



Original Article

# Application of Green Nanocomposite to Adsorb Cadmium ion in Wastewater

Hoang Thu Ha<sup>1,\*</sup>, Tran Dinh Minh<sup>1</sup>, Ha Minh Nguyet<sup>2</sup>

<sup>1</sup>VNU University of Education, 144 Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

<sup>2</sup>Institute for Tropical Technology, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

Received 07 February 2020

Revised 19 March 2020; Accepted 25 April 2020

**Abstract:** In the condition of industrialization, the water environment has been contaminated by industrial and agricultural waste as well as pharmaceutical residuals. These sources of waste water are usually treated efficiently prior to releasing into environment. This leads to a significant quantity of pollutants accumulated in water, threatening seriously to human health. Among various detected pollutants, Cadmium and its compounds are considered as one of the most dangerous reagents. They can be released to the environment from different sources of waste, such as metal, alloy and metal plating, and Cd-Ni batteries, which clearly showed a danger to the human health. This work aims to develop a novel “green” material applied for highly efficient treatment of Cd (II). The concept “Green material” indicates the material which is composed of environmental-friendly compounds (non-toxic to human and organisms, degradable or biodegradable). The novel material C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-SiO<sub>2</sub>/PANI (CSP) was synthesized using two-step procedure including functionalization of silicon oxide nanoparticles (SiO<sub>2</sub>) by polyaniline polymer (PANI) and dispersion of SiO<sub>2</sub>/PANI in ethanol under ultrasound sonication. All components of CSP including Silica, ethanol, PANI do not have negative effect on environment, thus they are applied in plenty of fields. CSP were successfully synthesized and characterized by several methods and techniques such as FTIR, SEM, TEM and BET analysis. Based on the practical data, the Cd (II) adsorption was followed by Langmuir adsorption isotherms, and the pseudo-second order adsorption kinetic. CSP has obtained the Cd (II) maximum adsorption capacity of 301.23 mgg<sup>-1</sup>, which is higher than the previous reported adsorbents. Cd (II) adsorption by CSP is desired at pH 6, reaction time of 150 min, initial concentration of Cd (II) as 300 mgL<sup>-1</sup>, CSP weight as 0.6 g. Adsorption data show that pH is one of the most important factor in Cd (II) adsorption due to the formation of surface complexes between Cd (II) and the functional groups of CSP such as hydroxyl group (OH<sup>-</sup>), silanol (Si-OH), amine (-NH<sub>2</sub>), quinoid imine [C=N-] and benzenoid amine [-NH-].

**Keywords:** Nanocomposite; Sol-gel; Polymer; cadmium; Adsorption.

\* Corresponding author.

E-mail address: [hoangthuha0105@yahoo.com](mailto:hoangthuha0105@yahoo.com)

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4564>

# Ứng dụng vật liệu xanh nanocompozit để hấp phụ ion Cadimi trong nước thải

Hoang Thu Ha<sup>1,\*</sup>, Tran Dinh Minh<sup>1</sup>, Ha Minh Nguyet<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Đại học Giáo Dục, Đại học Quốc Gia Hà Nội, 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam,  
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 07 tháng 02 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 19 tháng 3 năm 2020; Chấp nhận đăng ngày 25 tháng 4 năm 2020

