

Hấp phụ cadmium (Cd^{2+}) trong dung dịch bằng bã bưởi sau trích ly tinh dầu

• Nguyễn Thị Thanh Huệ

• Diệp Chí Hải

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG HCM

(Bài nhận ngày 20 tháng 03 năm 2013, nhận đăng ngày 20 tháng 1 năm 2014)

TÓM TẮT

Chúng tôi đã nghiên cứu khả năng hấp phụ cadimi (Cd^{2+}) trong dung dịch bằng bã bưởi sau trích ly tinh dầu và đồng thời, chúng tôi đã tiến hành hoạt hóa bã bưởi bằng acid citric kết hợp với natri hydroxide để tăng hiệu quả hấp phụ. Kết quả khảo sát hệ hấp phụ tại mô hình tĩnh có hiệu suất cao nhất là 88,04% tại giá trị pH dung dịch = 7, nồng độ Cd^{2+} đầu vào = 25 mg/L, khối lượng bã bưởi = 0,1 g, kích thước hạt 0,1 – 0,5 mm, thời

gian cân bằng là 80 phút, trong điều kiện nhiệt độ phòng. Qua thực nghiệm cho thấy, đường hấp phụ đẳng nhiệt cadimi của bã bưởi hoạt hóa tuân theo mô hình Langmuir. Kết quả khảo sát cũng cho thấy bã bưởi hoạt hóa có dung lượng hấp phụ cao, đạt $q_{max} = 39,8$ mg/g. Nghiên cứu đã cho thấy bã bưởi trích ly tinh dầu hoạt hóa với acid citric kết hợp với natri hydroxide có thể ứng dụng để xử lý nước thải chứa cadimi trong thực tế.

Từ khóa: Hấp phụ sinh khối, kim loại nặng, bã bưởi sau trích ly tinh dầu, Cadimi.

MỞ ĐẦU

Cadimi là nguyên tố kim loại có nhiều ứng dụng trong cuộc sống, công nghệ, sản xuất như sản xuất và tái chế chì, khai thác và chế tạo quặng, dệt nhuộm, điện tử... Tuy nhiên, khi không được kiểm soát và quản lý nghiêm ngặt trong quá trình sử dụng và lưu trữ, cadimi dễ dàng đi vào môi trường (chủ yếu môi trường nước) và gây hại đến sức khỏe của con người thông qua quá trình tích lũy sinh học. Vì thế, nhiều công trình nghiên cứu về phương pháp xử lý cadimi trong nước thải như thay đổi pH để kết tủa kim loại, các quá trình màng, trao đổi ion được tiến hành và đề xuất... Tuy nhiên, những phương pháp trên đều có những khuyết điểm như chi phí cao, điều kiện vận hành nghiêm ngặt. Thời gian gần đây, phương pháp sử dụng sinh khối làm vật liệu hấp phụ đang cho thấy nhiều ưu điểm (giá thành rẻ, có thể thu hồi kim loại bị hấp phụ...) và tính khả thi ứng dụng.

Từ đặc điểm tự nhiên và kinh tế của Việt Nam, nước ta thuận lợi phát triển ngành công nghiệp tinh dầu, đặc biệt là tinh dầu bưởi. Song, lượng bã bưởi phát sinh chưa được đánh giá giá trị tái sử dụng và thường được chôn theo chất thải rắn, gây hại đến môi trường sống. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ Cd^{2+} trong môi trường nước của vật liệu hấp phụ từ bã bưởi sau trích ly tinh dầu nhằm tận dụng bã bưởi như một vật liệu hấp phụ trong việc xử lý ô nhiễm nước do kim loại nặng.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất và thiết bị

Hóa chất

Acid Citric, $3Cd_2SO_4 \cdot 8H_2O$, NaOH, dung dịch Cd_2SO_4 chuẩn gốc 1000 mg/L, HCl

Các hóa chất sử dụng để nghiên cứu đều có độ tinh khiết PA.

Thiết bị, dụng cụ

Máy lắc KS 260 basic, tủ sấy Memmert, máy đo pH LAB 860, cân điện tử 4 số Adventurer Ohaus, máy sàng vật liệu, máy khuấy từ.

Máy cực phổ VA Metrohm 797 và một số dụng cụ thí nghiệm khác.

Quy trình trích ly tinh dầu bưởi

Buổi sử dụng trong thí nghiệm là bưởi Năm Roi (*Citrus Grandis* (L.) Osbeck) được thu từ các sạp trái cây dọc đường Cao Thắng, Q3, thành phố Hồ Chí Minh.

Vỏ bưởi sạch được tách bỏ phần vỏ trắng, chỉ lấy phần vỏ xanh (phần chủ yếu chứa tinh dầu). Thái vỏ bưởi thành khối có kích thước khoảng 1cm x 1cm (Nếu cần bảo quản để sử dụng lâu dài thì ngâm vỏ bưởi trong dung dịch muối ăn 25%). Rửa vỏ bưởi bằng nước máy, sau đó ngâm vỏ trong cồn thực phẩm 80% trong 48 giờ. Vỏ tiếp tục được ngâm trong cồn thực phẩm 96% trong 24 giờ. Tiếp theo, vỏ được chưng cất trong nồi trong 2 giờ. Sau cùng, vỏ được rửa sạch bằng nước cất 2 lần. Sản phẩm thu được gọi là bã bưởi (Nguyễn Thọ, Phạm Ngọc Thạch, 2010).

