

LOẠI ION ĐỒNG (II) BẰNG TRỎ TRÁU

Đoàn Văn Hồng Thiện¹, Phạm Hòa Thái¹, Phạm Thị Mè¹, Lê Đức Duy¹ và Nguyễn Minh Nhật¹

¹ Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

Thông tin chung:

Ngày nhận: 07/06/2014

Ngày chấp nhận: 30/10/2014

Title:

Removal of copper (II) ions by using rice husk ash

Từ khóa:

Trỏ trấu, hấp phụ, ion Cu(II)

Keywords:

Rice husk ash, adsorption, Cu(II) ions

ABSTRACT

Rice husk ash was obtained after burning of rice husk in the air. The rice husk ash was then calcinated at 650°C for 1 hour to produce activated rice-husk ash (RHA). The main composition of RHA was is activated silica which can be used to remove Cu(II) ions by batch adsorption method. The IR spectra, XRD patterns, SEM images and BET adsorption were used to determine the silica structural composition and characteristics of RHA. In this research, The RHA was applied for the removal of Cu(II) ions using by anbatch adsorption method. The batch adsorption was used in this research. The factors affecting the absorption of Cu(II) ions under investigation included effects of the main parameters were investigated, including: pH, adsorbent amounts, contact time and the initial concentration of Cu(II). The maximum adsorbtion capacity of RHA for Cu (II) ions was 4,1 mg/g.

TÓM TẮT

Vỏ trấu được đốt cháy ngoài không khí, sau đó sản phẩm được nung trong lò nung ở nhiệt độ 650°C trong thời gian 1 giờ. Sản phẩm trỏ trấu (RHA) thu được chứa nhiều silica tinh thể và được ứng dụng cho việc loại bỏ ion Cu(II) bằng phương pháp hấp phụ. Các phương pháp phân tích phổ hồng ngoại (FTIR), phổ nhiễu xạ tia X (XRD), ảnh dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM) và hấp phụ BET được sử dụng để xác định thành phần cấu trúc silica trong RHA và các đặc tính của RHA. Bề hấp phụ gián đoạn được tiến hành để khảo sát khả năng loại bỏ ion Cu (II) trong nghiên cứu này. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ được khảo sát gồm có: pH, lượng chất hấp phụ, thời gian tiếp xúc và nồng độ đầu của ion Cu(II). Dung lượng hấp phụ cực đại của RHA đối với ion Cu(II) là 4,1 mg/g.

1 GIỚI THIỆU

Kim loại nặng (KLN) là một trong những tác nhân lớn gây ô nhiễm môi trường do đó vấn đề loại trừ ion KLN đang trở nên cấp thiết hiện nay (Iqbal, *et al.*, 2009, Mance, 1987, Momodu, *et al.*, 2010). Trong số tất cả các ion KLN thì đồng là ion điển hình nhất và có mặt ở hầu hết các loại nước thải. Ion đồng có rất nhiều trong nước thải các nhà máy sản xuất điện tử, luyện kim và xi mạ (Farooq, *et al.*, 2010, Gupta, 1998). Đồng là một nguyên tố vi

lượng cần thiết cho cây trồng nhưng ở nồng độ cao nó trở nên độc hại đối với người, động vật và cây cối (Brewer, 2009, Maksymiec, 1998). Hấp phụ là phương pháp có nhiều ưu điểm và được sử dụng rộng rãi do xử lý nhanh, dễ chế tạo thiết bị và đặc biệt là có lợi ích về kinh tế. Than hoạt tính là chất hấp phụ thường được sử dụng nhưng rất đắt tiền và do đó xuất phát từ nguồn phế thải phong phú của ngành nông nghiệp (Biomass) vỏ trấu được coi là ứng cử viên sáng giá nhất (Bogdanov, *et al.*, 2012, Chungsangunsit, *et al.*, 2009). Trong vỏ trấu có

chứa hàm lượng lớn nguyên tố Si vì thế khi được đốt và nung, vỏ trấu sẽ biến thành tro trấu có chứa nhiều silica (SiO₂) với các dạng thù hình khác nhau (Della, *et al.*, 2002, Kalapathy, *et al.*, 2000, Xiong, *et al.*, 2009). Việc tạo thành các dạng thù hình phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện nung với hai thông số quan trọng là nhiệt độ và thời gian nung (Ngo, 2006, Patel, *et al.*, 1987, Ramzaniapour, *et al.*, 2009). Silica vô định hình có cấu trúc xốp và có diện tích bề mặt riêng lớn hơn silica tinh thể do đó sẽ hấp phụ tốt hơn (Ngo, 2006, Stallons, *et al.*, 2001). Do vậy, RHA đã được ứng dụng làm chất hấp phụ các hợp chất hữu cơ trong nước (Daud, *et al.*, 2010, Mahvi, *et al.*, 2004, Manique, *et al.*, 2012) và vấn đề hấp phụ ion KLN cũng được khảo sát qua (El-Said, *et al.*, 2010, Johan, *et al.*, 2011). Tuy nhiên, những sản phẩm tro trấu thường có những đặc tính khác nhau do quá trình chế tạo khác nhau trong mỗi nghiên cứu. Vì vậy, ở đề tài này chúng tôi nghiên cứu chế tạo sản phẩm tro trấu chứa nhiều silica vô định hình có cấu trúc xốp và bề mặt riêng lớn để ứng dụng hấp phụ ion Cu²⁺ trong dung dịch.

