

**BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

---



**Hoàng Thị Quỳnh**

**BƯỚC ĐẦU NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CÁC ION  
 $Cd^{2+}$  VÀ  $Zn^{2+}$  TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU  
SINH HỌC *Spirulina platensis* TH**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ  
KỸ THUẬT HÓA HỌC, VẬT LIỆU, LUYỆN KIM VÀ MÔI TRƯỜNG**

***Hà Nội – 2022***

**BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

---



**Hoàng Thị Quỳnh**

**BƯỚC ĐẦU NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CÁC ION  
 $Cd^{2+}$  VÀ  $Zn^{2+}$  TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU  
SINH HỌC *Spirulina platensis* TH**

Chuyên ngành: Kỹ thuật môi trường  
Mã số: 8520320

**LUẬN VĂN THẠC SĨ**  
**KỸ THUẬT HÓA HỌC, VẬT LIỆU, LUYỆN KIM VÀ MÔI TRƯỜNG**

**NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:**

- 1. TS. Nguyễn Xuân Cường**
- 2. TS. Đoàn Thị Oanh**

***Hà Nội – 2022***

## LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu “*Bước đầu nghiên cứu khả năng hấp phụ các ion  $Cd^{2+}$  và  $Zn^{2+}$  trong môi trường nước bằng vật liệu sinh học *Spirulina platensis* TH*” là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn chịu trách nhiệm.

Hà Nội, ngày      tháng      năm 2022

**Học viên**

**Hoàng Thị Quỳnh**

## LỜI CẢM ƠN

Để hoàn thành luận văn này, ngoài sự cố gắng và nỗ lực của bản thân, tôi còn may mắn nhận được rất nhiều sự giúp đỡ.

Lời đầu tiên tôi xin được gửi lời cảm ơn sâu sắc đến thầy TS. Nguyễn Xuân Cường và cô TS. Đoàn Thị Oanh – những người đã luôn tận tình hướng dẫn, quan tâm, khích lệ và tạo điều kiện cũng như giúp đỡ tôi trong suốt quá trình thực hiện luận văn của mình.

Tôi xin chân thành cảm ơn các anh, chị trong phòng Thủy Sinh học môi trường – Viện Công nghệ môi trường, đặc biệt là cô PGS.TS. Dương Thị Thủy đã tạo điều kiện thuận lợi và giúp đỡ tôi về mặt thời gian, cơ sở vật chất cũng như rất nhiều kinh nghiệm quý báu để tôi thực hiện luận văn.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn ban lãnh đạo, các thầy/cô giáo tại Học Viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình học tập.

Ngoài ra, tôi cũng rất biết ơn khi nhận được sự hỗ trợ quý báu từ Viện Công nghệ môi trường và Quỹ Môi trường Thiên nhiên Nagao.

Cuối cùng, tôi gửi lời cảm ơn tới gia đình, bạn bè đã quan tâm giúp đỡ, động viên tôi trong suốt quá trình học tập và thực hiện thành công luận văn tốt nghiệp của mình.

Trong quá trình thực hiện đề tài, mặc dù đã có những cố gắng nhưng sẽ không tránh khỏi những thiếu sót. Vì vậy, rất mong nhận được sự đóng góp ý kiến từ các thầy, cô trong hội đồng để tôi có thể hoàn thiện luận văn.

*Xin chân thành cảm ơn!*

**Học viên**

**Hoàng Thị Quỳnh**

## MỤC LỤC

<b>LỜI CAM ĐOAN .....</b>	<b>i</b>
<b>LỜI CẢM ƠN .....</b>	<b>ii</b>
<b>MỤC LỤC .....</b>	<b>iii</b>
<b>DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT.....</b>	<b>v</b>
<b>DANH MỤC BẢNG .....</b>	<b>vi</b>
<b>DANH MỤC HÌNH.....</b>	<b>vii</b>
<b>MỞ ĐẦU .....</b>	<b>1</b>
<b>CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU.....</b>	<b>4</b>
1.1. TỔNG QUAN VỀ KIM LOẠI KẼM VÀ CADIMI .....	4
1.1.1. Tính chất chung.....	4
1.1.2. Vai trò, ứng dụng .....	5
1.1.3. Tác động.....	5
1.1.4. Thực trạng ô nhiễm trong môi trường nước tại Việt Nam.....	7
1.2. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP LOẠI BỎ KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC THẢI. ....	9
1.2.1. Trao đổi ion .....	9
1.2.2. Kết tủa hóa học.....	10
1.2.3. Oxy hóa-khử.....	10
1.2.4. Điện hóa .....	10
1.2.5. Hấp phụ .....	11
1.2.6. Hấp phụ sinh học.....	13
1.3. NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG VI KHUẨN LAM TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ.....	14
1.3.1. Vi khuẩn lam <i>Spirulina platensis</i> .....	14
1.3.2. Tình hình nghiên cứu trên thế giới.....	15
1.3.4. Tình hình nghiên cứu tại Việt Nam.....	16
<b>CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....</b>	<b>18</b>
2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU .....	18
2.1.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu.....	18
2.1.2. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất .....	18
2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	19
2.2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu hấp phụ sinh học.....	19
2.2.2. Phương pháp xác định đặc trưng của vật liệu .....	19
2.2.3. Phương pháp thực nghiệm khảo sát hấp phụ .....	20
<b>CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....</b>	<b>24</b>

3.1. ĐẶC TÍNH CỦA VẬT LIỆU HẤP PHỤ .....	24
3.1.1. Đặc tính của vật liệu ở chế độ tĩnh.....	24
3.1.2. Đặc tính của vật liệu ở chế độ cột .....	25
3.2. KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION $Cd^{2+}$ CỦA VẬT LIỆU Ở CHẾ ĐỘ TĨNH.....	28
3.2.1. Ảnh hưởng của pH .....	28
3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc .....	29
3.2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ .....	30
3.2.4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu.....	31
3.2.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ sinh học .....	32
3.3. KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION $Zn^{2+}$ CỦA VẬT LIỆU Ở CHẾ ĐỘ TĨNH.....	33
3.3.1. Ảnh hưởng của pH .....	33
3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc .....	34
3.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ .....	35
3.3.4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu.....	36
3.3.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ sinh học .....	37
3.4. SO SÁNH KHẢ NĂNG HẤP PHỤ $Cd^{2+}$ VÀ $Zn^{2+}$ CỦA VẬT LIỆU Ở CHẾ ĐỘ TĨNH.....	38
3.4.1. So sánh khả năng hấp phụ giữa hai kim loại.....	38
3.4.2. So sánh sự hấp phụ $Cd^{2+}$ và $Zn^{2+}$ ở chế độ tĩnh của vật liệu S.platensis TH với các vật liệu sinh học khác.....	40
3.5. KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION $Zn^{2+}$ CỦA VẬT LIỆU Ở CHẾ ĐỘ CỘT.....	41
3.5.1. Ảnh hưởng của chiều cao cột đến khả năng hấp phụ ion $Zn^{2+}$ của vật liệu ...	42
3.5.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của lưu lượng nước đến khả năng hấp phụ ion $Zn^{2+}$ của vật liệu.....	43
3.5.3. Ảnh hưởng của nồng độ ion $Zn^{2+}$ đầu vào đến khả năng hấp phụ ion $Zn^{2+}$ của vật liệu.....	45
3.5.4. Nghiên cứu động học của sự hấp phụ của cột.....	47
<b>KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ .....</b>	<b>51</b>
<b>KẾT LUẬN .....</b>	<b>51</b>
<b>KIẾN NGHỊ .....</b>	<b>51</b>
<b>DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ.....</b>	<b>52</b>
<b>DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO.....</b>	<b>53</b>
<b>PHỤ LỤC 1. CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ .....</b>	<b>61</b>
<b>PHỤ LỤC 2. HÌNH ẢNH NGHIÊN CỨU .....</b>	<b>62</b>

**DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT**

<b>Kí hiệu</b>	<b>Tiếng Anh</b>	<b>Tiếng Việt</b>
AAS	Atomic Absorption Spectrophotometric	Phổ kế hấp thụ nguyên tử
Cd		Cadimi
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Quang phổ hồng ngoại biến phổ
KLN		Kim loại nặng
PUF	Polyurethane Foam	Khối xốp polyurethane
SEM	Scanning Electron Microscopy	Phổ tán sắc năng lượng tia X
Zn		Kẽm

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 3.1. Các nhóm chức năng của vật liệu được xác định bởi FTIR .....	27
Bảng 3.2. Sự thay đổi các thông số Ce, Qe, Ce/Qe, log Ce và log Qe hấp phụ Cd <sup>2+</sup> theo nồng độ Cd <sup>2+</sup> đầu vào .....	32
Bảng 3.3. Sự thay đổi các thông số Ce, Qe, Ce/Qe, log Ce và log Qe hấp phụ Zn <sup>2+</sup> theo nồng độ Zn <sup>2+</sup> đầu vào .....	37
Bảng 3.4. Khả năng hấp phụ của vi khuẩn lam <i>S.platensis</i> TH với hai kim Cd <sup>2+</sup> và Zn <sup>2+</sup> ở chế độ tĩnh.....	39
Bảng 3.5. So sánh sự hấp phụ Cd <sup>2+</sup> của các vật liệu sinh học khác với BioM-TH ở chế độ tĩnh .....	40
Bảng 3.6. So sánh sự hấp phụ Zn <sup>2+</sup> của các vật liệu sinh học khác với BioM-TH ở chế độ tĩnh.....	41
Bảng 3.7. Hiệu suất xử lý ion Zn <sup>2+</sup> của vật liệu hấp phụ với các chiều cao cột .....	42
Bảng 3.8. Hiệu suất xử lý ion Zn <sup>2+</sup> của vật liệu hấp phụ với lưu lượng dòng khác nhau .....	44
Bảng 3.9. Hiệu suất xử lý ion Zn <sup>2+</sup> của vật liệu hấp phụ với nồng độ kẽm ban đầu khác nhau.....	46
Bảng 3.10. Các thông số của mô hình Thomas và Yoon-Nelson đối với sự hấp phụ Zn <sup>2+</sup> .....	48



## DANH MỤC HÌNH

Hình 2.1. Hình thái <i>Spirulina platensis</i> TH dưới kính hiển vi.....	18
Hình 2.2. Sơ đồ thực nghiệm khảo sát hấp phụ ở chế độ tĩnh .....	21
Hình 2.3. Sơ đồ thực nghiệm khảo sát hấp phụ ở chế độ cột.....	23
Hình 3.1. Ảnh SEM của BioM-TH (a), BioM-TH kết hợp Zn <sup>2+</sup> (c), BioM-TH kết hợp với Cd <sup>2+</sup> (e). Ảnh EDX của BioM-TH (b), BioM-TH kết hợp Zn <sup>2+</sup> (d), BioM-TH kết hợp với Cd <sup>2+</sup> (f).....	24
Hình 3.2. Ảnh SEM của PUF (a), BioM-TH (c), BioM-TH-PUF (e) và BioM-TH-PUF kết hợp với Zn <sup>2+</sup> (g). Ảnh EDX của PUF (b), BioM-TH (d), BioM-TH-PUF (f) và BioM-TH-PUF kết hợp với Zn <sup>2+</sup> (h) .....	25
Hình 3.3. Hình ảnh FTIR của PUF (đường màu đen), BioM-TH (đường màu đỏ), BioM-TH-PUF (đường màu xanh dương) và BioM-TH-PUF kết hợp Zn <sup>2+</sup> (màu xanh lá cây) .....	27
Hình 3.4. Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ ion Cd <sup>2+</sup> .....	28
Hình 3.5. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến sự hấp phụ ion Cd <sup>2+</sup> .....	29
Hình 3.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hấp phụ ion Cd <sup>2+</sup> .....	30
Hình 3.7. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến sự hấp phụ ion Cd <sup>2+</sup> .....	31
Hình 3.8. Đồ thị đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) cho sự hấp phụ sinh học của Cd <sup>2+</sup> .....	32
Hình 3.9. Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ ion Zn <sup>2+</sup> .....	34
Hình 3.10. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến sự hấp phụ ion Zn <sup>2+</sup> .....	35
Hình 3.11. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hấp phụ ion Zn <sup>2+</sup> .....	36
Hình 3.12. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến sự hấp phụ ion Zn <sup>2+</sup> .....	36
Hình 3.13. Đồ thị đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) cho sự hấp phụ sinh học của Zn <sup>2+</sup> .....	38
Hình 3.14. Đường cong thoát của Zn <sup>2+</sup> tại nồng độ 100 mg/L; chiều cao cột 10cm, 15 cm, 20 cm, 25 cm; lưu lượng 3 mL/phút .....	43
Hình 3.15. Đường cong thoát của Zn <sup>2+</sup> tại nồng độ 100 mg/L; chiều cao cột 25 cm; các lưu lượng khác nhau 3 mL/phút, 5 mL/phút, 10 mL/phút, 15 mL/phút .....	45
Hình 3.16. Đường cong thoát của Zn <sup>2+</sup> tại các nồng độ 100 mg/L; 150 mg/L; 200 mg/L, lưu lượng 3 mL/phút, chiều cao cột 25 cm.....	47
Hình 3.17. Các đường cong thoát thực nghiệm và tính toán dựa trên mô hình Thomas ở các điều kiện khác nhau : a) các chiều cao cột hấp phụ khác nhau; b) tốc độ dòng chảy khác nhau và c) cường độ đầu vào khác nhau của Zn <sup>2+</sup> .....	49
Hình 3.18. Các đường cong thoát thực nghiệm và tính toán được phát triển từ mô hình Yoon-Nelson ở các trường hợp khác nhau: a) các chiều cao cột hấp phụ khác nhau; b) tốc độ dòng chảy khác nhau; và c) nồng độ đầu Zn <sup>2+</sup> vào khác nhau .....	50

## MỞ ĐẦU

Nước là nguồn tài nguyên vô cùng quan trọng trong sự sống, là yếu tố quyết định đến sự tồn tại và phát triển của sinh vật. Tuy nhiên, đi cùng với phát triển kinh tế-xã hội, công nghiệp hóa và hiện đại hóa ở nước ta hiện nay là hàng loạt các vấn đề về ô nhiễm môi trường, đặc biệt là ô nhiễm môi trường nước. Trong đó, ô nhiễm kim loại nặng (KLN) đang là một vấn đề nổi cộm, việc xử lý kim loại nặng trong nước thải đã trở thành vấn đề vô cùng quan trọng đối với các cấp ngành. Ô nhiễm kim loại đã được các nhà khoa học trên toàn thế giới quan tâm do sự tích tụ ngày càng tăng của chúng trong chuỗi thức ăn và sự tồn tại trong hệ sinh thái. Kẽm (Zn) đóng vai trò quan trọng trong một số quá trình sinh học của sinh vật. Tuy nhiên, nếu dư thừa kẽm trong nước có thể gây ra sự stress, làm biến đổi các DNA phân tử và/hoặc thậm chí làm suy giảm sự phát triển, sinh sản của sinh vật. Trong khi đó, Cadimi (Cd) lại được biết đến là một kim loại nặng có độc tính cao, có thể gây độc ở mức độ cấp tính cho con người. Chính vì vậy, sự có mặt của các ion cadimi và kẽm nói riêng, các ion kim loại nặng nói chung trong nước thải là một mối đe dọa đối với sức khỏe của con người và sinh vật.

Hiện nay, có rất nhiều phương pháp xử lý các kim loại nặng như trao đổi ion, kết tủa, oxy hóa - khử, điện hóa và lọc màng,... Tuy nhiên, các phương pháp này đòi hỏi chi phí đầu tư và vận hành cao, bên cạnh đó việc tạo ra bùn độc hại, làm tăng thêm gánh nặng về tính khả thi kinh tế của quá trình xử lý. Hấp phụ bằng vật liệu có nguồn gốc từ sinh học đang là một phương pháp xử lý tiết kiệm chi phí so với các phương pháp thông thường, có thể kể đến như nhu cầu hóa chất, chi phí vận hành thấp và thân thiện với môi trường. Phương pháp này cho khả năng thu hồi kim loại và tái sinh vật liệu đã sử dụng. Sinh khối của vi sinh vật đã được sử dụng làm vật liệu hấp phụ sinh học và được chứng minh rất hiệu quả trong việc loại bỏ các kim loại nặng từ nước thải. Do bề mặt tế bào vi sinh vật có chứa các nhóm chức như hydroxit, cacboxylic, photphat,... có ái lực liên kết cao với các cation kim loại. Các nghiên cứu sử dụng các chủng vi tảo và vi khuẩn lam như *Chlorella vulgaris*, *Aphanothece halophytica*, *Scenedesmus Obquus*, *Spirulina platensis*... làm vật liệu hấp phụ sinh học các kim loại nặng trong nước cũng cho thấy tiềm năng ứng dụng nguồn vật liệu sinh học rẻ tiền trong xử lý nước thải công nghiệp.

*Spirulina platensis* là một chủng vi khuẩn lam có sẵn ở trong hầu hết các thủy vực, chúng có khả năng sinh sản sinh ra một lượng sinh khối rất lớn. Với mục tiêu tìm ra nguồn nguyên liệu dễ kiếm, thân thiện với môi trường để xử lý kim loại nặng trong môi trường nước đem lại hiệu quả cao. Chính vì vậy, đề tài: “**Bước đầu nghiên cứu khả năng hấp phụ các ion  $Cd^{2+}$  và  $Zn^{2+}$  trong môi trường nước bằng vật liệu**

**sinh học *Spirulina platensis* TH”** đã được thực hiện.

**- Mục tiêu nghiên cứu:**

***Mục tiêu chung***

Đánh giá khả năng hấp phụ các ion cadimi và kẽm trong môi trường nước bằng sinh khối khô của *Spirulina platensis* TH.

***Mục tiêu cụ thể***

+ Tạo ra được vật liệu hấp phụ sinh học từ sinh khối vi khuẩn lam *Spirulina platensis* TH

+ Phân tích được đặc trưng của vật liệu hấp phụ sinh học (SEM, FTIR và EDX) từ *Spirulina platensis* TH

+ Đánh giá được ảnh hưởng của các điều kiện (nồng độ, pH, liều lượng và nhiệt độ) đến hiệu quả hấp phụ ion  $Cd^{2+}$  và  $Zn^{2+}$  của vật liệu hấp phụ *Spirulina platensis* TH trong ở chế độ tĩnh.

+ Đánh giá được hiệu quả xử lý  $Zn^{2+}$  của vật liệu *Spirulina platensis* TH trên nền PUF ở chế độ động.

**- Nội dung nghiên cứu:**

**Nội dung 1:** Tổng hợp các nghiên cứu về ứng dụng vi khuẩn lam và vi tảo nhằm xử lý kim loại nặng trong nước và chế tạo vật liệu hấp phụ để xử lý nước

**Nội dung 2:** Phân tích các đặc trưng hóa lý (SEM, FTIR, EDX) của vật liệu hấp phụ sinh học *Spirulina platensis* TH

**Nội dung 3:** Khảo sát khả năng hấp phụ ion  $Cd^{2+}$  của vật liệu hấp phụ *Spirulina platensis* TH ở chế độ tĩnh

+ Khảo sát ảnh hưởng của một số điều kiện như pH, nhiệt độ, thời gian tiếp xúc, khối lượng vật liệu, nồng độ ion ban đầu đến khả năng loại bỏ ion  $Cd^{2+}$ . Từ đó, xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ của vật liệu *Spirulina platensis* TH.

**Nội dung 4:** Khảo sát khả năng hấp phụ ion  $Zn^{2+}$  của vật liệu hấp phụ *Spirulina platensis* TH ở chế độ tĩnh

+ Khảo sát ảnh hưởng của một số điều kiện như pH, nhiệt độ, thời gian tiếp xúc, khối lượng vật liệu, nồng độ ion ban đầu và xây dựng các đường đẳng nhiệt hấp phụ của vật liệu *Spirulina platensis* TH.

**Nội dung 5:** Khảo sát khả năng hấp phụ ion  $Zn^{2+}$  của vật liệu hấp phụ *Spirulina platensis* TH ở chế độ cột.

**- Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài:**

Nghiên cứu sử dụng các phương pháp thông dụng hiện hành, nguyên liệu dễ kiếm, chi phí thấp. Bên cạnh đó, nghiên cứu còn kết hợp vi khuẩn lam với vật liệu mang với mục đích nhằm giảm đến mức thấp nhất các tác động của môi trường. Thử

nghiệm hiệu quả với các điều kiện đầu vào khác nhau (pH, nhiệt độ, thời gian tiếp xúc, khối lượng vật liệu và nồng độ đầu vào) để lựa chọn ra được các điều kiện tối ưu giúp tăng hiệu quả xử lý khi vận hành trong thực tiễn. Kết quả thu được sẽ là dữ liệu khoa học có giá trị trong lĩnh vực nghiên cứu và ứng dụng vi khuẩn lam trong xử lý kim loại nặng trong nước. Góp phần cung cấp thêm bằng chứng hữu ích hơn về sự đóng góp của công cụ sinh học trong các quá trình xử lý các chất ô nhiễm môi trường.

## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

### 1.1. TỔNG QUAN VỀ KIM LOẠI KẼM VÀ CADIMI

#### 1.1.1. Tính chất chung

##### ❖ Tính chất chung của kẽm

###### - Tính chất vật lý

Kẽm có màu lam nhạt, nghịch từ và hầu hết trong thương mại kẽm phẩm cấp có màu xám xỉn. Kẽm có cấu trúc tinh thể sáu phương là một lục giác không đều và nó có phân bố tinh thể loãng hơn so với sắt [1].

Kẽm giòn và cứng ở hầu hết các cấp nhiệt độ nhưng lại trở nên dễ uốn ở nhiệt độ từ 100 đến 150°C. Và khi trên 210°C, kim loại này sẽ giòn trở lại và có thể được tán nhỏ bằng lực. Kẽm có độ nóng chảy (419,5°C, 787,1F) và điểm sôi (907°C). Điểm sôi của Zn chỉ cao hơn thủy ngân và cadmi và nó được đánh giá là một trong số các điểm sôi thấp nhất của các kim loại chuyển tiếp [2].

###### - Tính chất hóa học

Kẽm là một nguyên tố kim loại chuyển tiếp, có kí hiệu là Zn với số hiệu nguyên tử là 30. Nó là nguyên tố đầu tiên trong nhóm 12 (IIB) của bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học và có 5 đồng vị bền.

Kẽm là kim loại có độ hoạt động trung bình và tính oxy hóa mạnh. Kim loại này có thể tác dụng được với các dung dịch axit, kiềm, muối và nhiều phi kim. Tuy nhiên, nhờ trên bề mặt có một lớp màng mỏng cacbonat hoặc oxit bazơ bảo vệ nên kẽm thường không bị oxi hóa trong không khí cũng như trong nước.

##### ❖ Tính chất chung của Cadimi

###### - Tính chất vật lý

Cadimi là một kim loại màu ánh kim bạc hơi xanh xám, là một chất rắn dễ rên và dễ cán. Cadimi trong môi trường không khí mờ đục là nhờ có lớp màng cadmium oxide bảo vệ khỏi nó bị oxi hoá. Cd có khối lượng riêng bằng 8,65 g/cm<sup>3</sup>, nóng chảy ở 321,07°C, sôi ở 767°C.

###### - Tính chất hóa học

Cd là kim loại có tính khử trung bình, thế điện cực chuẩn  $E^0_{Cd^{2+}/Cd} = - 0,4V$ . Có mức oxi hóa phổ biến là +2. Trong không khí ẩm, Cd bị phủ một màng oxit bền. Khi đun nóng Cd có thể phản ứng với nhiều phi kim (oxi, halogen, phot pho và lưu huỳnh,...). Cd tác dụng với axit loãng (HCl và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) tạo muối và giải phóng khí hidro. Khi tác dụng với muối Cd đẩy được các kim loại yếu hơn ra khỏi dung dịch muối. Ngoài ra Cd còn có thể tác dụng được với hơi nước.

Trong tự nhiên Cd ít khi tồn tại ở dạng nguyên chất mà thường ở dạng muối (Cd<sup>2+</sup>). Tuy tác dụng với axit loãng và các halogen, tuy nhiên Cd lại khá bền trong

môi trường kiềm điều này được đánh giá là khác với Zn. Sự khác chủ yếu giữa Cd và Zn là cadimi hidroxit  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  có tính bazơ mạnh còn kẽm hidroxit  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  lại lưỡng tính [3].

### **1.1.2. Vai trò, ứng dụng**

#### **❖ Vai trò, ứng dụng của Kẽm**

Kẽm là một khoáng vi lượng rất cần thiết cho con người và sinh vật sống, đặc biệt trong quá trình phát triển của thai nhi và trẻ sơ sinh. Việc thiếu kẽm sẽ gây ra một số loại bệnh thường gặp người (suy giảm chức năng của thị giác, loét miệng, rối loạn thần kinh,...). Thiếu kẽm là một trong những nguyên nhân gây ra sự chậm phát triển, dễ nhiễm trùng và tiêu chảy ở trẻ em [4].

Kẽm đang là kim loại được sử dụng phổ biến đứng thứ tư tính theo tổng lượng sản xuất hàng năm sau sắt, nhôm và đồng. Kẽm được ứng dụng chính trong các ngành như: mạ kẽm, hợp kim, đồng thau và đồng điều, ngoài ra các dạng hợp chất của kẽm cũng được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp tạo màu sơn, chất xúc tác trong chế biến cao su,...

