

## NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG CÂY CỔ LÁC (*CYPERUS PROCERUS*) LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ Pb(II) TRONG NƯỚC

Đến Tòa soạn 18-9-2008

TRẦN LỆ MINH<sup>1</sup>, HUỲNH TRUNG HẢI<sup>1</sup>, MIKIYA TANAKA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường □ Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Nghiên cứu Công nghệ Quản lý Môi trường □ AIST, Nhật Bản

### ABSTRACT

*This study is on sorption of lead ions on a new natural and abundant material, tall cyperus (Cyperus procerus Rottb.). The batch type experiments showed, tall cyperus was found to be useful sorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution. The effect of the contact time, pH, initial metal concentration, solid - liquid ratio... on the removal process were investigated. The maximum removal efficiency was 99.6% for Pb(II) at equilibrium pH 4.7. Equilibrium isotherms have been measured and modeled. The data were fitted well for the Langmuir adsorption isotherm as well as Freundlich adsorption model. Langmuir monolayer adsorption capacity was found to be 44.9 mg g<sup>-1</sup> at 25°C. Further, the column data showed that tall cyperus can be reused at least several times for removing Pb(II) through the saturation □ elution cycle. Tall cyperus is said to be a promising, inexpensive, and effective sorbent for lead ions from aqueous solution.*

### I - MỞ ĐẦU

Việc thải bỏ nước thải có chứa chì từ quá trình sản xuất axit quí, quá trình mạ, tuyển quặng, □ vào môi trường là một vấn đề cần được quan tâm bởi chì là một trong các nguyên tố có độc tính cao. Chì không có khả năng phân hủy sinh học và sự có mặt của chúng trong nước gây tích tụ sinh học, ảnh hưởng đến sự sống của động thực vật và con người. Quá trình hấp phụ là một trong số công nghệ hiệu quả để xử lý chì trong nước. Một số vật liệu giá thành thấp được sử dụng làm chất hấp phụ như khoáng tự nhiên, các chất thải công nghiệp (mùn cưa, bùn thải □), vật liệu sinh học (xơ dừa, bã mía, vỏ cam, lá cây □). Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu hấp phụ Pb(II) trong nước bằng sinh khối cây cỏ lác - loại cây mọc dại ở vùng nhiệt đới và không có giá trị kinh tế với thực nghiệm gián đoạn theo mẻ và liên tục trên cột.

### II - THỰC NGHIỆM

#### 1. Vật liệu và hóa chất

*Cyperus procerus* Rottb. (thuộc họ cói, dân địa phương thường gọi là cỏ lác) là loại cây mọc dại ở vùng đầm lầy ẩm ướt ở Hà Tĩnh — Việt Nam được thu gom, rửa sạch, phơi khô, sau đó được nghiền và sàng đến kích thước < 0,84 mm. Tiếp đó, sinh khối khô được hoạt hoá bằng metanol và được tách, rửa bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ 80°C đến khối lượng không đổi, bảo quản trong lọ plastic và giữ trong tủ hút ẩm. Vật liệu sau khi được xử lý và hoạt hóa (ký hiệu là P1M) có bề mặt riêng 1,1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (xác định theo phương pháp BET trên thiết bị BELSORP-mini). Thành phần vật liệu gồm 43,23% C, 43,00% O, 5,78% H và 0,57% N.

Hóa chất sử dụng cho thực nghiệm thuộc loại tinh khiết phân tích. Dung dịch gốc có nồng độ 1 g L<sup>-1</sup> được chuẩn bị bằng cách hòa tan một lượng muối Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> trong nước cất hai lần.

Dung dịch làm việc là dung dịch Pb(II) được pha loãng bằng nước cất từ dung dịch gốc. Dung dịch NaOH và HNO<sub>3</sub> có nồng độ khác nhau được sử dụng để hiệu chỉnh pH của dung dịch khi cần thiết.

