

ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ ASEIN TRONG NƯỚC BỞI CỘT PHẦN ỨNG CHỨA HẠT HYDROXIT LỚP ĐÔI

Hồ Nguyễn Nhật Hà^{1,2}, Nguyễn Thị Mai Thơ³, Văn Việt¹, Nguyễn Thị Phương Diệu⁴,
Nguyễn Thị Kim Phượng^{1*}

¹Viện Công nghệ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh

³Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

⁴Trường Đại học Yersin, Thành phố Đà Lạt

Đền Tòa soạn 28-12-2015; Chấp nhận đăng 19-02-2016

Abstract

The LDHs-polymer beads (MgAl-polymer beads or MgFe-polymer beads) were generated by impregnating synthetic LDHs (MgAl or MgFe) into polymer (alginate/polyvinyl alcohol-glutaraldehyde gel bead). A Scanning Electron Microscope (SEM) and an X-Ray Diffractometer (XRD) were used to analyze the properties of LDHs-polymer beads. SEM images showed that the surface of LDHs-polymer beads was heterogeneous demonstrating that of the LDHs powders were intermingled with polymer. The adsorption of arsenic onto the LDHs-polymer beads was investigated by performing column experiment. Maximum removal capacity (50-60 %) was found at 0.24 L.h⁻¹ flow rate, 25 cm LDHs-polymer beads height and 300-500 µg.L⁻¹ influent As concentration. The experimental data were well fitted with the Thomas model. This study approved that LDHs-polymer beads have high potential for arsenic removal as adsorptive media.

Keywords. LDHs-polymer beads, column experiment, arsenic.

1. MỞ ĐẦU

Hydroxit lớp đôi (Layered Double Hydroxides - LDHs) là nhóm vật liệu khoáng sét anion cấu trúc nano, được ứng dụng rộng rãi trong xử lý môi trường. LDHs có công thức chung là $[M^{2+}_x M^{3+}_y(OH)_2]^{x+y}(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$. Trong đó M^{2+} là cation hóa trị 2, M^{3+} là cation hóa trị 3, x là tỷ lệ mol $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$, và A là anion xen của hóa trị n . Đặc tính rất thú vị của LDHs sau khi nung là: (i) Tạo thành hỗn hợp oxit kim loại rất ổn định; (ii) Có khả năng tái lập cấu trúc lớp (của vật liệu ban đầu) khi được đưa vào môi trường dung dịch; (iii) Có diện tích bề mặt lớn và trao đổi anion rất tốt. Vì vậy, trong những năm gần đây, LDHs đã được nghiên cứu xử lý chất độc hại oxyanion trong nước [1-4]. Cơ chế xử lý độc chất oxyanion trong nước bằng LDHs chủ yếu là hấp phụ và trao đổi anion.

Gần đây, xu hướng ngậm “vật liệu hấp phụ” trong polyme sinh học (biopolymer) tạo thành những hạt hấp phụ, ứng dụng xử lý chất ô nhiễm trong nước đang được các nhà khoa học trên thế giới quan

tâm do tính đơn giản, hiệu quả [5, 6], dễ dàng tách khỏi dung dịch sau phản ứng. Ngoài ra, các vật liệu dạng hạt cũng dễ dàng đưa vào trong cột lọc của hệ xử lý nước. Ngày nay, xử lý nước ô nhiễm theo phương pháp dòng chảy liên tục (column experiment) đang được nghiên cứu nhiều bởi nó thuận lợi cho việc triển khai từ quy mô phòng thí nghiệm ra thực tế.

