đặc trưng như phổ XRD và ảnh SEM/TEM của các vật liệu GO, Fe_3O_4 , GFC đã được công bố [17].

Thực nghiệm hấp phụ các ion KLN Ni^{2+} , Cd^{2+} và CrO_4^{2-} bằng vật liệu GFC

Cho 0,05 g GFC chất hấp phụ vào 100 mL dung dịch $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ hoặc $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ hoặc K_2CrO_4 có nồng độ ban đầu là 30 mg/L, đem siêu âm cho vật liệu phân tán đều vào dung dịch. Hỗn hợp này được lắc đều hoặc khuấy trộn liên tục đến khi quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng (50 phút), sau đó, lấy 4-5 mL hỗn hợp này ra lọc qua filter. Nồng độ Ni^{2+} và Cd^{2+} còn lại được xác định như sau: 1ml dung dịch mẫu Ni^{2+} + PAR + K_2HPO_4 ở pH = 8.5 – 9; 1ml dung dịch mẫu Cd^{2+} + PAR + Borax + H_3BO_3 ở pH = 9 – 9.5. Sau khi tạo thành phức Ni^{2+} -PAR và phức Cd^{2+} -PAR, nồng độ của ion Ni^{2+} và Cd^{2+} được phân tích trên thiết bị đo quang phổ UV-Vis và xác định ở bước sóng 495nm. Nồng độ CrO_4^{2-} được đo trực tiếp ở bước sóng 360nm. Dung lượng hấp phụ KLN cân bằng (q_e) được tính theo công thức (1) và phần trăm KLN đã bị hấp phụ (%Re) sẽ được tính theo công thức (2):

$$q_e \text{ (mg/g)} = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (1)$$

$$\%R_e = (C_0 - C_t)/C_0 \cdot 100\% \quad (2)$$

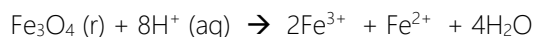
Trong đó, q_e là dung lượng cân bằng hấp phụ, C_0 , C_t và C_e tương ứng là nồng độ KLN (mg/L) lúc ban đầu ($t = 0$), sau thời gian t và thời điểm cân bằng hấp phụ (phút). Và m là khối lượng chất xúc tác (g), V là thể tích dung dịch (L).

3. Kết quả và thảo luận

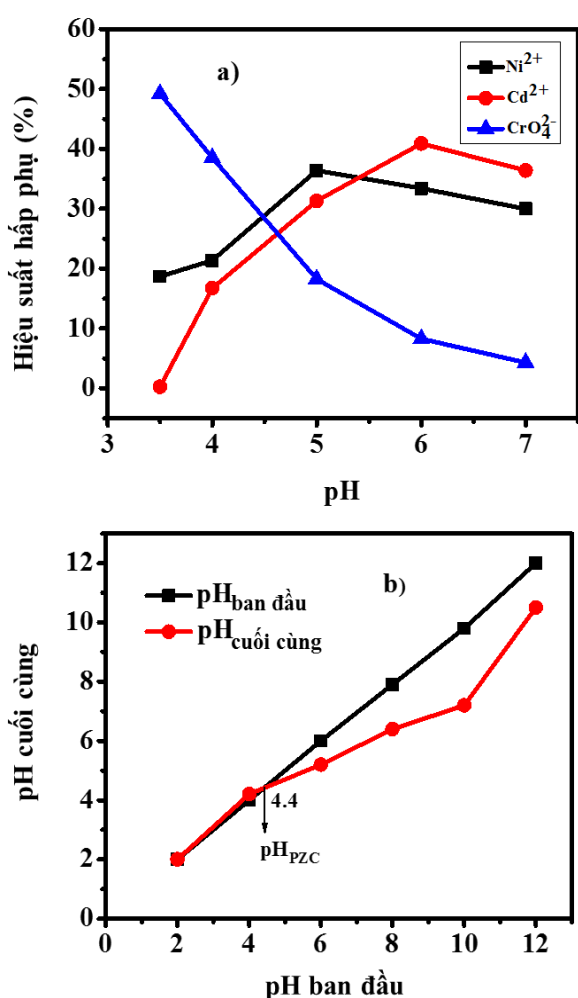
Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ KLN của vật liệu GFC