#### **❖ Vai trò, ứng dụng của Cadimi**

Cadimi là một kim loại vết tương đối hiếm, là sản phẩm phụ của các hoạt động khai thác, luyện kim quặng và nó cũng được giải phóng ra môi trường trong quá trình đốt than, đốt rác thải và luyện thép. Cadimi và các hợp chất của nó có ứng dụng khá đa dạng trong nhiều lĩnh vực nhờ vào tính chất ít bị rỉ sét. Khoảng  $\frac{3}{4}$  lượng Cd sản xuất ra được sử dụng cho một số loại pin (chủ yếu là pin Niken-Cadimi) và  $\frac{1}{4}$  lượng Cd còn lại thì phần lớn sẽ được sử dụng trong các lớp sơn phủ, tấm mạ kim loại và làm chất ổn định cho plastic. Một vài hợp chất của Cd có màu sắc khá rực rỡ bởi vậy người ta dùng cadimi sunfua ( $\text{CdS}$ ) để chế tạo các loại sơn màu vàng có sắc thái khác nhau. Ngoài ra, Cd còn có các ứng dụng khác như: mạ điện, sử dụng trong các hợp kim làm vòng bi hay gối đỡ do có hệ số ma sát thấp và khả năng chịu mài cao, chế tạo que hàn mangan, các hợp chất chứa Cd được sử dụng trong các ống hình của ti vi (phospho đen trắng, lam và lục),...[3]

### **1.1.3. Tác động**

#### **❖ Tác động của Kẽm**

Kẽm mặc dù đóng vai trò quan trọng trong một số quá trình sinh học của sinh vật. Tuy nhiên, nếu dư thừa kẽm trong nước có thể gây ra sự stress, làm biến đổi các DNA phân tử và/ hoặc thậm chí làm suy giảm sự phát triển, sinh sản của sinh vật và ngăn chặn sự hấp phụ các kim loại cần thiết khác như sắt và đồng [5]. Ngoài ra, các ion kẽm hoạt động tự do trong nước có khả năng gây độc với thực vật và động vật,

chỉ một lượng nhỏ chúng cũng có thể gây ra cái chết cho một số sinh vật. Điều này đã được chứng minh trong một số nghiên cứu về mô hình hoạt động của ion kẽm tự do [6]. Với nồng độ 0,4mg/L ( $ZnSO_4$ ) có thể gây tử vong cho cá trong 7 ngày tiếp xúc liên tục. Kẽm thuộc về kim loại nặng di động và có khả năng sinh học cao trong đất, do đó khi ở nồng độ cao trong đất nó có thể gây bất lợi cho sự hấp phụ các kim loại cần thiết như mangan và sắt hoặc gây độc cho thực vật và làm giảm năng suất và chất lượng cây trồng [7]. Hơn nữa, kẽm còn ức chế phát triển, làm thay đổi hình thái và sự trao đổi chất của các vi sinh vật trong đất [8].

Kẽm có nhiều lợi ích cho sức khỏe và bản thân nó cũng không bị coi là độc, tuy nhiên khi tiêu thụ quá nhiều kẽm cũng có thể gây hại. Các tác động có thể bao gồm: nôn mửa, chán ăn, đau bụng, đau đầu và tiêu chảy,... Khi hít phải các bột oxit kẽm, khói chứa kẽm clorua có thể gây tổn thương cho phổi, niêm mạc hô hấp, tiếp xúc lâu có thể bị lở loét.

Ngoài ra, nếu tiêu thụ quá nhiều kẽm sẽ dẫn đến thay đổi và giảm khả năng hấp thụ các kim loại có lợi khác, giảm hiệu quả của một vài loại thuốc. Nếu lượng kẽm dư thừa lớn có thể gây ngộ độc hệ thần kinh, ảnh hưởng đến sinh sản, giảm chức năng miễn dịch và thậm chí là gây ung thư.

#### ❖ *Tác động của Cadimi*

Cadimi mặc dù giống kẽm về đặc tính hóa học, tuy nhiên khác với kẽm nguyên tố không thể thiếu ở các hệ sinh học, Cd lại là một trong số rất ít nguyên tố không có lợi cho sinh vật cũng như cơ thể con người. Cadimi được biết đến là một nguyên tố ảnh hưởng xấu đến hoạt động của các enzym đất và nó cũng rất độc với các sinh vật sống. Trong nước đối với các sinh vật tính độc của Cd được đánh giá ngang hàng với niken và crom (II),... có phần kém độc hơn  $Hg(CH_3)_2$ . Tuy nhiên, mức độ tác động sẽ khác nhau do từng điều kiện của sự ảnh hưởng Cd và với mỗi loài là khác nhau. Thực vật dễ dàng nhiễm Cd từ đất bị ô nhiễm bởi các nguồn chứa Cd (rơi xuống từ không khí, từ nước và phân bón). Với thực vật hàm lượng 0,02-1 mgCd/L sẽ ảnh hưởng đến quá trình quang hợp và kìm hãm sự phát triển của chúng.

Cadimi đi vào cơ thể con người chủ yếu qua ăn uống hoặc tiếp xúc với bụi chứa Cd,... Trong cơ thể người, Cd được vận chuyển trong máu nhờ liên kết với các tế bào máu đỏ và các protein phân tử khối cao trong sinh chất, đặc biệt là anbumin. Nó được tích lũy chủ yếu trong gan (20%), thận (30%) và nó tồn tại rất lâu. Tùy vào liều lượng và quá trình tiếp xúc Cd có thể gây độc cấp tính và mãn tính cho con người. Nhiễm độc cấp tính có thể xảy ra khi ăn hoặc uống phải thực phẩm có nồng độ Cd tương đối cao, trường hợp nặng có thể gây viêm dạ dày, ruột, cơ cơ thượng vị, đôi khi có thể nôn ra máu và tiêu chảy. Nếu vô tình hít phải Cd trong khói bụi chứa có

thể gây ra viêm và phù nề phổi. Và khi hít phải một lượng lớn Cd có thể gây tử vong. Không khí có nồng độ  $Cd^{2+}$   $25mg/m^3$  sẽ gây chết người trong vòng 2 giờ tiếp xúc. Đối với độc mãn tính, việc nhiễm Cd trong lâu dài sẽ gây ra các bệnh như: bệnh phổi mãn, bệnh ống thận mãn, bệnh khí thũng và các ảnh hưởng đến xương, hệ tim mạch cũng có thể gây ung thư [3].

#### ***1.1.4. Thực trạng ô nhiễm trong môi trường nước tại Việt Nam***

Hiện nay, ô nhiễm kim loại nặng đã trở thành một trong những vấn đề môi trường nghiêm trọng, là mối quan tâm của toàn thế giới. Sự hiện diện của các kim loại nặng dù là ở dạng vết cũng tác động xấu cho cả hệ thực vật và động vật. Với sự phát triển nhanh chóng của nhiều ngành nông nghiệp, công nghiệp (khai thác mỏ, sản xuất năng lượng và nhiên liệu, phân bón, thuốc trừ sâu, luyện kim, sắt thép, mạ điện, điện phân, thăm thâu điện, da, sản xuất thiết bị điện,...) và hàng không vũ trụ lắp đặt năng lượng nguyên tử, chất thải có chứa kim loại trực tiếp hoặc gián tiếp thải ra môi trường gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng, thậm chí đe dọa tính mạng con người.

Theo báo cáo hiện trạng môi trường quốc gia giai đoạn 2016-2020 của Bộ Tài nguyên môi trường tuy phần lớn các thông số chất lượng nước dưới đất ở nước ta nằm trong ngưỡng quy định của QCVN 09-MT:2015/BTNMT. Tuy nhiên, hiện tượng ô nhiễm KLN và amoni trong nước dưới đất vẫn được ghi nhận ở hầu hết các địa phương có lượng khai thác, sử dụng lớn như (Hà Nội, Vĩnh Phúc, Hà Nam, Hải Dương, Thái Bình, Thanh Hóa, Nghệ An, Hà Tĩnh, Quảng Bình, Thừa Thiên Huế, Long An, Đồng Nai, Bình Dương, TP. Hồ Chí Minh,...). Ô nhiễm asen trong nước dưới đất chủ yếu xảy ra ở khu vực đồng bằng Bắc Bộ [9].

#### ***❖ Ô nhiễm kim loại nặng từ hoạt động nông nghiệp***

Nguồn phát thải kim loại nặng chủ yếu trong nông nghiệp là ngành chăn nuôi. Trong đó, chăn nuôi lợn là ngành phát thải kẽm chủ yếu. Nguyên nhân là do việc bổ xung oxit kẽm (ZnO) với hàm lượng cao hơn so với quy định trong thức ăn cho lợn để phòng ngừa tiêu chảy.

Theo thống kê năm 2020 tại Việt Nam, môi trường phải tiếp nhận hơn 144 triệu  $m^3$  nước thải chăn nuôi (từ 3 đối tượng chính là trâu, bò, lợn) [10]. Với hình thức chăn nuôi nông hộ nhỏ lẻ thiếu sự đầu tư hệ thống xử lý nước thải dẫn đến một lượng lớn nước thải chứa đồng (Cu) và Zn xả ra môi trường. Hai kim loại này là hai trong nhiều yếu tố gây ô nhiễm kim loại nặng trong đất [11].

Thêm vào đó, việc sử dụng các phân bón hóa học có hàm lượng lớn kim loại nặng (Cu, Mn và Zn), thuốc bảo vệ thực vật và thuốc trừ nấm,... cũng gây ra các vấn đề như: sự tích lũy các kim loại nặng trong cây trồng, trong đất và các vấn đề về ô nhiễm kim loại nặng trong nước.



### ❖ Ô nhiễm kim loại nặng từ hoạt động công nghiệp

Hoạt động công nghiệp được đánh giá là ngành phát thải chính kim loại nặng vào môi trường nước với các hoạt động từ các nhà máy mạ điện, nhà máy cơ khí, nhà máy luyện kim, nhà máy hóa chất... Trong đó lĩnh vực mạ được coi là hoạt động chủ yếu gây ra ô nhiễm kẽm trong thực tế. Nước thải ngành xi mạ chứa các muối vô cơ và kim loại nặng với hàm lượng cao. Các chất ô nhiễm chính là Cr, Cu, Ni và Zn hoặc các độc tố như xianua, muối sunfat, cromat,... tùy theo yêu cầu của lớp mạ và muối kim loại được sử dụng. Các nguyên tố như Cu, Zn, Cd, Hg,.. thường được phát hiện trong nước thải của các nhà máy kim loại màu sản xuất ô tô và nước thải chứa 13 mg Cu/l, 10 mg Pb/l, 1mg Zn/l sẽ gây ô nhiễm rất nghiêm trọng [12].

Khai khoáng công nghiệp: Hoạt động khai khoáng thải ra bùn và đất đá chứa nhiều hóa chất độc hại khó xử lý, ion kim loại tồn tại với hàm lượng lớn trong đó không được xử lý mà thải bỏ trực tiếp ra môi trường gây ô nhiễm. Một số nghiên cứu trước đây đã cho thấy, hàm lượng các nguyên tố kim loại nặng trong đất thường dao động mạnh hơn là trong đá mẹ. Sự chênh lệch này có khi lên đến cả trăm lần giữa hàm lượng cao nhất và thấp. Hàm lượng của Zn trong đất thường dao động từ khoảng 10 - 300 mg/kg [13].

Theo thống kê của Bộ Tài nguyên và Môi trường năm 2018, trên phạm vi cả nước có tới hơn 5000 nghìn điểm mỏ và điểm khai thác khoáng sản. Trong số đó, 10 khu vực khai khoáng phân tán, nhỏ lẻ được khoanh vùng thuộc địa bàn các tỉnh Yên Bái, Bắc Kạn, Đắk Nông, Phú Thọ, Quảng Nam, Hải Dương, Gia Lai với các khoáng sản chì-kẽm, chì-kẽm chứa mangan, cao lanh, quặng vàng gốc, sét gồm, bzan cột, bôxít, đá ốp lát. Theo báo cáo công tác bảo vệ môi trường năm 2020 của Bộ Công Thương, các hoạt động khai thác này đã phát sinh khoảng 150 triệu m<sup>3</sup> đất, đá bóc, hơn 100 triệu m<sup>3</sup> nước thải và hàng nghìn tấn chất thải khác mỗi năm. Đây cũng là nguồn gia tăng KLN trong môi trường [9].

Tại 4 vùng khai thác mỏ đặc trưng ở Thái Nguyên là: mỏ thiếc ở núi Pháo, mỏ than Núi Hồng, mỏ sắt Trại Cau, và mỏ chì - kẽm ở làng Hích (xã Tân Long, huyện Đồng Hỷ) đang là những điểm nóng về môi trường, bởi ở đây không chỉ có thiếc, chì, kẽm mà còn có Asen và Cadimi là hai kim loại nặng có ảnh hưởng rất lớn đối với sức khỏe của con người. Mẫu đất chứa hàm lượng cao các kim loại nặng (Cd, Pb và Zn) được thu tại xã Tân Long khu vực có mỏ chì-kẽm; mẫu đất tại xã Hà Thượng nơi có mỏ thiếc được xác định là tập trung nhiều As với hàm lượng vượt quá quy chuẩn cho phép [4].

Một số sự cố môi trường từ các hoạt động công nghiệp cũng gây ảnh hưởng rất lớn đến môi trường. Chẳng hạn như sự cố vỡ bể chứa bùn thải chì kẽm tại nhà

máy tuyền nổi chì kẽm của Công ty TNHH CKT tại huyện Bảo Lâm, tỉnh Cao Bằng năm 2016. Sự cố do vỡ ống thoát nước nằm dưới đáy hồ chứa bùn thải này đã làm cho gần 2000m<sup>3</sup> bùn thải thoát ra ngoài môi trường đi vào các khu vực canh tác, khe suối và sông Gâm khu vực Bắc Mê, Hà Giang. Thành phần bùn thải thoát ra ngoài bao gồm bột đá, quặng chưa xử lý, oxit của Điều này đã khiến cho môi trường đất của khu vực sản xuất nông nghiệp lân cận bị ô nhiễm. Nước sông Gâm cũng đã bị ô nhiễm nặng, tạm thời không sử dụng được cho sinh hoạt và sản xuất. Thêm vào đó, một lượng lớn cá tự nhiên, khoảng 01 tấn cá lồng nuôi đã bị chết [9].

Ngoài ra, nước thải khi chưa được xử lý thải ra môi trường từ các quá trình khai khoáng công nghiệp cũng chứa lượng lớn kim loại nặng. Những kim loại này tồn tại ở dạng hợp chất khó phân hủy và khi chúng được thải trực tiếp ra môi trường sẽ gây ô nhiễm kim loại nặng.

## **1.2. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP LOẠI BỎ KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC THẢI**

Kim loại nặng khó bị phân rã trong tự nhiên và nó là chất ô nhiễm có thể dễ dàng tìm thấy nó trong môi trường đặc biệt là môi trường đất và nước. Một số kim loại nặng có lợi cho con người khi ở một hàm lượng cho phép (Zn, Cu, Fe) tuy nhiên, khi ở hàm lượng cao chúng lại là chất có hại, một số kim loại nặng còn có độc tính cao (Cd, Pb và Hg) có thể gây độc nghiêm trọng khi tiếp xúc với nó.

Một số phương pháp đang được sử dụng để loại bỏ các ion kim loại nặng từ nước thải như: trao đổi ion, kết tủa hóa học, xử lý điện hóa, công nghệ màng lọc, hấp phụ trên than hoạt tính, hấp phụ bằng vật liệu sinh học,... Mỗi phương pháp này đều có những ưu và nhược điểm riêng, việc lựa chọn phương pháp xử lý nào sẽ tùy thuộc vào mục đích và hoàn cảnh [14].

### **1.2.1. Trao đổi ion**

Phương pháp trao đổi ion thực chất là tách các ion không mong muốn ra khỏi dung dịch và thay thế chúng bằng những ion khác. Trao đổi ion là một trong những phương pháp hóa học phổ biến được sử dụng để loại bỏ KLN trong nước thải. Quá trình này sẽ được diễn ra trong một thiết bị chuyên dụng có chứa cột trao đổi ion, đây là quá trình trao đổi ion diễn ra giữa hai pha lỏng-rắn, giữa các ion KLN có trong dung dịch và các ion pha rắn (hạt nhựa trao đổi ion) [15]. Các chất tham gia vào trao đổi ion thường là chất vô cơ, hữu cơ.

Khi thực hiện, các kim loại như Pb, Zn, Cu, Hg, hợp chất As, P, CN các chất lỏng phóng xạ,... sẽ được tách ra khỏi nước thải theo cơ chế phản ứng thuận nghịch:

$$RmB + mA \Leftrightarrow mRA + B$$

Ưu điểm của phương pháp này là có thể thực hiện ở quy mô lớn với nhiều kim loại khác nhau. Tuy nhiên, phương pháp này đòi hỏi chi phí vận hành khá cao, tốn nhiều thời gian, tiến hành khá phức tạp do phải hoàn nguyên vật liệu trao đổi mà hiệu quả mang lại cũng không cao.

### **1.2.2. Kết tủa hóa học**

Kết tủa hóa học xử lý kim loại nặng trong nước là phương pháp dựa trên phản ứng hóa học giữa ion kim loại cần tách với chất được đưa vào nước để tách ion này. Ở điều kiện pH thích hợp phản ứng hóa học sẽ diễn ra tạo thành chất kết tủa lắng xuống đáy, lúc này kim loại nặng được tách ra khỏi nước [15].

Phương pháp kết tủa kim loại dưới dạng hydroxit bằng cách trung hòa đơn giản các chất thải axit thường được sử dụng. Độ pH kết tủa tối đa của tất cả các kim loại là không giống nhau, pH tối ưu được tìm thấy trong khoảng 7 – 10,5 tùy theo giá trị cực tiểu cần tìm để loại bỏ KLN mà không gây ra độc hại. Trong nước thải có chứa nhiều KLN sẽ càng thuận tiện cho quá trình kết tủa.

Có thể thấy, pH đóng một vai trò rất quan trọng trong phương pháp kết tủa kim loại. Vì vậy, quá trình xử lý cần phải chọn tác nhân trung hòa và điều chỉnh pH cho phù hợp. Phương pháp kết tủa có ưu điểm là rẻ tiền có thể ứng dụng rộng rãi. Tuy nhiên, nhược điểm là hiệu quả không cao, phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nhiệt độ, pH và bản chất kim loại.

### **1.2.3. Oxy hóa-khử**

Oxy hóa-khử là một phương pháp thông dụng thường dùng để xử lý kim loại nặng trong nước thải ô nhiễm khi mà phương pháp sinh học không thể xử lý được. Phương pháp này có nguyên tắc dựa trên sự chuyển từ dạng này sang dạng khác bằng sự có thêm electron (khử) hoặc mất electron (oxy hóa) một cặp được tạo bởi sự cho nhận electron được gọi là hệ thống oxy hóa-khử: Khử  $\Leftrightarrow$  Oxy hóa<sup>n+</sup> + ne<sup>-</sup>

Một số chất oxy hóa như Clo, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hay kết hợp O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>... Cơ chế của phương pháp này diễn ra nhằm nhiệm vụ tách các chất ô nhiễm độc hại chuyển thành chất ít độc và tách chúng ra khỏi nước. Các chất khử như Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, FeSO<sub>4</sub>,... được sử dụng trong trường hợp nước thải chứa các chất dễ bị khử. Phương pháp này được sử dụng để tách các chất như Cr, As, Pb,... ra khỏi nước thải. Quá trình này có tốc độ xử lý cao tuy nhiên hạn chế của nó là tốn hóa chất.

### **1.2.4. Điện hóa**

Các quá trình như điện phân, khử ion bằng điện và thẩm tách bằng điện là cơ sở của công nghệ điện hóa xử lý nước, các thiết bị được lắp đặt tại nơi xử lý tương ứng với các quá trình nói trên là máy điện phân (electrolyzer), máy khử ion điện (electrodeionizer) và máy thẩm tách điện (electrodialyser).

KLN được tác bằng cách nhúng các điện cực vào nước thải có chứa KLN và

cho dòng điện một chiều chạy qua. Ứng dụng sự chênh lệch điện thế giữa hai điện cực kéo dài vào bình điện phân để tạo ra một điện trường định hướng, các ion sẽ chuyển động trong điện trường này. Các anion chuyển dịch về anot, các cation về catot. Khi mà điện áp đủ lớn phản ứng sẽ diễn ra ở mặt phân cách chất dung dịch điện cực:

Ở catot: oxy hóa phát ra các electron:  $A + e^- \Rightarrow A$

Ở anot: khử với việc thu các electron:  $C - e^- \Rightarrow C$

Phương pháp này có ưu điểm là không cần bổ sung hóa chất, làm sạch có hiệu quả với nước thải nhiễm dầu, chất béo, protein, sản phẩm dầu, các chất hoạt động bề mặt, thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu, phenol, muối của các kim loại nặng, các chất độc hại khác. Ngoài ra, phương pháp điện hóa nhanh, hiệu quả xử lý cao, ít độc hại tuy nhiên lại tốn kém điện năng.

### 1.2.5. Hấp phụ

Hấp phụ là quá trình xảy ra khi một chất khí hay chất lỏng (chất bị hấp phụ) bị hút trên bề mặt một chất hấp phụ hoặc là sự gia tăng nồng độ của chất này trên bề mặt của chất khác. Các chất hấp phụ được lựa chọn thường có bề mặt rắn với cấu trúc xốp, thuận lợi cho sự gắn các chất bị hấp phụ từ pha mang lên bề mặt của chúng. Hấp phụ còn bao gồm cả quá trình giải hấp, đây là quá trình mà chất bị hấp phụ sẽ được giải phóng ra khỏi bề mặt của của chất hấp phụ.

Nghiên cứu hấp phụ thường tập chung vào hai kỹ thuật hấp phụ chủ yếu là hấp phụ tĩnh (hấp phụ theo dạng mẻ) và hấp phụ động (dạng cột).

#### ❖ Hấp phụ dạng tĩnh

Kỹ thuật hấp phụ dạng tĩnh thường quan tâm đến dung lượng hấp phụ (khối lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị chất hấp phụ thường có đơn vị là mg/g). Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình này thường là pH dung dịch, nhiệt độ, thời gian, nồng độ chất bị hấp phụ và chất hấp phụ. Lợi ích của kỹ thuật này là dễ dàng thực hiện và tính toán thiết kế.

#### - Một số mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Các đặc trưng hấp phụ của một chất hấp phụ như ái lực liên kết của nó với chất bị hấp phụ cụ thể thường được đánh giá bằng sử dụng các đường đẳng nhiệt. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được sử dụng để phân tích kết quả thu được khi loại bỏ các chất bị hấp phụ bằng cách hấp phụ từ vật liệu sinh học nhằm mô tả hợp lý sự cân bằng giữa lượng bị hấp phụ (các ion kim loại bị hấp phụ trên bề mặt sinh khối) và phần còn lại trong dung dịch.

#### *Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir*

Đây là một mô hình đẳng nhiệt thông dụng mô tả quá trình hấp phụ một lớp đơn phân tử trên bề mặt vật rắn [15].

- Mô hình đẳng nhiệt Langmuir có thể được biểu diễn như sau:

$$q = q_m \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (1)$$

- Dạng tuyến tính của mô hình Langmuir:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C}{q_m} \quad (2)$$

- Có thể xác định được tham số cân bằng  $R_L$  từ giá trị  $K_L$ :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (3)$$

( $0 < R_L < 1$  thể hiện hấp phụ tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir)

Trong đó:

$q$  là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g);

$q_m$  là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g);

$K_L$  là hằng số (cân bằng) hấp phụ Langmuir (giá trị này phụ thuộc vào bản chất hệ hấp phụ và nhiệt độ);

$C$  là nồng độ dung dịch hấp phụ.

### ***Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich***

Mô hình này được Freundlich thiết lập khi nghiên cứu thực nghiệm về sự hấp phụ trong pha lỏng, trên cơ sở sự hấp phụ không đồng nhất trên bề mặt vật liệu.

- Mô hình đẳng nhiệt Freundlich được biểu diễn bằng một hàm mũ, có dạng:

$$q = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

Để xác định các hằng số, mô hình được đưa về dạng tuyến tính như sau:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Trong đó:

$K_f$  là hằng số hấp phụ Freundlich đặc trưng cho dung lượng hấp phụ và cường độ hấp phụ

$n$  là một tham số thực nghiệm ( $n > 1$ )

$C_e$  là nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch tại trạng thái cân bằng

### **❖ Hấp phụ dạng cột**

Kỹ thuật hấp phụ dạng cột mục tiêu xác định là hiệu suất hấp phụ, thời gian bão hòa và thời gian thoát. Ở kỹ thuật này, vật liệu hấp phụ thường được đưa vào các cột hấp phụ với dòng dung dịch chứa chất bị hấp phụ được đưa vào liên tục, các yếu tố được quan tâm chính trong kỹ thuật này là pH, chiều cao cột vật liệu, lưu lượng dòng vào và nồng độ chất bị hấp phụ. Kỹ thuật này thường được ứng dụng trong quy mô thực nghiệm hoặc công nghiệp.

### - **Động học của sự hấp phụ cột**

Kết quả hấp phụ được mô hình hóa bằng hai mô hình động học, bao gồm mô hình Thomas và Yoon-Nelson.

#### **Mô hình Thomas**

Đây là một trong những phương pháp lý thuyết được sử dụng phổ biến nhất trong phân tích hiệu suất của cột. Mô hình Thomas giả định rằng sự hấp phụ trong cột hấp phụ không có sự phân tán dọc trục vì lực thúc đẩy tốc độ tuân theo phản ứng thuận nghịch bậc hai động học [16]. Phương trình mô hình dạng phi tuyến tính được mô tả trong công thức (6) [17]:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{th}}{Q} q_o m - k_{th} C_o t\right)} \quad (6)$$

#### **Mô hình Yoon-Nelson**

Mô hình này đơn giản hơn các mô hình khác và không yêu cầu dữ liệu liên quan đến điều kiện vận hành cột và đặc tính của các lớp chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Mô hình Yoon-Nelson được xây dựng dựa trên giả thiết rằng tốc độ giảm của quá trình hấp phụ tỷ lệ với tỷ số giữa nồng độ sau khi hấp phụ và nồng độ ban đầu của chất hấp phụ [18].

