

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ KIM LOẠI NẶNG TRONG DUNG DỊCH ĐƠN VÀ ĐA THÀNH PHẦN BẰNG VẬT LIỆU TỪ VỎ SÒ DƯƠNG (ELONGATE COCKLE)

ĐỖ THỊ LONG*, NGUYỄN LÊ MỸ QUYÊN, 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://www.doi.org/10.46242/jstih.v76i4.5266>

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, bằng cách nghiền rồi ngâm trong dung dịch phosphoric acid đã tạo ra vật liệu dạng bột từ vỏ sò dương (elongate cockle, thuộc họ Cardioidea) có khả năng xử lý ion kim loại nặng trong dung dịch riêng lẻ và hỗn hợp của chúng. Các đặc trưng về cấu trúc của vật liệu đã được phân tích bằng các phương pháp phân tích hiện đại: XRD, FTIR, SEM, EDX, BET. Vật liệu từ vỏ sò dương sau khi hoạt hoá, ngoài thành phần chính là CaCO_3 dạng aragonite và calcite, còn có $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ làm thay đổi một phần tính chất và độ bền của vật liệu trong môi trường acid. Với các điều kiện: 0,1 g vật liệu, môi trường pH 4 và thời gian 30 phút, đã xử lý tốt các ion Pb(II) và Fe(III) từ dung dịch riêng lẻ (trên 97% với các nồng độ không quá 500 mg/L đối với Pb(II) và trên 88% đối với các dung dịch có nồng độ không quá 400 mg/L đối với Fe(III)), nhưng lại không hấp phụ Cr(VI). Mô hình đẳng nhiệt Freundlich phù hợp để mô tả cho cả hai trường hợp hấp phụ Pb(II) và Fe(III). Hơn nữa, nghiên cứu cũng đã ghi nhận các loại tương tác khác nhau xảy ra khi hấp phụ các ion kim loại từ dung dịch đa thành phần. Nếu như giữa Pb(II) và Fe(III) là tương tác cạnh tranh, thì giữa Fe(III) và Cr(VI) là tương tác hỗ trợ, giúp vật liệu xử lý được phần lớn Cr(VI) trong dung dịch chứa hai thành phần Fe-Cr và kể cả dung dịch ba thành phần Fe-Pb-Cr, mặc dù từ dung dịch riêng lẻ, Cr(VI) đã bị không hấp phụ. Cơ chế hấp phụ cũng đã được đề xuất để giải thích kết quả thực nghiệm. Nghiên cứu đã cho thấy tính khả thi và hiệu quả của vật liệu từ vỏ sò dương hoạt hoá bằng phosphoric acid trong ứng dụng xử lý từng ion kim loại riêng lẻ hoặc hỗn hợp của chúng trong môi trường nước.

Từ khóa. vỏ sò dương, hoạt hoá, phosphoric acid, hấp phụ hỗn hợp, Fe(III), Pb(II), Cr(VI), AAS.

1 MỞ ĐẦU

Ô nhiễm kim loại nặng luôn là một trong những vấn đề được quan tâm hàng đầu khi những hậu quả do chúng gây ra ngày càng lớn. Kim loại nặng tồn tại trong tự nhiên và bị ô nhiễm qua các hoạt động khai thác, xả thải, rò rỉ nước thải từ đô thị, các ngành công nghiệp như điện tử, chế tạo kim loại hay mạ điện,...từ đó tích tụ trong môi trường đất và nước. Theo EPA - Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ và IARC - Cơ quan Quốc tế Nghiên cứu về ung thư, kim loại nặng được coi là tác nhân gây ra ung thư ở con người [1]. Qua nhiều con đường khác nhau như đồ ăn, thức uống,, chúng sẽ xâm nhập vào cơ thể gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người và có thể để lại di chứng khi làm tổn thương não, cơ rút cơ, hay tác động đến sự phân chia ADN làm chết thai, gây dị dạng, quái thai. Chính vì những hậu quả nghiêm trọng đó nên việc xử lý tận nguồn vấn đề luôn được các nhà khoa học quan tâm. Hiện nay, trong số những phương pháp xử lý hiệu quả thì hấp phụ luôn được ưu tiên sử dụng nhờ tính linh hoạt và nhiều lợi ích mà nó mang lại. Sự hấp phụ riêng lẻ từng ion kim loại nặng trên các chất hấp phụ thường được nghiên cứu rộng rãi [2], tuy nhiên, nước thải công nghiệp thường chứa hai hoặc nhiều ion kim loại. Sự có mặt của một ion kim loại khác trong dung dịch sẽ ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của ion kim loại còn lại. Do đó, việc nghiên cứu hấp phụ các ion kim loại từ dung dịch đa thành phần, xác định tính chọn lọc của chất hấp phụ, cũng như mức độ ảnh hưởng giữa các ion kim loại khác nhau là rất quan trọng để hướng tới việc ứng dụng trong điều kiện thực tế. Trên cơ sở đó, đề tài này nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu từ vỏ sò dương, một loại chất thải sinh hoạt, trong xử lý một số ion kim loại nặng điển hình như Pb(II), Fe(III), Cr(VI) từ các dung dịch chứa từng loại ion kim loại riêng lẻ cũng như chứa hai và ba ion kim loại. Điểm chung của các vật liệu từ vỏ động vật nhuyễn thể hai mảnh vỏ là chủ yếu được tạo thành từ calcium carbonate, các tinh thể được sắp xếp trong một ma trận với hai dạng chính là aragonite và calcite, nên khá kém bền trong môi trường

acid [3]. Để cải thiện vấn đề này, cũng như thay đổi một phần tính chất bề mặt, phosphoric acid được sử dụng để hoạt hoá bề mặt vật liệu. Phosphoric acid được lựa chọn vì là một tác nhân hoạt hoá được chấp nhận trong các ứng dụng thực phẩm và được phẩm do bản chất không gây ô nhiễm của nó [4].

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Hoá chất

Nghiên cứu sử dụng các hoá chất $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (99%), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (99,8%), H_3PO_4 , NaOH , NaCl , HNO_3 , của hãng Xilong, Trung Quốc.

2.2 Chuẩn bị vật liệu hấp phụ từ vỏ sò dương [4]

Vỏ sò dương sau khi thu gom, được ngâm, rửa nhiều lần bằng nước máy, rồi ngâm qua đêm trong dung dịch sulfuric acid 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 sò được sấy ở 120 °C trong 24 giờ, nghiền và rây để thu hạt có kích thước < 1 mm. Vỏ sò sau khi nghiền được chia làm hai phần, một phần được bảo quản để sử dụng (NECS), một phần được hoạt hoá bằng H_3PO_4 20% bằng cách trộn với tỉ lệ 1:1 (acid : vật liệu), khuấy liên tục ở 80 °C trong 2h. Sau đó, hỗn hợp được lọc và rửa bằng nước khử ion đến pH 7 và sấy ở 120 °C trong 12h, thu được vật liệu NECS _ H_3PO_4 .

