

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ Fe (III) VÀ Pb (II) TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU TỪ VỎ NGHÊU LỤA (UNDULATING VENUS)

ĐỖ THỊ LONG*, ĐOÀN ANH THU, TRẦN THỊ DIỆU THUẦN
Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

*Tác giả liên hệ: dothilong@iuh.edu.vn
DOIs: <https://doi.org/10.46242/jstiuh.v68i02.5085>

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, bằng phương pháp nung truyền thống đã tạo ra vật liệu dạng bột từ vỏ nghêu lụa (Undulating Venus, thuộc loại Veneroidea) có khả năng xử lý kim loại nặng trong nước. Các đặc trưng về cấu trúc của vật liệu đã được phân tích bằng các phương pháp hoá lý hiện đại: XRD, FTIR, SEM, EDX, BET. Kết quả cho thấy vỏ nghêu với thành phần chính là CaCO_3 dạng aragonite và cancite, trong đó aragonite phân huỷ tạo thành CaO khi nung ở nhiệt độ trên 400 °C. Thử nghiệm đã chứng minh mẫu vỏ nghêu nghiên cứu, nung ở 700 °C (CSS_700) là tối ưu để hấp phụ ion kim loại nặng trong nước và đã đánh giá khả năng hấp phụ của CSS_700 đối với Fe(III) và Pb (II). Với các điều kiện 0.3 g/L CSS_700, 25°C, pH 3, thời gian lắc 40 phút đối với Fe(III) và 0.3 g/L CSS_700, 25°C, pH 6, thời gian lắc 10 phút đối với Pb(II), dung lượng hấp phụ cực đại đạt được lần lượt là 170 mg/g từ dung dịch Fe(III) 800 mg/L và 90 mg/g từ dung dịch Pb(II) 600 mg/L. Kết quả phân tích EDX đã chứng minh thành phần nguyên tố Fe và Pb trong vật liệu sau hấp phụ lần lượt là 9.79 % và 42.40% về khối lượng, trong khi vật liệu trước hấp phụ không phát hiện các nguyên tố này. Kết quả thực nghiệm được mô tả tốt theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich và mô hình động học khả kiến bậc 2. Nghiên cứu đã cho thấy tính khả thi, thân thiện với môi trường, chi phí thấp nhưng hiệu quả cao trong việc sử dụng vật liệu nung từ vỏ nghêu để xử lý kim loại nặng trong nước.

Từ khóa: vỏ nghêu lụa, hấp phụ, Fe(III), Pb(II), acid sulfosalicylic, UV-VIS, AAS.

1 MỞ ĐẦU

Các loại hải sản có vỏ như nghêu, sò, ốc, hến, ... là những món ăn giàu protein được người Việt Nam cũng như người dân của nhiều nước trên thế giới ưa chuộng. Bên cạnh đó, vỏ của chúng còn được coi là nguồn nguyên liệu dồi dào và chi phí thấp trong xử lý môi trường. Với hàm lượng calcium oxide cao nên các loại vỏ sò, ốc đã được nghiên cứu và phát hiện có tính chất tương tự như đá vôi [1]. Nhiều nghiên cứu đã được tiến hành từ các loại phế thải này nhằm tạo ra nguồn nguyên liệu trong xử lý môi trường đất và nước, từ đó giảm chi phí xử lý chất thải đồng thời cũng được hưởng lợi từ việc xử lý môi trường. Các nhà khoa học đã chứng minh tính khả thi của các vật liệu sinh học này trong xúc tác quá trình sản xuất dầu diesel sinh học [2], hấp phụ chất màu dệt nhuộm [3], ion kim loại nặng như Cu [4], Cr (IV) [5], Co [6], Cd [7], Cu, Co và Pb [8], Cu và Zn [9], và ion vô cơ như photphate [10], Tuy nhiên các công bố hiện nay chủ yếu tập trung vào các loại vỏ ốc như ốc sên, ốc bươu, ốc bươu vàng, ốc biển, ... có xuất xứ khác nhau [1]. So sánh số liệu giữa các công bố cho thấy vỏ nghêu có hiệu quả xử lý kim loại nặng không hề thua kém các loại vỏ ốc [1,11], nhưng hiện nay số lượng nghiên cứu về đối tượng này còn rất hạn chế. Trong khi đó, nghêu là loại hải sản được nuôi phổ biến ở Việt Nam với sản lượng gần 180.000 tấn/năm và chiếm 2/3 trong tổng sản lượng động vật nhuyễn thể hai mảnh vỏ. Hằng ngày, một khối lượng lớn vỏ nghêu được thải từ các nhà hàng, quán ăn và các hộ gia đình ra môi trường gây mùi hôi thối, ảnh hưởng đến sức khỏe con người và làm mất mỹ quan. Việc sử dụng nguồn phế thải này để xử lý nước sẽ đem lại lợi ích kép đối với môi trường. Với mục tiêu đó nên trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng vật liệu từ vỏ nghêu để xử lý Fe(III) và Pb (II), là hai ion kim loại nặng điển hình gây ra vấn đề ô nhiễm nguồn nước thường trực với nhiều người dân Việt Nam, nhất là những hộ dân gần khu công nghiệp hoặc vùng quê.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Hoá chất

Nghiên cứu sử dụng $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CHOO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (98%), axit sunfosalixilic (99%), NaOH, NaCl, HNO_3 , NH_3 , H_2SO_4 của hãng Xilong.

2.2 Chuẩn bị vật liệu hấp phụ từ vỏ nghêu [2]

Vỏ nghêu sau khi thu gom được ngâm, rửa nhiều lần bằng nước máy, rồi ngâm qua đêm trong dung dịch acid sulfuric 0.1 M để loại bỏ các tạp chất hòa tan trên bề mặt. Rửa lại bằng nước cất đến khi pH của nước rửa không đổi. Sau đó, vỏ nghêu được sấy ở 120 °C trong 24 giờ, nghiền và rây để thu hạt có kích thước < 1 mm. Vỏ nghêu sau khi nghiền được nung ở các nhiệt độ 200 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C và 800 °C trong 2 giờ. Vỏ nghêu nghiền được ký hiệu NCS đối với mẫu sau khi sấy và CCS_200, CCS_400, CCS_600, CCS_700, CCS_800 với các mẫu sau khi nung ở nhiệt độ tương ứng.

2.3 Phân tích đặc trưng vật liệu từ vỏ nghêu

Các mẫu vỏ nghêu nghiền được phân tích bằng phương pháp XRD trên thiết bị shimadzu 6100 (Japan) với CuK α ở bước sóng 1.5417 Å, 40 kV, dòng điện 30 mA, góc quét trong khoảng 10-80°, và tốc độ quét 5.000°/phút; phương pháp hiển vi điện tử SEM kèm EDX trên thiết bị HITACHI FE-SEM S4800 với gia tốc điện áp 3.0-10.0 kV; phương pháp FTIR dùng kỹ thuật nén viên với KBr trên thiết bị Tensor 37 FTIR, Bruker, Billerica. Ngoài ra diện tích bề mặt của vật liệu còn được xác định từ quá trình hấp phụ N₂ sử dụng đường đẳng nhiệt Brunauer–Emmett–Teller (BET) trong phạm vi áp suất tương đối 0,05–0.4.

Điểm điện tích không (pH_{pzc}) của vật liệu được xác định bằng cách chuẩn bị dãy bình chứa 50 mL dung dịch NaCl 0.01 mol/L với giá trị pH_{bd} đã được điều chỉnh từ 2 đến 12. Cho vào mỗi bình 0.1 g mẫu vật liệu và lắc hỗn hợp trong 24h. Sau đó đo pH_{kt} của dung dịch. Vẽ đồ thị $\Delta pH = pH_{bd} - pH_{kt}$ theo pH_{bd} để xác định pH_{pzc} [5].

