

TĂNG CƯỜNG KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CHÌ (Pb^{2+}) BẰNG VẬT LIỆU COMPOSIT ĐIỀU CHẾ TỪ THAN BÃ MÍA VÀ CHITOSAN

ENHANCED LEAD (Pb^{2+}) ADSORPTION USING CHITOSAN COATED SUGAR BAGGASE ASH COMPOSITE MATERIALS

Nguyễn Mỹ Linh, Nguyễn Hoàng Thùy Tiên, Đào Thành Long,
Nguyễn Trương Trọng Nhân
Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP.HCM, Việt Nam

Ngày toà soạn nhận bài 6/5/2019, ngày phản biện đánh giá 16/5/2019, ngày chấp nhận đăng 28/5/2019

TÓM TẮT

Hiện nay, nguồn nước thải từ các khu công nghiệp có chứa kim loại nặng với hàm lượng vượt quá giới hạn cho phép ra môi trường gây nên tình trạng ô nhiễm ở nhiều nơi. Đặc biệt trong đó, chì có khả năng gây ảnh hưởng lớn đến sức khỏe con người và hệ động thực vật. Trong nghiên cứu này, vật liệu hấp phụ được điều chế bằng cách phối trộn chitosan và than bã mía điều chế bằng phương pháp microwave theo tỷ lệ 1:5 (ASB-CBs). Tính chất vật liệu được khảo sát bằng phương pháp phân tích SEM và phổ hồng ngoại FTIR. Các thông số ảnh hưởng đến kết quả hấp phụ kim loại chì như pH, thời gian hấp phụ, liều lượng chất hấp phụ được tiến hành nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu cho thấy pH tối ưu cho quá trình là 5. Các dữ liệu thực nghiệm được mô tả bằng phương trình Freundlich. Các thông số nhiệt động học cũng được tính toán và cho thấy quá trình hấp phụ diễn ra trong điều kiện tự nhiên không cần bổ sung năng lượng.

Từ khóa: Than bã mía; chitosan; chì (Pb^{2+}); hấp phụ; khử kim loại nặng.

ABSTRACT

In recent years, toxic pollutants in industrial wastewater are seriously considered as one of the environmental problems due to the heavy metals present in it. Chitosan and sugar bagasse ash are the well-known biosorbents due to their low cost, available and effective in the adsorption process. In this study, the composite biosorbent was prepared by mixing chitosan and sugar bagasse ash prepared by microwaving at a ratio of 1: 5 (ASB-CBs) in acid condition. Adsorbents were characterized by SEM analysis method and FTIR infrared spectra. The parameters affecting the Pb (II) and Cd (II) adsorption such as pH, adsorption time, a dose of adsorbent was studied by running the batch experiments. Research data show that the optimal pH for the biosorption process is 5.0. Experimental data is described by the Freundlich equation. A thermodynamic process is also studied in which the negative free Gibbs energy indicated the metal ions adsorption on the ASB-CBs was spontaneous and endothermic nature.

Keywords: Sugar bagasse charcoal; chitosan; lead (Pb^{2+}); adsorption; heavy metal removal.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, quá trình phát triển các khu công nghiệp, các khu chế xuất được diễn ra nhanh và mạnh giúp góp phần thúc đẩy tăng trưởng về mặt kinh tế, đầu tư từ nước ngoài và sản xuất công nghiệp. Tuy nhiên, bên cạnh sự chuyển biến tích cực về kinh tế là những tác động tiêu cực đến môi

trường sinh thái do các khu công nghiệp gây ra. Hiện nay, nguồn nước thải từ các khu công nghiệp có chứa kim loại nặng với hàm lượng vượt quá giới hạn cho phép ra môi trường gây nên tình trạng ô nhiễm ở nhiều nơi. Đặc biệt trong đó, chì có khả năng gây ảnh hưởng lớn đến sức khỏe con người và hệ động thực vật. Chì có tác động lên não bộ và hệ thần kinh trung ương gây hôn mê, co giật và thậm chí tử

vong. ... Phơi nhiễm chì cũng gây nên các bệnh thiếu máu, cao huyết áp, suy thận, gây độc cho các cơ quan sinh sản.