2.3 Phân tích đặc trưng vật liệu từ vỏ sò dương

Các mẫu vật liệu từ vỏ sò dương NECS và NECS_ H_3PO_4 được phân tích bằng phương pháp XRD trên thiết bị shimadzu 6100 (Japan) với $\text{CuK}\alpha$ ở bước sóng 1,5417 Å, 40 kV, dòng điện 30 mA, góc quét trong khoảng 5-80°, và tốc độ quét 5,000°/phút; phương pháp hiển vi điện tử SEM trên thiết bị HITACHI FE-SEM S4800 với gia tốc điện áp 3,0-10,0 kV; phương pháp FTIR nén viên với KBr trên thiết bị Tensor 37 FTIR, Bruker, Billerica. Ngoài ra diện tích bề mặt của vật liệu và phân bố lỗ xốp còn được xác định từ quá trình hấp phụ N_2 sử dụng đường đẳng nhiệt Brunauer–Emmett–Teller (BET) trong phạm vi áp suất tương đối 0,0-1.

Điểm điện tích không (pH_{pzc}) của các vật liệu được xác định bằng cách chuẩn bị dãy bình chứa 50 mL dung dịch NaCl 0,01 mol/L với giá trị $\text{pH}_{\text{before}}$ 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_{after} của dung dịch. Vẽ đồ thị $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{before}} - \text{pH}_{\text{after}}$ theo $\text{pH}_{\text{before}}$ để xác định pH_{pzc} [5].

2.4 Hấp phụ ion kim loại trên vật liệu từ vỏ sò dương

Bảng 1. Các công thức và mô hình [6,7] được sử dụng để đánh giá quá trình hấp phụ Pb(II), Fe(III), Cr(VI) trên vật liệu từ vỏ sò dương

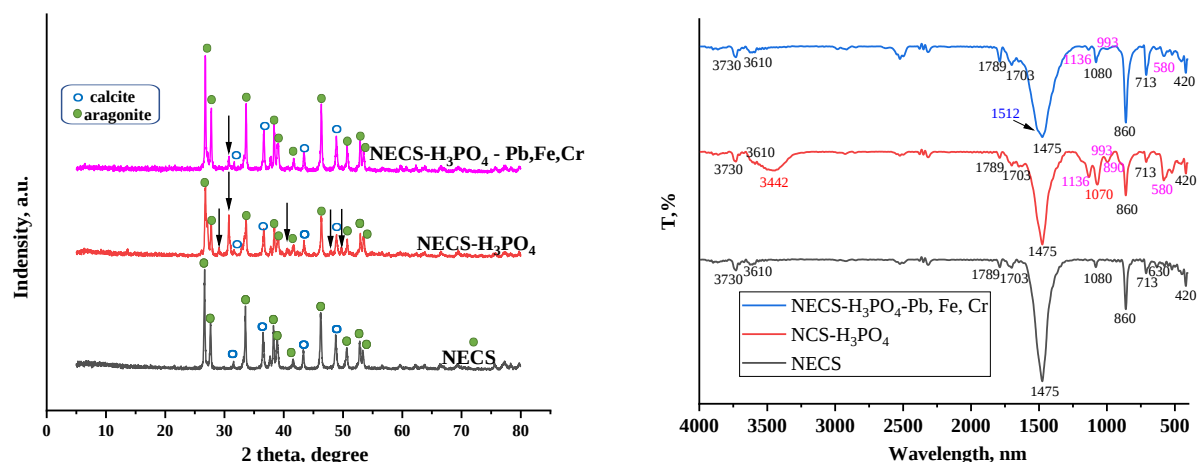
Mô tả	Công thức/phương trình	Chú thích
Độ hấp phụ q(mg/g)	$q = \frac{(C_0 - C).V}{m}$ (1)	C ₀ (mg/L), C (mg/L) lần lượt là nồng độ Pb(II)/Fe(III)/Cr(VI) trước và sau hấp phụ; V (L): thể tích của dung dịch Fe(III)/Pb(II)/Cr(VI); m (g): khối lượng chất hấp phụ;
Hiệu suất xử lý H(%)	$H(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} . 100$ (2)	
Mô hình đẳng nhiệt		
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$ (3)	q _m (mg/g): độ hấp phụ cực đại; C _e (mg/L): nồng độ cân bằng của Fe(III)/Pb(II); R: hằng số khí (8.314 kJ.mol ⁻¹); T (K): nhiệt độ tuyệt đối; K _F , n; K _L (L/mg); K _{Te} (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.
Langmui	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ (4)	
Temkin	$q_e = \frac{RT}{bT_e} \ln(K_{Te} C_e)$ (5)	
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_{DR} \exp(\frac{(RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}))^2}{-2B_{DB}^2})$ (6)	

Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ như lượng vật liệu, môi trường pH và thời gian đều đã được khảo sát và tối ưu đối với mỗi ion kim loại nặng được nghiên cứu. Đồng thời, để so sánh kết quả giữa các thí nghiệm với nhau, các điều kiện được lựa chọn sao cho như nhau giữa các trường hợp hấp phụ. Cụ thể,

các thí nghiệm hấp phụ ion kim loại nặng từ các dung dịch đơn, đa thành phần trên các vật liệu từ vỏ sò dương được thực hiện như sau: cân chính xác khối lượng vật liệu khoảng 0,1 g cho vào bình chứa 50 mL dung dịch chứa ion kim loại riêng lẻ hoặc hỗn hợp ion cân xử lý, có nồng độ biết trước và đã chỉnh pH 4. Lắc hỗn hợp trong thời gian 30 phút. Sau đó, lọc và phân tích nồng độ ion kim loại còn lại trong dung dịch bằng phương pháp AAS. 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.

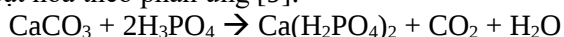
3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Phân tích đặc trưng của vật liệu từ vỏ sò dương

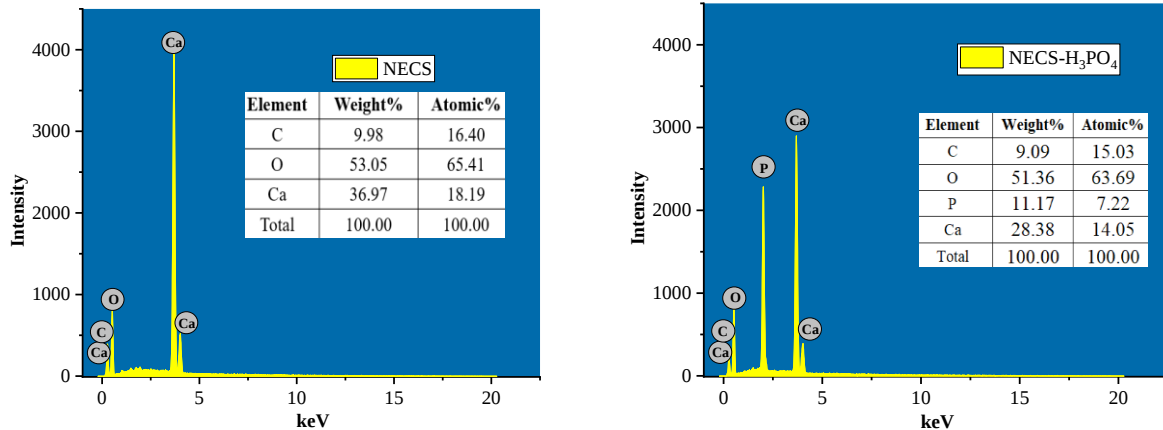


Hình 1. Phổ XRD và FTIR của các vật liệu NECS, NECS – H₃PO₄ trước và sau khi hấp phụ hỗn hợp ion kim loại Pb(II), Fe(III), Cr(VI)