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.013>

Khoảng pH hấp phụ từ 3,5 - 7 được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,1 M hoặc NaOH 0,1 M để khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion KLN của vật liệu GFC, trong khi các điều kiện khác được cố định (liều lượng chất hấp phụ 0,5 g/L, $[Ni^{2+}] = 10 \text{ mg/L}$, $[Cd^{2+}]$ và $[CrO_4^{2-}] = 30 \text{ mg/L}$, thời gian hấp phụ là 70 phút và nhiệt độ phòng (27°C)). pH = 3,5 - 7 được lựa chọn trong nghiên cứu này bởi thực tế là chitosan và Fe_3O_4 có thể bị hòa tan với pH ≤ 3 , Fe_3O_4 có thể bị hòa tan trong môi trường axit tạo muối tương ứng:



trong khi pH > 7 có thể dẫn đến sự hình thành các kết tủa hydroxit kim loại. Kết quả của nghiên cứu này được thể hiện trong hình 1a.



Hình 1: (a) Ảnh hưởng của pH dung dịch KLN ban đầu đến hiệu quả hấp phụ của GFC; (b) Đồ thị xác định pH_{pzc}

Đầu tiên, chúng tôi đã quan sát thấy khi tăng pH của dung dịch thì hiệu quả hấp phụ Ni^{2+} và Cd^{2+} đã tăng theo tương ứng, trong khi hấp phụ CrO_4^{2-} đã giảm. Ở pH = 3,5, hiệu suất hấp phụ Cd^{2+} và Ni^{2+} của GFC rất

thấp, chỉ đạt 18,7% với Ni^{2+} và gần như bằng không với Cd^{2+} . Điều này chủ yếu là do vật liệu hấp phụ chứa nhiều vị trí tự do như $-COO$ và $-O-$ và các nhóm chức này bị proton hóa ở pH thấp. Bên cạnh đó, trong môi trường axit, nồng độ proton tương đối cao cạnh tranh mạnh với ion kim loại cation, do đó, sự hấp phụ của các ion kim loại giảm đáng kể. Mặt khác, sự proton hóa của các nhóm amin dẫn đến lực đẩy tĩnh điện mạnh đối với các ion kim loại bị hấp phụ. Khi pH tăng, sự cạnh tranh của proton với các ion kim loại với các nhóm amin giảm, điều này làm giảm lực đẩy tĩnh điện giữa bề mặt vật liệu và các ion kim loại, tăng cường khả năng hấp phụ. Bên cạnh sự tương tác lực hút tĩnh điện, các cặp điện tử chưa phân chia trên O và N được xem như tác nhân nucleophilin có thể tham gia tạo phức với các kim loại nặng Ni^{2+} và Cd^{2+} thông qua liên kết cộng hóa trị. Ở điều kiện pH > 7, các ion kim loại kết tủa dưới dạng $M(OH)_2 (s)$ và tồn tại một số dạng khác trong dung dịch như M^{2+} , $M(OH)^+$, $M(OH)M(OH)_2^0$, $M(OH)_3^-$, $M(OH)_4^{2-}$ thay đổi theo pH dung dịch [19]. Hơn nữa, ở môi trường kiềm, các nhóm anion cũng có thể chiếm ưu thế nên hiệu ứng đẩy xảy ra giữa anion và bề mặt GO, các dạng hydroxyl của các ion kim loại cũng không được hấp phụ hiệu quả, do đó làm giảm khả năng hấp phụ Cd^{2+} và Ni^{2+} của vật liệu. Hình 1 cũng chỉ ra rằng sự hấp phụ Cd^{2+} giảm khi $pH > 6$, Ni^{2+} hấp phụ giảm khi $pH > 5$ và sự hấp phụ bị ức chế khi tăng $pH > 7$.

