

NGHIÊN CỨU ĐẲNG NHIỆT HẤP PHỤ, ĐỘNG HỌC, NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ PHOSPHAT TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC CỦA VẬT LIỆU NANO ZnO

Đến tòa soạn 20-11-2019

Đỗ Trà Hương, Chu Mạnh Nhung, Lê Thị Phương
Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

EQUILIBRIUM, KINETIC AND THERMODYNAMIC STUDIES FOR ADSORPTION OF PHOSPHATE FROM AQUEOUS SOLUTION USING NANOPARTICLES ZnO

In this study, ZnO nanoparticles made by hydrothermal method for adsorption of phosphate from water. The adsorption of phosphate on ZnO nanomaterials follows the isothermal adsorption models Langmuir, Tempkin and Freundlich, single-layer adsorption, in the condition of heterogeneous material surface, there is weak interaction between adsorbent and adsorbents. According to the isothermal adsorption model, Langmuir has determined the maximum adsorption capacity of 769.23 (mg/g). Phosphate adsorption of ZnO nanomaterials follows Lagergren's apparent second-order kinetic model, spontaneous and exothermic.

Keywords: Nanoparticles ZnO, equilibrium, kinetic and thermodynamic, phosphate, Aqueous solution.

1. MỞ ĐẦU

Có nhiều phương pháp để tổng hợp vật liệu nano ZnO như phun xạ, sol-gel, đồng kết tủa,... Mỗi phương pháp đều có những ưu nhược điểm riêng tùy thuộc vào từng mục đích nghiên cứu để lựa chọn phương pháp thích hợp. Gần đây, việc chế tạo vật liệu nano ZnO bằng phương pháp thủy luyện cũng đã và đang thu hút được rất nhiều sự quan tâm của cộng đồng khoa học [5-9]. Chất thải sinh ra từ các hoạt động công, nông nghiệp chủ yếu ở dạng rắn và lỏng chứa nhiều chất bẩn hữu cơ dễ phân hủy sinh học và các ion kim loại độc hại như phenol, crôm, asen, mangan, sắt, amoni, photphat... Các thành phần ô nhiễm chính trong nước thải là kim loại nặng, BOD₅, COD, nitơ, photpho, ... Trong đó, hàm lượng nitơ và photpho thường rất lớn, nếu không được loại bỏ thì sẽ làm cho nguồn tiếp nhận nước thải bị phú dưỡng, tạo điều kiện cho các loài thực vật

thủy sinh phát triển mạnh rồi chết đi, thối rữa, làm cho nguồn nước trở nên ô nhiễm [1-4]. Vì vậy, cần phải quản lý và xử lý tốt amoni và photphat trước khi đưa ra môi trường để tránh làm ảnh hưởng đến sức khỏe cộng đồng nói riêng và môi trường nói chung.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu động học, nhiệt động lực học quá trình hấp phụ photphat (PO_4^{3-}) trong môi trường nước của vật liệu nano ZnO chế tạo bằng phương pháp thủy luyện.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo vật liệu

Vật liệu nano kẽm ôxít được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt từ hỗn hợp dung dịch 25 mL $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M + NaOH 0,1M + 20 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (tỉ lệ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$), pH=11, trong thời gian 24 giờ ở 90°C đến 200°C trong bình chịu áp suất (autoclave) [5, 6]. Sau khi thu được nano ZnO, mẫu được nung trong môi

trường không khí ở 350^oC, trong 10 giờ để loại bỏ các tạp chất hữu cơ. Vật liệu sau đó được bảo quản trong bình hút ẩm trước khi hấp phụ.

2.2. Phương pháp nghiên cứu vật liệu

Vật liệu nano ZnO sau khi chế tạo được xác định đặc điểm bề mặt, cấu trúc, thành phần bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán năng lượng (EDS) (trên máy SEM-EDS, JSM 6610 LA - Jeol, Nhật Bản), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) (trên máy Bruker, D5000), đo diện tích bề mặt riêng theo phương pháp BET.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới hình thái, cấu trúc bề mặt

Kết quả nghiên cứu cấu trúc, thành phần, đặc điểm bề mặt, diện tích bề mặt riêng đã được trình bày chi tiết trong bài báo “Nghiên cứu xử lý phosphat trong nước bằng vật liệu nano ZnO”.