Mô hình dạng phi tuyến tính được mô tả trong công thức (7) [19]:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{\exp(K_{YN}t - K_{YN}\tau)}{1 + \exp(K_{YN}t - K_{YN}\tau)} \quad (7)$$

#### **1.2.6. Hấp phụ sinh học**

Hấp phụ sinh học là sự hấp phụ mà vật liệu sử dụng cho quá trình hấp phụ có nguồn gốc từ sinh vật như: thực vật thủy sinh tảo, bèo cái, rau muống,... hay sinh khối của nấm, tảo, vi khuẩn và các phế liệu của công nghiệp lên men, chế biến và sản xuất nông nghiệp,...

Ưu điểm của quá trình hấp phụ sinh học đối với các phương pháp xử lý thông thường là: nguyên liệu dễ kiếm, thân thiện với môi trường, tiết kiệm chi phí, hiệu quả cao, giảm bùn hóa học và sinh học, có khả năng tái sinh và thu hồi kim loại.

Nhược điểm của hấp phụ sinh học là thời gian bão hòa sớm. Khi đó, quá trình giải hấp phải được diễn ra nhằm loại bỏ các kim loại ra khỏi bề mặt chất hấp phụ trước khi tiếp tục sử dụng. Tiềm năng cải tiến quy trình sinh học (ví dụ thông qua kỹ thuật di truyền của tế bào) bị hạn chế do các tế bào không chuyển hóa được.

Cơ chế của quá trình hấp phụ kim loại bằng sinh học là một quá trình phức tạp. Nó bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như: hiện trạng sinh khối (sinh vật sống và chết), loại vật liệu sinh học, tính chất của dung dịch kim loại cần xử lý và điều kiện môi trường như pH, nhiệt độ,....

Sự hấp phụ kim loại bởi các sinh khối khô chủ yếu ở chế độ thụ động. Bằng các nghiên cứu sự hấp phụ của Cr (VI) và Fe (III) trên *Streptococcus Equisimilis*, *S. cerevisiae* và *Aspergillus niger*, Ahluwalia và Goyal (2007) đã xác nhận rằng sự hấp phụ kim loại của vi sinh vật xảy ra trong hai giai đoạn: sự hấp phụ thụ động xảy ra ngay lập tức và diễn ra từ từ [20]. Giai đoạn đầu tiên được cho là sự hấp phụ vật lý hoặc trao đổi ion ở bề mặt tế bào, đạt được sự cân bằng hấp phụ trong vòng 30-40 phút. Do đó, chế độ thụ động không phụ thuộc vào năng lượng mà chủ yếu qua các nhóm chức năng hóa học của vật liệu, bao gồm tế bào và đặc biệt là thành tế bào, trong khi chế độ chủ động phụ thuộc vào sự trao đổi chất và liên quan đến vận chuyển và lắng đọng kim loại.

Các yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ sinh học của vật liệu bao gồm nhiệt độ, pH, thời gian tiếp xúc, nồng độ ion kim loại đầu vào và khối lượng vật liệu.

Phương pháp hấp phụ sinh học thường được nhiều tác giả sử dụng xử lý các kim loại nặng trong môi trường nước. Những vật liệu sinh học có nguồn gốc từ sinh khối tảo, nấm, vi khuẩn, phụ phẩm nông nghiệp,... đã được sử dụng để thu hồi kim loại nặng. Gần đây, phương pháp này nổi lên như một lựa chọn hiệu quả, chi phí thấp và thân thiện với môi trường [21,22]. Trong phương pháp này, việc lựa chọn sinh khối khô được cho là ưu thế hơn so với sinh khối sống. Bởi vì, các tế bào sống có thể bị chết đi do ảnh hưởng từ KLN có trong nước thải và các tế bào này cũng đòi hỏi bổ sung chất dinh dưỡng do đó có thể làm tăng BOD và COD trong nước thải cần xử lý. Ngược lại, việc sử dụng vật liệu sinh học là sinh khối khô sẽ không bị ảnh hưởng bởi KLN và chúng có thể tái sinh, tái sử dụng.

### **1.3. NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG VI KHUẨN LAM TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ**

#### **1.3.1. Vi khuẩn lam *Spirulina platensis***

*Spirulina platensis* (còn có tên gọi là *Spirulina Jenneri* hoặc *Arthosphira platensis*) là một vi khuẩn lam gram âm đa bào, có hình dạng sợi xoắn màu xanh lục, gồm các tế bào riêng lẻ. Chúng phân bố rộng khắp trong môi trường như đất, nước ngọt, nước lợ, nước mặn và cả suối nước nóng [23].

Năm 1964 *Spirulina* được phát hiện từ một loại bánh (thực chất là tảo vớt từ hồ Chad rồi phơi khô) của thổ dân vùng Kanem, Cộng hòa Chad. Từ cuối những năm 1970, tảo *Spirulina* được sản xuất đại trà ở một số nước như Mỹ, Nhật Bản, Trung Quốc, Ấn Độ, Thái Lan, Đài Loan, Cuba và Việt Nam. Vào đầu năm 1978 đã được sản xuất theo hướng thương mại hóa. Đặc điểm nổi bật của *Spirulina platensis* là có hàm lượng protein cao với thành phần axit amin khá cân bằng, giàu vitamin đặc biệt

là vitamin B12. Ngày nay, *Spirulina platensis* được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực sức khỏe và làm đẹp. Lợi ích sức khỏe của *Spirulina platensis* chính là hiệu ứng chống oxy hóa, điều hòa miễn dịch và giảm tình trạng dễ bị viêm nhiễm liên quan đến stress oxy hóa [23]. Sinh khối của vi khuẩn lam *Spirulina platensis* có giá trị dinh dưỡng làm thực phẩm chức năng cho người và động vật, nguồn phân bón sinh học và được ứng dụng trong xử lý môi trường.

*Spirulina platensis* TH là một chủng vi khuẩn lam địa phương, có nguồn gốc từ vùng ven biển Thanh Hóa. Đây là loại vi khuẩn lam đa bào dạng sợi, bao gồm các tế bào riêng lẻ có màu xanh lam (prokaryote), sợi tảo có dạng xoắn kết hợp cùng với sự có mặt của các không bào khí giúp chúng nổi được trên bề mặt dịch lỏng. pH tối ưu sinh trưởng của chủng tảo này là từ 8,5-10, nhiệt độ tối ưu là 35-37°C nhờ đặc điểm sinh trưởng này chúng ít bị lây nhiễm bởi các loại tảo khác. Đặc biệt chủng vi khuẩn này còn có khả năng sinh trưởng rất tốt tạo ra một lượng sinh khối vô cùng lớn.

### 1.3.2. Tình hình nghiên cứu trên thế giới

Không chỉ được biết đến như một nguồn thực phẩm chức năng mà khả năng xử lý môi trường của vi khuẩn lam *Spirulina* đã được nghiên cứu tại nhiều Quốc gia. Trong đó, sử dụng vi khuẩn lam *Spirulina platensis* làm vật liệu hấp phụ sinh học các KLN trong nước đang được chú ý trong những năm gần đây. Các nghiên cứu về sự hấp phụ ion KLN của *Spirulina platensis* đã được đánh giá trên 1 kim loại đơn lẻ như Cd, Pb, Cu [24]; Cr (III) [25]; Cu, Cd, Ni, Cr, Pb và Co [26] và trên nhiều kim loại cùng lúc [27].

Nghiên cứu của Al-homaidan 2015 cho thấy *Spirulina platensis* là một nguồn nguyên liệu tốt để loại bỏ KLN khỏi môi trường nước, quá trình này khả thi, đáng tin cậy và thân thiện với môi trường. Với hiệu suất hấp phụ  $Cd^{2+}$  cao nhất lên tới 87,69% ở điều kiện pH, nhiệt độ, thời gian tiếp xúc và nồng độ kim loại đầu vào tối ưu [28].

Nghiên cứu so sánh khả năng hấp phụ Cd, Cu và Pb của các vật liệu như than hoạt tính, sinh khối khô *Chlorella vulgaris* và *S.platensis* của tác giả Peter và cộng sự năm 2015 cho thấy, so với tảo *Chlorella* và than hoạt tính thì *S.platensis* có dung lượng hấp phụ cao hơn. Cụ thể, dung lượng hấp phụ tối đa của *S.platensis* đối với Pb, Cd và Cu tương ứng là 370, 201 và 165 mg/g, trong khi đó dung lượng hấp phụ tối đa của *Chlorella* tương ứng là 114, 161 và 138 mg/g và khả năng hấp phụ thấp nhất được ghi nhận là than hoạt tính với dung lượng hấp phụ 86, 134 và 43 mg/g [29].

Việc cố định sinh khối vi khuẩn lam lên chất mang cũng đã được nghiên cứu. Sun và cộng sự năm 2019 với việc sử dụng vật liệu từ *Spirulia platensis* gắn với Polyacrylamide thử nghiệm trên các kim loại đơn lẻ là  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  và hệ hai kim loại kết hợp ( $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$ ), ( $Cd^{2+}$  và  $Pb^{2+}$ ). Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng vật



liệu hấp phụ từ *Spirulia platensis* và Polyacrylamide có khả năng hấp phụ tốt đối với  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$ . Đường đẳng nhiệt hấp phụ phù hợp với mô hình Langmuir đối với  $Pb^{2+}$  và đẳng nhiệt Freundlich đối với  $Cd^{2+}$ , tương ứng với khả năng hấp phụ  $Pb^{2+}$  tối đa là 337 mg/g và  $Cd^{2+}$  là 232 mg/g. Đối với hệ hai kim loại cho thấy sự ức chế hấp phụ giữa các kim loại với nhau [30].

Đối với các dòng chảy liên tục việc cố định vi khuẩn lam *Spirulia platensis* trên cột với vật liệu mang cũng đã được thử nghiệm để nhằm tăng hiệu quả loại bỏ kim loại nặng. Gokhale và cs 2009 đã cố định vật liệu hấp phụ từ *Spirulia platensis* trên cột có chiều cao là 15, 22 và 28 cm để loại bỏ Cr(VI), kết quả mô hình của họ phù hợp nhất với mô hình động học Thomas và Yoon-Nelson với  $R^2$  từ 0,97 đến 0,99 [31]. Tiềm năng hấp phụ sinh học của *Spirulia platensis* trên cột để xử lý Pb(II) cũng đã được nghiên cứu [32].

Ngoài ra, Celekli và Bozkurt (2011) cũng đã sử dụng *Spirulina platensis* để hấp phụ các ion cadimi và niken [33]. Chiết xuất *S. platensis* hòa tan trong nước được sử dụng để loại bỏ các ion Cr(VI) khỏi nước thải công nghiệp (Kwak và cộng sự, 2015) [34]. Bốn loại sinh khối với các thành phần sinh hóa khác nhau của *Arthrospira (Spirulina) platensis* đã được sử dụng để loại bỏ các ion đồng và niken [35]. Tất cả các nghiên cứu đều khuyến nghị sử dụng sinh khối khô của *S. platensis* làm chất hấp phụ sinh học để loại bỏ kim loại nặng.

#### **1.3.4. Tình hình nghiên cứu tại Việt Nam**

*Spirulina* được nhập nội vào nước ta năm 1972 từ Pháp. Kể từ đó các nghiên cứu về điều kiện tác động lên vi khuẩn lam này được phổ biến nhằm đẩy nhanh quá trình thích ứng của chúng với điều kiện khí hậu tại Việt Nam. Các ứng dụng nguồn vi khuẩn lam này cũng được đi sâu nghiên cứu ở các lĩnh vực như: là nguồn thực phẩm chức năng giàu dinh dưỡng cho con người và động vật, nguồn phân bón sinh học và khả năng xử lý môi trường.

Nghiên cứu của Minh Thị Thảo và cộng sự năm 2017, về khả năng hấp phụ kim loại Cu(II) và Pb(II) của *Spirulina platensis* cho thấy sinh khối khô của vi khuẩn lam này có thể loại bỏ được Cu(II) và Pb(II) trong nước. Hiệu suất cao nhất đạt được lên tới 91,2% đối với Cu(II) và 92,5% đối với Pb(II). Dung lượng hấp phụ Cu(II) tối đa đạt 312,5 mg/g và Pb(II) đạt 256,4 mg/g [36].

Phạm Duy Mạnh (2020) đã chỉ ra rằng *Spirulia platensis* có khả năng phát triển và tăng sinh khối trong môi trường có sự hiện diện của các KLN cụ thể là Pb và Zn. Chúng vi khuẩn lam *Spirulia platensis* có nguồn gốc tại huyện Bình Chánh, TP.Hồ Chí Minh được sử dụng trong nghiên cứu này có thể loại bỏ Pb và Zn tại nồng độ bổ sung ban đầu lần lượt là 1,5 và 4 mg/L (nồng độ thực tế được ghi nhận trong nước thải đầu ra của các hoạt động phát thải). Nghiên cứu này cũng cho thấy khả

năng ứng dụng loài vi khuẩn lam *Spirulina* bản địa, hiện diện phong phú ở rất nhiều nơi tại Việt Nam trong việc loại bỏ KLN khỏi môi trường nước với việc sử dụng vật liệu hấp phụ là sinh khối sống [37].

Đã có rất nhiều loại sinh khối khác nhau đã được nghiên cứu, và sinh khối *Spirulia platensis* được cho là một ứng cử viên để loại bỏ kim loại nặng [28]. Ưu điểm của sinh khối *Spirulia platensis* để xử lý nước thải là tính khả dụng rộng rãi, chi phí thấp và hiệu quả loại bỏ kim loại nặng cao [38]. Chúng có nhu cầu dinh dưỡng thấp, có khả năng tự dưỡng sinh ra sinh khối lớn và thường không sản sinh ra các chất độc hại như các sinh vật và vi sinh vật khác như vi khuẩn và nấm. Chính vì vậy, *Spirulia platensis* được lựa chọn cho nghiên cứu này.

Các nghiên cứu trên hầu hết đều thử nghiệm với nước thải giả định. Mặt khác, thông tin tìm hiểu về nước thải chứa KLN (cadimi và kẽm) cho thấy chúng được thải ra môi trường từ nhiều hoạt động khác nhau và chủ yếu là nước thải từ công nghiệp xi mạ. Tuy nhiên, trong các nguồn nước thải không chỉ chứa một thành phần chất gây ô nhiễm là kim loại cadimi và kẽm mà còn nhiều KLN khác. Chính vì vậy, với mục tiêu của đề tài là đánh giá khả năng xử lý cadimi và kẽm của vật liệu hấp phụ sinh học được tạo ra từ sinh khối của vi khuẩn lam *Spirulina platensis*, nghiên cứu sẽ sử dụng nước thải giả định chứa cadimi và kẽm được pha từ muối  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

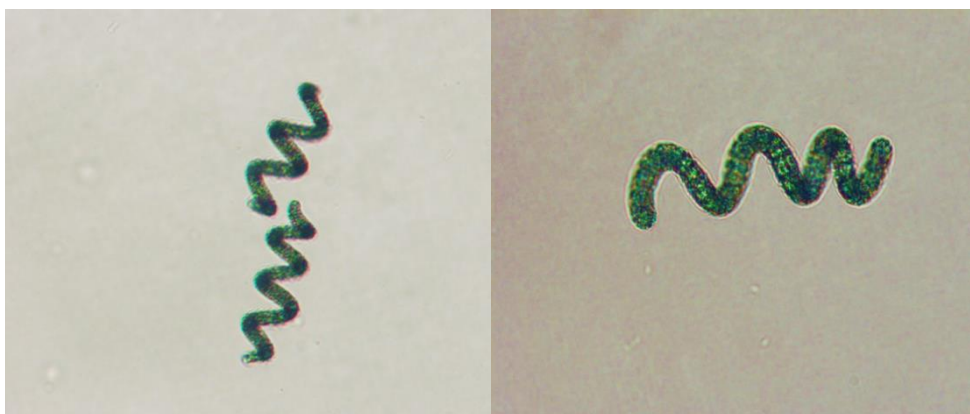
## CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

#### 2.1.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

- Đối tượng nghiên cứu

+ Chủng vi khuẩn lam *Spirulina platensis* TH (*S.platensis* TH) được phân lập từ vùng ven biển tỉnh Thanh Hóa và được lưu giữ trong phòng thí nghiệm Thủy sinh học môi trường – Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam.



**Hình 2.1. Hình thái *Spirulina platensis* TH dưới kính hiển vi**

*S.platensis* TH khi quan sát dưới kính hiển vi quang học Olpympos BX51 (Nhật Bản) ở vật kính 20x và 40x kết hợp với thước đo trên máy, có dạng sợi xoắn, có đặc trưng của vi khuẩn lam với màu xanh lam, đường kính vòng xoắn khoảng 34-40 $\mu$ m, chiều dài sợi từ 170 đến 200 $\mu$ m.

+ Dung dịch nước thải giả định được pha từ các muối  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$  và  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , cung cấp bởi Merck, với độ tinh khiết 99.9%.

- Phạm vi nghiên cứu

Nghiên cứu được thực hiện tại phòng thí nghiệm thuộc Phòng Thủy sinh học môi trường, Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

#### 2.1.2. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất

- Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị sử dụng cho nghiên cứu bao gồm: Cân phân tích; Nồi hấp khử trùng; Máy đo pH; Máy đo quang phổ UV-VIS; Máy khuấy từ gia nhiệt; Máy lắc; Tủ hút; Bộ hút chân không; Máy ly tâm; Máy đo cường độ ánh sáng; Máy đo phổ hấp phụ nguyên tử AAS; Máy cất nước; Sục khí;...

Dụng cụ: Ống đong thủy tinh từ 50 – 1000ml; Bình tam giác từ 250 – 1000ml; Pipet; Giấy lọc; Thìa cân; Cốc đong từ 50 – 1000ml; Bình định mức 50-500ml; Giấy bạc;...

### - Hóa chất

+ Hóa chất pha nước thải giả định sử dụng cho thí nghiệm này là  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (hãng Merck, Đức).

+ Hóa chất dùng cho việc bổ sung vào môi trường nuôi cấy tảo *Spirulina platensis* TH:  $\text{NaHCO}_3$

## 2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu hấp phụ sinh học

*Spirulina platensis* TH được nuôi trong môi trường Zarrouk trong mười ngày ở  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  và cường độ ánh sáng 2000 lux. Sau đó *S.platensis* TH được nuôi với nước thải sinh hoạt có bổ sung 8,4g  $\text{NaHCO}_3/\text{L}$  trong các bình 15 lít với thể tích nuôi là 8 lít /bình. Sinh khối tươi được thu sau 20 ngày nuôi với cường độ ánh sáng 5000 lux thời gian chiếu sáng là 12 giờ/ngày, pH 9 và thời gian sục khí là 8 giờ/ngày.

Sinh khối tươi của *S.platensis* TH thu được bằng cách ly tâm (Hettch Universal 32R, Đức) ở 6000 vòng/phút trong 10 phút. Sau đó, nó được rửa hai lần với nước cất và sấy khô ở  $80^\circ\text{C}$  trong 24 giờ trong tủ sấy ( Memmert UN55, Hàn Quốc). Sinh khối khô được nghiền và sàng (sử dụng sàng kim loại tiêu chuẩn 100  $\mu\text{m}$ ), và được bảo quản trong chai thủy tinh. Ở bước này thu được vật liệu hấp phụ cho khảo sát ở chế độ tĩnh (BioM-TH).

Ở chế độ cột, vật liệu mang được sử dụng để cố định sinh khối vi khuẩn lam phải có cấu trúc xốp, độ bền cơ học cao, có khả năng chống lại dung môi hữu cơ và sự tấn công của vi sinh vật. Khối xốp polyurethane (PUF) được lựa chọn làm vật liệu mang cho nghiên cứu này vì nó đáp ứng tất cả các điều kiện trên đặc biệt tấm PUF rất nhẹ (khối lượng riêng khoảng  $17 \text{ kg/m}^3$ ). Các bước chế tạo vật liệu như sau:

+ Bước 1: Tấm PUF được mua về và cắt thành các hình khối có kích thước 1 cm x 1 cm x 1 cm.

+ Bước 2: chuẩn bị một bình tam giác thủy tinh chứa 50ml nước cất cho vào đó 6g sinh khối khô của *S.platensis* TH và 10g khối PUF đã cắt.

+ Bước 3: Đem các bình tam giác ở bước 2 đi lắc trên máy lắc với tốc độ 120 vòng/phút trong 1 giờ. Các chất hấp phụ sinh học sau đó được lọc và lắc thêm với 150ml nước cất. Quá trình này được lặp lại nhiều lần cho đến khi loại bỏ sắc tố xanh.

+ Bước 4: Các khối ở bước 3 sau đó đã được sấy khô ở nhiệt độ  $80^\circ\text{C}$  trong 12 giờ để loại bỏ các dấu vết của độ ẩm, ta thu được vật liệu hấp phụ sinh học (BioM – TH – PUF).

### 2.2.2. Phương pháp xác định đặc trưng của vật liệu

Hình thái bề mặt của vật liệu sinh học được phát hiện bằng Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường-FESEM (Hitachi S-4800, Nhật Bản). Thành phần hóa học của

vật liệu được phân tích bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Các đặc điểm và sự thay đổi của các nhóm chức năng hiện diện trước và sau khảo sát được xác định bằng cách đo phổ  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  với máy đo phổ FT-IR.

### 2.2.3. Phương pháp thực nghiệm khảo sát hấp phụ

#### ❖ Khảo sát khả năng hấp phụ ion $\text{Cd}^{2+}$ của vật liệu ở chế độ tĩnh

Để đánh giá khả năng hấp phụ ion  $\text{Cd}^{2+}$  của vật liệu hấp phụ sinh học *Spirulina platensis* TH, các thí nghiệm về ảnh hưởng của các thông số pH, thời gian tiếp xúc, nhiệt độ, khối lượng vật liệu hấp phụ và nồng độ kim loại đã được thực hiện.

+ **Ảnh hưởng của pH**: thí nghiệm được tiến hành bằng cách thêm 1 g/L sinh khối vi khuẩn lam trong môi trường chứa ion  $\text{Cd}^{2+}$  100 mg/L, ở nhiệt độ  $20^\circ\text{C}$ , trong vòng 30 phút với độ pH thay đổi trong khoảng từ 2 đến 8. Dung dịch ban đầu được điều chỉnh đến độ pH mong muốn bằng cách bổ sung dung dịch  $\text{HNO}_3$  và  $\text{NaOH}$  loãng/đặc trước khi bổ sung vật liệu hấp phụ sinh học.

+ **Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc**: Để xác định thời gian tiếp xúc cần thiết cho các thí nghiệm cân bằng hấp phụ, dung dịch chứa ion  $\text{Cd}^{2+}$  được bổ sung vật liệu hấp phụ sinh học trong các khoảng thời tiếp xúc (10, 15, 20, 30, 40, 60, 90 và 120 phút) với điều kiện pH 6 (pH tối ưu được xác định ở thí nghiệm 1), nhiệt độ  $20^\circ\text{C}$ , nồng độ vật liệu 1 g/L và nồng độ ion kim loại đầu vào 100mg/L.

+ **Ảnh hưởng của nhiệt độ**: Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ ở 20, 26, 37 và  $46^\circ\text{C}$  đến khả năng hấp phụ ion  $\text{Cd}^{2+}$  vật liệu *Spirulina platensis* TH. Với kiện pH 6, nhiệt độ  $26^\circ\text{C}$ , thời gian lưu 90 phút, nồng độ vật liệu là 1g/L và nồng độ ion  $\text{Cd}^{2+}$  100 mg/L.

+ **Ảnh hưởng của nồng độ vật liệu**: Nghiên cứu được thực hiện với các điều kiện: nồng độ vật liệu 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5, 2 và 3 g/L, pH = 6, nhiệt độ  $26^\circ\text{C}$ , thời gian tiếp xúc 90 phút và nồng độ ion  $\text{Cd}^{2+}$  100 mg/L.

+ **Ảnh hưởng của nồng độ kim loại đầu vào**: Khảo sát trạng thái cân bằng hấp phụ sinh học, các thí nghiệm động học được thực hiện ở pH, nhiệt độ, thời gian tiếp xúc, nồng độ vật liệu (đã được đánh giá là tối ưu ở các thí nghiệm 1, 2, 3 và 4) và nồng độ ion  $\text{Cd}^{2+}$  đầu vào khảo sát là (25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 và 300 mg/L).

Trong tất cả các thử nghiệm, thể tích làm việc là 250 mL và các thí nghiệm được thực hiện lặp lại 3 lần.

#### ❖ Khảo sát khả năng hấp phụ ion $\text{Zn}^{2+}$ của vật liệu ở chế độ tĩnh

Tương tự như với  $\text{Cd}^{2+}$  các thí nghiệm giá khả năng hấp phụ ion  $\text{Zn}^{2+}$  của vật liệu hấp phụ sinh học *Spirulina platensis* TH, các thí nghiệm về ảnh hưởng của các

thông số pH, thời gian tiếp xúc, nhiệt độ, khối lượng vật liệu và nồng độ kim loại cũng đã được thực hiện.

+ **Ảnh hưởng của pH:** Nghiên cứu ảnh hưởng của pH lên khả năng hấp phụ  $Zn^{2+}$  được tiến hành với các điều kiện hấp phụ như: pH (2, 3, 4, 5, 6, 7 và 8), 1 g/L vật liệu hấp phụ, 100 mg  $Zn^{2+}$ /L, nhiệt độ 20°C và thời gian tiếp xúc là 30 phút.