**Tóm tắt:** Tốc độ phát triển công nghiệp và hiện đại hóa xã hội quá nhanh trong những thập kỉ gần đây đã dẫn đến những hệ lụy nghiêm trọng đối với môi trường. Nhiều khảo sát cho thấy môi trường nước đang bị ô nhiễm bởi các loại nước thải công nghiệp và nông nghiệp cũng như dư lượng y, dược phẩm. Nguyên nhân được cho là do các nguồn phát thải này thường không được xử lý hiệu quả trước khi được đưa ra ngoài môi trường, khiến một lượng đáng kể các chất ô nhiễm bị tích tụ lại trong nước, đe dọa nghiêm trọng đến sức khỏe của con người. Trong số các chất ô nhiễm đã được phát hiện, Cadimi và các hợp chất của Cadimi được xem là một trong những tác nhân nguy hiểm nhất. Cadimi và các hợp chất của Cadimi có thể xuất phát từ các nguồn thải khác nhau như tinh luyện kim loại, hợp kim và mạ kim loại, và pin Cd-Ni, gây ra nguy hiểm cho sức khỏe cộng đồng và môi trường. Dự án này nghiên cứu phát triển một loại vật liệu “xanh” có khả năng xử lý Cd (II) với hiệu suất cao. “Vật liệu xanh” là khái niệm chung được sử dụng cho các vật liệu chỉ chứa các thành phần thân thiện với môi trường, nghĩa là không độc hại đối với người và sinh vật, có khả năng tự phân hủy hoặc phân hủy sinh học. Vật liệu nanocompozit mới được tổng hợp từ quy trình hai bước, bao gồm chức năng hóa bề mặt các hạt oxit silic (SiO<sub>2</sub>) bằng polianilin (PANI) rồi sau đó phân tán SiO<sub>2</sub>/PANI trong etanol nhờ sóng siêu âm. Silica, polianilin và etanol đều là những chất không gây ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường và được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Vật liệu được chế tạo thành công và xác định các đặc trưng lý hóa bằng các phương pháp, kỹ thuật hiện đại như phổ hồng ngoại FTIR, kính hiển vi điện tử quét SEM, kính hiển vi điện tử truyền qua TEM và phân tích diện tích bề mặt BET. Các công thức tính dung lượng hấp phụ, hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, và phương trình động học của phản ứng bậc 1 và bậc 2 đã chứng minh CSP có khả năng xử lý Cd (II) nhanh và hiệu quả, với dung lượng hấp phụ cực đại 301,23 mg/g, cao hơn so với các vật liệu đã được nghiên cứu trước đây. Kết quả khảo sát các điều kiện tối ưu cho thấy Cd (II) bị hấp phụ tối ưu ở các điều kiện pH 6, thời gian phản ứng 150 phút, với nồng độ Cd (II) ban đầu là 300 mg/L và khối lượng vật liệu CSP là 0,6 g. Các kết quả hấp phụ cho thấy rằng pH là yếu tố quan trọng nhất trong quá trình hấp phụ và xử lý Cd (II) do sự hình thành các phức chất trong dung dịch giữa ion Cd (II) và các nhóm chức bề mặt của CSP như nhóm hydroxyl (OH<sup>-</sup>), silanol (Si-OH), amine (-NH<sub>2</sub>), quinoid imine [C=N-] và benzenoid amine [-NH-]. Ưu điểm nổi bật của dự án là đã chế tạo thành công vật liệu “xanh” nanocompozit có cấu trúc hai lớp nhân-lõi SiO<sub>2</sub> và vỏ PANI nhờ phương pháp sol-gel và công nghệ phân tán vật liệu bằng sóng siêu âm, thân thiện với môi trường và con người.

*Từ khóa:* Nanocompozit; Sol-gel; Polymer; Cadimi; Hấp phụ.

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: hoangthuha0105@yahoo.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4564>

## 1. Mở đầu

Ô nhiễm kim loại nặng trong môi trường nước đang trở thành một trong những vấn đề đáng báo động nhất hiện nay. Việc gia tăng sử dụng kim loại nặng trong công nghiệp dẫn đến sự gia tăng hàm lượng của các chất kim loại trong nước nguồn tự nhiên. Một trong những nguyên tố độc hại này là cadimi. Cd (II) không hoặc ít tham gia vào chu trình sinh hoá trong cơ thể sinh vật và thường tích lũy trong cơ thể của chúng. Nói cách khác, các hợp chất chứa Cadimi không thể phân hủy sinh học nhưng tích tụ trong các tế bào cơ thể người, mô, sinh vật và các dạng vi sinh vật sống khác, do đó có khả năng dẫn đến các chất gây ung thư gây đột biến. Chính vì vậy mà vấn đề nghiên cứu xử lý và loại bỏ cadimi khỏi môi trường nói chung và môi trường nước nói riêng trở thành mối quan tâm hàng đầu của nhiều quốc gia và tổ chức trên thế giới, đặc biệt là ở các quốc gia đang phát triển như Việt Nam. Cục bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (US/EPA) và Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) đưa ra mức độ ô nhiễm tối đa (MCL) và mục tiêu giới hạn mức độ ô nhiễm tối đa (MCLG) cho Cd trong nước uống (xem Bảng 1).

Bảng 1. Giới hạn nồng độ của Cd (II) trong nước

Nồng độ tối đa cho phép của US.EPA		Giá trị theo hướng dẫn của WHO (mg/L)
MCL (mg/L)	MCLG (mg/L)	
0,2	0,2	0,07
0,005	0,005	0,003

Việc loại bỏ Cd (II) chủ yếu thông qua hấp phụ bề mặt nhờ các nhóm chứa oxy như COOH, OH<sup>-</sup>. Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m}$$