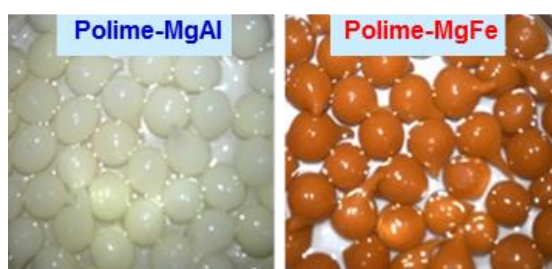
Nghiên cứu này được thực hiện nhằm nâng cao hiệu quả sử dụng LDHs trong quá trình xử lý độc chất oxyanion trong nước. Bột LDHs sẽ được ngậm trong canxi alginate pha trộn với PVA và chất liên kết ngang glutaraldehyd tạo thành các hạt LDHs-alginate/PVA-glutaraldehyd (polyme-LDHs). Xác định các đặc trưng của hạt polyme-LDHs bằng phương pháp phân tích cấu trúc và hình thái học. Để nghiên cứu hiệu quả loại bỏ As bởi các hạt polyme-LDHs, nước nhiễm As sẽ được bơm liên tục vào cột phản ứng có chứa hạt polyme-LDHs theo hướng từ dưới lên trên (upward mode). Mô hình động học hấp phụ Thomas được sử dụng để phân tích kết quả thực nghiệm.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Điều chế hạt LDHs-PVA/alginat-glutaraldehyd (polyme-LDHs)

Điều chế bột LDHs: Bột LDHs (MgAl 3:1 hay MgFe 3:1) được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa tại pH 11±0,2. Dung dịch 1 chứa Mg²⁺/Al³⁺ hay Mg²⁺/Fe³⁺ có tỷ lệ mol 3:1 được nhỏ đều xuống dung dịch 2 chứa hỗn hợp NaOH 1 M, khuấy 400 vòng/phút và nhiệt độ 65 °C. pH của dung dịch được duy trì ở 11±0,2 bằng NaOH 2 M. Kết tủa được gài hóa ở nhiệt độ 65 °C trong 18 giờ, rửa bằng nước cất đến khi trung hòa, sấy tủa ở nhiệt độ 65 °C trong 24 giờ. Nghiền và nung kết tủa ở nhiệt độ 400 °C trong 4 giờ bằng lò nung Vulcan (Mỹ).

Điều chế hạt polyme ngậm 8 % LDHs: Hạt polyme ngậm 8 % LDHs (polyme-MgAl hay polyme-MgFe trong như trong hình 1) được điều chế bằng cách ngậm bột MgAl 3:1 hay MgFe 3:1 trong PVA/alginat-glutaraldehyd. Lấy 100 ml dung dịch chứa 1 g natri alginat, 0,5 g PVA và 0,5 ml glutaraldehyd khuấy ở nhiệt độ 70 °C trong 5 giờ. Thêm vào dung dịch trên 8 g bột MgAl 3:1 hay MgFe 3:1, khuấy liên tục trong 1 giờ. Hỗn hợp đồng nhất được nhỏ đều đặn qua ống xylanh có đường kính trong bằng 4 mm xuống bình chứa 500 ml dung dịch CaCl₂ 0,3 M, lưu hóa hạt trong 24 giờ sau đó rửa bằng nước cất để loại bỏ hoàn toàn lượng Ca²⁺ còn dư, thu được các hạt polyme-MgAl hay polyme-MgFe.



Hình 1: Hạt polyme-LDHs

2.2. Xác định các đặc trưng vật liệu

Phân tích cấu trúc và thành phần pha của vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) với bức xạ Cu K_α = 1,54051 Å ở 40 kV và 40 mA góc quét 2θ từ 5° đến 70° trên thiết bị D8-Advance-Burker AXS (Đức) và hình thái học SEM của vật liệu được chụp bằng thiết bị JEOL (Nhật Bản). Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được thực hiện trên máy TGA Q500 V20.10 Build 36 (Mỹ) với khối lượng mẫu từ 10-25 mg bột LDHs chưa nung, nhiệt độ thay đổi từ nhiệt độ phòng đến 800 °C, tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút

trong môi trường khí N₂ với tốc độ thổi khí 60 mL/phút.