3.2. Khảo sát quá trình hấp phụ photphat theo các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Sử dụng kết quả đo được từ thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng nồng độ ban đầu của photphat đến hiệu suất hấp phụ photphat của vật liệu nano ZnO để nghiên cứu các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt.

3.2.1. Khảo sát cân bằng hấp phụ photphat theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Phân tích đẳng nhiệt hấp phụ đóng vai trò rất quan trọng cho mục đích thiết kế thí nghiệm và chế tạo vật liệu hấp phụ. Các số liệu thực nghiệm được phân tích với mô hình đẳng nhiệt Langmuir vì chúng là cổ điển và đơn giản mô tả cân bằng giữa các ion hấp phụ trên chất hấp phụ và các ion trong dung dịch tại một nhiệt độ không đổi.

Phương trình hấp phụ Langmuir có dạng:

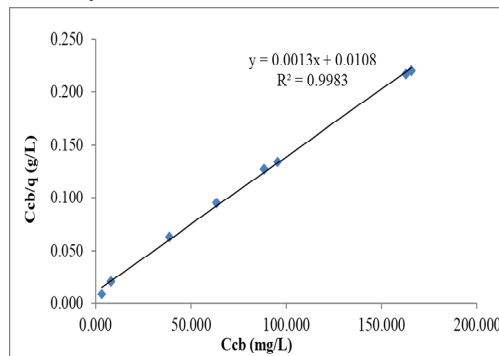
$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{\max} K} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

Trong đó: q: độ hấp phụ riêng, là số mg chất bị hấp phụ trên 1 gam chất hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/g); q_{max}: dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); C_e: Nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch ở thời điểm cân bằng (mg/L); K: hằng số Langmuir.

$$a = \frac{1}{q_{\max}} \quad \text{Nếu đặt} \quad b = \frac{1}{K \cdot q_{\max}}$$

Thì phương trình trên có dạng y = ax + b

Từ thực nghiệm có thể tính được hằng số K và dung tích hấp phụ cực đại (q_{max}). Kết quả được trình bày ở hình 1.



Hình 1: Sự phụ thuộc của của C_{cb}/q vào C_{cb}

Từ hình 1, dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} và hằng số Langmuir b được tính toán (bảng 1):

Bảng 1: Dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} và hằng số Langmuir b

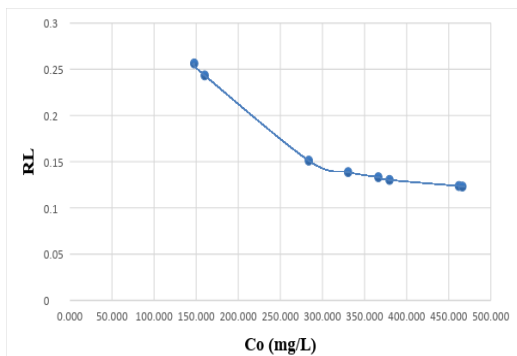
Dung lượng hấp phụ cực đại q _{max} (mg/g)	769,23
Hằng số b (L/g)	0,12

Từ các kết quả thực nghiệm cho thấy mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả khá tốt sự hấp phụ PO_4^{3-} của ZnO thể hiện qua hệ số hồi qui của phương trình lớn hơn 0,9983 cho thấy rằng quá trình hấp phụ là đơn lớp và hấp phụ hoá học.

Để xác định quá trình hấp phụ PO_4^{3-} bằng ZnO có phù hợp với dạng hấp phụ đơn lớp theo mô tả của mô hình Langmuir hay không, chúng tôi đánh giá mức độ phù hợp thông qua tham số cân bằng R_L (equilibrium parameter). Tham số R_L được tính như sau:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

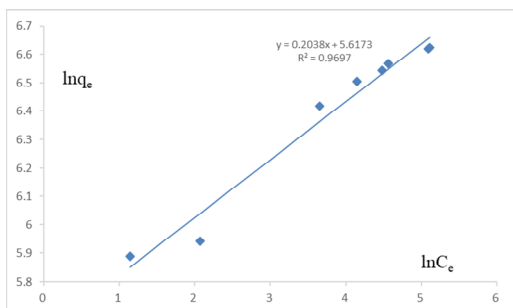
Trong đó: C₀: là nồng độ đầu của chất (mg/g).
K_L: là hằng số Langmuir (L/mg).