## II - PHƯƠNG PHÁP LUẬN

### 1. Thực nghiệm theo mẻ

Thực nghiệm theo mẻ được thực hiện để xác định ảnh hưởng của một số yếu tố như thời gian tiếp xúc, pH, nồng độ kim loại ban đầu đến hiệu suất xử lý. Bình tam giác cổ nhám dung tích 100 mL chứa dung dịch Pb(II) nồng độ 50 mg L<sup>-1</sup> và P1M với tỉ lệ 200 mL g<sup>-1</sup> (pH của dung dịch được điều chỉnh nếu cần thiết) ở nhiệt độ 25°C với tốc độ khuấy trộn 140 vòng/phút trong thời gian tương ứng khi xác định ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu suất xử lý và trong thời gian cần thiết đối với các thực nghiệm cân bằng. Sau đó, hai pha được tách bằng giấy lọc. Hàm lượng Pb(II) trong dung dịch được xác định bởi thiết bị ICP—AES (Ultima 2, Horiba), pH của dung dịch được đo bằng máy đo pH (HM-60G, TOA).

### 2. Thực nghiệm trên cột hấp phụ

Thực nghiệm trên cột hấp phụ được thực hiện với cột thủy tinh có đường kính 11 mm, chiều cao 150 mm ở nhiệt độ phòng (20 - 22°C). Cột được nhồi 1 g vật liệu hấp phụ P1M. Dung dịch Pb(II) có nồng độ 25 mg L<sup>-1</sup> tại pH ban đầu 5,0 được đưa liên tục qua cột từ dưới lên (nhờ bơm định lượng) nhằm tránh hiệu ứng chảy theo bề mặt của thành ống và vật liệu không bị nén ép. Dung dịch sau khi qua cột được gom tự động bởi hệ thống Advantec SF—1160. Dung dịch HNO<sub>3</sub> 0,5 M được sử dụng để nhả hấp phụ. Hàm lượng Pb(II) trong dung dịch được phân tích bởi thiết bị ICP—AES.

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Thực nghiệm theo mẻ

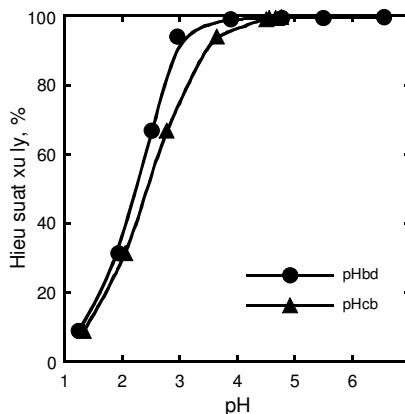
#### a) Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Thời gian tiếp xúc giữa vật liệu P1M và dung dịch Pb(II) được tiến hành trong khoảng 2 - 240 phút tại pH ban đầu là 4,4 và không điều

chỉnh trong quá trình thực nghiệm. Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu quả xử lý tăng rất nhanh sau 2 phút (đạt 94%), sau đó tăng chậm và đạt ổn định trong khoảng 45 phút (99,6%). Theo các nhà khoa học [1], giả thiết rằng quá trình xử lý xảy ra theo cơ chế trao đổi ion và sau đó là hấp phụ hoá học. Đối với các thực nghiệm tiếp theo, thời gian tiếp xúc được chọn là 60 phút để đảm bảo quá trình đạt cân bằng.

#### b) Ảnh hưởng của pH

Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng pH là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ sinh học của kim loại nặng [2 - 4]. Hình 1 biểu diễn ảnh hưởng của pH ban đầu và pH cân bằng đến hiệu suất xử lý Pb(II) trong nước bởi P1M cho thấy hiệu suất xử lý phụ thuộc rất nhiều vào pH và pH của dung dịch tăng thì hiệu suất hấp phụ cũng tăng nhanh.



Hình 1: Ảnh hưởng của pH ban đầu và pH cân bằng đến hiệu suất xử lý Pb(II)

Hiệu suất xử lý Pb(II) thay đổi tương ứng từ 8,9% đến 99,6% khi pH ban đầu của dung dịch thay đổi từ 1,2 đến 6,5 (tương ứng với sự thay đổi của pH cân bằng từ 1,3 đến 4,7). Đối với P1M, khi dung dịch Pb(II) ban đầu có hàm lượng 50 mg L<sup>-1</sup>, hiệu suất xử lý Pb(II) đạt ổn định tại pH ban đầu 4,0 và pH cân bằng 4,7. Do đó, pH ban đầu của dung dịch được lựa chọn là ≥ 4,0 (và < 8,0 vì Pb(OH)<sub>2</sub> kết tủa khi pH > 8,0 [5]) đối với các thực nghiệm tiếp theo.

