

NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ ION AMONI SỬ DỤNG VẬT LIỆU GRAPHITE HOẠT HÓA KOH

Đến tòa soạn 3-3-2017

Đỗ Trà Hương, Nguyễn Thị Thùy Dung

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

Đặng Văn Thành

Trường Đại học Y dược - Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

ADSORPTION AMMONIUM FROM AQUEOUS SOLUTION BY GRAPHITE ACTIVATED KOH

The KOH -modified graphite (GK) was used as a adsorbent to remove efficiently ammonium ion from aqueous solution. Scanning electron microscopy (SEM) images of GK reveal a highly porous surface structure of the adsorbent. The adsorption properties for ammonium ion of GK were investigated by batch method. The influence of pH (2- 12), contact time (10-240min), and the amount of adsorbent (0.01-0.08g) on ammonium ion removal efficiency by the GK were also determined. The results show that the time to reach adsorption equilibrium, the optimal pH value, and mass of adsorbent are 150 min, 8.0, and 0.05g, respectively. The maximum monolayer adsorption capacity of GK is 87,72 mg/g. GK acts as a promising adsorbent for the removal of ammonium ion from aqueous solution.

Keywords: Adsorption; graphite, The KOH -modified graphite; Langmuir isotherm; ammonium ion.

1. MỞ ĐẦU

Bản thân amoni không quá độc với cơ thể, nhưng nếu tồn tại trong nước với hàm lượng vượt quá tiêu chuẩn cho phép rất dễ sinh nitrit (NO_2). Trong cơ thể động vật, nitrit và nitrat có thể biến thành N - nitroso, là chất tiền ung thư. Nước nhiễm amoni còn nghiêm trọng hơn nhiễm asen rất nhiều vì amoni dễ

dàng chuyển hoá thành chất độc hại, lại khó xử lý. Amoni là chất ảnh hưởng đến sức khỏe con người, khi vào trong cơ thể sẽ chiếm mất oxy khiến cho trẻ bị xanh xao, ốm yếu, thiếu máu, khó thở do thiếu oxy trong máu. Đến một giai đoạn nào đó khi nhiễm amoni nặng sẽ gây ngộp thở và tử vong nếu không cấp cứu kịp thời. Do đó việc tìm ra phương

pháp nhằm loại bỏ chúng ra khỏi môi trường nước có ý nghĩa hết sức to lớn. Hiện nay có nhiều phương pháp khác nhau đã được nghiên cứu và áp dụng để xử lý môi trường nước bị ô nhiễm, có thể sử dụng một số phương pháp sau: Phương pháp kết tủa, phương pháp trao đổi ion, phương pháp hấp phụ...[1-6]. Trong đó hấp phụ là một trong những phương pháp có nhiều ưu điểm so với các phương pháp vì các vật liệu sử dụng làm chất hấp phụ tương đối phong phú, dễ điều chế, không đắt tiền, thân thiện với môi trường. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu sự hấp phụ ion amoni trong môi trường nước của vật liệu hấp phụ chế tạo từ graphite hoạt hóa KOH.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Nước cất hai lần, dung dịch KOH, NaOH, HNO₃, NaCl, ion amoni, graphite. Tất cả hóa chất đều có độ tinh khiết PA.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Đặc điểm bề mặt, hình thái học của vật liệu hấp phụ được xác định qua phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM, phương pháp phổ Raman, giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định cấu trúc vật liệu. Phép đo trên được thực hiện tại khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học Giao thông Quốc gia Đài Loan. Xác định nồng độ trước và sau khi hấp phụ của ion amoni bằng phương pháp đo quang.

2.3. Chế tạo vật liệu hấp phụ graphite hoạt hóa KOH (VLHP)

Graphite được nghiền nhỏ. Sau đó được trộn với KOH theo tỉ lệ khối lượng graphite : KOH = 1 : 3 rồi đem nung ở nhiệt độ 700 - 1000°C trong 3 giờ. Lọc và rửa bằng nước cất nhiều lần để loại bỏ KOH hoàn toàn rồi đem sấy khô ở 95°C trong 24 giờ. Vật liệu sau khi sấy khô được bảo vệ trong bình hút ẩm.

2.4. Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm

** Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion amoni của VLHP*

- Thể tích ion amoni là 50 ml với nồng

độ và pH xác định (dung dịch HNO₃ loãng và dung dịch NaOH để điều chỉnh pH).