Hình 2: Sự phụ thuộc của R_L vào C_o đối với mô hình Langmuir

Từ giá trị tham số R_L tính toán được trong hình 2 cho thấy giá trị R_L nằm trong khoảng từ 0,123 đến 0,256 đều nhỏ hơn 1, nên có thể xác định được mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là phù hợp với quá trình hấp phụ PO_4^{3-} bằng vật liệu nano ZnO.

3.2.2. Khảo sát cân bằng hấp phụ photphat theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich



Hình 3: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $\ln q_e$ vào $\ln C_e$ đối với mô hình Freundlich

Phương trình Freundlich là phương trình thực nghiệm để áp dụng cho sự hấp phụ chất khí hoặc chất tan trên bề mặt hấp phụ rắn. Phương trình có dạng như sau:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

Có thể đưa về hàm bậc nhất bằng cách lấy ln 2 vế:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e$$

Phương trình trên có dạng $y = ax + b$.

Trong đó: C_e : nồng độ tại thời điểm cân bằng (mg/L); q_e : độ hấp phụ riêng, là số gam chất bị hấp phụ trên 1 gam chất hấp phụ (mg/g); K_F , n : hệ số thực nghiệm với $n > 1$.

Đồ thị 3 mô tả quá trình hấp phụ PO_4^{3-} trên vật

liệu hấp phụ ZnO theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich. Ta tính được hằng số hấp phụ

Freundlich $K_F = 275,145 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$ và giá trị hằng số $n = 4,907$. Hệ số tương quan $R^2 = 0,9697$.

3.2.3. Khảo sát cân bằng hấp phụ photphat theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich

Mô hình đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich là mô hình thực nghiệm dùng để xác định bản chất của quá trình hấp phụ (vật lý hoặc hóa học). Dạng tuyến tính của mô hình này được trình bày theo phương trình sau:

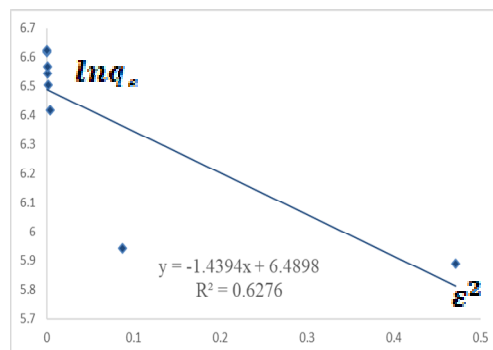
$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \epsilon^2$$

Trong đó: q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ của vật liệu; q_m (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu; β (mol^2/J^2) là hằng số của năng lượng hấp phụ; ϵ là thế Polanyi.

Thế Polanyi được mô tả như sau:

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{C_e}{C_s} \right)$$

Trong đó: T là nhiệt độ tuyệt đối (K); R là hằng số khí ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$); C_e : nồng độ tại thời điểm cân bằng (mg/L).



Hình 4: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln q_e$ vào ϵ^2 theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich

Bảng 2: Giá trị các tham số hấp phụ photphat theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich

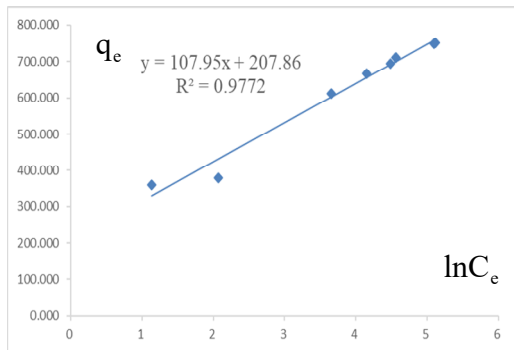
Dung lượng hấp phụ cực đại q_{\max} (mg/g)	658,392
Hằng số β	-1,439
R^2	0,628
Năng lượng E (kJ/mol)	0,589

