

TỔNG HỢP VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH SBA-15 CHỨA NHÓM THIOL (-SH) VÀ HOẠT TÍNH HẤP PHỤ ION Pb^{2+} TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

Hoàng Văn Đức¹, Nguyễn Thị Anh Thu¹, Phạm Duy Thịnh², Đặng Tuyết Phương³, Nguyễn Hữu Phú³

¹Trường Đại học Sư phạm - Đại học Huế

²Trường PHTH Tô Văn Ôn - Khánh Hòa

³Viện Hoá Học-Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 23-12-2010

Abstract

Mesoporous thiol-functionalized SBA-15 silicas (HS-SBA-15) have been directly synthesized by co-condensation of tetraethyl orthosilicate (TEOS) and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) with triblock copolymer P123 as-structure-directing agent under hydrothermal condition. The sample was characterized by EDX, IR and N_2 adsorption-desorption measurement. The sorption behaviors of Pb^{2+} on the sample were studied. Freundlich isotherm was found to describe the sorption data better than Langmuir isotherm and pseudo second order kinetic model could fit the rate equation of that Pb^{2+} adsorption on HS-SBA-15 solid.

1. MỞ ĐẦU

Ô nhiễm kim loại nặng là một vấn đề môi trường phổ biến và đang là mối quan tâm của nhiều quốc gia trên thế giới vì các ion kim loại nặng tan trong nước có thể được tích lũy dần trong chuỗi thức ăn và vì vậy trở thành một yếu tố nguy hiểm đến sức khỏe con người. Việc nghiên cứu tìm ra các phương pháp loại bỏ và thu hồi kim loại nặng từ các nguồn nước đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học. Nhiều phương pháp khác nhau được sử dụng để xử lý nước thải chứa kim loại nặng đã được công bố trong những năm gần đây như: sự khử, sự kết tủa, đồng kết tủa, thẩm thấu ngược, trao đổi ion, điện phân, hấp phụ.... Trong các phương pháp đó hấp phụ là một trong những phương pháp hiệu quả và kinh tế nhất nên được sử dụng rộng rãi trong xử lý nước thải. Nhiều loại chất hấp phụ khác nhau cũng đã được sử dụng để hấp phụ các ion kim loại nặng như: than hoạt tính, zeolit, khoáng sét...[1]. Và gần đây vật liệu silica mao quản trung bình (MQTB) (HMS, MCM-41...) được biến tính với các tác nhân khác nhau được sử dụng ngày càng tăng như là một chất hấp phụ trong xử lý nước thải vì có độ chọn lọc cao đối với các ion kim loại, đặc biệt là khi biến tính bề mặt của các vật liệu này bằng các nhóm chức hữu cơ thích hợp [2].

Trong báo bài báo này, vật liệu MQTB SBA-15 biến tính với nhóm thiol (-SH) đã được thực hiện bằng phương pháp trực tiếp. Tính chất hấp phụ của vật liệu SBA-15 biến tính đối với ion Pb^{2+} trong dung dịch nước cũng đã được khảo sát.

2. THỰC NGHIỆM

Vật liệu SBA-15 biến tính bằng nhóm thiol được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trực tiếp tương tự như tổng hợp SBA-15 [3] từ các hóa chất ban đầu là: tetraethyl orthosilicate (TEOS), 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS), chất định hướng cấu trúc (ĐHCT) P123 (pluronic) $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ và axit HCl. Quy trình được mô tả như sau: 2g P123 được hòa tan vào 75 ml HCl 2 M đến dung dịch trong suốt. Tiếp theo 4,5 g TEOS được thêm vào dung dịch và khuấy mạnh ở 40°C. Sau 30 phút, 0,693 g MPTMS được thêm vào hỗn hợp và tiếp tục khuấy mạnh trong 2 giờ, rồi khuấy nhẹ trong 24 giờ. Sau đó hỗn hợp sol-gel được làm già ở 100°C trong 24 giờ. Kết tủa được lọc, rửa và sấy ở 70°C trong 24 giờ. Sau đó, kết tủa được Soxhlet trong etanol 72 giờ để loại bỏ chất ĐHCT. Sản phẩm được kí hiệu là: HS-SBA-15.

Các phương pháp đặc trưng mẫu tổng hợp: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 được đo ở 77K trên thiết bị Ommisorp-100. Phổ hồng ngoại (IR) trong vùng từ 4000 - 400 cm^{-1} được ghi trên máy IR-Prestige-21(Shimadzu) và phân tích năng lượng tán xạ tia X (EDX) được ghi trên máy JED-2300, JEOL.

