



Hoạt hóa than bùn để loại bỏ các ion Pb^{2+} và Cd^{2+} trong dung dịch nước Activitation of peat to remove Pb^{2+} and Cd^{2+} ions in aqueous solution

Nguyễn Thanh Tươi¹, Bùi Thị Minh Nguyệt², Hồ Sỹ Thắng², Huỳnh Thị Ngọc³, Nguyễn Văn Hưng^{2*}

¹Trường THPT Lấp Vò 2, xã Tân Mỹ, huyện Lấp Vò, tỉnh Đồng Tháp

²Trường Đại học Đồng Tháp, 783-Phạm Hữu Lầu, phường 6, TP. Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp

³Sở Khoa học Công nghệ Đồng Tháp

*Email: nguyenvanhung@dthu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 20/10/2023

Accepted: 10/01/2024

Published: 30/3/2024

Keywords:

peat, activated, heavy metal ions, adsorption

ABSTRACT

In this study, peat was activated peat by 2.0 M H_3PO_4 solution and the product was dried at 105 °C for 6 hours. Material characteristics show that the activated peat sample has a higher specific surface area and porosity than the raw peat sample. The adsorption properties of the materials were evaluated through the removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions in aqueous solution. The study shows that the experimental data of adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions on activated peat are well described by Langmuir Freundlich, Redlich- Peterson and Temkin isotherm models, but the Langmuir and Redlich- Peterson adsorption isotherm models are more suitable. The activated peat material had a maximum adsorption capacity for Pb^{2+} and Cd^{2+} of 33.33 mg/g and 29.07 mg/g, respectively. In addition, the study also showed that the adsorption of both Pb^{2+} and Cd^{2+} ions on activated peat followed the pseudo-second-order model. From the research results obtained, it is shown that peat-derived adsorbents have great potential in removing heavy metal ions in aqueous solutions.

1. Giới thiệu chung

Nước được dùng cho đời sống, sản xuất nông nghiệp, công nghiệp và dịch vụ. Sau khi sử dụng nó trở thành nước thải, bị ô nhiễm ở các mức độ khác nhau. Ngày nay, cùng với sự bùng nổ dân số và tốc độ phát triển cao của công nghiệp và nông nghiệp đã để lại nhiều hậu quả phức tạp, đặc biệt là về ô nhiễm môi trường nước. Vấn đề này đang nhận được nhiều sự quan tâm của mọi người, mọi quốc gia trên thế giới, trong đó có sự ô nhiễm nguồn nước bởi các ion kim loại nặng [1].

Chì (Pb) và cadimi (Cd) là những ion kim loại nặng gây ô nhiễm phổ biến. Chúng được thải vào môi trường do các hoạt động công nghiệp như đốt cháy nhiên liệu hoá

thạch, nấu chảy quặng sunfit, xả thải nước mỏ, mạ kim loại, lọc dầu, sản xuất ắc quy và các hoạt động tự nhiên. Sự ô nhiễm Pb và Cd, chúng sẽ phá hủy hệ sinh thái và gây nguy hiểm cho sức khỏe con người [2]. Hơn nữa, chúng không có khả năng tự phân huỷ sinh học, mà sẽ tích lũy chủ yếu trong xương, não, thận và các mô cơ, gây ra các bệnh nghiêm trọng như suy thận, thiếu máu, rối loạn hệ thần kinh, tăng huyết áp, suy giảm khả năng sinh sản, suy nhược thậm chí dẫn đến tử vong [1,3]. Do đó, giải pháp xử lý hiệu quả và giá trị kinh tế là cần thiết để loại bỏ Pb và Cd ra khỏi nguồn nước thải.

Hiện tại đã có nhiều phương pháp khác nhau được áp dụng để xử lý ion kim loại nặng như phương pháp kết tủa, hấp phụ, điện hóa, trao đổi ion, oxy hóa khử, v.v.

