

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ NIKEN (II) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP LIGNIN-POLYVINYL ANCOL

EVALUATION OF Ni (II) ADSORPTION ON THE LIGNIN-POLYVINYL ALCOHOL ADSORBENT

Nguyễn Ngọc Thanh^{1,*},
Phan Tiến Hưng², Chu Xuân Quang³

TÓM TẮT

Bài báo đánh giá khả năng hấp phụ Ni(II) của vật liệu hấp phụ tổ hợp từ lignin và polyvinyl ancol (PVA). Quá trình hấp phụ của Ni(II) trên vật liệu lignin-PVA phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Kết quả thí nghiệm cho thấy, dung lượng hấp phụ cực đại của Ni(II) trên lignin-PVA đạt 8,306 mg/g, thời gian đạt cân bằng hấp phụ 120 phút, pH tối ưu 5. Khả năng tách Ni(II) của lignin-PVA trên mẫu nước thải xi mạ đạt hiệu suất 75,2%. Như vậy, vật liệu tổ hợp lignin-PVA bước đầu cho thấy có những ưu điểm nhất định nhưng cũng cần được khảo sát thêm về khả năng giải hấp và một số yếu tố ảnh hưởng khác.

Từ khóa: Niken (II), nước thải, lignin, polyvinyl ancol, hấp phụ.

ABSTRACT

The adsorption of nickel (II) over adsorbent prepared from lignin and polyvinyl alcohol (PVA) was investigated. The adsorption of nickel (II) over lignin-PVA fit well to Langmuir adsorption model. The experiment results showed that the maximum equilibrium adsorption capacity for Ni(II) was about 8,306 mg/g for lignin-PVA, the adsorption equilibrium time when using lignin-PVA was 120 min, optimal pH 5. The elimination of Ni (II) of lignin-PVA in the plating water about was 75.2%. Therefore, even though the lignin-PVA material have some advantages; however there is a need to investigate more thoroughly the desorption and other impact factors.

Keywords: Nickel (II), wastewater, lignin, polyvinyl alcohol, adsorption.

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Trung tâm Phân tích và Môi trường/Hội KHKH Phân tích Hóa, Lý và Sinh học VN

³Trung tâm Công nghệ Vật liệu, Viện Ứng dụng Công nghệ, Bộ KH&CN

*Email: ngthanh_cdsppv@yahoo.com.vn

Ngày nhận bài: 18/01/2018

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 27/03/2018

Ngày chấp nhận đăng: 25/04/2018

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ngày nay, sự phát triển mạnh mẽ của nền kinh tế và sự bùng nổ dân số đã gây ô nhiễm môi trường sống, một trong số đó là vấn đề ô nhiễm kim loại nặng trong nước [1]. Các phương pháp tách loại ion kim loại nặng phổ biến hiện nay như kết tủa hóa học, trao đổi ion, hấp phụ, lọc màng, keo tụ hay điện hóa học,... [2]. Trong số đó, phương pháp hấp phụ sử dụng các vật liệu như than hoạt tính, silicagel,

nhựa trao đổi ion, zeolite,... không những đạt hiệu quả xử lý cao mà còn có ưu điểm về yếu tố kinh tế - kỹ thuật hiện tại ở nước ta. Hiện nay, việc ứng dụng các vật liệu tự nhiên hoặc tận dụng phụ phẩm nông nghiệp để xử lý kim loại nặng trong nước là một trong những hướng nghiên cứu đang được quan tâm bởi tính kinh tế cũng như hiệu quả mà nó mang lại [3,4,5,6]. Lignin là một thành phần gây ô nhiễm khó xử lý trong nước thải của quá trình sản xuất giấy nhưng lại có thể đóng vai trò vật liệu hấp phụ hữu ích để tách loại một số kim loại nặng khỏi môi trường nước [7]. Tuy nhiên, do lignin thường tồn tại ở dạng hạt mịn có kích thước cỡ micromet nên khi sử dụng trong môi trường nước sẽ rất khó thu hồi [7]. Vì vậy, hầu hết các nghiên cứu trên thế giới đều hướng đến việc tổ hợp hoặc ghép lignin với một polyme khác để giải quyết hạn chế này [8, 9].