2.3. Nghiên cứu xử lý As

Quá trình xử lý As được thực hiện trong hệ thiết bị như hình 2. Cột phản ứng (cột chứa hạt polyme-LDHs) dài 30 cm, đường kính trong 2 cm. Chiều cao của lớp hạt polyme-LDHs nhồi trong cột phản ứng là 25 cm (tương ứng 45 gam hạt polyme-MgAl hay 50 g hạt polyme-MgFe). Dung dịch As có nồng độ 300 và 500 µg.L⁻¹ được bơm liên tục vào trong cột polyme-LDHs theo hướng từ dưới lên trên với tốc độ dòng 0,24 L.h⁻¹. Khi nồng độ As trong nước ra (effluent) đạt 90 % nồng độ As trong nước vào (influent) thì dừng phản ứng, lúc này cột polyme-LDHs xem như bão hòa. Phân tích hàm lượng As trong mẫu nước sau khi ra khỏi cột polyme-LDHs bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử trên thiết bị Shimadzu AA-6800. Giới hạn phát hiện (LOD) là 0,34 µgAs.L⁻¹ và giới hạn định lượng (LOQ) là 1 µgAs.L⁻¹.

Phân tích kết quả thực nghiệm

Hiệu quả xử lý As bởi cột polyme-LDHs được tính được tính như sau [7, 8]:

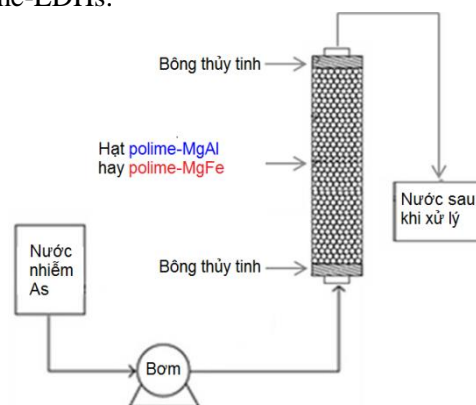
$$\text{As remov. (\%)} = \frac{q_{total}}{M_{total}} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó, q_{total} (mg) là lượng As xử lý bởi cột polyme-LDHs và M_{total} (mg) là lượng As được đưa vào trong cột polyme-LDHs. q_{total} và M_{total} được tính theo công thức sau:

$$q_{total} = Q \int_{t=0}^{t=t_{total}} (C_o - C_t) dt \quad (2)$$

$$M_{total} = C_o Q t_{total} \quad (3)$$

với, Q (L.h⁻¹) là tốc độ dòng, t_{total} (h) là tổng thời gian mà cột polyme-LDHs làm việc, C_o và C (mg.L⁻¹) là nồng độ As trong nước vào và ra khỏi cột polyme-LDHs.

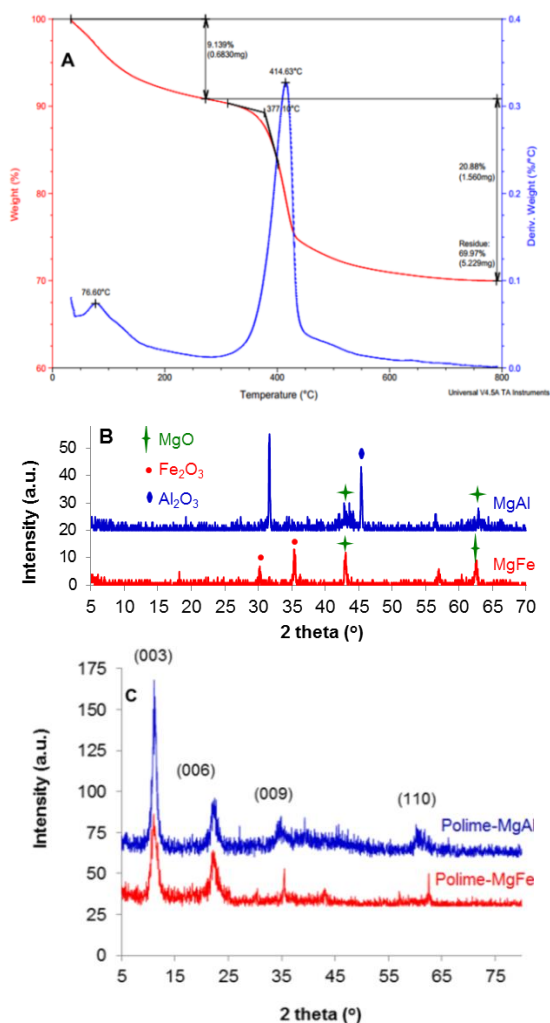


Hình 2: Sơ đồ hệ xử lý As theo kiểu liên tục (column experiment)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu

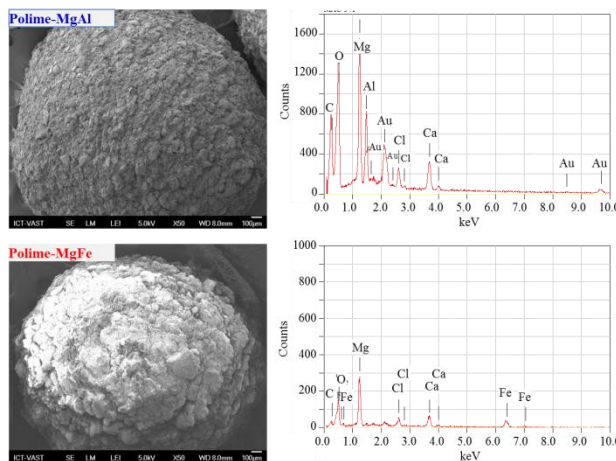
Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của bột MgFe-LDH chưa nung (hình 3A) cho thấy, sự giảm khối lượng LDH khi tăng nhiệt độ có liên quan đến hai quá trình đó là quá trình bay hơi nước bị hấp phụ vật lý bên ngoài trên bề mặt của LDH (≤ 250 °C) và quá trình loại bỏ nhóm OH⁻ và nước xen cài chặt chẽ bên trong cấu trúc mạng của LDH (350-600 °C). So sánh giản đồ XRD của bột LDHs đã nung ở 400 °C trong 4 giờ (hình 3B) với giản đồ XRD chuẩn của MgO, Fe₂O₃ và Al₂O₃ (JCPDS card No. 89-7746; 39-1346 và 86-1410) nhận thấy quá trình nung bột LDHs ở 400 °C trong 4 giờ tạo đã thành hỗn hợp oxit kim loại (MgO, Al₂O₃ và MgO, Fe₂O₃). Hỗn hợp các oxit kim loại này đã nhanh chóng tái lập cấu trúc lớp sau khi được đưa vào dung dịch để tạo hạt polyme-LDHs (hình 3C).



Hình 3: (A) Đường cong TGA của bột MgFe-LDH chưa nung; (B) Giản đồ XRD của bột LDHs được nung ở 400 °C trong 4 giờ và (C) Giản đồ XRD của hạt polyme-LDHs

So sánh giản đồ XRD của mẫu LDH chuẩn (JCPDS card No. 22-0700) với giản đồ XRD của hạt polyme-LDHs (hình 3C) nhận thấy hạt polyme-LDHs có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu hydroxit lớp đôi với các mặt phẳng mạng *h k l* (003), (006), (009) và (110). Các đỉnh nhiễu xạ rất sắc nét và đối xứng, khoảng cách giữa các lớp xen của hạt polyme-LDHs tại các mặt phẳng mạng (003) và (006) là 7,91 và 3,92 Å, phù hợp với kết quả của các công bố trước đây về cấu trúc tương đồng của vật liệu hydroxit cấu trúc lớp kép [1,9-11].

Đặc trưng hình thái của các hạt polyme-LDHs được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và được trình bày trong hình 4, kết quả cho thấy bề mặt của các hạt polyme-LDHs không đồng nhất. Kết quả EDS cho thấy có sự hiện diện của MgAl 3:1 và MgFe 3:1 trong hạt polyme.