[3]. Trong số đó, phương pháp hấp phụ thường được áp dụng nhất do hiệu quả cao, chi phí thấp và thân thiện môi trường. Hiện tại, người ta thường sử dụng các nguyên liệu thô từ phế phụ phẩm như vỏ chuối, vỏ hạt điều, vỏ cam, vỏ quả dầu cò,... để tổng hợp vật liệu hấp phụ [1]. Gần đây, than bùn được biết đến có cấu trúc chelate, lignin, cũng như nhiều loại nhóm chức trên bề mặt nên thích hợp làm vật liệu hấp phụ [1]. Một số nghiên cứu đã cho thấy rằng, tùy thuộc vào nguồn gốc, phương pháp xử lý mà thành phần cũng như dung lượng hấp phụ của than bùn khác nhau đáng kể, chẳng hạn như dung lượng hấp phụ cân bằng của than bùn đối với ion Ni^{2+} ở các nước như sau: Brazil (14,0 mg/g), Ireland (11,42 mg/g), Ba Lan (14,0 mg/g) [4].

Với mong muốn tận dụng được nguồn than bùn vốn dồi dào tại Việt Nam và nhằm tạo ra loại vật liệu có dung lượng hấp phụ không thua kém so với các nguồn than bùn ở các nước khác, chúng tôi tiến hành hoạt hóa than bùn có nguồn gốc từ Vườn quốc gia U Minh Thượng, tỉnh Cà Mau, Việt Nam để ứng dụng xử lý các ion Pb^{2+} và Cd^{2+} trong dung dịch nước.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất được sử dụng trong thực nghiệm, bao gồm: ortho-phosphoric acid (H_3PO_4 , 85%), cadmium nitrate ($Cd(NO_3)_2$, 99.997%, lead(II) nitrate ($Pb(NO_3)_2$, $\geq 99.0\%$), sodium hydroxide (NaOH, 97%), hydrochloric acid (37%). Tất cả hóa chất đều nhận được từ hãng Merck và được sử dụng trực tiếp.

Than bùn sau khi thu nhận về được phơi khô và sàng qua rây (lỗ rây 200 μm). Ngâm than bùn trong nước máy (tỷ lệ về khối lượng 1/3), khuấy trộn và để lắng. Gạn lấy phần huyền phù than bùn ở lớp trên và loại bỏ phần cát ở lớp đáy. Quá trình này được tiến hành lặp lại nhiều lần cho đến khi dịch lọc gần trung tính. Than bùn sau khi rửa được sấy khô ở 105°C đến khối lượng không đổi, sau đó được nghiền mịn, thu được bột than bùn sạch, cho vào bình bảo quản dùng làm nguyên liệu thô ban đầu và nó được ký hiệu là TBT.

Cho 5,0 gam TBT vào trong 50 mL dung dịch H_3PO_4 2,0 M. Khuấy trộn huyền phù ở nhiệt độ phòng trong 4 giờ, sau đó tiến hành lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi dịch lọc trung tính. Sấy khô than bùn ở 150°C trong 6 giờ, thu được than bùn hoạt hóa (ký hiệu là TBA).

Phương pháp đặc trưng vật liệu

Nhiều xạ tia X được ghi trên thiết bị D8-Advance Bruker với góc quét 2θ từ 0 - 70°. Hình vi điện tử quét (SEM) được chụp trên thiết bị S-4800, Hitachi-Japan. Tán xạ

năng lượng tia X (EDX) được chụp bởi thiết bị TEAM Apollo XL EDS. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được ghi trên máy quang phổ IR Affinity-1S -Shimadzu. Diện tích bề mặt riêng (BET) được xác định bằng cách ghi đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N_2 (77 K) trên thiết bị Micromeritics.

Đánh giá sự hấp phụ các ion Pb^{2+} và Cd^{2+}

Cho 0,5 gam chất hấp phụ vào trong 0,1 L dung dịch chứa ion kim loại ở nồng độ 150 mg/L. Khuấy trộn hỗn hợp trong 90 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó, ly tâm thu lấy phần dung dịch và loại bỏ phần rắn. Nồng độ các ion Pb^{2+} hoặc Cd^{2+} trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử AAS (AAS 240FS Agilent - USA). Dung lượng hấp phụ (q_e , mg/g) được xác định dựa vào biểu thức (1) [5]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Trong đó:

C_0 (mg/L) và C_e (mg/L) lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng của ion kim loại nặng, V (L) là thể tích dung dịch và m (g) là lượng chất hấp phụ. Hiệu suất hấp phụ ($H\%$) được xác định dựa vào biểu thức (2):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Đồng thời, các yếu tố như ảnh hưởng của thời gian hấp phụ (trong khoảng từ 0 đến 120 phút), lượng chất hấp phụ (trong khoảng từ 0 đến 1,25 gam), pH dung dịch (trong khoảng từ 3 đến 9) và nồng độ ion kim loại ban đầu (trong khoảng từ 130 đến 210 mg/L) cũng được khảo sát.

