

ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ Cr(VI) TRÊN VỎ QUẢ DỪA NƯỚC

ADSORPTION KINETIC MODELS FOR Cr(VI)

ONTO FRUIT COIR PITH OF NIPA PALM

Nguyễn Văn Sức
Nguyễn Phan Thúy Hiền
ĐH Sư Phạm Kỹ Thuật TP. Hồ Chí Minh

TÓM TẮT

Phương pháp nghiên cứu gián đoạn đã được sử dụng để nghiên cứu động học giả đối với sự hấp phụ Cr(VI) bằng vỏ quả dừa nước. Kết quả thu được xác nhận quá trình hấp phụ Cr(VI) tuân theo động học giả bậc hai. Từ mối quan hệ tuyến tính giữa dung lượng hấp phụ với nồng độ chất hấp phụ, dung tích hấp phụ cực đại thu được bằng 90,73 mg/g.

ABSTRACT

Batch experimental mode was used to study pseudo-kinetic models for adsorption of Cr (VI) by fruit coir pith of Nipa Palm. The obtained results confirmed that the adsorption process of Cr (VI) followed the pseudo-second kinetic model. From the linear relation between adsorption capacity and dose of adsorbent, the maximum adsorption capacity, q_{emax} (mg/g) obtained to be of 90.73 mg/g.

1. MỞ ĐẦU

Động học phản ứng là cơ sở để nghiên cứu quá trình hấp phụ bề mặt. Các tham số thu được cho biết trạng thái của hệ và có ý nghĩa trong thực tế để thiết kế hệ thống hấp phụ. Các phương trình động học hấp phụ được xây dựng dựa vào sự biến thiên nồng độ các chất phản ứng hoặc biến thiên dung lượng hấp phụ của chất hấp phụ theo thời gian. Trong trường hợp thứ hai, phương trình động học hấp phụ được gọi là phương trình động học giả bậc nhất hoặc phương trình động học giả bậc hai. Ưu điểm của nghiên cứu động học phản ứng giả bậc nhất hoặc bậc hai là giải quyết được những khó khăn trong nghiên cứu cân bằng hấp phụ đẳng nhiệt đối với những hệ có tốc độ hấp phụ rất chậm. Dựa trên sự biến thiên của tâm hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ theo thời gian, động học giả bậc nhất hoặc bậc hai có thể xác định được dung tích hấp phụ hiệu dụng, tốc độ hấp phụ ban đầu và các hằng số hấp phụ khác mà không cần biết bất kỳ những tham số trong điều kiện cân bằng của hệ.

Trong công trình này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu động học hấp phụ của Cr(VI) bằng vỏ quả dừa nước dựa trên phương trình động học giả bậc nhất của Lagergren và phương trình động học giả bậc hai của Ho để tìm ra sự phù hợp của các kết quả thí nghiệm và kết quả tính theo lý thuyết từ các phương trình động học. Kết quả nghiên cứu thu được sẽ là cơ sở cho áp dụng trong xử lý nước thải chứa Cr(VI) bằng vỏ quả của cây dừa nước, một loại thực vật phân bố khá phong phú ở các tỉnh ven biển miền nam nước ta.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Tất cả các hóa chất sử dụng đều dưới dạng tinh khiết hóa học. Dung dịch Cr(VI) của hãng Merck, có nồng độ 1mg/ml làm dung dịch dự trữ để pha loãng tới các nồng độ thích hợp. Dung

dịch dithiocarbazite 0,01% được điều chế bằng cách hòa tan 0.01 g diethyldithiocarbazite (Merck) trong 100 ml axeton.

2.2 Chuẩn bị vật liệu hấp phụ

Vỏ quả dừa nước được cắt thành lát mỏng (chủ yếu lấy ở phần dưới của quả dừa), đem sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 3 giờ. Vỏ dừa sấy khô được nghiền mịn và rây qua rây có kích thước lỗ 0,5 mm. Phân kích thước hạt bằng 0,5 mm sử dụng cho nghiên cứu quá trình hấp phụ.