Trong nghiên cứu này, ion KLN được chọn là ion đồng (II), chất hấp phụ là RHA thu được từ vỏ trấu thông qua nung và có điều khiển quá trình nung để thu được RHA chứa nhiều silica vô định hình. Ion đồng (II) hấp phụ trên bề mặt silica được khảo sát qua các thông số pH, thời gian hấp phụ, lượng tro trấu và nồng độ ion đồng ban đầu.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Hóa chất và vật liệu

Dung dịch muối đồng (II) chuẩn với nồng độ 1000 mg/L, axit clohydric (HCl), natri hiđroxit (NaOH) được mua từ công ty Merck (Đức). Vỏ trấu được lấy từ huyện Càng Long, tỉnh Trà Vinh.

2.2 Phương pháp điều chế tro trấu RHA

100 g vỏ trấu được rửa và khuấy với nước cất trong 2 giờ, sau đó được khuấy với dung dịch HCl 1 M trong 60 phút và phơi khô rồi đem đốt ở ngoài không khí cho đến khi cháy hết trấu sống thu được vỏ trấu sau khi đốt chứa nhiều carbon. Vỏ trấu sau khi đốt được nung trong lò nung ở nhiệt độ 650 °C trong thời gian 60 phút thu được sản phẩm tro trấu RHA.

2.3 Khảo sát bề mặt và cấu trúc RHA

RHA được quan sát bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét SEM, xác định thành phần nhóm chức bằng phương pháp đo phổ hồng ngoại IR, khảo sát cấu trúc thông qua đo nhiễu xạ tia X (XRD). Tiến hành đo BET xác định diện tích bề mặt riêng của RHA.

2.4 Hấp phụ đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir

Hấp phụ đẳng nhiệt là yếu tố quan trọng nhất trong quá trình nghiên cứu, được tiến hành bằng các thí nghiệm hấp phụ sử dụng nồng độ ion Cu(II) ban đầu thay đổi từ 25 đến 125 mg/L ở pH được ấn định ngẫu nhiên pH = 4 lượng RHA là 0,5 g và thời gian tiếp xúc 60 phút. Dung lượng hấp phụ (mg/g) được tính toán theo phương trình:

$$Q_e = \frac{C_o - C_e}{W} \times V \quad (1)$$

Trong đó: Q_e là dung lượng hấp phụ, mg/g

C_o, C_e lần lượt là nồng độ Cu(II) ban đầu và sau hấp phụ, mg/L

V là thể tích dung dịch Cu(II), mL

W là khối lượng RHA sử dụng, g

2.5 Nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số

Hấp phụ bề gián đoạn được tiến hành để nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số chính của quá trình hấp phụ. RHA được cho vào cốc chứa 50 mL dung dịch Cu(II) với nồng độ 27,6 mg/L. Sau khi khuấy từ ở tốc độ 250 vòng/phút ở nhiệt độ phòng, các dung dịch được ly tâm ở tốc độ 6000 vòng/phút trong 20 phút và phần dung dịch thu được đem đi định lượng bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử AAS.

Ảnh hưởng của lượng RHA: 0,5; 0,8; 1,2; 1,5 g RHA được sử dụng cho các thí nghiệm tại pH = 4 và thời gian tiếp xúc là 60 phút.

Ảnh hưởng của pH: pH được thay đổi từ 2 đến 5 và được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0,1 N và HCl 0,1 N. Thời gian tiếp xúc là 60 phút ứng với 0,5 g RHA.

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc: Các thí nghiệm được tiến hành ở pH = 5, thời gian tiếp xúc thay đổi từ 20, 40, 60, 90 và 120 phút ứng với lượng RHA là 0,5 g.