+ **Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc:** Để xác định thời gian tiếp xúc cần thiết các khoảng thời gian được lựa chọn (10, 15, 20, 30, 40, 60, 90 và 120 phút) với điều kiện pH = 5 (pH tối ưu được xác định ở thí nghiệm 1), nhiệt độ 20°C, nồng độ vật liệu 1g/L và nồng độ ion  $Zn^{2+}$  100mg/L.

+ **Ảnh hưởng của nhiệt độ:** Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ ở 20, 26, 37 và 46 °C đến khả năng hấp phụ ion  $Zn^{2+}$  vật liệu hấp phụ *Spirulina platensis* TH. Với điều kiện pH = 5, nhiệt độ 26°C, thời gian tiếp xúc 90 phút, nồng độ vật liệu là 1g/L và nồng độ ion  $Zn^{2+}$  100 mg/L.

+ **Ảnh hưởng của nồng độ vật liệu:** Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ vật liệu hấp phụ sinh học được thực hiện với các điều kiện: nồng độ vật liệu 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5, 2 và 3 g/L, pH = 5, nhiệt độ 26°C, thời gian tiếp xúc 90 phút và nồng độ ion  $Zn^{2+}$  100 mg/L.

+ **Ảnh hưởng của nồng độ kim loại đầu vào:** Khảo sát trạng thái cân bằng hấp phụ sinh học, các thí nghiệm động học được thực hiện ở pH, thời gian tiếp xúc, nhiệt độ, nồng độ vật liệu (đã được đánh giá là tối ưu ở các thí nghiệm 1, 2, 3 và 4) và nồng độ ion  $Zn^{2+}$  đầu vào khảo sát là (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 180 và 200 mg/L).

- Nồng độ ion  $Cd^{2+}$  và  $Zn^{2+}$  còn lại trong mẫu sau quá trình hấp phụ được xác định thông qua máy đo phổ hấp thụ nguyên tử AAS (Thermo - Anh).

Sơ đồ thí nghiệm được biểu diễn trong hình 2.2



Hình 2.2. Sơ đồ thực nghiệm khảo sát hấp phụ ở chế độ tĩnh

- Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q = \frac{(c_i - c_f) \cdot v}{m} \quad (8)$$

Trong đó:

q: là dung lượng hấp phụ đường hấp phụ cân bằng (mg/g);

$C_i$ : là nồng độ dung dịch đầu vào (mg/L);

$C_f$ : là nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/L);

$V$ : là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (L);

$m$ : Khối lượng chất hấp phụ (g).

- Hiệu suất hấp phụ ( $H, \%$ ):

$$H (\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} 100\% \quad (9)$$

❖ **Khảo sát cơ chế hấp phụ ion kẽm  $Zn^{2+}$  ở chế độ cột**

Để đánh giá khả năng hấp phụ  $Zn^{2+}$  trên vật liệu hấp phụ ở chế độ cột, các khảo sát khác nhau đã được thực hiện về ảnh hưởng của các thông số như chiều cao cột hấp phụ, lưu lượng dòng chảy và nồng độ  $Zn^{2+}$  đầu vào. Quy trình này sẽ được tiến hành sau khi đã lựa chọn được các điều kiện tối ưu như pH, thời gian tiếp xúc và nhiệt độ ở khảo sát ở chế độ tĩnh.

+ **Ảnh hưởng của chiều cao cột**: Khảo sát ảnh hưởng của chiều cao cột vật liệu hấp phụ đến khả năng loại bỏ ion kẽm. Các chiều cao khảo sát với khối lượng tương ứng là 10cm – 5,75g; 15cm – 8,625g; 20cm – 11,5g; 25cm – 14,375g;

+ **Ảnh hưởng của lưu lượng dòng**: Khảo sát ảnh hưởng của lưu lượng dòng chảy với các lưu lượng như: 3ml/phút; 5ml/phút; 10ml/phút; 15ml/phút.

+ **Ảnh hưởng nồng độ kim loại đầu vào**: Khảo sát ảnh hưởng nồng độ dung dịch  $Zn^{2+}$  đầu vào: 100 mg/Lít; 150 mg/Lít; 200 mg/Lít.

- Khả năng hấp phụ của cột ( $q_{tổng}, mg$ ) là tổng khối lượng chất bị hấp phụ được giữ lại trong cột được tính theo công thức:

$$q_{tổng} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{tổng}} (C_0 - C_t) dt \quad (10)$$

- Khả năng hấp phụ bão hòa của vật liệu hấp phụ trong cột ( $q_0, mg/g$ )

$$q_0 = \frac{q_{tổng}}{m} \quad (mg/g) \quad (11)$$

- Tổng lượng ion kim đi vào trong cột ( $m_t$ ) có thể được tính bằng phương trình:

$$m_t = \frac{C_0 q_{tổng}}{1000} \quad (mg) \quad (12)$$

Hiệu suất của quá trình hấp phụ theo chế độ cột:

$$E (\%) = \frac{q_{tổng}}{m_t} \times 100 \quad (13)$$

- **Trong đó:**

+  $q_{tổng}$  là tổng khối lượng chất bị hấp phụ được giữ lại trong cột (mg)

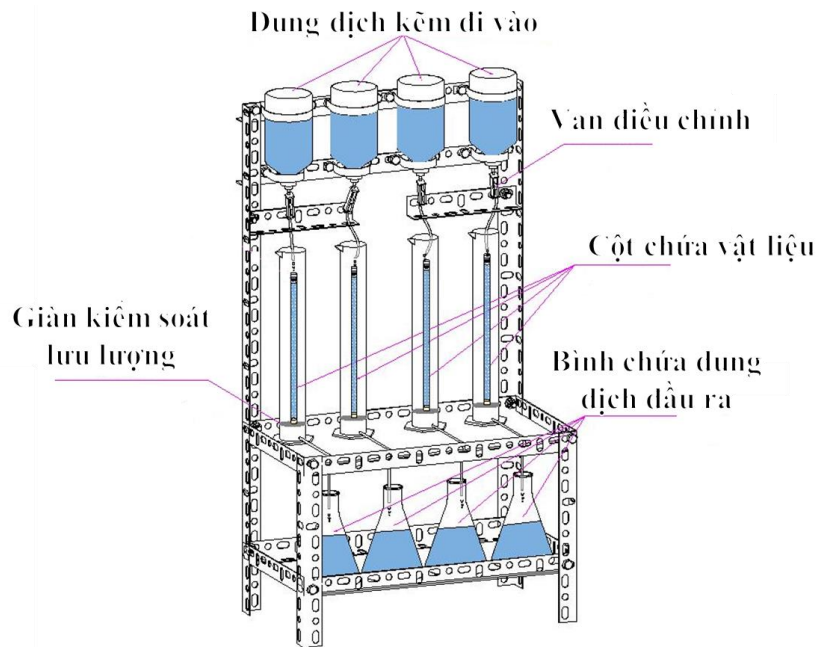
+  $Q$  là lưu lượng dòng chảy vào cột (ml/phút)

+  $C_0$  là nồng độ đầu vào của  $Zn^{2+}$  (mg/L)

+  $C_t$  là nồng độ đầu ra của  $Zn^{2+}$  (mg/L)

+  $m$  là khối lượng vật liệu hấp phụ (g)

- +  $m_t$  là tổng khối lượng ion  $Zn^{2+}$  đi vào trong cột (mg)
  - +  $F$  là vận tốc tuyến tính (tốc độ dòng chảy/mặt cắt (cm/phút))
  - +  $t_b$  thời gian tại thời điểm  $C_t = 0,1C_o$
  - +  $t_e$  thời gian tại lúc bão hòa  $C_t = 0,9C_o$
  - +  $t_{tổng}$  tổng thời gian làm việc của cột
  - +  $H$  chiều cao cột hấp phụ (cm)
  - +  $E$  là hiệu suất của quá trình hấp phụ (%)
  - +  $V_b$  thể tích chảy qua cột ở thời điểm  $t_b$  (ml)
  - +  $V_e$  thể tích chảy qua cột ở thời điểm bão hòa (ml)
  - +  $V_{tổng}$  tổng thể tích chảy qua cột trong thời gian hoạt động (ml)
- Sơ đồ khảo sát hấp phụ ở chế độ cột được trình bày trong hình 2.3



**Hình 2.3. Sơ đồ thực nghiệm khảo sát hấp phụ ở chế độ cột**



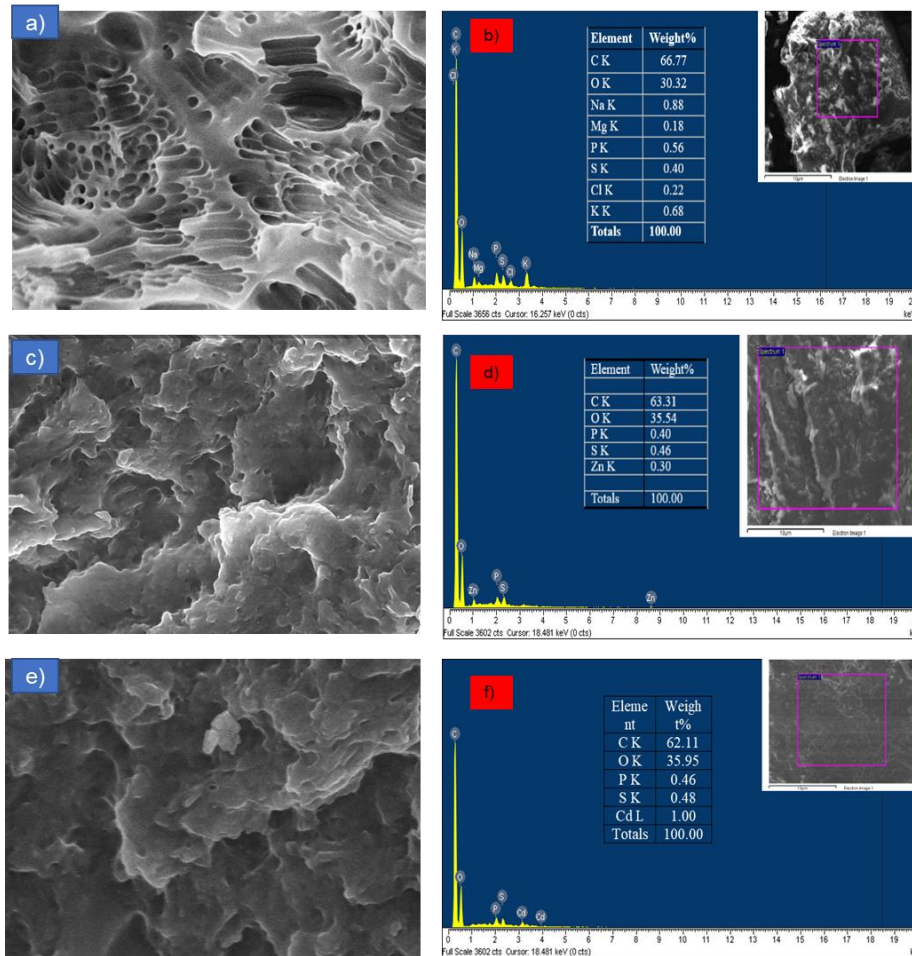
## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. ĐẶC TÍNH CỦA VẬT LIỆU HẤP PHỤ

Sinh khối *Spirulina platensis* TH sau khi nhân nuôi sinh khối và được xử lý thành vật liệu hấp phụ (theo phương pháp nêu ở mục 2.2.1) đã được nghiên cứu xác định đặc tính.

#### 3.1.1. Đặc tính của vật liệu ở chế độ tĩnh

Đặc tính của vật liệu hấp phụ BioM-TH ở chế độ tĩnh được thể hiện trong các kết quả chụp SEM và EDX trong Hình 3.1 dưới đây.

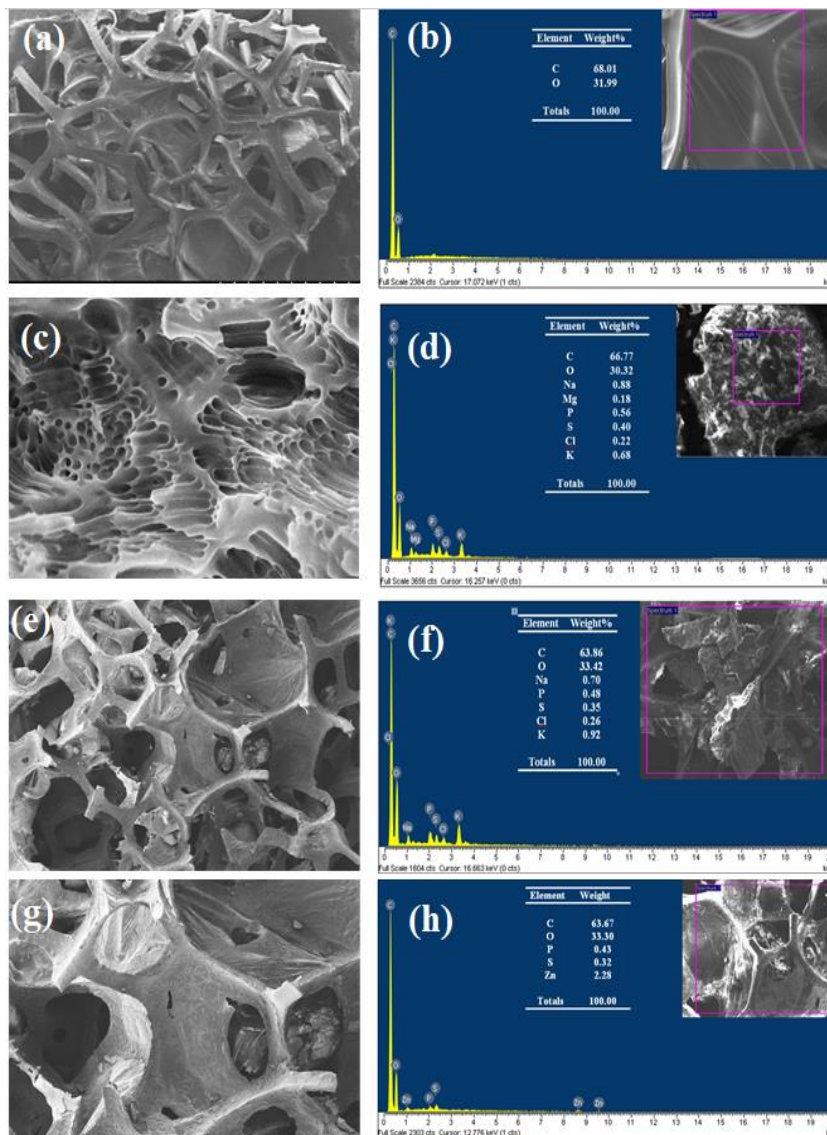


**Hình 3.1. Ảnh SEM của BioM-TH (a), BioM-TH kết hợp Zn<sup>2+</sup> (c), BioM-TH kết hợp với Cd<sup>2+</sup> (e). Ảnh EDX của BioM-TH (b), BioM-TH kết hợp Zn<sup>2+</sup> (d), BioM-TH kết hợp với Cd<sup>2+</sup> (f)**

Quan sát Hình 3.1 có thể nhận thấy sự thay đổi đáng kể của vật liệu BioM-TH khi chưa tiếp xúc và khi đã tiếp xúc với các ion Zn<sup>2+</sup> và Cd<sup>2+</sup>. Hình ảnh chụp SEM cho thấy bề mặt của BioM-TH có cấu trúc xốp (Hình 3.1a, c và e), sau khi BioM-TH tiếp xúc với ion Zn<sup>2+</sup> và Cd<sup>2+</sup> bề mặt xốp đã được lấp kín bởi các ion kim loại. Phổ EDX được hiển thị trong hình cho thấy thành phần của vật liệu hấp phụ *S.platensis* TH bao gồm C, O, Na, Mg, P, S, Cl và K. Điều này phù hợp với báo cáo trước đây

của Wackett, Dodge và Ellis (2004) về các yếu tố quan trọng của tế bào vi khuẩn như K, Ca, C, O, Na, Mg và P [39]. Sau quá trình hấp phụ sinh học, phần trăm trọng lượng các nguyên tố trong vật liệu đã có sự thay đổi điều này được thể hiện trong (Hình 3.1b, d và f). Cụ thể, các phép đo EDX đã cho thấy sự hiện diện của các ion Zn và Cd trong vật liệu BioM-TH, điều này chứng minh BioM-TH có tiềm năng như một chất hấp phụ sinh học để loại bỏ kim loại nặng. Ngoài ra, kết quả còn cho thấy sự giảm lượng một số cation như  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  sau quá trình xử lý, theo giả thuyết thì các cation này bị thay thế bởi  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  hoặc  $\text{H}^{+}$  khi quá trình hấp phụ diễn ra. Các thay đổi trên có thể cho thấy rằng quá trình hấp phụ sinh học có liên quan đến cơ chế trao đổi ion [40].

### 3.1.2. Đặc tính của vật liệu ở chế độ cột

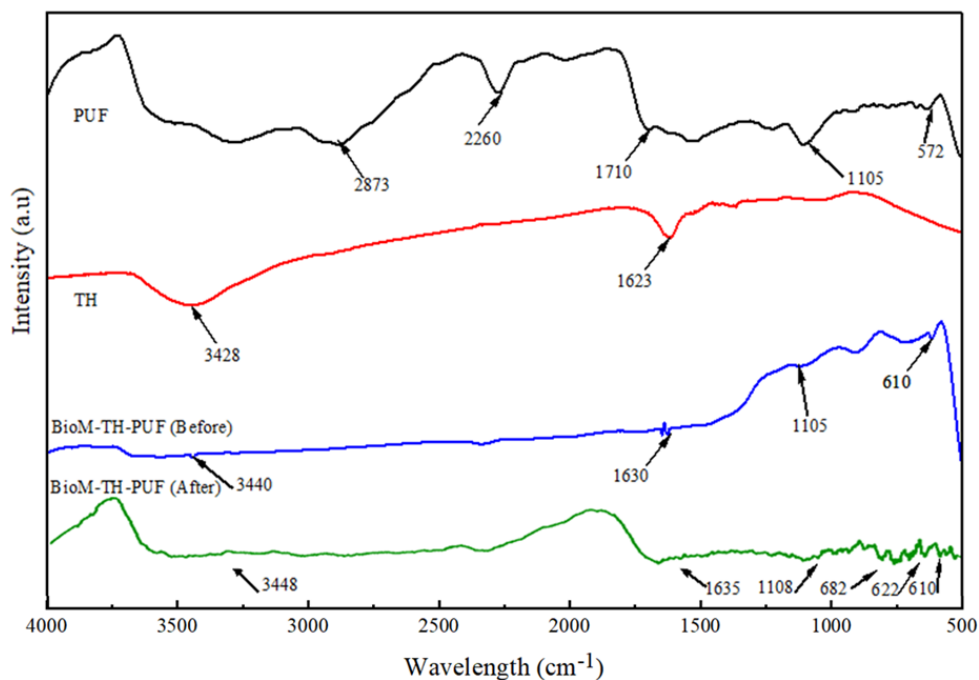


**Hình 3.2. Ảnh SEM của PUF (a), BioM-TH (c), BioM-TH-PUF (e) và BioM-TH-PUF kết hợp với Zn<sup>2+</sup> (g). Ảnh EDX của PUF (b), BioM-TH (d), BioM-TH-PUF (f) và BioM-TH-PUF kết hợp với Zn<sup>2+</sup> (h)**

Vật liệu hấp phụ sinh học BioM-TH-PUF là kết quả của sự kết hợp của PUF và BioM-TH đã được nghiên cứu bằng SEM. Hình thái bề mặt của PUF, BioM-TH và BioM-TH-PUF được thể hiện trong (Hình 3.2a, c và e) tương ứng. Quan sát Hình 3.2a có thể thấy, bề mặt PUF là bề mặt xốp với kết cấu là các sợi thô nhỏ. Do đó, vật liệu này dễ dàng hơn để gắn các nhóm chức phản ứng trong quá trình hấp phụ. Hình ảnh SEM của BioM-TH-PUF (Hình 3.2e) cho thấy, vật liệu này có độ xốp cao có thể sử dụng trong các quá trình hấp phụ khác nhau. Chất hấp phụ có cấu trúc xốp được đánh giá là thích hợp cho quá trình hấp phụ cation kim loại nặng [41]. Cấu trúc lỗ của vật liệu có thể dẫn đến các vị trí hấp phụ phụ, do đó giúp làm tăng khả năng hấp phụ [42,43]. Kết quả phân tích EDX cho thấy nhóm chức C trong PUF chiếm tỉ lệ % lớn, cao hơn BioM-TH và BioM-TH-PUF. Điều này chỉ ra rằng C và O là thành phần chính trong các mẫu, nó có thể đến từ các nhóm chức chứa oxy: -COOH và -OH hoặc cacbonat, photphat, sunphat [44].

Kết quả thăm dò từ FTIR đã phát hiện các nhóm chức năng có tồn tại trong vật liệu. Phổ FTIR của PUF, BioM-TH và BioM-TH-PUF được thể hiện trong Hình 3.3. Ngoài ra, các nhóm chức năng của mẫu vật liệu được xác định bởi FTIR được ghi lại trong Bảng 3.1. Các đỉnh đáng chú ý nhất đối với BioM-TH-PUF được ghi nhận ở các đỉnh  $3440\text{ cm}^{-1}$ ;  $1630\text{ cm}^{-1}$ ;  $1105\text{ cm}^{-1}$  và  $610\text{ cm}^{-1}$ . Đỉnh ở  $3440\text{ cm}^{-1}$  được gán cho các nhóm kéo dài -OH [45]; đỉnh ở  $1630\text{ cm}^{-1}$  cho thấy sự kéo dài C = O và sự hiện diện của các nhóm cacboxyl [46]. Nhóm CC ( $610\text{ cm}^{-1}$ ) trong cấu trúc carbohydrate cũng được phát triển trong chất hấp phụ [47]. Sự tồn tại của các nhóm cacboxyl và hydroxyl trên bề mặt vật liệu sinh học góp phần đáng kể vào quá trình hấp phụ sinh học của các ion kim loại [48,49]. Zhao và cộng sự, 2019 cũng tiết lộ rằng các nhóm axit cacboxyl trên chất hấp phụ đã tăng cường khả năng hấp phụ kim loại nặng [50]. Khi so sánh với các bước sóng và cường độ trước khi hấp thụ sinh học ion Zn (II), phổ sau khi hấp thụ sinh học thay đổi đáng kể, với một số đỉnh di chuyển và một số đỉnh khác yếu đi hoặc tăng cường. Theo sự phân công vị trí pic chính, các pic này di chuyển sau khi các ion  $\text{Zn}^{2+}$  liên kết với các nhóm chức (Bảng 3.1). Ví dụ, đỉnh quan sát được ở  $3440\text{ cm}^{-1}$  đại diện cho các nhóm -OH trong vật liệu BioM-TH-PUF trước khi hấp phụ và chuyển sang  $3488\text{ cm}^{-1}$  trong vật liệu BioM-TH-PUF sau khi hấp phụ. Sự tạo ra liên kết giữa  $\text{Zn}^{2+}$  và oxy đã gây ra sự dịch chuyển này. Nghiên cứu của Li và cộng sự (2017) cũng chỉ ra rằng các dải hấp thụ kim loại nặng cường độ cao trong vật liệu sinh học, chẳng hạn như dao động kéo dài của các nhóm hydroxyl (-OH) vào khoảng  $3500$  đến  $3200\text{ cm}^{-1}$  [51]. Sau khi hấp phụ kim loại nặng, cường độ tương đối của các dải trong vùng  $1750 - 1650\text{ cm}^{-1}$  bị giảm trong phổ của vật liệu BioM-TH-PUF (Hình 3.3), cho thấy sự tham gia của các nhóm cacboxylat và amit trong quá trình hấp phụ [52]. Các phát hiện đã chứng minh rằng sự trao đổi ion

giữa các ion kim loại và nguyên tử hydro của các nhóm cacboxyl, hydroxyl và amide của vật liệu có liên quan trực tiếp đến chất hấp phụ của Zn(II) lên sinh khối vi tảo.