2.3. Thí nghiệm hấp phụ

Phương pháp hấp phụ gián đoạn đã được tiến hành để nghiên cứu động học hấp phụ. Trong các bình phản ứng có dung tích 150 ml chứa 50 ml dung dịch Cr(VI) có nồng độ từ 25 – 150 mg/l, pH của các dung dịch phản ứng được điều chỉnh từ 1-8 bằng dung dịch loãng NaOH và HCl. Cho vào mỗi bình chứa dung dịch phản ứng 0,1g vật liệu hấp phụ. Tiến hành lắc trên máy lắc với tốc độ lắc 250 vòng /phút. Sau một khoảng thời gian nhất định (cách nhau 10 phút kể từ lúc bắt đầu lắc), lấy một thể tích nhất định từ các dung dịch phản ứng. Tách pha lỏng khỏi pha rắn bằng ly tâm. Xác định hàm lượng Cr(VI) trong pha lỏng bằng phương pháp so màu với tác nhân tạo phức màu diethyldithiocarbazite theo phương pháp. Để xác định ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ. Phương pháp hấp phụ gián đoạn được tiến hành tương tự với nồng độ của Cr(VI) trong tất cả các bình phản ứng đều bằng 100 mg/l. pH của các dung dịch phản ứng đúng bằng pH được lựa chọn từ thí nghiệm ở trên, tại giá trị pH đó, phần trăm hấp phụ của Cr(VI) đạt giá trị cực đại.

2.4. Phương pháp phân tích số liệu

Nghiên cứu động học hấp phụ của Cr(VI) bằng phương pháp gián đoạn, sử dụng các phương trình động học giả bậc nhất của Lagregren, phương trình động học giả bậc hai của Ho. Mô hình động học giả bậc nhất của Lagregren được biểu diễn theo phương trình:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Trong đó q_e và q_t là dung lượng hấp phụ (mg/g) lúc cân bằng và tại thời gian t , k_1 là hằng số tốc độ của phản ứng hấp phụ giả bậc nhất, g/mg.phút.

Lấy tích phân trong khoảng $t = 0$ tới $t = t$ và $q_t = 0$ tới $q_t = q_e$, phương trình (1) trở thành:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

Mô hình động học giả bậc hai của Ho được biểu diễn:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

k_2 là hằng số tốc độ của phản ứng hấp phụ giả bậc hai (g/mg.phút)

Lấy tích phân giữa $t = 0$, $t = t$ và $q_t = 0$, $q_t = q_t$. Phương trình (3) trở thành:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Tốc độ hấp phụ ban đầu h (mg.g⁻¹.phút⁻¹) được biểu diễn theo phương trình:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

Ngoài hệ số hiệu chỉnh R^2 thu được từ các phương trình tuyến tính (2) và (4), sai số bình phương trung bình (RMSE) và kiểm tra chi-bình phương χ^2 (chi-square test) được sử dụng để xác nhận sự phù hợp giữa các số liệu thu được từ thí nghiệm gián đoạn.

Sai số trung bình bình phương (RMSE) của N lần quan sát được xác định bởi công thức:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (q_{e,exp} - q_{e,calc})^2} \quad (6)$$

Trong đó N là số lần quan sát thí nghiệm, $q_{e,exp}$ là dung lượng hấp phụ xác định bằng thực nghiệm, mg/g , $q_{e,calc}$ là dung lượng hấp phụ tính bằng lý thuyết tại cùng một thời điểm tương ứng với $q_{e,exp}$.

Chi - bình phương, χ^2 được xác định theo phương trình:

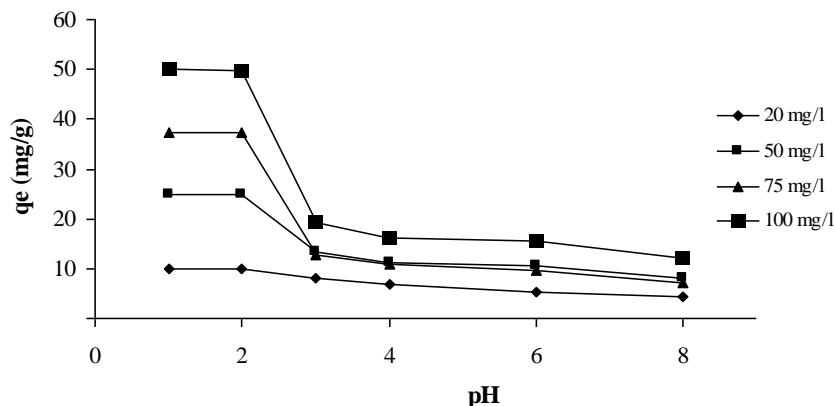
$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,calc}} \quad (7)$$

Giá trị RMSE trong phương trình (6) và χ^2 trong phương trình (7) càng nhỏ thì số liệu thực nghiệm và số liệu lý thuyết càng phù hợp với nhau.