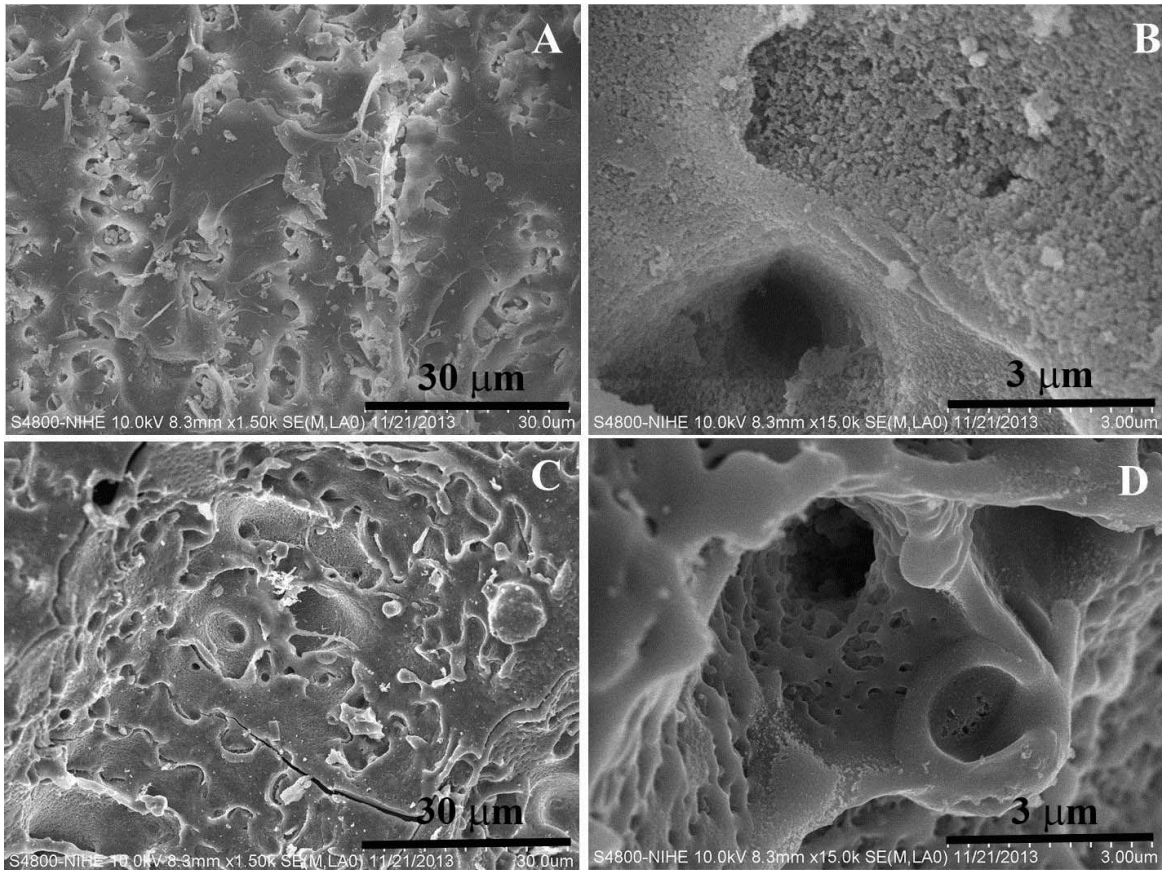
3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Cấu trúc, tính chất và thành phần RHA

3.1.1 Kết quả ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Hình 1 biểu diễn ảnh tro trấu dưới kính hiển vi

điện tử quét (SEM). Đối với RHA, bề mặt có rất nhiều lỗ xốp so với tro trấu phụ phẩm với bề mặt nhẵn bóng, ít lỗ xốp. Qua đó, chúng ta có thể tiên đoán rằng diện tích bề mặt của tro trấu tổng hợp cao hơn diện tích bề mặt của tro trấu phụ phẩm.