Tính chất hấp phụ của mẫu HS-SBA-15 được khảo sát qua sự hấp phụ ion Pb^{2+} trong dung dịch nước. Nồng độ Pb^{2+} được phân tích bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan anot với kỹ thuật ghi dòng xung vi phân (DP) dùng điện cực giọt thủy ngân treo (HMDE).

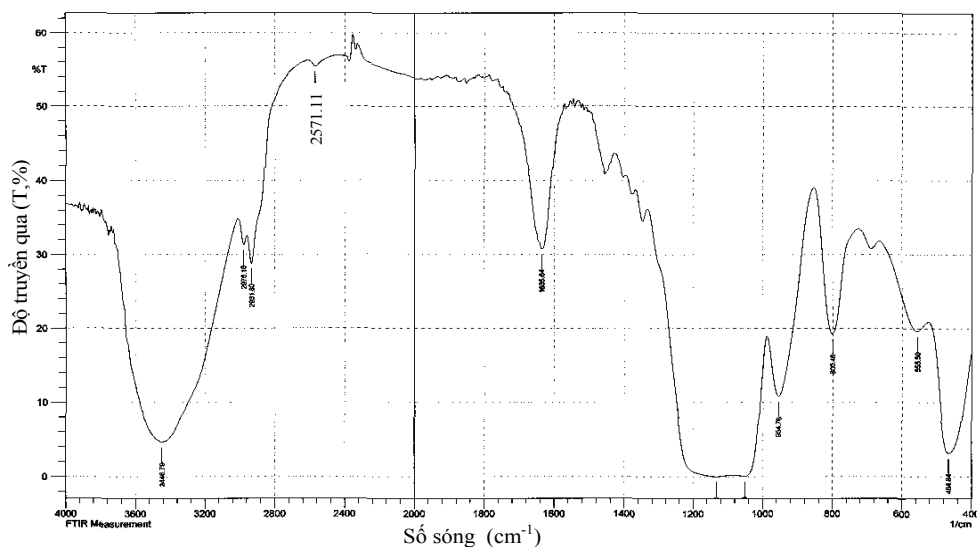
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích nguyên tố bằng EDX cho thấy sự tồn tại của các nhóm thiol trong vật liệu biến tính với tỉ lệ mol MPTMS/TEOS = 0,124. Tỉ lệ mol MPTMS/TEOS đánh giá bằng phương pháp phân tích nguyên tố thấp hơn so với tỉ lệ đó ở trong hỗn hợp ban đầu (0,174), điều này có lẽ do mất một phần nhóm SH khi xử lí soxhlet. Tuy nhiên, lượng MPTMS vào trong mạng cấu trúc vật liệu SBA-15 trong nghiên cứu của chúng tôi cũng tương tự như kết quả của các tác giả khác [1, 4].

Sự tồn tại của nhóm thiol còn được khẳng định thêm bằng phổ IR. Phổ FT-IR của mẫu HS-SBA-15 được ghi từ 400 đến 4000 cm^{-1} và được trình bày ở hình 1. Một dao động yếu được quan sát ở 2571 cm^{-1} được qui cho dao động biến dạng của nhóm SH [5].

Cấu trúc MQTB trật tự của vật liệu HS-SBA-15 được nghiên cứu bằng đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N_2 . Hình 2 trình bày đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N_2 của mẫu HS-SBA-15 và của SBA-15. Nhận thấy rằng, tất cả các đường đẳng nhiệt thu được của mẫu HS-SBA-15 cũng như SBA-15 đều thuộc loại IV theo phân loại IUPAC [6], hình dáng của chúng đặc trưng bởi sự hấp phụ đa lớp cùng với

sự ngưng tụ mao quản trung bình. Độ dốc đẳng nhiệt có khuynh hướng chuyển về các giá trị áp suất tương đối thấp hơn khi chuyển từ SBA-15 qua mẫu HS-SBA-15 cho thấy đường kính mao quản của mẫu HS-SBA-15 nhỏ hơn của SBA-15. Các đặc trưng xấp xỉ tính toán từ đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp nở cho thấy, diện tích bề mặt giảm từ 587 xuống 543 m^2/g cùng với sự giảm thể tích lỗ xốp 0,65 đến 0,58 cm^3/g , đường kính mao quản giảm từ 64,2 đến 50,2 Å cùng sự tăng thành mao quản từ 57,8 đến 74,7 Å khi có mặt của các nhóm thiol trong tường mao quản. Sự thay đổi thể tích mao quản, kích thước mao quản và chiều dày tường mao quản có thể được giải thích như sau. Các nhóm methoxy của MPTMS có thể ngưng tụ đồng thời với TEOS để hình thành nên mạng cấu trúc vô cơ, các chuỗi mercaptopropyl có thể tương tác với các nhóm ưa nước của chất ĐHCT P123 bằng các liên kết hidro và tạo nên cấu trúc được sắp xếp trật tự. Khi loại bỏ chất ĐHCT, các chuỗi mercaptopropyl có thể tái sắp xếp để hình thành các nhóm chức hữu cơ vươn ra từ tường vô cơ vào trong các kênh mao quản, kết quả là một phần không gian bên trong các mao quản đã bị chiếm, đồng thời gia tăng dần chiều dày tường mao quản [7].



