

## NGHIÊN CỨU HẤP THỤ TRAO ĐỔI ION Fe BẰNG ỚNG VÀ SỢI NANOCARBON BIẾN TÍNH

ThS. Lưu Sơn Tùng<sup>1</sup>, Rakov. E.D<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Khoa Hóa học & Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Bà Rịa – Vũng Tàu

<sup>2</sup> Trường đại học công nghệ hóa học Mendeleev, Liên Bang Nga

### Tóm tắt

Nghiên cứu quá trình hấp thụ trao đổi ion trong hệ chứa dung dịch muối Fe (II) hoặc Fe (III) và ống hoặc sợi nanocarbon biến tính. Tìm ra sự phụ thuộc của dung lượng hấp thụ vào các nhân tố: thời gian, tỷ lệ khối lượng chất hấp thụ với thể tích dung dịch, nồng độ dung dịch muối, đại lượng pH và “độ tan” (độ biến tính) của chất hấp thụ. Sự cân bằng của hệ được miêu tả bằng phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich, động học hấp thụ được miêu tả bằng phương trình bậc nhất. Chỉ ra khả năng đẩy nhanh quá trình hấp thụ bằng việc sử dụng lò vi sóng.

Từ khóa: ống nanocarbon, hấp thụ trao đổi ion, nanocarbon biến tính, hấp thụ ion Fe

### Abstract

At room temperature the balance was studied in systems containing solutions of salt Fe (II) or Fe (III) and the functionalized carbon nanofiber (fCNF) or carbon nanotube (fCNT). Found depending on capacity of the duration of contacting, the ratio of mass of sorbent to volume of the solution, the concentration of salts in the solution, the pH of the solution and the “solubility” (degree of modification) of sorbent. Equilibrium data is described by the equations of Langmuir and Freundlich, kinetics of processes by the pseudo second – order rate equation. Show the possibility to accelerate the sorption by the physical activation.

Keywords: CNT, ion-exchange sorption, functionalized carbon nanotubes, sorption of ion iron.

### 1. GIỚI THIỆU CHUNG

Ống và sợi nanocarbon (hay còn gọi là carbon nanotube (CNT) và carbon nanofiber (CNF)) có diện tích bề mặt tương đối lớn và dễ dàng thực hiện chức năng hóa bằng việc gắn các nhóm  $-C(O)OH$ ,  $=CO$ ,  $\equiv COH$  và các nhóm chức khác giúp cho vật liệu này có khả năng trao đổi ion với muối của các kim loại. Quá trình hấp thụ trao đổi ion kim loại bằng ống và sợi nano carbon biến tính có thể sử dụng trong nhiều mục đích khác nhau như: làm sạch dung dịch khỏi tạp chất, phân tách và cô đặc dung dịch, phân tích xác định hàm lượng kim loại, nhận composite, xác tác quang điện.

Nghiên cứu hấp thụ ion kim loại lên trên bề mặt ống và sợi nanocarbon có một số lượng lớn các công trình nghiên cứu và đã có một vài bài viết tổng quan về vấn đề này [1–4]. Hiện có khoảng 20 đến 30 bài báo khoa học

nghiên cứu quá trình hấp thụ chì, đồng và cadimi, tiếp đó là nikel và kẽm. Trong tất cả các nghiên cứu này đều sử dụng dung dịch có nồng độ thấp, hoặc rất thấp. Nghiên cứu hấp thụ ion Fe(III) bằng giấy mỏng chế tạo từ ống và sợi nanocarbon đã được nghiên cứu trong bài báo [5], động học quá trình hấp thụ được mô tả bằng phương trình bậc nhất, cân bằng quá trình được mô tả bằng phương trình đẳng nhiệt Langmuir, để thu hồi chất hấp thụ sử dụng quá trình khử hấp thụ điện hóa. Hấp thụ ion Fe(II) lên bề mặt ống và sợi nanocarbon vẫn chưa được nghiên cứu.

Ống nanocarbon kết hợp với hạt nano của  $Fe_3O_4$  là vật liệu có tính chất từ tính và có thể sử dụng giống như các chất hấp thụ [6–8], cũng như vật liệu nguồn để nhận được composite gốm.