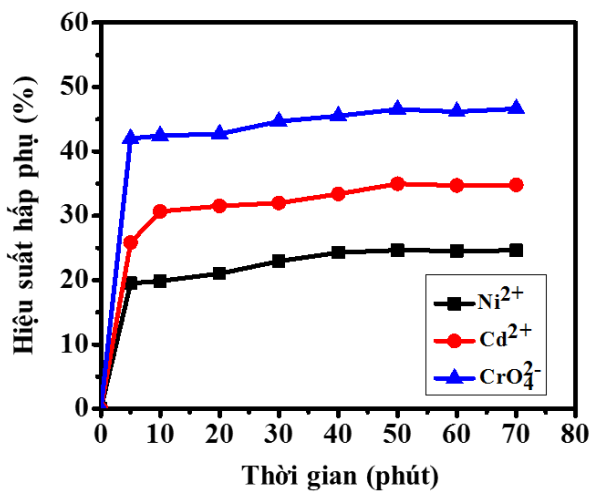
Hiệu suất hấp phụ CrO_4^{2-} của vật liệu GFC tốt nhất ở pH = 3,5, đạt 49,2% là do ở pH thấp, Cr(VI) tồn tại chủ yếu ở dạng CrO_4^{2-} (pH = 1 ÷ 4) [20], khi đó có rất nhiều ion H^+ bao quanh bề mặt GFC sẽ thúc đẩy lực hút anion CrO_4^{2-} trên bề mặt vật liệu bằng lực hút tĩnh điện. Khi tăng pH, Cr(VI) dần chuyển sang dạng $Cr_2O_7^{2-}$, mật độ ion H^+ trên bề mặt vật liệu GFC giảm nên sự tương tác tĩnh điện giữa GFC với ion $Cr_2O_7^{2-}$ giảm, do đó làm giảm hiệu suất hấp phụ. Ngoài ra, sự tạo phức giữa các dạng tồn tại của Cr(VI) với các tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu cũng ảnh hưởng đến sự hấp phụ. Như vậy, có thể dự đoán sự hấp phụ của các ion KLN lên bề mặt vật liệu GFC bao gồm cả hấp phụ vật lý (tương tác tĩnh điện) và hóa học (cơ chế tạo phức).

Kết quả cũng có thể được giải thích bằng điểm đẳng điện pH_{pzc} (giá trị pH mà tại đó điện tích bề mặt vật liệu bằng 0). Khi pH nằm dưới giá trị pH_{pzc} , dung dịch cho ion H^+ nhiều hơn ion OH^- , vì vậy bề mặt chất hấp phụ trở nên tích điện dương, kết quả sẽ hấp phụ anion tốt hơn. Tương tự, khi pH cao hơn giá trị pH_{pzc} , bề mặt chất hấp phụ mang điện tích âm, sẽ hấp phụ cation tốt hơn [21, 22]. Giá trị pH_{pzc} của GFC đã được nghiên cứu đạt 4.4 như trong Hình 1(b). Do đó, ở pH tối ưu 5 - 6, bề

mặt vật liệu tích điện âm sẽ hấp phụ hiệu quả cation kim loại Ni^{2+} và Cd^{2+} , tại pH = 3,5 bề mặt vật liệu tích điện dương sẽ hấp phụ hiệu quả anion kim loại CrO_4^{2-} , dẫn đến sự hấp phụ được tăng cường.

Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu GFC

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến sự hấp phụ của Cd^{2+} , Ni^{2+} , CrO_4^{2-} đã được khảo sát bằng cách thêm 0,05 g GFC vào 100 mL dung dịch KLN [Ni^{2+}] = 10 mg/L, [Cd^{2+}] và [CrO_4^{2-}] = 30 mg/L tại các pH tối ưu đã khảo sát ở trên và 27 °C. Nồng độ ion kim loại được phát hiện ở các khoảng thời gian khác nhau trong khoảng 0-70 phút. Kết quả được (hình 2) cho thấy rằng hiệu quả loại bỏ KLN đều nhanh chóng trong 5 phút đầu là do ở thời gian đầu diện tích bề mặt tự do của vật liệu còn lớn, sau một thời gian diện tích trống giảm dần do đã hấp phụ các ion KLN nên quá trình hấp phụ chậm lại và đạt tới trạng thái cân bằng..