- Lượng vật liệu hấp phụ là 0,05 g

- Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng (25±1°C), hỗn hợp hấp phụ được lắc bằng máy lắc với tốc độ 200 vòng/phút.

+ Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ.

+ Khảo sát ảnh hưởng của pH

+ Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu.

+ Xác định dung lượng hấp phụ cực đại của VLHP.

- Dung lượng hấp phụ tính theo công

$$\text{thức: } q = \frac{(C_0 - C_{cb})V}{m}$$

Trong đó: V là thể tích dung dịch (l), m là khối lượng chất hấp phụ (g), C₀ là nồng độ dung dịch ban đầu (mg/l), C_{cb} là nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l), q là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g).

- Dung lượng hấp phụ cực đại được xác định theo phương trình hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính:

$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_{cb} + \frac{1}{q_{\max} \cdot b}$$

Trong đó: q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g), b là hằng số Langmuir.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

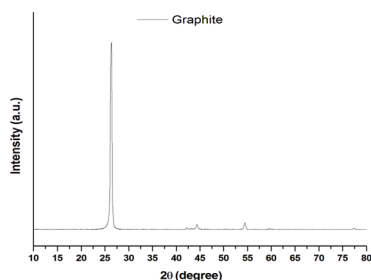
3.1. Kết quả khảo sát đặc điểm bề mặt của (VLHP)

Hình 1 đến hình 4 là giản đồ nhiễu xạ XRD và phổ Raman của graphite và graphite hoạt hóa bởi KOH (VLHP). Từ các hình nhận thấy rằng graphite có đỉnh nhiễu xạ đặc trưng sắc nét, hẹp, cường độ cao tại góc 2θ ~ 26,6° và các đỉnh nhỏ hơn tại 2θ ~ 42,8; 21,6 và 34,6°; tương ứng các mặt phản xạ 100, 101 và 004 của cấu trúc graphite. Tuy nhiên, sau khi hoạt hóa với KOH tại 800°C, các đỉnh này vẫn giữ nguyên vị

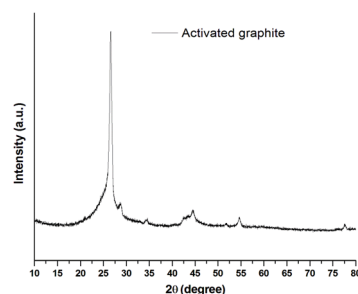
trí nhưng bán độ rộng phổ tại góc $2\theta \sim 26,6^\circ$ tăng lên đáng kể, từ 0,33 lên 0,60. Thêm vào đó, phổ tán xạ Raman của hai vật liệu đều có đỉnh xung quanh 1580 cm^{-1} tương ứng với các dao động của đỉnh phổ đặc trưng G của cấu trúc graphite [7,8]. Chú ý rằng đỉnh phổ đặc trưng D trong graphite hoạt hóa có cường độ tín hiệu của đỉnh D tăng lên rõ rệt trước và sau phản ứng hoạt hóa, tỷ số $I_D/I_G = 0,23$ (graphite) tăng lên $I_D/I_G = 0,43$ (activated graphite) chỉ ra các liên kết trong mạng tinh thể graphite đã bị phá vỡ, làm cho các liên kết $\text{C}=\text{C}/\text{sp}^2$ trong mạng tinh thể đã bị suy thoái và trở thành liên kết $\text{C}-\text{C}/\text{sp}^3$

hoặc phản ứng tạo ra các các nhóm chức khác nhau như $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}=\text{C}\dots$ trong VLHP.

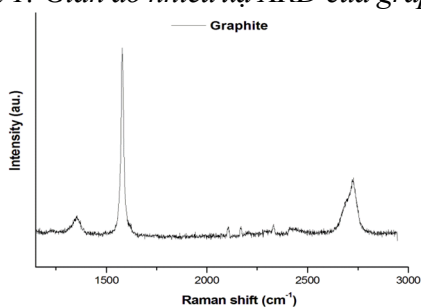
Kết quả chụp ảnh SEM của graphite và VLHP được chỉ ra trong hình 5,6. Kết quả cho thấy, trước khi hoạt hóa, graphite có cấu trúc lớp với các mảnh dầy, bề mặt phẳng nhẵn, đi kèm các lỗ xấp giữa các mảnh có kích thước rất lớn. VLHP sau khi hoạt hóa có sự phát triển mạnh cấu trúc lỗ xấp trên bề mặt, chúng phân bố không đồng nhất và xuất hiện thêm các lỗ xấp micro và meso tạo điều kiện thuận lợi cho các quá trình hấp phụ.