Trong bài báo trước [10], chúng tôi đã thông báo về kết quả tổ hợp lignin với polyvinyl ancol nhằm phân tán và định vị lignin trong mạng polyvinyl ancol được tạo bởi liên kết ngang, hạn chế sự rửa trôi lignin khi sử dụng vật liệu hấp phụ tổ hợp trong môi trường nước. Đặc trưng của vật liệu tổ hợp lignin-PVA và tính chất hấp phụ của vật liệu này đối với Cr (VI) trong môi trường nước đã được khảo sát. Trong bài báo này, chúng tôi tiếp tục sử dụng vật liệu tổ hợp lignin-PVA để hấp phụ ion niken và đánh giá khả năng hấp phụ của nó trên nước thải xi mạ thực tế.

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Tổng hợp vật liệu [10]

Natri ligninsulfonat (Trung Quốc) dạng bột có hàm lượng lignin 65% được tinh chế bằng phương pháp axit hóa một giai đoạn sử dụng axit H₂SO₄ 20% để sử dụng trong các thí nghiệm. Lignin và polyvinyl ancol (PVA) được phối trộn với tỷ lệ khối lượng 1:1 và tổ hợp tại nhiệt độ 90°C trong 3 giờ. Tiếp đến, vật liệu lignin-PVA bao phủ trên các hạt nhựa polyetilen được ngâm trong hỗn hợp dung dịch axit boric bão hòa và CaCl₂ 1% trong 24 giờ để tạo liên kết ngang. Vật liệu sau đó được sấy khô ở nhiệt độ 40°C trong 48 giờ.

2.2. Khảo sát khả năng hấp phụ của lignin-PVA đối với Ni(II)

Để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của lignin-PVA và tìm điều kiện tối ưu, sử dụng 100ml

dung dịch Ni(II) có nồng độ ban đầu C_0 mg/l và 1,0g vật liệu lignin-PVA cho từng thí nghiệm và khuấy với tốc độ 200 vòng/phút. Sau các khoảng thời gian thí nghiệm, hút một lượng mẫu ra để xác định nồng độ Ni(II).

Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức $q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m$ trong đó q_e là dung lượng hấp phụ Ni(II) tại thời điểm xác định trên một đơn vị khối lượng (mg/g); C_0 là nồng độ ban đầu của Ni(II); C_e là nồng độ của Ni(II) còn lại tại thời điểm xác định (mg/l); m là khối lượng vật liệu hấp phụ (g).

2.3. Khảo sát khả năng hấp phụ của lignin-PVA đối với Ni(II) trong mẫu xi mạ thực tế

Nước thải xi mạ được lấy tại bể thu nước thải của một phân xưởng mạ bàn ghế (Cầu Diễn, Hà Nội). Chuyển 1000 ml nước thải xi mạ (không điều chỉnh pH) vào cốc thủy tinh, sau đó thêm vào cốc 5 gam vật liệu lignin-PVA và tiến hành khuấy với tốc độ 200 vòng/phút trong 120 phút tại nhiệt độ phòng. Hỗn hợp được lọc qua màng regenerated cellulose (RC) kích thước lỗ 0,45 μ m trước khi phân tích quang phổ. Lượng Ni (II) đã bị hấp phụ được tính trên cơ sở chênh lệch nồng độ mỗi ion có trong nước thải ban đầu và nồng độ của ion đó tại thời điểm cân bằng.

2.4. Phương pháp phân tích

Nồng độ Ni(II) trong môi trường nước được xác định bằng phương pháp trắc quang theo TCVN 6658:2000. Dung dịch đã tạo phức màu được xác định độ hấp thụ quang tại bước sóng 540 nm sử dụng máy UV-VIS Spectrophotometer (Thermo, Anh).