Sự phụ thuộc pH và đường cân bằng cũng có dạng tương tự khi sử dụng sinh khối của một số

chất hấp phụ sinh học khác để xử lý Pb(II) như *Azadirachta indica* [4] ở Ấn Độ, dương xỉ [6] ở Đài Loan, thân cây nho [7] ở Tây Ban Nha,....

c) Ảnh hưởng của nồng độ kim loại ban đầu

Thực nghiệm ảnh hưởng của nồng độ Pb(II) ban đầu đến hiệu suất xử lý được tiến hành ở 25°C tại pH 5,0 với tỉ lệ lỏng - rắn 200 mL g<sup>-1</sup> trong thời gian 60 phút. Khi dải nồng độ ion kim loại ban đầu tăng từ 15 - 100 mg L<sup>-1</sup>, hiệu suất xử lý giảm tương ứng từ 99,6 - 96,7%. Như vậy, khi nồng độ Pb(II) trong dung dịch ban đầu là 100 mg L<sup>-1</sup>, hiệu suất xử lý vẫn đạt tới 96,7%.

d) Đẳng nhiệt hấp phụ

Các số liệu thực nghiệm được phân tích theo thuyết Langmuir và Freundlich. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được biểu diễn bởi biểu thức:

$$q_e/Q_m = bC_e/(1+bC_e) \quad (1)$$

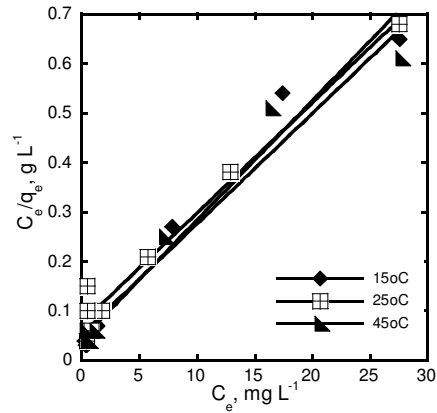
trong đó,  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) và  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) là nồng độ ion kim loại cân bằng tương ứng trong pha rắn và pha lỏng;  $Q_m$  (mg g<sup>-1</sup>) là khả năng hấp phụ tối đa của vật liệu và  $b$  (kL g<sup>-1</sup>) là hằng số cân bằng liên quan đến năng lượng hấp phụ. Biểu thức (1) có thể viết là:

$$C_e/q_e = 1/(bQ_m) + (1/Q_m)C_e \quad (2)$$

Đồ thị của  $(C_e/q_e)$  và  $C_e$  có dạng đường thẳng. Độ dốc của đường thẳng cho biết giá trị  $Q_m$  (khả năng hấp phụ đơn lớp) đối với Pb(II) của P1M ở 25°C là 44,9 mg g<sup>-1</sup>. Các hằng số Langmuir của P1M ở 15, 25 và 45°C được thể hiện trên bảng 1. So sánh giá trị  $Q_m$  của P1M với một số chất hấp phụ sinh học cùng loại như thân cây nho ở Tây Ban Nha (49,9 mg g<sup>-1</sup>), cây dương xỉ ở Đài Loan (39,8 mg g<sup>-1</sup>) cho thấy vật liệu này có khả năng hấp phụ Pb(II) tương đương.