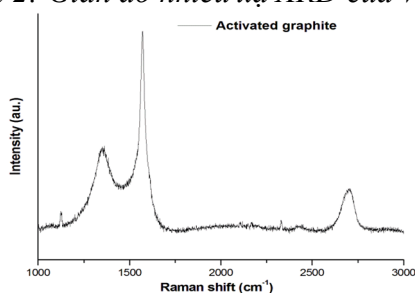
Hình 1: Giảm đồ nhiễu xạ XRD của graphite



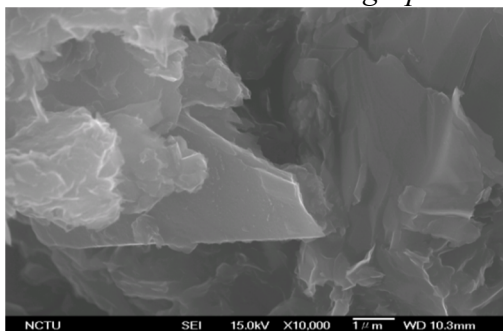
Hình 2: Giảm đồ nhiễu xạ XRD của VLHP



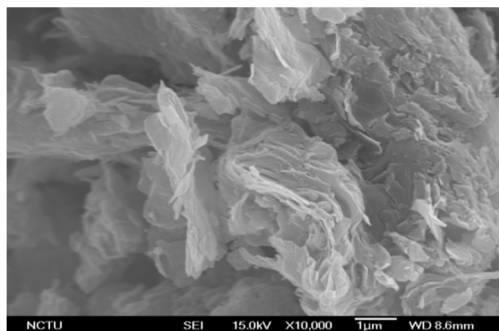
Hình 3: Phổ Raman của graphite



Hình 4: Phổ Raman của VLHP



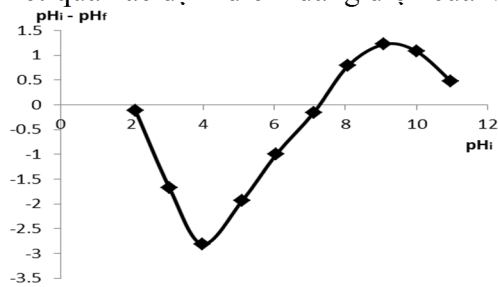
Hình 5: Ảnh SEM của graphite



Hình 6: Ảnh SEM của VLHP

3.2. Điểm đẳng điện của VLHP

Kết quả xác định điểm đẳng điện của VLHP được chỉ ra trên hình 7.

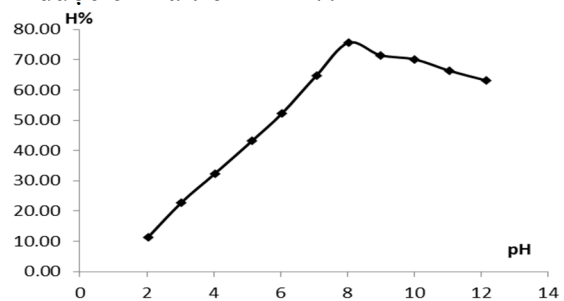


Hình 7: Đồ thị xác định điểm đẳng điện của VLHP

Từ kết quả được chỉ ra ở hình 7, xác định được điểm đẳng điện (pI) của VLHP là 7,28. Điều này cho thấy khi $pH < pI$ thì bề mặt VLHP tích điện dương, khi $pH > pI$ thì bề mặt VLHP tích điện âm.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng pH

Từ kết quả thu được ở hình 8, cho ta thấy trong khoảng pH từ 2,03 đến 8,03 thì hiệu suất hấp phụ của ion amoni tăng nhanh đạt giá trị cao nhất tại $pH = 8,03$, trong khoảng pH từ 8,98 đến 12,15 thì hiệu suất hấp phụ giảm. Sự ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ ion amoni của VLHP được giải thích như sau: Trong môi trường axit mạnh, ion amoni tồn tại chủ yếu ở dạng NH_4^+ , bề mặt VLHP tích điện dương, mặt khác nồng độ ion H^+ cao nên có sự hấp phụ cạnh tranh của ion H^+ với ion NH_4^+ nên tại các giá trị pH này hiệu suất hấp phụ ion amoni của VLHP giảm. Khi giá trị pH tăng, nồng độ ion H^+