**Hình 3.3.** Hình ảnh FTIR của PUF (đường màu đen), BioM-TH (đường màu đỏ), BioM-TH-PUF (đường màu xanh dương) và BioM-TH-PUF kết hợp Zn<sup>2+</sup> (màu xanh lá cây)

**Bảng 3.1.** Các nhóm chức năng của vật liệu được xác định bởi FTIR

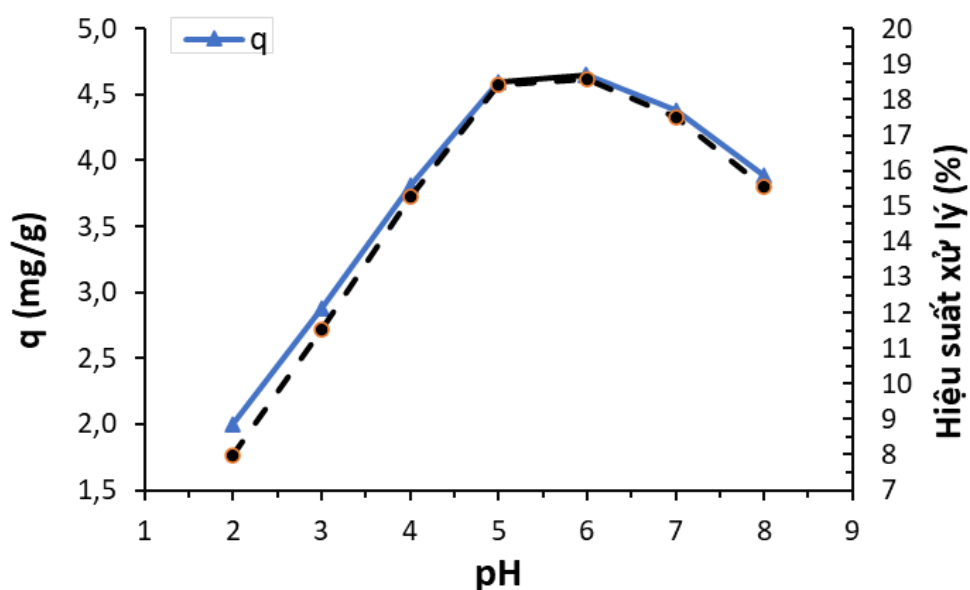
Bước sóng	Nhóm chức	PUF	TH	BioM-TH-PUF	BioM-TH-PUF kết hợp Zn <sup>2+</sup>
Bước sóng (cm <sup>-1</sup> )					
3200-3700	- OH, methanol	-	3428	3440	3488
2800-3000	Aliphatic, C-H, alkyl, aromatic	2873	-	-	-
1750-1630	C=O, ester, amide, ketone	1710	1623	1630	1635
1000-1200	C=O, C-O-C	1105		1105	1108
700-400	C-C	572		610	682-622-610

### 3.2. KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION $\text{Cd}^{2+}$ CỦA VẬT LIỆU Ở CHẾ ĐỘ TĨNH

#### 3.2.1. Ảnh hưởng của pH

pH là một yếu tố quan trọng trong quá trình hấp phụ của các ion kim loại, vì nó ảnh hưởng đến khả năng hòa tan của kim loại hoặc mức độ phân ly của các nhóm chức nằm trên bề mặt vật liệu hấp phụ. Trong nghiên cứu này, các giá trị pH được thử nghiệm là 2; 3; 4; 5; 6; 7 và 8. Khả năng hấp phụ các ion  $\text{Cd}^{2+}$  của vật liệu hấp phụ sinh học BioM-TH được thể hiện trên Hình 3.4.

Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu quả loại bỏ ion  $\text{Cd}^{2+}$  thấp nhất ở pH = 2 với hiệu suất hấp phụ khoảng  $7,99 \pm 2,12\%$ . Nguyên nhân của việc hấp phụ các ion kim loại kém ở điều kiện pH này có thể do ở pH thấp có sự cạnh tranh của các ion hydro, ion hydronium và ion  $\text{Cd}^{2+}$  với các vị trí liên kết kim loại trên sinh khối [53]. Các kết quả tương tự cũng được báo cáo tài liệu về sự hấp phụ ion  $\text{Cd}^{2+}$  ở điều kiện pH thấp [54,55]. Khi tăng pH từ 2 đến 6 khả năng hấp phụ ion  $\text{Cd}^{2+}$  tăng từ khoảng  $2 \pm 0,53$  mg/g lên  $4,64 \pm 0,29$  mg/g tương ứng với hiệu suất hấp phụ tăng từ khoảng 7,99% lên 18,57%. Điều này có thể là do sự gia tăng lực hút tĩnh điện giữa các ion  $\text{Cd}^{2+}$  với các vị trí liên kết tích điện âm của các nhóm chức có trên bề mặt vật liệu như cacboxylat, photphat và các nhóm amin [28].



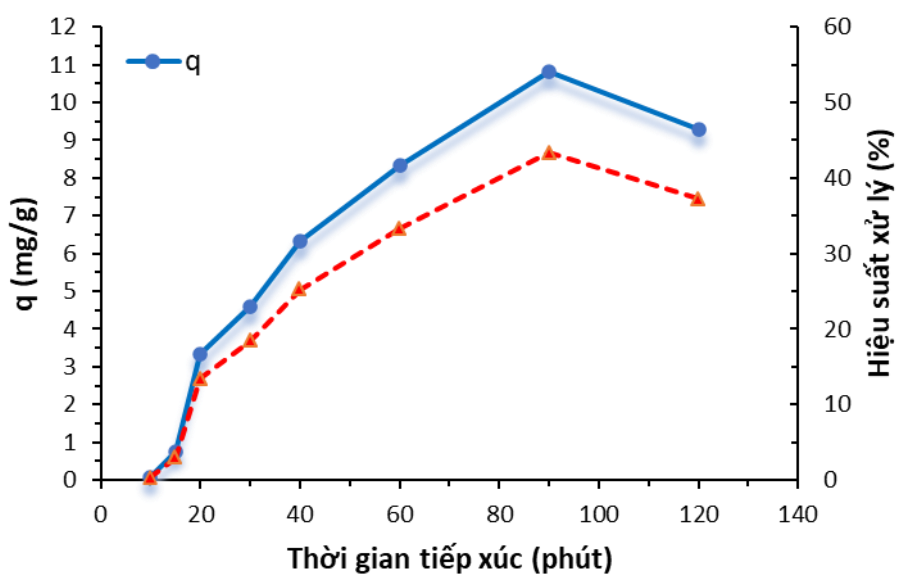
Hình 3.4. Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ ion  $\text{Cd}^{2+}$

Khi pH tăng từ 6 lên 8 dung lượng hấp phụ ion  $\text{Cd}^{2+}$  của BioM-TH được quan sát thấy trên (Hình 3.4) có sự giảm nhẹ (khoảng  $4,62 \pm 0,29 - 3,89 \pm 0,07$  mg/g) tương ứng hiệu suất giảm từ khoảng 18,4% xuống 15,54%. Sự giảm hiệu quả hấp phụ có thể do ở điều kiện pH cao hình thành các hydroxit kim loại  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  tạo ra kết tủa. Do đó, các thí nghiệm hấp phụ sinh học tiếp theo sẽ được tiến hành ở điều kiện pH dung dịch bằng 6.

### 3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Các khoảng thời gian tiếp xúc khác nhau được lựa chọn để xác định thời gian tiếp xúc tối ưu là 10; 15; 20; 30; 40; 60; 90 và 120 phút, với các điều kiện nhiệt độ 20 °C, khối lượng vật liệu 1 g/L, nồng độ ion kim loại đầu vào 100mg/L và pH = 6 (pH tối ưu được lựa chọn ở thí nghiệm 1). Kết quả nghiên cứu thể hiện ở Hình 3.5 chỉ ra rằng khả năng hấp phụ  $Cd^{2+}$  của vật liệu biến thiên cùng với sự thay đổi của thời gian tiếp xúc.

Tại các nghiên cứu với thời gian tiếp xúc là 10 phút, 15 phút và 20 phút hiệu suất hấp phụ của vật liệu với ion  $Cd^{2+}$  thấp, chỉ đạt tương ứng khoảng  $0,27 \pm 0,18\%$ ;  $2,97 \pm 0,76\%$  và  $13,37 \pm 2,09\%$ . Khi tăng thời gian tiếp xúc lên 60 phút thì hiệu suất hấp phụ tăng lên đạt tới  $33,32 \pm 3,08\%$ . Trạng thái bão hòa hấp phụ được ghi nhận ở thời gian tiếp xúc là 90 phút với hiệu suất loại bỏ  $Cd^{2+}$  đạt cao nhất là  $43,3 \pm 1,3\%$  tương ứng với dung lượng hấp phụ  $10,82 \pm 0,33$  mg/g. Kết quả tương tự cũng đã được xác trong các nghiên cứu trước đây với vật liệu hấp phụ nấm men *Saccharomyces cerevisiae* và *Spirulina platensis* rằng thời gian tối ưu để hấp phụ tối đa các ion  $Cd^{2+}$  là 90 phút [28,56].



**Hình 3.5. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến sự hấp phụ ion  $Cd^{2+}$**

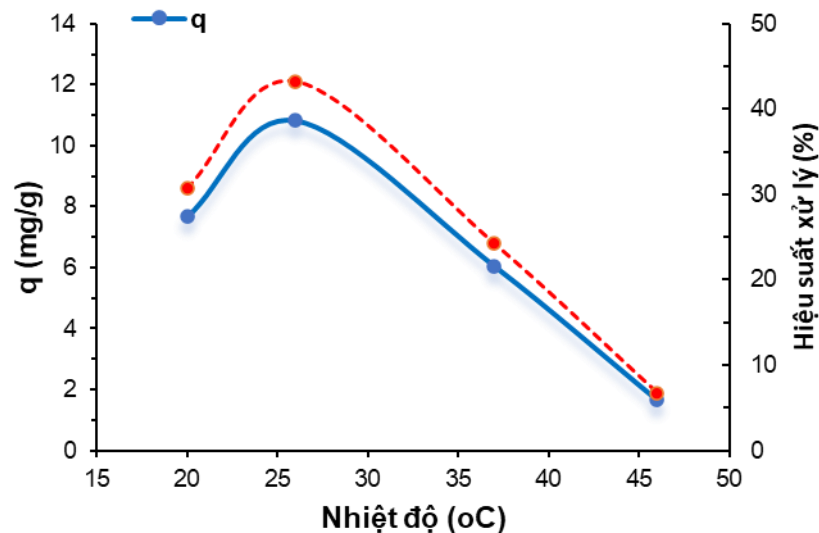
Ở thí nghiệm với thời gian tiếp xúc 120 phút hiệu suất hấp phụ giảm xuống còn  $37,2 \pm 3,04\%$  và dung lượng hấp phụ đạt  $9,3 \pm 0,76$  mg/g. Có thể thấy, sau thời gian bão hòa hấp phụ (90 phút) việc kéo dài thời gian tiếp xúc có thể làm giảm hiệu suất hấp phụ (Hình 3.5). Việc giảm hiệu quả hấp phụ có thể là do sự giải phóng ion  $Cd^{2+}$  bị hấp phụ vào dung dịch, chất hấp thụ đạt đến trạng thái bão hòa và sau đó kim

loại bị hấp phụ có xu hướng khử hấp thụ trở lại dung dịch [55]. Từ kết quả này nhận định rằng, thời gian tiếp xúc pha của hệ thống hấp phụ ion  $Cd^{2+}$ / BioM-TH không vượt quá 90 phút.

### 3.2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ là một thông số quan trọng trong quá trình hấp phụ. Các thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ ion  $Cd^{2+}$  của vật liệu BioM-TH được thực hiện trong các điều kiện sau: nhiệt độ 20°C; 26°C; 37°C và 40°C, khối lượng vật liệu 1 g/L, nồng độ ion kim loại đầu vào 100mg/L, pH = 6 và thời gian tiếp xúc 90 phút. Kết quả nghiên cứu thể hiện ở Hình 3.5 cho thấy sự hấp phụ cadimi từ dung dịch nước của sinh khối *S. platensis* TH bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi nhiệt độ.

Sự hấp phụ các ion  $Cd^{2+}$  trong dung dịch của vật liệu hấp phụ BioM-TH tăng khi tăng nhiệt độ từ 20 lên 26 °C. Cụ thể, ở nhiệt độ 20 °C hiệu suất hấp phụ của BioM-TH với  $Cd^{2+}$  đạt  $30,69 \pm 1,03\%$  và khi tăng nhiệt độ lên 26 °C hiệu suất hấp phụ tăng lên đạt  $43,27 \pm 2,43\%$ . Mặt khác, khi tăng nhiệt độ từ 26 lên 46 °C hiệu suất hấp phụ đã có sự sụt giảm đáng kể. Ở thí nghiệm 46 °C hiệu suất loại bỏ ion  $Cd^{2+}$  chỉ đạt khoảng 6,74% tương ứng khả năng hấp phụ là  $1,68 \pm 0,55$  mg/g.



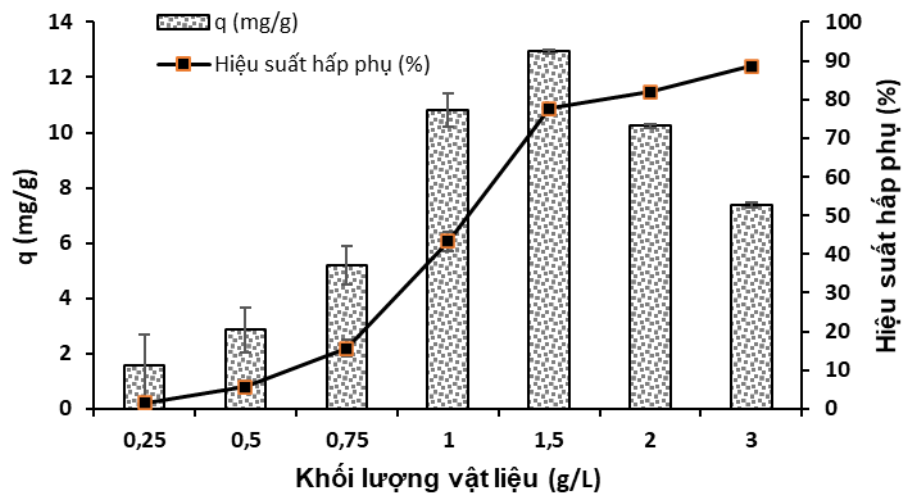
**Hình 3.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hấp phụ ion  $Cd^{2+}$**

Số liệu thực nghiệm cho thấy nhiệt độ 26 °C là lý tưởng để hấp phụ tối đa ion  $Cd^{2+}$  lên vật liệu BioM-TH với dung lượng hấp phụ tương ứng đạt  $10,82 \pm 0,61$  mg/g. Khi nhiệt độ tăng trên 26°C thì sự hấp phụ các ion kim loại của vật liệu giảm (Hình 3.6), điều này cho thấy nhiệt độ cao hơn không có lợi cho sự hấp phụ của các ion kim loại. Sự giảm hấp phụ này có thể là do sự tăng xu hướng khử hấp phụ  $Cd^{2+}$  từ bề mặt

sinh khối vào dung dịch [57]. Kết quả tương tự cũng đã được báo cáo trong nghiên cứu của Herrero và cộng sự, 2008 với sự hấp phụ  $\text{Cd}^{2+}$  bởi tảo đỏ *Mastocarpus stellatus* giảm khi nhiệt độ tăng [58].

### 3.2.4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Nồng độ khối lượng vật liệu hấp phụ trong dung dịch là một thông số vô cùng quan trọng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ kim loại. Để xác định được nồng độ sinh khối *S.platensis* TH tối ưu cho hấp phụ kim loại Cadimi, lượng sinh khối khác nhau được thử nghiệm là 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2 và 3 g/L trong điều kiện pH = 6, nồng độ ion kim loại đầu vào 100mg/L, nhiệt độ 26°C và thời gian tiếp xúc 90 phút. Kết quả nghiên cứu Hình 3.7 thể hiện ảnh hưởng nồng độ sinh khối *S. platensis* TH đến hiệu quả xử lý ion  $\text{Cd}^{2+}$ .



**Hình 3.7. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến sự hấp phụ ion  $\text{Cd}^{2+}$**

Dữ liệu nghiên cứu thu được cho thấy rằng hiệu suất loại bỏ  $\text{Cd}^{2+}$  trong dung dịch tăng khi tăng nồng độ vật liệu hấp phụ từ 0,25 lên 3 g/L với hiệu suất tương ứng tăng từ  $1,56 \pm 1,14\%$  lên  $88,66 \pm 1,13\%$ . Không có sự khác biệt đáng kể về hiệu suất hấp phụ ion Cadimi khi nồng độ vật liệu hấp phụ dao động trong khoảng 1,5 – 3 g/L. Quan sát Hình 3.7 có thể thấy mặc dù hiệu suất hấp phụ cao nhất là ở điều kiện nồng độ vật liệu = 3g/L nhưng dung lượng hấp phụ cao nhất lại là tại điều kiện 1,5 g/L. Cụ thể, dung lượng hấp phụ  $\text{Cd}^{2+}$  tại nghiên cứu 3 g/L đạt  $7,39 \pm 1,13$  mg/g trong khi tại nghiên cứu 1,5 g/L dung lượng hấp phụ đạt tới  $12,93 \pm 0,39$  g/L. Điều này có thể là do khi tăng nồng độ, diện tích bề mặt của chất hấp phụ tăng lên cung cấp một lượng lớn các vị trí hấp phụ kim loại nặng [59]. Tuy nhiên, khi nồng độ tăng cao hiện tượng kết tụ các chất hấp phụ có thể xảy ra, điều này dẫn đến tổng diện tích bề mặt giảm làm giảm số lượng của các vị trí hấp phụ hiệu quả [60]. Kết quả tương tự cũng đã



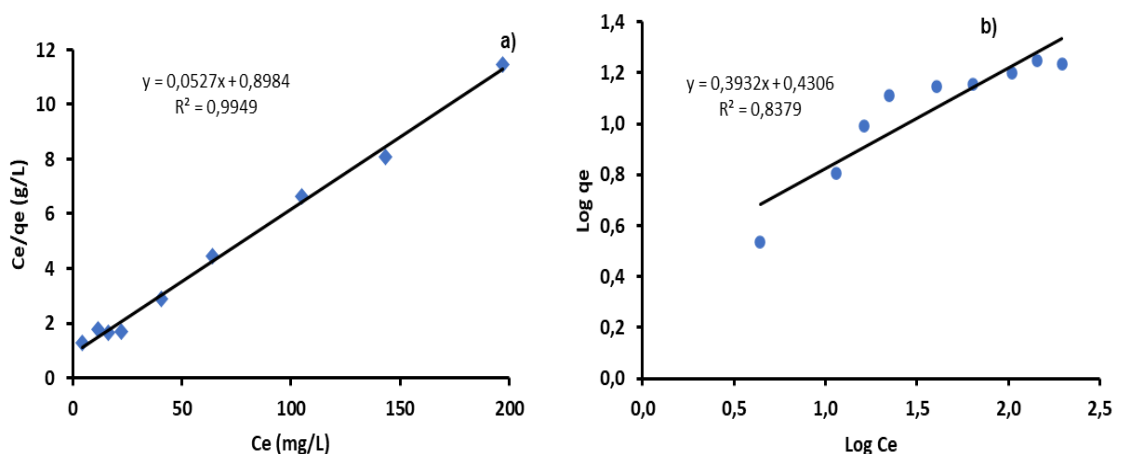
được báo cáo trong một vài nghiên cứu trước đây [61,62]. Do đó, nồng độ sinh khối tối ưu 1,5 g/L đã được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

### 3.2.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ sinh học

Các đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được đặc trưng bởi các hằng số nhất định mà các giá trị của nó biểu thị các đặc tính bề mặt và ái lực của chất hấp phụ. Tiến hành hấp phụ  $Cd^{2+}$  ở các điều kiện tối ưu đã nghiên cứu ở các thí nghiệm trên cùng với nồng độ ion  $Cd^{2+}$  đầu vào thay đổi. Cụ thể, pH = 6, nhiệt độ 26°C, thời gian tiếp xúc 90 phút, nồng độ BioM-TH 1,5 g/L và nồng độ  $Cd^{2+}$  đầu vào 25; 50; 75; 100; 125; 150; 200; 250 và 300 mg/L. Từ đó có thể tính được các giá trị log Ce, log Qe, tỉ số Ce/Q (Bảng 3.2) và xây dựng được các phương trình đẳng nhiệt Langmuir (Hình 3.8a) và Freundlich (Hình 3.8b).

**Bảng 3.2. Sự thay đổi các thông số Ce, Qe, Ce/Qe, log Ce và log Qe hấp phụ  $Cd^{2+}$  theo nồng độ  $Cd^{2+}$  đầu vào**

$C_{Cd^{2+}}$	Ce(mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Q	log Ce	log Qe	Hiệu suất
25	4,41	3,43	1,28	0,64	0,54	82,37
50	11,44	6,43	1,78	1,06	0,81	77,12
75	16,18	9,80	1,65	1,21	0,99	78,43
100	22,19	12,97	1,71	1,35	1,11	77,81
125	40,66	14,06	2,89	1,61	1,15	67,47
150	63,91	14,35	4,45	1,81	1,16	57,40
200	105,11	15,82	6,65	2,02	1,20	47,45
250	143,36	17,77	8,07	2,16	1,25	42,65
300	196,84	17,19	11,45	2,29	1,24	34,39



**Hình 3.8. Đồ thị đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) cho sự hấp phụ sinh học của  $Cd^{2+}$**

Đồ thị của mô hình đẳng nhiệt Langmuir và mô hình đẳng nhiệt Freundlich (Hình 3.8) mô tả về mối quan hệ giữa lượng  $Cd^{2+}$  bị hấp phụ trên vật liệu BioM-TH

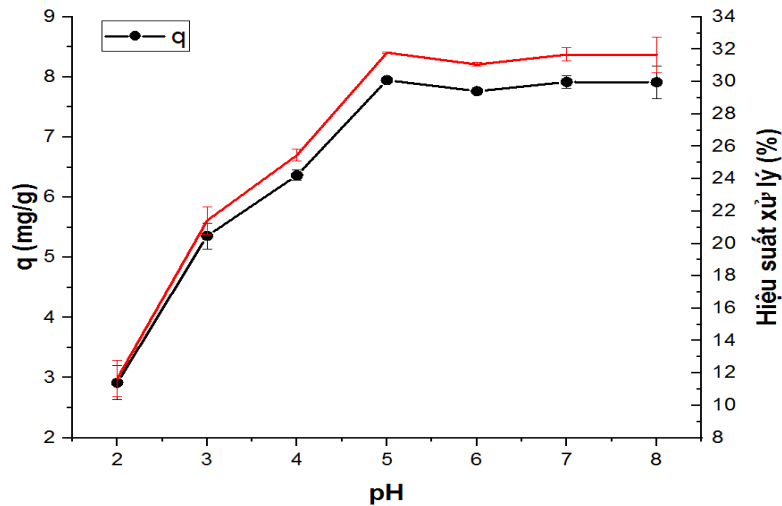
với nồng độ ion  $\text{Cd}^{2+}$  còn lại trong dung dịch sau quá trình hấp phụ. Sánh hệ số tương quan  $R^2$  của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir ( $R^2 = 0,9949$ ) với giá trị thu được ở mô hình Freundlich ( $R^2 = 0,8379$ ) có thể thấy rằng mô hình đẳng nhiệt Langmuir phù hợp hơn với dữ liệu cân bằng. Theo mô hình Langmuir, dung lượng hấp phụ tối đa của vật liệu BioM-TH được tìm thấy là  $Q_{\max} = 19,13$  mg/g, khả năng hấp phụ tối đa được tính toán cao hơn so với thực nghiệm thu được (17,77 mg/g). Điều này cho thấy rằng, quá trình hấp phụ  $\text{Cd}^{2+}$  bằng vật liệu BioM-TH sẽ diễn ra ở nồng độ kim loại đầu vào cao hơn. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đó về mô hình Langmuir phù hợp hơn mô hình Freundlich về sự hấp phụ  $\text{Cd}^{2+}$  thu được với sinh khối *S.platensis* [28,33].

### 3.3. KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION $\text{Zn}^{2+}$ CỦA VẬT LIỆU Ở CHẾ ĐỘ TĨNH

#### 3.3.1. Ảnh hưởng của pH

pH dung dịch là một trong những thông số quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả của quá trình hấp phụ. Việc loại bỏ  $\text{Zn}^{2+}$  bằng vật liệu hấp phụ BioM-TH phụ thuộc vào pH vì pH làm thay đổi tính chất bề mặt của chất hấp phụ. Trong nghiên cứu này để nghiên cứu hiệu quả hấp phụ của  $\text{Zn}^{2+}$  lên BioM-TH được thực hiện ở nồng độ  $\text{Zn}^{2+}$  đầu vào bằng 100mg/L, khối lượng BioM-TH 1g/L, ở 20°C, thời gian lưu là 30 phút với các giá trị pH được thử nghiệm từ 2; 3; 4; 5; 6; 7 và 8. Kết quả theo dõi biến thiên dung lượng và hiệu suất hấp phụ của BioM-TH với ion  $\text{Zn}^{2+}$  trên Hình 3.9.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, trong khoảng pH khảo sát dung lượng hấp phụ tăng khi pH tăng và sau khi đạt đến trạng thái cân bằng sẽ có sự suy giảm. Cụ thể, khi tăng pH từ 2 đến 5 khả năng hấp phụ ion  $\text{Zn}^{2+}$  tăng từ khoảng  $2,92 \pm 0,28$  mg/g lên  $7,95 \pm 0,01$  mg/g với hiệu suất tương ứng tăng từ khoảng 11,66% lên 31,79%. Ảnh hưởng của pH lên hiệu suất hấp phụ có thể được giải thích bởi các nhóm chức năng liên quan đến sự hấp phụ kim loại trong dung dịch. Khi tăng độ pH ban đầu, điện tích âm trên bề mặt vật liệu hấp phụ sinh học tăng. Bề mặt vật liệu trở nên tích điện âm hơn và sự hấp phụ của các ion  $\text{Zn}^{2+}$  tăng lên, đạt đến trạng thái cân bằng ở pH 5 [63].



