

Nghiên cứu xử lý kim loại nặng trong nước bằng phương pháp hấp phụ trên phụ phẩm nông nghiệp biến tính axit photphoric

Phạm Hoàng Giang*, Đỗ Quang Huy

Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

Nhận ngày 26 tháng 5 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 27 tháng 6 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 6 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Trong thời gian qua, các nghiên cứu về việc sử dụng phụ phẩm nông nghiệp để xử lý kim loại nặng (KLN) trong nước đang được quan tâm bởi tính kinh tế cũng như hiệu quả mà nó mang lại. Nghiên cứu tiến hành biến tính một số vật liệu phụ phẩm nông nghiệp bằng axit H_3PO_4 , từ đó nhận thấy vật liệu sau biến tính có khả năng hấp phụ xanh metylen cao hơn so với vật liệu gốc từ 2 đến 5 lần. Qua đó, lựa chọn 2 vật liệu có hiệu suất hấp phụ tốt nhất là vỏ chuối và rom để tiến hành thí nghiệm hấp phụ KLN. Ảnh SEM của vật liệu cho thấy quá trình biến tính đã làm thay đổi cấu trúc của vật liệu theo hướng làm tăng tổng diện tích bề mặt vật liệu dẫn tới khả năng hấp phụ tăng. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ion KLN tới quá trình hấp phụ ta thấy, quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại (Q_{max}) của các vật liệu là vỏ chuối BT : 121,95 mg Pb^{2+} /g và 53,2 mg Cu^{2+} /g; rom BT : 55,56 mg Pb^{2+} /g và 46,3 mg Cu^{2+} /g.

Từ khóa: Hấp phụ, xử lý nước thải, kim loại nặng, H_3PO_4 , phụ phẩm nông nghiệp.

1. Mở đầu

Trong một vài thập kỷ gần đây, sự phát triển mạnh của kinh tế cũng như bùng nổ dân số đã tạo ra nhiều sức ép lên môi trường sống, một trong số đó là vấn đề ô nhiễm kim loại nặng (KLN) trong nước. Các hoạt động công nghiệp hay sinh hoạt của con người đã phát thải một số lượng lớn kim loại nặng độc hại vào môi trường đất và nước, tích lũy trong chuỗi thức ăn và cuối cùng tác động tới con người [1].

Do đó, nghiên cứu xử lý kim loại nặng trong nước đang là một chủ đề nóng được nhiều quan tâm, và nghiên cứu. Các công nghệ phổ biến hiện nay có thể liệt kê như kết tủa hóa học,

trao đổi ion, hấp phụ, lọc màng, keo tụ tủa bông hay điện hóa học...[2]. Tuy nhiên vẫn chưa có phương pháp nào thực sự ưu việt cả về hiệu suất xử lý cũng như giá thành.

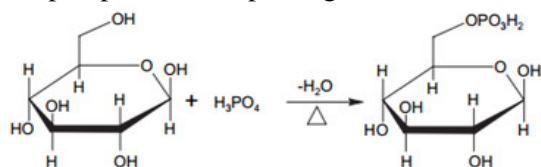
Ngày nay việc ứng dụng các vật liệu tự nhiên hoặc tận dụng phụ phẩm nông nghiệp để xử lý KLN trong nước là một trong những hướng nghiên cứu đang được quan tâm bởi tính kinh tế cũng như hiệu quả mà nó mang lại. Các nghiên cứu trên thế giới cũng như tại Việt Nam về khả năng hấp phụ của một số vật liệu tự nhiên như vỏ cam [3], rong [4], than sinh học [5][6][7], vỏ lạc [8], thủy sinh [9], xơ dừa [10][11] và vỏ trấu [10], ... trong việc xử lý KLN và bước đầu cũng đã có những kết quả khả quan.

Thành phần hóa học chính của các loại sợi tự nhiên thường bao gồm xenlulozơ (30 - 91%), hemixenlulozơ (4 - 16%) và lignin (0,6 - 26%)

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-904707447

Email: phamhoanggiang@hus.edu.vn

[12][13]. Các hợp chất hóa học trên chứa các gốc -OH có khả năng tạo phản ứng este hóa với axit photphoric, theo phương trình sau [14]:



Gong.R. và các cộng sự [14] đã chỉ ra rằng sau quá trình este hóa, việc xuất hiện các gốc -H₂PO₃ này làm tăng khả năng trao đổi cation của vật liệu sợi tự nhiên. Điều này cho thấy khả năng ứng dụng vật liệu sợi tự nhiên biến tính bằng axit photphoric trong hấp phụ kim loại nặng.