2.4 Hấp phụ ion kim loại trên vật liệu từ vỏ nghêu

Bảng 1. Các công thức và mô hình [12,13] để đánh giá quá trình hấp phụ Fe(III), Pb(II) trên vật liệu từ vỏ nghêu

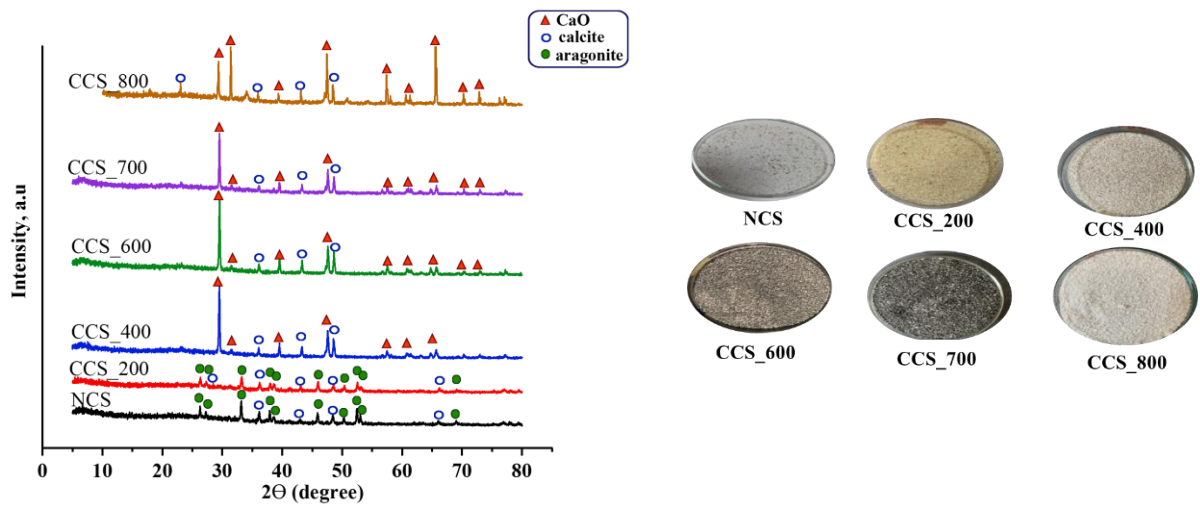
Mô tả	Công thức/phương trình	Chú thích
Độ hấp phụ q (mg/g)	$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}$ (1)	C_0 (mg/L), C (mg/L) lần lượt là nồng độ Fe(III)/Pb(II) trước và sau hấp phụ;
Hiệu suất xử lý H (%)	$H (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100$ (2)	V (L): thể tích của dung dịch Fe(III)/Pb(II); m (g): khối lượng chất hấp phụ;
Mô hình động học		
Khả kiến bậc 1	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$ (3)	q_e (mg/g): độ hấp phụ cân bằng;
Khả kiến bậc 2	$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t}$ (4)	q_t (mg/g): độ hấp phụ ở thời điểm t ; k_1 (phút ⁻¹) và k_2 (g/mg.phút) lần lượt là hằng số tốc độ ứng với mô hình động học khả kiến bậc 1 và bậc 2.
Mô hình đẳng nhiệt		
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$ (5)	q_m (mg/g): độ hấp phụ cực đại;
Langmui	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ (6)	C_e (mg/L): nồng độ cân bằng của Fe(III)/Pb(II); R : hằng số khí (8.314 kJ.mol ⁻¹);
Temkin	$q_e = \frac{RT}{bT_e} \ln(K_{T_e} C_e)$ (7)	T (K): nhiệt độ tuyệt đối;
Dubinín-Radushkevich	$q_e = q_{DR} \exp\left(\frac{(RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}))^2}{-2B_{DR}^2}\right)$ (8)	K_F , n ; K_L (L/mg); K_{T_e} (L.mg ⁻¹); q_{DR} (mg.g ⁻¹) và B_{DR} (mol ² .KJ ⁻²) lần lượt là các hằng số trong các mô hình đẳng nhiệt.

Các thí nghiệm hấp phụ ion Fe (III) và Pb(II) trên các vật liệu từ vỏ nghêu được thực hiện như sau: cân chính xác khối lượng vật liệu cho vào bình chứa 100 mL dung dịch Fe(III), Pb(II) có nồng độ biết trước và đã chỉnh pH trong trường hợp cần thiết. Lắc hỗn hợp trong thời gian xác định. Sau đó lọc và phân tích nồng độ ion kim loại còn lại trong dung dịch bằng phương pháp UV-VIS đối với Fe(III) với thuốc thử acid sulfosalicylic và phương pháp AAS đối với Pb(II). Kết quả được xử lý, tính toán theo các công thức và mô hình trong Bảng 1. Các thí nghiệm được thực hiện lặp lại tối thiểu ba lần để tính giá trị trung bình và khoảng tin cậy theo tiêu chuẩn Student.

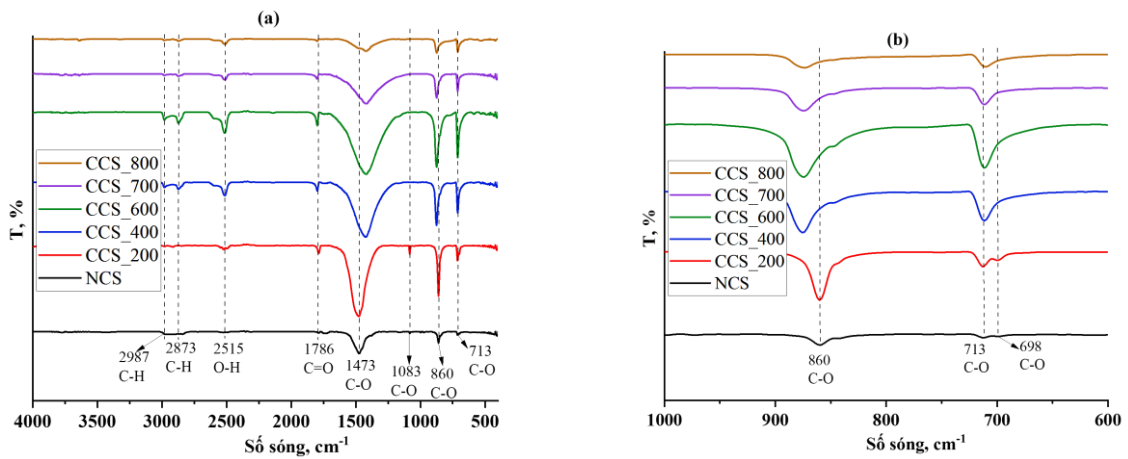
3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Xác định thành phần vật liệu từ vỏ nghêu

Các mẫu vỏ nghêu nghiền không nung (NCS) và sau nung ở các nhiệt độ khác nhau đã được phân tích bằng phương pháp XRD (Hình 1). Thành phần chính của vỏ nghêu nghiền chưa nung là CaCO_3 ở hai pha tinh thể aragonite và calcite, được xác nhận từ dữ liệu CaCO_3 (JCPDS số 41-1475 và 29-0306). Quá trình nung đã làm giảm mạnh cường độ các tín hiệu của aragonite. Đặc biệt, khi nung ở nhiệt độ trên $400\text{ }^\circ\text{C}$, trong mẫu xuất hiện thành phần CaO (JCPDS số 48-1467), trong khi đó tín hiệu của aragonite gần như biến mất. Điều này có thể do quá trình gia nhiệt đã làm cho CaCO_3 dạng aragonite bị phân huỷ và tạo thành CaO. Đỉnh nhọn với cường độ mạnh đối với các mẫu chưa nung và đã nung cho thấy bản chất tinh thể của chúng, tương tự với kết quả của nhóm tác giả đã công bố [2,11].