Hình 2: Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ ion kim loại của vật liệu GFC

Kết quả này cũng gợi ý GFC là vật liệu tiềm năng để loại bỏ ion KLN trong thời gian ngắn nhờ tốc độ quá trình hấp phụ nhanh. Tốc độ hấp phụ tăng nhanh trong những phút đầu là Đối với Ni^{2+} cân bằng đạt được trong 40 phút, trong khi đối với Cd^{2+} và CrO_4^{2-} cân bằng đạt được trong 50 phút. Do vậy, t = 50 phút được chọn làm mốc thời gian cân bằng hấp phụ, được áp dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

Động học hấp phụ

Để hiểu hơn về quá trình hấp phụ, mô hình động học bậc một và mô hình động học bậc hai được sử dụng để xác định tốc độ và động học của sự hấp phụ Cd^{2+} , Ni^{2+} ,

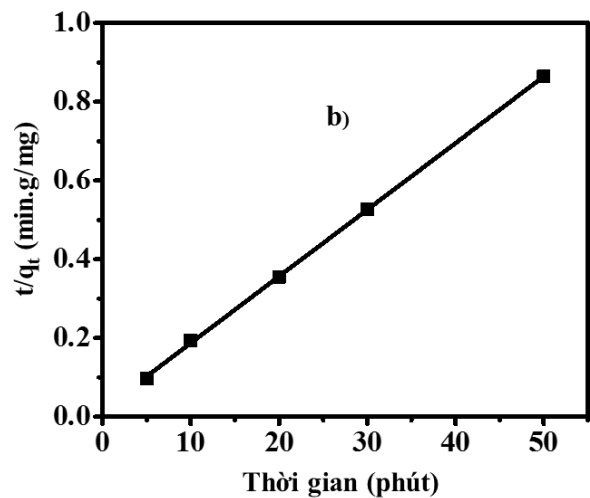
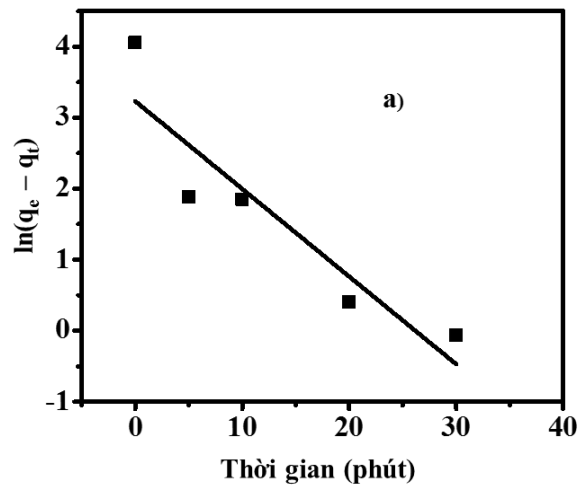
CrO_4^{2-} trên vật liệu GFC. Dạng phương trình động học bậc 1 là: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$ (3)

Và dạng phương trình động học bậc 2:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (4)$$

Trong đó q_t và q_e lần lượt là lượng ion kim loại bị hấp phụ (mg/g) tại thời điểm t và trạng thái cân bằng, k_1 (min^{-1}) là hằng số tốc độ của mô hình động học bậc một và k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) là hằng số tốc độ của mô hình động học bậc hai. Kết quả khảo sát theo phương trình động học bậc nhất và bậc hai của quá trình hấp phụ ion KLN lên vật liệu GFC thể hiện ở hình 3 và trong bảng 1.

Có thể thấy hệ số hồi quy (R^2) của phương trình bậc hai cao hơn so với phương trình bậc một với cả 3 ion KLN Cd^{2+} , Ni^{2+} , CrO_4^{2-} . Ngoài ra, giá trị $q_{e,cal}$ được tính toán từ phương trình động học bậc hai gần với giá trị $q_{e,exp}$ thu được từ bằng thực nghiệm. Những kết quả này cho phép kết luận rằng quá trình hấp phụ cả 3 ion KLN lên vật liệu GFC tuân theo mô hình động học bậc hai với cơ chế hấp phụ hóa học.