Hiện nay, có nhiều phương pháp khác nhau đã được nghiên cứu và áp dụng để tách các kim loại nặng ra khỏi môi trường nước. Một trong các phương pháp đang được nhiều người quan tâm hiện nay là phương pháp hấp phụ do đơn giản trong việc vận hành và đạt hiệu quả cao. Tuy nhiên, phương pháp này tốn nhiều hóa chất, không có tính kinh tế cao và có khả năng phát sinh một lượng bùn lớn nếu sử dụng các loại chất hấp phụ truyền thống và cổ điển. Chính vì vậy, trong thời gian gần đây, có rất nhiều nghiên cứu tận dụng các loại sản phẩm thừa từ nông nghiệp hoặc tự nhiên như vỏ trấu, bã mía, xơ dừa, vỏ tôm làm chất hấp phụ nhằm tiết kiệm chi phí đồng thời hiệu suất hấp phụ tốt. Ứng dụng này có ưu điểm là sử dụng nguồn nguyên liệu rẻ tiền, sẵn có và không đưa thêm vào môi trường các tác nhân độc hại khác... Izzeldin và cộng sự [1] đã có nghiên cứu hấp phụ chì trên vật liệu composit từ bã mía và ống nano carbon. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ tăng lên gấp đôi so với việc sử dụng bã mía thông thường để hấp phụ Pb. Đồng thời nghiên cứu cũng cho thấy quá trình hấp phụ diễn ra tự nhiên không hao tổn năng lượng. Bã mía được tận dụng và điều chế thành than hoạt tính bằng phương pháp Microwave nhằm tăng hiệu suất hấp phụ theo nghiên cứu K.Y.Foo 2013 [2]. Nghiên cứu cho thấy quá trình hấp phụ được mô tả theo đường đẳng nhiệt Langmuir và hiệu suất hấp phụ đối với NH_3 là 138 mg/L.

Chitosan, một chất hấp phụ có nguồn gốc từ vỏ tôm cua, có rất nhiều ứng dụng trong xử lý môi trường như: xử lý kim loại nặng, keo tụ, xử lý chất thải phóng xạ... Đó là các ứng dụng rộng rãi và có giá trị kinh tế nhất của chitosan. Do chitosan có khuynh hướng tích điện tích dương và hấp dẫn các ion kim loại, do đó các kim loại nặng trong nước thải công nghiệp bị tách ra dễ dàng hơn. Một ứng dụng lớn khác của chitosan là xử lý độ đục của nước thải các ngành sản xuất thực phẩm, ứng dụng này dựa vào khả năng trích tách các hợp chất hữu cơ ra khỏi nước thải. Chitosan được ứng dụng rộng rãi và kết hợp với nhiều loại

chất hấp phụ có nguồn gốc tự nhiên như trong nghiên cứu loại bỏ các hợp chất hữu cơ trong nước thải từ vật liệu composit chitosan và than hoạt tính của tác giả A.Venault (2008) [3]. Kết quả cho thấy hiệu suất xử lý lên đến 98%. Điều này chứng tỏ tiềm năng tạo ra một loại vật liệu hấp phụ tối ưu nhằm loại bỏ các chất ô nhiễm có trong nước thải.

Kết quả nghiên cứu sẽ tạo ra một sản phẩm có ý nghĩa về mặt khoa học, nâng cao khả năng loại bỏ màu và kim loại nặng trong nước thải công nghiệp. Đồng thời, vật liệu composit có nguồn gốc từ phế phẩm nông nghiệp và chế biến thủy hải sản sẽ giúp đem lại một nguồn lợi kinh tế lớn do giá thành sản xuất rẻ, hiệu quả xử lý cao, giúp cho các doanh nghiệp giảm được chi phí cho quá trình xử lý nước thải; đồng thời góp phần giải quyết được một lượng lớn chất thải rắn xả thải ra môi trường hàng năm.