Trong đó: q là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g); C<sub>i</sub> là nồng độ dung dịch Cd (II) ban đầu (mg/L); và C<sub>f</sub> là nồng độ Cadimi khi hấp phụ đạt trạng thái cân bằng (mg/L); V là thể tích dung dịch Cd (II) (L); m là lượng chất hấp phụ (g). Hiệu suất hấp phụ (HSHP %) được tính theo công thức:

$$H \% = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100$$

Trong đó: C<sub>i</sub> và C<sub>t</sub> lần lượt là nồng độ Cd (II) (mg/L) trong dung dịch ở thời điểm ban đầu và sau khi xử lý tại thời điểm t phút. Khảo sát được tiến hành ở dải nồng độ ion Cd (II) trong dung dịch từ 10-500 mg/L. Để mô tả cơ chế hấp phụ, các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt (Langmuir & Freundlich) và mô hình động học biểu kiến bậc 1, bậc 2 thường được nghiên cứu và áp dụng.

### 1.1. Phương trình đẳng nhiệt Langmuir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{b \cdot q_{max}}$$

Trong đó: q<sub>e</sub> là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); q<sub>max</sub> là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); b là hằng số (cân bằng) hấp phụ Langmuir; C<sub>e</sub> là nồng độ dung dịch hấp phụ. Trong đó, 0 < b < 1 thể hiện hấp phụ tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

### 1.2. Phương trình Freundlich

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Trong đó: q<sub>e</sub> là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); K<sub>F</sub> là hằng số hấp phụ Freundlich; C<sub>e</sub> là nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/L); n là cường độ hấp phụ, n ≥ 1.

### 1.3. Mô hình động học biểu kiến bậc 1

Phương trình động học biểu kiến bậc 1 dạng tuyến tính được biểu diễn như sau: ln(q<sub>e</sub> - q<sub>t</sub>) = ln(q<sub>e</sub>) - k<sub>1</sub>t

### 1.4. Mô hình động học biểu kiến bậc 2

Phương trình động học biểu kiến bậc 2 dạng tuyến tính:  $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$

Trong đó:

q<sub>e</sub> là tải trọng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); q<sub>t</sub> là tải trọng hấp phụ tại thời điểm t (mg/g); k<sub>1</sub> là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc 1 (phút<sup>-1</sup>); k<sub>2</sub> là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc 2 (g/mg/phút).

## 2. Tổng hợp C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-SiO<sub>2</sub>/PANI

### 2.1. Thiết kế nghiên cứu

Nghiên cứu đã tổng hợp vật liệu CSP từ các tiền chất nano silica SiO<sub>2</sub>, PANI và etanol. Hòa tan một lượng thích hợp muối CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O để thu được dung dịch 1000 ppm ion Cd (II). Các mẫu dung dịch chuẩn có chứa ion Cd (II) sau đó được pha loãng ở các nồng độ khác nhau từ 10-500 ppm, sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

### 2.2. Hóa chất và thiết bị nghiên cứu

Muối CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (công ty hóa chất Daejung, Hàn Quốc) dùng để pha dung dịch chuẩn chứa ion Cd (II). Dung dịch tetraethoxysilane (TEOS, độ tinh khiết 98%, số CAS 78-10-4, hãng Sigma-Aldrich, Singapore), monome aniline (độ tinh khiết ≥99.5%, số CAS 62-53-3) và ammonium peroxodisulfate (APS, độ tinh khiết ≥98.0%, số CAS 7727-54-0, công ty hóa chất Daejung, Hàn Quốc) được dùng theo bảng chỉ dẫn an toàn hóa chất MSDS.

Để nghiên cứu hình thái học của vật liệu, nghiên cứu sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại FTIR là vùng phổ nằm trong vùng có số sóng 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>. Vùng này cung cấp những thông tin quan trọng về các dao động của các phân tử do đó là các thông tin về cấu trúc của các phân tử.

## 3. Điều chế vật liệu

CSP được tổng hợp dựa trên phương pháp sol-gel. Nghiên cứu trước đây [1] đã tổng hợp vật liệu SiO<sub>2</sub>/PANI bằng cách phân hủy trực tiếp tetraethoxy silane (TEOS) trong hệ nhũ tương (Emulsion) của PANI. Trong đề tài này, SiO<sub>2</sub>/PANI được chế tạo theo hai giai đoạn: Tổng hợp Silica bằng cách phân hủy TEOS trong dung môi etanol sau đó tiến hành biến tính Silica bằng PANI. Quy trình cụ thể như sau:

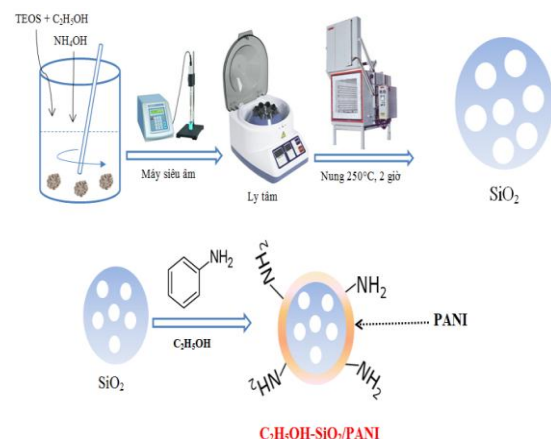
### 3.1. Tổng hợp hạt nano silica (SiO<sub>2</sub>)

Quá trình tổng hợp được tiến hành khi trộn 12 mL dung dịch TEOS và 80 mL dung dịch etanol và

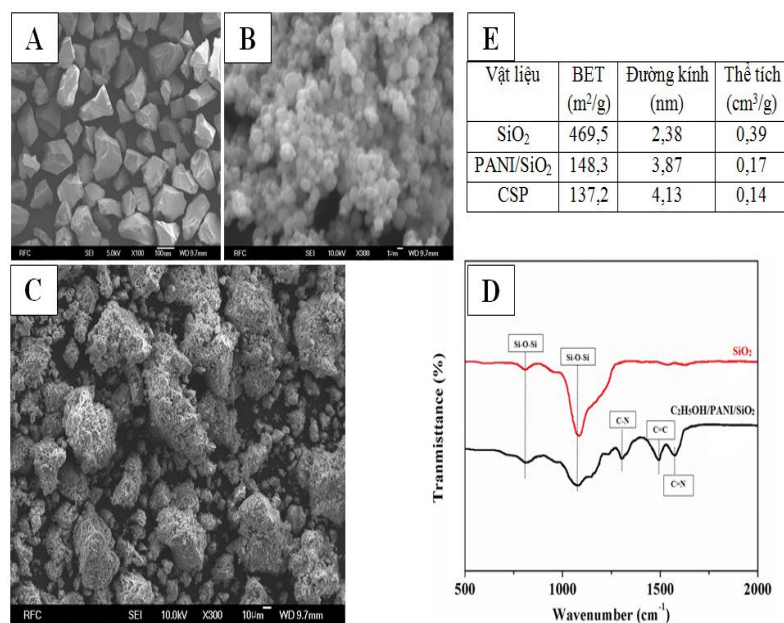
hòa tan bằng máy siêu âm. Quá trình thủy phân TEOS được thực hiện bằng cách thêm 2 mL nước cất vào hỗn hợp, sau đó 5 mL dung dịch ammoniac NH<sub>4</sub>OH được thêm vào quá trình phản ứng và hỗn hợp được pha trộn bằng máy rung siêu âm trong 1 giờ, tiếp theo hỗn hợp lỏng được quay ly tâm ở tốc độ 3500 vòng/phút và được rửa sạch bằng dung dịch etanol tuyệt đối và nước. Vật liệu sau đó được thu hồi bằng ly tâm và nung ở 250°C trong 2 giờ.

### 3.2. Chế tạo CSP bằng phương pháp sol-gel

Quá trình tổng hợp CSP được tiến hành bằng cách oxy hóa các monome aniline bằng ammonium persulfate (APS) ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) trong dung dịch axit của chất hoạt động bề mặt (Hình 1). 100mL dung dịch axit HCl chứa 0,2 g SiO<sub>2</sub> được tiến hành rung siêu âm ở nhiệt độ phòng để phân tán SiO<sub>2</sub> trong thời gian 12 giờ. Sau đó 5 mL monome aniline được hấp phụ trên các hạt SiO<sub>2</sub> trong quá trình này, hỗn hợp được rung siêu âm trong 1 giờ. 10 mL APS và 200 mL C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH được thêm vào ở 0 °C trong 3 giờ. PANI được hình thành đồng thời với khuếch tán của SiO<sub>2</sub> vào màng PANI trong dung môi etanol. Quá trình này dẫn đến sự “gel” hóa (đông đặc) trong hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp “gel” nanocompozit được phân lập từ phản ứng hỗn hợp bằng cách lọc và rửa bằng nước cất và etanol nhiều lần để loại bỏ chất oxy hóa, sau đó sấy khô trong lò chân không ở nhiệt độ 100 °C trong 12 giờ.



Hình 1. Quy trình điều chế C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-SiO<sub>2</sub>/PANI.



Hình 2. Kết quả SEM của (A) hạt silica, (B) CSP trước và (C) sau khi hấp phụ Cd (II), (D) giản đồ phổ hồng ngoại FTIR, và (E) diện tích bề mặt BET.