Hình 3: (a) Đồ thị động học bậc nhất và (b) đồ thị động học bậc hai

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.013>

Bảng 1: Các thông số động học của quá trình hấp phụ KLN trên vật liệu GFC

	Các thông số	Ion		
		Ni ²⁺	Cd ²⁺	CrO ₄ ²⁻
Mô hình động học bậc 1	q _{e,cal} (mg/g)	2.935	9.437	9.038
	k ₁ (min ⁻¹)	0.084	0.062	0.072
	R ²	0.862	0.722	0.651
Mô hình động học bậc 2	q _{e,cal} (mg/g)	5.048	21.455	28.281
	k ₂ (g/mg.min)	0.077	0.020	0.028
	R ²	0.993	0.997	0.999
Thực nghiệm	C ₀ (mg/L)	10	30	30
	q _{e,exp} (mg/g)	4.932	20.988	27.926

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \left(\frac{1}{Q_m}\right) \cdot C_e \quad (5)$$

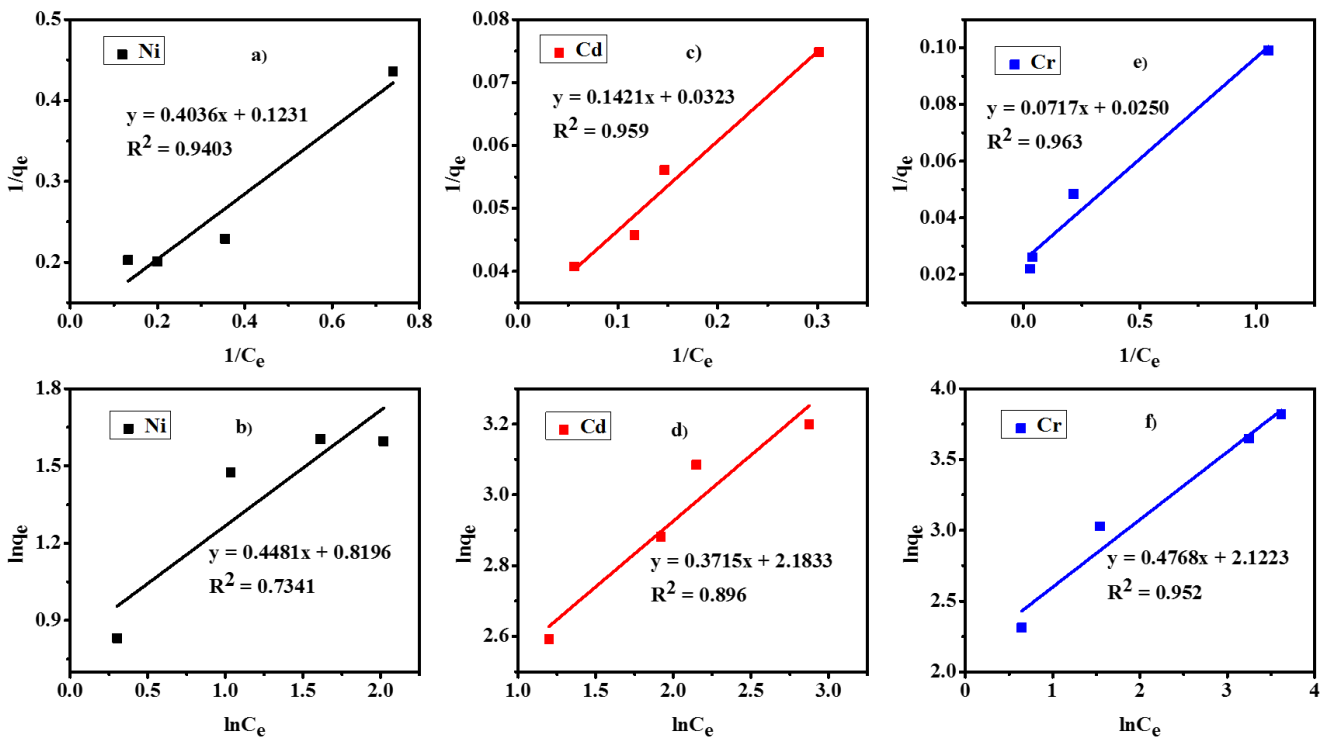
$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln C_e \quad (6)$$

Trong đó C_e (mg/L) là nồng độ cân bằng của ion kim loại, q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ cân bằng, q_{max} (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại, k_L và k_F tương ứng là hằng số hấp phụ Langmuir và Freundlich, và n là hệ số mũ Freundlich.