Đồ thị đường đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich được trình bày trong hình 4 và các thông số đường đẳng nhiệt cho kết quả trong bảng 2. Từ giá trị hệ số tương quan R^2 tính được trong bảng 2 cho thấy quá trình hấp phụ photphat không tuân theo mô hình Dubinin-Radushkevich

3.2.4. Khảo sát cân bằng hấp phụ photphat theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Tempkin

Mô hình đẳng nhiệt Tempkin giả định: Nhiệt hấp phụ của tất cả các phân tử trên bề mặt vật liệu giảm tuyến tính với mật độ bao phủ do tương tác giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ. Mô hình này được sử dụng để đánh giá khả năng hấp phụ của chất hấp phụ đối với chất bị hấp phụ. Phương trình tuyến tính biểu diễn mô hình hấp phụ Tempkin là: $q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$ Trong đó: $B = RT/b_T$; T là nhiệt độ tuyệt đối (K);

R là hằng số khí ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$); b_T là hằng số Tempkin.



Hình 5: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của q_e vào $\ln C_e$ theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Tempkin

Đồ thị đường đẳng nhiệt Tempkin được trình bày trong hình 5 và các thông số đường đẳng nhiệt được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3: Giá trị các tham số hấp phụ photphat theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Tempkin

Hằng số K_T	b_T (kJ/mol)	R^2
6,859	0,023	0.972

Từ bảng 3 ta thấy giá trị hằng số Tempkin $b_T = 0,023$ cho thấy có sự tương tác nhưng rất yếu giữa các chất bị hấp phụ và chất hấp phụ, hỗ

trợ quá trình hấp phụ vật lý photphat của vật liệu nano ZnO.

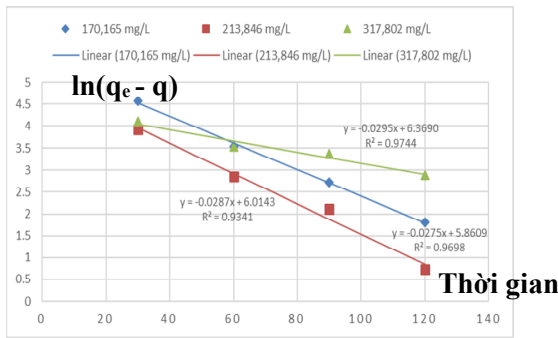
Bảng 4: So sánh các mô hình hấp phụ photphat đối với vật liệu nano ZnO

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt	Giá trị các tham số	
Langmuir	K_L (L/mg)	0,12
	q_{max} (mg/g)	769,23
	R^2	0,99
Freundlich	K_F (mg/g)(mg/L) ^{1/n}	275,145
	N	4,907
	R^2	0,97
Tempkin	K_T	6,887
	b_T (kJ/mol)	0,023
	R^2	0,97
Dubinin-Radushkevich	q_m (mg/g)	658,392
	β (mol ² /J ²)	-1,439
	R^2	0,6276
	E (kJ/mol)	0,5894

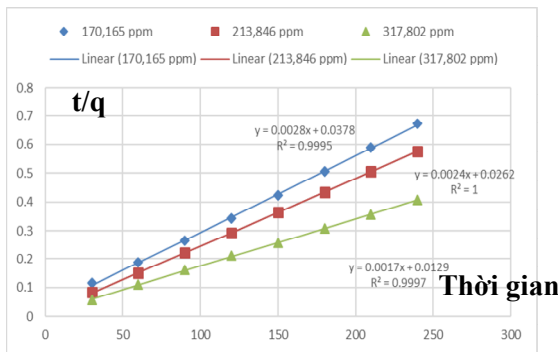
Từ kết quả trong bảng 4 cho thấy hệ số xác định R^2 của các mô hình Langmuir, Freundlich, Tempkin là gần tương đương nhau (0,99; 0,97 và 0,97) và mô hình Dubinin-Radushkevich là 0,628. Như vậy, có thể xác định quá trình hấp phụ photphat của vật liệu nano ZnO không tuân theo mô hình Dubinin-Radushkevich, tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Tempkin. Quá trình hấp phụ photphat trên vật liệu nano ZnO xảy ra đơn lớp, trong điều kiện bề mặt vật liệu không đồng nhất, có sự tương tác yếu giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ.