Bảng 1: Hằng số Langmuir

Nhiệt độ	$Q_m$ , mg g <sup>-1</sup>	$b$ , kL g <sup>-1</sup>	$R$
15°C	41,5	0,560	0,972
25°C	44,9	0,294	0,976
45°C	44,8	0,419	0,958



Hình 2: Đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Đẳng nhiệt hấp phụ được mô tả theo Freundlich có dạng:

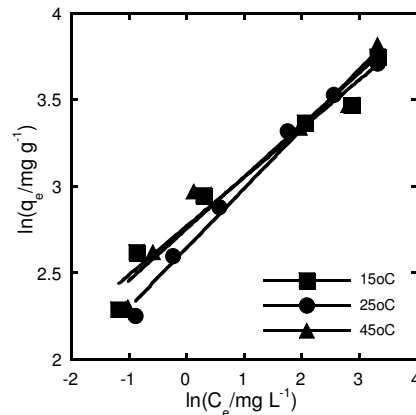
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

trong đó,  $K_F$  (mg<sup>1-1/n</sup> L<sup>1/n-1</sup> g<sup>-1</sup>) và  $1/n$  là các hằng số đặc trưng. Biểu thức (3) có thể viết là:

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (4)$$

Độ dốc của đồ thị  $\ln q_e$  và  $\ln C_e$  cho biết giá trị của  $K_F$  và  $1/n$ .

Hình 3 biểu diễn đường đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich ở nhiệt độ 15, 25 và 45°C, các hằng số  $K_F$  và  $1/n$  được trình bày ở bảng 2.



Hình 3: Đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich

Sự phù hợp giữa mô hình hấp phụ và số liệu thực nghiệm được thể hiện qua hệ số tương quan R cho thấy quá trình xử lý Pb(II) trong nước

bằng PIM phù hợp với thuyết hấp phụ Langmuir và cũng phù hợp với thuyết hấp phụ Freundlich. Điều này chứng tỏ hình thành hấp phụ đơn lớp trên bề mặt PIM, đồng thời xảy ra tương tác tĩnh điện trong vật liệu hấp phụ. Các kết quả trên bảng 1 và 2 cho thấy rằng trong khoảng 15 - 45°C, nhiệt độ ít ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Pb(II) của PIM.

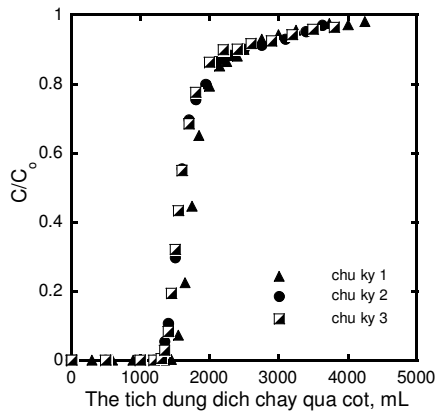
Bảng 2: Hằng số Freundlich

Nhiệt độ	$K_F$ , $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$	$1/n$	$R$
15°C	15,975	0,282	0,965
25°C	14,079	0,344	0,986
45°C	15,585	0,300	0,952

## 2. Thục nghiệm trên cột

### a) Hấp phụ

Dung dịch Pb(II) nồng độ 25 mg L<sup>-1</sup> được tiếp xúc liên tục với PIM trong cột theo chiều từ dưới lên nhờ bơm định lượng với tốc độ dòng chảy được duy trì 22 mLh<sup>-1</sup>. Đường hấp phụ được biểu diễn trên hình 4 với  $C$  và  $C_0$  là nồng độ Pb(II) của dung dịch trong dòng chảy ra và dòng chảy vào tương ứng. Hàm lượng Pb(II) trong dòng ra  $\approx 0$  và có giá trị  $\leq 53 \mu\text{g L}^{-1}$  sau khi 1500 mL dung dịch được hấp phụ qua cột, sau đó  $C/C_0$  tăng nhanh đến giá trị 0,9 và dần dần quá trình hấp phụ đạt bão hòa.



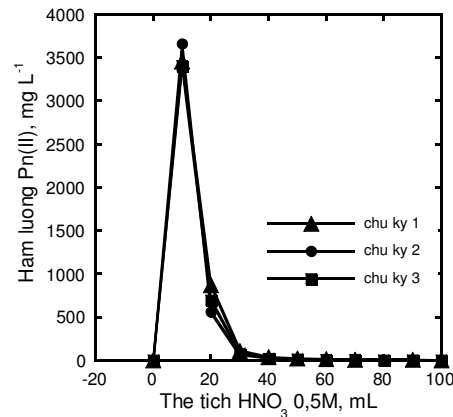
Hình 4: Hấp phụ Pb(II) qua cột

Vật liệu sau khi hấp phụ bão hòa Pb(II) được nhả hấp phụ và tiếp tục lặp lại chu kỳ tiếp theo. Đường hấp phụ của chu kỳ 2 và 3 trên hình 4 cho thấy hiệu quả hấp phụ thay đổi không đáng kể, có nghĩa là có thể tái sử dụng PIM để hấp phụ chì ít nhất vài lần. Điều này hoàn toàn phù hợp với những kết quả thực nghiệm đã thực hiện theo mẻ.