Chế tạo vật liệu hấp phụ từ bã bưởi

Bã bưởi được chia làm nhiều phần để trong các đĩa petri và sấy ở nhiệt độ 60°C đến khi đạt khối lượng không đổi (khoảng 48 giờ), gọi là bã bưởi thô

Chế tạo bã bưởi không hoạt hóa

Bã bưởi thô được rửa nhiều lần bằng nước cất 2 lần cho đến khi nước rửa không còn màu. Sau đó bã bưởi được sấy ở nhiệt độ 85°C đến khi đạt khối lượng không đổi.

Chế tạo bã bưởi hoạt hóa

80g bã bưởi thô được khuấy với 3L acid citric 0,6M trong 90 phút. Tiếp theo, lọc lấy phần bã và sấy ở nhiệt độ 60°C trong 24 giờ. Sau đó nâng nhiệt độ sấy lên 120°C trong 90 phút. Sau

khi sấy, tiến hành rửa vật liệu bằng nước cất 2 lần đến khi môi trường trung tính. Vật liệu tiếp tục được hoạt hóa bằng cách khuấy với 5L dung dịch NaOH 0,3M trong 180 phút. Sau đó, vật liệu được rửa với nước cất 2 lần đến khi môi trường trung tính. Cuối cùng, vật liệu được sấy ở nhiệt độ 85°C đến khi đạt khối lượng không đổi.

Các thí nghiệm nghiên cứu

Ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng hấp phụ của hai loại vật liệu.

Ảnh hưởng của kích thước hạt của hai loại vật liệu đến khả năng hấp phụ.

Khảo sát đường đẳng nhiệt hấp phụ (Freundlich và Langmuir) của hai loại vật liệu đối với Cd²⁺.

Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ - mô hình động học Langeren.

Khảo sát khả năng giải hấp và tái sử dụng của 2 loại vật liệu.

Nồng độ Cd²⁺ trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp cực phổ với máy VA Metrohm 797.

Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q = \frac{C_o - C_{cb}}{m} V \quad (1)$$

Trong đó:

q: dung lượng hấp phụ (mg/g)

m: khối lượng vật liệu hấp phụ (g)

C_o, C_{cb}: nồng độ Cd²⁺ ban đầu và cân bằng sau hấp phụ (mg/L).

V: thể tích dung dịch (L).

Dung lượng hấp phụ cực đại được xác định theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính như sau:

$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{q_{max}} C_{cb} + \frac{1}{q_{max} \cdot K} \quad (2)$$

Trong đó: q_{max}: dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); K: hằng số Langmuir

Các hệ số đặc trưng cho hệ hấp phụ đang khảo sát được xác định theo phương trình đẳng nhiệt Freundlich dạng tuyến tính như sau:

$$\lg q = \frac{1}{n} \cdot \lg C_{cb} + \lg K_f \quad (3)$$

q_{cb} : dung lượng hấp phụ tại trạng thái cân bằng. (mg/g); C_{cb} : nồng độ dung dịch tại trạng thái cân bằng hấp phụ; K_f : hằng số hấp phụ Freundlich ứng với từng điều kiện hấp phụ;

$\frac{1}{n}$: bậc mũ của biến C luôn nhỏ hơn 1.

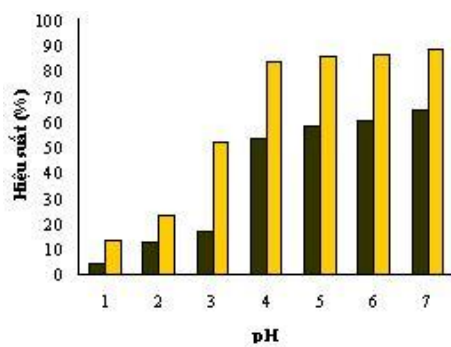
Mô hình Lagergren giả bậc 1

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{cb} - q_t)$$

q_{cb} : dung lượng hấp phụ của pha rắn tại thời điểm cân bằng (mg/g); q_t : dung lượng hấp phụ của pha rắn tại thời điểm t (mg/g); k_1 : hằng số tốc độ của quá trình hấp phụ tương ứng với mô hình Lagergren giả bậc 1 (1/phút).

Thực hiện phép tích phân cho phương trình vi phân (3) với cận t = 0 đến t = t và q = 0 đến q = q_{cb} , ta có:

$$\ln(q_{cb} - q) = \ln q_{cb} - k_1 t \quad (5)$$



Hình 1. Sự thay đổi hiệu suất xử lý theo pH của 2 loại vật liệu hấp phụ

Mô hình Langergren giả bậc 2:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{cb} - q_t)^2 \quad (5)$$

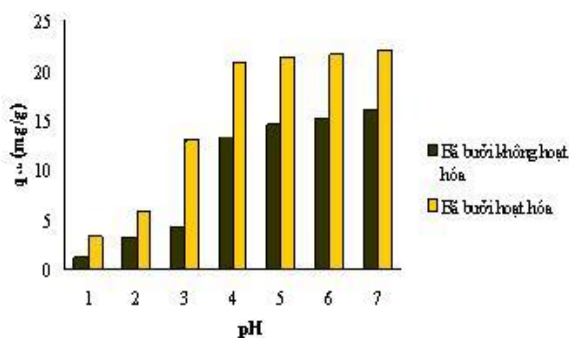
q_{cb} : dung lượng hấp phụ của pha rắn tại thời điểm cân bằng (mg/g); q_t : dung lượng hấp phụ của pha rắn tại thời điểm t (mg/g); k_2 : hằng số tốc độ của quá trình hấp phụ tương ứng với mô hình Lagergren giả bậc 2 (g/(mg.phút)); Thực hiện phép tích phân cho phương trình vi phân (4) với cận t = 0 đến t = t và q = 0 đến q = q_{cb} , ta có:

$$\frac{1}{q_{cb} - q_t} = \frac{1}{q_{cb}} + k_2 t \Leftrightarrow \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{cb}^2} + \frac{1}{q_{cb}} t \quad (6)$$

4) KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khảo sát giá trị pH tối ưu của hai loại vật liệu

Cho 0,1g mỗi loại vật liệu hấp phụ có kích thước 0,1 – 0,5 mm vào erlen thể tích 250 mL, thêm vào đó 100 mL dung dịch Cd^{2+} 25 ppm. Sử dụng dung dịch HCl hoặc NaOH loãng điều chỉnh đến các giá trị pH xác định từ 1 – 7. Các dung dịch được lắc trên máy lắc trong 180 phút, tốc độ 150 vòng/phút tại nhiệt độ phòng. Xác định nồng độ Cd^{2+} còn lại trong dung dịch sau khi hấp phụ.