Mục đích của nghiên cứu này là hấp thụ ion

Fe(II) và Fe(III) lên trên bề mặt ống và sợi nanocarbon biến tính. Các thí nghiệm đều được thực hiện dung dịch muối có nồng độ cao.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Trong các thí nghiệm sử dụng ống và sợi nanocarbon được biến tính theo phương pháp đã được nghiên cứu và mô tả trong tài liệu [9]. Quá trình biến tính này đã hình thành lên trên bề mặt của vật liệu các nhóm chức chứa oxi như:  $-C(O)OH$ ,  $=CO$  và  $\equiv COH$ , các nhóm chức này giúp cho vật liệu có khả năng hình thành các hệ phân tán bền vững và tham gia vào quá trình trao đổi ion. Các mẫu ống và sợi nanocarbon biến tính có độ tan, hay nồng độ phân tán trong nước là 4,0 (f-CNF-1), 3,7 (f-CNT-2) và 2,0 g/l (f-CNT-3). Diện tích bề mặt của ống và sợi sau biến tính khoảng 242 và 70 m<sup>2</sup>/g. Các hóa chất khác được sử dụng có sự phân loại tiêu chuẩn hóa học.

Quá trình hấp thụ được thực hiện theo phương pháp sau. Ống và sợi carbon được phân tán trong 50 ml nước với sự giúp đỡ của máy siêu âm YPAH-A, sau đó cho thêm vào 10 ml dung dịch Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; FeSO<sub>4</sub>, giữ trong một thời gian cố định, sau đó tách kết tủa qua giấy lọc và sấy khô.

Để xác định khối lượng kim loại được hấp thụ, tiến hành nung kết tủa đã sấy khô trong không khí ở nhiệt độ 750°C sau đó cân lượng oxit kim loại nhận được. Khi nghiên cứu sự ảnh hưởng pH chúng ta thêm vào dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH loãng và tiến hành đo bằng thiết bị pH-56 Martini.

Nghiên cứu ảnh hưởng của sóng vi ba lên quá trình hấp thụ được tiến hành trong lò vi sóng Samsung M1712NR trong vòng 3 phút và công suất thay đổi từ 100-800 W.

## 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

Đường đẳng nhiệt của quá trình hấp thụ được xây dựng bằng phương trình  $q=f(C_s)$ . Dung lượng hấp thụ  $q$  được tính toán theo phương trình:

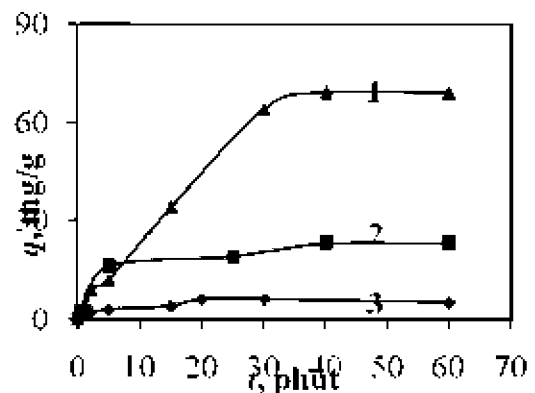
$$q = \{(C_0 - C_s) \cdot V\} / m, \quad (1)$$

Ở đây,  $q$  – dung lượng hấp thụ, mg/g;  $C_0$  – nồng độ ban đầu của ion kim loại, mg/l;  $C_s$  – nồng độ cân bằng của ion kim loại, mg/l;  $V$  – thể tích dung dịch, l;  $m$  – khối lượng chất hấp thụ, g.

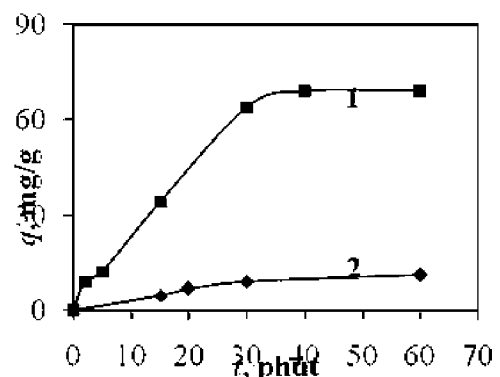
Tốc độ và cân bằng của quá trình hấp thụ trao đổi ion phụ thuộc vào nhiều yếu tố, sẽ được nghiên cứu ở bên dưới.