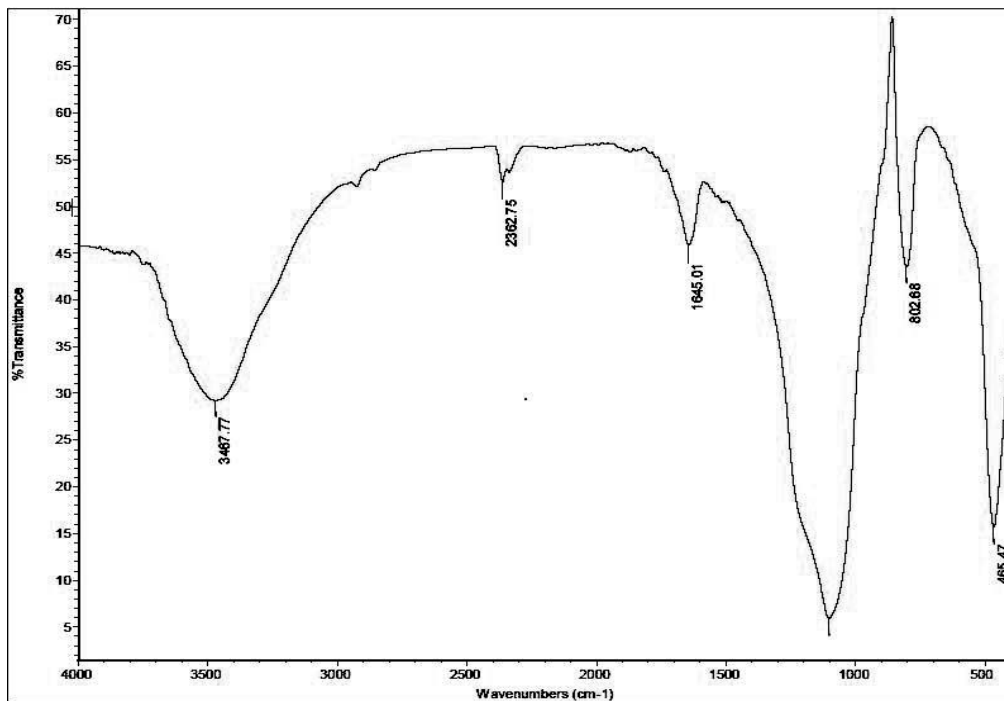


Hình 1: Ảnh SEM bề mặt của tro trấu điều chế: A. độ phóng đại 1.500 lần, B. độ phóng đại 15.000 lần; của tro trấu phụ phẩm: C. Độ phóng đại 1.500 lần, D. Độ phóng đại 15.000 lần

3.1.2 Kết quả đo phổ hồng ngoại IR

Hình 2 biểu diễn phổ hồng ngoại IR của RHA. Phổ IR cho thấy các mũi đặc trưng cho các kiểu dao động khác nhau của các nhóm chức bề mặt. Nhóm - OH tương ứng với mũi 3468 cm^{-1} . Dao

động hóa trị của nhóm siloxan (Si-O-Si) tương ứng với mũi 1111 cm^{-1} . Dao động của nhóm Si-OH tương ứng với mũi 803 cm^{-1} . Biến dạng góc trong nhóm siloxan (Si-O-Si) tương ứng với mũi 465 cm^{-1} .

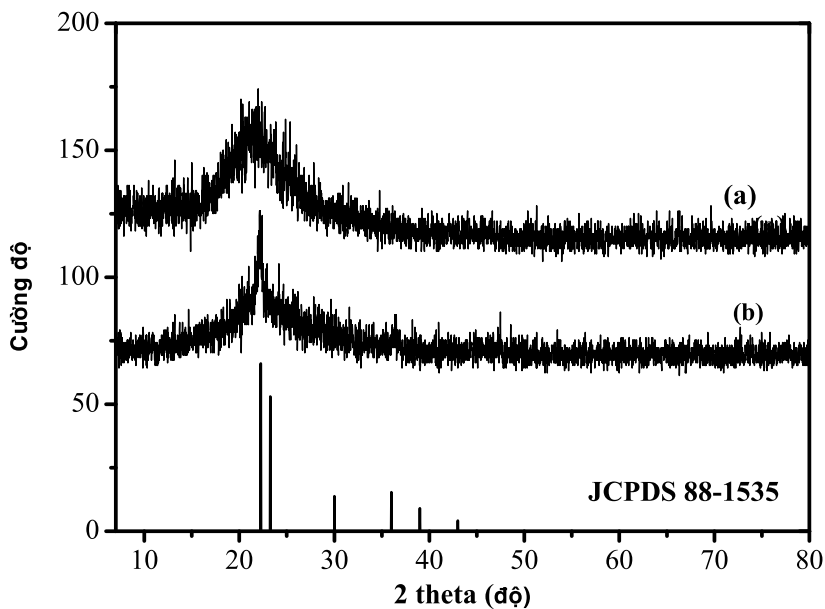


Hình 2: Phổ hồng ngoại IR của RHA

3.1.3 Kết quả XRD

Hình 3 biểu diễn phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của tro trấu. Phổ XRD của RHA và của tro trấu phụ phẩm đều xuất hiện một peak rộng ở góc $2\theta = 15\div 30^\circ$ đặc trưng cho cấu trúc vô định hình của SiO_2 . Tuy nhiên đối với tro trấu phụ phẩm thì tại đây

cũng xuất hiện peak nhọn ở góc $2\theta = 22,14^\circ$ và $22,2^\circ$ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của SiO_2 trong khi đó ở RHA thì chỉ có 1 peak duy nhất $2\theta = 15\div 30^\circ$, không có peak đặc trưng nào khác. Từ đây kết luận rằng RHA chứa chủ yếu là SiO_2 vô định hình còn tro trấu phụ phẩm chứa cả SiO_2 vô định hình và SiO_2 tinh thể.