Chúng tôi sử dụng các mô hình Langmuir, Freundlich, Redlich- Peterson (R-P) và Temkin để đánh giá đẳng nhiệt hấp phụ theo các phương trình tuyến tính lần lượt được cho như sau [5,6]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (4)$$

$$\ln \frac{C_e}{q_e} = g \ln C_e - \ln K_{RP} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_F + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (6)$$

Trong đó:

q_m (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại; K_L (L/mg) là hằng số hấp phụ Langmuir; K_F (mg/g) và n là các hằng số kinh nghiệm Freundlich; K_{RP} (L/g) là hằng số Redlich-Peterson; g là số mũ (từ 0 đến 1), dạng Langmuir cho $g = 1$ và định luật Henry cho $g = 0$; K_T (L/g) là hằng số Temkin; b (J/mol) là hằng số liên quan đến nhiệt hấp phụ, R là hằng số khí lý tưởng (8,314 J/mol K) và T (K) là nhiệt độ tuyệt đối.

Để khảo sát động học hấp phụ, tiến hành đánh giá khả năng hấp phụ các ion kim loại Pb^{2+} hoặc Cd^{2+} trên vật liệu TBA (0,5 gam) ở ba giá trị nồng độ ion kim loại khác nhau: 130; 150 và 170 mg/L (pH~7) theo thời gian hấp phụ thay đổi trong khoảng từ 0 đến 120 phút. Chúng tôi sử dụng hai phương trình động học biểu kiến: bậc 1 và bậc 2 tương ứng với hai biểu thức như sau [5,6]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (8)$$

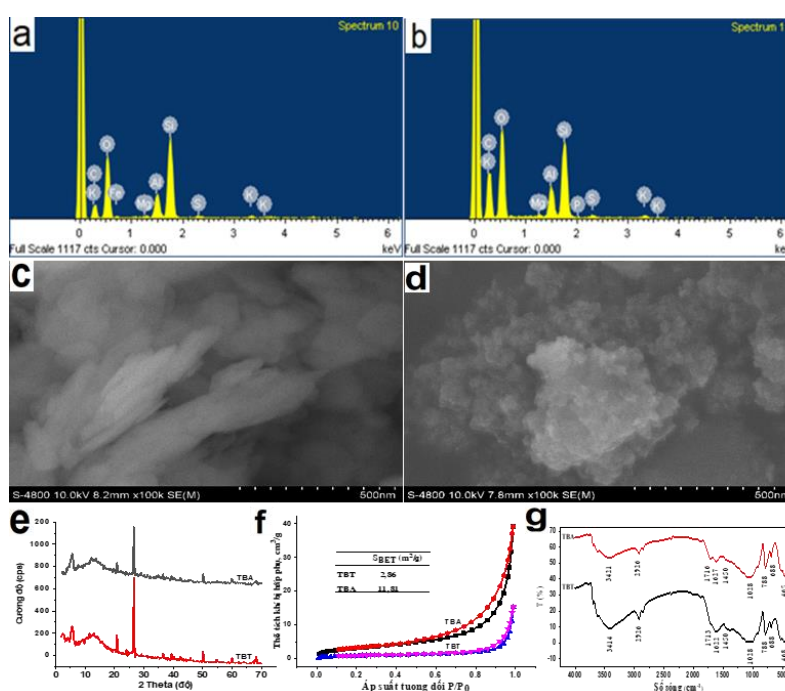
Trong đó:

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 (phút); k_1 (1/phút) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc nhất và k_2 ($g \cdot mg^{-1} / \text{phút}$) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc hai.