### 3.1. Ảnh hưởng của khoảng thời gian duy trì tiếp xúc giữa các pha rắn và lỏng.

Theo kết quả chỉ ra ở hình 1 và 2, quá trình hấp thụ trao đổi ion kết thúc trong khoảng thời gian tiếp xúc giữa 2 pha là 20 đến 40 phút, vì vậy các thí nghiệm tiếp theo, ngoại trừ thí nghiệm trong lò vi sóng sẽ được duy trì trong khoảng thời gian 60 phút.



Hình 1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc pha f-CNF-1 với dung dịch Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> lên dung lượng hấp thụ với giá trị pH = 1,5 (đường số 1); pH = 1,0 (đường số 2); pH = 0,5 (đường số 3) và tỷ lệ R:L = 35:60, nồng độ ban đầu của dung dịch là 3 mmol/l.

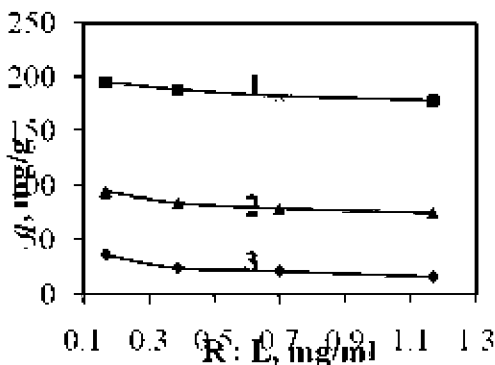


Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc pha *f*-CNF-1 với dung dịch  $Fe(NO_3)_3$  (đường số 1) và  $FeSO_4$  (đường số 2) lên dung lượng hấp thụ với giá trị pH = 1,6 và tỷ lệ R:L = 35:60, nồng độ ban đầu của dung dịch là 3 mmol/l.

Nhận thấy rằng khi tăng đại lượng pH và giảm nồng độ ion kim loại trong dung dịch thì thời gian hình thành trạng thái cân bằng không thay đổi nhiều.

### 3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ pha.

Tỷ lệ pha rắn và lỏng (R : L) trong khoảng 0,15 – 1,15 g/ml, dung dịch có pH từ 1,0 – 2,0 không ảnh hưởng nhiều lên khả năng hấp thụ (Hình 3).

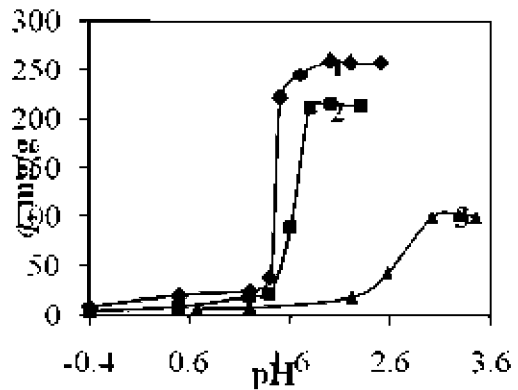


Hình 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ R:L lên dung lượng hấp thụ của *f*-CNF-1 trong dung dịch  $Fe(NO_3)_3$  có nồng độ ban đầu bằng 3 mmol/l với giá trị pH = 2,0 (đường số 1); pH = 1,5 (đường số 2); pH = 1,0 (đường số 3).

Tương tự với kết quả của các nghiên cứu khác chỉ ra rằng khả năng hấp thụ có thể tăng mạnh trong khoảng R : L < 0,10.

### 3.3. Ảnh hưởng của giá trị pH.

Giá trị pH của dung dịch ảnh hưởng rất lớn lên độ tan của ống và sợi nanocarbon biến tính [10], cũng như khả năng hấp thụ (Hình 4).