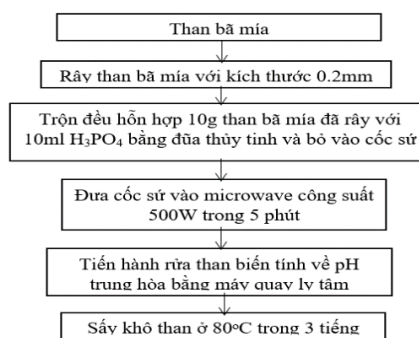
2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Vật liệu

Bã mía được thu gom từ công ty sản xuất mía đường Thanh Long (Tây Ninh). Nguyên liệu được sấy khô (ẩm độ 4%) đảm bảo độ ổn định trước khi tiến hành điều chế vật liệu. Chitosan có độ tinh khiết (85%) được mua từ công ty Sigma Andrich. Dung dịch Pb (II) chuẩn được mua từ công ty Merck (Đức).

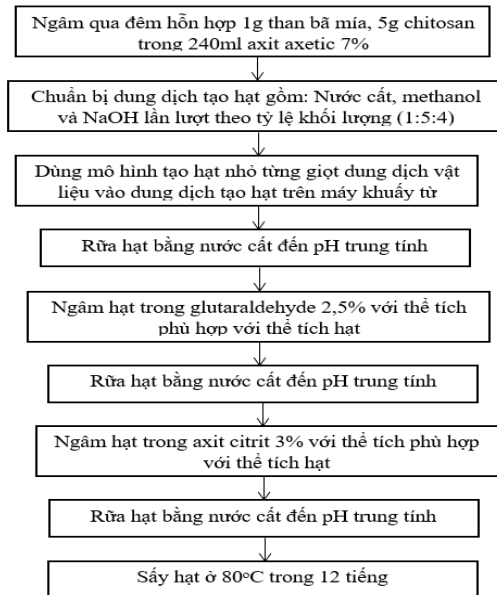
2.2 Điều chế vật liệu

Điều chế than bã mía: Qui trình điều chế than bã mía bằng phương pháp microwave thể hiện theo sơ đồ hình 1. Sau khi sấy khô ở 80°C trong 3 giờ đồng hồ, thu được than bã mía hoạt hóa.



Hình 1. Qui trình điều chế than bã mía

Điều chế vật liệu composit: Sau khi thu được than hoạt hóa từ bã mía ở qui trình trên, tiếp tục tiến hành điều chế vật liệu composit từ chitosan và than hoạt hóa từ bã mía (ASB-CBs). Qui trình điều chế này dựa theo hình 2 dưới đây:



Hình 2. Qui trình điều chế vật liệu composit từ than bã mía và chitosan

2.3 Bố trí thí nghiệm

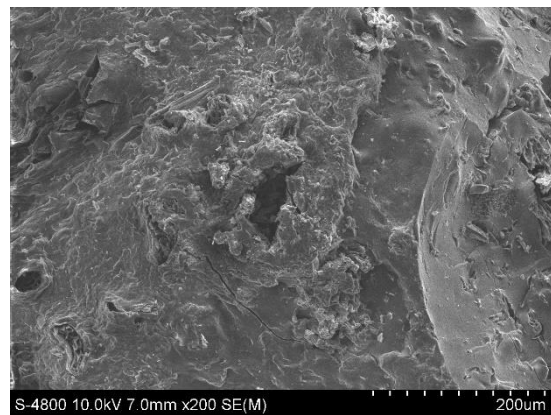
Các thí nghiệm hấp phụ hàng loạt đã được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của các thông số như pH, thời gian tiếp xúc, liều lượng chất hấp thụ, nồng độ kim loại nặng ban đầu đối với hiệu quả loại bỏ các ion Pb (II). Các thí nghiệm theo lô đã được thực hiện bằng cách trộn 2 g L^{-1} của ASB-CB với dung dịch ion kim loại 100 mL. Hỗn hợp được lắc kỹ bằng cách sử dụng máy lắc (LM-570RD) ở tốc độ 200 vòng /phút. Dung dịch sau đó được lọc và nồng độ ion chì còn lại được đo bằng máy cực phổ. Hiệu quả của thời gian khuấy trộn được tiến hành ở mức 303K và 200 vòng/phút với 2 g L^{-1} của ASB-CB. Ảnh hưởng của pH đến hấp thụ ion Pb (II) đã được nghiên cứu trong phạm vi pH từ 3.0-8.0 bằng cách thêm các chất đệm thích hợp như NaOH 0.1 M và H₂SO₄ 0.1M. Ảnh hưởng của nhiệt độ được tiến hành trong phạm vi 298-318 K dưới thời gian khuấy tối ưu và giá trị pH tối ưu. Nồng độ khác nhau của ion kim loại từ 10 đến 150 mg L⁻¹ đã

được nghiên cứu theo pH, nhiệt độ, liều lượng chất hấp phụ và thời gian khuấy trộn như đã được xác định trong các bước trước.

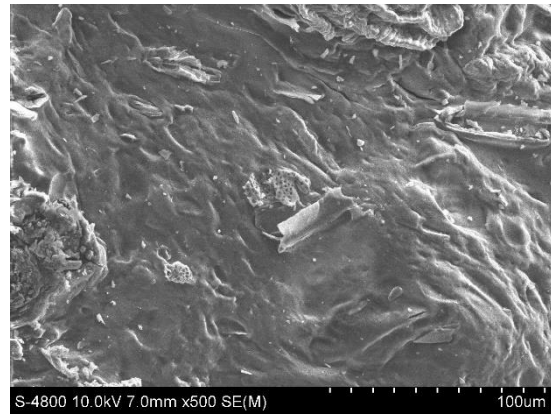
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Tính chất vật liệu hấp phụ

Tính chất của vật liệu hấp phụ được xác định bằng phương pháp phân tích SEM và phổ hồng ngoại FTIR. Hình 3 (a) và (b) cho thấy bề mặt của vật liệu chitosan trước và sau khi bổ sung than hoạt hóa từ bã mía.



(a)

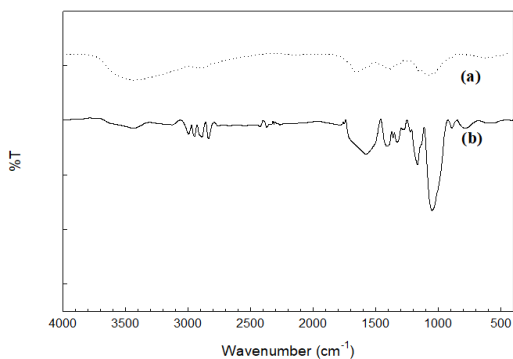


(b)

Hình 3. Hình chụp SEM (a) Bề mặt vật liệu chitosan. (b) Bề mặt vật liệu chitosan sau khi được bổ sung than hoạt hóa từ bã mía.

FTIR là phương pháp xác định các thành phần trong chất cần nghiên cứu dựa trên khả năng hấp thụ bức xạ hồng ngoại. Phương pháp này ghi nhận các dao động đặc trưng của các liên kết hóa học giữa các nguyên tử. Hình 4 cho thấy sự thay đổi rõ rệt trước và sau khi tiến hành phối trộn giữa chitosan và than hoạt hóa từ bã mía. Có sự xuất hiện thêm các nhóm