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất, vật liệu

Các vật liệu phụ phẩm nông nghiệp bao gồm bã mía, vỏ chuối, xơ dừa, mùn cưa, vỏ ngô, vỏ trấu, rơm, vỏ lạc được thu thập từ các khu vực quanh Hà Nội.

Các hóa chất khác như H₃PO₄ 98%; Axeton; Urê; NaOH; Etanol 70%, Xanh metylen đều là hóa chất tinh khiết. Sử dụng nước cất deion trong thí nghiệm

2.2. Thục nghiệm

Xử lý vật liệu thô

Rửa sạch mẫu bằng nước cất và ngâm trong NaOH 0,02M trong 30 phút để loại bỏ các tạp chất trong mẫu, sau đó sấy khô ở 60°C. Cắt các mẫu thành các sợi dài 0,5cm ta được vật liệu gốc.

Quy trình biến tính [14]

Ngâm 5,43g mẫu trong axeton để qua đêm. Sau đó rửa lại mẫu bằng nước cất, ngâm nửa trong axeton trong 6 giờ. Lọc mẫu rồi sấy ở 50-60°C trong 4 ÷ 5 giờ. Tiếp tục ngâm mẫu trong 200 ml axeton, thêm 5,04g urê và khuấy, trong quá trình khuấy nhỏ vào từng giọt H₃PO₄ (3,1g). Sau 1 giờ khuấy, nâng nhiệt độ lên 100°C và tiếp tục khuấy trong 2 giờ. Sau đó làm

lạnh mẫu đến nhiệt độ phòng và lọc. Rửa lại mẫu với etanol 70% và nước cất. Khuấy mẫu trong NaOH 0,1M. Sau 1 giờ, rửa lại mẫu với nước cất và sấy ở nhiệt độ 50°C trong 24 giờ ta được vật liệu biến tính. Mẫu gốc và mẫu biến tính của hai loại vật liệu trên được nghiền nhỏ để đem đi chụp SEM.

Khảo sát khả năng trao đổi cation của vật liệu

Ngâm 0,5g vật liệu gốc và sau biến tính trong 200mL xanh metylen nồng độ 0,5g/L tại pH=7, tiến hành lắc trong 2h để khảo sát số lượng gốc anion trong vật liệu. Từ đó, chọn hai vật liệu có dung lượng hấp phụ lớn nhất tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ kim loại nặng.

Khảo sát khả năng hấp phụ KLN của vật liệu

Tiến hành thí nghiệm theo mẻ khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ Pb²⁺ và Cu²⁺ trên vật liệu được lựa chọn, khảo sát ảnh hưởng của thời gian, pH, và nồng độ KLN lên vật liệu. Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu được chọn theo mô hình Langmuir [15] và Freundlich [16].

Các phương pháp phân tích

Trong nghiên cứu đã sử dụng kính hiển vi điện tử quét FEI Nova Nanolab 200, Glasgow, UK – tại Khoa Vật Lý, Đại học KHTN Hà Nội để xác định sự biến đổi của bề mặt vật liệu. Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS SP9 Pie Unicam, UK – Tại trung tâm phân tích địa chất để xác định hàm lượng KLN trong mẫu. Máy quang phổ L – VIS – 400, tại khoa Môi Trường, Đại học KHTN Hà Nội để phân tích mẫu Xanh metylen trong thí nghiệm khảo sát khả năng trao đổi cation.

Bảng 1: Hiệu suất hấp phụ xanh metylen của vật liệu gốc và biến tính

Vật liệu	Vật liệu gốc (%)	Vật liệu biến tính (%)
Bã mía	14,39	43,51
Vỏ chuối	30,35	79,44
Xơ dừa	48,04	76,36
Mùn cưa	10,65	52,85
Vỏ ngô	38,26	61,18
Vỏ trấu	9,65	42,92
Rơm	36,10	81,75
Lạc	17,77	32,86

3. Kết quả và thảo luận

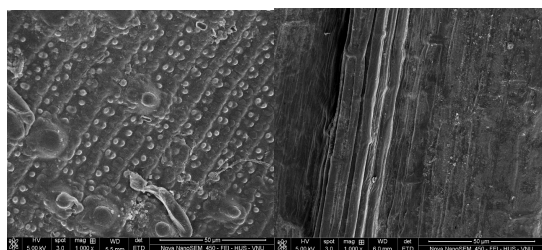
3.1. Khảo sát khả năng trao đổi cation của vật liệu

Bảng 1 cho thấy hiệu suất hấp phụ xanh metylen của vật liệu gốc và biến tính được, theo đó, sau khi biến tính bằng axit photphoric, tất cả các vật liệu đều tăng khả năng hấp phụ xanh metylen khá mạnh (2-5 lần so với vật liệu gốc), chứng tỏ gốc $-H_2PO_3$ sau biến tính đã làm tăng tổng số gốc anion của vật liệu. Điều này dự báo khả năng hấp phụ KLN của vật liệu sau biến tính. Hai vật liệu biến tính có khả năng hấp phụ xanh metylen lớn nhất là vỏ chuối (79,44%) và rơm (81,75%) được lựa chọn để tiến hành thí nghiệm hấp phụ KLN.