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu

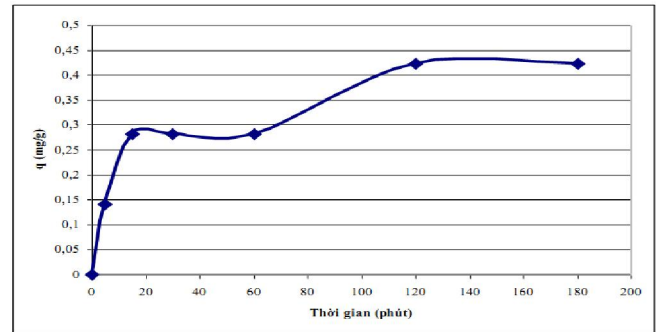
Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ Ni(II) của lignin-PVA được trình bày ở bảng 1 và hình 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc vật liệu

Thời gian (phút)	Nồng độ (mg/l)	q (mg/g)	Hiệu suất (%)
0	2,288	0,000	0,000
5	1,582	0,141	30,857
15	0,876	0,282	61,713
30	0,876	0,282	61,713
60	0,876	0,282	61,713
120	0,169	0,424	92,614
180	0,169	0,424	92,614

Trong vòng 15 phút đầu tiên, nồng độ Ni (II) giảm đáng kể so với 2,288 mg/l đến 1,582 mg/l với hàm lượng còn lại 0,876 mg/l với hiệu suất khoảng 62%. Khi thời gian đến 120 phút, nồng độ của Ni (II) không thay đổi nhiều. Như vậy, có thể lựa chọn thời gian cân bằng hấp phụ 120 phút.

Kết quả được thể hiện trên hình 1 cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu tăng lên theo thời gian. Thời gian hấp phụ chủ yếu xảy ra trong 15 phút đầu tiên. Sau 120 phút, quá trình hấp phụ đạt đến trạng thái cân bằng tại $q = 0,424$ mg/g và hiệu suất đạt 92,614%.



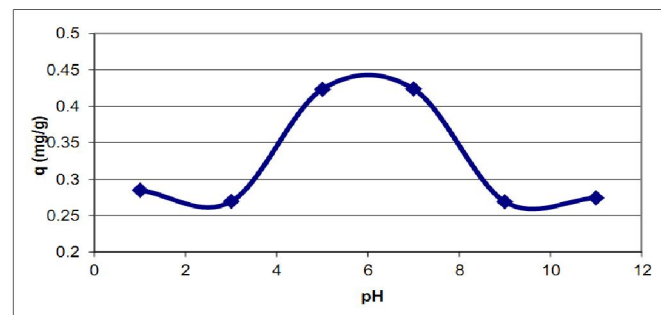
Hình 1. Ảnh hưởng của thời gian đến trạng thái cân bằng hấp phụ

3.2. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ của lignin-PVA

Kết quả của quá trình khảo sát trạng thái cân bằng hấp phụ tại thời điểm 120 phút dựa trên ảnh hưởng của pH được đưa ra trong bảng 2 và hình 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ Ni (II) của vật liệu

pH	C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	Hiệu suất(%)	q(mg/g)
1	2,321	0,898	61,307	0,285
3	2,243	0,897	59,998	0,269
5	2,288	0,170	92,565	0,424
7	2,241	0,122	94,543	0,424
9	2,217	0,872	60,652	0,269
11	2,211	0,841	61,962	0,274



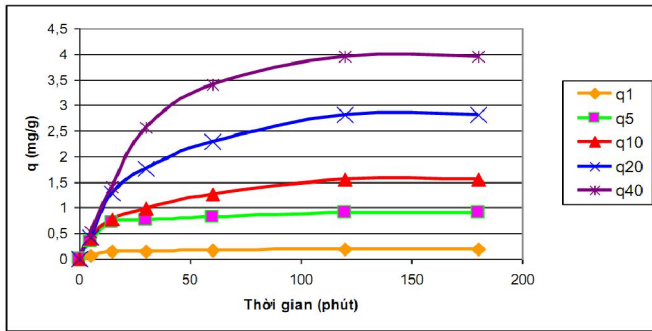
Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ

Khả năng hấp phụ của vật liệu hoàn toàn thay đổi pH từ 1 đến 9. Trong phạm vi này, khả năng hấp phụ của vật liệu có thể đạt được giá trị cao trong khoảng pH rộng. Kết quả trên hình 2 chỉ ra rằng khoảng pH = 5-7 là lý tưởng nhất, chọn pH = 5 với dung lượng hấp phụ $q = 0,424$ mg/g.

3.3. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và nồng độ ban đầu của Ni (II)

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ Ni (II) tới khả năng hấp phụ của vật liệu

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	Hiệu suất (%)	q_e (mg/g)
1,03	0,101	90,231	0,187
5,06	0,49	90,345	0,9143
10,11	2,32	77,045	1,5578
20,04	5,96	70,245	2,8154
40,04	20,30	49,295	3,9475



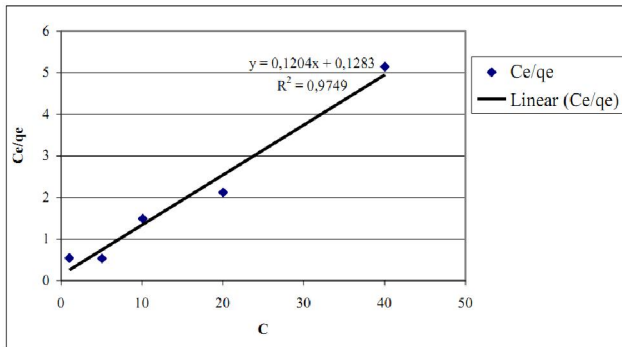
Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ Ni (II) theo thời gian

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian và nồng độ ban đầu đến khả năng hấp phụ tối đa được thể hiện trên bảng 3 và hình 3.

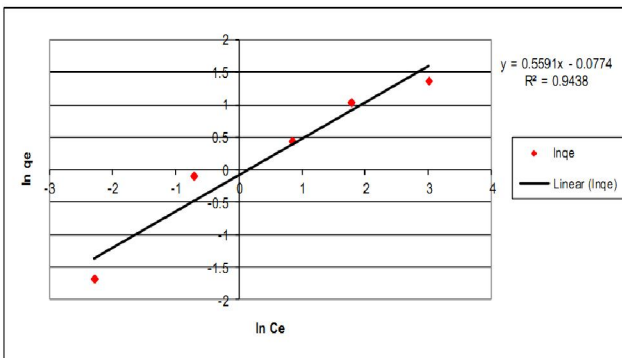
Kết quả trên hình 3 cho thấy khả năng hấp phụ tăng theo thời gian khi nồng độ ban đầu của Ni (II) thay đổi và quá trình hấp phụ đạt đến trạng thái cân bằng khi thời gian đến 120 phút. Hơn nữa, khi nồng độ ban đầu của Ni (II) tăng, khả năng hấp phụ của vật liệu cũng đã được tăng lên đáng kể.

3.4. Nghiên cứu các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Từ các kết quả khảo sát ở trên, chúng tôi chọn điều kiện thời gian 120 phút, pH = 5 và nồng độ ban đầu của Ni (II) = 40 mg/l, đồ thị theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được thể hiện trên hình 4 và 5.



Hình 4. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir



Hình 5. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Ở mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, hệ số hồi quy ($R^2 = 0,9749$) cao hơn hệ số hồi quy của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich ($R^2 = 0,9438$). Như vậy, mô hình hấp phụ Langmuir phù hợp hơn mô hình hấp phụ Freundlich. Từ mô hình Langmuir tính được $q_{max} = 8,306$ (mg/g).