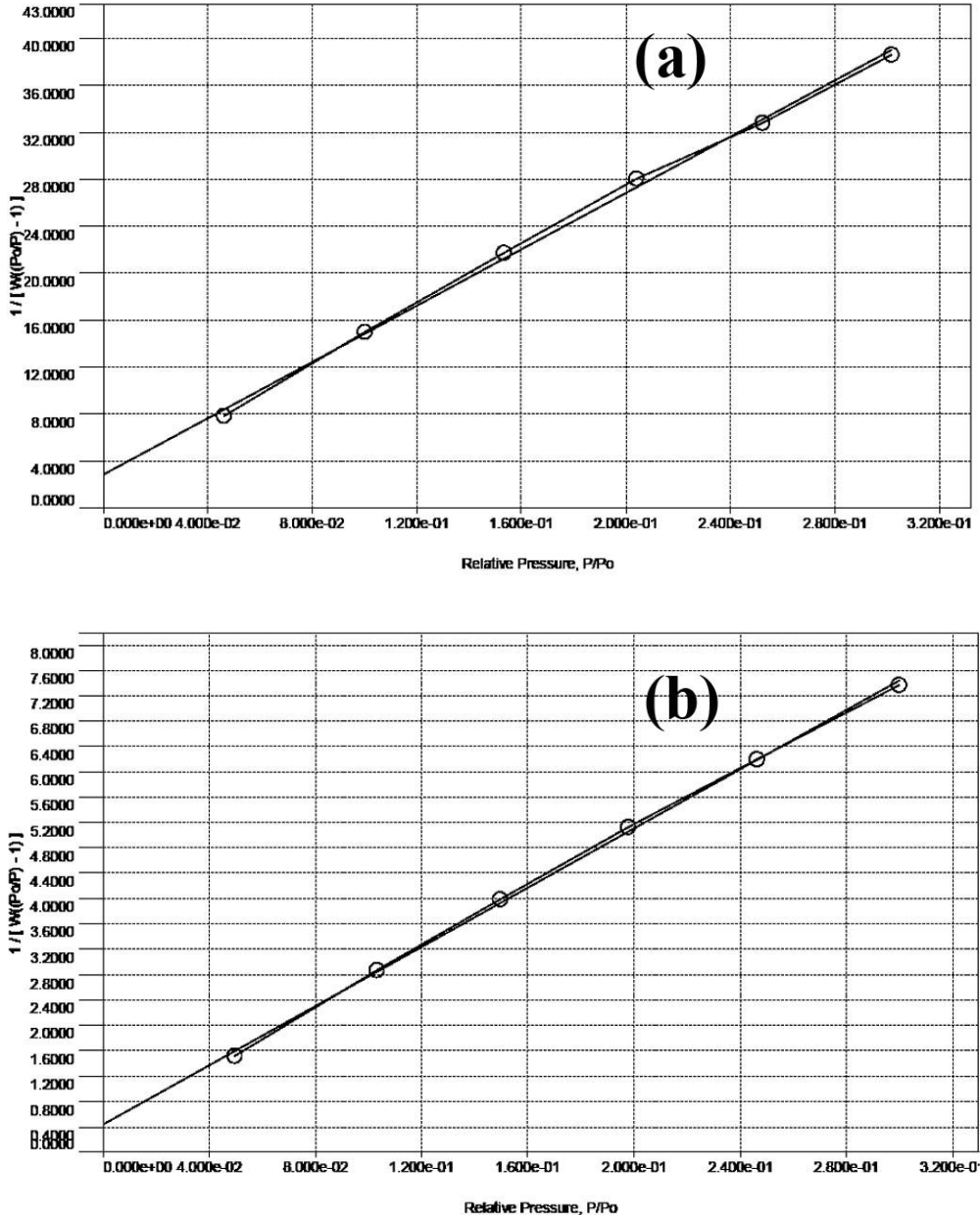


Hình 3: Phổ XRD của: (a) Tro trấu phụ phẩm, (b) tro trấu tổng hợp

3.1.4 Kết quả đo BET

Hình 4 biểu diễn kết quả hấp phụ BET của nitơ lên bề mặt tro trấu. Kết quả thu được cho thấy mẫu tro trấu phụ phẩm có diện tích bề mặt riêng là 28,35 m²/g trong khi bề mặt riêng của RHA đo

được là 146,4 m²/g. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với giả thuyết ban đầu và kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X. Diện tích bề mặt riêng lớn của tro trấu tổng hợp sẽ mang lại hiệu quả hấp phụ ion đồng (II).