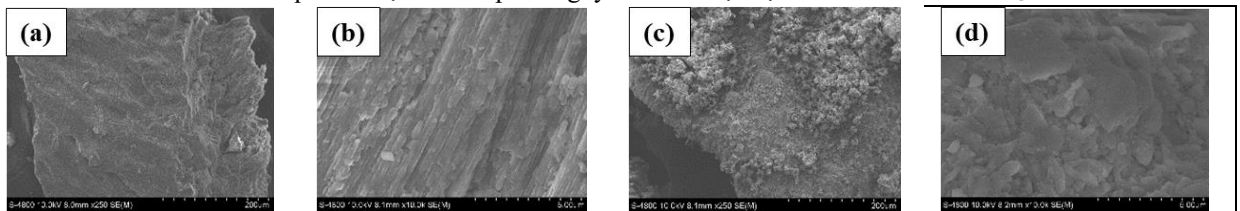
Quá trình hoạt hoá bằng H₃PO₄ đã dẫn đến những thay đổi nhất định trong thành phần và bề mặt của vật liệu. Kết quả phân tích bằng các phương pháp XRD, FTIR, SEM và EDX đã ghi nhận sự thay đổi này. Phổ XRD vật liệu từ vỏ sò dương trước và sau khi hoạt hoá đều có các peak nhọn, rõ và cường độ mạnh đặc trưng của CaCO₃ dưới hai dạng pha tinh thể là aragonite và calcite (JCPDS số 41-1475 và 29-0306), phổ biến đối với các loại vật liệu từ vỏ động vật nhuyễn thể hai mảnh vỏ [3,8]. Ngoài ra, sau khi hoạt hoá bằng H₃PO₄, nhận thấy sự xuất hiện của một số peak mới của Ca(H₂PO₄)₂ tại 29,1°; 40,64°; 47,82°; 48,12°; được hình thành trong quá trình hoạt hoá theo phản ứng [9]:



Phổ FTIR (Hình 1) của hai vật liệu trước và sau hoạt hoá đều ghi nhận các đỉnh hấp thụ tại 1477; 860 và 713 cm⁻¹ đặc trưng ion carbonate CO₃²⁻ [3,10,11] và vân phổ tại 1789 cm⁻¹ [12] tương ứng với nhóm carbonyl C=O trên bề mặt. Việc hoạt hoá bằng phosphoric acid làm dịch chuyển đỉnh hấp thụ của ion CO₃²⁻ từ 1080 cm⁻¹ sang vùng số sóng thấp hơn, 1070 cm⁻¹, cũng như xuất hiện các peak mới tại 3442; 1136; 993; 890 và 580 cm⁻¹. Trong đó, cực đại hấp thụ tại 3442 cm⁻¹ tương ứng dao động nhóm OH của nước hấp phụ hoặc trên bề mặt vật liệu. Vùng hấp thụ xung quanh các cực đại tại 1136, 993 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động nhóm P – O; 890 cm⁻¹ của nhóm P – O (H); 580 cm⁻¹ của nhóm O – P – O (H) [9]. Đồng thời, thành phần P được phát hiện trong phổ EDX của vật liệu sau hoạt hoá cùng với các thành phần nguyên tố chính Ca, C và O. Các kết quả này minh chứng cho sự xuất hiện của thành phần Ca(H₂PO₄)₂ bên cạnh thành phần chính là CaCO₃ trong vật liệu sau hoạt hoá.

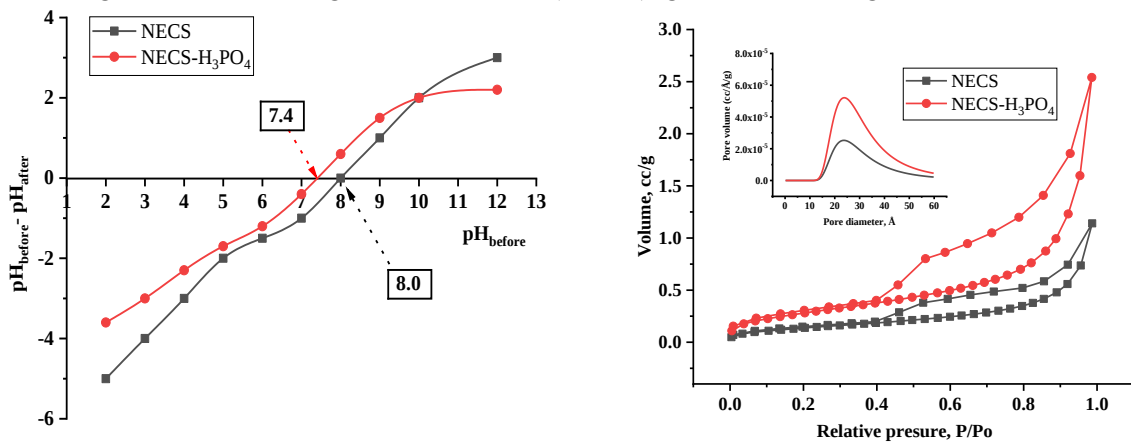


Hình 2. Kết quả xác định thành phần nguyên tố của vật liệu NECS và NECS – H₃PO₄



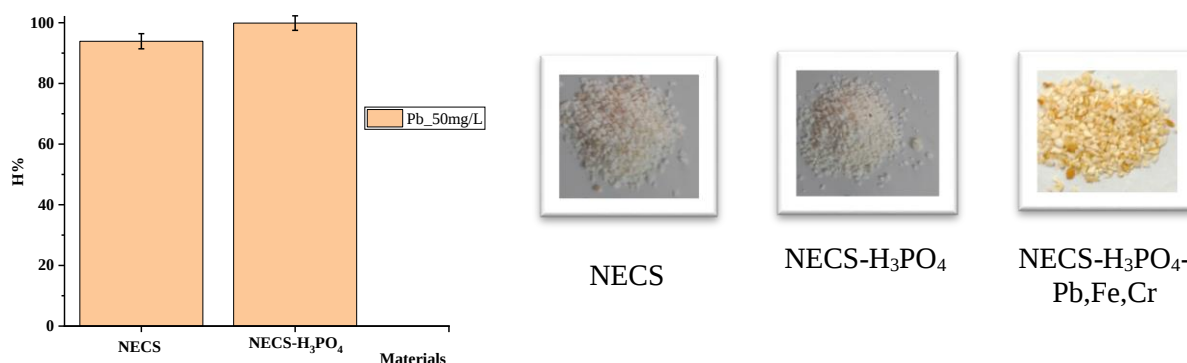
Hình 3. Hình SEM của vật liệu NECS (a, b) và NECS – H₃PO₄ (c, d)

Kết quả phân tích SEM cho thấy vật liệu ban đầu với các tinh thể xếp lớp, nối tiếp nhau tạo nên bề mặt khá nhẵn. Sau khi hoạt hoá, cấu trúc này bị phá vỡ, các lớp ban đầu bị gãy và tạo các mảnh nhỏ với các hình dạng khác nhau trên bề mặt. Như vậy trong quá trình ngâm hoạt hoá, phosphoric acid đã xâm nhập và phản ứng với thành phần trên bề mặt làm thay đổi thành phần và tính chất trên bề mặt của vật liệu. Điều này cũng ảnh hưởng nhẹ đến điểm đẳng điện của vật liệu (Hình 4), giảm từ 8,0 xuống 7,4.