3. Kết quả và thảo luận

Đặc trưng tính chất của vật liệu

Phổ EDX ở Hình 1a cho thấy mẫu TBT gồm các nguyên tố đặc trưng cho than bùn là C, O, Mg, Si, Al, Fe, S và K với thành phần nguyên tố như thể hiện ở Bảng 1. Mẫu TBA (Hình 1b) ngoài các nguyên tố chính giống với TBT còn xuất hiện thêm nguyên tố mới là P, chứng tỏ đã hoạt hóa thành công TBT bởi H_3PO_4 . Thành phần % nguyên tử Si, Al, Fe, Mg, S và K trong mẫu TBA bé hơn so với mẫu TBT (Bảng 1), chứng tỏ các hợp chất khoáng của silica đã bị rửa trôi trong quá trình hoạt hóa.



Hình 1: Phổ EDX của (a) mẫu TBT và (b) mẫu TBA; Ảnh SEM của các mẫu (c) TBT và (d) TBA; Giản đồ XRD của các mẫu (e) TBT; TBA và (f) Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N_2 của các mẫu TBT và TBA và (g) Phổ FTIR của các mẫu TBT và TBA

Bảng 1: Thành phần nguyên tử của các nguyên tố trong các mẫu TBT và TBA

Nguyên tử	C	O	Si	Al	Fe	Mg	S	K	P
TBT (%nguyên tử)	46,32	43,17	6,56	2,51	0,58	0,20	0,41	0,37	-
TBA (%nguyên tử)	40,39	44,77	5,30	1,96	-	0,18	0,17	0,26	0,02

Sự quan sát SEM cho thấy mẫu TBT ở dạng các tấm với bề mặt nhẵn bóng (Hình 1b), trong khi đó TBA có các tấm trông bé và gồ ghề hơn so với mẫu TBT (Hình 1c).

Phổ XRD cho thấy, cả hai mẫu TBT và TBA có đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại $\sim 26,8^\circ$, thuộc cấu trúc pha α - SiO_2 (Hình 1e). Cường độ của pha SiO_2 trong mẫu TBA giảm so với

mẫu TBT, chứng tỏ độ kết tinh cũng như hàm lượng SiO₂ trong mẫu TBA giảm so với mẫu TBA và nó cũng phù hợp với sự phân tích EDX ở trên. Từ các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N₂ cho thấy rằng cả hai mẫu TBT và TBA đều có đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N₂ theo kiểu IV, đặc trưng cho cấu trúc mesoporous (Hình 1f). Giá trị diện tích bề mặt riêng của TBT và TBA lần lượt là 2,86 và 11,81 m²/g. Kết quả cho thấy, diện tích bề mặt của vật liệu TBA lớn hơn gấp ~4,1 lần so với TBT, tức là sự hoạt hóa than bùn bởi H₃PO₄ đã cải thiện diện tích bề mặt riêng cho vật liệu. Kết quả phổ FTIR ở Hình 1g cho thấy cả hai mẫu TBT và TBA đều xuất hiện vùng hấp thụ rộng trong khoảng từ 3600-3100 cm⁻¹ được quy cho dao động hóa trị -OH trên bề mặt than bùn [4,7]. Đỉnh tại 2926 cm⁻¹ và các đỉnh trong giới hạn 1720-1710 cm⁻¹ tương ứng với dao động hóa trị C-H và C=O [7]. Các đỉnh trong khoảng 1620-1630 cm⁻¹ và đỉnh tại 1450 cm⁻¹ có liên quan đến dao động của carboxylat (-COO⁻) [7]. Các đỉnh trong giới hạn 1000-1110 cm⁻¹ là dao động hóa trị của liên kết C-O [4]. Các đỉnh tại số sóng 788 cm⁻¹ và 688 cm⁻¹ tương ứng với dao động hóa trị của Si-O và Al-O-Si [7]. Các đỉnh trong khoảng từ 468-464 cm⁻¹ là dao động của liên kết Si-O-Si [7]. Hình 2 còn cho thấy mẫu TBA tại các vùng số sóng có liên quan đến dao động -OH (3421 cm⁻¹, 1716 cm⁻¹ và 1627 cm⁻¹) có phần chuyển dịch nhẹ về phía bước sóng dài hơn so với mẫu than bùn thô TBT. Điều này do có sự tương tác giữa H⁺ của H₃PO₄ với các nhóm -OH trên bề mặt than bùn trong quá trình hoạt hóa. Hơn nữa, trong vùng hấp thụ khoảng 1000-1100 cm⁻¹ quan sát thấy mẫu TBA có cường độ hấp thụ có phần mạnh hơn đôi chút so với mẫu TBT mà nguyên nhân do dao động hóa trị của liên kết C-O-P có sự chồng chéo của liên kết C-O [7], chứng tỏ đã hoạt hóa thành công than bùn bởi H₃PO₄. Nhìn chung, các nhóm chức có thể có trên bề mặt của mẫu than bùn TBA là -OH, C-O, -COO⁻ và -PO₄³⁻.

