

KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP THU CÁC ION Cu^{2+} VÀ Pb^{2+} CỦA THAN Bùn U MINH

Lê Thị Bạch¹ và Lê Thanh Phước¹

ABSTRACT

From native peat samples collected from U Minh peatlands, modified peat samples were prepared by treating with 5% HCl solution. Their physico-chemical properties and adsorption abilities for Cu^{2+} and Pb^{2+} ions were investigated. The results showed that U Minh peat samples had high humic acid content, low ash content, pH_{ZCP} and porosity. The Cu^{2+} and Pb^{2+} adsorption capacities of modified peat samples were higher than that of native ones.

Keywords: peat, adsorption, humic acid, heavy metal ions

Title: Investigation of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions adsorption into U Minh peat

TÓM TẮT

Từ các mẫu than bùn nguyên khai của vùng U Minh, sau đó tiến hành xử lý các mẫu than bùn nguyên khai này bằng dung dịch HCl 5%. Đề tài tiến hành khảo sát các đặc tính hóa lý và khả năng hấp thụ các ion kim loại nặng Cu^{2+} và Pb^{2+} của các mẫu than bùn nguyên khai và các mẫu than bùn được hoạt hóa. Kết quả cho thấy rằng than bùn U Minh có hàm lượng humic acid tương đối cao, pH_{ZCP} và hàm lượng tro thấp. Dung lượng hấp phụ ion Cu^{2+} và Pb^{2+} của các mẫu than bùn được hoạt hóa cao hơn các mẫu than bùn nguyên khai.

Từ khóa: than bùn, sự hấp thụ, humic acid, ion kim loại nặng

1 GIỚI THIỆU

Từ hơn hai thập niên qua, than bùn đã được nghiên cứu và ứng dụng như là tác nhân hấp thụ các chất ô nhiễm trong nước, chẳng hạn: làm sạch các vết dầu tràn, loại bỏ các ion kim loại nặng từ nước thải, hấp thụ thuốc trừ sâu và thuốc nhuộm,... (Tania H. Ribeiro *et al.*, 2003; Irena Twardowska *et al.*, 1966).

Đặc tính hấp thụ có được là do than bùn chứa các hợp chất mang các nhóm chức phân cực như alcohol, aldehyde, ketone và phenol,... có khả năng tạo liên kết với các cấu tử bị hấp thụ. Thành phần các hợp chất này trong than bùn phụ thuộc rất nhiều vào nguồn gốc và điều kiện tạo thành (độ tuổi, bản chất nguồn thực vật ban đầu, khí hậu,...) (Recep Gundogan *et al.*, 2004; Zacaria Reddad *et al.*, 2002).

Ở nước ta, than bùn có ở nhiều nơi, được sử dụng chủ yếu làm chất đốt, phân hữu cơ hoặc chất kích thích tăng trưởng cho cây. Gần đây, khả năng ứng dụng chúng cho lĩnh vực xử lý môi trường đã được quan tâm (Võ Văn Tân, 2001; Nguyễn Hùng Phong, 2000).

Đề tài này được thực hiện với mục tiêu đánh giá các đặc tính hóa lý và khả năng hấp thụ các ion kim loại nặng của than bùn vùng U Minh - một trong những vùng

¹ Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

mỏ than bùn quan trọng của cả nước, từ đó có thể định hướng sử dụng chúng một cách hợp lý trong việc bảo vệ môi trường.

2 PHƯƠNG TIỆN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Chuẩn bị mẫu

Để đánh giá khả năng hấp thu các ion kim loại nặng của than bùn U Minh, 02 loại mẫu của hai vùng mỏ U Minh Thượng (Kiên Giang, KG) và U Minh Hạ (Cà Mau, CM) sau đây được sử dụng:

- Mẫu nguyên khai (NK): Đầu tiên, than bùn nguyên khai trên được sấy khô ở 50°C, sau đó được nghiền và rây để tạo ra các mẫu KGNK và CMNK, tương ứng với nguồn gốc U Minh Thượng và U Minh Hạ, có kích thước hạt nhỏ hơn 0,5 mm.