### b) Nhả hấp phụ

Dung dịch HNO<sub>3</sub> 0,5 M được sử dụng để nhả hấp phụ Pb(II) trên cột với tốc độ dòng chảy 46 mL h<sup>-1</sup>.

Sau khi nhả hấp phụ chu kỳ 1 (hình 5), Pb(II) lại được hấp phụ đến bão hòa và tiếp tục chu kỳ 2. Dạng đường cong và hiệu suất nhả hấp phụ đối với chu kỳ 2 và 3 với tốc độ dòng chảy tương ứng là 58 và 72 mLh<sup>-1</sup> cũng giống như chu kỳ 1 mặc dù tốc độ dòng chảy tăng 1,6 lần. Kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng với 40 mL dung dịch HNO<sub>3</sub> 0,5 M, có thể nhả gần như hoàn toàn lượng Pb(II) đã hấp phụ trên PIM có trong cột. Hàm lượng Pb(II) có trong 10 mL dung dịch thu được đầu tiên trong quá trình nhả hấp phụ lên tới 3500 mg L<sup>-1</sup> nên có thể thu hồi chì từ quá trình nhả hấp phụ này.



Hình 5: Nhả hấp phụ Pb(II) qua cột

## IV - KẾT LUẬN

Sinh khối của *Cyperus procerus* Rottb. - loại cây mọc dại, không có giá trị kinh tế, sẵn có ở ven sông và những vùng đất ẩm ướt có thể được

sử dụng như chất hấp phụ rẻ tiền, để kiểm để xử lý Pb(II) trong nước.

Kết quả thực nghiệm theo mẻ cho thấy rằng với dung dịch Pb(II) 50 mg L<sup>-1</sup>, hiệu suất xử lý đạt 99,6% tại pH cân bằng 4,7 trong thời gian 45 phút. Quá trình xử lý được giả thiết xảy ra theo cơ chế trao đổi ion và hấp phụ hoá học. Đẳng nhiệt hấp phụ tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Khả năng hấp phụ Pb(II) của P1M là 44,9 mg g<sup>-1</sup>.

Kết quả thực nghiệm trên cột cho thấy có thể sử dụng dung dịch HNO<sub>3</sub> 0,5 M để nhả hấp phụ thu hồi chì và tái sử dụng P1M để xử lý Pb(II) trong nước ít nhất vài lần mà hiệu suất hấp phụ và nhả hấp phụ thay đổi không đáng kể.

*Các tác giả xin chân thành cảm ơn AIST đã hỗ trợ kinh phí thực hiện nghiên cứu.*

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K. S. Low, C. K. Lee, K. P. Lee. *Bioresour. Technol.*, 44, 109 - 112 (1993).
2. A. Sanchez et al. *FEMS Microbiol. Rev.*, 23, 527 - 536 (1999).
3. L. Deng, Y. Su, H. Su, X. Wang, X. Zhu. *J. Hazard. Mater.*, 143, 220 - 225 (2007).
4. K. G. Bhattacharyya, A. Sharma. *J. Haz. Mater. B113*, 97 - 109 (2004).
5. M. A. David, A. P. David and M. G. Paul. *Univ. Marland* (2004).
6. Y. S. Ho, W. T. Chiu, C. S. Hsu, C. T. Huang. *Hydrometallurgy*, 73, 55 - 61 (2004).
7. M. Martínez, N. Miralles, S. Hidalgo, N. Fiol, I. Villaescusa, J. Poch. *J. Hazard. Mater. B133*, 203 - 211 (2006).