Đánh giá sự hấp phụ ion Pb²⁺ hoặc Cd²⁺

Ảnh hưởng của của thời gian hấp phụ

Kết quả ở Hình 2a cho thấy, sự hấp phụ của cả hai ion Pb²⁺ và Cd²⁺ trên TBA cùng diễn ra nhanh chóng trong khoảng 15 phút đầu tiên, sau đó sự hấp phụ diễn ra chậm lại và gần như đạt cân bằng tại thời điểm ~60 phút. Tuy nhiên, để đảm bảo cho quá trình hấp phụ/giải hấp diễn ra hoàn toàn, chúng tôi chọn 90 phút là thời gian hấp phụ thích hợp để khảo sát.

Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

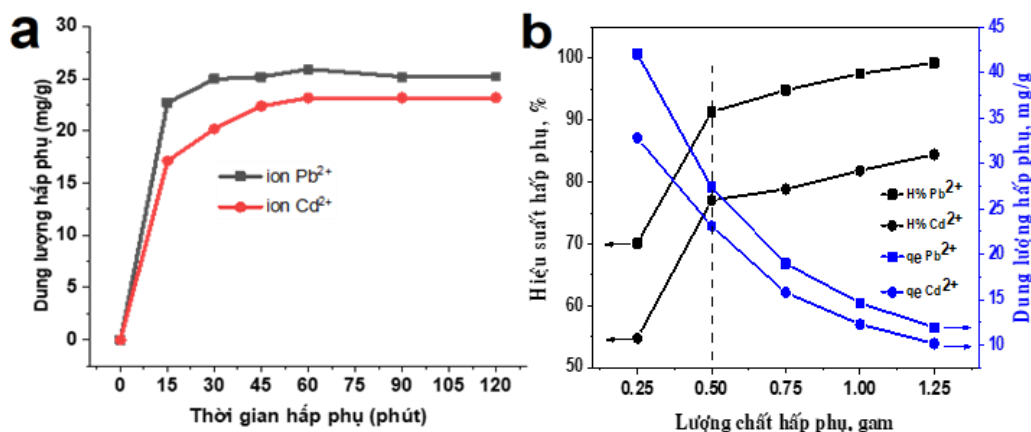
Khảo sát sự hấp phụ trong khoảng khối lượng TBA từ 0,25-1,25 gam. Hình 2b cho thấy, hiệu suất hấp phụ cả hai ion Pb²⁺ và Cd²⁺ trên TBA cùng tăng dần, trong khi đó dung lượng hấp phụ của chúng lại giảm dần cùng với sự gia tăng lượng chất hấp phụ. Điều này được giải thích do khi tăng lượng chất hấp phụ, đồng nghĩa với sự gia tăng các vị trí hấp phụ, làm tăng hiệu suất hấp phụ. Sự giảm dung lượng hấp phụ chủ yếu là do sự tồn tại của các vị trí hoạt động không bão hòa trong quá trình hấp phụ và do đó, lượng chất hấp phụ dư thừa sẽ được yêu cầu để hấp phụ ion kim loại [6].