Hình 1: Phổ FT-IR của mẫu HS-SBA-15 tổng hợp

Khả năng hấp phụ ion Pb^{2+} từ dung dịch nước của mẫu HS-SBA-15 tổng hợp được đánh giá trong điều kiện sau: nhiệt độ 30°C; pH dung dịch 5,5; các dung dịch Pb^{2+} nồng độ khác nhau từ 30 đến 110 mg/l được pha từ muối $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; thể tích dung dịch Pb^{2+} lấy cho mỗi lần thí nghiệm (V) là 150 ml; khối lượng chất hấp phụ (HS-SBA-15) mỗi lần thí nghiệm là: $m = 0,05$ g. Dung lượng hấp phụ (DLHP) (q_t) được tính theo công thức sau:

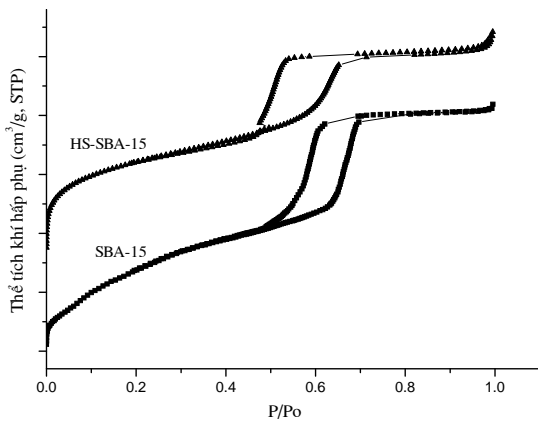
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

Trong đó: C_0 và C_t là nồng độ ion kim loại ban đầu và tại thời điểm t, mg/l .

Hình 3 trình bày DLHP theo thời gian với các nồng độ ion Pb^{2+} ban đầu khác nhau (30 - 110 mg/l). Kết quả cho thấy rằng, DLHP tăng khi nồng độ ban đầu của Pb^{2+} tăng lên và quá trình hấp phụ xảy ra nhanh ở trong khoảng 20 phút đầu tiên (đạt khoảng

hơn 90% so với DLHP lúc cân bằng), sau đó quá trình xảy ra chậm lại và đạt cân bằng khoảng từ phút 40. Tốc độ hấp phụ xảy ra nhanh cũng cho thấy sự tiếp cận dễ dàng của các ion Pb^{2+} với các nhóm $-SH$, hay nói cách khác nó cũng gián tiếp cho thấy số lượng nhóm $-SH$, sự phân bố nhóm $-SH$ trên bề mặt cũng như sự đồng nhất các kênh mao quản của vật liệu HS-SBA-15 là rất cao.

Động học hấp phụ là một bộ thông số quan trọng trong việc áp dụng các quá trình hấp phụ vào xử lý nước, bởi vì động học hấp phụ có thể được sử dụng để dự đoán tốc độ tách loại chất ô nhiễm khỏi dung dịch nước trong thiết kế công trình xử lý nước bằng



Hình 2: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 của SBA-15 và HS-SBA-15

Phương trình động học biểu kiến bậc nhất dạng tuyến tính được biểu diễn dưới dạng:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1)$$

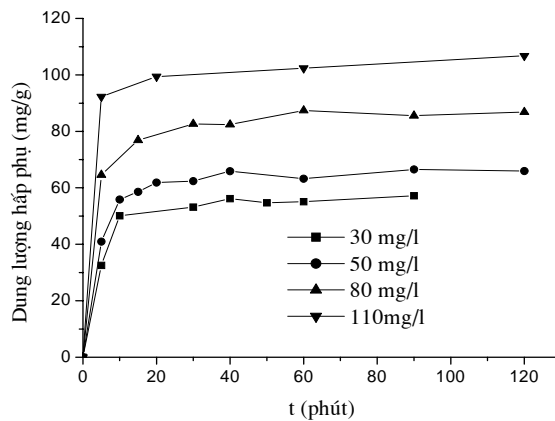
Phương trình động học biểu kiến bậc hai dạng tuyến tính được biểu diễn dưới dạng:

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

Trong đó: q_e : là DLHP tại thời điểm cân bằng, mg/g; q_t : là DLHP tại thời điểm t , mg/g; k_1 : là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc nhất (phút^{-1}); k_2 : là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc hai ($\text{g/mg} \cdot \text{phút}$).