Hình 1. Phổ XRD và hình ảnh thực tế của các mẫu chất hấp phụ từ vỏ nghêu



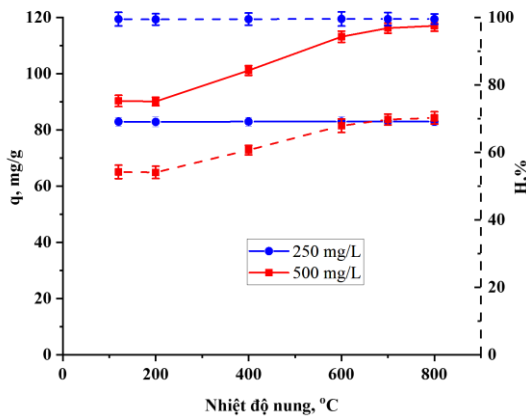
Hình 2. Phổ FTIR của các chất hấp phụ từ vỏ nghêu ở dạng đầy đủ (a) và phóng to (b)

Trên phổ FTIR của các mẫu vật liệu từ vỏ nghêu (Hình 2) đều ghi nhận các đỉnh hấp thụ tại 1473 , 1082 , 860 và 713 cm^{-1} đặc trưng ion cacbonat CO_3^{2-} [2,3,14]. Đỉnh kép tại 698 cm^{-1} và 713 cm^{-1} và cực đại tại 1082 cm^{-1} chỉ thu được đối với các mẫu NCS và CCS_200 (Hình 2b) đặc trưng của cấu trúc aragonite [4]. Điều này phù hợp với kết quả phân tích XRD không ghi nhận peak đặc trưng của aragonite đối với các mẫu vỏ nghêu nung từ $400\text{ }^\circ\text{C}$ trở lên. Nhóm carbonyl C=O trên bề mặt NCS và các mẫu CCS, tương ứng với vân phổ tại 1786 cm^{-1} [15]. Sự có mặt của một lượng nhỏ thành phần hữu cơ trong vỏ nghêu được ghi nhận tại 2873 và 2987 cm^{-1} tương ứng với liên kết C-H [2,14]. Cực đại tại 2515 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm O-H

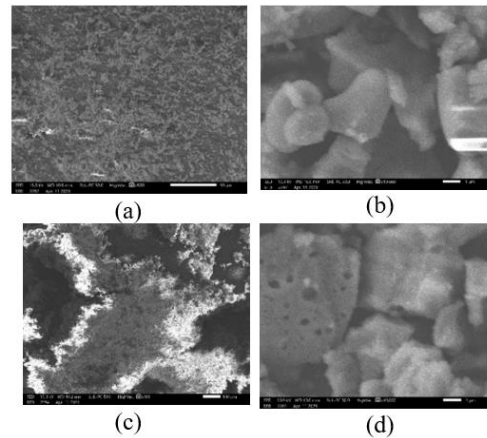
trong HCO_3^- [14]. Sự giảm cường độ peak và sự dịch chuyển của các dải hấp thụ tương ứng với CO_3^{2-} đối với các mẫu nung ở nhiệt độ từ 400 °C đã khẳng định sự phân hủy một phần CaCO_3 thành CaO [2].

3.2 Lựa chọn nhiệt độ nung tối ưu

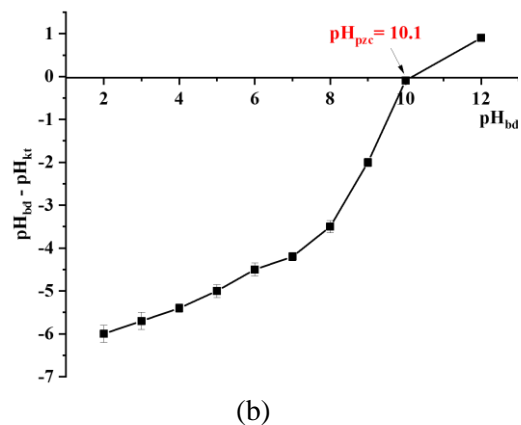
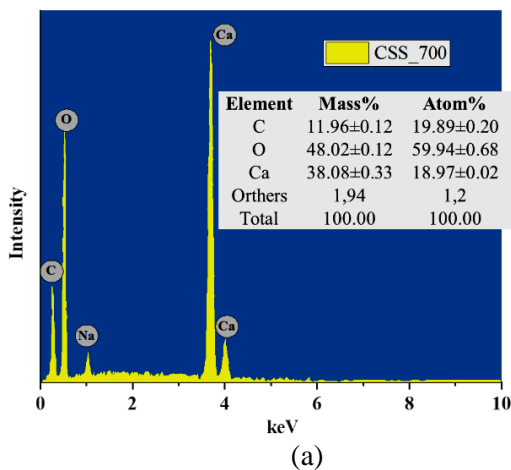
Bằng phương pháp XRD và FTIR trên đây đã chứng minh sự thay đổi thành phần khi nung vô nghệu. Để lựa chọn vật liệu hấp phụ tối ưu trong xử lý ion kim loại nặng, thí nghiệm hấp phụ Fe(III) từ hai dung dịch 250 và 500 mg/L đã được thực hiện đối với tất cả các mẫu từ vô nghệu (Hình 3). Kết quả khảo sát cho thấy quá trình nung đã ảnh hưởng tích cực đến khả năng xử lý ion kim loại nặng của vật liệu, đặc biệt dễ dàng nhận thấy đối với nồng độ 500 mg/L. Điều này có thể giải thích, khi khí CO_2 thoát ra trong quá trình phân hủy CaCO_3 tạo các lỗ rỗng trong vật liệu, làm tăng độ xốp, tạo điều kiện cho các ion kim loại dễ dàng tiếp cận các tâm hấp phụ. Kết quả xác định diện tích bề mặt cho thấy vật liệu CCS_700 có S_{BET} đạt 11,118 m^2/g , cao gấp 5 lần so với NCS. Tương tự, Laskar và cộng sự cũng đã thông qua kết quả phân tích BET chứng minh lỗ xốp trong vỏ ốc có kích thước trung bình và kích thước này càng tăng sau khi nung kèm theo việc giải phóng CO_2 và tạo ra CaO trong chất hấp phụ [2]. Dựa vào kết quả phân tích hình thái bề mặt SEM cũng cho thấy trên bề mặt của CCS_700 có nhiều rãnh và lỗ rỗng so với mẫu vật liệu không nung (Hình 4). Tuy nhiên khi nhiệt độ nung tăng lên 800 °C, độ hấp phụ thay đổi không đáng kể, nên vật liệu CCS_700 sẽ được chọn làm vật liệu tối ưu để xử lý ion kim loại nặng trong nước.



Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng hấp phụ Fe(III): m = 0,3 g; V = 100 mL; t = 60 phút; pH = 3; 25 °C.



Hình 4. Hình SEM của vật liệu NCS (a, b) và CCS_700 (c, d)

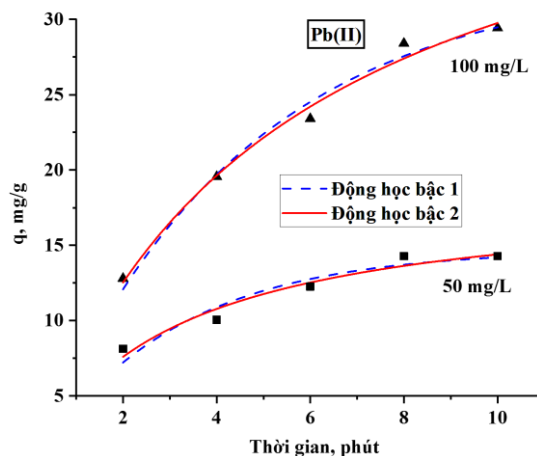
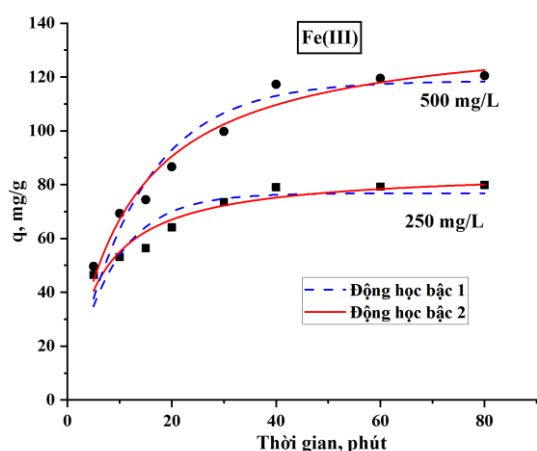


Hình 5. Kết quả xác định thành phần nguyên tố và điểm điện tích không của CCS_700

Vật liệu CCS_700 cũng đã được xác định thành phần nguyên tố (Hình 5a). Kết quả phân tích EDX cho thấy trong CCS_700, các nguyên tố Ca, O và C chiếm phần lớn về thành phần (trên 98% về khối lượng). Các nguyên tố còn lại bao gồm Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Sr với hàm lượng không đáng kể (dưới 2%). Số liệu này phù hợp với kết quả XRD đã nêu với thành phần chính là CaCO_3 dạng calcite và CaO .