## 4. Kết quả và thảo luận

### 4.1. Đặc trưng của CSP

#### 4.1.1. SEM và BET

Ảnh SEM cho thấy các hạt silica (Hình 2A) có cấu trúc hạt, tuy nhiên, CSP (Hình 2B) lại có cấu trúc cầu, tròn đều, kết dính với nhau, điều này có thể do quá trình gắn kết bằng PANI trong dung môi hòa tan etanol. Sau quá trình hấp phụ Cd (II), bề mặt CSP thay đổi rõ rệt, cấu trúc bề mặt bị phá vỡ, là do các ion Cd (II) bám dính và hấp phụ lên bề mặt lỗ xốp của CSP, khiến cho bề mặt bị phá vỡ. Tuy nhiên, khi so sánh kết quả diện tích bề mặt (BET) của SiO<sub>2</sub>, PANI/SiO<sub>2</sub> và CSP (hình 2E) cho thấy diện tích bề mặt riêng BET của CSP giảm đi. Hiện tượng này cho thấy rằng các phân tử PANI trong CSP có thể bị che khuất bởi SiO<sub>2</sub>. Nói cách khác, PANI có thể đã xâm nhập vào lỗ xốp và đường mao quản của SiO<sub>2</sub> [2].

#### 4.1.2. FTIR

FTIR ở hình 2D ta có thể thấy tương tự như các hạt SiO<sub>2</sub>, CSP xuất hiện các liên kết Si-O-Si đối xứng điển hình kéo dài ở vị trí 1027 và 816 cm<sup>-1</sup>,

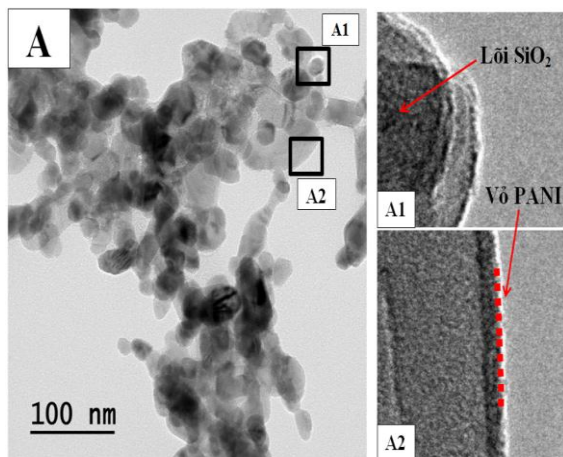
đây là đặc trưng dao động biến dạng của phân tử SiO<sub>2</sub> [3]. Điều này cũng đã chứng minh sự tồn tại của Silica trong mẫu vật liệu. Ngoài ra, một số đỉnh hấp thụ mới cũng có thể quan sát được trong các đỉnh của CSP. Đỉnh ở vị trí 1315 cm<sup>-1</sup> là liên kết C-N của vòng benzenoid (của PANI). Các đỉnh nằm ở vị trí 1496 và 1598 cm<sup>-1</sup> lần lượt là do các liên kết giữa C=C và C=N của vòng benzenoid amin và quinoid imin.

#### 4.1.3. TEM

Từ ảnh TEM (Hình 3A) có thể thấy được kích thước trung bình của CSP nằm trong khoảng 30±10 nm. Hình 3A1, 3A2 cho thấy cấu trúc hai lớp lõi SiO<sub>2</sub> và vỏ ngoài PANI. Các hạt nanocomposit SiO<sub>2</sub> đã bị biến tính bề mặt và được phủ bởi PANI, kết quả là sự hình thành các nanocomposit lõi-vỏ (core-shell).

### 4.2. So sánh HSHP của CSP với SiO<sub>2</sub> và SiO<sub>2</sub>/PANI

Quá trình loại bỏ Cd bằng CSP với SiO<sub>2</sub>, và SiO<sub>2</sub>/PANI đã được thử nghiệm bằng phương pháp hấp phụ theo mẻ.



Hình 3. Ảnh TEM của  $C_2H_5OH-SiO_2/PANI$ .