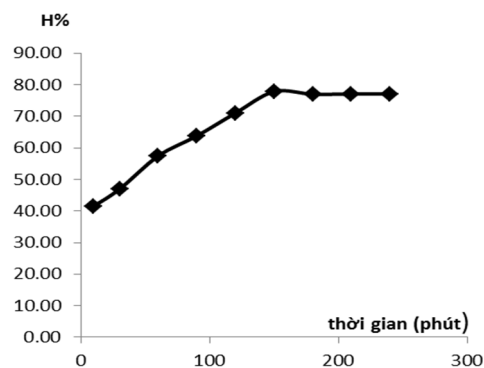


Hình 8: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ ion amoni của VLHP

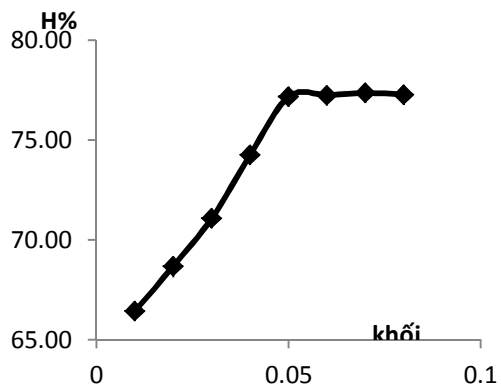
giảm, nồng độ OH^- tăng, bề mặt VLHP tích điện dương, vì vậy hiệu suất hấp phụ ion amoni của VLHP tăng. Tuy nhiên tại các giá trị pH lớn, ion NH_4^+ đã bị chuyển hóa một phần thành NH_3 trong quá trình lắc, chính điều này khiến hiệu suất hấp phụ ion amoni giảm. Do đó chúng tôi lựa chọn giá trị pH tối ưu bằng 8 cho quá trình hấp phụ của ion amoni.

3.4. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của VLHP

Từ kết quả thu được ở hình 9, cho ta thấy trong khoảng thời gian khảo sát từ 10 đến 150 phút, hiệu suất hấp phụ của VLHP đều tăng theo thời gian. Từ 150 đến 240 phút hiệu suất hấp phụ tăng chậm và dần ổn định (quá trình hấp phụ đã đạt cân bằng). Do đó chúng tôi chọn thời gian 150 phút để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo đối với sự hấp phụ ion amoni.



Hình 9: Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ ion amoni của VLHP



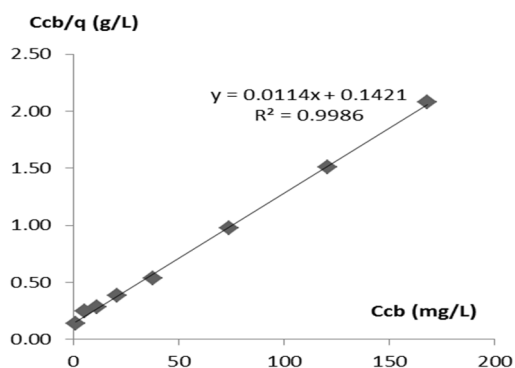
Hình 10: Ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến hiệu suất hấp phụ ion amoni

3.5. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến sự hấp phụ ion amoni thể hiện trên hình 10, cho ta thấy trong khoảng khối lượng VLHP khảo sát từ 0,01 đến 0,05g thì hiệu suất hấp phụ ion amoni tăng từ 66,46 đến 77,18%. Điều này có thể giải thích là khi tăng khối lượng vật liệu hấp phụ sẽ làm tăng diện tích bề mặt hấp phụ, do đó hiệu suất hấp phụ tăng. Khi tăng khối lượng VLHP từ 0,01 đến 0,05g thì hiệu suất hấp phụ tăng khá nhanh nhưng từ 0,05 đến 0,08 thì hiệu suất hấp phụ thay đổi không nhiều. Vì vậy chúng tôi lựa chọn khối lượng VLHP là 0,05g cho các thí nghiệm tiếp theo

3.7. Xác định dung lượng hấp phụ cực đại của VLHP

Kết quả khảo sát cân bằng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của VLHP được thể hiện trong hình 11 cho thấy mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả khá tốt sự hấp phụ của VLHP đối với ion amoni, điều này được thể hiện ở hệ số hồi quy của phương trình: $R^2 = 0,9986$ và đã xác định được dung lượng hấp phụ cực đại của VLHP đối với ion amoni $q_{\max} = 87,72 \text{ mg/g}$ và hằng số $b = 0,08$.