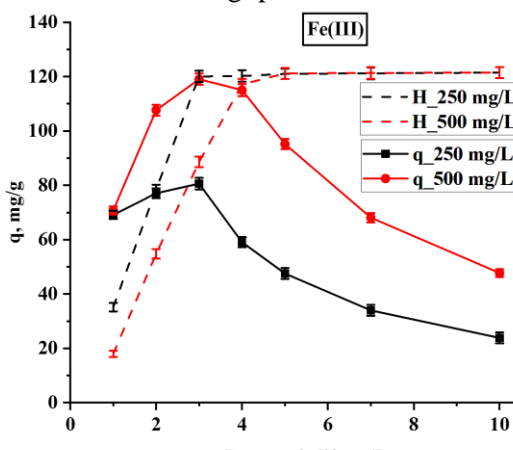
Ngoài ra, với $pH_{pzc} = 10.1$, bề mặt vật liệu CCS_700 mang điện tích dương với $pH < 10.1$ và ngược lại. Có thể giải thích điện tích bề mặt chất hấp phụ dựa vào phản ứng thủy phân calcite $CaCO_3$ trong thành phần [14]. Quá trình thủy phân tạo ra các loại ion khác nhau, trong đó các ion $CaOH^+$, Ca^{2+} , $CaHCO_3^+$ chiếm ưu thế ở $pH < pH_{pzc}$ sẽ quyết định điện tích dương và các ion CO_3^{2-} , HCO_3^- chiếm ưu thế ở $pH > pH_{pzc}$ sẽ quyết định điện tích âm trên bề mặt. Tại điểm cắt trục hoành trên đồ thị, bề mặt chất hấp phụ mang điện tích không. Kết quả tương tự cũng được ghi nhận bởi một số tác giả đối với chất hấp phụ cùng loại [14-16]. Như vậy, vật liệu từ vỏ nghêu được lựa chọn để nghiên cứu xử lý Fe(III) và Pb(II) trong nước được nghiên cứu, nung ở $700^\circ C$ (CCS_700); có kích thước $< 1mm$, màu xám đen; với các thành phần chính là $CaCO_3$ dạng calcite và CaO , trong đó thành phần nguyên tố Ca, O và C chiếm trên 98% về khối lượng; bề mặt có điện tích thay đổi theo pH của môi trường với $pH_{pzc} = 10.1$ và các tâm hấp phụ HCO_3^- ; có nhiều rãnh và lỗ xốp với $S_{BET} = 11.118 m^2/g$.

3.3 Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ Fe(III), Pb(II) trên CCS_700

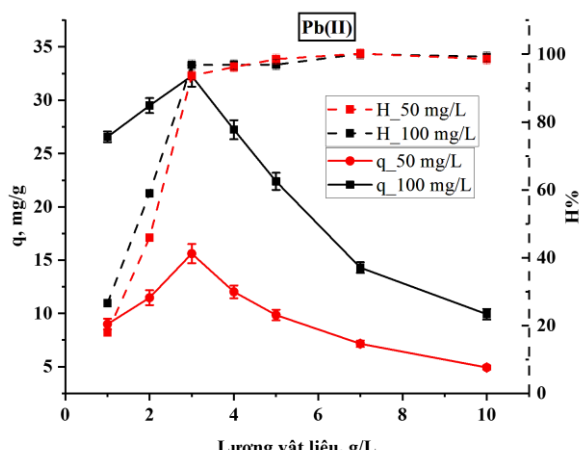


$m = 0,3 g; pH 3; 25^\circ C$

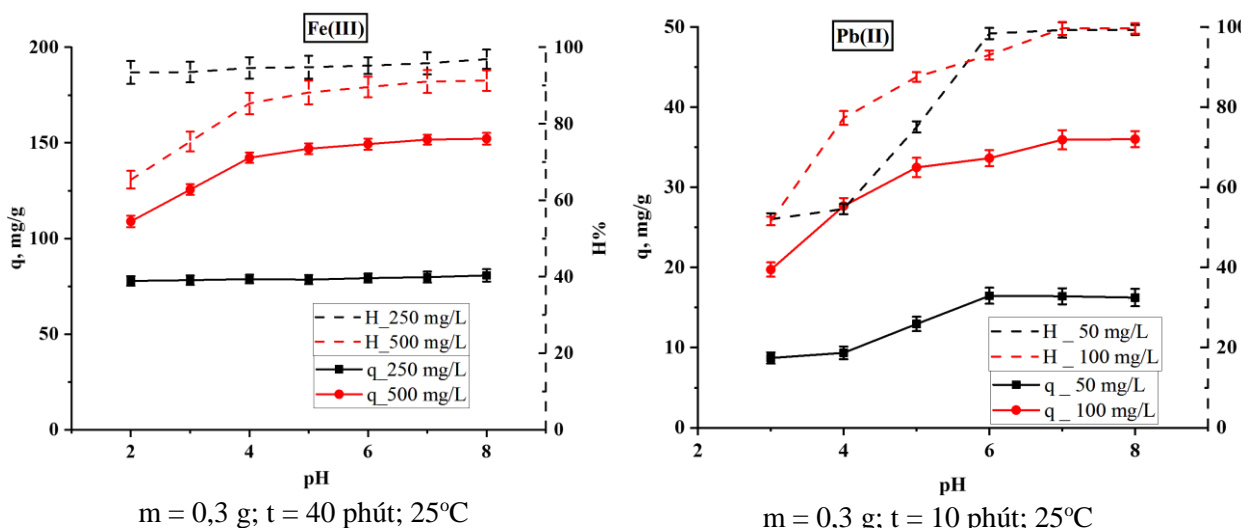
$m = 0,3 g; pH 6; 25^\circ C$



$pH 3; 30^\circ C; t = 40$ phút



$pH 6; 25^\circ C; t = 10$ phút



Hình 6. Ảnh hưởng của Thời gian tiếp xúc; Lượng vật liệu và pH đến khả năng hấp phụ Fe(III), Pb(II) trên CCS_700

Thời gian tiếp xúc

Theo kết quả khảo sát (Hình 6) độ hấp phụ tăng mạnh trong thời gian đầu tiếp xúc do các tâm hấp phụ còn trống, các ion dễ dàng tiếp cận và hấp phụ trên đó. Thời gian tăng lên, số lượng tâm hấp phụ chưa bão hoà giảm dần nên q tăng chậm đến khi đạt cân bằng sau 40 phút tiếp xúc đối với Fe(III) và 10 phút đối với Pb(II).

Lượng vật liệu

Khảo sát được thực hiện với 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.7 và 1.0 g vật liệu và thể tích dung dịch Fe(III), Pb(II) là 100 mL (Hình 6). Ban đầu dung lượng hấp phụ tăng dần khi tăng lượng vật liệu do diện tích tiếp xúc cũng như số lượng tâm hấp phụ tỉ lệ thuận với lượng vật liệu. Sau đó, khả năng hấp phụ giảm dần vì với lượng vật liệu lớn sẽ tăng khả năng va chạm giữa các hạt, làm che khuất và giảm khả năng tiếp cận của ion kim loại với các tâm hấp phụ. Đối với cả hai loại ion khảo sát, với lượng chất hấp phụ 3 g/L đều thu được giá trị hấp phụ lớn nhất nên được chọn là điều kiện tối ưu để thực hiện các thí nghiệm sau.