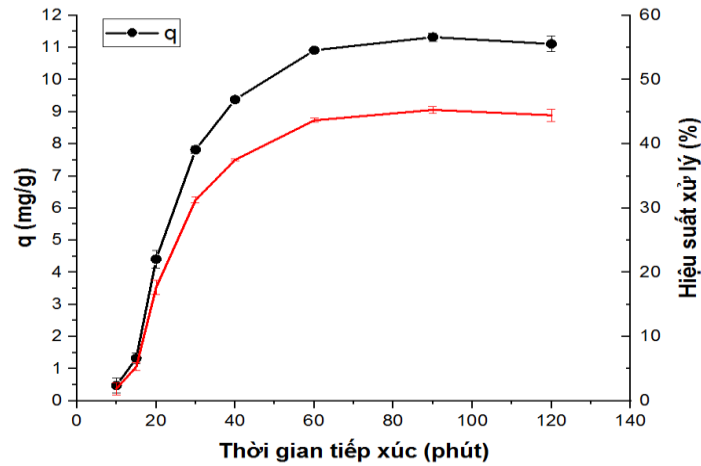
**Hình 3.9. Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ ion  $Zn^{2+}$**

Khi pH tăng từ 5 lên 8 không có sự khác biệt nhiều về hiệu quả hấp phụ ion  $Zn^{2+}$  của BioM-TH điều này được quan sát thấy ở Hình 3.9. Khi tăng pH từ 5 lên 8 dung lượng hấp phụ giảm từ khoảng  $7,95 \pm 0,01 - 7,92 \pm 0,27$  mg/g tương ứng với hiệu suất loại bỏ giảm từ 31,79% xuống 31,66%. Một số nghiên cứu chỉ ra rằng ở các giá trị pH trên 7 dễ xảy ra hiện tượng kết tủa hydroxit và nghiên cứu về độ pH chỉ đáng tin cậy khi không xảy ra hiện tượng này. Do đó, trong các nghiên cứu với các điều kiện hấp phụ tiếp theo pH = 5 được lựa chọn. Các nghiên cứu sử dụng vật liệu hấp phụ sinh học *Aphanothece halophytica*, *Scenedesmus Obquus* cũng cho kết quả tương tự [64,65]. Nghiên cứu của Ferreira và cộng sự (2011) đã chỉ ra rằng pH tối ưu cho sự hấp phụ kẽm bằng sinh khối khô của *S. platensis* và *Chlorella vulgaris* nằm trong khoảng 5,0–6,0 [66]. Kết quả này cho thấy BioM-TH có khả năng loại bỏ kim loại nặng ra khỏi nước.

### 3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Thời gian tiếp xúc là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả của hấp phụ kim loại của vật liệu hấp phụ. Các khoảng thời gian tiếp xúc được lựa chọn để đánh giá khả năng hấp phụ ion  $Zn^{2+}$  là 10; 15; 20; 30; 40; 60; 90 và 120 phút, với các điều kiện nhiệt độ  $20^{\circ}C$ , khối lượng vật liệu 1 g/L, nồng độ ion kim loại đầu vào 100mg/L và pH = 5 (pH tối ưu được lựa chọn ở thí nghiệm 1). Kết quả nghiên cứu thể hiện ở Hình 3.10 cho thấy hiệu quả hấp phụ kẽm tăng lên cùng với sự gia tăng thời gian tiếp xúc. Cụ thể, kết quả nghiên cứu với thời gian tiếp xúc là 10 phút, 15 phút và 20 phút hiệu suất hấp phụ kẽm của vật liệu thấp, chỉ đạt tương ứng khoảng  $1,90 \pm 0,95\%$ ;  $5,32 \pm 0,65 \%$  và  $17,64 \pm 1,12 \%$ , sau đó thử nghiệm với thời gian tiếp xúc 60 phút thì hiệu suất hấp phụ tăng lên đạt tới,  $43,67 \pm 0,325\%$ . Hiệu suất hấp phụ

cực đại ( $45,30 \pm 0,5\%$ ) được ghi nhận tại thời gian tiếp xúc là 90 phút, đây cũng được xác định là thời gian bão hòa hấp phụ.



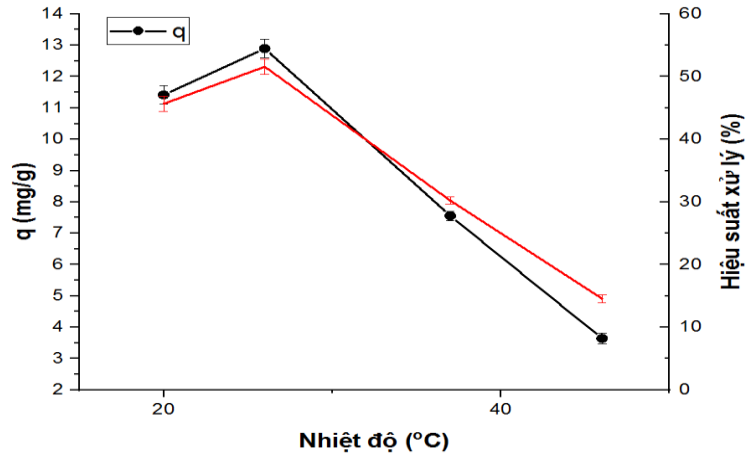
**Hình 3.10. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến sự hấp phụ ion  $Zn^{2+}$**

Ở thí nghiệm với thời gian tiếp xúc 120 phút (Hình 3.10) có thể thấy sau thời gian bão hòa hấp phụ (90 phút) việc kéo dài thời gian tiếp xúc có thể làm giảm hiệu suất hấp phụ. Hiệu suất hấp phụ tại thời gian tiếp xúc 120 phút đạt  $44,46 \pm 0,97\%$ , tương ứng với dung lượng hấp phụ  $11,12 \pm 0,24\text{mg/g}$ , có thể thấy sự giảm hiệu suất là khá ít. Tuy nhiên, để tiết kiệm thời gian và năng lượng thì thời gian tiếp xúc 90 phút được lựa chọn là tối ưu nhất cho các nghiên cứu tiếp theo. Kumar và cộng sự, 2006 đã chỉ ra rằng ở giai đoạn đầu có nhiều chỗ trống (tâm hấp phụ) chưa bị chiếm hữu trên bề mặt vật liệu nên quá trình hấp phụ thường diễn ra nhanh hơn, so với ở giai đoạn sau, khi mà ion kim loại khó có khả năng tiếp xúc các chỗ trống còn lại trên bề mặt vật liệu hoặc đi sâu vào bên trong màng tế bào [67]. Từ kết quả này có thể nhận định rằng, thời gian tiếp xúc pha của hệ thống hấp phụ  $Zn^{2+}$ / BioM-TH không nên vượt quá 90 phút.

### 3.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ đóng một vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ sinh học của các ion kim loại vì trong một phạm vi nhất định, nó ảnh hưởng tích cực hoặc tiêu cực đến sự hấp phụ sinh học của các ion kim loại. Các thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ ion  $Zn^{2+}$  của vật liệu hấp phụ được thực hiện trong các điều kiện sau: nhiệt độ  $20^\circ\text{C}$ ;  $26^\circ\text{C}$ ;  $37^\circ\text{C}$  và  $40^\circ\text{C}$ , khối lượng vật liệu 1 g/L, nồng độ ion kim loại đầu vào  $100\text{mg/L}$ ,  $\text{pH} = 5$  và thời gian tiếp xúc 90 phút. Kết quả nghiên cứu thể hiện ở Hình 3.1 cho thấy sự hấp phụ kẽm từ dung dịch nước của sinh khối *S.platensis* TH đạt lý tưởng ở nhiệt độ  $26^\circ\text{C}$ . Cụ thể, ở nhiệt độ  $26^\circ\text{C}$  hiệu suất hấp phụ cực đại  $Zn^{2+}$  lên vật liệu BioM-TH đạt  $51,59 \pm 1,17\%$  với dung lượng hấp phụ tương ứng là  $12,9 \pm 1,17\text{ mg/g}$ . Khi tăng nhiệt độ từ  $26$  lên  $46^\circ\text{C}$  hiệu suất

hấp phụ đã có xu hướng sụt giảm đáng kể. Ở điều kiện 46 °C hiệu suất loại bỏ ion  $Zn^{2+}$  còn khoảng  $14,57 \pm 0,65$  % tương ứng khả năng hấp phụ  $3,64 \pm 0,16$ mg/g.

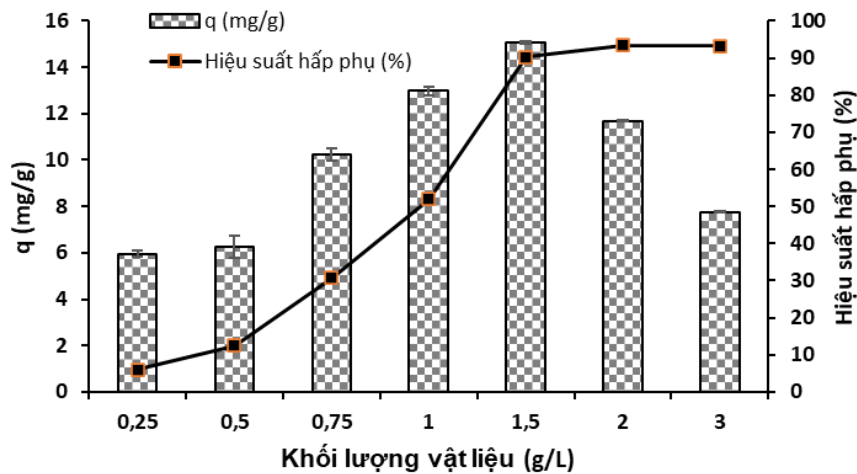


**Hình 3.11. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hấp phụ ion  $Zn^{2+}$**

Có thể thấy, khi nhiệt độ tăng lên trên 26°C thì sự hấp phụ các ion kim loại của vật liệu giảm (Hình 3.11), nguyên nhân có thể do khi tăng nhiệt độ sẽ dẫn đến hiện tượng giải hấp kim loại trên bề mặt vật liệu vào dung dịch [57]. Điều này đã gợi ý rằng lực tương tác tĩnh điện giữa các ion kim loại và các vị trí liên kết hoạt động có thể bị suy yếu do nhiệt độ tăng cao. Như vậy, điều kiện nhiệt độ thích hợp được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo là 26°C.

### 3.3.4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Để tăng hiệu quả loại bỏ kẽm trong nước thải, các nồng độ chất hấp phụ đầu vào đã được nghiên cứu. Hình 3.12 thể hiện kết quả ảnh hưởng khối lượng sinh khối *S. platensis* TH đến hiệu suất xử lý ion  $Zn^{2+}$ .



**Hình 3.12. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến sự hấp phụ ion  $Zn^{2+}$**

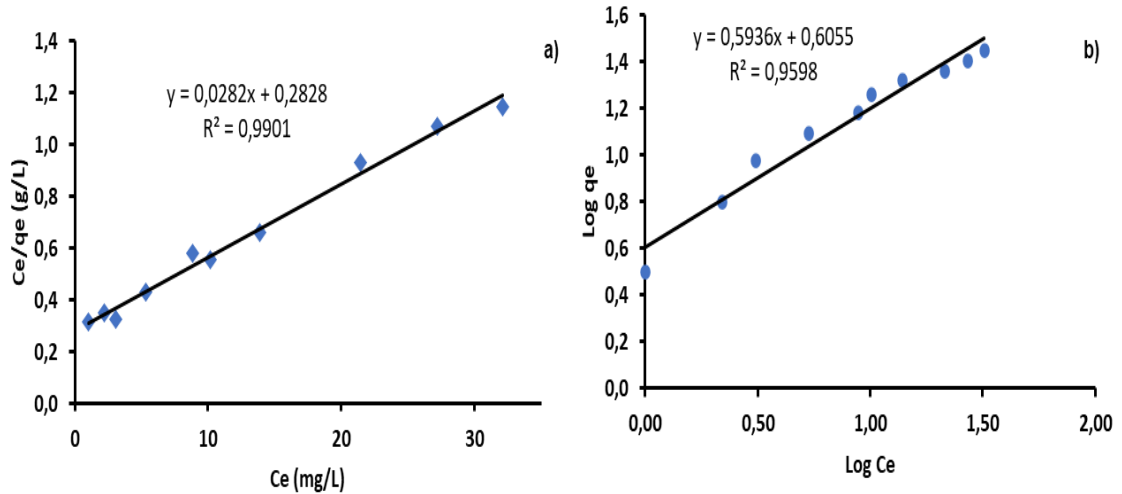
Từ kết quả nghiên cứu thu được có thể thấy rằng hiệu suất loại bỏ  $Zn^{2+}$  trong dung dịch tăng khi tăng nồng độ vật liệu hấp phụ trong dung dịch từ 0,25 lên 3 g/L với hiệu suất tương ứng tăng từ  $5,96 \pm 0,13$  % lên  $93,16 \pm 0,28$  %. Sự gia tăng này có thể là do sự gia tăng tổng diện tích bề mặt của chất hấp phụ sinh học, do đó làm tăng số lượng các vị trí liên kết có sẵn để hấp phụ. Có thể quan sát thấy từ Hình 3.12 rằng ban đầu hiệu suất hấp phụ tăng rất nhanh cùng với việc tăng nồng độ chất hấp phụ, nhưng khi vượt quá một giá trị nhất định cụ thể là 1,5 g/L, thì hiệu suất loại bỏ có giá trị gần như không đổi. Thêm vào đó, ở nghiên cứu sử dụng khối lượng vật liệu 1,5 g/L cho dung lượng hấp phụ ion  $Zn^{2+}$  cao nhất đạt  $15,05 \pm 0,05$  mg/g tương ứng với hiệu suất xử lý đạt  $90,32 \pm 0,29$ %. Vì vậy, nồng độ sinh khối tối ưu 1,5 g/L được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo là hợp lý và kinh tế.

### 3.3.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ sinh học

Để tối ưu hóa thiết kế quá trình hấp thụ sinh học, nghiên cứu đường đẳng nhiệt hấp phụ là cần thiết để có được mối tương quan thích hợp cho đường cong cân bằng. Trong nghiên cứu này, dữ liệu đẳng nhiệt hấp phụ ion  $Zn^{2+}$  trên vật liệu hấp phụ sinh học BioM-TH được đánh giá bằng hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Khối lượng vật liệu sinh khối: 1,5 g/L; thời gian tiếp xúc: 90 phút; pH: 5; nhiệt độ: 26 °C, nồng độ  $Zn^{2+}$  đầu vào thử nghiệm lần lượt là 20; 40; 60; 80; 100; 120; 140; 160; 180 và 200 mg/L. Kết quả được thể hiện trong Bảng 3.3 và Hình 3.13.

**Bảng 3.3. Sự thay đổi các thông số Ce, Qe, Ce/Qe, log Ce và log Qe hấp phụ  $Zn^{2+}$  theo nồng độ  $Zn^{2+}$  đầu vào**

$C_{Zn^{2+}}$	Ce(mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Q	log Ce	log Qe	Hiệu suất
20	1,00	3,17	0,32	0,00	0,50	94,98
40	2,20	6,30	0,35	0,34	0,80	94,51
60	3,09	9,49	0,33	0,49	0,98	94,85
80	5,33	12,44	0,43	0,73	1,09	93,33
100	8,84	15,19	0,58	0,95	1,18	91,16
120	10,15	18,31	0,55	1,01	1,26	91,55
140	13,92	21,01	0,66	1,14	1,32	90,06
160	21,43	23,09	0,93	1,33	1,36	86,60
180	27,22	25,46	1,07	1,43	1,41	84,88
200	32,10	27,98	1,15	1,51	1,45	83,95



**Hình 3.13. Đồ thị đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) cho sự hấp phụ sinh học của Zn<sup>2+</sup>**

Hệ số tương quan ( $R^2 = 0,9901$ ) trên Hình 3.13a cho thấy rằng sự hấp phụ sinh học của các ion kẽm vào vật liệu BioM-TH phù hợp với mô hình Langmuir hơn là mô hình Freundlich ( $R^2 = 0,9598$ ), chỉ ra sự hình thành lớp đơn lớp sự bao phủ của các ion kim loại nặng trên bề mặt bên ngoài của chất hấp phụ sinh học. Dung lượng hấp phụ sinh học tối đa ( $Q_{max}$ ) được tìm thấy là 35,46 mg/g. Hình 3.8b cho biết giá trị của  $k_f$  và  $1/n$  lần lượt là 1,83 và 0,59. Giá trị  $1/n$  nằm trong khoảng từ 0 đến 1 cho thấy sự hấp phụ sinh học của ion Zn<sup>2+</sup> vào BioM-TH là thuận lợi ở các điều kiện nghiên cứu. Tuy nhiên, so với giá trị  $R^2$ , 0,9901 thu được từ mô hình Langmuir, có thể lưu ý đáng kể rằng mô hình đẳng nhiệt Langmuir phù hợp hơn với dữ liệu cân bằng.

### 3.4. SO SÁNH KHẢ NĂNG HẤP PHỤ Cd<sup>2+</sup> VÀ Zn<sup>2+</sup> CỦA VẬT LIỆU Ở CHẾ ĐỘ TĨNH

#### 3.4.1. So sánh khả năng hấp phụ giữa hai kim loại

Để so sánh hiệu quả hấp phụ giữa hai kim loại cadimi và kẽm của sinh khối vi khuẩn lam *S.platensis* TH các kết quả nghiên cứu ở Mục 3.2 và 3.3 đã được đưa ra so sánh, kết quả chi tiết được thể hiện chi tiết tại Bảng 3.4.

**Bảng 3.4. Khả năng hấp phụ của vi khuẩn lam *S.platensis* TH với hai kim  $Cd^{2+}$  và  $Zn^{2+}$  ở chế độ tĩnh**

STT	pH		Thời gian tiếp xúc (phút)	Nhiệt độ ( $^{\circ}C$ )	Khối lượng VLHP (g/L)	Nồng độ ion kim loại đầu vào (mg/L)	Dung lượng hấp phụ (mg/g)		Hiệu suất (%)	
	$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$					$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$
1	2	2	30	20	1	100	2,00	2,92	7,99	11,66
2	3	3	30	20	1	100	2,88	5,36	11,52	21,43
3	4	4	30	20	1	100	3,82	6,37	15,26	25,46
<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>30</b>	<b>20</b>	<b>1</b>	<b>100</b>	<b>4,60</b>	<b>7,95</b>	<b>18,40</b>	<b>31,79</b>
<b>5</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>30</b>	<b>20</b>	<b>1</b>	<b>100</b>	<b>4,64</b>	<b>7,77</b>	<b>18,57</b>	<b>31,06</b>
6	7	7	30	20	1	100	4,38	7,92	17,51	31,68
7	8	8	30	20	1	100	3,89	7,92	15,54	31,66
8	6	5	10	20	1	100	0,07	0,48	0,27	1,90
9	6	5	15	20	1	100	0,74	1,33	2,97	5,32
10	6	5	20	20	1	100	3,34	4,41	13,37	17,64
11	6	5	30	20	1	100	4,60	7,82	18,40	31,28
12	6	5	40	20	1	100	6,31	9,38	25,25	37,53
13	6	5	60	20	1	100	8,33	10,92	33,32	43,67
<b>14</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>90</b>	<b>20</b>	<b>1</b>	<b>100</b>	<b>10,82</b>	<b>11,32</b>	<b>43,30</b>	<b>45,30</b>
15	6	5	120	20	1	100	9,30	11,12	37,20	44,46
16	6	5	90	20	1	100	7,67	11,42	30,69	45,67
<b>17</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>90</b>	<b>26</b>	<b>1</b>	<b>100</b>	<b>10,82</b>	<b>12,90</b>	<b>43,27</b>	<b>51,59</b>
18	6	5	90	37	1	100	6,06	7,55	24,24	30,22
19	6	5	90	46	1	100	1,68	3,64	6,74	14,57
20	6	5	90	26	0,25	100	1,56	5,96	1,56	5,96
21	6	5	90	26	0,5	100	2,86	6,23	5,71	12,46
22	6	5	90	26	0,75	100	5,20	10,24	15,61	30,72
23	6	5	90	26	1	100	10,82	12,99	43,27	51,94
<b>24</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>90</b>	<b>26</b>	<b>1,5</b>	<b>100</b>	<b>12,93</b>	<b>15,05</b>	<b>77,57</b>	<b>90,32</b>
25	6	5	90	26	2	100	10,25	11,68	82,01	93,45
26	6	5	90	26	3	100	7,39	7,76	88,66	93,16

Có thể thấy, hầu hết các điều kiện hấp phụ tối ưu của hai kim loại bằng *S.platensis* TH xác định được là giống nhau. Cụ thể, các điều kiện tối ưu là thời gian tiếp xúc 90 phút, nhiệt độ  $26^{\circ}C$ , khối lượng vật liệu hấp phụ 1,5 g/L và nồng độ ion kim loại đầu vào là 100 mg/L. Riêng điều kiện pH dung dịch đối với  $Cd^{2+}$  pH hấp phụ tối ưu là pH = 6, còn  $Zn^{2+}$  pH hấp phụ tối ưu xác định được là pH = 5.



Các giá trị nghiên cứu ở Bảng 3.4 cho thấy hiệu quả hấp phụ của *S.platensis* TH đối với  $Zn^{2+}$  cao hơn  $Cd^{2+}$  ở tất cả các điều kiện thử nghiệm. Điều này cũng được chứng minh bằng mô hình đẳng nhiệt hấp phụ (Hình 3.8 và Hình 3.13) với dung lượng hấp phụ  $Cd^{2+}$  tối đa của vật liệu BioM-TH được tìm thấy là  $Q_{max} = 19,13$  mg/g và dung lượng hấp phụ  $Zn^{2+}$  tối đa  $Q_{max} = 35,46$  mg/g.

Từ kết quả nghiên cứu trên có thể xác định được rằng trong phạm vi nghiên cứu này khả năng hấp phụ của vật liệu sinh học BioM-TH đối với  $Zn^{2+}$  tốt hơn so với  $Cd^{2+}$ . Vì vậy, ở nghiên cứu thực nghiệm tiếp theo ở chế độ cột về đánh giá khả năng hấp phụ ion kim loại của vật liệu hấp phụ sinh học *S.platensis* TH với điều kiện hạn chế chỉ có thể lựa chọn 1 trong 2 kim loại để tiến hành thử nghiệm cho nên kim loại được lựa chọn sẽ là  $Zn^{2+}$ .

### 3.4.2. So sánh sự hấp phụ $Cd^{2+}$ và $Zn^{2+}$ ở chế độ tĩnh của vật liệu *S.platensis* TH với các vật liệu sinh học khác

Với mục đích tìm kiếm các chất hấp phụ có hiệu quả, khả thi về mặt kinh tế và thân thiện với môi trường đã có rất nhiều vật liệu khác nhau (than sinh học, phụ phẩm nông nghiệp, tảo, rong biển,...) được nghiên cứu thử nghiệm. Các thông tin về dung lượng hấp phụ tối đa của vật liệu đối với cadimi và kẽm được thể hiện tương ứng ở Bảng 3.5 và Bảng 3.6 dưới đây cho thấy khả năng hấp phụ của mỗi vật liệu là khác nhau.

**Bảng 3.5. So sánh sự hấp phụ  $Cd^{2+}$  của các vật liệu sinh học khác với BioM-TH ở chế độ tĩnh**

TT	Vật liệu hấp phụ	Dung lượng hấp phụ tối đa (mg/g)	Địa điểm nghiên cứu	Tài liệu tham khảo
1	Vụn gỗ cây sồi	1,99	Cộng hòa Slovak	Frišták và cộng sự (2014) [68]
2	Rác thải vườn	7,8		
3	Oiltea shell	14,2	Trung Quốc	Liu và cộng sự (2019) [69]
4	<i>Hypnea valentiae</i>	17	Ấn Độ	Rathinam và cộng sự (2010) [70]
5	BioM-TH	19,13	Việt Nam	Nghiên cứu này

Nghiên cứu của Frišták và cộng sự (2014) với vật liệu hấp phụ là than sinh học hình thành trong quá trình nhiệt phân chậm 2 nguyên liệu thô khác nhau như vụn gỗ cây sồi và rác thải khác trong vườn cho dung lượng hấp phụ tối đa ion  $Cd^{2+}$  lần lượt là 1,99 mg/g và 7,8 mg/g [68]. Dung lượng hấp phụ  $Cd^{2+}$  cao hơn được tìm thấy ở

nghiên cứu của Rathinam và cộng sự (2010) với vật liệu hấp phụ là sinh khối khô của rong *Hypnea valentiae* tại Ấn Độ với 17 mg/g [70]. Ở nghiên cứu này, dung lượng hấp phụ tối đa là 19,13 mg/g với vật liệu BioM-TH. Có thể nhận thấy rằng, vật liệu sinh học có nguồn gốc từ sinh khối khô của vi khuẩn lam *Spirulina platensis* TH hấp phụ ion kim loại  $Cd^{2+}$  tốt hơn 4 vật liệu còn lại (Bảng 3.5).

**Bảng 3.6. So sánh sự hấp phụ  $Zn^{2+}$  của các vật liệu sinh học khác với BioM-TH ở chế độ tĩnh**

TT	Vật liệu hấp phụ	Dung lượng hấp phụ tối đa (mg/g)	Địa điểm nghiên cứu	Tài liệu tham khảo
1	Bột bắp cải	7,89	Nigeria	Hossain và cộng sự (2014) [71]
2	Vỏ lạc	9,57	Ấn Độ	Shukla và cộng sự (2005) [72]
3	Vỏ cây neem	13,29	Ấn Độ	Bhattacharya và cộng sự (2006) [73]
4	Tro trấu	14,3		
5	Vỏ xoài	28,21	Pakistan	Iqbal và cộng sự (2009) [74]
6	Bã cà rốt	29,61	Iran	Nasernejad và cộng sự (2005) [75]
7	BioM-TH	35,46	Việt Nam	Nghiên cứu này

Đối với khả năng hấp phụ ion kim loại kẽm ở chế độ tĩnh, các vật liệu có nguồn gốc sinh học đã được các nhà khoa học thử nghiệm như bột bắp cải, vỏ lạc, tro trấu, vỏ xoài,... cũng cho thấy hiệu quả xử lý kẽm. Theo số liệu ở bảng 3.6 có thể thấy rằng, so với các vật liệu trên dung lượng hấp phụ ion  $Zn^{2+}$  của *S.platensis* TH vẫn là tốt nhất với dung lượng hấp phụ tối đa đạt 35,46 mg/g.

Từ kết quả so sánh này có thể kết luận rằng, *S.platensis* TH là một vật liệu hấp phụ sinh học hiệu quả kim loại nặng trong môi trường nước.