- Mẫu acid hóa (AH): Các mẫu KGAH và CMAH được tạo ra tương ứng từ hai mẫu KGNK và CMNK theo các bước sau:

Đầu tiên, loại bỏ đất, cát trong các mẫu nguyên khai bằng phương pháp tuyển trong nước tại nhiệt độ phòng và tỉ lệ rắn/lỏng = 1/10. Sau đó, tiếp tục loại các tạp chất vô cơ bên trong các lỗ xốp bằng cách xử lý với dung dịch HCl 5%, ở 90°C, trong 24 giờ. Cuối cùng lọc, rửa đến khi dung dịch nước rửa có pH khoảng 7,0 và sấy khô.

2.2 Xác định các đặc tính hóa lý của các mẫu

Một số đặc tính tiêu biểu liên quan đến khả năng hấp thụ của các mẫu than bùn như độ ẩm, hàm lượng tro, hàm lượng humic acid, pH tại thời điểm đẳng điện (pH_{ZCP}), diện tích bề mặt, thể tích và sự phân bố lỗ xốp được xác định theo các phương pháp quy ước (G.W.Thomas, 1996; M.E. Sumner, 1996; Võ Đình Ngô, 1997). Các đặc tính hóa lý tiêu biểu của các mẫu than bùn như độ ẩm, hàm lượng humic acid, hàm lượng tro, pH_{ZCP} được tiến hành khảo sát tại Phòng thí nghiệm Hóa lý Bộ môn Hóa học Khoa Khoa học Trường ĐHTC. Diện tích bề mặt và tổng thể tích các lỗ xốp được đo bằng máy CHEMBET 3000 tại Viện Công nghệ Hóa học TPHCM. Hình SEM (Scanning Electron Microscope) của các mẫu than bùn được ghi chụp bằng máy hiệu JEOL 5500 tại Phòng thí nghiệm chuyên sâu, Trường Đại học Cần Thơ.

2.3 Khảo sát khả năng hấp thu các ion Cu^{2+} và Pb^{2+}

Đầu tiên, sự ảnh hưởng của pH dung dịch và thời gian đến khả năng hấp thu các ion kim loại nặng (IKN) trên được khảo sát.

Sau đó, các đường cong hấp thu đẳng nhiệt thực nghiệm của các mẫu than bùn được xây dựng từ những điều kiện đã xác định.

Các thí nghiệm khảo sát khả năng hấp thu các ion Cu^{2+} và Pb^{2+} được thực hiện trong một beaker, đặt trong bể điều nhiệt. Cho mỗi thí nghiệm, 1,0 gam than bùn được trộn với 100 ml dung dịch Cu^{2+} hoặc Pb^{2+} (được điều chế từ các hóa chất tinh khiết $CuSO_4.5H_2O$ hoặc $PbCl_2$ và nước cất), ở 30°C, tốc độ khuấy khoảng 200 vòng/phút và các điều kiện như nồng độ IKN, pH dung dịch xác định. Sau thời

gian tiếp xúc cần thiết, huyền phù được ly tâm loại bỏ phần rắn bằng thiết bị Rotina 35 (Nhật) và lọc qua phễu thủy tinh xốp G4. Hàm lượng các ion Cu^{2+} và Pb^{2+} được xác định bằng thiết bị hấp thu nguyên tử Polarized Zeeman Atomic Adsorption Spectrophotometer Z-5000 (Hitachi) ở những bước sóng $\lambda_{max} = 324.8nm$ đối với ion Cu^{2+} và $\lambda_{max} = 432nm$ đối với ion Pb^{2+} tại phòng thí nghiệm chuyên sâu Trường Đại học Cần Thơ.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

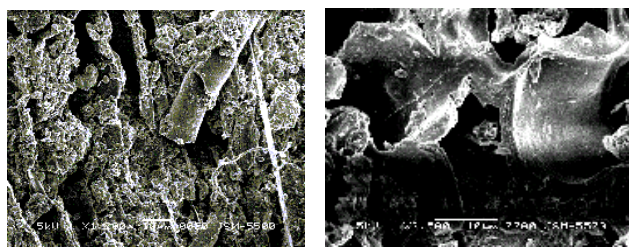
3.1 Đặc tính hóa lý của các mẫu than bùn

Kết quả xác định các thông số về đặc tính hóa lý của các mẫu than bùn được trình bày trong Bảng 1. Kết quả cho thấy than bùn U Minh Thượng và U Minh Hạ có các đặc tính hóa lý tương tự nhau và có chất lượng khá với hàm lượng humic acid khoảng 28%, hàm lượng tro thấp (11,35% trong mẫu KGNK và 13,56% đối với mẫu CMNK). Tuy nhiên, chúng có độ xốp kém, thể hiện qua diện tích bề mặt riêng S_{BET} và tổng thể tích các lỗ xốp meso ($D = 2-50 nm$) và macro ($D > 50 nm$) thấp. Các thông số này được cải thiện hơn trong các mẫu sau khi xử lý. Quan sát hình ảnh bề mặt của các mẫu than bùn Kiên Giang dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM) với độ phóng đại 1500 lần (Hình 1) ta thấy được sự gia tăng lỗ xốp trong mẫu được acid hóa (KGAH) so với mẫu nguyên khai (KGNK).