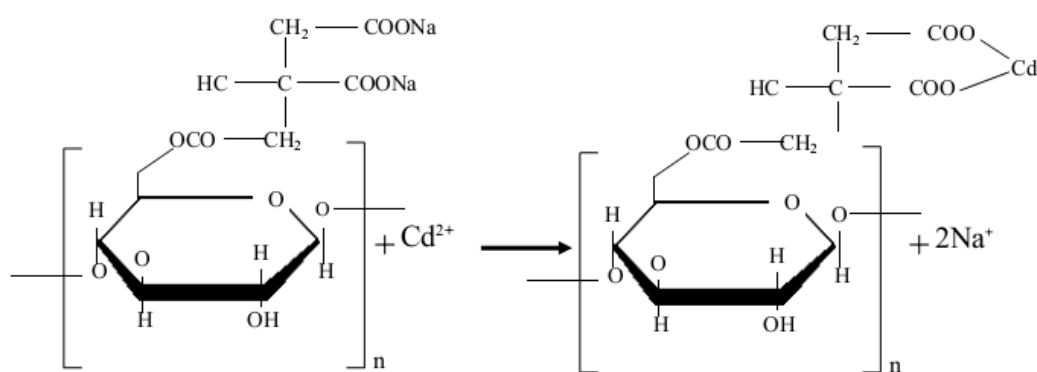


Hình 2. Sự thay đổi dung lượng hấp phụ theo pH của 2 loại vật liệu hấp phụ

Giải thích: Sự phụ thuộc của khả năng hấp phụ kim loại nặng vào giá trị pH của dung dịch có liên quan đến các nhóm chức có trên bề mặt của vật liệu hấp phụ và tình trạng hóa học của kim loại hiện diện. Tại pH thấp, ion H^+ chiếm chỗ các trung tâm hấp phụ trong bã bươi, gây ra lực đẩy tĩnh điện lên ion Cd^{2+} nên làm hạn chế ion Cd^{2+} tiếp xúc với trung tâm hấp phụ. Đồng thời, khi pH dung dịch thấp làm mất khả năng hoạt động của các nhóm chức như gốc cacboxyl và hydroxyl có trong vỏ bươi (Gabriela Huaman Pino, 2006). Tại các giá trị pH cao hơn, dung dịch tồn tại nhiều ion OH^- hơn, vật liệu hấp phụ

được tích điện âm nhiều hơn, do đó có thể hấp phụ nhiều Cd^{2+}

Mặt khác, bã bươi hoạt hóa lại có hiệu suất xử lý cao hơn hẳn (khoảng 25%). Nguyên nhân là do trong bã bươi hoạt hóa, không chỉ tồn tại khả năng hấp phụ tương tự của bã bươi không hoạt hóa mà còn có khả năng thực hiện trao đổi ion với các ion Na^+ có trong bã bươi, theo cơ chế sau: tại các nhân tố trao đổi ion hình thành từ quá trình hoạt hóa sẽ xảy sự thay thế natri trên nhân tố trao đổi bằng ion Cd^{2+} trong dung dịch. Các ion Na^+ di chuyển vào trong dung dịch (Lê Văn Cát, 2002).



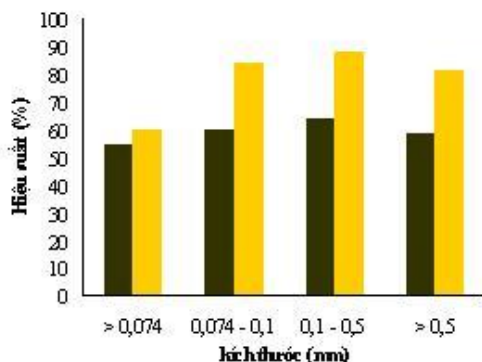
Hình 3. Trao đổi ion Na^+ và Cd^{2+} trong bã bươi hoạt hóa

Tóm lại, từ các chênh lệch về hiệu suất và dung lượng hấp phụ tại từng cặp giá trị pH, có thể nhận thấy trong hệ hấp phụ với bã bươi không hoạt hóa, tác dụng tích điện âm cho vật liệu của ion OH^- thể hiện rất rõ ở cặp pH = 1 và pH = 2, cặp pH = 3 và pH = 4. Ở bã bươi hoạt hóa, tác dụng tích điện âm cho vật liệu của ion OH^- thể hiện rất rõ ở cặp pH = 2 và pH = 3, cặp pH = 3 và pH = 4. pH cao hơn 7, kết tủa $Cd(OH)_2$ màu trắng xanh xuất hiện.