### 3.5. KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION $Zn^{2+}$ CỦA VẬT LIỆU Ở CHẾ ĐỘ CỘT

Sinh khối khô vi khuẩn lam *Spirulina platensis* TH sau khi được cố định trên khối bọt PUF được sử dụng để hấp phụ ion  $Zn^{2+}$  ở chế độ cột. Một số tác giả cũng báo cáo rằng, việc đưa các sinh khối khô lên vật liệu đệm cho hiệu quả hơn là sử dụng sinh khối khô không gắn trên vật liệu đệm trong quá trình xử lý nước thải liên tục, điều này cho phép sử dụng hiệu quả vật liệu hấp phụ sinh học, mang lại khả năng xử lý nước thải tốt hơn [76]. Các yếu tố khảo sát được lựa chọn để đánh giá sự hấp phụ ion  $Zn^{2+}$  bằng vi khuẩn lam *S.platensis* TH cố định trên vật liệu mang ở chế độ cột là chiều cao cột hấp phụ, lưu lượng dòng vào cột hấp phụ và nồng độ ion kẽm đầu vào. Trong tất cả các thí nghiệm khảo sát này pH dung dịch sẽ duy trì ở mức 5 (được xác

định sau khi khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu theo phương pháp hấp phụ ở chế độ tĩnh trước đó).

### 3.5.1. Ảnh hưởng của chiều cao cột đến khả năng hấp phụ ion $Zn^{2+}$ của vật liệu

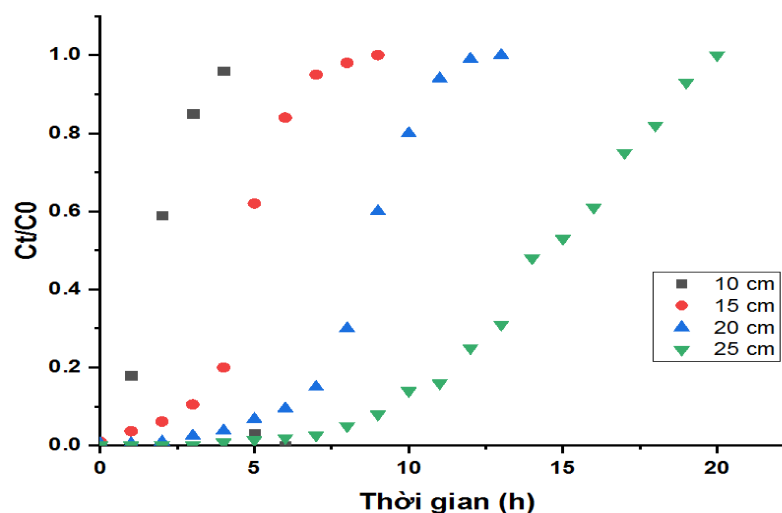
Để đánh giá được ảnh hưởng của chiều cao cột đến khả năng hấp phụ ion  $Zn^{2+}$  trong môi trường nước của cột vật liệu hấp phụ sinh học BioM-TH-PUF, các thí nghiệm khác nhau đã được thực hiện. Với chiều cao vật liệu hấp phụ khảo sát lần lượt là 10cm, 15cm, 20cm và 25cm. Các yếu tố khác được lựa chọn cho thí nghiệm thực nghiệm bao gồm: Nồng độ  $Zn^{2+}$  đầu vào được duy trì ở mức 100mg/L; lưu lượng nước ở 3ml/phút và pH = 5.

**Bảng 3.7. Hiệu suất xử lý ion  $Zn^{2+}$  của vật liệu hấp phụ với các chiều cao cột**

Điều kiện hoạt động			Các thông số hấp phụ								
H (cm)	Q (ml/phút)	Co (mg/L)	tb (giờ)	te (giờ)	t tổng	Vb (ml)	Ve (ml)	V tổng	q tổng (mg)	m <sub>t</sub> (mg)	E (%)
10	3	100	0,56	3,44	6	100	619	1080	25,75	108	23,84
15	3	100	2,87	6,53	9	517	1176	1620	75,7	162	46,73
20	3	100	6,08	10,70	13	1095	1926	2340	143,54	234	61,34
25	3	100	9,32	18,75	20	1678	3375	3600	248,88	360	69,13

Trong các thí nghiệm khảo sát với chiều cao cột kết quả nghiên cứu cho thấy khi tăng chiều cao vật liệu hấp phụ thì hiệu suất xử lý sẽ tăng (Bảng 3.7)

Với chiều cao cột hấp phụ 10 cm thì thời gian thoát là 0,56 giờ, thời gian bão hòa là 3,44 giờ và hiệu suất xử lý đạt 23,84%. Khi tăng chiều cao cột hấp phụ lên 15 cm hiệu suất cũng tăng lên là 46,73%, thời gian bão hòa là 6,53 giờ. Chiều cao cột hấp phụ là 20 cm có hiệu suất xử lý đạt 61,34% và thời gian bão hòa là 10,7 giờ. Hiệu suất xử lý đạt 69,13% và thời gian bão hòa lên tới 18,75 giờ với chiều cao cột vật liệu hấp phụ là 25cm. Kết quả là tổng dung lượng hấp phụ  $Zn^{2+}$  tăng lên khi chiều cao cột tăng (Bảng 3.7). Điều này cho thấy, chiều cao cột vật liệu hấp phụ ảnh hưởng rất nhiều đến hiệu suất xử lý ion  $Zn^{2+}$  ở chế độ động. Do đó, chiều cao cột 25 cm được chọn là tối ưu cho tất cả các nghiên cứu tiếp theo.



**Hình 3.14. Đường cong thoát của  $Zn^{2+}$  tại nồng độ 100 mg/L; chiều cao cột 10 cm, 15 cm, 20 cm, 25 cm; lưu lượng 3 mL/phút**

Kết quả còn cho thấy thời gian thoát và thời gian bão hòa sẽ nhanh hơn khi chiều cao cột thấp hơn (Hình 3.14). Điều này có thể giải thích dựa trên hai lý thuyết: (1) sự gia tăng chiều cao của cột tạo ra nhiều vị trí liên kết hơn và bề mặt lớn hơn để loại bỏ các ion  $Zn^{2+}$  [77]; (2) ở lưu lượng không đổi, chiều cao cột thấp hơn có xu hướng làm bão hòa cột nhanh chóng [78]. Sự bão hòa nhanh của cột là do vùng hẹp chuyển khối từ chất lỏng sang chất rắn - dung dịch ion kẽm di chuyển qua cột hấp phụ theo hướng trực từ trên xuống và khả năng khuếch tán của các ion kim loại vào toàn bộ chất hấp phụ bị giảm [40,79]. Bên cạnh đó, chiều cao cột càng cao dẫn đến thời gian lưu và thời gian tiếp xúc của ion  $Zn^{2+}$  trong cột càng lâu [77], làm mở rộng vùng chuyển khối [80], mất nhiều thời gian hơn để khuếch tán vào chất hấp phụ và kéo dài thời gian bão hòa của cột [81]. Nghiên cứu của König-Péter và cộng sự, 2016 cũng chỉ ra rằng chiều dài làm việc của cột tăng lên, thời gian tới hạn và khả năng hấp phụ của cột cũng tăng lên [82]. Bên cạnh đó, khi tăng chiều cao cột thì khối lượng vật liệu hấp phụ được đưa vào cũng tăng, điều này đồng nghĩa với việc tăng số lượng tâm hấp phụ trên toàn bộ cột, do đó nhiều ion  $Zn^{2+}$  sẽ được hấp phụ lên bề mặt vật liệu hơn [28].

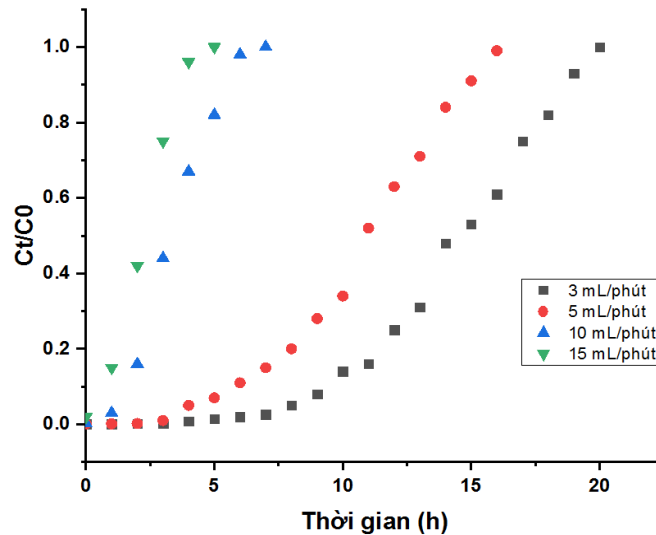
### **3.5.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của lưu lượng nước đến khả năng hấp phụ ion $Zn^{2+}$ của vật liệu**

Ảnh hưởng của lưu lượng dòng chảy dung dịch kim loại đến hiệu suất của vật liệu hấp phụ được thể hiện chi tiết trong (Bảng 3.8) dưới đây. Nghiên cứu được thực hiện với các thí nghiệm khảo sát nồng độ lưu lượng lần lượt là 3; 5; 10 và 15 mg/L, các thông số còn lại được cố định là nồng độ dung dịch  $Zn^{2+}$  đầu vào 100mg/L; chiều cao cột vật liệu hấp phụ là 25 cm (chiều cao đã được đánh giá là tối ưu trong nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của chiều cao cột vật liệu hấp phụ trước đó).

**Bảng 3.8. Hiệu suất xử lý ion  $Zn^{2+}$  của vật liệu hấp phụ với lưu lượng dòng khác nhau**

Điều kiện hoạt động			Các thông số hấp phụ								
H (cm)	Q (ml/phút)	Co (mg/L)	t <sub>b</sub> (giờ)	t <sub>e</sub> (giờ)	t tổng	V <sub>b</sub> (ml)	V <sub>e</sub> (ml)	V tổng	q tổng (mg)	m <sub>t</sub> (mg)	E (%)
25	3	100	9,32	18,75	20	1678	3375	3600	248,88	360	69,13
25	5	100	5,76	14,9	16	1727	4470	4800	305,87	480	63,72
25	10	100	1,54	5,50	7	921	3300	4200	174,03	420	41,44
25	15	100	0,62	3,71	5	557	3339	4500	155,2	450	34,49

Kết quả nghiên cứu được tổng hợp ở Bảng 3.8 chỉ ra rằng, hiệu suất hấp phụ thay đổi khi tăng lưu lượng dòng vào từ 3 ml/phút lên đến 15 ml/phút. Hiệu suất hấp phụ đạt giá trị cao nhất khi lưu lượng dòng vào có giá trị thấp nhất và giảm dần khi tăng lưu lượng dòng vào. Với lưu lượng dòng vào là 3 ml/phút hiệu suất xử lý của vật liệu hấp phụ đạt 69,13% thời gian bão hòa lên tới 18,75 giờ. Khi tăng lưu lượng dòng vào lên 5 ml/phút hiệu suất xử lý đạt 63,72% và thời gian bão hòa là 14,9 giờ. Có thể thấy, lưu lượng nước dòng vào càng nhỏ thì hiệu suất hấp phụ càng tăng do sự tiếp xúc giữa pha lỏng và pha rắn càng lâu thì lượng chất bị hấp phụ từ pha lỏng lên pha rắn càng nhiều. Hiệu suất xử lý giảm xuống chỉ còn 41,44 % và thời gian bão hòa nhanh hơn là 5,5 giờ khi lưu lượng dòng vào là 15 ml/phút. Lý do có thể là do khi tốc độ dòng chảy chậm, thời gian tiếp xúc giữa dung dịch  $Zn^{2+}$  và vật liệu kéo dài, nhiều chất hấp phụ được vận chuyển từ pha lỏng sang pha rắn và tăng hiệu quả hấp phụ. Ngược lại, tốc độ dòng chảy nhanh hơn dẫn đến thời gian tiếp xúc ngắn hơn, do đó hạn chế sự khuếch tán của chất tan vào vật liệu [40,82]. Điều này dẫn đến tốc độ hấp phụ kém bởi các ion kim loại bị rời khỏi cột hấp phụ trước khi đạt trạng thái cân bằng.



**Hình 3.15. Đường cong thoát của  $Zn^{2+}$  tại nồng độ 100 mg/L; chiều cao cột 25 cm; các lưu lượng khác nhau 3 mL/phút, 5 mL/phút, 10 mL/phút, 15 mL/phút**

Hình 3.15 cho thấy, khi tăng lưu lượng dòng vào thì nồng độ hấp phụ ion  $Zn^{2+}$  bởi vật liệu tăng. Tuy nhiên, khi tốc độ dòng vào cao, quá trình bão hòa sẽ diễn ra nhanh chóng, cùng với tốc lớn sự tiếp xúc giữa hai chất bị hấp phụ và chất bị hấp phụ chưa đạt đến trạng thái cân bằng điều này dẫn đến hiệu suất hấp phụ giảm. Cụ thể, kết quả cho thấy thời gian thoát và thời gian bão hòa nhanh hơn khi mà lưu lượng dòng vào lớn hơn. Thời gian thoát là 9,32; 5,76; 1,54 và 0,62 giờ tương ứng với lưu lượng dòng vào lần lượt là 3ml/phút; 5ml/phút; 10ml/phút; 15ml/phút và có thời gian bão hòa tương ứng là 18,75; 14,9; 5,5 và 3,71 giờ. Như vậy, có thể kết luận rằng lưu lượng dòng vào ảnh hưởng rất lớn đến khả năng hấp phụ ion  $Zn^{2+}$  của vật liệu hấp phụ sinh học BioM-TH-PUF. Tốc độ dòng chảy được duy trì ở 5 mL/phút trong suốt các lần thí nghiệm tiếp theo.

### 3.5.3. Ảnh hưởng của nồng độ ion $Zn^{2+}$ đầu vào đến khả năng hấp phụ ion $Zn^{2+}$ của vật liệu

Ảnh hưởng của việc thay đổi nồng độ ion kim loại  $Zn^{2+}$  đầu vào đến khả năng hấp phụ của vật liệu được mô tả trong Hình 3.16. Các nồng độ ban đầu được lựa chọn khảo sát lần lượt là 100, 150 và 200 mg/L. Chiều cao cột vật liệu hấp phụ là 25 cm, lưu lượng dòng chảy duy trì ở mức 5 ml/phút (các giá trị này đã được xác định thông qua các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng chiều cao cột và lưu lượng dòng chảy đến khả năng hấp phụ của vật liệu trước đó).

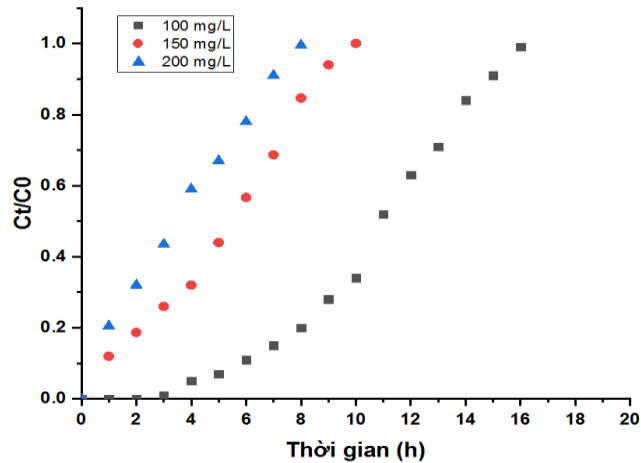
**Bảng 3.9. Hiệu suất xử lý ion  $Zn^{2+}$  của vật liệu hấp phụ với nồng độ kẽm ban đầu khác nhau**

Điều kiện hoạt động			Các thông số hấp phụ								
H (cm)	Q (ml/phút)	Co (mg/L)	tb (giờ)	te (giờ)	t tổng	Vb (ml)	Ve (ml)	V tổng	q tổng (mg)	mt (mg)	E (%)
25	5	100	5,76	14,9	16	1727	4470	4800	305,87	480	63,72
25	5	150	0,83	8,54	10	249	2561	3000	208,38	450	46,31
25	5	200	0,46	5,13	8	138	1540	2400	185,53	480	38,65

Kết quả nghiên cứu ở Bảng 3.9 cho thấy việc thay nồng độ ion  $Zn^{2+}$  đầu vào sẽ dẫn đến sự thay đổi hiệu quả xử lý của vật liệu hấp phụ sinh học. Cụ thể, khi tăng nồng độ ion  $Zn^{2+}$  đầu vào thì hiệu suất xử lý, thời gian thoát và thời gian bão hòa giảm.

Khi nồng độ  $Zn^{2+}$  thấp, thời gian thoát và thời gian bão hòa có xu hướng dài hơn. Nhờ đó mà thể tích nước thải được xử lý nhiều hơn. Thể tích nước đã xử lý là 4,8L; 3L và 2,4L tương ứng với nồng độ  $Zn^{2+}$  đầu vào là 100mg/L; 150mg/L và 200mg/L. Hiệu suất xử lý của vật liệu hấp phụ đạt 63,72%, thời gian bão hòa 14,9 với nồng độ ion  $Zn^{2+}$  là 100ml/L. Khi nồng độ ion  $Zn^{2+}$  đầu vào là 150 ml/L hiệu suất xử lý có sự giảm xuống và đạt 51,94%, thời gian bão hòa 5,74 giờ. Với nồng độ ion  $Zn^{2+}$  đầu vào là 200 mg/L hiệu suất xử lý chỉ đạt 45,38%, thời gian bão hòa là 3,46 giờ.

Đường biểu diễn đường cong thoát quá trình hấp phụ ion  $Zn^{2+}$  tại các nồng độ  $Zn^{2+}$  đầu vào khác nhau được thể hiện ở Hình 3.16. Có thể thấy khi tăng nồng độ  $Zn^{2+}$  tại cùng 1 điều kiện (chiều cao cột vật liệu hấp phụ và lưu lượng nước dòng vào xác định) đường cong thoát có xu hướng ngắn hơn.



**Hình 3.16. Đường cong thoát của  $Zn^{2+}$  tại các nồng độ 100 mg/L; 150 mg/L; 200 mg/L, lưu lượng 3 mL/phút, chiều cao cột 25 cm**

Nói chung, thời gian hoạt động của cột chất hấp phụ sinh học giảm khi nồng độ chất hấp phụ tăng lên với chiều cao cột và tốc độ dòng chảy của dung dịch là như nhau trong mọi trường hợp. Ở nồng độ ion kim loại thấp hệ số khuếch tán và sự hấp phụ của các ion kim loại trên bề mặt vật liệu chậm hơn [83]. Tuy nhiên, ở nồng độ ion kim loại cao, nhiều ion kim loại bị hấp phụ vì sự di chuyển ion kim loại đến bề mặt chất hấp phụ nhanh hơn, dẫn đến thời gian làm việc của cột vật liệu ngắn hơn [84]. Tuyên bố này phù hợp với phát hiện của nghiên cứu của Ajmani và cộng sự (2020) về sự hấp phụ crom (VI) bằng than hoạt tính có nguồn gốc từ sinh khối quả của *Phanera vahlii* [85]. Thời gian bão hòa, hoạt động của cột, đường cong thoát và thể tích lớp đáy giảm khi hàm lượng crom (VI) tăng từ 50 đến 200 mg/L.

Ở độ cao 25 cm, tốc độ dòng chảy 5 mL/phút, liều lượng đầu vào  $Zn^{2+}$  là 100 mg/L,  $m_t$  và  $q_{tổng}$  là lớn nhất, lần lượt là 480 mg và 305,87 mg. Do đó, các giá trị này được chọn làm điều kiện hoạt động tốt nhất cho cột hấp phụ.

#### **3.5.4. Nghiên cứu động học của sự hấp phụ của cột**

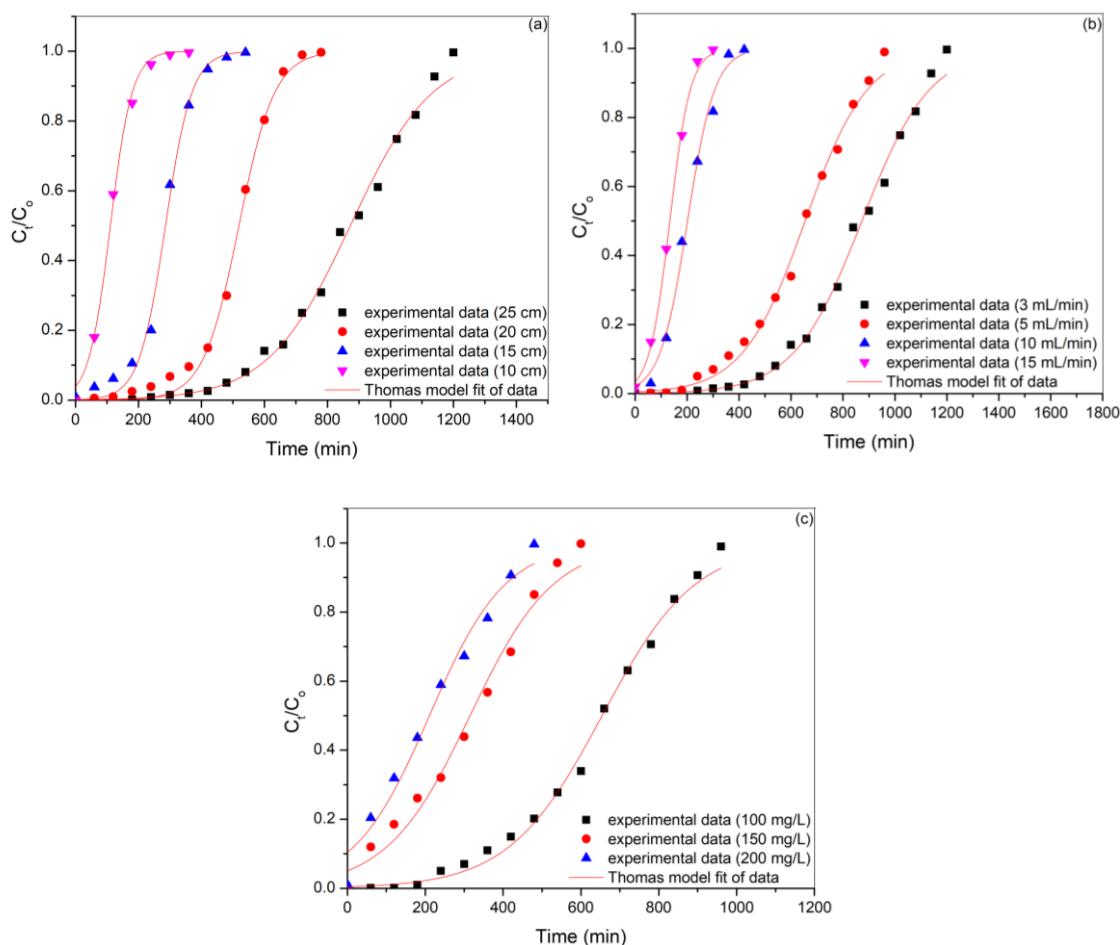
Kết quả hấp phụ được mô hình hóa bởi hai mô hình động học, bao gồm mô hình Thomas và Yoon -Nelson.



**Bảng 3.10. Các thông số của mô hình Thomas và Yoon-Nelson đối với sự hấp phụ  $Zn^{2+}$**

Điều kiện thí nghiệm			Thomas				Yoon-Nelson			
H (cm)	Q (ml/phút)	C <sub>0</sub> (mg/L)	q <sub>0</sub> (exp) (mg/g)	K <sub>Th</sub> (x10 <sup>-5</sup> ) (mL/phút.mg)	q <sub>0</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>YN</sub> (x10 <sup>-3</sup> ) (l/phút)	τ <sub>exp</sub> (phút)	τ <sub>cal</sub> (phút)	R <sup>2</sup>
10	3	100	4,478	28,98	5,784	0,99	28,98	113	110	0,99
15	3	100	8,777	23,803	9,941	0,99	23,81	288	285	0,99
20	3	100	12,482	17,605	13,54	0,99	17,61	524	519	0,99
25	3	100	17,313	7,644	18,21	0,99	7,64	845	873	0,99
25	3	100	17,313	7,644	18,21	0,99	7,64	845	873	0,99
25	5	100	21,278	8,325	22,762	0,99	8,33	669	654	0,99
25	10	100	12,106	18,98	14,008	0,99	18,98	196	201	0,99
25	15	100	10,797	25,175	13,894	0,99	25,17	132	133	0,99
25	5	100	21,278	8,325	22,762	0,99	8,33	669	654	0,99
25	5	150	14,496	6,209	16,437	0,98	9,31	334	315	0,98
25	5	200	12,906	5,121	14,658	0,97	9,93	199	212	0,97

Các giá trị K<sub>Th</sub> và q<sub>0</sub> được xác định bằng mô hình đồ thị phi tuyến tính của C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub> phụ thuộc vào t (Hình 3.17), cho giá trị tương quan R<sup>2</sup> ≥ 0,97 (Bảng 3.10), cho thấy động học hấp phụ trong cột tuân theo mô hình Thomas. Theo Bảng 3.7, 3.8 và 3.9 giá trị của q<sub>0</sub> tăng lên khi chiều cao lớp BioM-TH-PUF tăng vì khi tăng chiều cao lớp hấp phụ thì số lượng vị trí hấp phụ tăng lên. Mặt khác, thời gian lưu của dung dịch Zn<sup>2+</sup> trong cột tăng lên, do đó làm tăng khả năng giữ Zn<sup>2+</sup> trên bề mặt chất hấp phụ [86].