Hiệu suất hấp phụ của Pb²⁺ (70,13%) và Cd²⁺ (54,73%) đạt giá trị nhỏ nhất tại lượng chất hấp phụ 0,25 gam và đạt giá trị lớn nhất tương ứng với 99,26% và 84,47% tại lượng chất hấp phụ là 1,25 gam. Từ những kết quả trên, chúng tôi chọn lượng chất hấp phụ 0,50 g/L là giá trị tối ưu cho các thí nghiệm hấp phụ trong nghiên cứu này.

Ảnh hưởng của pH dung dịch ban đầu

Việc điều chỉnh độ pH của hệ thống phản ứng có thể gây ra sự phân ly của các nhóm chức trên bề mặt than bùn, kết quả làm giảm hoặc tăng hiệu suất hấp phụ các cation kim loại [4]. Theo sự tính toán, tại nồng độ ion Pb²⁺ hoặc Cd²⁺ 150 mg/L, giá trị pH~8 thì các cation này có thể tạo kết tủa (tích số tan $T_{Pb(OH)_2} = 1,43 \times 10^{-15}$ và $T_{Cd(OH)_2} = 7,2 \times 10^{-15}$), do vậy chúng tôi chọn giá trị pH thay đổi trong khoảng từ 3 đến 9 để khảo sát. Kết quả nghiên cứu cho thấy, pH dung dịch ban đầu có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ của vật liệu TBA.

Hiệu suất hấp phụ (*H*%) và dung lượng hấp phụ (*q_e*) của cả hai ion Pb²⁺ và Cd²⁺ tăng cùng với sự gia tăng pH. Hai ion Pb²⁺ và Cd²⁺ có *H*% thấp nhất (59,33% và 44,13%) và cao nhất (99,65% và 85,45%) lần lượt ở hai giá trị pH = 3 và pH = 9. Trong dung dịch acid, do có mật lượng lớn ion H⁺ nên vị trí hấp phụ cation trên than bùn bị cản trở và sự hấp phụ bị ảnh hưởng bất lợi ở pH thấp do lực đẩy tĩnh điện. Ở độ pH kiềm, bề mặt chất hấp phụ trở nên tích điện âm và do đó các cation kim loại dễ dàng bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ. Kết quả còn cho thấy *H*% ion Pb²⁺ lớn hơn đáng kể so với *H*% ion Cd²⁺. Từ các kết quả này, chúng tôi nhận thấy pH dung dịch thích hợp cho sự hấp phụ ion Pb²⁺ hoặc Cd²⁺ là xấp xỉ 7.



Hình 2: (a) Sự phụ thuộc giữa dung lượng hấp phụ ion Pb²⁺ hoặc ion Cd²⁺ theo thời gian hấp phụ và (b) Sự phụ thuộc giữa hiệu suất và dung lượng hấp phụ ion Pb²⁺ hoặc ion Cd²⁺ theo lượng TBA

Ảnh hưởng của nồng độ ion kim loại ban đầu

Bảng 1 cho thấy q_e của cả hai ion Pb²⁺ và Cd²⁺ trên vật liệu TBA đều tăng, trong khi đó H% của chúng lại giảm cùng với sự tăng nồng độ ion kim loại ban đầu. Điều này dễ hiểu vì ở nồng độ cao hơn, động lực chuyển khối từ pha lỏng sang chất hấp phụ rắn sẽ lớn hơn [5]. Tuy

nhien, ở một hàm lượng chất hấp phụ nhất định, H% giảm khi tăng nồng độ ion kim loại ban đầu (Bảng 1). Điều này có thể được giải thích ở nồng độ ion kim loại ban đầu cao sẽ gây ra sự cạnh tranh lẫn nhau khi tập hợp đến bề mặt chất hấp phụ, trong khi đó số lượng vị trí hấp phụ không đổi, dẫn đến làm giảm H% [5].