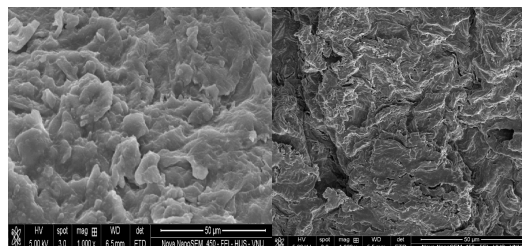
3.2. Ảnh hưởng của quá trình biến tính tới bề mặt vật liệu

Qua ảnh chụp SEM của rơm trước và sau biến tính (hình 1), ta thấy vật liệu rơm gốc có những nốt sần trên bề mặt cấu trúc rãnh, trong khi rơm biến tính có bề mặt dạng bó sợi, toàn bộ lớp vỏ ngoài đã bị phá vỡ và làm lộ ra sợi bên trong. Diện tích bề mặt vật liệu sau biến tính tăng.

Hình 2 cho thấy cấu trúc bề mặt của vật liệu vỏ chuối biến tính đã thay đổi so với vật liệu gốc, lớp ngoài của vật liệu đã bị phá vỡ. Như vậy quá trình biến tính đã làm thay đổi cấu trúc bề mặt vật liệu, sự thay đổi này làm tăng diện tích bề mặt, qua đó làm tăng khả năng hấp phụ thuốc nhuộm của vật liệu.

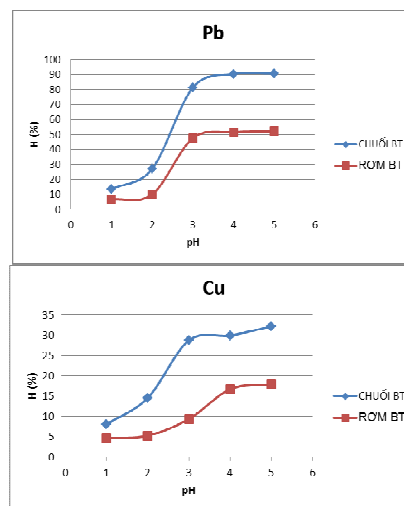


Hình 1. Ảnh chụp SEM của vật liệu rơm gốc (trái) và rơm biến tính (phải).



Hình 2. Ảnh chụp SEM của vật liệu vỏ chuối gốc (trái) và vỏ chuối biến tính (phải).

3.3. Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ Pb và Cu



Hình 3. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất hấp phụ Pb^{2+} và Cu^{2+} .

Ảnh hưởng của pH

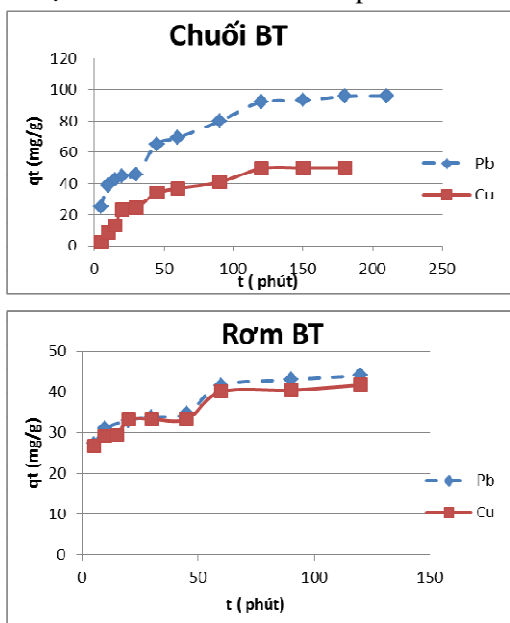
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ của vật liệu với nồng độ ion Pb^{2+} và Cu^{2+} lần lượt là 333 mg/L và 353 mg/L ở khoảng pH từ 1-5 được biểu diễn trên hình 3.