Hình 11: Sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb} đối với sự hấp phụ ion amoni

4. KẾT LUẬN

Dựa vào kết quả thực nghiệm, chúng tôi rút ra một số kết luận như sau:

1. Đã chế tạo thành công vật liệu hấp phụ từ graphite hoạt hóa KOH.
 2. Xác định được điểm đẳng điện của VLHP là 7,28.
 3. Khảo sát được một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ion amoni của VLHP theo phương pháp hấp phụ tĩnh cho kết quả:
 - + Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 150 phút.
 - + pH hấp phụ tốt nhất đối với ion amoni là 8.
 - + Trong khoảng khối lượng vật liệu hấp phụ đã khảo sát thì khối lượng vật liệu hấp phụ tối ưu là 0,05g.
 4. Quá trình hấp phụ của ion amoni trên VLHP tuân theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và xác định được dung lượng hấp phụ cực đại đối với ion amoni $q_{\max} = 87,72 \text{ mg/g}$ và hằng số $b = 0,08$.
- Như vậy việc sử dụng VLHP để hấp phụ ion amoni cho kết quả tốt. Các kết quả thu được sẽ là cơ sở cho định hướng nghiên cứu nhằm ứng dụng VLHP trong việc xử lý nguồn nước ngầm bị ô nhiễm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Guo. L, Ye. P, Wang. J, Fu. F, Wu. Z. (2015), "Three-dimensional Fe₃O₄-graphene macroscopic composites for arsenic and arsenate removal", Journal of Hazardous Materials, 298, pp 28-35.
- [2]. Li. Y, van Zijll. M, Chiang. S, Pan. N. (2011), "KOH modified graphene nanosheets for supercapacitor electrodes", Journal of Power Sources, 196, pp 6003-6006.
- [3]. Wang. J, Kaskel.S. (2012), "KOH activation of carbon-based materials for energy storage", Journal of Materials Chemistry, 22, pp 23710-23725.

- [4]. Zhang. L. L, Zhao. X. S. (2009), "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes", Chemical Society Reviews, 38, pp 2520-2531.
- [5]. Van Thanh. D, Li. L. J, Chu. C. W, Yen. P. J, Wei. K. H. (2014), "Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite for rapid production of graphene sheets". RSC Advances, 4, pp 6946-6949.
- [6]. Thanh. D. V, Chen. H. C, Li. L. J, Chu. C. W, Wei. K. H. (2013). "Plasma electrolysis allows the facile and efficient production of graphite oxide from recycled graphite", RSC Advances, 3, pp 17402-17410.
- [7] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Physical Review Letters, 97 (2006) 187401.
- [8] F. Tuinstra, J.L. Koenig, The Journal of Chemical Physics, 53 (1970) 1126-1130.

THE FORMATION OF FERULIC(ti FORMATION 0145)

- 29.Theodorou, V., Skobridis, K., Tzakos, A. G., and Ragoussis, V. -A simple method for the alkaline hydrolysis of esters, Tetrahedron Letters 48(2007) 8230-8233.
- 30.Juliano, C., Cossu, M., Alamanni, M. C., and Piu, L. -Antioxidant activity of gamma-oryzanol: Mechanism of action and its effect on oxidative stability of pharmaceutical oils, International Journal of Pharmaceutics 299(2005) 146-154.
- 31.Cho, J.-Y., Lee, H. J., Kim, G. A., Kim, G. D., Lee, Y. S., Shin, S. C., Park, K.-H., and Moon, J.-H. - Quantitative analyses of individual γ -Oryzanol (Seryl Ferulates) in conventional and organic brown rice (*Oryza sativa* L.), Journal of Cereal Science 55(2012) 337-343.
- 32.Spiazzi, C. C., Manfredini, V., Barcellos da Silva, F. E., Flores, É. M. M., Izaguirry, A. P., Vargas, L. M., Soares, M. B., and Santos, F. W. - γ -Oryzanol protects against acute cadmium-induced oxidative damage in mice testes, Food and Chemical Toxicology 55(2013) 526-532.
- 33.Menezes, J. C. J. M. D. S., Kamat, S. P., Cavaleiro, J. A. S., Gaspar, A., Garrido, J., and Borges, F. -Synthesis and antioxidant activity of long chain alkyl hydroxycinnamates, European Journal of Medicinal Chemistry 46(2011) 773-777.
- 34.Toriyama K., - Rice is life: scientific perspectives for the 21st century, Proceeding of the World Rice Research Conference, Tsukuba, Japan, 2005, 133.