Hình 4: SEM và EDS của hạt polyme-LDHs

3.2. Xử lý As

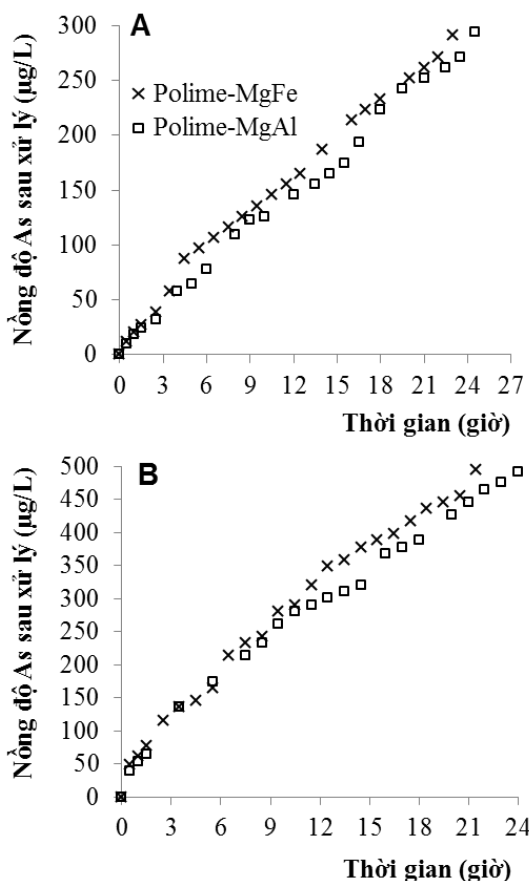
3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu

Nồng độ As ban đầu có ảnh hưởng nhiều đến hiệu quả xử lý As. Nồng độ As trong nước càng cao thì hiệu quả xử lý As của cột polyme-LDHs càng giảm và thời gian làm việc của cột polyme-LDHs càng ngắn. Hình 5 biểu diễn hàm lượng As trong nước sau xử lý theo thời gian.

Nồng độ As trong nước vào 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$, thời gian để xử lý As trong nước đạt dưới 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ khoảng từ 3-3,5 giờ. Thời gian bảo hòa là 22 giờ đối với cột polyme-MgFe và 23,5 giờ đối với cột polyme-MgAl. Tổng lượng As được xử lý bởi cột polyme-MgAl là 52,1 % và cột polyme-MgFe là 50 %.

Trong trường hợp, nồng độ As trong nước vào 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$, thời gian để xử lý As trong nước đạt dưới 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ khoảng từ 0,5-1 giờ. Thời gian bảo hòa là 20,5 giờ đối với cột polyme-MgFe và 22 giờ

đối với cột polyme-MgAl. Hiệu quả xử lý As bởi cột polyme-MgAl là 46,7 % và cột polyme-MgFe là 44,7 %.



Hình 5: Đồ thị biểu diễn nồng độ As trong nước ra khỏi cột polyme-LDHs theo thời gian (nồng độ As trong nước vào (A) 300 µg.L⁻¹ và (B) 500 µg.L⁻¹, tốc độ dòng vào 0,24 L/h, chiều cao lớp hạt polyme-LDHs là 25 cm)

Sử dụng công thức (1-3) để tính hiệu quả xử lý As bởi cột polyme-LDHs và kết quả được trình bày trong bảng 1. Kết quả trong bảng 1 cho thấy hạt polyme-MgAl cho hiệu quả xử lý As tốt hơn polyme-MgFe.

Bảng 1: Hiệu quả xử lý As bởi cột polyme-LDHs (tốc độ dòng vào 0,24 L/h, chiều cao lớp polyme-LDHs là 25 cm)

Nồng độ As vào, µg.L ⁻¹	Tham số	Polyme-MgAl	Polyme-MgFe
300	M_{total} (mg)	1,69	1,58
	q_{total} (mg)	0,88	0,79
	As loại bỏ (%)	52,1	50,0
500	M_{total} (mg)	2,64	2,46
	q_{total} (mg)	1,23	1,10
	As loại bỏ (%)	46,6	44,7