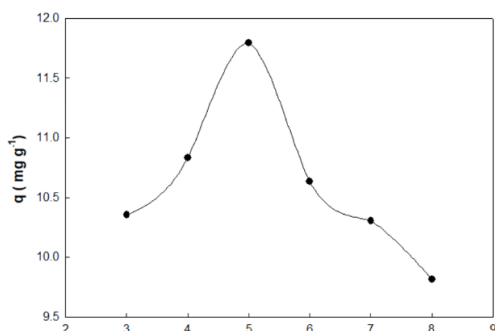
chức được bổ sung vào vật liệu. Tại các vị trí từ 2000 – 3200 cm^{-1} , xuất hiện các nhóm chức -COO; -OH đặc trưng của than hoạt hóa từ bã mía. Trên vật liệu xuất hiện các đỉnh tại vị trí 1000 cm^{-1} và sự tăng cường độ căng từ 1000 – 1800 cm^{-1} cũng cho thấy sự bổ sung các nhóm chức lên chitosan.



Hình 4. Phổ FTIR của: (a) Chitosan trước khi kết hợp với than bã mía; (b) Vật liệu composit ASB-CBs.

3.2 Ảnh hưởng của pH lên hiệu quả hấp phụ

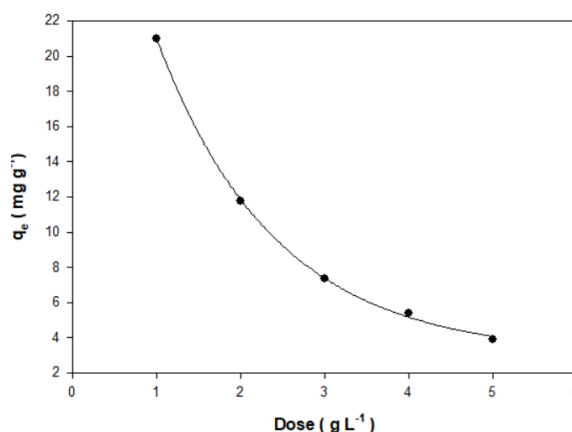
Hình 5 cho thấy những thay đổi của sự hấp phụ Pb (II) của SC-HIS-CCB theo giá trị pH ban đầu. Lượng Pb (II) được hấp phụ tăng khi tăng pH. Khi pH giảm, điện tích bề mặt tổng thể trên hạt trở nên dương, gây ức chế sự tiếp cận của các ion kim loại tích điện dương [4-6]. Lượng Pb (II) tối đa là 11.8 mg g^{-1} ở pH 5.0 ở nồng độ Pb (II) ban đầu là 25 mg L^{-1} . Tuy nhiên, khi pH cao hơn 7.0, khả năng hấp phụ sinh học giảm do sự hình thành kết tủa hydroxit $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Kết quả này tương tự với kết quả thu được trong một số nghiên cứu trước đây [1, 4-8]. Do đó, giá trị pH là 5.0 đã được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 5. Sự ảnh hưởng của pH lên hiệu quả hấp phụ Pb (II).

3.3 Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ lên hiệu quả loại bỏ Pb (II)

Một trong những thông số quan trọng nhất ảnh hưởng mạnh đến khả năng hấp phụ là liều lượng chất hấp phụ. Sự phụ thuộc khả năng hấp phụ Pb(II) vào ABS-CB được nghiên cứu bằng cách thay đổi lượng chất hấp từ 0.5 đến 5 g L^{-1} trong khi vẫn giữ các thông số khác, như pH, thời gian tiếp xúc và Pb (II) ban đầu nồng độ không đổi. Như đã thấy trong hình 6, khả năng hấp phụ giảm khi tăng liều chất hấp phụ. Kết quả này do sự bão hòa của các vị trí hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ do đó khi tăng liều lượng chất hấp phụ cũng không xảy ra sự hấp phụ tiếp.