Từ hình 3 ta có thể thấy, khi pH tăng thì hiệu suất hấp phụ cũng tăng theo. Ở pH thấp, hiệu suất hấp phụ tăng không đáng kể, điều này có thể được giải thích do có sự cạnh tranh của ion H^+ với các ion kim loại. pH càng cao thì hiệu suất hấp phụ càng tăng, trong hầu hết các trường hợp hiệu suất hấp phụ không thay đổi tại pH lớn hơn 4 (trừ trường hợp vật liệu chuối biến tính hấp phụ Cu^{2+}). Trong nghiên cứu pH

khảo sát dừng lại tại pH bằng 5, dựa vào tích số tan của 2 KLN với OH⁻ nhận thấy khi pH > 5 hai ion kim loại Pb²⁺ và Cu²⁺ bắt đầu tạo kết tủa hydroxit, do đó lựa chọn pH = 5 là pH tối ưu cho các thí nghiệm tiếp theo.

Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ của vật liệu với nồng độ ion Pb²⁺ và Cu²⁺ lần lượt là 333 mg/L và 353 mg/L ở khoảng pH từ 1-5 được biểu diễn trên hình 4. Theo đó thời gian tối ưu cho quá trình hấp phụ của chì với vỏ chuối biến tính là 180 phút, của đồng với vỏ chuối biến tính là 120 phút, của hai kim loại với rom biến tính là 60 phút.



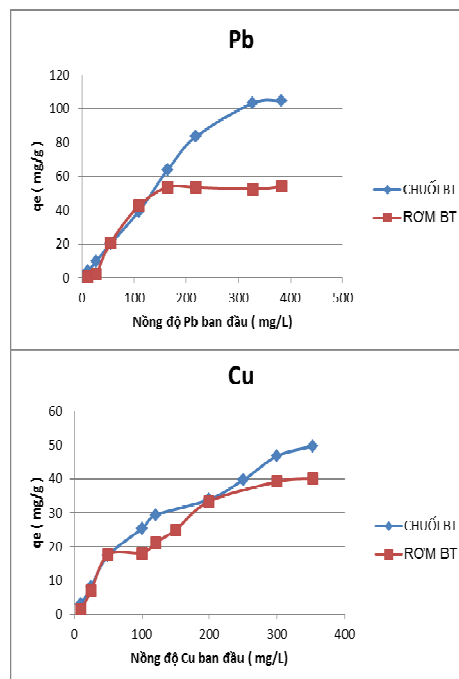
Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất hấp phụ Pb²⁺ và Cu²⁺.

Bảng 2: Thông số động học hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của 2 vật liệu biến tính

Langmuir	Pb		Cu	
	R ²	Q _{max}	R ²	Q _{max}
Chuối BT	0.9458	121.95	0.9638	53.2
Rom BT	0.9975	55.56	0.9118	46.3

Ảnh hưởng của nồng độ

Khảo sát khả năng hấp phụ các ion kim loại của vật liệu ở các nồng độ khác nhau (Pb: 10,926 – 382,41mg/l; Cu: 10 – 353,1mg/l).



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ kim loại ban đầu tới dung lượng hấp phụ của vật liệu.

Bảng 3: Thông số động học hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của 2 vật liệu biến tính

Freundlich	Pb		Cu	
	K _F	R ²	K _F	R ²
Chuối BT	13.842	0.5728	3.54	0.8743
Rom BT	27.289	0.5841	9.486	0.6901

Kết quả thu được áp dụng vào đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich được mô tả bằng bảng 2 và 3.

Bảng 2 và 3 cho thấy quá trình hấp phụ của tất cả các trường hợp đều có sự tương quan lớn với mô hình đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (R² > 0,91), đối với phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich hệ số tương quan đạt được thấp cao nhất đối với chuối biến tính đạt 0.87. Từ phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir ta có thể xác định được dung lượng hấp phụ của các vật liệu, theo đó chuối BT có dung lượng hấp phụ cực đại cao nhất với Pb là 121.95 mg/g gấp hơn 2 lần so với dung lượng hấp phụ của Pb với vật liệu biến tính là rom (55,56 mg/g). Chuối biến tính cũng có khả năng

hấp phụ cao hơn rơm với kim loại Cu, cụ thể dung lượng hấp phụ của chuối với Cu là 53,3 mg/g còn của rơm BT là 46,3 mg/g.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã chế tạo được vật liệu biến tính từ vỏ chuối và rơm bằng axit H_3PO_4 , ảnh chụp SEM của vật liệu cho thấy quá trình biến tính đã làm thay đổi cấu trúc của vật liệu do đó làm tăng tổng diện tích bề mặt vật liệu nên khả năng hấp phụ tăng. Khảo sát hiệu suất hấp phụ của vật liệu trước và sau biến tính với xanh metylen cho kết quả các vật liệu sau biến tính đều có khả năng hấp phụ xanh metylen cao hơn so với vật liệu gốc, trong đó vỏ chuối và rơm sau biến tính có hiệu suất hấp phụ cao nhất. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ion KLN tới quá trình hấp phụ ta thấy, quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại (Q_{max}) của các vật liệu là vỏ chuối BT: 121,95 mg Pb^{2+} /g và 53,2 mg Cu^{2+} /g; rơm BT: 55,56 mg Pb^{2+} /g và 46,3 mg Cu^{2+} /g.