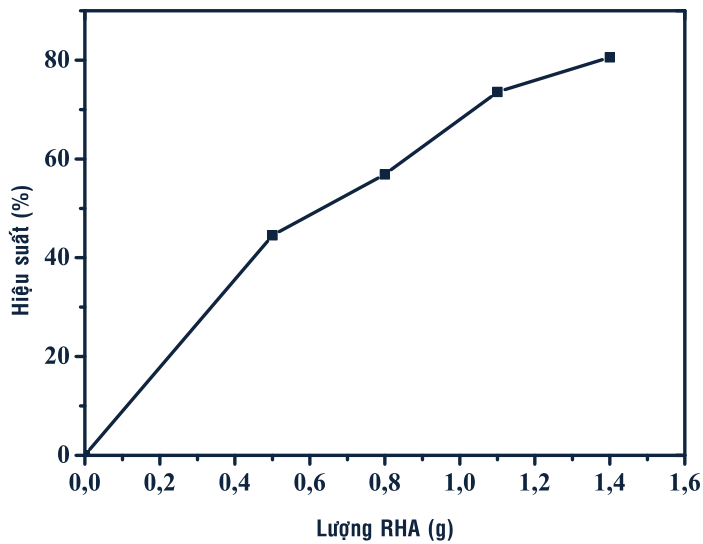
Hình 4: Đồ thị hấp phụ BET của N₂ lên bề mặt tro trấu: (a) tro trấu phụ phẩm; (b) tro trấu tổng hợp

3.2 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các thông số của quá trình hấp phụ

3.2.1 Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Hình 5 biểu diễn sự ảnh hưởng của lượng tro

trấu điều chế đến hiệu suất hấp phụ. Từ đồ thị, dễ nhận thấy rằng khi lượng RHA tăng thì hiệu suất hấp phụ cũng tăng theo do bề mặt còn trống của RHA. Hiệu suất hấp phụ cao nhất đạt 81% tương ứng với 1,4 g tro trấu.

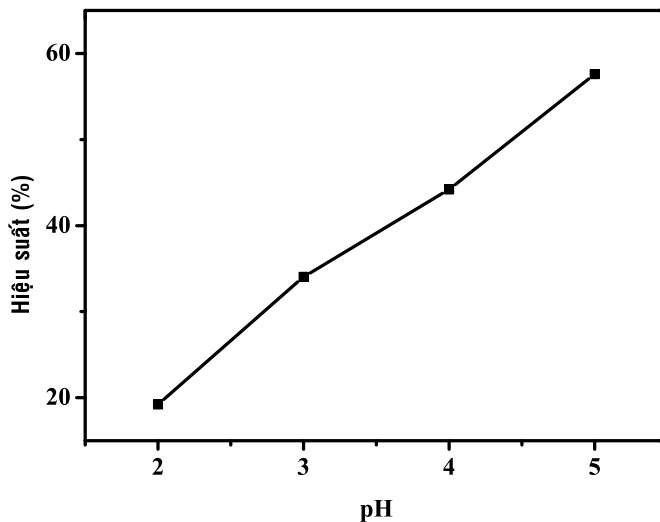


Hình 5: Sự ảnh hưởng của lượng RHA đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ

3.2.2 Ảnh hưởng của pH

Hình 6 biểu diễn ảnh hưởng của pH lên hiệu suất hấp phụ. Khi pH tăng từ 2 đến 5 làm cho hiệu suất hấp phụ tăng do ở pH thấp thì nồng độ ion H⁺

cao, xảy ra sự cạnh tranh hấp phụ ion H⁺ với ion Cu²⁺. Thí nghiệm không được tiến hành ở môi trường kiềm vì sẽ xảy ra kết tủa Cu(OH)₂. Như vậy pH tốt nhất cho quá trình hấp phụ ion Cu²⁺ là pH = 5.

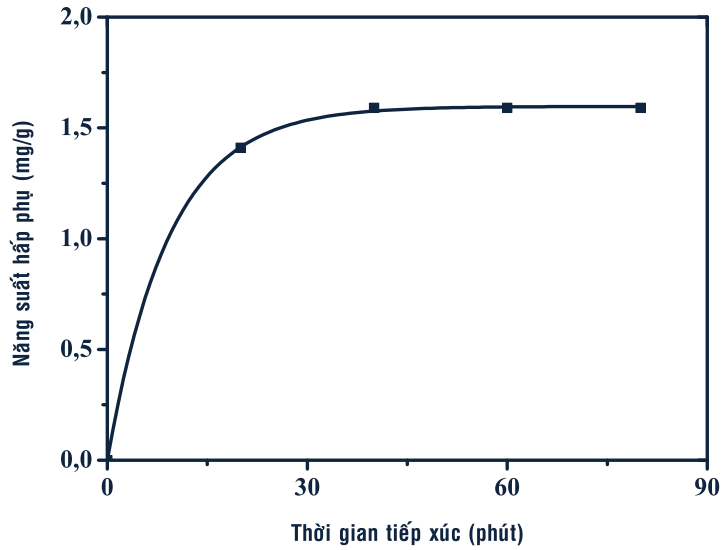


Hình 6: Ảnh hưởng của pH lên hiệu suất hấp phụ

3.2.3 Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Hình 7 biểu diễn ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc vào hiệu suất hấp phụ. Hiệu suất hấp phụ tăng