Hình 4. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp thụ  $Fe(NO_3)_3$  lên *f*-CNT-2 (đường số 1);  $Fe(NO_3)_3$  (đường số 2) và  $FeSO_4$  (đường số 3) lên *f*-CNF-1 vào giá trị pH với tỷ lệ R:L = 35:60 và nồng độ dung dịch ban đầu bằng 3 mmol/l.

Khi tăng pH lên một giá trị nhận định sẽ xảy ra hiện tượng khả năng hấp thụ tăng đột ngột. Hiện tượng này liên quan đến khả năng hấp thay thế proton bằng ion kim loại và đặc biệt là tăng liên kết hydro giữa các nhóm carboxyl của các hạt nanocarbon liên kề nhau, nhờ đó phá vỡ sự co cụm của các hạt nanocarbon. Trong trường hợp đối với muối Fe(III) quá trình phá vỡ sự co cụm của các hạt nanocarbon diễn ra rất nhanh khi thay đổi giá trị pH trong khoảng ngắn. Đối với muối Fe(II) quá trình này yếu hơn và khoảng giá trị pH kéo dài hơn.

Trong quá trình hấp thụ, khi tăng giá trị pH sẽ làm thay đổi thành phần ion trong dung dịch muối – hình thành kết tủa và ngăn chặn sự hấp thụ. Quá trình này có sự khác biệt đối với từng loại muối. Điều này được chỉ ra trong sự so sánh giữa hai muối Fe(II) và Fe(III), khả năng hấp thụ của Fe(III) gấp 2,5 lần Fe(II).

### 3.4. Ảnh hưởng tính chất của chất hấp thụ.

Quá trình biến tính ống và sợi nanocarbon không chỉ làm thay đổi mật độ nhóm chức trên bề mặt vật liệu mà còn thay đổi hình dạng của ống và sợi. Vì vậy bậc biến tính khác

nhau sẽ tạo ra các vật liệu khác nhau và việc so sánh khả năng hấp thụ đối với các ống và sợi nanocarbon sử dụng trong các nghiên cứu khác trở lên khó khăn. Khả năng hấp thụ của ống và sợi nanocarbon với độ tan trong nước khác nhau được chỉ ra trong bảng 1.

**Bảng 1. Ảnh hưởng của «Độ tan» lên dung lượng hấp thụ.**

| pH  | «Độ tan», g/l | Dung lượng hấp thụ, mg/g |
|-----|---------------|--------------------------|
| 1,0 | 0             | 3,5                      |
|     | 2,0           | 12,6                     |
|     | 4,0           | 17,5                     |
| 1,6 | 0             | 4,2                      |
|     | 2,0           | 66,5                     |
|     | 4,0           | 91,0                     |
| 2,0 | 0             | 5,6                      |
|     | 2,0           | 199,5                    |
|     | 4,0           | 219,1                    |

Qua các số liệu trong bảng 1, chúng ta có thể thấy rằng khi tăng độ biến tính của ống và sợi, khả năng hấp thụ cũng tăng lên. Đã có rất nhiều các kết quả trong các nghiên cứu trước đây chỉ ra sự khác nhau trong đặc tính hấp thụ của vật liệu đã và chưa biến tính.

Khả năng hấp thụ của sợi nanocarbon luôn thấp hơn ống nanocarbon. Điều này khẳng định sự phụ thuộc rất lớn của khả năng hấp thụ vào diện tích bề mặt của chất hấp thụ.

**3.5. Mô tả toán học sự cân bằng.**

Tất cả các đường đẳng nhiệt nhận được đều được mô tả bằng phương trình Lengmuir

(2) hoặc phương trình Freundlich (3).

$$q = \{(KL \cdot Cs) / (1 + KL \cdot Cs)\} q_m, (2)$$

Ở đây, KL - hằng số cân bằng; Cs - nồng độ cân bằng của ion kim loại, mg/l; qm - dung lượng hấp thụ lớn nhất, mg/g;

$$q = KF.Cs^{1/n}, (3)$$

Cs - nồng độ cân bằng của ion kim loại, mg/l; KF và n - các tham số của phương trình,

Các kết quả hấp thụ trong hệ Fe(NO3)3 – sợi nanocarbon trong ba giá trị pH (Bảng 2 và 3) chỉ ra rằng sự cân bằng có các hệ số tương quan cao hơn được mô tả bởi phương trình Lengmuir.