Môi trường pH

Ảnh hưởng của môi trường được khảo sát đối với các giá trị pH trong khoảng từ 2 đến 8 (Hình 6). Ở pH càng thấp, ngoài quá trình cạnh tranh của ion kim loại nặng với H⁺ do nồng độ và độ linh động của các ion H⁺ cao hơn, một phần vật liệu với thành phần chủ yếu là CaCO₃ và CaO bị hoà tan trong môi trường acid mạnh, dẫn đến hiệu quả hấp phụ thấp. Tăng pH, nồng độ ion H⁺ trong dung dịch giảm và lượng HCO₃⁻ và CO₃²⁻ trên bề mặt chất hấp phụ tăng lên [4], làm tăng lực tương tác tĩnh điện giữa ion kim loại với bề mặt chất hấp phụ nên hiệu quả xử lý được cải thiện.

Với ion Fe(III), ở pH 4 bắt đầu tạo kết tủa Fe(OH)₃, đặc biệt đối với các dung dịch có nồng độ lớn [17,18], nên pH 3 được chọn làm pH tối ưu. Đối với dung dịch Pb(II) bắt đầu ghi nhận kết tủa hydroxide ở pH trên 6 [8] nên môi trường pH 6 được lựa chọn là pH tối ưu. Các giá trị pH tối ưu này được sử dụng trong các thí nghiệm tiếp theo.

3.4 Động học hấp phụ

Các đặc tính vật lý, hóa học của chất hấp phụ, chất bị hấp phụ cũng như điều kiện thí nghiệm là những yếu tố quyết định động học của quá trình. Việc nghiên cứu động học hấp phụ cho phép ước tính tốc độ hấp phụ, dự đoán và giải thích tốc độ hấp phụ. Những thông tin này rất cần thiết cho việc thiết kế và mô hình hóa quá trình hấp phụ. Số liệu khảo sát khả năng hấp phụ theo thời gian đối với các nồng độ khác nhau (Hình 6) được mô tả theo mô hình động học ở dạng phi tuyến với các công thức (3) và (4).

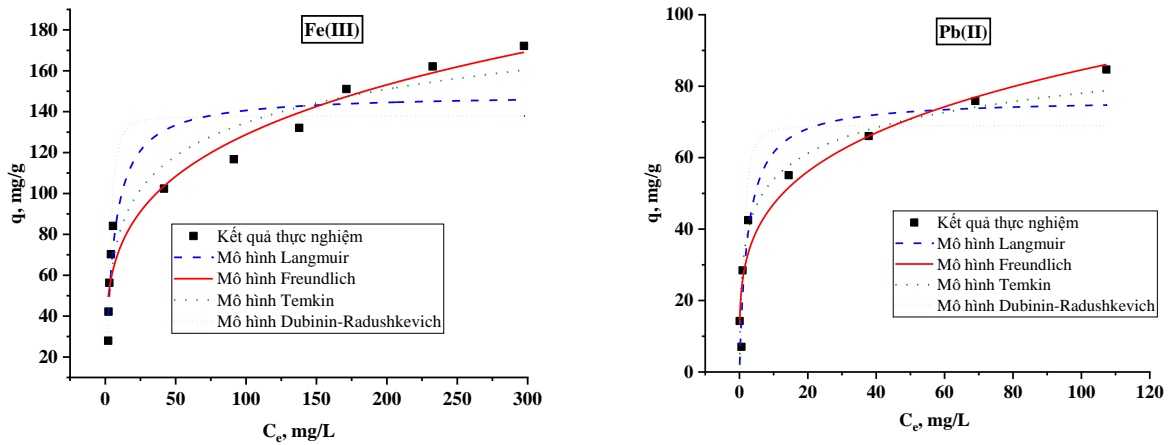
Theo kết quả trong Hình 6 và Bảng 2, động học hấp phụ Fe(III), Pb(II) trên CCS_700 tuân theo mô hình động học khả kiến bậc 2. Theo đó, ở cùng nhiệt độ, k₂ giảm khi tăng nồng độ ion kim loại ban đầu, cũng có nghĩa thời gian đạt cân bằng hấp phụ tăng theo nồng độ của chất bị hấp phụ trong dung dịch [19].

Bảng 2. Một số thông số động học hấp phụ ion Fe(III) và Pb(II) trên CSS_700

Mô hình	Đại lượng	Fe(III)		Pb(II)	
		250 mg/L	500 mg/L	50 mg/L	100 mg/L
Động học bậc 1	$q_{e,cal}$ (mg/g)	76.81	143.8	14.70	32.77
	k_1 (1/phút)	0.121	0.1100	0.337	0.229
	R^2	0.79	0.83	0.90	0.98
Động học bậc 2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	85.65	162.3	18.56	45.36
	k_2 (g/[mg.phút])	0.002	0.0009	0.019	0.004
	R^2	0.92	0.94	0.93	0.99

3.5 Đẳng nhiệt hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ Fe(III) và Pb(II) được xử lý bằng các mô hình đẳng nhiệt như Freundlich, Langmuir, Temkin và Dubinin-Radushkevich với các công thức (5)-(8) được trình bày trong Bảng 1. Đối với cả hai kim loại nặng, mô hình Freundlich phù hợp để mô tả kết quả thực nghiệm vì cho hệ số tương quan cao nhất (Hình 7, Bảng 3). Hệ số K_F có giá trị khá cao, lần lượt là 40.80 và 26.17 (mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n} đối với Fe(III) và Pb(II) cho thấy các ion kim loại hấp phụ tốt trên CSS_700. Giá trị n lần lượt đối với Fe(III) và Pb(II) là 4.00 và 3.92 (đều >2) chứng tỏ các điều kiện thực nghiệm đã thiết lập là phù hợp [12]. Ngoài ra, việc số liệu thực nghiệm tương quan tốt với mô hình Freundlich chứng tỏ bề mặt vật liệu có tính chất dị thể. Điều này cũng được một số tác giả ghi nhận khi nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ ion kim loại trên vật liệu cùng loại [20,21].



Hình 7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Fe(III) và Pb(II) trên CCS_700

Bảng 3: Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ Fe(III), Pb(II) trên vật liệu từ vỏ nghêu CCS_700

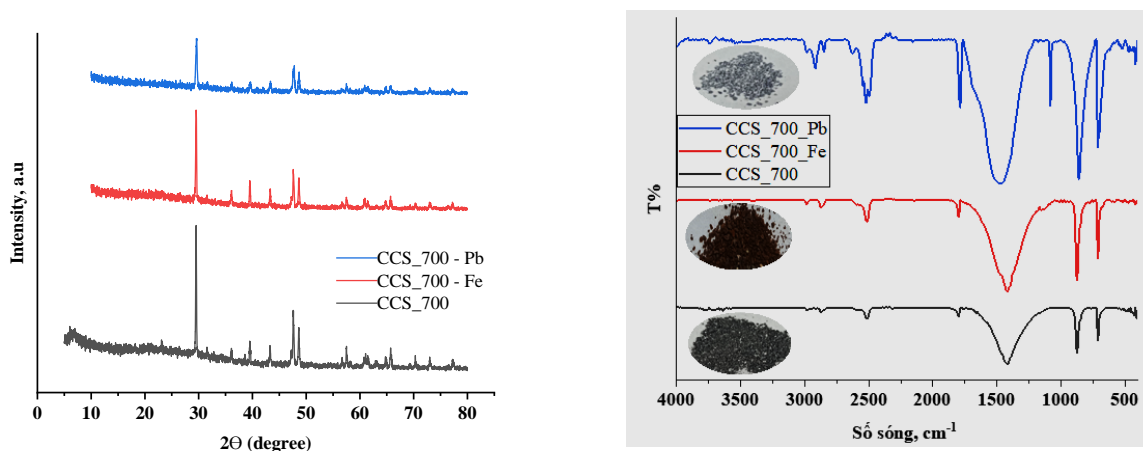
Mô hình	Đại lượng	Fe(III)	Pb(II)
Freundlich	$K_F, (\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$	40.80	26.15
	n	4.00	3.92
	R^2	0.95	0.93
Langmuir	$q_m, \text{mg.g}^{-1}$	148.63	76.4
	$K_L, \text{L.mg}^{-1}$	0.174	0.41
	R^2	0.88	0.91
Temkin	$b_{Te}, \text{J.mol}^{-1}$	106.81	240.86