3.2.2. Động học hấp phụ As

Để giải thích cơ chế hấp phụ As của cột polyme-LDHs và triển khai ứng dụng vật liệu này trong thực tế, phương trình động học Thomas được sử dụng để phân tích số liệu thực nghiệm. Phương trình Thomas được phát triển dựa trên phương trình đẳng nhiệt Langmuir và phương trình động học bậc 2 nghịch đảo [8, 12]. Phương trình này phù hợp cho những quá trình hấp phụ khi không xuất hiện sự hạn chế khuếch tán giữa bên trong và bên ngoài [13]. Phương trình động học Thomas dạng tuyến tính được mô tả như sau [14]:

$$\ln \left[\left(\frac{C_o}{C} \right) - 1 \right] = \frac{k_{Th} q_o X}{Q} - k_{Th} C_o t \quad (4)$$

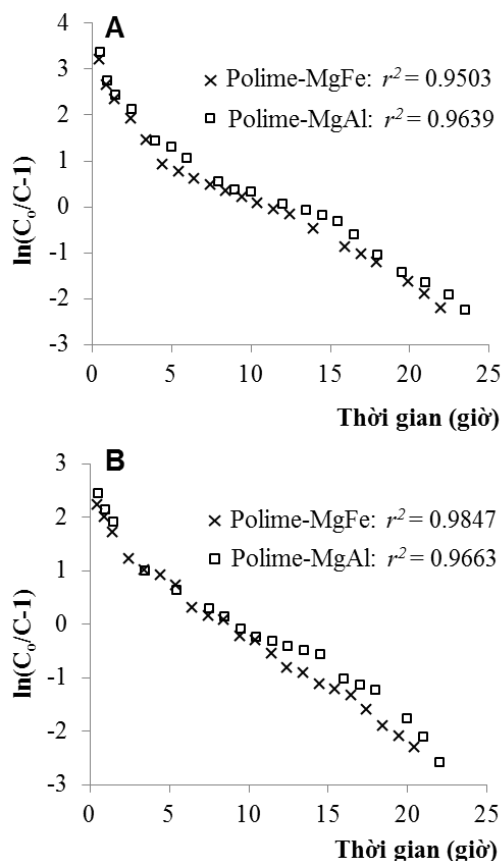
Trong đó: k_{Th} là hằng số Thomas (L.h⁻¹.mg⁻¹); q_o là dung lượng hấp phụ tối đa (mg.g⁻¹); X là khối lượng hạt polyme-LDHs chứa trong cột (g); t là thời gian (h); Q là tốc độ dòng (L.h⁻¹); C_o và C là nồng độ As ban đầu và sau xử lý.

Từ phương trình (4), vẽ đồ thị tuyến tính $\ln \left[\frac{C_o}{C} - 1 \right]$ theo t , tính được hằng số Thomas k_{Th} và dung lượng hấp phụ tối đa q_o . Đồ thị tuyến tính và các tham số hấp phụ As bởi cột hấp phụ chứa hạt và các hỗn hợp oxit kim loại này đã tái lập cấu trúc lớp ngay khi được đưa vào dung dịch để tạo hạt polyme-LDHs được trình bày trên hình 6 và trong bảng 2.

Kết quả trong bảng 2 cho thấy giá trị r^2 của phương trình động học Thomas là 0,9639-0,9663 đối với cột polyme-MgAl và 0,9503-0,9847 đối với cột polyme-MgFe, điều này cho thấy phương trình Thomas phù hợp để mô phỏng động học hấp phụ As bởi hạt polyme-LDHs điều chế được từ nghiên cứu này.