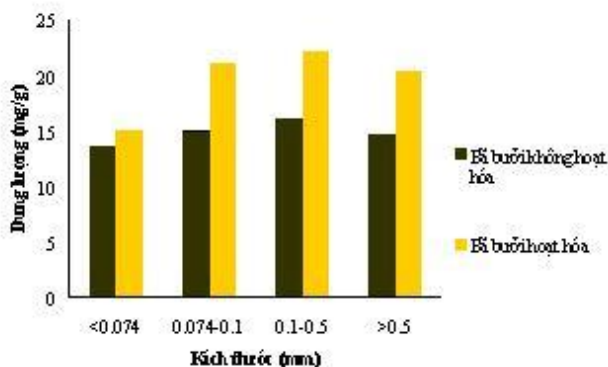
Dựa vào kết quả trên, tại pH = 7 sự hấp phụ là tối ưu, các thí nghiệm sau sẽ được tiến hành tại pH = 7.

Khảo sát kích thước hạt vật liệu tối ưu

Chuẩn bị 0,1g mỗi loại vật liệu vật liệu với các kích thước: nhỏ hơn 0,075 mm; 0,075 – 0,1 mm; 0,1 – 0,5 mm; lớn hơn 0,5 mm. Cho vật liệu vào erlen thể tích 250 mL, thêm vào erlen 100 mL dung dịch Cd^{2+} 25 ppm, pH dung dịch = 7. Lắc các dung dịch bằng máy lắc có tốc độ là 150 vòng/phút trong 180 phút. Xác định nồng độ Cd^{2+} còn lại trong dung dịch.



Hình 4. Sự thay đổi hiệu suất xử lý theo kích thước của 2 loại vật liệu hấp phụ



Hình 5. Sự thay đổi dung lượng hấp phụ xử lý theo kích thước của 2 loại vật liệu hấp phụ

Có thể thấy, khi kích thước của vật liệu tăng thì hiệu suất và dung lượng hấp phụ của cả hai loại vật liệu đều tăng. Tuy nhiên, khi kích thước hạt lớn hơn 0,5 mm thì hiệu suất và dung lượng hấp phụ của cả hai loại vật liệu đều giảm. Tại kích thước hạt là 0,1 – 0,5 mm, cả hai loại vật liệu đều đạt dung lượng và hiệu suất hấp phụ là cao nhất. Trái lại, tại kích thước hạt nhỏ hơn 0,074 mm, hai đại lượng trên lại đạt giá trị thấp nhất.

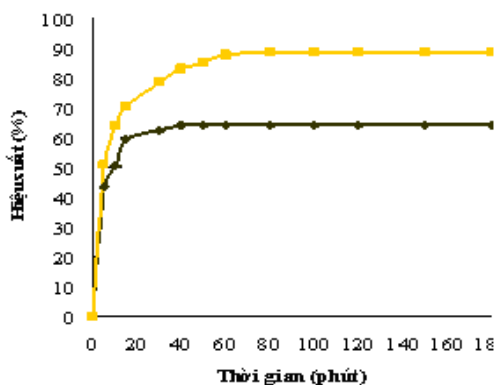
Giải thích: Theo Gabriela Huaman Pino (2006), hạt có kích thước lớn có dạng hình cầu thông thường có sự chuyển khối bề mặt tốt hơn so với các hạt có kích thước nhỏ hơn nên hiệu suất hấp phụ cao ở hạt 0,1 – 0,5 mm. Tuy nhiên, hạt lớn hơn 0,5 mm lại có hiệu suất thấp hơn so với hạt 0,1 – 0,5 mm. Bởi vì, khi kích thước hạt quá lớn (lớn hơn 0,5 mm) thì diện tích bề mặt nhỏ nên sự tiếp xúc giữa vật liệu và ion Cd^{2+} bị hạn chế. Như vậy, có thể thấy ở cả hai loại vật liệu khi khảo sát kích thước hạt tối ưu, sự chuyển

khối và diện tích bề mặt đều có ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ. Đồng thời, khi so sánh hiệu suất hấp phụ ở hạt có kích thước lớn hơn 0,5 mm và hạt có kích thước nhỏ hơn 0,074 mm, sự chuyển khối có ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ lớn hơn so với diện tích bề mặt.

Dựa vào kết quả trên, tác giả chọn hạt có kích thước 0,1 – 0,5 mm là điều kiện cho các thí nghiệm tiếp theo.

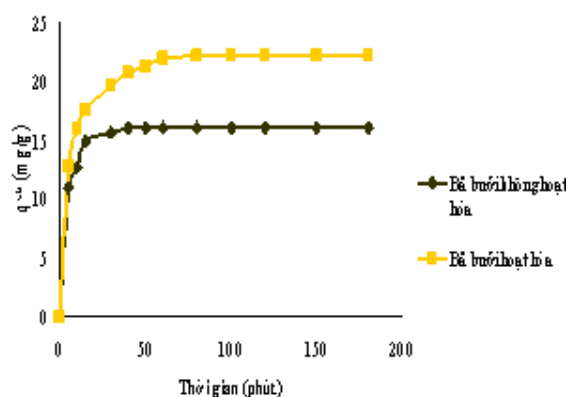
Khảo sát thời gian hấp phụ - mô hình động học Langeren

Thí nghiệm được thực hiện bằng cách cho 0,1g vật liệu hấp phụ vào erlen 250 mL. Cho 100 mL dung dịch Cd^{2+} 25 ppm, pH = 7 vào erlen. Hệ hấp phụ được lắc với tốc độ là 150 phút với thời gian khác nhau: 5 phút, 10 phút, 15 phút, 30 phút, 40 phút, 50 phút, 60 phút, 70 phút, 80 phút, 100 phút, 120 phút, 150 phút, 180 phút. Kết quả khảo sát được cho tại Bảng 4 – phụ lục:



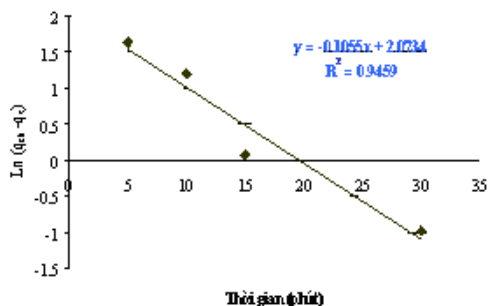
Hình 6. Sự thay đổi của hiệu suất hấp phụ Cd²⁺ của 2 loại vật liệu theo thời gian

Từ thực nghiệm cho thấy bã bươi không hoạt hóa có thời gian cân bằng hấp phụ là 40 phút, trong khi của bã bươi hoạt hóa là 80 phút. Dựa trên số liệu có được từ thí nghiệm này, chúng tôi

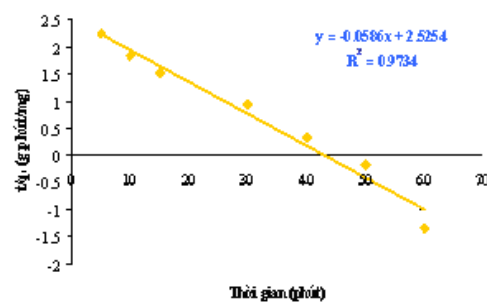


Hình 7. Sự thay đổi của dung lượng hấp phụ Cd²⁺ của 2 loại vật liệu theo thời gian

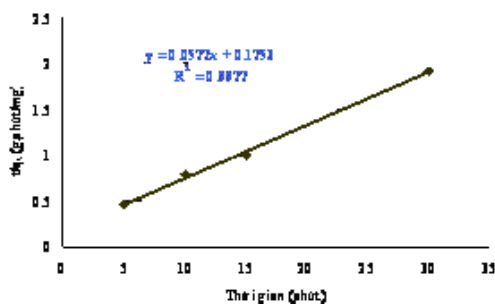
tính toán các giá trị cho phương trình động học Langeren giả bậc 1 và giả bậc 2, được thể hiện qua các đồ thị sau:



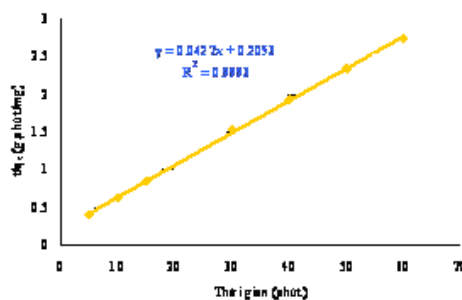
Hình 8. Đồ thị phương trình Langeren giả bậc 1 của bã bươi không hoạt hóa



Hình 9. Đồ thị phương trình Langeren giả bậc 1 của bã bươi hoạt hóa



Hình 10. Đồ thị phương trình Langeren giả bậc 2 của bã bươi không hoạt hóa



Hình 11. Đồ thị phương trình Langeren giả bậc 2 của bã bươi hoạt hóa

Từ phương trình động học Langeren, chúng tôi tính được các thông số theo Bảng 1:

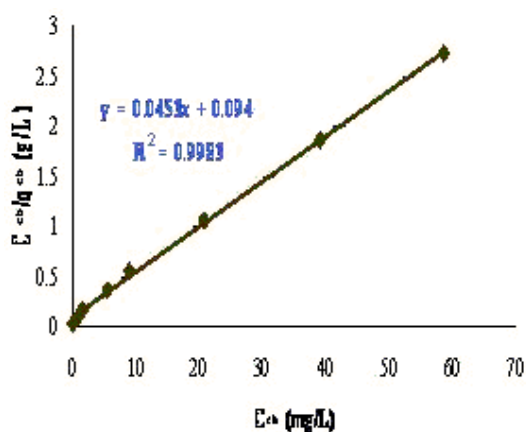
Mô hình Langeren bậc 1 giả			Mô hình Langeren bậc 2 giả			Q _{cb} thực nghiệm
K ₁ (1/phút)	Q _{cb} (mg/g)	R ²	K ₂ (g/mg.phút)	Q _{cb} (mg/g)	R ²	
Bã bươi không hoạt hóa						
0,1055	7,95	0,946	0,01	17,33	0,998	16,04
Bã bươi hoạt hóa						
0,0586	12,5	0,973	0,009	23,42	0,999	22,2

Từ hệ số tương quan, chúng tôi thấy cả 2 vật liệu đều tuân theo mô hình động học Langeren giả bậc 2. Khi so sánh về tốc độ phản ứng, tác giả thấy ở cả 2 mô hình động học, bã bươi không hoạt hóa xảy ra quá trình nhanh hơn bã bươi hoạt hóa (gấp 1,41 lần). Bởi vì, ở bã bươi hoạt hóa, xảy ra 2 quá trình xử lý là hấp phụ Cd²⁺ tại các trung tâm hấp phụ và trao đổi ion với các ion Na⁺ có trong cấu trúc vật liệu. Khi thực hiện trao đổi ion, có nghĩa là các ion Na⁺ bị thay thế bởi Cd²⁺ trong cấu trúc vật liệu, điều này tạo ra dòng di chuyển ngược chiều với các ion Cd²⁺, gây ảnh