3. KẾT QUẢ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của pH

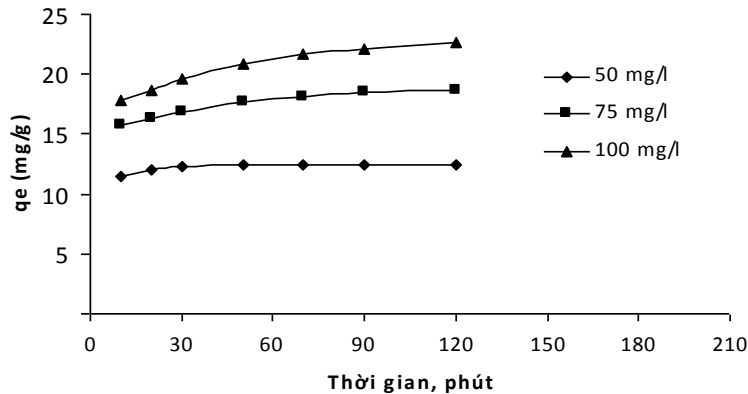
Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ Cr(VI) bằng vỏ quả dứa nước đưa ra trong hình 1. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) đạt cực đại tại pH thấp (từ 2-1) và giảm nhanh bắt đầu từ pH 2 cho tới 3. Từ pH 3 trở đi, sự giảm của dung lượng hấp phụ xảy ra chậm. Nguyên nhân sự thay đổi dung lượng hấp phụ ở các vùng pH khác nhau là do sự thay đổi điện tích trên bề mặt chất hấp phụ. Ở pH thấp ($pH \leq 2$), các tâm hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ bị proton hóa sẽ mang điện tích dương. Trong khi đó, ở $pH = 2$, Cr(VI) phần lớn tồn tại ở dạng các phức anion như $HCr_2O_7^{2-}$ hoặc $Cr_2O_7^{2-}$. Do vậy, trong khoảng pH thấp, quá trình hấp phụ xảy ra là do lực tương tác tĩnh điện. Dung lượng hấp phụ giảm xuống từ pH 2 cho tới 3 xảy ra khi phần lớn các tâm hấp phụ bị chiếm bởi các anion của Cr(VI). Khi $pH > 3$, quá trình hấp phụ xảy ra chậm dần. Hiện tượng này có thể do sự cạnh tranh của ion OH^- và quá trình trao đổi thuận nghịch của ion Cr(VI) với tâm hấp phụ. Từ các kết quả nhận được, $pH = 2$ được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 1. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ Cr(VI) bằng vỏ quả dứa nước

3.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

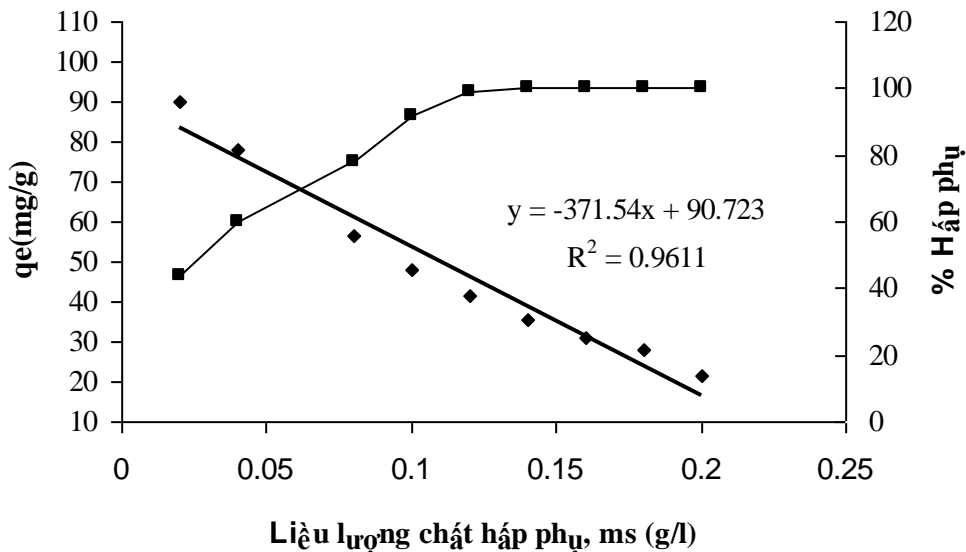
Hình 2 biểu diễn sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ vào thời gian tiếp xúc. Từ các kết quả thu được, có thể kết luận rằng tốc độ hấp phụ ion Cr(VI) xảy ra rất nhanh. Sau thời gian 60 phút, tốc độ hấp phụ đạt cân bằng cho tất cả nồng độ ban đầu của ion Cr(VI).



Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ Cr(VI) bằng vỏ quả dừa nước

3.3. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ

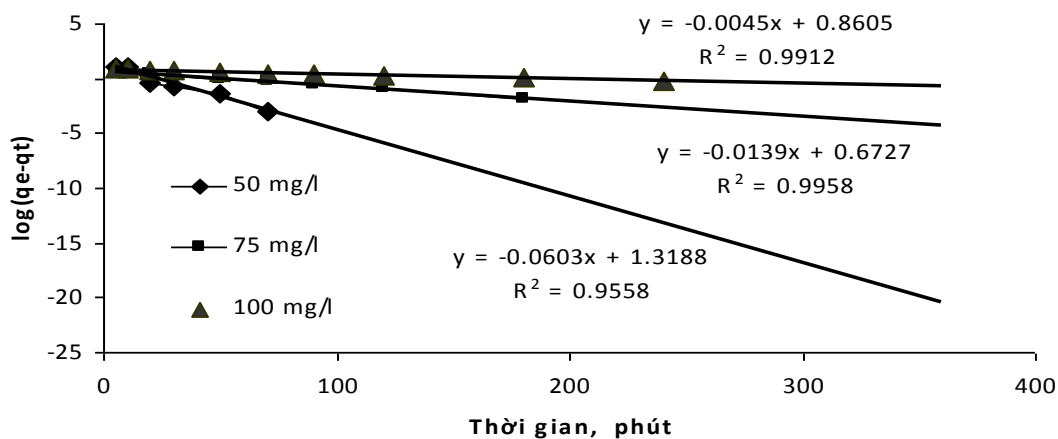
Khi tăng liều lượng chất hấp phụ (m_s) từ 0,02 đến 0,2 g/l, phần trăm hấp phụ tăng lên nhưng dung lượng hấp phụ lại giảm xuống (hình 3). Từ đồ thị biểu diễn dung lượng hấp phụ q_e (mg/g) theo liều lượng chất hấp phụ m_s (g/l) với hệ số hiệu chỉnh $R^2 = 0,961$ có thể thấy sự biến thiên tuyến tính giữa q_e và m_s theo phương trình tổng quát: $q_e = -ams + b$, trong đó b là dung tích hấp phụ cực đại.



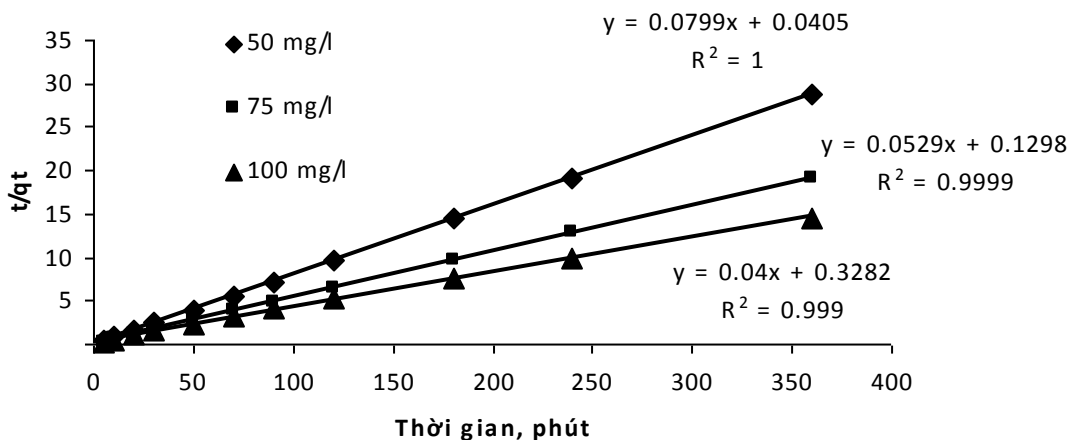
Hình 3. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đối với Cr(VI) tại pH =2