mạnh theo thời gian tiếp xúc và sau đó đạt trạng thái cân bằng sau 40 phút. Trạng thái cân bằng được giải thích do ion Cu (II) chiếm đầy bề mặt tro trấu.



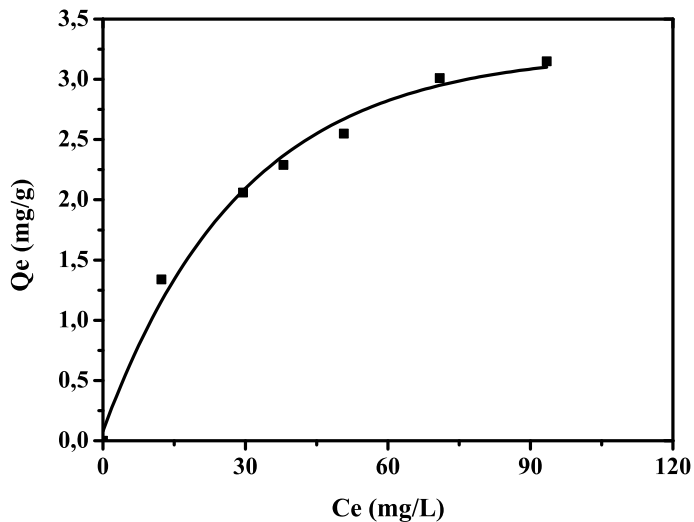
Hình 7: Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc lên hiệu suất hấp phụ

3.3 Kết quả nghiên cứu hấp phụ đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir

Hình 8 biểu diễn đường cong hấp phụ cân bằng của ion Cu (II). Năng suất hấp phụ Q_e phụ thuộc vào nồng độ cân bằng C_e . Từ đường cong hấp phụ cân bằng, phương trình hấp phụ đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir được thiết lập. Phương trình Langmuir được chuyển sang dạng tuyến tính:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \tag{2}$$

Trong đó, C_e là nồng độ lúc đạt cân bằng của ion đồng (mg/L). Q_e là dung lượng hấp phụ lúc đạt cân bằng (mg/g). Q_m là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g). K_L là hằng số của mô hình Langmuir (mg/L).

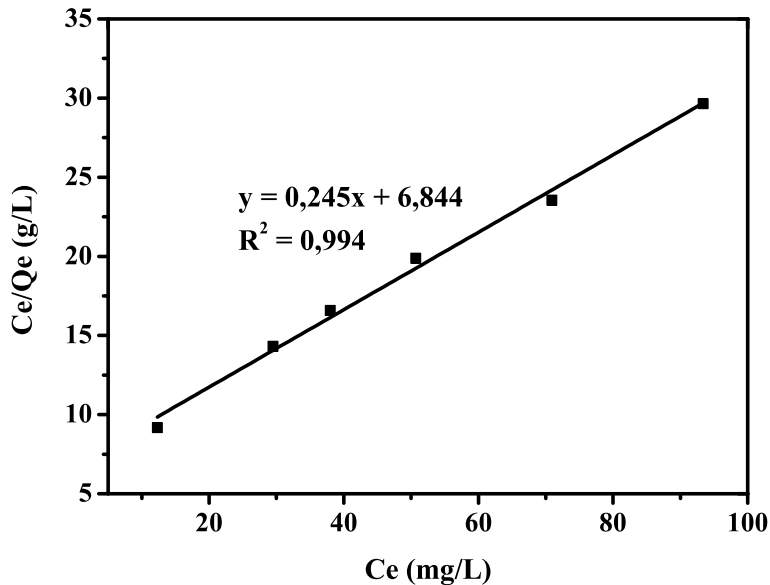


Hình 8: Hấp phụ cân bằng của ion Cu(II)

Hình 9 biểu diễn dạng tuyến tính của phương trình hấp phụ Langmuir. Phương trình tuyến tính được suy ra từ kết quả thí nghiệm hấp phụ cân

bằng của ion Cu(II): $\frac{C_e}{Q_e} = 0,245C_e + 6,844$ với

hệ số tương quan $R^2=0,994$. Đối chiếu với phương trình (2), năng suất hấp phụ cực đại của ion Cu(II) là $Q_m = 4,1 \text{ mg/g}$ và hệ số của phương trình Langmuir là hằng số $K_L = 0,036$.