Bảng 2. So sánh HSHP của CSP và các tiền chất

Vật liệu	Nồng độ Cd (II) ban đầu (ppm)	Nồng độ Cd (II) sau hấp phụ (ppm)	HSHP (%)
$SiO_2$	30	4,2	86,0
	50	8,1	83,8
	100	30,4	69,6
	200	67,7	66,1
$SiO_2/PANI$	30	2,8	90,7
	50	5,9	88,2
	100	14,3	85,7
CSP	30	2,4	92,0
	50	4,9	90,2
	100	12,6	87,4
	200	26,1	86,9

Bảng 3. Phổ IR của dung dịch Cd (II) trước và sau quá trình hấp phụ

Vật liệu	Giá trị Cd (II) ban đầu	Giá trị Cd (II) sau hấp phụ	$\Delta\delta$
CSP	745,5	814,7	69,2
$SiO_2/PANI$	772,1	837,8	65,6
$SiO_2$	1025,3	1063,5	38,1

Bảng 2 cho thấy ở tất cả các nồng độ ban đầu của Cd (II) thì CSP đều đạt HSHP cao hơn so với  $SiO_2$  và  $SiO_2/PANI$ .  $SiO_2$  chưa loại bỏ được Cd (II) một cách triệt để hoàn toàn, đặc biệt là ở nồng độ

cao (200 ppm). Sau khi biến tính bề mặt  $SiO_2$  với PANI và etanol, HSHP cadimi tăng từ 66 lên 92 %. Bảng giá trị phổ IR của Cd (II) tinh khiết trước và sau hấp phụ được thể hiện trong Bảng 3. Giá trị  $\Delta\delta$  là khoảng chênh lệch phổ hồng ngoại IR của Cd trước và sau hấp phụ. Kết quả trên bảng ta thấy, giá trị  $\Delta\delta$  giảm dần từ ( $\Delta\delta$  CSP) 69,3 > ( $\Delta\delta$   $SiO_2/PANI$ ) 65,8 > ( $\Delta\delta$   $SiO_2$ ) 55,1 tương ứng với HSHP của CSP >  $SiO_2/PANI$  >  $SiO_2$ . Điều này cũng chỉ ra rằng độ liên kết mạnh hơn của CSP so với  $SiO_2/PANI$  và  $SiO_2$  (cường độ của phổ IR tỷ lệ thuận với độ mạnh của liên kết trong chất đó).

#### 4.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Cd (II)

##### 4.3.1. Ảnh hưởng của pH

Từ Hình 4A, có thể thấy HSHP Cd (II) của CSP tăng lên nhanh từ pH 2-5, đạt hiệu quả tối ưu ở pH 6 và giảm dần trong môi trường kiềm. Điều này có thể được giải thích như sau: bề mặt của CSP mang nhiều ion âm hơn, làm tăng cường khả năng hấp phụ các ion dương Cd (II) nhiều hơn. Khi pH trong khoảng 6,5-7 thì HSHP Cd (II) giảm đi, là do quá nhiều ion âm  $OH^-$ , sẽ cạnh tranh với ion âm của CSP, và làm giảm HSHP.

##### 4.3.2. Ảnh hưởng của thời gian

Hình 4B, HSHP của CSP tăng lên và đạt cân bằng sau 150 phút. Tuy nhiên, khi thời gian tiếp tục tăng lên từ 150 đến 300 phút thì quá trình hấp phụ đạt cân bằng, là do tại thời điểm ban đầu Cd (II) bị hấp phụ bởi các tâm hấp phụ. Khi nồng độ Cd (II) ngày càng tăng, các mạng hấp phụ này dần bị bão hòa và lấp đầy ion Cd (II), từ đó hiệu suất hấp phụ không tăng lên nữa.