Hình 4. Kết quả nghiên cứu điểm đẳng điện và BET của vật liệu

Ngoài thay đổi một phần thành phần, kết quả phân tích BET còn cho thấy có sự tăng về độ xốp của vật liệu. Diện tích bề mặt tăng từ 0,518 lên 1,050 m²/g (Hình 4), đồng thời thể tích lỗ xốp cũng được cải thiện. Điều này có thể giải thích rằng quá trình hoạt hoá giúp loại bỏ các chất bám trên bề mặt chất rắn, đồng thời phosphoric acid bị mất nước trong quá trình hoạt hóa và tạo dạng muối của phosphoric acid bên trong cấu trúc xốp của vật liệu, chiếm thể tích đáng kể. Sau đó chúng được giải phóng bằng cách rửa kỹ và sấy tạo ra lượng lớn vi lỗ rỗng [4]. Sự cải thiện đáng kể về diện tích bề mặt cũng cải thiện độ hấp phụ của vật liệu đối với ion Pb(II), được khảo sát ở nồng độ 50 mg/L (Hình 5).



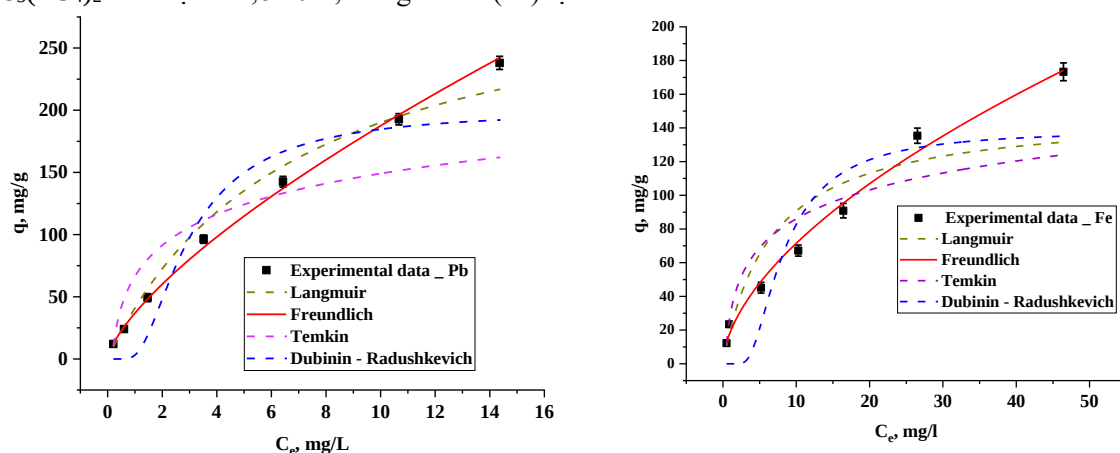
Hình 5. So sánh khả năng hấp phụ Pb(II) của vật liệu NECS, NECS – H₃PO₄ và hình ảnh thực tế của vật liệu. Cần nhấn mạnh thêm rằng, so sánh độ tan của vật liệu trong các môi trường pH khác nhau thông qua nồng độ ion Ca²⁺ trong dung dịch ngâm, cho thấy NECS – H₃PO₄ bền hơn trong môi trường acid, đặc biệt là pH 3 và 4, trong khi vật liệu ban đầu ở các môi trường này thường tan một phần. Đây cũng là mục tiêu ban đầu muốn biến tính vật liệu, vì một số kim loại nặng chỉ tồn tại trong môi trường acid, đặc biệt là với nồng độ tương đối lớn.

Như vậy, việc hoạt hoá vật liệu bằng phosphoric acid làm thay đổi một phần thành phần trên bề mặt, làm tăng độ bền trong môi trường acid, cũng như tăng độ xốp của vật liệu. Vật liệu này sẽ được khảo sát và đánh giá khả năng hấp phụ đối với các ion Pb(II), Fe(III) và Cr(VI) từ dung dịch đơn và đa thành phần ion kim loại trong môi trường nước.

3.2 Nghiên cứu hấp phụ kim loại từ dung dịch chứa ion kim loại riêng lẻ

Khả năng hấp phụ của vật liệu NECS – H₃PO₄ đã được khảo sát đối với ba ion kim loại Pb(II), Fe(III) và Cr(VI). Với điều kiện thực nghiệm đã nêu ở trên, các ion khảo sát chủ yếu tồn tại dưới dạng lần lượt là Pb²⁺, Fe(OH)²⁺ và Fe(OH)₂⁺, HCrO₄⁻, tức là có sự khác biệt về điện tích của Cr(VI) so với hai ion kim loại còn lại. Ngoài ra, khi đó bề mặt vật liệu mang điện tích dương vì thực hiện ở pH 4 (< p_{H_{pzc}} 7,4).

Kết quả thực nghiệm cho thấy với cùng nồng độ ban đầu, khả năng hấp phụ đối với các ion kim loại nặng giảm dần theo thứ tự Pb(II) > Fe(III) > Cr(VI), trong đó khả năng hấp phụ ion Cr(VI) gần như không đáng kể. Việc ưu tiên hấp phụ các cation so với anion HCrO₄⁻ có thể giải thích bởi cơ chế trao đổi ion đóng vai trò chủ đạo trong quá trình này. Đây cũng là cơ chế được nhiều tác giả nhấn mạnh trong các nghiên cứu hấp phụ ion kim loại nặng trong nước [13-15]. Khi đó, tính chất ảnh hưởng quyết định đến khả năng hấp phụ là bán kính ion ngâm nước, bởi vì nó ảnh hưởng đến khả năng tiếp cận của ion vào các lỗ rỗng. Độ chênh lệch về khả năng hấp phụ của hai ion Pb(II) và Fe(III) có thể giải thích bởi yếu tố này với bán kính lần lượt của hai ion ngâm nước là 4,01 và 4,75 Å [16]. Tuy nhiên ảnh hưởng này cũng khó có thể là duy nhất vì kích thước lỗ rỗng gấp nhiều lần so với bán kính ion kim loại. Sự khác biệt còn có thể do cơ chế trao đổi ion, ưu tiên tạo ra chất kết tủa có độ tan thấp hơn, cụ thể, tích số tan của PbCO₃ là 1,5.10⁻¹³; Pb₃(PO₄)₂ lần lượt là 1,8.10⁻¹⁴, trong khi Fe(III) tạo kết tủa kém bền.



Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Pb(II) và Fe(III) trên NECS - H₃PO₄

Bảng 2: Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ Pb(II), Fe(III) trên vật liệu từ vỏ sò dương NECS - H₃PO₄

Mô hình	Đại lượng	Pb(II)	Fe(III)
Freundlich	$K_F, (\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$	36,82	18,80
	n	1,41	1,72
	R^2	0,99	0,98
Langmuir	$q_m, \text{mg.g}^{-1}$	319,29	150,10
	$K_L, \text{L.mg}^{-1}$	0,14	0,15
	R^2	0,98	0,90
Temkin	$b_{Te}, \text{J.mol}^{-1}$	70,26	101,86
	$K_{Te}, \text{L.g}^{-1}$	6,39	3,24
	R^2	0,86	0,90
Dubinin-Radushkevich	$q_{DR}, \text{mg.g}^{-1}$	199,81	118,64
	$B_{DR}, \text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$	12,05	4,70
	R^2	0,66	0,42

Để tối ưu hóa thiết kế cho hệ thống hấp phụ, điều quan trọng là phải thiết lập mô hình đẳng nhiệt phù hợp. Các mô hình đẳng nhiệt như Freundlich, Langmuir, Temkin và Dubinin - Raduskevicha đã được sử dụng để mô tả các đặc điểm cân bằng đơn thành phần của quá trình hấp phụ Pb(II) và Fe(III) trên vật liệu (Hình 6). Các thông số hấp phụ của mỗi ion kim loại thu được theo các mô hình đẳng nhiệt khác nhau được liệt kê trong Bảng 2 cùng với các hệ số hồi quy tuyến tính, R^2 . Trong các mô hình được áp dụng, mô hình đẳng nhiệt Freundlich biểu diễn tốt hơn dữ liệu hấp phụ trong phạm vi nồng độ đã nghiên cứu với giá trị R^2 gần với 1 nhất. Điều này phù hợp với thực tế bề mặt không đồng nhất của vật liệu và cũng được một số tác giả ghi nhận khi nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ ion kim loại trên các vật liệu cùng loại [15,17,18]. Hằng số Freundlich hấp phụ đơn thành phần, K_F , và n lần lượt biểu thị dung lượng hấp phụ và cường độ hấp phụ. Giá trị số mũ n càng cao thì ái lực và tính không đồng nhất của các vị trí hấp phụ càng lớn. Vì $n > 1$, cả hai ion kim loại đều được vật liệu hấp phụ thuận lợi ở điều kiện khảo sát. Giá trị K_F cho thấy khả năng hấp phụ Pb(II) cao hơn so với ion Fe(III).

Giá trị hấp phụ cực đại đối với ion kim loại riêng lẻ trong nghiên cứu này đạt được lần lượt là 238 mg/g và 273 mg/g, đối với Pb(II) và Fe(III). Các giá trị này hoàn toàn có thể so sánh với nhiều vật liệu tự nhiên khác (Bảng 3), và hoàn toàn khả thi trong ứng dụng xử lý các ion kim loại nặng này trong nước.

Bảng 3. 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	$q_{max}, (\text{mg/g})$	Trích dẫn	Chất hấp phụ	$q_{max}, (\text{mg/g})$	Trích dẫn
Apatite tự nhiên	10	[19]	Carbon gel	16,95	[25]
Đất sét tự nhiên	12,86	[20]	Rong mơ	9,9	[26]
Đất sét hoạt hoá axit	19,25	[20]	Nấm cỏ tranh	5,8	[26]
Than hoạt tính từ vỏ quả Bombax ceiba	37,16	[21]	Molybdenum disulfide/reduced graphene oxide	384,16	[27]
Blue bentonite	11,64	[22]	Vỏ ốc bươu vàng	57,25	[28]
Brown bentonite	16,65	[22]	Đất đỏ	10,31	[29]
Than hoạt tính từ trấu	28,9	[23]	Vật liệu composite than sinh học từ tính	142	[30]
Vỏ nghêu nung	170	[24]	Vỏ nghêu nung	85	[24]
Vỏ sò dương hoạt hoá phosphoric acid	173	Nghiên cứu này	Vỏ sò dương hoạt hoá phosphoric acid	238	Nghiên cứu này

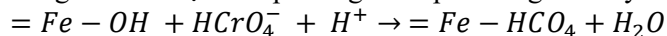
3.3 Hấp phụ kim loại nặng từ dung dịch chứa đa thành phần ion kim loại

Để thử nghiệm vật liệu trong điều kiện gần hơn với thực tế, song song với việc khảo sát hấp phụ riêng lẻ từng ion kim loại, việc nghiên cứu hấp phụ từ dung dịch chứa hai, ba hoặc nhiều ion kim loại hơn có ý nghĩa quan trọng. Khi đó, hỗn hợp các chất khác nhau khi hấp phụ có thể biểu hiện ba khả năng xảy ra: tương tác hỗ trợ, tương tác cạnh tranh và không tương tác [15].

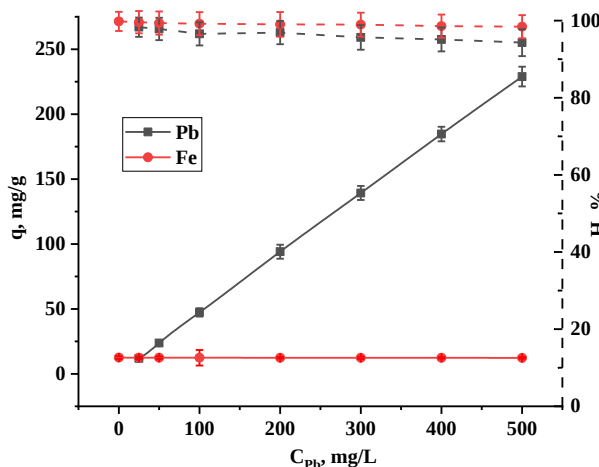
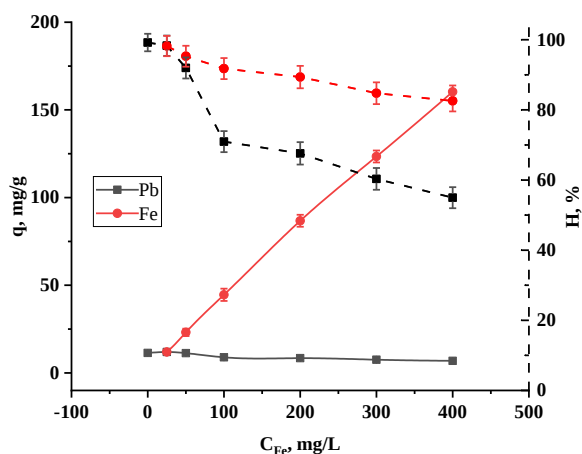
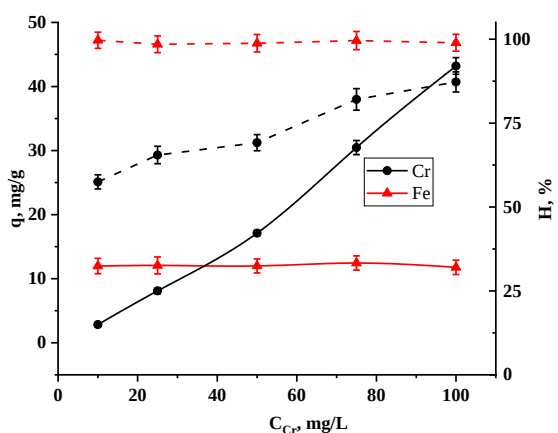
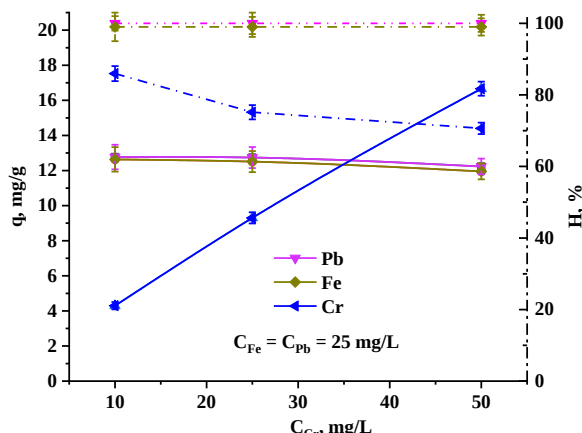
Trong nghiên cứu này, để đánh giá tính khả thi của vật liệu trong xử lý môi trường nước nhiễm kim loại nặng, thường chứa nhiều thành phần khác nhau, vật liệu đã được nghiên cứu hấp phụ đối với các dung dịch chứa đồng thời hai ion kim loại Pb – Fe; Fe – Cr và ba ion kim loại Pb – Fe – Cr. Để thực hiện điều này, nồng độ của các thành phần trong dung dịch được luân phiên cố định, và thay đổi thành phần còn lại. Tuy nhiên, vì các kim loại được khảo sát thuộc nhóm kim loại nặng, dễ tạo tủa trong điều kiện pH và nồng độ thích hợp nên các nồng độ sẽ được lựa chọn để đảm bảo các thành phần khảo sát không bị kết tủa trong dung dịch trước khi thực hiện khảo sát hấp phụ.