3.3. Nghiên cứu động học hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu nano ZnO

Sử dụng kết quả đo được từ thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và nồng độ ban đầu ban đầu của photphat để nghiên cứu động học quá trình hấp phụ photphat của vật liệu nano ZnO bằng hai dạng phương trình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2. Kết quả được trình bày trong hình 6, 7; bảng 5, 6.



Hình 6: Động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 đối với vật liệu ZnO



Hình 7: Động học hấp phụ biểu kiến bậc 2 đối với vật liệu ZnO

Từ giá trị các tham số của phương trình động học bậc 1 ở hình 6, bảng 5 cho thấy hệ số xác định R^2 trong khoảng từ 0,9341 - 0,9744. Từ giá trị các tham số của phương trình động học bậc 2 ở hình 7, bảng 6 cho thấy hệ số xác định R^2 đều đạt 0,9995 – 1,0000. Bên cạnh đó, giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng tính toán được từ các phương trình động học bậc 2 đều gần so với giá trị thực nghiệm hơn phương trình động học bậc 1. Vì vậy, có thể kết luận phương trình động học biểu kiến bậc 2 phù hợp với quá trình hấp phụ photphat của vật liệu ZnO.

Bảng 5: Giá trị các tham số của phương trình động học hấp phụ bậc 1

Nồng độ photphat (mg/L)	q_e , thực nghiệm (mg/g)	q_e , tính toán (mg/g)	Hằng số k_1 (phút ⁻¹)	R^2
170,165	360,082	351,040	0,0275	0,9698
213,846	418,462	409,239	0,0287	0,9341
317,802	589,165	580,474	0,0295	0,9744

Bảng 6: Giá trị các tham số của phương trình động học hấp phụ bậc 2

Nồng độ photphat (mg/L)	q_e , thực nghiệm (mg/g)	q_e , tính toán (mg/g)	Hằng số k_2 (g/mg.phút)	R^2
170,165	355,082	357,143	$2,074.10^{-4}$	0,9995
213,846	414,462	416,667	$2,198.10^{-4}$	1.000
317,802	586,165	588,235	$2,238.10^{-4}$	0,9997

Nếu quá trình hấp phụ tuân theo mô hình động học bậc hai biểu kiến của Lagergren thì năng lượng hoạt hóa quá trình hấp phụ có thể được xác định theo công thức:

$$k_2 = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

Trong đó: k_2 là hằng số tốc độ hấp phụ (g/mg.phút); k_0 là hằng số tốc độ đầu; E_a là năng lượng hoạt hóa (kJ/mol); R là hằng số khí ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$); T là nhiệt độ tuyệt đối (K). Trong phương trình trên k_2 có thể được thay bằng h ($h = k_2 q_e^2$ phản ánh tốc độ hấp phụ ban đầu khi q/t tiến dần đến 0), do đó ta có:

$$k_2 = h \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Từ đó: $E_a = RT (\ln h - \ln k_2)$

Bảng 7: Giá trị năng lượng hoạt hóa quá trình hấp phụ photphat của vật liệu nano ZnO

Nồng độ đầu (mg/L)	h	k_2 (g/mg.phút)	E_a (kJ/mol)
170,165 (mg/L)	26,150	$2,074.10^{-4}$	23,394
213,846 (mg/L)	34,519	$2,198.10^{-4}$	23,938
317,802 (mg/L)	52,322	$2,238.10^{-4}$	24,923

Kết quả tính năng lượng hoạt hóa quá trình hấp phụ photphat của vật liệu nano ZnO được thể hiện trên bảng 7 cho thấy, các giá trị năng lượng hoạt hóa quá trình hấp phụ photphat của vật liệu nano ZnO đều nhỏ hơn 25 kJ/mol, như vậy về mặt lý thuyết thì quá trình hấp phụ photphat của vật liệu nano ZnO là quá trình hấp

phụ vật lý với sự khuếch tán ngoài đóng vai trò chính.