**Bảng 2. Đặc tính hấp thụ theo phương trình Lengmuir.**

| pH   | qm (mg/g) | KL     | R <sup>2</sup> |
|------|-----------|--------|----------------|
| 1.00 | 31.1530   | 0.0116 | 0.9877         |
| 1.47 | 55.8660   | 0.0350 | 0.9969         |
| 2.00 | 227.2730  | 0.0244 | 0.9891         |

**Bảng 3. Đặc tính hấp thụ theo phương trình Freundlich.**

| pH   | N      | KF     | R <sup>2</sup> |
|------|--------|--------|----------------|
| 1.00 | 0.7863 | 0.0154 | 0.9636         |
| 1.47 | 0.6244 | 0.0149 | 0.9795         |
| 2.00 | 0.4713 | 0.0081 | 0.9651         |

Các kết quả này không có sự biệt với các nghiên cứu trong các tài liệu tham khảo khác.

**3.6. Động học quá trình hấp thụ.**

Hấp thụ có thể diễn ra trong chế độ động học, trong vùng khếch tán ngoài và khếch tán trong và tương ứng được mô tả bởi các phương trình khác nhau. Để nghiên cứu quá

trình hấp thụ chúng ta sử dụng một số phương trình khác nhau, tuy nhiên hệ số tương quan tốt nhất nhận được từ phương trình:

$$dq_t / dt = k(q_e - q_t)^2,$$

Ở đây,  $q_e$  – dung lượng hấp thụ tại thời điểm cân bằng;  $q_t$  - dung lượng hấp thụ tại thời điểm  $t$ ;  $k$  - hằng số tốc độ hấp thụ. Phương trình đưa ra trong giả thuyết về giới hạn quá trình phản ứng trên bề mặt và có thể sử dụng trong nhiều hệ thống hấp thụ [11], cũng như các phản ứng hòa tan [12]. Đây cũng là phương trình thích hợp nhất để mô tả động học hấp thụ trên ống nanocarbon các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  [13],  $Cr^{6+}$  [14],  $Zn^{2+}$  [15],  $Ca^{2+}$  [16], cũng như là các nghiên cứu khác [17,18].

Biến đổi toán học phương trình sẽ cho ra sự phụ thuộc tuyến tính:

$$t/q_t = t/q_e + 1/kq_e^2 = t/q_e + const.$$

Kết quả được đưa ra trong bảng 4 và 5.

**Bảng 4. Đặc tính động học hấp thụ theo phương trình bậc nhất.**

| pH   | $q_e$ , mg/g | $k_1$  | $R^2$  |
|------|--------------|--------|--------|
| 1.00 | 6.9020       | 0.1650 | 0.9876 |
| 1.50 | 22.7720      | 0.1180 | 0.9821 |
| 2.00 | 101.4380     | 0.1200 | 0.9858 |

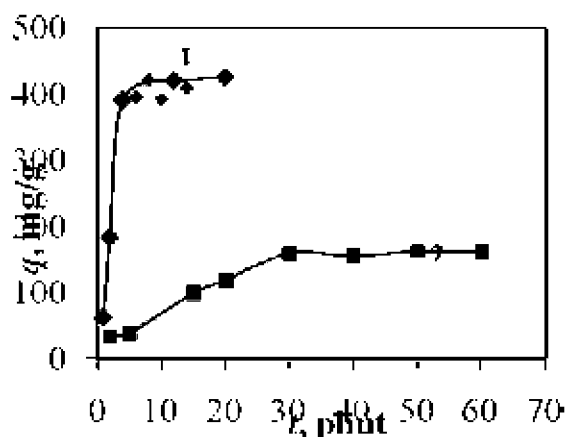
**Bảng 5. Đặc tính động học hấp thụ theo phương trình giả bậc hai.**

| pH   | $q_e$ , mg/g | $k_2$                | $R^2$  |
|------|--------------|----------------------|--------|
| 1.00 | 5.5040       | 0.0980               | 0.9899 |
| 1.50 | 25.1890      | 0.0074               | 0.9433 |
| 2.00 | 98.0390      | $5.26 \cdot 10^{-4}$ | 0.9455 |

Từ kết quả đưa ra có thể nhận thấy rằng động học hấp thụ được mô tả bằng phương trình giả bậc hai với các hệ số tương quan đồng nhất hơn.