Hồi qui tuyến tính các giá trị $(q_e - q_t)$ với t theo phương trình (1) đối với mô hình biểu kiến bậc nhất, và các giá trị $(1/q_t)$ với t theo phương trình (2) của mô hình biểu kiến bậc 2. Từ các giá trị độ dốc và đoạn cắt với trục tung của các đường tuyến tính ta tính được các hằng số động học k_1 và k_2 . Mức độ tuyến tính của các giá trị thực nghiệm theo mô hình được đánh giá bằng hệ số tin cậy R^2 . Kết quả các tham số động học và hằng số tin cậy được trình bày

phương pháp hấp phụ. Tuy nhiên, các tham số động học thực (intrinsic adsorptive parameters) rất khó xác định, vì quá trình hấp phụ khá phức tạp, bị ảnh hưởng nhiều yếu tố: khuếch tán, bản chất cấu trúc xốp, thành phần hóa học của chất hấp phụ,... Do đó, hiện nay người ta thường ứng dụng các phương trình động học hình thức để xác định các hằng số tốc độ biểu kiến. Trong phần này, hai mô hình động học thường được sử dụng nhất để nghiên cứu động học của sự hấp phụ kim loại đã được sử dụng, đó là: phương trình động học biểu kiến bậc nhất (the pseudo-first order) và phương trình động học biểu kiến bậc hai (the pseudo-second order) [5, 8].



Hình 3: Dung lượng hấp phụ theo thời gian ở các nồng độ Pb^{2+} khác nhau

ở bảng 1. Nhận thấy rằng các hệ số tin cậy của mô hình biểu kiến bậc hai lớn hơn nhiều so với bậc nhất và gần với đơn vị. Kết quả này cho thấy, mô hình động học biểu kiến bậc hai mô tả tốt hơn quá trình hấp phụ so với mô hình biểu kiến bậc nhất. Kết quả này cũng phù hợp với công trình nghiên cứu sự hấp phụ ion kim loại lên vật liệu HS-MCM-41 [5].

Trong nghiên cứu này, hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến nhất là mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich cũng đã được sử dụng để nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ.

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir dạng tuyến tính như sau [8]:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{hay} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

Phương trình đẳng nhiệt Freundlich dạng tuyến tính như sau [9]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{hay} \quad \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Trong đó: q_e là DLHP tại thời điểm cân bằng (mg/g); q_m là DLHP cực đại (mg/g); C_e là nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/l); K_L là hằng số

hấp phụ Langmuir (l/mg) đặc trưng cho ái lực của tâm hấp phụ; K_F (l/g) và $1/n$ là các hằng số Freundlich.

Hồi qui tuyến tính $1/q_t$ với $1/C_e$ đối với mô hình

Langmuir, và $\ln q_e$ với $\ln C_e$ đối với mô hình Freundlich. Từ các giá trị độ dốc và đoạn cắt của trục tung ta tính được các giá trị tham số của phương trình động học. Kết quả trình bày ở bảng 2.

Bảng 1: Một số tham số của phương trình động học biểu kiến, hấp phụ Pb^{2+} trên HS-SBA-15

Nồng độ, mg/l	Động học bậc 1				Động học bậc 2			
	R^2	k_1 , phút ⁻¹	$q_{e,exp}^1$, mg/g	$q_{e,exp}^2$, mg/g	R^2	$k_2 \times 10^{-3}$, g/mg.phút	$q_{e,exp}^1$, mg/g	$q_{e,exp}^2$, mg/g
30	0,829	0,037	16,54	57,17	0,998	5,78	58,82	57,17
50	0,643	0,030	14,57	66,51	0,999	6,77	71,43	66,51
80	0,867	0,026	16,54	87,41	0,999	5,50	90,91	87,41
110	0,892	0,019	13,65	107,66	0,999	5,40	111,11	107,66

$q_{e,exp}^1$: giá trị DLHP cân bằng tính theo phương trình động học; $q_{e,exp}^2$: giá trị DLHP cân bằng tính từ nồng độ đầu và nồng độ cân bằng.