Hình 6. Sự ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ lên hiệu quả hấp phụ Pb (II)

3.4 Cân bằng đẳng nhiệt và nhiệt động học quá trình hấp phụ

Bảng 1. Thông số đẳng nhiệt quá trình hấp phụ Pb (II) bằng ASB-CB tại nhiệt độ 303°K

Phương trình Langmuir			Phương trình Freundlich		
K_L (Lmg^{-1})	q_{max} (mg g^{-1})	r^2 (-)	$K_F(\text{mg}^{1-(1/n)}$ $\text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	n (-)	r^2 (-)
0.011	185.1 8 ± 6.2	0.9517	3.475	0.7739	0.9958

Các giá trị bảng 1 cho thấy phương trình Freundlich được dùng để mô tả cho số liệu hấp phụ chì trên vật liệu composit với độ tin cậy $R^2 = 0.9958$. Giá trị $n = 0.7739 < 1$ chứng tỏ đây là quá trình hấp phụ hóa học, có xảy ra liên kết giữa các nhóm chức với chì trong cấu tạo của ASB-CB. Điều này phù hợp với kết quả phân tích FTIR đã nêu. Bên cạnh đó, khả

năng hấp phụ cực đại của quá trình $q_{max} = 185.18 \text{ mg g}^{-1}$ chứng tỏ khả năng ứng dụng của vật liệu mới trong thực tế.

Sự phụ thuộc nhiệt độ của quá trình hấp phụ có liên quan đến sự thay đổi trong các thông số nhiệt động như năng lượng tự do (ΔG), entanpy (ΔH) và entropy (ΔS) của quá trình hấp phụ. ΔG_0 đã thu được bằng cách sử dụng mối quan hệ sau:

$$\Delta G = -RT \ln \kappa \quad (1)$$

Trong đó R là hằng số khí ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), k là hằng số cân bằng thu được từ phương trình Freundlich và T là nhiệt độ (K). ΔH và ΔS là các giá trị sử dụng phương trình Van't Hoff:

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2)$$

Giá trị ΔH và ΔS được tính toán bằng phương pháp hồi qui từ độ dốc và độ chặn của đường thẳng Van't Hoff tuyến tính của $\ln k$ qua $1/T$.

Bảng 2 liệt kê các thông số nhiệt động học của quá trình hấp phụ. Giá trị ΔG âm cho thấy quá trình diễn ra tự nhiên và tính khả thi của quá trình hấp phụ sinh học. Giá trị của ΔH và ΔS lần lượt là 22.5 kJ mol^{-1} và $110.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Sự thay đổi entropy dương cho thấy sự ngẫu nhiên tăng lên ở bề mặt chất hấp thụ sinh học trong quá trình hấp thụ sinh học [1, 4-17].

Bảng 2. Giá trị thông số nhiệt động học quá trình hấp phụ Pb (II) trên ASB-CB

Nhiệt độ (°K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-5.647	22.5	110.0
303	-6.094		
308	-8.091		
313	-9.625		

4. KẾT LUẬN

Vật liệu composit được điều chế từ than bã mía bằng phương pháp microwave và chitosan được điều chế thành công. Kết quả phân tích cấu trúc vật liệu SEM và FTIR chứng tỏ có sự thay đổi trên bề chitosan trước và sau khi phối trộn với than hoạt hóa từ bã mía. Kết quả thực nghiệm cho thấy pH =5 là pH tối ưu cho quá trình hấp phụ. Quá trình hấp phụ tuân theo phương trình đẳng nhiệt Freundlich và đạt được hiệu quả hấp phụ lớn nhất $q_{max} = 185.18 \text{ mg g}^{-1}$. Giá trị thông số động học có ΔG âm cho thấy quá trình diễn ra tự nhiên, không cần cung cấp năng lượng.