	$K_{Te}, L.g^{-1}$	3.01	17.34
	R^2	0.94	0.91
Dubinin-Radushkevich	$q_{DR}, mg.g^{-1}$	137.84	68.94
	$B_{DR}, mol^2.kJ^{-2}$	10.43	23.72
	R^2	0.83	0.85

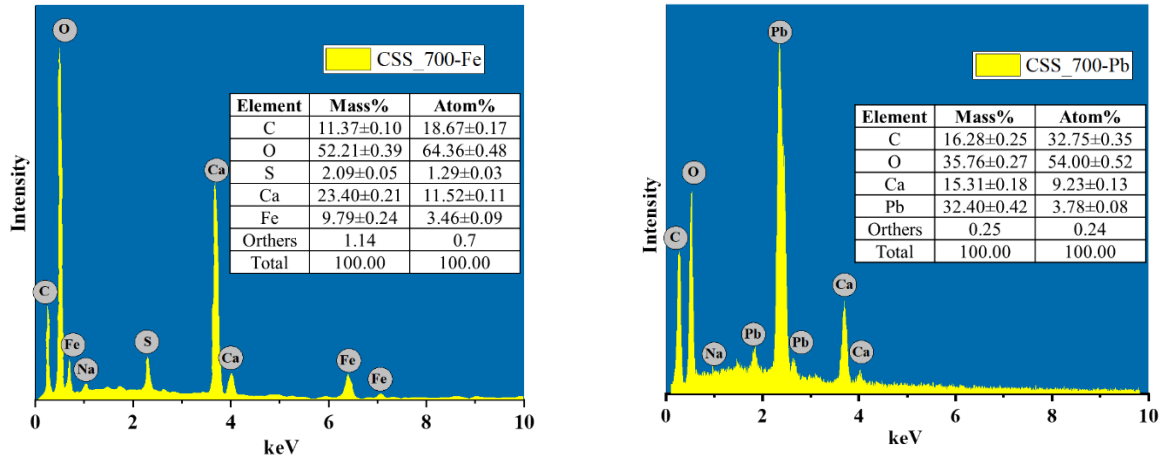
Quá trình hấp phụ các ion kim loại nặng Fe(III) và Pb(II) trên vỏ nghêu nung có thể được giải thích theo các cơ chế khác nhau. Quá trình trao đổi ion khi thay thế Ca^{2+} bằng các ion có khả năng tạo hợp chất có độ tan kém hơn $CaCO_3$ (tích số tan của $CaCO_3$ và $PbCO_3$ lần lượt là $4.8 \cdot 10^{-9}$ và $7.49 \cdot 10^{-14}$). Cơ chế này được một số tác giả đề xuất trong nghiên cứu hấp phụ Cu(II) trên vỏ ốc [4], hay hấp phụ Cd(II) và Pb(II) trên các loại vỏ chứa nhiều vôi [15]. Lực hút tĩnh điện giữa các ion CO_3^{2-} , HCO_3^- trên bề mặt vật liệu với các ion kim loại nặng mang điện tích dương, đặc biệt khi pH dung dịch càng cao. Tương tác này cũng được ghi nhận bởi một số tác giả khi hấp phụ Cu(II) trên vỏ ốc [4], Hg(II) và As(III) trên vỏ sò hai màu Cardita bicolor nung [22]. Ngoài ra việc đưa vỏ nghêu nghiền đã nung vào các dung dịch chứa ion kim loại nặng cũng làm tăng nhẹ pH của dung dịch, đặc biệt đối với các dung dịch có tính acid, khi một lượng nhỏ $CaCO_3$ bị hoà tan [23]. Điều này tạo điều kiện cho các ion kim loại kết tủa dưới dạng hydroxide trên bề mặt vật liệu hoặc keo tụ trong dung dịch. Hiện tượng này càng dễ dàng xảy ra đối với sắt, khi ở pH 3, sắt tồn tại dưới dạng Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$ và $Fe(OH)_2^+$, trong đó dạng tồn tại chủ yếu là $Fe(OH)^{2+}$ [24]. Minh chứng cho hiệu quả xử lý dựa trên cơ chế kết tủa hydroxide chính là sự khác biệt về giá trị độ hấp phụ cực đại của vật liệu đối với Fe(III) so với Pb(II) trong nghiên cứu này, cũng như sự vượt trội so với một số vật liệu tự nhiên khác khi cùng xử lý Fe(III) trong nước [25-30]. Ngoài ra, lớp màu nâu đỏ phủ trên bề mặt vật liệu sau xử lý Fe(III) (Hình 8) càng rõ ràng cho thấy sự có mặt của kết tủa $Fe(OH)_3$. Dựa vào khả năng làm giảm pH dung dịch và gây kết tủa chất tan, Oladoja và các cộng sự đã sử dụng vỏ sò để keo tụ phen của malachite green trong nước [23].

Để đánh giá độ bền của chất hấp phụ khi xử lý kim loại nặng, vật liệu sau hấp phụ được phân tích bằng phương pháp XRD và FTIR. So sánh phổ XRD và FTIR của CCS_700 trước và sau khi hấp phụ Fe(III), Pb(II) cho thấy thành phần pha được giữ nguyên (Hình 8,9). Sự có mặt của Fe hoặc Pb trong vật liệu sau hấp phụ được minh chứng rõ ràng bằng kết quả EDX (Hình 9). Hàm lượng Fe và Pb trong vật liệu chiếm 9.79 % và 32.40% về khối lượng tương ứng 3.46 % và 3.78% về thành phần nguyên tố, trong khi trong vật liệu trước hấp phụ không phát hiện các nguyên tố này. Điều này cho thấy sự có mặt của các kim loại nặng Fe(III) và Pb(II) trên vật liệu sau xử lý.

Ngoài ra, phổ EDX còn ghi nhận hàm lượng S chiếm 2.09% về khối lượng trong vật liệu CSS_700 sau khi tiếp xúc với dung dịch muối Morh. Điều này có thể giải thích do quá trình trao đổi ion giữa ion SO_4^{2-} trong dung dịch với ion CO_3^{2-} trên bề mặt vật liệu để tạo kết tủa có tích số tan bé hơn ($T_{CaCO_3} = 4.8 \cdot 10^{-9}$, $T_{CaSO_4} = 1.08 \cdot 10^{-10}$) song song với quá trình hấp phụ Fe(III).



Hình 8. Phổ XRD, hình ảnh vật liệu và phổ FTIR của vật liệu CCS_700 trước và sau hấp phụ Fe(III)



Hình 9. Kết quả phân tích EDX các mẫu vỏ nghêu nung CSS_700 sau khi hấp phụ Fe(III) và Pb(II)

So sánh kết quả thu được với các công bố về hấp phụ Fe(III), Pb(II) trên một số vật liệu cho thấy khả năng hấp phụ của đối tượng nghiên cứu không những có thể so sánh mà còn có giá trị vượt trội đối với một số vật liệu (Bảng 4), nên rất khả thi trong ứng dụng xử lý ion kim loại nặng trong nước.