Tài liệu tham khảo

- [1] Babich, H., Devanas, M.A., Stotzky, G., The mediation of mutagenicity and clastogenicity of heavy metals by physicochemical factors. *Environmental Research* 37 (1985), 253–286.
- [2] Fenglian Fu, Qi Wang Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 407–418.
- [3] Ningchuan Feng, Xueyi Guoa, Sha Lianga, Yanshu Zhub, Jianping Liu, Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 49–54.
- [4] Yi-Chao Lee, Shui-Ping Chang, The biosorption of heavy metals from aqueous solution by *Spirogyra* and *Cladophora* filamentous macroalgae, *Bioresource Technology* 102 (2011) 5297–5304.
- [5] Mandu Inyang, Bin Gao, Ying Yao, Yingwen Xue, Andrew R. Zimmerman, Pratap Pullammanappallil, Xinde Cao, Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass, *Bioresource Technology* 110 (2012) 50–56.
- [6] Murat Kılıç, Cisem Kirbıyık, Özge Cepeliogullar, Ayse E. Pütün, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis, *Applied Surface Science* 283 (2013) 856–862.
- [7] Frantseska-Maria Pellerá, Apostolos Giannis, Dimitrios Kalderis, Kalliopi Anastasiadou, Rainer Stegmann, Jing-Yuan Wang, Evangelos Gidarakos, Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products, *Journal of Environmental Management* 96 (2012) 35–42.
- [8] Anna Witek-Krowiak, Roman G. Szafran, Szymon Modelski, Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent, *Desalination* 265 (2011) 126–134
- [9] P. Y. Deng, W. Liu, B. Q. Zeng, Y. K. Qiu, L. S. Li, Sorption of heavy metals from aqueous solution by dehydrated powders of aquatic plants, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2013), 559–566
- [10] Phạm Thành Quân, Lê Thanh Hưng, Lê Minh Tâm, Nguyễn Xuân Thơm, Nghiên cứu khả năng hấp phụ và trao đổi ion của xơ dừa và vỏ trấu biến tính, *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ*, T.11, S.8 (2008)
- [11] S.R. Shukla, Roshan S. Pai, Amit D. Shendarkar, Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres, *Separation and Purification Technology* 47 (2006) 141–147.
- [12] Mohanty AK, Misra M, Drzal LT (2001). Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites *Composites Science and Technology* 1377–1385
- [13] Rowell RM, Young RA, Rowell JK (1997) Paper and composites from agro-based resources. CRC Lewis Publishers, Boca Raton FL.
- [14] Gong R., Jin Y., Chen J., Hu Y. and Sun J. (2007), Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw, *Dyes and Pigments* 73, 332–337.
- [15] I. Langmuir, Constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295.
- [16] H.M.F. Freundlich, Uber die adsorption in losungen, *Z. Phys. Chem.* 57 (A) (1906) 385–470.

Removing Heavy Metals in Water by Sorption using Phosphoric Acid Modified Rice Straw

Pham Hoang Giang, Do Quang Huy

Faculty of Environmental Sciences, VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

Abstract: In recent years, research on the use of agricultural by-products for remove heavy metals in water has been attracted much attention because of its economics and efficiency. In this study, some material agricultural by-products were modified by H_3PO_4 . After modified, blue methylene adsorption capacity of the material increased from 2 to 5 times. Thereby, two modified materials which have highest adsorption capacity was selected. SEM images showed modified material changed the surface structure thereby increasing the total surface area of the material leading to increase of the absorption capacity. The effects of heavy metal ion concentration on the adsorption capacity show this process consistent with the Langmuir isotherm model with maximum adsorption capacity (Q_{max}) of the modified banana peel of 121.95 mg Pb^{2+}/g and 53.2 mg Cu^{2+}/g ; modified straw of 55.56 mg Pb^{2+}/g and 46.3 mg Cu^{2+}/g .

Keyword: Adsorption, wastewater treatment, heavy metals, H_3PO_4 , agricultural by-product.