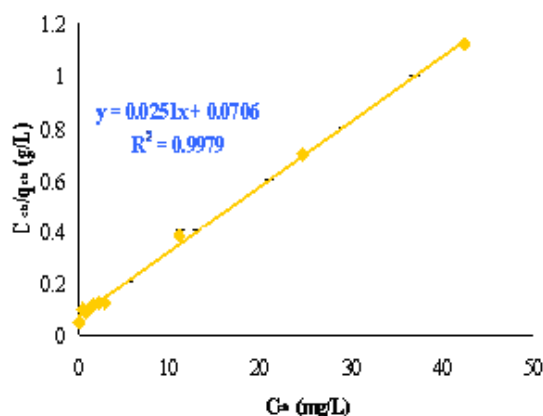
hưởng đến việc vận chuyển Cd²⁺ từ môi trường vào bên trong chất hấp phụ

Khảo sát đường đẳng nhiệt của hệ hấp phụ

Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu được xác định theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Thí nghiệm được thực hiện với sự thay đổi nồng độ hấp phụ ban đầu từ 1 – 80 mg/L. Hệ hấp phụ gồm 0,1g vật liệu hấp phụ và dung dịch Cd²⁺ 25 ppm tại pH 7 và được lắc với tốc độ 150 vòng/phút trong 180 phút.



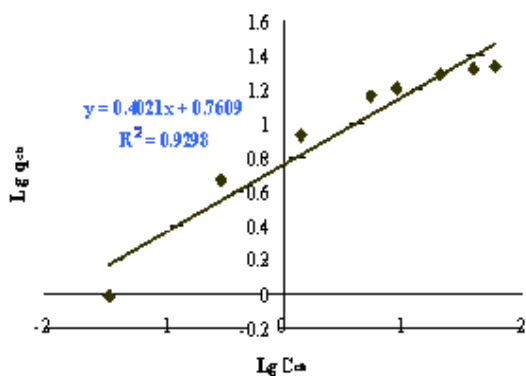
Hình 12. Sự phụ thuộc của C_{cb}/q và C_{cb} của Cd²⁺ (Bã bươi thô)



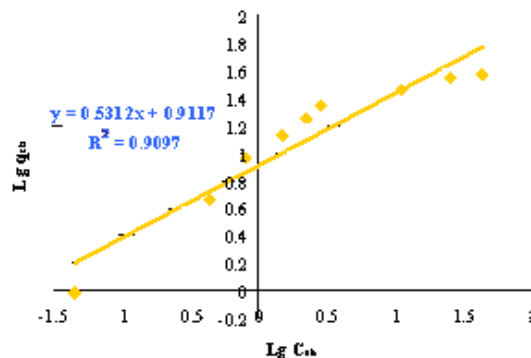
Hình 13. Sự phụ thuộc của C_{cb}/q và C_{cb} của Cd²⁺ (Bã bươi hoạt hóa)

Từ các kết quả trên, dung lượng hấp phụ cực đại lần lượt của bã bươi không hoạt hóa là 22,07 mgCd²⁺/g, của bã bươi hoạt hóa là 39,8 mgCd²⁺/g.

Tính chất của hệ hấp phụ được xác định qua mô hình đẳng nhiệt Freundlich.



Hình 14. Sự phụ thuộc của $Lg q_{cb}$ và $Lg C_{cb}$ của Cd^{2+} (Bã bươi thô)



Hình 15. Sự phụ thuộc của $Lg q_{cb}$ và $Lg C_{cb}$ của Cd^{2+} (Bã bươi hoạt hóa)

Bảng 2. Bảng kết quả của đường hấp phụ đẳng nhiệt mô hình Langmuir và mô hình Freundlich của 2 loại vật liệu khảo sát

Kim loại	Langmuir			Freundlich		
	Q_{max} (mg/g)	K (L/mg)	R^2	n	K_f	R^2
Bã bươi không hoạt hóa						
Cd^{2+}	22,07	0,48	0,9983	2,48	5,76	0,9298
Bã bươi hoạt hóa						
Cd^{2+}	39,8	0,355	0,9979	1,88	8,16	0,9097

Từ phương trình đẳng nhiệt Freundlich cho thấy rằng bã không bươi hoạt hóa ($n = 2,48$; $K_f = 5,76$) và bã bươi hoạt hóa ($n = 1,88$, $K_f = 8,16$) đều có khả năng hấp phụ hóa học. Theo TrayBall (1980), giá trị n từ 1 – 10 đặc trưng hệ hấp phụ thực sự tốt.

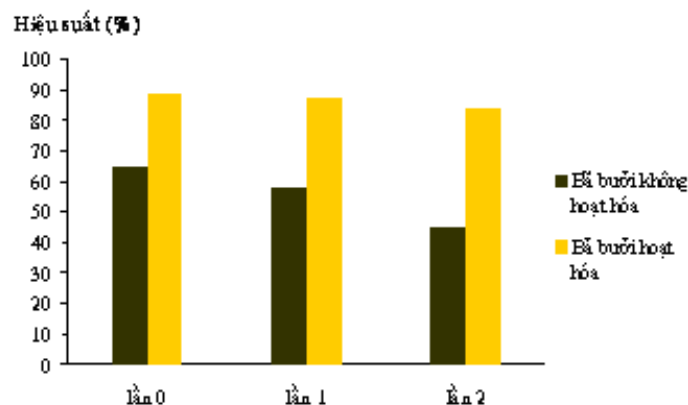
Kết quả khảo sát đường đẳng nhiệt hấp phụ ở cả hai loại vật liệu cho thấy cả bã bươi hoạt hóa và không hoạt hóa đều phù hợp với mô hình hấp phụ Langmuir. Nghĩa là mỗi ion Cd^{2+} chỉ liên kết với một trung tâm hấp phụ.