Kết quả trên hình 4 và bảng 2 cho thấy mô hình đẳng nhiệt Langmuir có hệ số tương quan R² cao hơn mô hình Freundlich cho cả 3 ion kim loại và giá trị q_{max} gần hơn với tính toán ở thực nghiệm. Kết hợp với động học hấp phụ là bậc 2 cho phép kết luận rằng mô hình Langmuir mô tả tốt quá trình hấp phụ ion KLN lên vật liệu GFC. Điều này chỉ ra rằng sự hấp phụ ion KLN xảy ra trên bề mặt đơn lớp của GFC với các vị trí hoạt động có năng lượng đồng nhất [23]. Tham số thực nghiệm 1/n đều trong khoảng 0,1-1 cho thấy sự hấp phụ là dễ dàng [24]. Ngoài ra, bảng 2 cũng cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} của vật liệu với các ion Ni²⁺, Cd²⁺, CrO₄²⁻ lần lượt là 8.123, 30.960, 40 mg/g và hằng số cân bằng k_L tương ứng 0.305, 0.227, 0.349 L/g. Kết quả hấp phụ ion Cd²⁺, và CrO₄²⁻ khá tốt trong khi dung lượng hấp phụ cực đại của Ni²⁺ khá thấp có thể do thành phần vật liệu GFC chưa thực sự thuận lợi cho hấp phụ ion Ni²⁺.

Đẳng nhiệt hấp phụ

Quá trình hấp phụ của các ion KLN lên vật liệu GFC được khảo sát thông qua hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ là Langmuir (PT 5) và Freundlich (PT 6) với điều kiện cụ thể: nồng độ ion KLN ban đầu nằm trong khoảng 2,5 đến 60 mg/L, liều lượng chất hấp phụ 0,5 g/L, pH_{Ni} = 5,0, pH_{Cd} = 6,0, pH_{Cr} = 3,5, nhiệt độ phòng 27 °C và thời gian hấp phụ 50 phút. Mô hình Langmuir giả định rằng sự hấp phụ xảy ra trên bề mặt đồng nhất mô tả sự hấp phụ đơn lớp và không có tương tác giữa các chất bị hấp phụ, còn mô hình Freundlich mô tả cân bằng trên các bề mặt không đồng nhất, hấp phụ đa lớp và có sự tương tác giữa các chất bị hấp phụ.



Hình 4: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (a), (c), (e) và Freundlich (b), (d), (f) của Ni²⁺, Cd²⁺, CrO₄²⁻ trên vật liệu GFC

Bảng 2: Các thông số về đẳng nhiệt hấp phụ các ion Ni²⁺, Cd²⁺, CrO₄²⁻ lên vật liệu GFC

	Các thông số	Ion		
		Ni ²⁺	Cd ²⁺	CrO ₄ ²⁻
Mô hình đẳng nhiệt Langmuir	q _{max} (mg/g)	8.123	30.960	40.000
	k _L (L/mg)	0.305	0.227	0.349
	R ²	0.940	0.959	0.963
Mô hình đẳng nhiệt Freundlich	k _F (mg/g)	2.270	8.876	8.350
	n	2.232	2.692	2.097
	R ²	0.734	0.896	0.952

4. Kết luận

Vật liệu nanocomposite GFC đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản và có khả năng hấp phụ ion KLN trong môi trường nước. Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng hấp phụ ion KLN phụ thuộc vào pH dung dịch và pH tối ưu cho Ni²⁺, Cd²⁺, CrO₄²⁻ lần lượt là 5.0, 6.0, 3.5 với thời gian cân bằng hấp phụ là 50 phút. Các nghiên cứu động học chỉ ra rằng sự hấp phụ ion KLN lên GFC tuân theo mô hình động học bậc hai, cho thấy sự hấp phụ của các ion KLN lên vật liệu composite GFC là thông qua quá trình hấp phụ hóa học. Ngoài ra, khi so sánh với mô hình đẳng nhiệt Freundlich, mô hình Langmuir phù hợp hơn cho quá trình hấp phụ với dung lượng hấp phụ cực đại cho Ni²⁺, Cd²⁺, CrO₄²⁻ tương ứng là q_{max} = 8.123, 30.96, 40 mg/g. Kết quả này mở ra triển vọng ứng dụng vật liệu GFC trong lĩnh vực xử lý môi trường nước.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được Bộ Giáo dục và Đào tạo Việt Nam tài trợ theo đề tài khoa học công nghệ với mã số CT2022.04.BKA.01.