Như đã đề cập ở trên, cơ chế hấp phụ cơ bản là trao đổi ion, nên hiệu ứng cạnh tranh phức tạp giữa các cation kim loại có thể được dự đoán trong hấp phụ từ dung dịch nhiều thành phần. Khi đó, việc đánh giá hiệu suất hấp phụ trở nên phức tạp hơn. Ảnh hưởng của các nồng độ khác nhau của một ion kim loại lên khả năng hấp phụ của ion kim loại khác đã được khảo sát. Kết quả khảo sát ảnh hưởng giữa Pb(II) và Fe(III) cho thấy loại tương tác là cạnh tranh khi hấp phụ hai ion kim loại này trên NECS -H₃PO₄ (Hình 7a,7b). So với hấp phụ Fe(III) riêng lẻ, sự có mặt của Pb(II) (nồng độ ban đầu 25 mg/L) khiến cho hiệu quả hấp phụ Fe(III) giảm ở mọi nồng độ ban đầu từ 25 đến 400 mg/L. Đồng thời, khi tăng nồng độ ion Fe(III) từ 0 đến 400 mg/L, hiệu suất hấp phụ ion Pb(II) từ dung dịch 25 mg/L giảm rõ rệt, từ 99,16 % còn 54,96%. Tương tự như vậy, khi cố định nồng độ của Fe(III) là 25 mg/L, hiệu suất xử lý ion Pb(II) với các nồng độ từ 25 đến 500 mg/L đều giảm so với trường hợp không có Fe(III). Trong khảo sát này, hiệu quả hấp phụ Fe(III) cũng giảm nhẹ khi tăng nồng độ Pb(II). Tuy nhiên, cũng có thể ghi nhận độ giảm hiệu suất hấp phụ khi xét ảnh hưởng của Fe(III) lên Pb(II) là rõ rệt hơn so với trường hợp ngược lại. Tương tác cạnh tranh cũng được nhiều tác giả ghi nhận khi hấp phụ từ dung dịch hai thành phần chứa Cu(II) - Ni(II) trên vật liệu từ vỏ ốc gai [14], Cd(II) - Ni(II) trên đất sét tự nhiên [13], Cu(II) – Zn(II) trên vật liệu từ đất sét alginate [15].

Một loại tương tác khác, đó là tương tác hỗ trợ, đã được ghi nhận trong kết quả khảo sát ảnh hưởng trong cặp Fe - Cr (Hình 7c). Khảo sát được thực hiện khi cố định nồng độ của Fe(III) ở 25 mg/L, và nồng độ Cr(VI) tăng từ 10 đến 100 mg/L. Kết quả cho thấy độ hấp phụ của Fe(III) gần như không đổi và đã loại bỏ hoàn toàn ion kim loại này ra khỏi dung dịch. Trong khi đó, độ hấp phụ của Cr(VI) tăng dần theo nồng độ ban đầu, mặc dù từ dung dịch đơn thành phần, Cr(VI) không bị hấp phụ. Kết quả tương tác hỗ trợ của Fe(III) đối với Cr(VI) có thể giải thích dựa vào phương trình phản ứng sau đây:



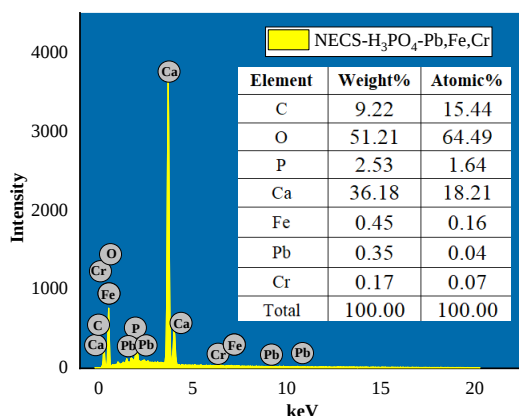
Đối với dung dịch ba thành phần ion kim loại Pb – Fe – Cr, thực hiện khảo sát với việc cố định nồng độ ion Pb(II) và Fe(III) ở 25 mg/L, nồng độ Cr(VI) tăng từ 10 đến 50 mg/L (Hình 7d). Các nồng độ này đã được lựa chọn để tránh hiện tượng tạo tủa trong dung dịch trước khi xử lý. Cần nói thêm rằng, với cùng điều kiện và cùng nồng độ Pb(II) và Cr(VI), nhưng trong dung dịch hai thành phần sẽ xuất hiện kết tủa ngay sau khi trộn lẫn. Đó có thể là kết tủa PbCrO₄ với tích số tan 1,8.10⁻¹⁴. Trong khi đó, sự có mặt của Fe(III) trong dung dịch lại ngăn cản quá trình tạo tủa này, và dung dịch vẫn trong suốt trước khi thực hiện hấp phụ. Điều này càng khẳng định khả năng phản ứng giữa Fe(III) và HCrO₄⁻ theo phản ứng trên. Kết quả thực nghiệm hấp phụ từ hỗn hợp ba ion kim loại cho thấy cả Pb(II) và Fe(III) đều bị hấp phụ gần như hoàn toàn, đồng thời độ hấp phụ của Cr(VI) tăng dần theo nồng độ ban đầu. Tuy nhiên, xét trong cùng khoảng nồng độ Cr(VI) từ 10 đến 50 mg/L, từ dung dịch hai thành phần Fe-Cr, hiệu suất xử lý tăng theo nồng độ, trong khi từ hệ Pb-Fe-Cr hiệu suất lại giảm nhẹ theo nồng độ. Điều này có thể được lý giải bởi sự ưu tiên hấp phụ của Pb(II) so với Fe(III) và Cr(VI). Như đã nêu ở trên, Cr(VI) hấp phụ theo cùng với Fe(III), nên khi có đối tượng cạnh tranh hấp phụ với Fe(III) đã làm giảm hiệu quả hấp phụ theo của Cr(VI).