Bảng 2: Các giá trị tham số của phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

Đẳng nhiệt	q_m (mg/g)	K_L hoặc K_F	n	R^2
Langmuir	111,11	0,1233	-	0,831
Freundlich	-	29,0495	3.3898	0,929

Từ kết quả bảng 2 cho thấy rằng, đẳng nhiệt Freundlich có hệ số tin cậy cao $R^2 = 0,929$ và cao hơn so với hệ số tin cậy $R^2 = 0,831$ của đẳng nhiệt Langmuir. Do đó, có thể cho rằng quá trình hấp phụ ion Pb^{2+} trên HS-SBA-15 tuân theo đẳng nhiệt Freundlich tốt hơn đẳng nhiệt Langmuir. Kết quả này cũng tương tự kết quả của Lam và cộng sự [9] khi sử dụng vật liệu HS-MCM-41 để hấp phụ vàng. Kết quả bảng 2 cũng cho thấy độ hấp phụ đạt giá trị cao là 111mg/g ở 30°C. So với các chất hấp phụ khác như cao lanh (độ hấp phụ: 31,75 mg/g [10]) hay bentonite (độ hấp phụ: 30 mg/g [11]) thì HS-SBA-15 có dung lượng hấp phụ vượt trội. Từ các kết quả trên có thể biểu diễn khả năng hấp phụ ion Pb^{2+} của vật liệu HS-SBA-15 theo phương trình sau:

$$q_e = 29,0495 \cdot C_e^{\frac{1}{3,3898}} = 29,0495 \cdot C_e^{0,295}$$

4. KẾT LUẬN

Vật liệu SBA-15 biến tính bằng nhóm thiol đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng trùng ngưng. Kết quả đặc trưng cho thấy rằng mẫu tổng hợp vẫn duy trì được cấu trúc lục lăng hai chiều trật tự, kích thước mao quản đồng đều. Tuy nhiên giá trị của các tham số đặc trưng cho cấu trúc vật liệu có thay đổi so với SBA-15 khi có mặt của các nhóm thiol trong mẫu. Cụ thể là khi có mặt của các

nhóm thiol thì diện tích bề mặt (S_{BET}) và kích thước mao quản (d_p) giảm, chiều dày thành mao quản (t_w) tăng. Vật liệu HS-SBA-15 thể hiện khả năng hấp phụ rất tốt đối với ion Pb^{2+} . Độ hấp phụ đạt giá trị cao. Sự hấp phụ xảy ra theo mô hình Freundlich, tốc độ hấp phụ tuân theo phương trình động học phản ứng bậc 2 biểu kiến. Từ các kết quả đó, có thể thấy rằng, vật liệu HS-SBA-15 là vật liệu có triển vọng trong hấp phụ để xử lý và thu hồi kim loại nặng (Pb) trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. Aguado, J. M. Arsuaga, and A. Arencibia. Ind. Eng. Chem. Res., 44, 3665 - 3671 (2005).
2. A. Bibby, and L. Mercier. Chem. Mater., 14, 1591-1597 (2002).
3. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky. J. Am. Chem. Soc., 120, 6024 - 6036 (1998).
4. L. M. Yang, Y. J. Wang, G. S. Luo, Y. Y. Dai. Micropor. Mesopor. Mater., 84, 275-282, 2005.
5. X. Liang, Y. Xu, G. Sun, L. Wang, Y. Sun, X. Qin. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 349, 61 - 68 (2009).
6. Nguyễn Hữu Phú, Giáo trình hấp phụ và xúc tác trên bề mặt vật liệu vô cơ mao quản, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (1998).

7. Q. Wei, Z. Nie, Y. Hao, Z. Chen, J. Zou, W. Wang. Mater. Letters, 59, 3611 - 3615 (2005).
8. L.-G. Yan, X.-Q. Shan, B. Wen, S. Zhang. Journal of Colloid and Interface Science, 308, 11 - 19 (2007).
9. K. F. Lam, C. M. Fong, K. L. Yeung, G. Mckay. Chem. Eng. J., 145, 185 - 195 (2008).
10. A. Sari, M. Tuzen, D. Citak, M. Soylak. J. Hazard. Mater., 149, 283 - 291 (2007).
11. S. Wang, Y. Dong, M. He, L. Chen, X. Yu. Applied Clay Science 43, 164 - 171 (2009).

Liên lạc: **Hoàng Văn Đức**

Khoa Hóa học,

Trường Đại học Sư phạm Huế, 34 - Lê Lợi – Tp. Huế

Email: vanduchoang@yahoo.com.