Một kết quả quan trọng khác được ghi nhận (Bảng 1) là việc xử lý mẫu như trên đã làm giảm đáng kể pH_{ZCP} của các mẫu (thấp hơn 2,8 cho cả hai mẫu KGAH và CMAH) và tăng hàm lượng humic acid, nghĩa là tăng hàm lượng các nhóm chức -OH, -COOH,.... Điều này có ảnh hưởng tích cực đến quá trình hấp thu các IKN.

Bảng 1: Một vài đặc tính hóa lý tiêu biểu của các mẫu than bùn

Đặc tính	Mẫu			
	KGNK	KGAH	CMNK	CMAH
- Độ ẩm (%kl)	17,35	8,75	12,43	7,01
- Hàm lượng humic acid (%kl)	28,52	32,58	28,07	31,16
- Hàm lượng tro (%kl)	11,35	13,5	13,56	12,83
- pH_{ZCP}	4,21	2,61	4,08	2,76
- Diện tích bề mặt riêng S (m^2/g)	9,26	11,84	9,23	10,84
- $\sum V_{macropore\ và\ mesopore}$ (ml/g)	0,941	1,265	1,032	1,304



Hình 1: Hình dạng bề mặt SEM của các mẫu than bùn KGNK (a) và mẫu than bùn KGAH (b)

3.2 Khả năng hấp thu các ion Cu^{2+} và Pb^{2+}

3.2.1 Ảnh hưởng của pH dung dịch

Sự ảnh hưởng của pH dung dịch trong quá trình hấp thu Cu^{2+} và Pb^{2+} trên các mẫu than bùn U Minh đã được khảo sát với pH dung dịch ban đầu từ 2 đến 9. Sự thay đổi pH đã được tiến hành bằng các dung dịch HCl 0.1N hoặc dung dịch NH_4OH 0.1N. Kết quả thu được như sau:

Bảng 2: Ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng hấp thu các ion Cu^{2+} và Pb^{2+} của các mẫu than bùn tại các điều kiện: $C_{IKN}^0 = 500$ mg/l, nhiệt độ phòng, $t = 120$ phút

pH	Dung lượng hấp phụ Q (mg/g)		Dung lượng hấp phụ Q (mg/g)	
	Mẫu CMNK	Mẫu KGNK	Mẫu CMAH	Mẫu KGAH
2	11,25	12,32	14,55	17,35
4	20,55	22,30	26,97	30,32
6	21,54	24,85	28,13	33,04
7	22,90	24,95	30,26	34,11
8	21,37	23,26	27,88	30,00
9	13,34	15,12	16,87	19,56

Nhận thấy, sự thay đổi pH dung dịch IKN ban đầu có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp thu của các mẫu. Cho cả hai trường hợp Cu^{2+} và Pb^{2+} , lượng ion bị hấp thu tăng khi pH tăng. Tuy nhiên, theo K. Kadirvelu *et al.*, 2000, hiện tượng thủy phân của các IKN này xảy ra khi pH dung dịch cao (6,0-7,0 đối với Cu^{2+} và 7,0-8,0 đối với Pb^{2+}) vì thế không thể khảo sát sự hấp thu chúng tại pH > 6,0.