Bảng 2: Các thông số cho sự hấp phụ các ion Pb²⁺ và Cd²⁺ trên vật liệu TBA

C ₀ (mg/L)		130	150	170	190	210
Dung dịch ion Pb ²⁺	C _e (mg/L)	8,42	12,90	25,60	36,10	52,30
	q _e (mg/g)	24,32	27,42	28,88	30,78	31,54
	C _e /q _e (g/L)	0,346	0,470	0,886	1,173	1,658
	H _i (%)	93,52	91,40	84,94	81,00	75,10
Dung dịch ion Cd ²⁺	C _e (mg/L)	14,58	30,50	41,50	58,18	72,46
	q _e (mg/g)	23,08	23,90	25,70	26,36	27,51
	C _e /q _e (g/L)	0,632	1,276	1,615	2,207	2,634
	H _i (%)	88,78	79,67	75,59	69,38	65,50

Kết quả ở Bảng 3 cho thấy, hệ số R² thu được theo hai mô hình Langmuir và Freundlich khá cao (R² > 0,92), chứng tỏ dữ liệu hấp phụ của hai ion Pb²⁺ và Cd²⁺ trên TBA được mô tả tốt bởi hai mô hình trên, tuy nhiên, mô hình đẳng nhiệt Langmuir tỏ ra phù hợp hơn do nó có hệ số tương quan lớn hơn. Bảng 3 còn cho thấy, giá trị thông số tách R_L = 0,0150 (cho Pb²⁺) và R_L = 0,0239 (cho Cd²⁺), tức là chúng nằm trong phạm vi: 0 < R_L < 1. Hơn nữa, các giá trị n_F = 7,39 (Pb²⁺) và n_F = 9,07 (Cd²⁺), tức là > 1. Từ các kết quả này có thể kết luận rằng sự hấp phụ của cả hai ion Pb²⁺ và Cd²⁺ trên TBA xảy ra thuận lợi. Bên cạnh đó nhận thấy, các giá trị dung lượng hấp phụ cực đại q_m, K_L và K_F của ion Pb²⁺ lần lượt là 33,33; 0,31 và 18,73 mg/g và chúng lớn hơn tương ứng so với ion Cd²⁺ (29,07; 0,19 và 16,92 mg/g). Kết quả này chứng tỏ vật liệu TBA có ái lực với ion Pb²⁺ lớn hơn so với ion

Cd²⁺ như đã được đề cập ở trên. Điều này cũng được tìm thấy ở các công trình nghiên cứu khác [2,4].

Đối với mô hình Redlich-Peterson (RP), giá trị g của sự hấp phụ các ion Pb²⁺ và Cd²⁺ lần lượt là 0,86 và 0,89 (Bảng 3), tức là gần với giá trị 1 hơn nên sự hấp phụ các ion này có xu hướng tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Hơn nữa, giá trị R² thu được khá cao (R² > 0,998) cho thấy dữ liệu thực nghiệm được mô tả tốt bởi mô hình đẳng nhiệt RP. Tiếp theo, đối với mô hình đẳng nhiệt Temkin có thể thấy rằng dữ liệu thực nghiệm hấp phụ có thể được mô tả tốt bởi mô hình này do có hệ số tương quan R²(T) chấp nhận được (Bảng 3). Mặt khác, giá trị B_T (B_T = RT/b), của sự hấp phụ hai ion Pb²⁺ và Cd²⁺ lần lượt là 3,78 và 2,76 J/mol (Bảng 3), cho biết bản chất sự hấp phụ các ion này trên TBA là vật lý tự nhiên.

Bảng 3: Các thông số cho quá trình đánh giá đẳng nhiệt của ion Pb²⁺ và Cd²⁺ trên TBA

Ion	Mô hình Langmuir				Mô hình Freundlich		
	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	R_L	n_F	K_F (mg/g)	R^2
Pb ²⁺	0,31	33,33	0,9993	0,0150	7,39	851,3	0,9455
Cd ²⁺	0,19	29,07	0,9972	0,0239	9,07	673,6	0,9281
	Mô hình Temkin				Mô hình Redlich- Peterson		
	K_T (L/g)	b (J/mol)	R^2	B_T (J/mol)	K_{RP} (L/g)	g	R^2
Pb ²⁺	87,47	666,70	0,9574	3,78	18,73	0,86	0,9986
Cd ²⁺	249,11	910,85	0,9211	2,76	16,92	0,89	0,9988

Kết quả ở Bảng 4 cho thấy rằng theo mô hình động học biểu kiến bậc 1, mặc dù sự hấp phụ hai ion Pb²⁺ và Cd²⁺ có hệ số R^2 khá lớn, tuy nhiên các giá trị q_e tính theo mô hình này có sự sai khác lớn so với q_e thu được từ thực nghiệm nên sự hấp phụ các ion này không tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 1. Ngược lại, đối với mô hình động học biểu kiến bậc 2, hệ số tương quan R^2 thu