Bảng 4: Độ hấp phụ cực đại của một số vật liệu đối với Fe(III) và Pb(II)

Hấp phụ Fe(III)			Hấp phụ Pb(II)		
Chất hấp phụ	q _{max} , (mg/g)	Trích dẫn	Chất hấp phụ	q _{max} , (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Zeolit NaY	57.80	[25]	Carbon gel	16.95	[31]
Apatite tự nhiên	10	[18]	Perlite	6.27	[32]
Đất sét tự nhiên	12.86	[26]	Rong mơ	9.9	[33]
Đất sét hoạt hoá axit	19.25	[26]	Nấm cô tranh	5.8	[33]
Silica gel chức năng thiocyanat	112.2	[27]	Layered-double-hydroxides-coated/hollow carbon microsphere composites	205.68	[34]
Than hoạt tính từ vỏ quả Bombax ceiba	37.16	[28]	Molybdenum disulfide/reduced graphene oxide	384.16	[35]
Zeolite Micro 20	10.19	[29]	Vỏ ốc bươu vàng	57.25	[36]
Zeolite Micro 50	9.73	[29]	Solamen Vaillanti	26.04	[8]
Blue bentonite	11.64	[29]	Đất đỏ	10.31	[37]
Brown bentonite	16.65	[29]	Vật liệu composite than sinh học từ tính	142	[38]
Than hoạt tính từ trấu	28.9	[30]	Synthetic Allophane Suspension	88	[39]
Vỏ nghêu nung	170	Nghiên cứu này	Vỏ nghêu nung	85	Nghiên cứu này

4 KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu sinh học dạng bột từ vỏ nghêu lựa thu được bằng phương pháp nung truyền thống đã được sử dụng để loại bỏ các ion Pb(II) và Fe(III) trong nước. Ảnh hưởng của các thông số khác nhau như nhiệt độ nung vật liệu, môi trường pH, thời gian tiếp xúc, lượng vật liệu hấp phụ, nồng độ ban đầu của các ion kim loại đã được khảo sát. Thực nghiệm đã chứng minh mẫu vỏ nghêu nung ở 700 °C là tối ưu để hấp phụ các ion kim loại nặng trong nước. Với lượng vật liệu 0.3 g/L, 25°C, pH 3, thời gian

lắc 40 phút đối với Fe(III) và 0.3 g/L, 25°C, pH 6, thời gian lắc 10 phút đối với Pb(II), dung lượng hấp phụ đạt được lần lượt là 170 mg/g từ dung dịch Fe(III) 800 mg/L và 90 mg/g từ dung dịch Pb(II) 600 mg/L. So với một số mô hình đẳng nhiệt được đánh giá, mô hình đẳng nhiệt Freundlich có tính nhất quán tốt hơn với số liệu thực nghiệm khi có hệ số tương quan lớn nhất. Nghiên cứu động học của quá trình hấp phụ còn cho thấy rằng mô hình động học khả kiến bậc hai thích hợp để mô tả kết quả thực nghiệm. Nghiên cứu đã cho thấy tính khả thi, thân thiện với môi trường, chi phí thấp nhưng hiệu quả cao trong việc sử dụng vật liệu nung từ vỏ nghêu để xử lý kim loại nặng trong nước.

LỜI CẢM ƠN

Xin cảm ơn Khoa Công nghệ Hóa học – Trường Đại học Công nghiệp TP HCM đã tạo điều kiện về thiết bị và cơ sở vật chất trong quá trình thực hiện đề tài nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T.H.N. Nguyen, D.L. Vo, and T. Fujita, A Critical Review of Snail Shell Material Modification for Applications in Wastewater Treatment, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 16, no. 3, pp. 1095, 2023.
- [2] I. B. Laskar, K. Rajkumari, R. Gupta, S. Chatterjee, B. Paul and L. Rokhum, Waste snail shell derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by the transesterification of soybean oil, *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 20131, 2018.
- [3] Hanadi. K. Ibrahim, Muneer. A. AL-Da' Amy, Eman T. Kreem, Decolorization of Coomassie brilliant blue G-250 dye using snail shell powder by action of adsorption processes, *Research J. Pharm. and Tech.*, vol. 12, no. 10, pp. 4921-4925, 2019.
- [4] R. Ouafi, M. Asri, A. Omor, M. Taleb, and Z. Rais, Snail Shells Adsorbent for Copper Removal from Aqueous Solutions and the Production of Valuable Compounds, *Journal of Chemistry*, Article ID 9537680, 15 pages, 2021, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1155/2021/9537680>.
- [5] L. Ph. Hoang, Th. M. Ph. Nguyen, H. T. Van, Th. K. D. Hoang, X. H. Vu, T. V. Nguyen and N. X. Ca, Cr(VI) removal from aqueous solution using a magnetite snail shell, *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 231, no. 28, pp. 136, 2020.
- [6] R. Foroutan, A. Oujifard, F. Papari and H. Esmaeili, Calcined Umbonium vestiarium snail shell as an efficient adsorbent for treatment of wastewater containing Co (II), *Biotech*, vol. 9, no. 78, 2019, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s13205-019-1575-1>.
- [7] H. T. Van, L. H. Nguyen, V. D. Nguyen, X. H. Nguyen, Th. H. Nguyen, T. V. Nguyen, S. Vigneswaran, J. Rinklebe, H. Ng. Tran, Characteristics and mechanisms of cadmium adsorption onto biogenic aragonite shells-derived biosorbent: batch and column studies, *Journal of Environmental Management*, vol. 241, pp. 535-548, 2019.
- [8] H. Esmaeili, S. Tamjidi and M. Abed, Removal of Cu (II), Co (II) and Pb (II) from synthetic and real wastewater using calcified Solamen Vaillantii snail shell, *Desalin Water Treat*, vol. 174, pp. 324-335, 2020.
- [9] R. Slimani, Biosorption isotherm for of Cu(II) and Zn(II) onto calcined limpet shells as a new biosorbent ions from aqueous solutions: comparison of linear and non-linear methods, *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, vol. 2, no. 6, pp. 48, 2014.
- [10] J. Xiong, Y. Qin and E. Islam, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions by waste snail and clam shells, *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 14, no. 5, pp. 1053-1058, 2015.
- [11] Ar. Al. A. Eljiedi, Az. Kamari, Sunardi and I. Fatimah, Lala clam (*Orbicularia orbiculata*) shell as an ecofriendly adsorbent for Cd(II), Cu(II) and Pb(II) ions, *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 26, no. 1, pp. 462-475, 2019.
- [12] A. P. Olalekan, A. O. Dada, A. Olatunya, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 3, pp. 38-45, 2012.
- [13] Pr. Paul, S. Parbat and G. Aditya, Phosphate ion removal from aqueous solution using snail shell dust: biosorption potential of waste shells of edible snails, *RSC Adv.*, vol. 12, pp. 30011, 2022.
- [14] R. Ouafi, Z. Rais and M. Taleb, Identification of natural wastes for application in water treatment, *Desalination and Water Treatment*, vol. 180, pp. 185-192, 2020.
- [15] A. P. Lim and A. Z. Aris, “Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons, *Biochemical Engineering Journal*, vol. 87, pp. 50-61, 2014.
- [16] X. H. Vu, L. H. Nguyen, H. T. Van, D. V. Nguyen, T.H. Nguyen, Qu. Tr. Nguyen, and L. T. Ha, Adsorption of Chromium(VI) onto Freshwater Snail Shell-Derived Biosorbent from Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetics, and

Thermodynamics, *Journal of Chemistry*, vol. 2019, Article ID 3038103, 11 pages, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1155/2019/3038103>.

[17] R. Madhuvilakku, R. Mariappan, S. Jeyapal, S. Sundar and S. Piraman, Transesterification of Palm Oil Catalyzed by Fresh Water Bivalve Mollusk (*Margaritifera falcata*) Shell as Heterogeneous Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 49, pp. 17407-17413, 2013.