3.5. Thử nghiệm hấp phụ của lignin - PVA với mẫu nước thải xi mạ thực tế

Nước thải xi mạ sau khi thu hồi được phân tích để xác định một số đặc tính như pH = 7,13, COD = 6,70 mg/l và nồng độ Ni(II) là 36,70mg/l. Nước thải được xử lý bởi lignin-PVA, nồng độ Ni(II) còn lại là 9,10 mg/l, đạt hiệu suất tách loại 75,2%. So sánh với dung lượng hấp phụ khi thí nghiệm với ion đơn lẻ, rõ ràng hiệu suất có sự suy giảm đáng kể. Điều này có thể lý giải do thành phần nước thải xi mạ rất phức tạp, ngoài Ni (II) còn tồn tại các ion kim loại khác như Cr(VI), Cu (II), Fe (III),... nên đã xảy ra sự cạnh tranh trong quá trình hấp phụ.

4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ Ni(II) của vật liệu lignin - PVA và cho thấy, thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 120 phút và pH tối ưu 5. Quá trình hấp phụ của Ni(II) trên vật liệu tổ hợp lignin-polyvinyl ancol phù hợp mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại 8,306mg/g.

Khả năng tách Ni(II) của lignin-PVA trên mẫu nước thải xi mạ đạt hiệu suất tách loại 75,2%. Như vậy, vật liệu tổ hợp lignin-PVA bước đầu cho thấy có những ưu điểm nhất định nhưng cũng cần được khảo sát thêm về khả năng giải hấp và một số yếu tố ảnh hưởng khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Babich, H., Devanas, M.A., Stotzky, G., 1985. *The mediation of mutagenicity and dastogenicity of heavy metals by physicochemical factors.* Environmental Research 37, 253–286.
- [2]. Fenglian Fu, Qi Wang., 2011. *Removal of heavy metalions from wastewaters: A review.* Journal of Environmental Management 92, 407-418.
- [3]. Ningchuan Feng, Xueyi Guoa, Sha Lianga, Yanshu Zhub, Jianping Liu., 2011. *Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel.* Journal of Hazardous Materials 185, 49–54.
- [4]. Yi-Chao Lee, Shui-Ping Chang., 2011. *The biosorption of heavy metals from aqueous solution by Spirogyra and Cladophora filamentous macroalgae.* Bioresource Technology 102, 5297–5304.
- [5]. Mandu Inyang, Bin Gao, Ying Yao, Yingwen Xue, Andrew R. Zimmerman, Pratap Pullammanappallil, Xinde Cao., 2012. *Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass.* Bioresource Technology 110, 50–56.
- [6]. Phạm Thành Quân, Lê Thanh Hưng, Lê Minh Tâm, Nguyễn Xuân Thơm, 2008. *Nghiên cứu khả năng hấp phụ và trao đổi ion on của xơ dừa và vỏ trấu biển tính.* Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ, T.11, S.8.
- [7]. Huỳnh Trung Hải, 2010. *Nghiên cứu ứng dụng các hợp chất lignin để xử lý kim loại nặng trong nước và nước thải.* Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường.
- [8]. D. Parajuli, K. Inoue, K. Ohto, T. Oshima, A. Murota, M. Funaoka, K. Makino., 2005. *Adsorption of heavy metals on crosslinked lignocatechol: a modified lignin gel.* Reactive & Functional Polymers, vol. 62, pp. 129-139.
- [9]. A. Tiwari, P. Kathane., 2015. *Adsorption of Cu²⁺ ions onto Polyvinyl alcohol-Alginate bound Nano Magnetite Microspheres: A Kinetic and Thermodynamic Study.* International Research Journal of Environment Sciences, vol. 4 (no. 4), pp. 12-21.
- [10]. Nguyễn Ngọc Thanh, Phan Tiến Hưng, Vũ Năng Nam, Trần Hùng Thuận, Trần Văn Quy, Chu Xuân Quang, 2017. *Bước đầu đánh giá khả năng hấp phụ crom (VI) của vật liệu tổ hợp lignin-polyvinyl ancol.* Tạp chí Khoa học & Công nghệ, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, số 38, trang 12-17.