Khảo sát khả năng giải hấp và tái sử dụng của 2 loại vật liệu

Giải hấp và tái sử dụng vật liệu hấp phụ là yếu tố quan trọng khi xét đến tính khả thi ứng

dụng vào thực tế của vật liệu. Thí nghiệm khảo sát khả năng giải hấp của vật liệu được thực hiện như sau: 5g vật liệu sau hấp phụ được cho vào becher 5L, thêm dung dịch HCl 0,1M. Hỗn hợp được khuấy với tốc độ 200 vòng/phút. Sau 120 phút, tiến hành lọc và thu lại vật liệu. Sau đó rửa vật liệu với nước cất 2 lần đến khi đạt môi trường trung tính. Tiếp theo sấy vật liệu ở nhiệt độ $85^{\circ}C$ đến khối lượng không đổi.

Khi có vật liệu đã giải hấp thì tiến hành thí nghiệm tái hấp phụ như sau: chuẩn bị 0,1g vật liệu có kích thước hạt 0,1 – 0,5 mm và thêm 100 mL dung dịch Cd^{2+} 25 mg/L, pH = 7. Hệ được lắc với tốc độ là 150 vòng/phút, nhiệt độ phòng.



Hình 16. So sánh hiệu suất tái hấp phụ của 2 loại vật liệu

Nhìn chung, cả 2 loại vật liệu sau khi giải hấp và tái hấp phụ có hiệu suất xử lý thấp dần. Tuy nhiên, độ chênh lệch hiệu suất giữa 2 lần hấp phụ liên tiếp của bã bươi hoạt hóa thấp hơn so với bã bươi không được hoạt hóa.

KẾT LUẬN

Đã chế tạo được vật liệu hấp phụ từ bã bươi theo 2 dạng: bã bươi thô không hoạt hóa và bã bươi hoạt hóa với acid citric và NaOH.

Đã khảo sát khả năng hấp phụ của 2 loại vật liệu: bã bươi thô và bã bươi hoạt hóa với acid citric kết hợp với NaOH. Từ các kết quả khảo sát cho thấy, bã bươi hoạt hóa có khả năng hấp phụ tốt hơn so với bã bươi thô.

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ của vật liệu khảo sát đối với Cd²⁺. Kết quả thu được cho thấy:

- Cả 2 loại vật liệu hấp phụ xử lý tốt khi dung dịch Cd²⁺ làm việc ở pH = 7, kích thước hạt từ 0,1 – 0,5.
- Thời gian đạt cân bằng hấp phụ trong dung dịch Cd²⁺ đối với bã bươi thô là 40 phút, bã bươi hoạt hóa là 80 phút.

Đã xác định được dung lượng hấp phụ cực đại của bã bươi thô là 22,07 mgCd²⁺/g, bã bươi hoạt hóa là 39,8 mgCd²⁺/g.

Đã khảo sát khả năng giải hấp và tái hấp phụ của cả 2 loại vật liệu. Qua đó, bã bươi hoạt hóa có khả năng hoàn nguyên và tái xử lý tốt hơn so với bã bươi thô. Khả năng hoàn nguyên tốt của vật liệu hấp phụ là yếu tố quan trọng để đánh giá tính khả thi ứng dụng thực tế.

PHỤ LỤC

Bảng 1. Sự thay đổi dung lượng hấp phụ theo nồng độ đầu vào của dung dịch và các giá trị tính toán cho phương trình đẳng nhiệt Langmuir.

C_o (mg/L)	1	5	10	20	25	40	60	80
Bã bươi không hoạt hóa								
C_{cb} (mg/L)	0,06	0,3	1,4	5,4	8,9	20,6	39	58,5
C_{cb}/q_{cb} (g/L)	0,04	0,06	0,16	0,37	0,55	1,06	1,86	2,72
q_{cb} (mg/g)	0,96	4,7	8,6	14,6	16,1	19,4	21	21,5
Bã bươi hoạt hóa								
C_{cb} (mg/L)	0,04	0,44	0,8	2,2	2,8	11	24,6	42,3
C_{cb}/q_{cb} (g/L)	0,05	0,1	0,09	0,12	0,13	0,37	0,69	1,12
q_{cb} (mg/g)	0,96	4,56	9,2	17,8	22,2	29	35,4	37,7

Bảng 2. Sự thay đổi dung lượng hấp phụ theo nồng độ đầu vào của dung dịch và các giá trị tính toán cho phương trình đẳng nhiệt Freundlich.

C_o (mg/L)	1	5	10	20	25	40	60	80
Bã bươi không hoạt hóa								
C_{cb} (mg/L)	0,06	0,3	1,4	5,4	8,9	20,6	39	58,5
$lg C_{cb}$	-1,45	0,06	0,16	0,37	0,55	1,06	1,86	2,72
$lg q_{cb}$	-0,01	0,67	0,93	1,16	1,21	1,29	1,32	1,33
Bã bươi hoạt hóa								
C_{cb} (mg/L)	0,04	0,44	0,8	2,2	2,8	11	24,6	42,3
$lg C_{cb}$	-1,35	-0,36	-0,1	0,34	0,45	1,04	1,39	1,63
$lg q_{cb}$	-0,02	0,66	0,96	1,25	1,34	1,46	1,55	1,58

Bảng 3. So sánh hiệu suất hấp phụ của 2 loại vật liệu tái hấp phụ.

Số lần giải hấp	Lần 0	Lần 1	Lần 2
Bã bươi không hoạt hóa			
C_o (mg/L)	25	25	25
C_{cb} (mg/L)	8,9	10	13,8
q_{cb} (mg/g)	16,1	15	11,2
Hiệu suất	64,5	59,83	44,57
Bã bươi hoạt hóa			
C_o (mg/L)	25	25	25
C_{cb} (mg/L)	2,8	3,2	4
q_{cb} (mg/g)	22,2	21,8	21
Hiệu suất	88,64	87,15	83,94

Bảng 4. Kết quả tính toán cho phương trình động học Langeren giả bậc 1 và giả bậc 2 cả 2 loại vật liệu.