LỜI CẢM ƠN

Đề tài được thực hiện bằng nguồn kinh phí hỗ trợ từ Chương trình Vườn ươm Sáng tạo Khoa học Công nghệ Trẻ được quản lý bởi Trung tâm Phát triển Khoa học Công nghệ Trẻ, Thành đoàn Thành phố Hồ Chí Minh, theo hợp đồng số “21/2018/HĐ-KHCN-VU”

Tôi xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ từ Khoa CN Hóa học & Thực phẩm trường ĐH Sư phạm Kỹ thuật TP.HCM. Đồng thời, tôi xin chân thành cảm ơn các cộng sự đã giúp đỡ trong thời gian qua.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nyamori, I.A.A.H.M.M.C.N.C.N.N., *Adsorption studies of aqueous Pb(II) onto a sugarcane bagasse/multi-walled carbon nanotube composite*. Physics and Chemistry of the Earth, 2013.
- [2] Foo, K.Y., L.K. Lee, and B.H. Hameed, *Preparation of activated carbon from sugarcane bagasse by microwave assisted activation for the remediation of semi-aerobic landfill leachate*. Bioresource Technology, 2013. 134: p. 166-172.
- [3] Venault A, V.L., Pochat C, Bouyer D, Faur C., *Elaboration of chitosan/activated carbon composites for the removal of organic micropollutants from waters*. Environ Technol, 2008.

- [4] Al-Jariri, J.S. and F. Khalili, *Adsorption of Zn(II), Pb(II), Cr(III) and Mn(II) from water by Jordanian bentonite*. Desalination and Water Treatment, 2010. 21(1-3): p. 308-322.
- [5] Çabuk, A., et al., *Biosorption of Pb(II) by industrial strain of Saccharomyces cerevisiae immobilized on the biomatrix of cone biomass of Pinus nigra: Equilibrium and mechanism analysis*. Chemical Engineering Journal, 2007. 131(1-3): p. 293-300.
- [6] Laus, R., et al., *Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent*. Journal of Hazardous Materials, 2010. 183(1-3): p. 233-241.
- [7] Chen, A.-H., et al., *Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin*. Journal of Hazardous Materials, 2008. 154(1-3): p. 184-191.
- [8] Ngah, W.S.W. and S. Fatinathan, *Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies*. Journal of Environmental Sciences, 2010. 22(3): p. 338-346.
- [9] Bayo, J., *Kinetic studies for Cd(II) biosorption from treated urban effluents by native grapefruit biomass (Citrus paradisi L.): The competitive effect of Pb(II), Cu(II) and Ni(II)*. Chemical Engineering Journal, 2012. 191(0): p. 278-287.
- [10] Hegazi, H.A., *Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents*. HBRC Journal, 2013. 9(3): p. 276-282.
- [11] Khatoun, A., et al., *Chemically oxidized pineapple fruit peel for the biosorption of heavy metals from aqueous solutions AU - Ahmad, Akil*. Desalination and Water Treatment, 2016. 57(14): p. 6432-6442.
- [12] Özer, A. and D. Özer, *Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto S. cerevisiae: determination of biosorption heats*. Journal of Hazardous Materials, 2003. 100(1-3): p. 219-229.
- [13] Sarı, A., et al., *Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (Cladonia furcata) biomass*. Biochemical Engineering Journal, 2007. 37(2): p. 151-158.
- [14] Son, L.N., *Mistletoe leaves as a biosorbent for removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution AU - Van Suc, Nguyen*. Desalination and Water Treatment, 2016. 57(8): p. 3606-3618.
- [15] Sprynskyy, M., et al., *Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. 304(1): p. 21-28.
- [16] Van Suc, N. and L.N. Son, *Mistletoe leaves as a biosorbent for removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution*. Desalination and Water Treatment, 2016. 57(8): p. 3606-3618.
- [17] Wan Ngah, W.S. and M.A.K.M. Hanafiah, *Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review*. Bioresource Technology, 2008. 99(10): p. 3935-3948.

Tác giả chịu trách nhiệm bài viết:

Nguyễn Mỹ Linh

Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Tp.HCM

Email: linhnm@hcmute.edu.vn