Bảng 2: Các tham số hấp phụ As bởi cột polyme-LDHs (tốc độ dòng vào 0,24 L.h⁻¹, chiều cao lớp hạt polyme-LDHs là 25 cm)

Nồng độ As vào, µg/L	Tham số	Polyme-MgAl	Polyme-MgFe
300	q_o (mg.g ⁻¹)	0,018	0,018
	k_{Th} (L.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	0,697	0,700
	r^2	0,9639	0,9503
500	q_o (mg.g ⁻¹)	0,025	0,024
	k_{Th} (L.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	0,396	0,415
	r^2	0,9663	0,9847



Hình 6: Đồ thị tuyến tính hấp phụ As bởi cột polyme-LDHs với nồng độ As trong nước vào (A) $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ và (B) $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ (tốc độ dòng vào $0,24 \text{ L.h}^{-1}$, chiều cao lớp hạt polyme-LDHs là 25 cm)

4. KẾT LUẬN

Nhìn chung, hạt polyme-LDHs có khả năng hấp phụ As trong nước rất cao. Quá trình hấp phụ tuân theo phương trình Thomas. Hạt polyme-LDHs có độ bền cao và dễ dàng đưa vào cột hấp phụ của các hệ xử lý nước mà không gây tắc nghẽn trong quá trình vận hành, có thể nói đây là vật liệu hấp phụ thích hợp ứng dụng xử lý As trong nước theo kiểu liên tục.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.05-2013.36.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. *Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and*

applications, *Catalysis Today*, **11**, 173-301 (1991).

2. Goh KH, Lim TT, Dong Z. *Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review*, *Water Research*, **42**, 1343-1368 (2008).

3. Vaccari A. *Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays*. *Catalysis Today*, **41**, 53-71 (1998).

4. Del Hoyo C. *Layered double hydroxides and human health: An overview*. *Apply Clay Science*, **36**, 103-121 (2007).

5. Bezbaruah AN, Krajangpan S, Chisholm BJ, Khan E, Bermudez JJ. *Entrapment iron nanoparticles in calcium alginate beads for ground water remediation application*. *J. Hazard. Mater.*, **166**, 1339-1343 (2009).

6. Escudero C, Fiol N, Villlaescusa I, Bollinger JC. *Arsenic removal by waste metal (hydr)oxide entrapped into calcium alginate beads*, *J. Hazard. Mater.*, **164**, 533-541 (2009).

7. Maji SK, Kao YH, Wang CJ, Lu GS, Wu JJ, Liu CW. *Fixed bed adsorption of As(III) on iron-oxide-coated natural rock (IOCNR) and application to real arsenic-bearing groundwater*, *Chem. Eng. J.*, **203**, 285-293 (2012).

8. Sunita Adhikari, Parimal Chattopadhyay, Lalitagauri Ray. *Continuous removal of malathion by immobilized biomass of Bacillus species S₁₄ using packed bed column reactor*, *Chem. Spec. Bio.*, **24**, 167-175 (2015).

9. Chibwe K, Jones W, *Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides*, *J. the Chem. Soc., Chemical Communications*, **14**, pp (1989): 926-927.

10. Bellotto M., Rebours B., Clause O., Lynch J., Bazin D., Elkaïm E. *A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry*, *J. Phys. Chem.*, **100(20)**, 8527-8534 (1996).

11. Yasin Y., Abdul Malek AH., Sumari SM. *The Application of Response Surface Methodology for Lead Ion Removal from Aqueous Solution Using Intercalated Tartrate-Mg-Al Layered Double Hydroxides*, *Oriental J. Chem.*, **26(4)**, 1293-1298 (2010).

12. Nouri Hanen, Ouederni Abdelmottaleb. *Modeling of the dynamics adsorption of phenol from aqueous solution on activated carbon produced from Olive stones*, *J. Chem. Eng. Process. Technol.*, **4** (2013). DOI: 10.4172/2157-7048.1000153.

13. Ahmad AA., Hameed BH. *Fixed bed adsorption of reactive azo dye onto granular active carbon prepared from waste*, *J. Hazard. Mater.*, **175**, 298-303 (2010).

14. Thomas HC, *Heterogeneous ion exchange in flowing systems*. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1466-1664 (1944).

Liên hệ: Nguyễn Thị Kim Phượng

Viện Công nghệ Hóa học

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 1, Mạc Đĩnh Chi, Quận 1, Thành phố Hồ Chí Minh

E-mail: nguyenthikimp@yahoo.ca.