Hình 9: Dạng tuyến tính của phương trình hấp phụ Langmuir

4 KẾT LUẬN

RHA được điều chế bằng phương pháp xử lý nhiệt ở 650°C trong thời gian 60 phút. Sản phẩm RHA thu được chứa chủ yếu là SiO₂ với bề mặt nhiều lỗ xốp và diện tích bề mặt riêng lớn hơn so với tro trấu phụ phẩm. Kết quả hấp phụ thu được nghiệm đúng theo mô hình Langmuir. Các thông số chính đã được khảo sát bao gồm pH tối ưu là 5, thời gian đạt hấp phụ cân bằng sau 40 phút và hiệu suất hấp phụ tăng khi tăng lượng RHA. Năng suất hấp phụ cực đại là 4,1 mg/g.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn sự tài trợ kinh phí từ đề tài sinh viên 2013, Trường Đại học Cần Thơ và sự đóng góp ý kiến quý báu từ các thầy cô trong Bộ môn Công nghệ Hóa học – Trường Đại học Cần Thơ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bogdanov, B., I. Markovska, Y. Hristov and D. Georgiev, 2012. Lightweight Materials

Obtained by Utilization of Agricultural Waste. Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology: 725-728.

2. Brewer, G. J., 2009. Risks of copper and iron toxicity during aging in humans. Chemical research in toxicology: 319-326.
3. Chungsangunsit, T., S. H. Gheewala and S. Patumsawad, 2009. Emission assessment of rice husk combustion for power production. World Acad Sci Eng Technol: 1070-5.
4. Daud, N. and B. Hameed, 2010. Decolorization of Acid Red 1 by Fenton-like process using rice husk ash-based catalyst. Journal of Hazardous Materials: 938-944.
5. Della, V., I. Kühn and D. Hotza, 2002. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. Materials Letters: 818-821.
6. El-Said, A., N. Badawy and S. Garamon, 2010. Adsorption of cadmium (II) and mercury (II) onto natural adsorbent rice husk ash (RHA) from aqueous solutions:

- Study in single and binary system. *J. Am. Sci.*: 400-409.
7. Farooq, U., J. A. Kozinski, M. A. Khan and M. Athar, 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—A review of the recent literature. *Bioresource technology*: 5043-5053.
 8. Gupta, V. K., 1998. Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. *Industrial & engineering chemistry research*: 192-202.
 9. Iqbal, M. A. and S. Gupta, 2009. Studies on heavy metal ion pollution of ground water sources as an effect of municipal solid waste dumping. *African Journal of Basic and Applied Sciences*: 117-122.
 10. Johan, N., S. Kutty, M. Isa, N. Muhamad, et al., 2011. Adsorption of copper by using microwave incinerated rice husk ash (MIRHA). *Int J Civil Environ Eng*: 211-215.
 11. Kalapathy, U., A. Proctor and J. Shultz, 2000. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource technology*: 257-262.
 12. Mahvi, A., A. Maleki and A. Eslami, 2004. Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems. *American Journal of Applied Sciences*: 321-326.
 13. Maksymiec, W., 1998. Effect of copper on cellular processes in higher plants. *Photosynthetica*: 321-342.
 14. Mance, G., 1987. Pollution threat of heavy metals in aquatic environments. 372 pages.
 15. Manique, M. C., C. S. Faccini, B. Onorevoli, E. V. Benvenuti, et al., 2012. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel*: 56-61.
 16. Momodu, M. and C. Anyakora, 2010. Heavy metal contamination of ground water: The Surulere case study. *Res. J. Environ. Earth Sci*: 39-43.
 17. Ngo, S. P., 2006. Production of amorphous silica from rice husk in fluidised bed system. *Universiti Teknologi Malaysia, Faculty of Chemical Engineering and Natural Resources Engineering*.
 18. Patel, M., A. Karera and P. Prasanna, 1987. Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk. *Journal of materials science*: 2457-2464.
 19. Ramzaniapour, A., M. Mahdikhani and G. Ahmadibeni, 2009. The effect of rice husk ash on mechanical properties and durability of sustainable concretes. *International Journal of Civil Engineering*: 83-91.
 20. Stallons, J. M. and E. Iglesia, 2001. Simulations of the structure and properties of amorphous silica surfaces. *Chemical engineering science*: 4205-4216.
 21. Xiong, L., E. H. Sekiya, P. Sujaridworakun, S. Wada, et al., 2009. Burning temperature dependence of rice husk ashes in structure and property. *Journal of Metals, Materials and Minerals*: 95-99.