##### 4.3.3. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ

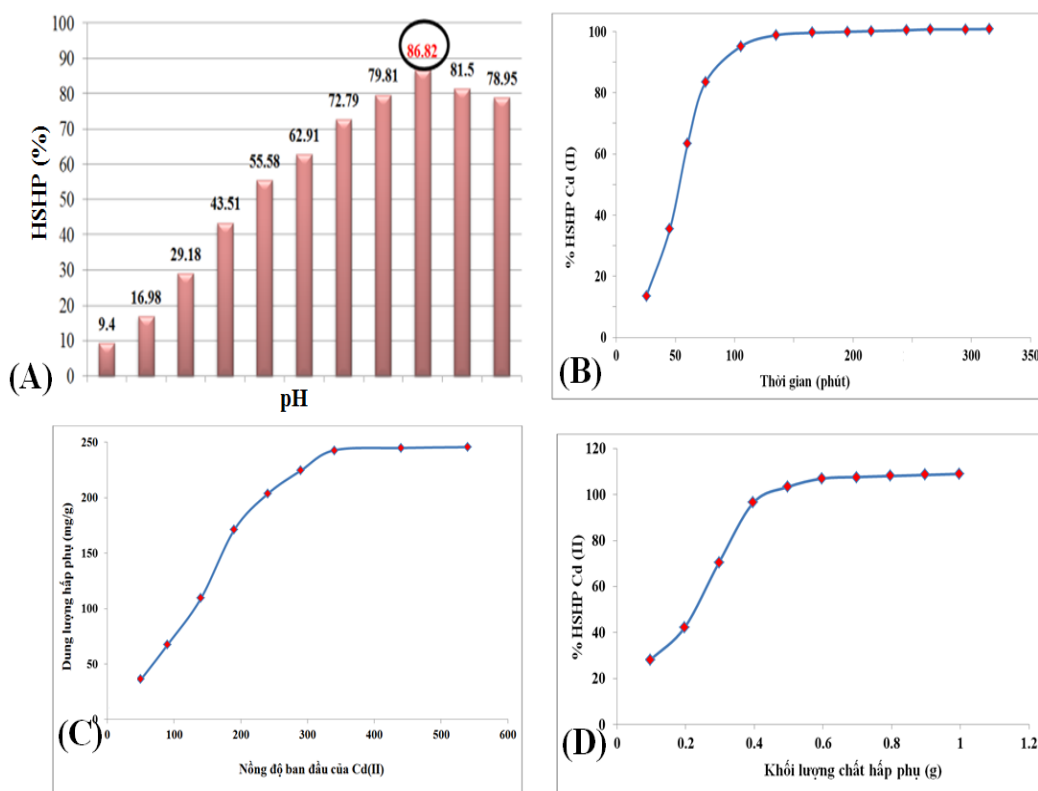
Hình 4D đã chỉ ra trong khoảng từ 0,1 đến 0,7 g CSP, thì HSHP tăng lên nhanh chóng, là do khi tăng lượng CSP thì tổng diện tích bề mặt và số lượng nhóm chức trong vật liệu tăng lên, dẫn đến tăng HSHP. Tuy nhiên, khi tăng khối lượng CSP từ 0,8 đến 1g thì HSHP Cd không tăng lên.

##### 4.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của Cd (II)

Dung lượng hấp phụ Cd (II) tăng lên khi tăng nồng độ Cd (II) ban đầu ( $C_0$ ) và đạt giá trị lớn nhất

khi  $C_0$  của Cd (II) ở 350 ppm (Hình 4D). Khi tăng tiếp  $C_0$  từ 300 đến 500 ppm thì dung lượng hấp phụ giữ ở mức 240 mg/g, cao hơn so với các vật liệu đã được công bố. Điều này được giải thích là khi nồng độ  $C_0$  thấp, các vị trí hấp phụ trên CSP có sẵn cho

các ion Cd (II) nên dung lượng hấp phụ tăng dần theo số lượng ion Cd (II) được giữ lại trên bề mặt Cd (II). Khi  $C_0$  ở 300 ppm trở lên, HSHP đạt giá trị bão hòa do không còn có sẵn các tâm hấp phụ trên bề mặt CSP.



Hình 4 (A). Ảnh hưởng của pH (A) (nồng độ Cd (II) ban đầu 100 ppm, thời gian 100 phút, khối lượng CSP 0,2 g).

Hình 4 (B). Ảnh hưởng của thời gian (pH=6, nồng độ Cd (II) ban đầu 100 ppm, khối lượng CSP 0,2g).

Hình 4 (C), (D). Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu  $C_0$  (C), và khối lượng của CSP lên sự hấp phụ Cd (II) (D) (pH=6, thời gian 100 phút).

#### 4.3.5. Phương trình động học bậc 1 và bậc 2

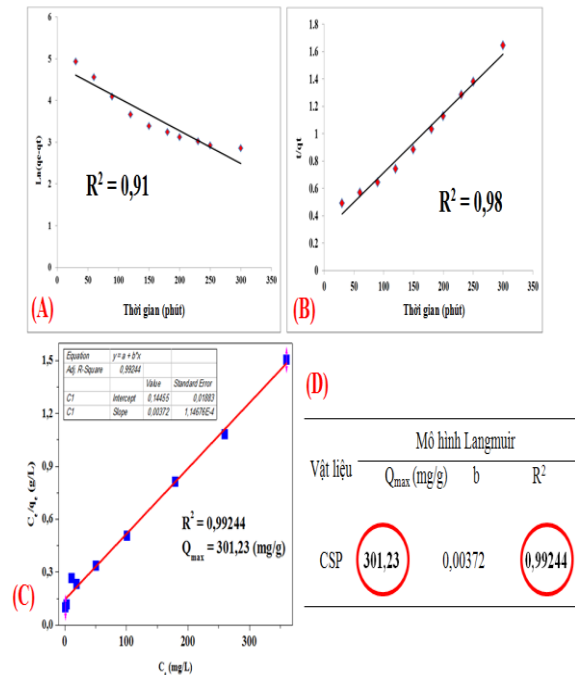
Từ kết quả trên Hình 5A và 5B, có thể kết luận rằng mô hình động học hấp phụ Cd (II) của CSP tuân theo phương trình động học bậc hai do hệ số tương quan  $R^2 = 0,98$  lớn hơn so với mô hình biểu kiến bậc 1 ( $R^2 = 0,91$ ).