3.2.2 Thời gian đạt đến sự cân bằng

Sự hấp thu các ion Cu^{2+} và Pb^{2+} trên các mẫu CMAH, KGNK, và KGAH và theo thời gian tiếp xúc đã được khảo sát để tìm ra thời điểm mà tại đó sự hấp thu đạt đến điểm cân bằng. Qua các thí nghiệm nghiên cứu về ảnh hưởng của pH đối với dung lượng hấp phụ, đề tài đã tiến hành khảo sát các thí nghiệm tại nhiệt độ phòng, $pH_{dung\ dịch} = 4$ và $pH_{dung\ dịch} = 7$ và $C_{IKN}^0 = 500$ mg/l. Nhìn chung trong tất cả các trường hợp khảo sát, khả năng hấp thu của mẫu than bùn đạt đến mức cân bằng sau 120 phút tiếp xúc với dung dịch IKN. Kết quả khảo sát được biểu diễn như sau:

Bảng 3: Dung lượng hấp phụ Cu²⁺ lúc cân bằng của than bùn CMAH, KGNK và KGAH

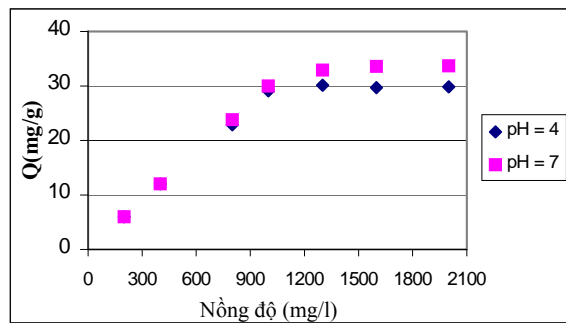
Nồng độ ban đầu C ₀ (mg/l)	Mẫu than bùn CMAH		Mẫu than bùn KGNK		Mẫu than bùn KGAH	
	Dung lượng hấp phụ Q (mg/g)		Dung lượng hấp phụ Q (mg/g)		Dung lượng hấp phụ Q (mg/g)	
	pH = 4	pH = 4	pH = 7	pH = 7	pH = 4	pH = 7
200	6,00	5,97	6,00	6,00	6,00	6,00
400	12,00	11,38	12,00	12,00	12,00	12,00
800	22,86	21,36	21,98	23,8	23,98	23,91
1000	29,09	24,13	26,54	30,00	29,83	30,00
1300	30,12	24,42	25,89	32,89	30,32	34,68
1600	29,68	23,97	25,74	33,57	30,82	34,13
2000	29,83	24,11	26,14	33,67	30,67	34,34

Bảng 4: Dung lượng hấp phụ Pb²⁺ lúc cân bằng của than bùn CMAH, KGNK và KGAH

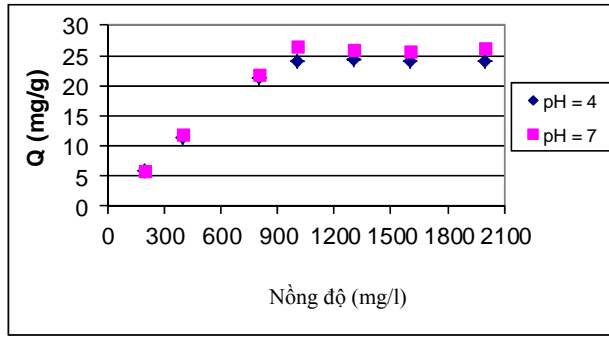
Nồng độ ban đầu C ₀ (mg/l)	Mẫu than bùn CMAH		Mẫu than bùn KGNK		Mẫu than bùn KGAH	
	Dung lượng hấp phụ Q (mg/g)		Dung lượng hấp phụ Q (mg/g)		Dung lượng hấp phụ Q (mg/g)	
	pH = 4	pH = 7	pH = 4	pH = 7	pH = 4	pH = 7
1000	28,80	29,54	27,43	29,61	30,00	30,00
2000	59,56	58,98	57,26	58,77	57,65	58,76
3000	86,13	89,76	72,41	86,42	87,49	89,15
4000	103,06	118,36	78,18	92,18	108,23	122,36
5000	102,43	120,96	77,28	91,57	107,68	124,21
6000	102,78	120,27	77,76	91,96	106,27	125,54

3.2.3 Xây dựng các đường hấp thu đẳng nhiệt

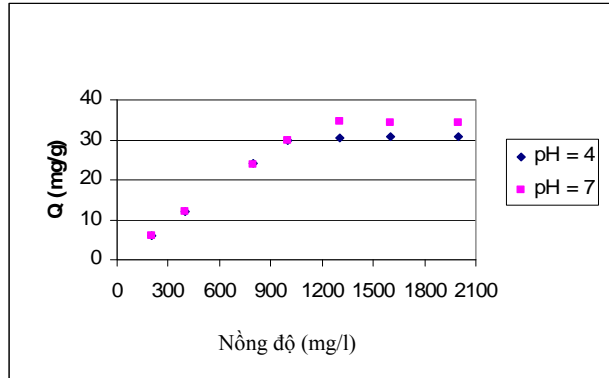
Các thí nghiệm xây dựng các đường hấp thu đẳng nhiệt Cu²⁺ và Pb²⁺ trên các mẫu than bùn U Minh được khảo sát ở 30°C, pH dung dịch ban đầu là 4, và pH = 7 với thời gian tiếp xúc 120 phút. Kết quả được biểu diễn như sau:



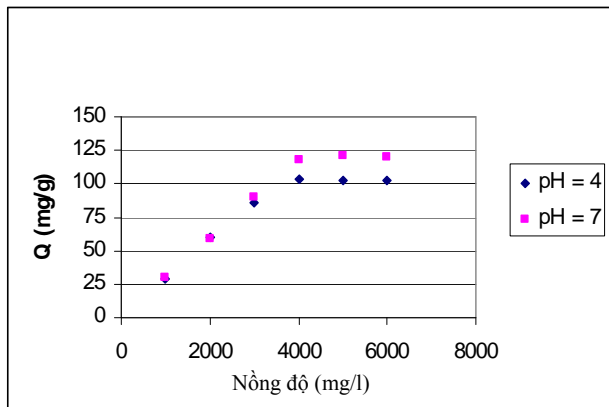
Hình 2: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Cu²⁺ của CMAH



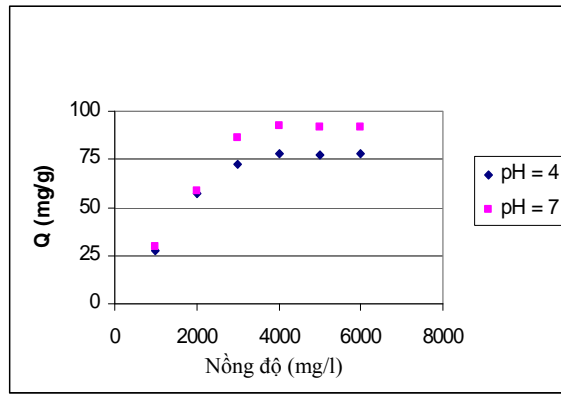
Hình 3: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Cu²⁺ của KGNK



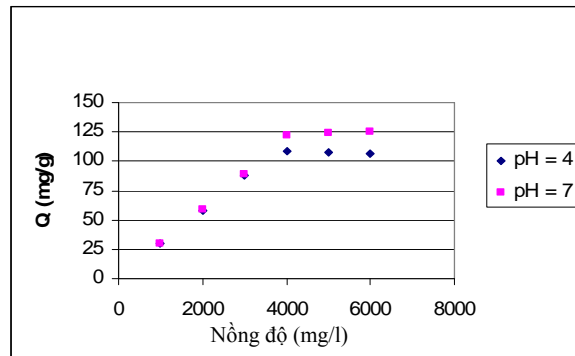
Hình 4: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Cu²⁺ của KGAH



Hình 5: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Pb²⁺ của CMAH



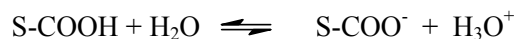
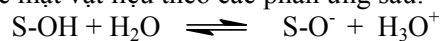
Hình 6: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Pb²⁺ của KGNK



Hình 7: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Pb²⁺ của KGAH

Từ các hình trên, có thể nhận thấy tất cả các mẫu than bùn U Minh được khảo sát đều có khả năng hấp thu Cu²⁺ và Pb²⁺. Tuy nhiên, nồng độ cân bằng của các ion này còn lại trong dung dịch sau hấp thu khá cao, nghĩa là hiệu suất hấp thu của các mẫu tương đối thấp.

Các đường hấp thu đẳng nhiệt còn cho ta thấy hiệu quả của việc xử lý các mẫu than bùn theo phương pháp nêu trên. Trong trường hợp Cu²⁺, các mẫu sau xử lý (KGAH, CMAH) có dung lượng hấp thu cao hơn từ 1,2-2,0 lần so với các mẫu nguyên khai tương ứng (KGNK, CMNK). Với trường hợp ion Pb²⁺, sự chênh lệch này là 1,2-1,6 lần. Nhìn chung, tại các điều kiện như nhau, khả năng hấp thụ của các mẫu tăng theo trật tự như sau: CMNK < KGNK < KGAH < CMAH. Các kết quả này được quy cho hàm lượng các nhóm chức -OH, -COOH,... trong các mẫu sau cao hơn, trong khi pH_{ZCP} của chúng thấp hơn so với các mẫu đầu. Thật vậy, vì độ xốp của các mẫu rất thấp nên các IKN bị hấp thu chủ yếu theo cơ chế hấp thu hóa học. Nhờ các nhóm chức -OH, -COOH,... có trong than bùn nên khi pH dung dịch IKN cao hơn pH_{ZCP} của chúng, sẽ có sự hình thành các tâm mang điện tích âm trên bề mặt vật liệu theo các phản ứng sau:



Các tâm mang điện tích âm dễ dàng hấp thu các cation Cu^{2+} hoặc Pb^{2+} . Hiệu số giữa pH_{ZCP} và $\text{pH}_{\text{dung dịch}}$ càng lớn thì khả năng tạo các tâm này càng thuận lợi, làm tăng khả năng hấp thu các IKN của than bùn.

Điều đáng quan tâm khác là với cùng một mẫu than bùn và các điều kiện khác như nhau, lượng ion Pb^{2+} bị hấp thu thấp hơn so với ion Cu^{2+} . Theo nghiên cứu của K. Kadirvelu *et al.*, (2000), thì kết quả này cũng đã được ghi nhận khi tiến hành khảo sát sự hấp thu các ion Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} từ dung dịch nước trên vải carbon hoạt tính. Sự khác nhau này được giải thích là do mật độ điện tích dương trên ion Pb^{2+} thấp hơn Cu^{2+} (bán kính ion Pb^{2+} (1,12 Å) lớn hơn so với Cu^{2+} (0,70 Å) nên có hiện tượng chèn lấn của nhiều ion Pb^{2+} trên cùng một tâm hấp thu.

4 KẾT LUẬN

Các đặc tính hóa lý và khả năng hấp thu ion Cu^{2+} và Pb^{2+} của than bùn vùng U Minh đã được khảo sát.

Than bùn U Minh có độ xốp kém, nhưng nhờ có hàm lượng humic acid tương đối cao, pH_{ZCP} và độ tro thấp nên chúng có khả năng hấp thu được các cation kim loại trên. Việc xử lý than bùn nguyên khai bằng cách tuyển trong nước và acid hóa với dung dịch HCl 5% đã làm tăng đáng kể khả năng hấp thu này. Tuy nhiên, nhìn chung, hiệu suất hấp thu thấp, cần phải tiếp tục nghiên cứu nhằm tìm ra các điều kiện xử lý tối ưu để thu được những mẫu có dung lượng hấp phụ cao hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- G.W.Thomas, 1996, *Methods of Soil Analysis*, Part 3, Soil Science Society Book Series, Vol.5, American Society of Agronomy, Madison, WI, 1996, pp.475-490.
- Irena Twardowska, 1966, *Journal of Geochemical Exploration* 66, pp.387-405
- K. Kadirvelu, C. Faur-Brasquet, P. Le Cloirec, 2000, *Langmuir* 16, pp.8404-8409.
- M.E. Sumner, W.P. Miller, *Methods of Soil Analysis*, Part 3, Soil Science Society Book Series, Vol. 5, American Society of Agronomy, Madison, WI, 1996, pp.1201-1230.
- Nguyễn Hùng Phong, (2000) *Tap chí kinh tế địa chất và nguyên liệu khoáng* 2, pp.30-33.
- P. A. Brown, S. A. Gill and S. J. Allen, 2000, *Water Research* 34, pp.3907-3916.
- Recep Gundogan, 2004, *Journal of Colloid and Interface Science* 269, pp.303-309.
- Tania H. Ribeiro, Jorge Rubio and Ross W. Smith, 2003, *Spill Science and Technology Bulletin* 8, pp.483-489.
- Võ Đình Ngô, Nguyễn Siêu Nhân, Trần Mạnh Trí, 1997, *Than bùn ở Việt Nam và sử dụng than bùn trong nông nghiệp*, Nhà xuất bản Nông nghiệp, Tp. HCM.
- Võ Văn Tân, Phan Thị Kim Nga, 2001, *Tap chí hóa học và công nghiệp hóa chất* 2, pp.6-9.
- Y. S. Ho, G. McKay, (1998) *Chemical Engineering Journal* 70, pp.115-124.
- Zacaria Reddad, Claire Gérente, 2002, *Carbohydrate Polymers* 49, pp.23-31.