Thời gian (phút)	q_t (mg/g)	q_{cb} (mg/g)	$\ln(q_{cb} - q_t)$	t/q (g.phút/mg)
Bã bưởi không hoạt hóa				
5	10,89	16,04	1,639	0,459
10	12,7		1,205	0,787
15	14,95		0,086	1,003
30	15,66		-0,967	1,911
Bã bưởi hoạt hóa				
5	13,79	22,2	2,241	0,391
10	15,96		1,831	0,626
15	17,62		1,523	0,851
30	19,65		0,935	1,526
40	20,8		0,331	1,922
50	21,35		-0,165	2,341
60	21,93		-1,328	2,735

The biosorption of cadmium ion (Cd^{2+}) in solution by using pomelo waste after extracting oil

- Nguyen Thi Thanh Hue
 - Diep Chi Hai
- University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

We used pomelo waste after extracting oil to investigate for uptaking cadmium ion (Cd^{2+}) in solution. **The material was** activated with citric acid and sodium hydroxide in order to increase the adsorption efficiency. The result of a batch process was at the highest adsorption rate of 88,04% when the solution pH was 7, the initial concentration of Cd^{2+} (hand-made solution) was 25mg/L, the

particle size of adsorbent was 0,1 – 0,5mm within 80mins at room temperature. The material's adsorption isotherm is suitable for Langmuir isotherm and the maximum mass of Cd^{2+} adsorbed per mass of adsorbent is 39,8mg/g. In conclusion, the experiment shows the adsorption ability of activated pomelo waste on cadmium and its application in waste water treatment.

Keywords: Biosorption, waste after extracting pomelo essential oil, cadmium

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Thị Phương Anh, *Giáo trình độc học môi trường*, Trường ĐH Bách Khoa, ĐHQG-HCM, 67 – 68 (2007).
- [2]. Lê Huy Bá, *Độc học Môi trường cơ bản*, tái bản lần thứ ba, NXB ĐHQG-HCM, 181 – 186 (2008).
- [3]. Lê Văn Cát, *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*, NXB Thống kê, Hà Nội (2002).
- [4]. Hà Thúc Huy, *Hóa keo*, NXB ĐHQG-HCM, 19 – 34 (2000).
- [5]. Lê Thanh Hưng, Phạm Thành Quân, Lê Minh Tâm, Nguyễn Xuân Thơm, Nghiên cứu khả năng hấp phụ và trao đổi ion của xơ dừa và vỏ trấu biến tính, *Tạp chí Phát triển KH&CN*, 11, 08 (2008).
- [6]. Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga, *Giáo trình công nghệ xử lý nước thải*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Tp. HCM, 32 – 140, 326 – 328 (2006).
- [7]. Nguyễn Thọ, Phạm Ngọc Thạch, *Giáo trình kỹ thuật sản xuất các sản phẩm nhiệt đới*, Học liệu mở Việt Nam – VietNam Open Educational Resources, 1 – 18 (2010).
- [8]. Lâm Minh Triết, Diệp Ngọc Sương, *Các phương pháp phân tích kim loại nặng trong nước và nước thải*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Tp. HCM, 95 (2000).
- [9]. Nguyễn Xuân Trung, Nguyễn Hoàng Nam, Xác định chì (Pb), Đồng (Cu), Kẽm (Zn) và Cadimi (Cd) trong nước sông và nước biển vùng mỏ than Cẩm Phả Quảng Ninh, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 10, 2, 25 – 30 (2005).
- [10]. G.H. Pino, L.M.S. de Mesquita, M.L. Torem, G.A.S. Pinto, Biosorption of cadmium by green coconut shell powder, *Mineral Engineering* 19, 380 – 387 (2006).
- [11]. H.F. Arnold; W. Egon; W. Nils, Cadmium (in German), *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91–100 ed., Walter de Gruyter, 1056–1057 (1985).
- [12]. J.M. Mauskar and colleagues, Newsletter – Cadmium – An Environment Toxicant (3/2007).
- [13]. Magnetic susceptibility of the elements and inorganic compounds, in *Handbook of Chemistry and Physics* 81st edition, CRC press, 749.
- [14]. M.C. Garg, Removal of heavy metals from aqueous solution by waste biomass, Master of Technology Thesis, Department of Biotechnology and Environmental Sciences, Thapar University, 12 – 42 (2008).
- [15]. M.C. Jarvis, Structure and properties of pectin gels in plant cell walls. *Plant, Cell & Environment*, 7, 3, 153 – 164 (2006).
- [16]. N.D. Thanh, H.L. Nhung, Cellulose modified with citric acid and its absorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions, 13rd International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-13), 1 – 10 (2009).
- [17]. ToxProbe Inc. for Toronto Public Health, Cadmium (Cd) and its compounds, B27 – B28 (2002).
- [18]. Trayball R E, *Mass Transfer Operations*, 3rd Edition, Mc Graw-hill, New York (1980).
- [19]. R.Gong, R. Guan, J. Zhao, X. Liu, S. Ni, Citric acid functionalizing wheat straw as sorbent for copper removal from aqueous solution, *Journal of Health Science*, 54, 174 – 178 (2008).
- [20]. W. Saikaew, P. Kaewsran, W. Saikaew, Pomelo peel: agricultural waste for biosorption of cadmium ions from aqueous solutions, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 56, 287 – 291 (2009).
- [21]. World Health Organization – WHO, Cadmium in drinking water. WHO/SDE/WSH/03.04/80 (2004).