 (a) $C_{Fe} = 25 \text{ mg/L}$; C_{Pb} thay đổi từ 25 đến 500 mg/L

 (b) $C_{Pb} = 25 \text{ mg/L}$; C_{Fe} thay đổi từ 25 đến 400 mg/L

 (c) $C_{Fe} = 25 \text{ mg/L}$; C_{Cr} thay đổi từ 10 đến 100 mg/L

 (d) $C_{Fe} = C_{Pb} = 25 \text{ mg/L}$; C_{Cr} thay đổi từ 10 đến 50 mg/L

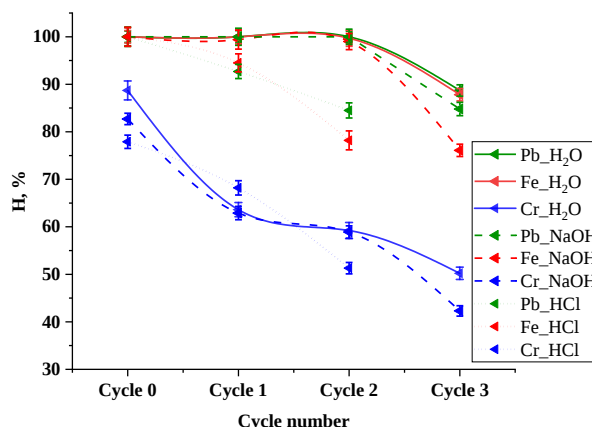
 Hình 7: Hấp phụ ion kim loại từ hỗn hợp của chúng trên vật liệu NECS- H_3PO_4

Như vậy, mặc dù có tương tác cạnh tranh, làm giảm nhẹ độ hấp phụ của Pb(II) và Fe(III) trong hỗn hợp của chúng, nhưng tương tác hỗ trợ của Fe(III) đối với Cr(VI) trong dung dịch hai thành phần Fe(III)-Cr(VI) và trong cả dung dịch ba thành phần Pb(II)-Fe(III)-Cr(VI), đã giúp xử lý được phần lớn Cr(VI) trong dung dịch. Từ đó cho thấy khả năng ứng dụng vật liệu NECS – H_3PO_4 trong xử lý các kim loại nặng này trong nước thải thực tế. Một vật liệu thu được từ chất thải sinh hoạt, qua quá trình hoạt hoá đơn giản có thể mang đến lợi ích to lớn trong xử lý nước thải nhiễm kim loại nặng.

Vật liệu sau hấp phụ hỗn hợp ion kim loại đã được đánh giá bằng phương pháp FTIR, XRD và EDX (Hình 1, 8). Theo kết quả XRD và FTIR, sau hấp phụ hỗn hợp Pb-Fe-Cr, thành phần chính trong vỏ sò dương là $CaCO_3$ vẫn được giữ nguyên với các peak đặc trưng như trước khi hấp phụ. Một vài thay đổi thể hiện đối với các peak mới xuất hiện sau hoạt hoá và đặc trưng cho thành phần phosphate. Cụ thể, phổ XRD ghi nhận sự giảm cường độ một số peak đặc trưng của muối phosphate tại $29,1^\circ$; $40,64^\circ$; $47,82^\circ$; $48,12^\circ$; $49,92^\circ$. Kết quả phổ FTIR cho thấy giảm cường độ peak tại 3442 ; 1136 ; 993 ; 890 ; 580 cm^{-1} , cũng là những peak mới xuất hiện sau hoạt hoá. Ngoài ra, còn ghi nhận một số thay đổi khác trên phổ FTIR, như tăng cường độ peak hấp thụ tại 860 ; 713 cm^{-1} và mở rộng peak tại 1475 cm^{-1} . Các kết quả này cho thấy quá trình hấp phụ dẫn đến sự thay đổi nhất định, đặc biệt là đối với thành phần xuất hiện sau khi hoạt hoá, nhưng vẫn giữ nguyên cấu trúc vật liệu và thành phần trong điều kiện thực nghiệm. Sự có mặt của Pb (II), Fe (III), Cr(VI) trong vật liệu sau hấp phụ được minh chứng bằng sự thay đổi màu sắc của vật liệu và kết quả EDX. Các tinh thể màu trắng chuyển sang màu vàng nâu sau hấp phụ hỗn hợp ion kim loại (Hình 5). Đồng thời, kết quả EDX cho thấy hàm lượng Pb, Fe và Cr lần lượt chiếm 0,35%; 0,45% và 0,16% về khối lượng tương ứng 0,04%; 0,16% và 0,07% về thành phần nguyên tố (Hình 8), trong khi trong vật liệu trước hấp phụ không phát hiện các nguyên tố này (Hình 2). Mặc dù hàm lượng kim loại phát hiện trên vật liệu không cao do nồng độ được xử lý để thu vật liệu này tương đối thấp. Nhưng điều này cũng đủ cho thấy sự có mặt của các kim loại nặng Pb, Fe và Cr trên vật liệu sau hấp phụ.



Hình 8. Kết quả xác định thành phần nguyên tố của vật liệu NECS – H_3PO_4 sau hấp phụ hỗn hợp Pb - Fe - Cr



Hình 9. Kết quả nghiên cứu khả năng tái sử dụng của vật liệu NECS – H_3PO_4 trong hấp phụ hỗn hợp Pb - Fe - Cr

3.4 Tái sử dụng vật liệu

Khả năng tái sử dụng được thử nghiệm đối với dung dịch ba thành phần ion kim loại Pb(II) - Fe(III) - Cr(VI). Vật liệu được sử dụng qua nhiều lần, sau mỗi lần được giải hấp bằng các dung môi là nước, HCl 0,1 M hoặc NaOH 0,1 M (Hình 9). Nhìn chung, đối với cả ba ion kim loại, xét về hiệu suất tái sử dụng, trường hợp rửa giải bằng nước và NaOH 0,1 M đều cho kết quả tốt hơn so với HCl 0,1 M. Điều này cũng dễ hiểu vì khi rửa giải bằng acid, một lượng nhỏ vật liệu bị hoà tan. Do đó, hiệu suất xử lý cũng giảm mạnh sau mỗi lần tái sử dụng. Với dung môi rửa giải HCl 0,1 M, thí nghiệm dừng lại ở lần sử dụng thứ 3, vì sau lần này lượng vật liệu còn lại quá ít để có thể sử dụng tiếp. So sánh giữa ba kim loại, quá trình tái sử dụng ảnh hưởng nhiều nhất đến Cr(VI) với hiệu suất hấp phụ giảm mạnh sau mỗi lần. Trong khi với Fe(III) và Pb(II), hiệu suất bắt đầu giảm khi tái sử dụng lần 3. Dẫu vậy, hiệu quả xử lý sau 3 lần sử dụng đều trên 95% đến với Pb(II) và Fe(III), và gần 60% đối với Cr(VI). Kết quả này cho thấy tính khả thi của việc sử dụng vật liệu tự nhiên từ vỏ sò dương sau khi hoạt hoá qua phosphoric acid, không những giảm thiểu việc vứt bỏ ra môi trường mà còn mang lại lợi ích xử lý hỗn hợp ion kim loại nặng trong nước.