3.4. Động học phản ứng

Các hằng số trong phương trình động học giả bậc nhất và phương trình giả bậc hai được xác định bằng đồ thị tuyến tính tương ứng của $\log(q_e - q_t)$ và $(1/q_e - q_t)$ theo thời gian t (hình 4 và hình 5). Kết quả thu được của hai phương trình động học đưa ra trong bảng 1. Kết quả xác định được chứng tỏ hằng số tốc độ k_1 và k_2 của cả hai phương trình động học đều giảm với sự tăng nồng độ của Cr(VI). Tuy nhiên, hệ số hiệu chỉnh (R^2) đối với động học bậc nhất không đồng nhất ở các dãy nồng độ nghiên cứu, ($R^2 = 0,934, 0,475$ và $0,979$ tương ứng với các nồng độ 50, 100 và 120 mg/l Cr(VI)). Trong khi đó, đối với động học giả bậc hai, ở tất cả nồng độ của Cr(VI), giá trị R^2 gần bằng bằng 1. Mặt khác, dung lượng hấp phụ (q_e) tính theo phương trình giả bậc hai khá phù hợp với kết quả dung lượng hấp phụ tính từ thực nghiệm. Để khẳng định hơn nữa mức độ phù hợp của động học giả bậc hai, ngoài các giá trị hiệu chỉnh R^2 và dung lượng hấp phụ (q_e) cần phải kiểm tra sai số thống kê thu được từ các kết quả thực nghiệm. Phương pháp kiểm tra chi bình phương (χ^2) và sai số bình phương trung bình (RMSE) được tiến hành để đánh giá số liệu thu được từ kết quả thực nghiệm và lý thuyết. Các kết quả thu được từ phương trình (6) và (7) đưa ra trong bảng 1 cho thấy giá trị χ^2 và RMSE đối với phương trình giả định bậc hai nhỏ hơn nhiều so với phương trình giả bậc nhất. Từ các kết quả thu được, có thể khẳng định quá trình hấp phụ Cr(VI) bằng vỏ quả dừa nước tuân theo động học giả bậc hai. Kết quả nghiên cứu tốc độ ban đầu (h) của sự hấp phụ Cr(VI) bằng vỏ quả dừa nước cho thấy, khi nồng độ Cr(VI) trong dung dịch hấp phụ tăng, tốc độ hấp phụ ban đầu giảm xuống (bảng 1). Điều này có thể giải thích do sự cản trở lẫn nhau của các ion Cr(VI) trong quá trình khuếch tán từ dung dịch đến bề mặt chất hấp phụ.



Hình 4. Động học giả bậc nhất của sự hấp phụ Cr(VI) bằng vỏ quả dừa nước tại pH =2



Hình 5. Động học giả bậc hai của sự hấp phụ Cr(VI) bằng vỏ quả dừa nước tãi pH = 2

Bảng 1. Các tham số trong động học giả bậc nhất và động học giả bậc hai

Cr(VI) mg/l	Động học giả bậc nhất				Động học giả định bậc hai				
	k_1 (g/mg.phút)	q_e (mg/g)	q_e^* (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.phút)	q_e (mg/g)	q_e^* (mg/g)	R^2	h (mg/g.phút)
50	0,012	0,56	24,8	0,934	0,1455	25,0	24,8	0,999	90,91
100	0,044	3,85	49,9	0,475	0,0308	50,0	49,9	0,999	76,92
120	0,048	16,6	59,2	0,979	0,0067	62,5	59,2	0,999	26,31
	RMSE = 67,30, $\chi^2 = 96,91$				RMSE = 3,269, $\chi^2 = 0,181$				

q_e and q_e^* là các số liệu tính toán tương ứng từ thực nghiệm và lý thuyết

4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả thu được bằng phương pháp thí nghiệm gián đoạn đối với sự hấp phụ Cr(VI) bằng vỏ quả dừa nước có thể rút ra những kết luận sau đây:

- Tốc độ hấp phụ xảy ra rất nhanh. Sau 60 phút, quá trình hấp phụ đã đạt tới trạng thái cân bằng.
- pH tối ưu của môi trường hấp phụ rất thấp (từ 1- 2).
- Dung lượng hấp phụ giảm tuyến tính theo liều chất hấp phụ. Tuy nhiên, phần trăm hấp phụ tăng theo sự tăng của liều lượng chất hấp phụ.
- Quá trình hấp phụ Cr(VI) bằng vỏ quả dừa nước tuân theo phương trình giả bậc hai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Greenber, A.E., Trussel, R. and Clesceri, L.S. *Standard method for the examination of waste and wastewater*, 16th ed. America Public Health Association, Washington, DC (1985).

- Ho, Y.S., Ofomaja, A. E. Pseudo-second-order for lead ion adsorption from aqueous solution onto palm kernel fiber. *J. of Hazardous Materials*, B129, (2006) 137-142.
- Ho, Y.S., Wang, C.C. Pseudo isotherm for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process Biochemistry*, 39 (2004) 759-763.
- Sahmoune, M.N., Louhab, K., Boukhiar, A. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution using bacterium biomass *Streptomyces riosus*, *Int. Environ. Res.*, 3 (2009) 229 - 238.
- Samarghaudi, M.R., Hadi, M., Moayedi, S., Barjasteh Askari, F. Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activation carbon, Iran. *J. Environ. Health Eng.* 6 (2009) 285 - 294.
- Souag, R., Touaibia, D., Benayada, B., Boucenna, A. Adsorption of heavy metals (Cd, Zn, and Pb) from water using keratin powder prepared from algerian sheep hoofs, *European J. of Sci. Research*, 35 (2009) 416 - 425.