[18] G. Qian, M. Li, F. Wang, X. Liu, Removal of Fe³⁺ from Aqueous Solution by Natural Apatite, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, vol. 4, pp. 14-20, 2014.

[19] S. Tamjidi and A. Ameri, A review of the application of sea material shells as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater, *Materials*, vol. 16, pp. 1095, 2023.

[20] Q. Wu, J. Chen, M. Clark, and Y. Yu, Adsorption of copper to different biogenic oyster shell structures, *Applied Surface Science*, vol. 311, pp. 264-272, 2014.

[21] R. Foroutan, H. Esmaeili, MK. Fard, Equilibrium and kinetic studies of Pb (II) biosorption from aqueous solution using shrimp peel, *Int Res J Appl Basic Sci*, vol. 9, no. 11, pp.1954-1965, 2015.

[22] A. Teimouri, H. Esmaeili, R. Foroutan, B. Ramavandi, Adsorptive performance of calcined *Cardita bicolor* for attenuating Hg(II) and As(III) from synthetic and real wastewaters, *Environmental Engineering*, vol. 35, pp. 479-488, 2018.

[23] N.A. Oladoja and Y.D. Aliu, Snail shell as coagulant aid in the alum precipitation of malachite green from aqua system, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, no.2-3, pp. 1496-1502, 2009.

[24] H. Peng, J. Guo and B. Wang, Adsorption behavior of Fe (III) in aqueous solution on melamine, *Water Science & Technology*, vol. 82.9, pp. 1948-1957, 2020.

[25] S. Kulawong, J. Kulawong, Adsorption efficiency of Fe(III) from solution by zeolite Y synthesized from rice husk, *Naresuan University Journal: Science and Technology*, vol. 26, no. 3, pp. 144-156, 2018.

[26] L. Khalfa, M. L. Cervera, S. S. Najjar and M. Bagane, Removal of Fe(III) from synthetic wastewater into raw and modified clay: Experiments and models fitting, *Separation Science and Technology*, [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2017.1323923>, 2017.

[27] Dian-Peng Sui, Hua-Xia Chen, Da-Wu Li, Sol-gel-derived thiocyanato-functionalized silica gel sorbents for adsorption of Fe(III) ions from aqueous solution: kinetics, isotherms and thermodynamics, *J Sol-Gel Sci Technol*, [Online]. Available: DOI 10.1007/s10971-016-4092-2, 2016.

[28] R.S. Brishti, R. Kundu, Md. A. Habib and M. H. Ara, Adsorption of iron(III) from aqueous solution onto activated carbon of a natural source: Bombax ceiba fruit shell, *Chemistry*, vol. 5, pp. 100727, 2023.

[29] T. Bakalár, M. Kaňuchová, A. Girová, H. Pavolová, R. Hromada, and Z. Hajduová, Characterization of Fe(III) Adsorption onto Zeolite and Bentonite, *Int J Environ Res Public Health*, vol. 17, no. 16, pp. 5718, 2020.

[30] A.M. Elewa, A. A. Amer, M. F. Attallah, H.A. Gad, Z. A. Mohamed, Al-Ahmed and I. A. Ahmed, Chemically Activated Carbon Based on Biomass for Adsorption of Fe(III) and Mn(II) Ions from Aqueous Solution, *Materials*, vol. 16, no. 3, pp. 1251, 2023.

[31] M. Osińska, Removal of lead(II), copper(II), cobalt(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions using carbon gels, *J. SolGel Sci. Technol.*, vol. 81, pp. 678-692, 2020.

[32] H. Ghassabzadeh, M. Torab-Mostaedi, A. Mohaddespour, M.G. Maragheh, S.J. Ahmadi, P. Zaheri, Characterizations of Co(II) and Pb(II) removal from aqueous solution using expanded perlite, *Desalination*, vol. 261, pp. 73-79, 2010.

[33] N.A. Negm, M.G.A. El Wahed, A.R.A. Hassan, M.T.H. Abou Kana, Feasibility of metal adsorption using brown algae and fungi: effect of biosorbents structure on adsorption isotherm and kinetics, *J. Mol. Liq.*, vol. 264, pp. 292-305, 2018.

[34] S.Y. Huang, S. Song, R. Zhang, T. Wen, X.X. Wang, S.J. Yu, W.C. Song, T. Hayat, A. Alsaedi, X.K. Wang, Construction of layered double hydroxides/hollow carbon microsphere composites and its applications for mutual removal of Pb(II) and humic acid from aqueous solutions, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 5, pp. 11268-11279, 2017.

[35] Y. Du, J. Wang, Y.D. Zou, W. Yao, J. Hou, L.S. Xia, A. Peng, A. Alsaedi, T. Hayat, X.K. Wang, Synthesis of molybdenum disulfide/reduced graphene oxide composites for effective removal of Pb(II) from aqueous solutions, *Sci. Bull.*, vol. 62, pp. 913-922, 2017.

[36] P.L. Hariyani, F. Riyanti, F. Fatma, A. Rachmat and A. Herbanu, Removal of Pb(II) using Hydroxyapatite from Golden Snail Shell (*Pomacea canaliculata* L.) Modified with Silica. *Molekul*, vol. 15, pp. 130-139, 2020.

[37] A. Esmaeili, H. Eslami, Adsorption of Pb (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions by Red Earth, *MethodsX*, vol. 7, pp. 100804, 2020.

[38] A. F. Deifalla, T. Alam, P. Bhandari, A. Kumar, P. Singh, R. Goswami, D. Padalia, V. Singh, N. Pant, R. Sharma and P. S. Rawat, Adsorption Studies of Pb(II) and Cd(II) Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using a Magnetic Biochar Composite Material, vol. 10, no. 7, pp. 389, 2023.

[39] Y. Xia, Y. Li, Y. Xu, Adsorption of Pb(II) and Cr(VI) from Aqueous Solution by Synthetic Allophane Suspension: Isotherm, Kinetics, and Mechanisms, *Toxics*, vol. 10, no. 6, pp. 291, 2022.

USING MATERIAL FROM CLAM SHELLS (UNDULATING VENUS) TO REMOVE Fe (III) AND Pb (II) IN WATER

DO THI LONG*, DOAN ANH THU, TRAN THI DIEU THUAN
Faculty of Chemical Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City,
*Corresponding author: dothilong@iuh.edu.vn

Abstract. In this study, using the traditional method of calcination, powdered materials from crushed clam shells (Undulating Venus) were created, that were capable of treating heavy metals in water. By XRD, FTIR, SEM, and EDX analysis methods, identified clam shells with the main component CaCO_3 in the form of aragonite and calcite. This composition was changed if calcinating clam shells at a temperature above $400\text{ }^\circ\text{C}$, with mainly CaCO_3 in the form of calcite and CaO . It was determined that the crushed clam shell calcined at $700\text{ }^\circ\text{C}$ (CSS_700) was optimal for the treatment of heavy metal ions in water. With the specified conditions: 0.3 g/L , pH 3; $25\text{ }^\circ\text{C}$ and shaking time 40 minutes for Fe(III) and 0.3 g/L CSS_700, $25\text{ }^\circ\text{C}$, pH 6, shaking time 10 minutes for P(II), the maximum adsorption capacities achieved 170 mg/g from the Fe(III) concentration of 800 mg/L and 90 mg/g from the Pb(II) concentration of 600 mg/L Pb(II). EDX results demonstrated that the composition of Fe and Pb in the after-adsorption material accounted for about 9.79% and 42.40%, respectively, by mass, while in the before-adsorption material, weren't detected. The experimental results were well described according to the Freundlich isotherm model and pseudo second-order kinetic model. The research has shown feasibility, environmental friendliness, and low cost but high efficiency in using calcined materials from clam shells to treat heavy metals in water.

Keywords: Clam shells, adsorption, Fe(III), Pb(II), sulfosalicylic acid, UV-VIS, AAS.

Ngày gửi bài: 19/12/2023

Ngày chấp nhận đăng: 02/04/2024