#### 4.3.6. Đẳng nhiệt hấp phụ

Hình 5C đã chỉ ra quá trình hấp phụ Cd (II) của CSP phù hợp hơn với mô hình đẳng nhiệt Langmuir, với hệ số tương quan  $R^2$  xấp xỉ 1, chứng minh quá trình hấp phụ đa lớp, với sự phân bố đồng

nhất các mạng hấp phụ trên bề mặt CSP. Các tham số tính toán thu được theo mô hình Langmuir (hình 5D) cho thấy mô hình Langmuir có  $R^2$  cao, nói lên bản chất của quá trình hấp phụ Cd (II). Giá trị  $q_{max}$  thu được từ phương trình Langmuir là 301,23 mg/g và hằng số  $b$  là 0,00372.

Bảng 4 cho thấy, dung lượng hấp phụ tối đa của Cd (II) bằng CSP được tính toán từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir cao hơn giá trị báo cáo trước đây, chỉ ra rằng CSP có thể được sử dụng như một chất hấp phụ đầy tiềm năng để loại bỏ Cd (II) khỏi hệ thống nước thải.



Hình 5. (A) Phương trình động học bậc 1 (A), bậc 2 (B), phương trình đẳng nhiệt Langmuir (C), và (D) các tham số của phương trình đẳng nhiệt Langmuir.

Bảng 4. So sánh khả năng hấp phụ với các vật liệu đã được công bố

Vật liệu	Dung lượng hấp phụ cực đại $q_{max}$ (mg/g)	Tài liệu
Alcaligenes eutrophus	122	[4]
Kraft lignin	137	[5]
Vỏ đậu tương	147	[6]
Bã mía	189	[7]
CSP	301	Nghiên cứu này

## Kết luận

Nghiên cứu bước đầu đã thu được những kết quả khả quan, đã điều chế thành công vật liệu nanocompozit CSP, thân thiện với con người và môi trường. Vật liệu đã xác định được một số đặc trưng chính thông qua các phương pháp và kỹ thuật phân tích vật liệu hiện đại. Đồng thời, nghiên cứu

đã đánh giá được một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ Cadimi của vật liệu nano CSP. Vật liệu có khả năng ứng dụng để loại bỏ Cd (II) trong dung dịch một cách nhanh chóng. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 301,23 mg/g, pH tối ưu là 6, ở thời gian 150 phút. Ngoài ra, hiệu suất hấp phụ của CSP cao hơn so với các vật liệu khác và cao hơn  $SiO_2$  và  $SiO_2/PANI$ , cho thấy ưu điểm của quá trình biến tính bằng PANI, trong dung môi etanol.

## Tài liệu tham khảo

- [1] Q. Yu, J. Xu, J. Liu, B. Li, Y. Liu, Y. Han, Synthesis and properties of PANI/SiO<sub>2</sub> organic-inorganic hybrid films, Applied Surface Science 263 (2012) 532-535. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.100>
- [2] L. Zu, R. Li, Y. Shi, H. Lian, Y. Liu, X. Cui, Z. Bai, Synthesis and characterization of full interpenetrating structure mesoporous polycarbonate-silica spheres and p-phenylenediamine adsorption. Journal of colloid and interface science 419 (2014) 107-113. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.058>
- [3] Osswald, J. and K. Fehr, FTIR spectroscopic study on liquid silica solutions and nanoscale particle size determination. Journal of materials science 41 (2006)1335-1339. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7327-8>
- [4] A. and L. Diels, Biological removal of cadmium by Alcaligenes eutrophus CH34. International Journal of Environmental Science & Technology 1(3) (2004) 199-204. <https://doi.org/10.1007/BF03325833>
- [5] Mohan, D.C.U. Pittman, and P.H. Steele, Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin—a biosorbent. Journal of colloid and interface science 297(2) (2006) 489-504. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.023>
- [6] Benaissa, H. Screening of new sorbent materials for cadmium removal from aqueous solutions. Journal of hazardous materials 132(2) (2006) 189-195. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.085>
- [7] Ibrahim, S.M. Hanafiah, and M. Yahya, Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto sugarcane bagasse. Am. Eurasian J. Agric. Environ. Sci 1 (2006) 179-184. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.040>