4 KẾT LUẬN

Như vậy, từ vỏ sò dương sau khi nghiền và hoạt hoá trong dung dịch phosphoric acid đã thu được một vật liệu dạng bột đầy triển vọng trong xử lý ion kim loại nặng trong nước. Vật liệu sau khi hoạt hoá với bề mặt thay đổi về thành phần đã cải thiện độ bền trong môi trường acid, cũng như diện tích bề mặt và kích thước lỗ xốp. Vật liệu không chỉ xử lý tốt các ion kim loại Pb(II), Fe(III) từ các dung dịch riêng lẻ với độ hấp thu cực đại đạt được lần lượt là 238 mg/g và 173 mg/g, mà còn xử lý đồng thời nhiều ion kim loại từ dung dịch đa thành phần của chúng. Đã xác định tồn tại hai loại tương tác trong hấp phụ hỗn hợp ion kim loại. Giữa Pb(II) và Fe(III) là tương tác cạnh tranh, làm giảm nhẹ hiệu quả xử lý của nhau nhưng với Cr(VI) là tương tác hỗ trợ. Từ việc vật liệu không hấp phụ Cr(VI) từ dung dịch chứa ion riêng lẻ, sự có mặt của Fe(III) trong dung dịch đã giúp xử lý phần lớn Cr(VI) trong dung dịch đa thành phần Fe(III) – Cr(VI) và Fe(III) – Pb(II) – Cr(VI). Điều này đã mở ra triển vọng lớn trong việc xử lý nước thải nhiễm kim loại nặng trên thực tế của một vật liệu tự nhiên thu được từ chất thải sinh hoạt.

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] P. B. Tchounwou, Clement G. Yedjou, A. K. Patlolla, and Dw. J. Sutton, "Heavy Metals Toxicity and the Environment, Heavy Metals Toxicity and the Environment," *NIH-PA*, vol. 101, pp. 133-164, 2012.

- [2] A. Hussain, S. Madan and R. Madan, "Removal of Heavy Metals from Wastewater by Adsorption," *Heavy Metals - Their Environmental Impacts and Mitigation*, Publisher: IntechOpen, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.95841>.
- [3] 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.
- [4] W.C. Lim, C. Srinivasakannan, N. Balasubramanian, "Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 88, pp.181-186, 2010.
- [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] A. P. Olalekan, A. O. Dada, A. Olatunya, "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk," *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 3, pp. 38-45, 2012.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] S. E. Makhlofy, A. Ouasri, R. Oubouaza, S. Belaaouad, "X-Ray Diffraction and Infrared Spectroscopy Data Review Analyses of the Calcium Phosphates," *Biointerface Research in Applied Chemistry*, vol. 12, no. 1, 732-755, 2022.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] E. Padilla-Ortega, R. Leyva-Ramos, J.V. Flores-Cano, "Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays," *Chemical Engineering Journal*, vol. pp. 535–546, 2013.
- [14] R. Aziam, D. S. Stefan, S. Nouaa, M. Chiban and M. Bosomoiu, "Adsorption of metal ions from single and binary aqueous systems on bio-nanocomposite, alginate-clay," *Nanomaterials*, vol. 14, pp. 362, 2024.
- [15] A. Khamwicht, W. Dechapanya, W. Dechapanya, "Adsorption kinetics and isotherms of binary metal ion aqueous solution," *Heliyon*, vol. 8, pp. e09610, 2022.
- [16] Th. B. Kinraide, U.Yermiyahu, "A scale of metal ion binding strengths correlating with ionic charge, Pauling electronegativity, toxicity, and other physiological effects," *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 101, pp. 1201-1213, 2007.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] G. Qian, M. Li, F. Wang, X. Liu, "Removal of Fe^{3+} from Aqueous Solution by Natural Apatite," *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, vol. 4, pp. 14-20, 2014.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Đỗ Thị Long, Đoàn Anh Thư và Trần Thị Diệu Thuần, "Nghiên cứu xử lý Fe (III) và Pb (II) trong nước bằng vật liệu từ vỏ nghêu lưa (undulating venus)," *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, Số 68, trang 117-129, 2024.

- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] P.L. Hariani, 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.
- [30] A. Esmaeili, H. Eslami, "Adsorption of Pb (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions by Red Earth," *MethodsX*, vol. 7, pp. 100804, 2020.

STUDY ON APPLICATION OF MATERIAL FROM ELONGATE COCKLE SHELLS IN HEAVY METALS TREATMENT IN SINGLE AND MULTI-COMPONENT SOLUTIONS

DO THI LONG*, NGUYEN LE MY QUYEN, 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, by grinding and soaking in phosphoric acid solution, a powdered material from elongate cockle (*Cardioidea* family) was prepared, capable of treating heavy metals in single and multi-component solutions. By XRD, FTIR, SEM, and EDX analysis methods, the structural characteristics of the materials before and after activation were identified. In addition to the main component of CaCO_3 in the form of aragonite and calcite, activated material also contained $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, which partially changed the properties and durability of the material in an acidic environment. Under the conditions of 0.1 g of material, pH 4, and 30 min, Pb(II) and Fe(III) ions were well removed from individual solutions (over 97% with concentrations not exceeding 500 mg/L for Pb(II) and over 88% for solutions with concentrations not exceeding 400 mg/L for Fe(III)), but Cr(VI) was not adsorbed. The Freundlich isotherm model was suitable for describing Pb(II) and Fe(III) adsorption. Furthermore, the study also revealed different types of interactions that occurred when metals were adsorbed from multi-component solutions. While the interaction between Pb(II) and Fe(III) was competitive, the interaction between Fe(III) and Cr(VI) was supportive, which helped the material to adsorb and treat most of Cr(VI) from the Fe-Cr binary and even the Fe-Pb-Cr ternary solutions, although Cr(VI) was not adsorbed from the single solution. The adsorption mechanism was also proposed to explain the experimental results. The study has demonstrated the feasibility and effectiveness of the phosphoric acid activated material, from elongate cockle shells, in treating individual metals or their mixtures in the aqueous environment.

Keywords. elongate cockle shells, binary adsorption, ternary adsorption, Fe(III), Pb(II), Cr(VI), AAS.

Ngày gửi bài: 02/01/2025

Ngày nhận đăng: 29/4/2025