Tài liệu tham khảo

1. A. Denizli, S. Senel, G. Alsancak, N. Tüzmen, R. Say, *React. Funct. Polym.* 55 (2003) 121. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(02\)00221-3](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(02)00221-3)
2. W.W. Ngah, A. Kamari, Y. Koay, *Int. J. Biol. Macromol.* 34 (2004) 155. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2004.03.001>
3. A. Varma, S. Deshpande, J. Kennedy, *Carbohydr. Polym.* 55 (2004) 77. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.08.005>
4. A.A. Atia, A.M. Donia, A.E. Shahin, *Sep. Purif. Technol.* 46

- (2005) 208. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.05.009>
5. K.C. Justi, V.T. Fávere, M.C. Laranjeira, A. Neves, R.A. Peralta, *J. Colloid Interface Sci.* 291 (2005) 369. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.017>
6. Y.-C. Chang, S.-W. Chang, D.-H. Chen, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 335. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.08.006>
7. S. Xuan, L. Hao, W. Jiang, X. Gong, Y. Hu, Z. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 210. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.05.017>
8. M. Namdeo, S. Bajpai, *Colloids Surf., A* 320 (2008) 161. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.053>
9. N.T. An, N.T. Dong, P. Le Dung, *Carbohydr. Polym.* 75 (2009) 489. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.017>
10. Y.-T. Zhou, H.-L. Nie, C. Branford-White, Z.-Y. He, L.-M. Zhu, *J. Colloid Interface Sci.* 330 (2009) 29. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.026>
11. H.-L. Ma, Y. Zhang, Q.-H. Hu, D. Yan, Z.-Z. Yu, M. Zhai, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 5914. <https://doi.org/10.1039/C2JM00145D>
12. G. Annadurai, L.Y. Ling, J.-F. Lee, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 337. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.002>
13. R. Bhatt, B. Sreedhar, P. Padmaja, *Int. J. Biol. Macromol.* 74 (2015) 458. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.12.041>
14. F.A. Bertoni, J.C. González, S.I. García, L.F. Sala, S.E. Bellú, *Carbohydr. Polym.* 180 (2018) 55. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.027>
15. W.S. Hummers Jr, R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
16. L.V. Quang, A.-T. Vu, *Catalysis, Bull. Chem. React. Eng.* 18 (2023) 71. <https://doi.org/10.9767/bcrec.17061>
17. H.V. Tran, T.L. Tran, T.D. Le, T.D. Le, H.M. Nguyen, L.T. Dang, *Mater. Res. Express* 6 (2018) 025018. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae55c>
18. L.T. Tran, H.V. Tran, T.D. Le, G.L. Bach, L.D. Tran, *Adv. Polym. Technol.* 2019 (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/8124351>
19. S. Hokkanen, E. Repo, T. Suopajarvi, H. Liimatainen, J. Niinimaa, M. Sillanpää, *Cellulose* 21 (2014) 1471. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0240-4>
20. M. Kobya, *Bioresour. Technol.* 91 (2004) 317. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.07.001>
21. O. Bechambi, W. Najjar, S. Sayadi, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 60 (2016) 496. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.11.017>
22. S. Verma, B.T. Rao, J. Jayabalan, S. Raj, D. Phase, A. Srivastava, R. Kaul, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103209. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103209>
23. A. Homayonfard, M. Miralinaghi, R.H.S.M. Shirazi, E. Moniri, *Water Sci. Technol.* 78 (2018) 2297. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.510>
24. M.-q. Jiang, Q.-p. Wang, X.-y. Jin, Z.-l. Chen, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 332. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.092>