3.4. Nhiệt động lực học hấp phụ PO_4^{3-} của

vật liệu nano ZnO

Sử dụng kết quả đo được từ thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ photphat để nghiên cứu nhiệt động lực học của quá trình hấp phụ photphat của vật liệu nano ZnO. Sự biến thiên năng lượng tự do (ΔG°), entanpy (ΔH°) và entropy (ΔS°) của quá trình hấp phụ photphat đã được tính toán bằng cách sử dụng các phương trình sau đây :

$$K_D = \frac{q_e}{C_{cb}}; \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_D;$$

$$\ln K_D = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Trong đó: K_D là hằng số cân bằng; q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng; C_{cb} (mg/L) là nồng độ của chất bị hấp phụ ở thời điểm cân bằng; R là hằng số khí ($R = 8,314$ J/mol.K); T là nhiệt độ (K).

Kết quả tính toán các thông số nhiệt động quá trình hấp phụ photphat của vật liệu nano ZnO được trình bày trong bảng 8.

Bảng 8: Các thông số nhiệt động lực học đối với quá trình hấp phụ PO_4^{3-}

Nhiệt độ (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
298	-8,73	-14,55	-0,02
303	-8,63		
313	-8,44		
323	-8,24		

Giá trị biến thiên năng lượng tự do (ΔG°) thu được có giá trị âm (-8,73 đến -8,24 kJ/mol) điều này chứng tỏ quá trình hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu nano ZnO là quá trình tự xảy ra. Tuy nhiên, biến thiên entropy (ΔS°) có giá trị âm (-0,02 kJ/mol.K) nhưng quá trình này vẫn xảy ra là do hệ khí hấp phụ không phải là hệ cô lập, giữa hệ và môi trường có sự trao đổi năng lượng.

Giá trị biến thiên năng lượng entanpy (ΔH°) thu được có giá trị âm -14,55 kJ/mol cho thấy quá trình hấp phụ là quá trình tỏa nhiệt.

4. KẾT LUẬN

Quá trình hấp phụ photphat trên vật liệu nano ZnO tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Tempkin và Freundlich, hấp phụ đơn lớp, trong điều kiện bề mặt vật liệu không đồng nhất, có sự tương tác yếu giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ. Theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir đã xác định được dung lượng hấp phụ cực đại là 769,23 (mg/g). Quá trình hấp phụ photphat của vật liệu nano ZnO tuân theo mô hình động học bậc hai biểu kiến của Lagergren, tự xảy ra và tỏa nhiệt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Tứ Hiếu, Nguyễn Văn Nội, Phạm Hùng Việt. Hoá học môi trường, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (1999).
2. Đặng Kim Chi. Hóa học Môi trường, Nxb. Xây dựng (2006).
3. Đào Ngọc Nhiệm, Nguyễn Thị Hà Chi, Đoàn Trung Dũng, Nguyễn Đức Văn, Dương Thị Lịm. “Nghiên cứu hấp phụ anion photphat PO_4^{3-} từ dung dịch bằng oxit hỗn hợp $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, *Tạp chí Hóa học*, **2016**, 54(3) 387-390.
4. Vũ Đức Lợi, Dương Tuấn Hưng, Nguyễn Thị Vân. “Nghiên cứu xử lý ion phosphat trong nước bằng bùn đỏ biến tính”, *Tạp chí phân tích Hóa, lý, Sinh*, **2015**, tập 28, số 3, tr 173-184
5. M. F Elkady and H. Shokry Hassan, “Equilibrium and dynamic profiles of azo dye sorption onto innovative nano-zinc oxide biocomposite,” *Curr. Nanosci.*, **2015**, 11, 805–814.
6. K. G. Chandrappa, T. V Venkatesha, K. Vathsala, and C. Shivakumara, “A hybrid electrochemical-thermal method for the preparation of large ZnO nanoparticles,” *J. Nanoparticle Res.*, **2010**, 12, 2667–2678.
7. R. Cusco *et al.*, “Temperature dependence of Raman scattering in ZnO,” *Phys. Rev. B*, **2007**, 75, 165202.
8. M. F. Elkady, H. Shokry Hassan, and E. Salama, “Sorptions profile of phosphorus ions onto ZnO nanorods synthesized via sonic technique,” *J. Eng.*, **2016**, <http://dx.doi.org/10.1155/2016/2308560>
9. Z. Luo, S. Zhu, Z. Liu, J. Liu, M. Huo, and W. Yang, “Study of phosphate removal from aqueous solution by zinc oxide,” *J. Water Health*, **2015**, 13, 704-713.