được cho cả hai ion Pb²⁺ và Cd²⁺ khá cao (> 0,92), hơn nữa giữa các giá trị q_e tính theo phương trình động học bậc 2 và các giá trị q_e thu được từ thực nghiệm là gần nhau. Do đó, có thể nhận định sự hấp phụ các ion này trên TBA được mô tả tốt bởi phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc 2. Kết quả này cũng phù hợp với các công trình nghiên cứu [2,4].

Bảng 4: Các thông số cho động học hấp phụ các ion Pb²⁺ và Cd²⁺ trên vật liệu TBA

C_0 (mg/L)	Động học bậc 1			Động học bậc 2			q_e TN (mg/g)	
	R^2	k_1 (1/phút)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g.mg/phút)	q_e (mg/g)		
Dung dịch ion Pb ²⁺	130	0,8838	0,0715	26,44	0,9995	$3,05 \cdot 10^{-4}$	25,64	24,55
	150	0,8860	0,0716	31,52	0,9995	$2,46 \cdot 10^{-4}$	28,49	27,43
	170	0,8759	0,0702	31,91	0,9993	$2,04 \cdot 10^{-4}$	30,21	28,87
Dung dịch ion Cd ²⁺	130	0,9183	0,0718	24,61	0,9998	$5,53 \cdot 10^{-4}$	22,27	21,08
	150	0,8966	0,0774	31,67	0,9998	$4,39 \cdot 10^{-4}$	24,51	23,16
	170	0,9069	0,0671	39,65	0,9985	$5,32 \cdot 10^{-4}$	28,99	25,88

4. Kết luận

Đã tiến hành hoạt hóa thành công than bùn bởi H₃PO₄. Kết quả cho thấy vật liệu TBA có diện tích bề mặt riêng (11,81 m²/g), độ xốp và độ gồ ghề lớn hơn so với mẫu than bùn thô. Nghiên cứu cho thấy sự hấp phụ các ion Pb²⁺ và Cd²⁺ trên TBA có thể được mô tả tốt bởi các mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, RP và Temkin, tuy nhiên mô hình Langmuir và RP tỏ ra phù hợp hơn. Vật liệu TBA có giá trị dung lượng hấp phụ cực đại đối với Pb²⁺ và Cd²⁺ lần lượt là 33,33 mg/g và 29,07 mg/g. Ngoài ra, nghiên cứu còn cho thấy sự hấp phụ cả hai ion Pb²⁺ và Cd²⁺ tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2. Những kết quả này cho thấy vật liệu hấp phụ từ than bùn hoạt hóa có nhiều tiềm năng trong việc loại bỏ ion kim loại nặng trong nguồn nước.

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://10.1016/j.jece.2017.05.029>
2. E. Asuquo, A. Martin, P. Nzerem, F. Siperstein, X. Fan, Journal of Environmental Chemical Engineering 5 (2017) 679. <https://10.1016/j.jece.2016.12.043>
3. M. Yurtsever, I.A. Sengil, J Hazard Mater 163 (2009) 58. <https://10.1016/j.jhazmat.2008.06.077>
4. P. Bartczak, M. Norman, Ł. Klapiszewski, N. Karwańska, M. Kawalec, M. Baczyńska, M. Wysokowski, J. Zdarta, F. Ciesielczyk, T. Jesionowski, Arabian Journal of Chemistry 11 (2018) 1209. <https://10.1016/j.arabjc.2015.07.018>
5. P. Sampranpiboon, P. Charnkeitkong, X. Feng, Wseas transactions on Environment and Development 10 (2014) 35.
6. F. Hemmati, R. Norouzbeigi, F. Sarbisheh, H. Shayesteh, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 58 (2016) 482. <https://10.1016/j.jtice.2015.07.004>
7. A. Tinti, V. Tugnoli, S. Bonora, O. Francioso, Journal of Central European Agriculture 16 (2015) 1. <https://10.5513/jcea01/16.1.1535>