### 3.7. Khả năng hấp thụ trong lò vi sóng.

Như chúng ta đều biết sóng vi ba tương tác lên các phân tử phân cực, trong đó có phân tử nước và cả ống và sợi nanocarbon biến tính làm tăng nhiệt độ và tăng tốc độ phản ứng của chất hấp thụ trong môi trường nước. Để kiểm tra khả năng hấp thụ trong tương tác của sóng vi ba, các thí nghiệm đã được tiến hành. Sử dụng dung dịch  $Fe(NO_3)_3$  thể tích 50 ml với nồng độ ban đầu là 3 mmol/l và f-CNT-3 với tỷ lệ R:L = 1:30 và pH = 2,5. Công suất của lò vi sóng là 450 W. Kết quả được đưa ra trong hình 5.



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc của f-CNT-2 với dung dịch  $Fe(NO_3)_3$  lên dung lượng hấp thụ trong lò vi sóng (đường số 1) và bình thường (đường số 2) với giá trị pH = 2,5 và tỷ lệ R:L = 1:30.

Có thể nhận thấy rằng sóng vi ba không chỉ đẩy nhanh quá trình hấp thụ mà còn tăng khả năng hấp thụ của ống nanocarbon biến tính.

Điều này có thể giải thích do sự tăng nhiệt độ quá trình hấp thụ dưới tác động của sóng vi ba.

#### 4. KẾT LUẬN

Một trong những tính chất quan trọng nhất của ống và sợi nanocarbon biến tính là sự phụ thuộc của khả năng phân tán trong dung môi và giá trị pH [10]. Tại giá trị pH thấp hơn 1 ống và sợi nanocarbon biến tính bị co cụm và lắng xuống. Sự có mặt của một vài ion kim loại trong hệ hấp thụ sẽ phá vỡ các liên kết hydro giữa các nhóm carboxyl giúp ống và sợi phân tán tốt hơn. Như trường hợp đối với muối của zirconium sẽ cho phép tăng độ tan của ống và sợi trong khoảng pH nhỏ hơn 1. Khả năng hấp thụ Fe của ống và sợi nanocarbon biến tính phụ thuộc và nhiều nhân tố như : nồng độ ban đầu của dung dịch muối, bậc biến tính hay độ tan của ống và sợi, tỉ lệ pha, giá trị pH, và sự tương tác của sóng vi ba. Khả năng hấp thụ đạt giá trị cao nhất là 260mg/g, cân bằng được mô tả bởi phương trình Lengmui hoặc Frich, còn động học hấp thụ được mô tả bởi phương trình bậc nhất hoặc giả bậc hai. Khả năng hấp thụ của Fe(II) và Fe(III) nhỏ hơn 30 mg/g tại pH = 1,5 tuy nhiên khi tăng pH thì các giá trị này tăng lên 212 đối với Fe(III) và 100 mg/g đối với Fe(II). Hấp thụ ion Fe(III) có sự tương tác của sóng vi ba không chỉ tăng khả năng hấp thụ mà còn rút ngắn thời gian để đạt đến sự cân bằng hấp thụ.

#### 5. TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Rao G.P., Lu C., Su F. *Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review* // Separat. Purificat. Technol. 2007. V. 34. №. 1. P. 224–

231.

[2] Bele C. *Carbon nanotubes as a new solid phase extraction sorbent for analysis of environmental pollutants* // In: Carbon Nanotubes. Ed. by J.M. Marulanda. InTech. 2010. P. 423–541.

[3] Ying W., He Y. *A review on adsorption of metal ions from solution by carbon*