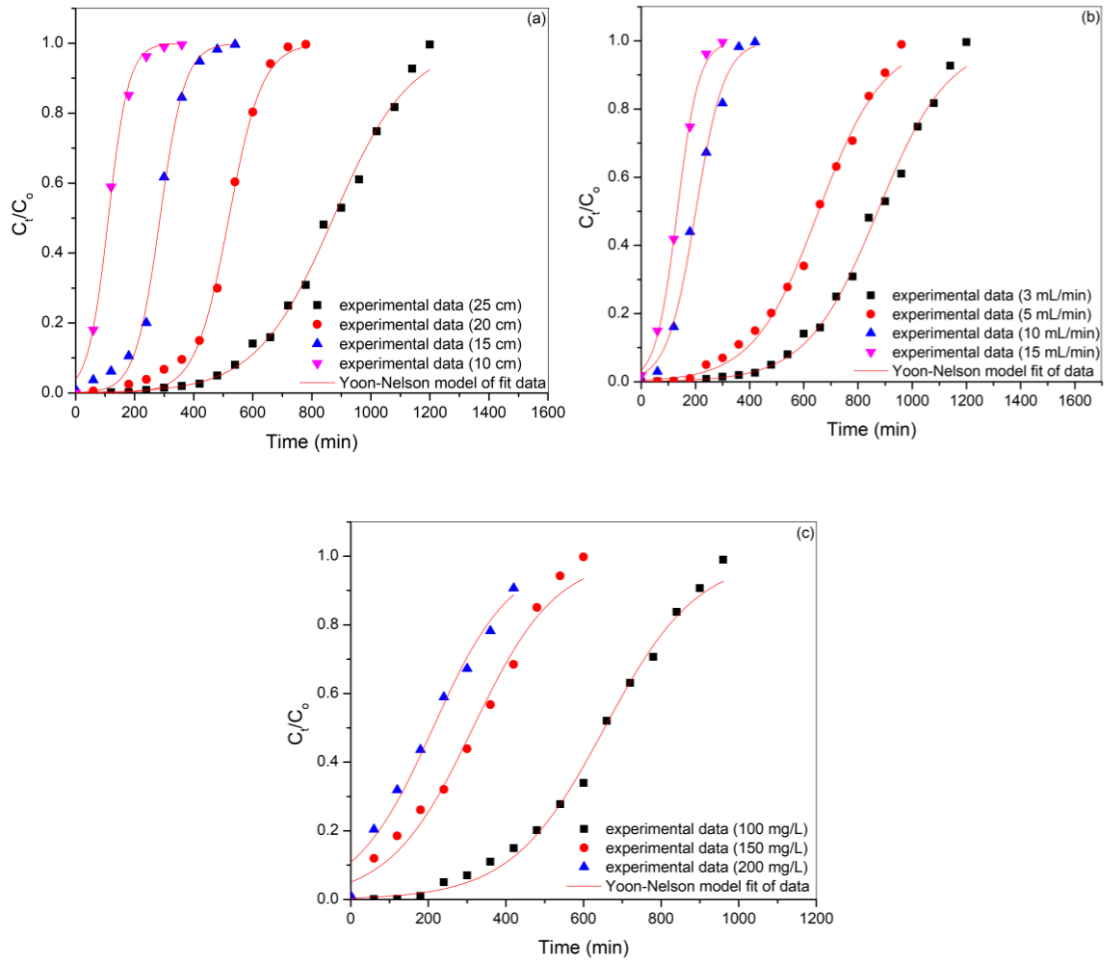
**Hình 3.17. Các đường cong thoát thực nghiệm và tính toán dựa trên mô hình Thomas ở các điều kiện khác nhau : a) các chiều cao cột hấp phụ khác nhau; b) tốc độ dòng chảy khác nhau và c) cường độ đầu vào khác nhau của  $Zn^{2+}$**

Khi tăng tốc độ dòng dung dịch  $Zn^{2+}$  từ 3 mL/phút lên 15 mL/phút, khả năng hấp phụ thực tế của cột giảm do ion  $Zn^{2+}$  có ít thời gian khuếch tán đến bề mặt của mao quản BioM-TH-PUF [87]. Hằng số Thomas giảm khi tăng chiều cao của lớp BioM-TH-PUF hoặc tăng nồng độ của dung dịch  $Zn^{2+}$  và giảm khi tăng lưu lượng của  $Zn^{2+}$  dung dịch vào cột.

Bảng 3.10 cũng cho thấy  $K_{YN}$  giảm khi lớp BioM-TH-PUF tăng lên, và  $K_{YN}$  được bồi đắp khi nồng độ  $Zn^{2+}$  hoặc tỷ lệ  $Zn^{2+}$  mở rộng giải pháp vào cột.

Khi chiều cao lớp BioM-TH-PUF tăng lên, giá trị của  $\tau$  được tăng lên. Ngược lại, khi dung dịch chảy vào cột hoặc nồng độ dung dịch  $Zn^{2+}$  tăng thì giá trị  $\tau$  giảm, giá trị  $\tau$  thực nghiệm và giá trị  $\tau$  dự đoán của mô hình Yoon-Nelson gần như giống nhau. Hơn nữa,  $R^2 > 0,97$  chứng tỏ mô hình Yoon-Nelson phù hợp hoặc dự đoán dữ liệu thực nghiệm về sự hấp phụ  $Zn^{2+}$  trên cột chứa BioM-TH-PUF (Hình 3.18). Bảng 3.10 cho thấy khả năng hấp phụ bão hòa của BioM-TH-PUF trong cột theo thực

nghiệm ( $q_0(\text{exp})$ ) và kết quả tính toán theo mô hình Thomas ( $q_0$ ) có cùng quy luật biến thiên và giá trị từ mô hình cao hơn giá trị thực nghiệm nhưng không nhiều.



**Hình 3.18.** Các đường cong thoát thực nghiệm và tính toán được phát triển từ mô hình Yoon-Nelson ở các trường hợp khác nhau: a) các chiều cao cột hấp phụ khác nhau; b) tốc độ dòng chảy khác nhau; và c) nồng độ đầu  $Zn^{2+}$  vào khác nhau

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### KẾT LUẬN

Luận văn đã tập trung nghiên cứu khả năng hấp phụ các ion  $\text{Cd}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  bằng vật liệu sinh học từ vi khuẩn lam *Spirulina platensis* TH. Ngoài ra, còn nghiên cứu thêm về khả năng hấp phụ ion  $\text{Zn}^{2+}$  bằng vật liệu vi khuẩn lam *Spirulina platensis* TH gắn trên vật liệu mang ở chế độ cột. Từ các kết quả nghiên cứu thu được, có thể đưa ra một số kết luận chính như sau:

1. Vật liệu hấp phụ sinh học chế tạo từ vi khuẩn lam *Spirulina platensis* TH là chất hấp phụ có cấu trúc xốp và có dung lượng hấp phụ sinh học cao, nên nó có thể được sử dụng như một chất hấp phụ sinh học trong xử lý nước thải có chứa các ion kim loại  $\text{Cd}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$ .

2. Khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ từ vi khuẩn lam phụ thuộc vào các yếu tố như: pH, thời gian tiếp xúc, nồng độ ion đầu vào, khối lượng vật liệu, chiều cao cột vật liệu và lưu lượng dòng vào.

3. Ở chế độ tĩnh, dung lượng hấp phụ tối đa được tìm thấy là 19,13  $\text{mgCd}^{2+}/\text{g}$  và 35,46  $\text{mgZn}^{2+}/\text{g}$  trong điều kiện 1,5g vật liệu/L nước thải, thời gian tiếp xúc 90 phút, nhiệt độ 26°C với pH=6 ở  $\text{Cd}^{2+}$  và pH=5 ở  $\text{Zn}^{2+}$ . Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng dữ liệu thực nghiệm của cả 2 kim loại đều phù hợp với mô hình Langmuir. Khả năng hấp phụ của vật liệu sinh học từ vi khuẩn lam *Spirulina platensis* TH đối với  $\text{Zn}^{2+}$  tốt hơn so với  $\text{Cd}^{2+}$ .

4. Ở chế độ cột, thời gian thoát dài nhất là 9,32 giờ, thời gian bão hòa là 18,75 giờ và hiệu suất hấp phụ cao nhất là 69,13% ở điều kiện pH=5, chiều cao cột hấp phụ là 25 cm, lưu lượng nước đầu vào là 3ml/L và nồng độ ion kẽm đầu vào là 100mg/L. Các kết quả được mô hình hóa chứng minh rằng dữ liệu thực nghiệm phù hợp với cả hai mô hình Thomas và Yoon-Nelson ( $R^2 > 0,97$ ).

### KIẾN NGHỊ

Qua nghiên cứu này có thể nhận thấy được rằng sinh khối khô của vi khuẩn lam *Spirulina platensis* TH là một nguyên vật liệu rất tốt và thân thiện với môi trường, có thể tận dụng để loại bỏ kim loại nặng trong nước thải với hiệu quả cao. Vì vậy, để có thể phát huy tiềm năng hữu ích của tảo *Spirulina platensis* TH vào thực tế cần triển khai mô hình ở quy mô rộng hơn và tiếp cận thử nghiệm với nhiều kim loại nặng khác nhau, cũng như triển khai trực tiếp trên nước thải chứa kim loại nặng. Nhằm có đủ các cơ sở để đánh giá được cụ thể hơn độ bền và hiệu quả của vật liệu.

## DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

### 1. 01 Bài báo quốc tế (Danh mục: SCIE, chỉ số ảnh hưởng IF 7,758)

T. Oanh Doan, **T. Quynh Hoang**, T. C. Phuong Tran, V. Truc Nguyen, D. Hieu Phung, P. Thu Le, T. Huyen Nguyen, T. Trinh Le, B. Tam Tran, V. Son Lam, T. Thuy Duong, X. Cuong Nguyen, Jin Hur. *Evaluation and machine learning-based prediction of  $Zn^{2+}$  treatment by the *Spirulina platensis* biomaterial at packed columns*. Environmental Technology & Innovation 28 (2022) 102948.

### 2. 01 Bài báo trong nước

**Hoang Thi Quynh**, Duong Thi Thuy, Doan Thi Oanh, Nguyen Thi Nhu Huong, Le Phuong Thu, Nguyen Mai Lan, Bui Nguyen Minh Thu, Nguyen Duc Dien. *Evaluation on the  $Zn^{2+}$  ion adsorption capacity in water of *Spirulina platensis* biomaterial*. Vietnam Journal of Biotechnology 20(3): 1-8,2022.

## DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Wells A.F., 1984, *Structural Inorganic Chemistry* 5th edition p 1277 Oxford Science Publications ISBN 0-19-855370-6.
2. Scoffern, John, 1861, *The Useful Metals and Their Alloys, Houlston and Wright*, 591–603.
3. Nguyễn Đức Huệ, 2010, *Độc học môi trường*, Giáo trình chuyên đề, Trường đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
4. Hà Trung Thành, 2017, *Vấn đề ô nhiễm kim loại nặng trong nước*, NXB tạp chí hóa học.
5. Zinicovscaia I., Duca G., Cepoi L., Chiriac T., Rudi L., Mitina T., Frontasyeva M.V., Pavlov S., Gundorina S.F., 2015, Biotechnology of metal removal from industrial wastewater: zinc case study, *Clean-Soil Air Water*, 42 (1), 112–117.
6. Brita T.A. Muysen, Karel A.C. De Schamphelaere, Colin R. Janssen, 2006, Mechanisms of chronic waterborne Zn toxicity in *Daphnia magna*, *Aquatic Toxicology*, 77, 393–401.
7. Baran A., 2013, Assessment of Zea mays sensitivity to toxic content of zinc in soli. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(1), 77–83.
8. Hani A., Pazira E., 2011, Heavy metals assessment and identification of their sources in agricultural soils of Southern Teheran Iran. *Environmental Monitoring Assessment*, 176, 677–691.
9. Bộ Tài nguyên và Môi trường, 2021, Báo cáo hiện trạng môi trường Quốc gia giai đoạn 2016-2020, *NXB Dân trí*.
10. Cổng thông tin điện tử Quốc hội Việt Nam, Báo cáo công tác bảo vệ môi trường năm 2020: các vấn đề môi trường chính.
11. Oteef M.D.Y., Fawy K.F., Abd-rabboh H.S.M., Idris A.M., 2015, Levels of zinc, copper, cadmium, and lead in fruits and vegetables grown and consumed in Aseer Region, Saudi Arabia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(11), 676.
12. Thomas S.C., Jane S.S., Frances M.V.D., James B.E., 1986, Influence of Dietary Zinc and Cadmium on Iron Bioavailability in Mice and Rats: Oyster Versus Salt Sources, *The Journal of Nutrition*, 116(2), 281–289.
13. Lindsay W.L., 1979, *Chemical Equilibrium in Soils*, John Wiley & Sons, New York.
14. Nilanjana Das, Vimala R., Karthika P., 2008, Biosorption of heavy metals—An overview, *Indian Journal of Biotechnology*, 7, 159-169.
15. Lê Văn Cát, 2002, *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước thải*, NXB Thống kê.

16. Atar N., Olgun A., Wang S., Liu S., 2011, Adsorption of Anionic Dyes on Boron Industry Waste in Single and Binary Solutions Using Batch and Fixed-Bed Systems, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 508-516.
17. Hammud H., Shmait A., Hourani N., 2014, Removal of Malachite Green from Water using Hydrothermally Carbonized Pine Needles, *RSC Advances*, 5.
18. Yoon Y.H., Nelson J.H., 1984, Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life, *American Industrial Hygiene Association Journal*, 45, 509-516.
19. Ahluwalia S.S., Goyal D., 2007, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresour Technol*, 98, 2243–2257.
20. Abdolali A., Ngo H.H., Guo W., Zhou J.L., Zhang J., Liang S., Chang S.W., Nguyen D.D., Liu Y., 2017, Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column, *Bioresource Technology*, 229, 78-87.
21. Horsfall M., Abia A.A., Spiff A.I., 2003, Removal of Cu (II) and Zn (II) ions from wastewater by cassava (*Manihot esculenta* Cranz) waste biomass, *Afr J Biotechnol*, 2, 360-364.
22. Volesky B., 1990, Biosorption of fungal biomass, in *Biosorption of heavy metals*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 140-171.
23. Đặng Đình Kim, Trần Văn Tựa, Dương Thị Thủy, Bùi Thị Kim Anh, Vũ Thị Nguyệt, Nguyễn Hồng Yên, 2018, *Công nghệ sản xuất và ứng dụng vi tảo*, NXB Khoa học tự nhiên và Công nghệ.
24. Sayadi M.H., Rashki O., Shahri E., 2019, Application of modified *Spirulina platensis* and *Chlorella vulgaris* powder on the adsorption of heavy metals from aqueous solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103169.
25. Li Z.Y., Guo S.Y., Li L., 2006, Study on the process, thermodynamical isotherm and mechanism of Cr(III) uptake by *Spirulina platensis*, *J. Food Eng*, 75, 129–136.
26. Kumar N., Hans S., Verma R., Srivastava A., 2020, Acclimatization of microalgae *Arthrospira platensis* for treatment of heavy metals in Yamuna River, *Water Science and Engineering*, 13, 214-222.
27. Rodrigues M.S., Ferreira L.S., Carvalho J.C., Lodi A., Finocchio E., Converti A., 2012, Metal biosorption onto dry biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*: multi-metal systems, *Journal of hazardous materials*, 217-218, 246-255.
28. Al-Homaidan A., 2015, Adsorptive removal of cadmium ions by *Spirulina platensis* dry biomass, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 22, 795-800.

29. Peter A.K., Kilar F., Felinger A., Pernyeszi T., 2015, Biosorption characteristics of *Spirulina* and *Chlorella* cells for the accumulation of heavy metals, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 80(3), 407–419.
30. Sun X., Huang H., Zhu Y., Du Y., Yao L., Jiang X., Gao P., 2019, Adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  onto *Spirulina platensis* harvested by polyacrylamide in single and binary solution systems, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123926.
31. Gokhale S.V., Jyoti K.K., Lele S.S., 2009, Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column, *Journal of hazardous materials*, 170, 735-743.
32. Villen-Guzman M., Jiménez C., Rodriguez-Maroto J.M., 2021, Batch and Fixed-Bed Biosorption of Pb (II) Using Free and Alginate-Immobilized *Spirulina*, *Processes*, 9, 466.
33. Celekli A., Bozkurt H., 2011, Bio-sorption of cadmium and nickel ions using *Spirulina platensis*: kinetic and equilibrium studies, *Desalination*, 275, 141–147.
34. Kwak H.W., Kima M.K., Lee J.Y., Yun H., Kima M.H., Park Y.H., Lee K.H., 2015, Preparation of bead-type biosorbent from water-soluble *Spirulina platensis* extracts for chromium (VI) removal, *Algal Res*, 7, 92–99.
35. Markou G., Mitrogiannis D.C., Elekli A., Bozkurt H., Georgakakis D., Chrysikopoulos C.V., 2015, Biosorption of  $Cu^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  by *Arthrospira platensis* with different biochemical compositions, *Chem. Eng. J*, 259, 806–813.
36. Minh Thị Thảo, Bùi Đình Nhi, Đàm Thị Thanh Hương, Vũ Đình Ngọc, Đoàn Thị Oanh, 2017, Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion chì và đồng trên tảo *Spirulina platensis*, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, tập 22, số 1.
37. Phạm Duy Mạnh, 2019, Loại bỏ kim loại nặng (Pb, Zn) từ môi trường nước sử dụng vi tảo *Spirulina platensi*, *Tạp chí Môi trường*, số Chuyên đề Tiếng Việt II.
38. Abuzer C., Huseyin B., 2011, Bio-sorption of cadmium and nickel ions using *Spirulina platensis*: Kinetic and equilibrium studies, *Desalination*, 275, 141-147.
39. Wackett L.P., Dodge A.G., Ellis L.B., 2004, Microbial genomics and the periodic table, *Applied and environmental microbiology*, 70, 647-655.
40. Jin Y., Teng C., Yu S., Song T., Dong L., Liang J., Bai X., Liu X., Hu X., Qu J., 2018, Batch and fixed-bed biosorption of Cd(II) from aqueous solution using immobilized *Pleurotus ostreatus* spent substrate, *Chemosphere*, 191, 799-808.
41. Zhang X., Wang H., He L., Lu K., Sarmah A., Li J., Bolan N.S., Pei J., Huang H., 2013, Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants, *Environmental Science and Pollution Research*, 20,8472-8483.



42. Alidadi H., Dolatabadi M., Davoudi M., Barjasteh-Askari F., Jamali-Behnam F., 2018, Hosseinzadeh A., Enhanced removal of tetracycline using modified sawdust: Optimization, isotherm, kinetics, and regeneration studies, *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 51-60.
43. Nguyen V.T., Nguyen T.B., Huang C., Chen C.W., Bui X.T., Dong C.D., 2021, Alkaline modified biochar derived from spent coffee ground for removal of tetracycline from aqueous solutions, *Journal of Water Process Engineering*, 40, 101908.
44. Xiao X., Chen B., Zhu L., 2014, Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures, *Environmental science & technology*, 48, 3411-3419.
45. Jaiswal K.K., Kumar V., Vlaskin M.S., Nanda M., Verma M., Ahmad W., Kim H., 2021, Hydropyrolysis of freshwater macroalgal bloom for bio-oil and biochar production: Kinetics and isotherm for removal of multiple heavy metals, *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101440.
46. Martins A.C., Pezoti O., Cazetta A.L., Bedin K.C., Yamazaki D.A., Bandoch G.F., Asefa T., Visentainer J.V., Almeida V.C., 2015, Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*, 260, 291-299.
47. Kim W.K., Shim T., Kim Y.S., Hyun S., Ryu C., Park Y.K., Jung J., 2013, Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures, *Bioresource technology*, 138, 266-270.
48. Michalak I., Chojnacka K., Witek-Krowiak A., 2013, State of the art for the biosorption process-a review, *Applied biochemistry and biotechnology*, 170, 1389-1416.
49. Michalak I., Mironiuk M., Marycz K., 2018, A comprehensive analysis of biosorption of metal ions by macroalgae using ICP-OES, SEM-EDX and FTIR techniques, *PLoS One*, 13.
50. Zhao J., Shen X.J., Domene X., Alcañiz J.M., Liao X., Palet C., 2019, Comparison of biochars derived from different types of feedstock and their potential for heavy metal removal in multiple-metal solutions, *Scientific Reports*, 9, 1-12.
51. Li X.F., Wang P.F., Feng C.L., Liu D.Q., Chen J.K., Wu F.C., 2019, Acute Toxicity and Hazardous Concentrations of Zinc to Native Freshwater Organisms Under Different pH Values in China, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 103, 120-126.

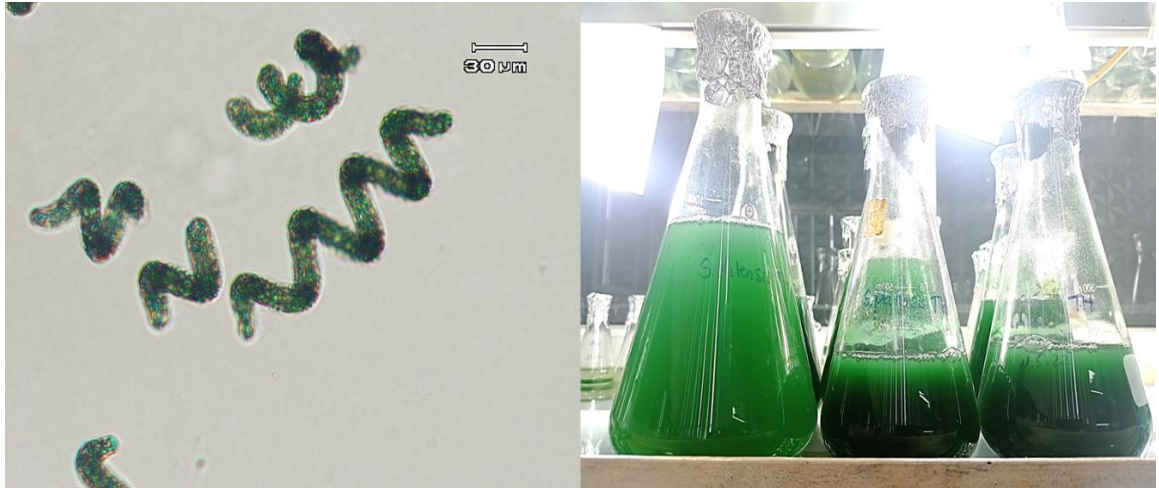
52. Nithya K., Sathish A., Kumar P.S., 2020, Packed bed column optimization and modeling studies for removal of chromium ions using chemically modified *Lantana camara* adsorbent, *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101069.
53. Norton L., Baskaran K., McKenzie T., 2004, Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids, *Adv Environ Res*, 8(3–4), 629–635.
54. Sari A., Tuzen M., 2008, Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater*, 160, 349–355.
55. Rathinam A., Maharshi B., Kalarical S., Rao R., Unni B., 2010, Biosorption of cadmium metal ions from simulated wastewater using *Hypnea valentiae* biomass: a kinetic and thermodynamic study, *Bioresource Technology*, 101, 1466–1470.
56. Hamza S.M., Ahmed H.F., Ehab A.M., Mohammad F.M., 2010, Optimization of cadmium, zinc and copper biosorption in an aqueous solution by *Saccharomyces cerevisia*, *J. Am. Sci*, 6 (12), 597–604.
57. Sari A., Tuzen M., Uluo˘zlu˘ O˘.D., Soylak M., 2007, Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass, *Biochem. Eng. J*, 37, 151–158.
58. Herrero R., Lodeiro P., Rojo R., Ciorba A., RodeI´guez P., Manuel E., Sastre D.E.V., 2008, The efficiency of the red alga *Mastocarpus stellatus* for remediation of cadmium pollution, *Bioresource Technology*, 99 (10), 4138–4146.
59. Anwar J., Shafique U., Waheed-uz-Zaman Salman M., Dar A., Anwar S., 2010, Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana, *Bioresource Technology*, 101, 1752–1755.
60. Karthikeyan S., Balasubramanian R., Iyer C.S.P., 2007, Evaluation of the marine algae *ulva fasciata* and *sargassum sp.* For the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, 98, 452–455.
61. Ozdes D., Duran C., Senturk H.B., 2011, Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using turkish illitic clay, *J. Environ. Manage*, 92, 3082–3090.
62. Sangeetha K., Vidhya G., Girija E.K., 2008, Lead and cadmium removal from single and binary metal ion solution by novel hydroxyapatite/alginate/gelatin nanocomposites, *J. Environ. Chem. Eng*, 6, 1118–1126.
63. Devlina Das, Basak G., Lakshmi V., Nilanjana Das, 2012, Kinetics and equilibrium studies on removal of zinc(II) by untreated and anionic surfactant treated dead biomass of yeast: Batch and column mode, *Biochemical Engineering Journal*, 64, 30–47.

64. Monteiro C.M., Castro. P.M.L., 2012, Metal uptake by microalgae: underlying mechanisms and practical applications, *Biotechnol Progr*, 28(2), 299–311.
65. Incharoensakdi A., Kitjahren P., 2002, Zinc biosorption from aqueous solution by a halotolerant cyanobacterium *Aphanothece halophytica*, *Curr Microbiol*, 45(4), 261–264.
66. Ferreira L.S., Rodrigues M.S., Monteiro de Carvalho J.C., Lodi A., Finocchio E., Perego P., Converti A., 2011, Adsorption of Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> onto dry biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*. I. Single metal systems, *Chem Eng J*, 173(2), 326–333.
67. Kumar Y.P., King P., Prasad V.S.R.K., 2006, Comparison for adsorption modeling of copper and zinc from aqueous solution by *Ulva fasciata* sp, *J. Hazard. Mater*, 135, 1246-1251.
68. Frišták V., Pipiška M., Lesný J., Soja G., Friesl-Hanl W., Packová A., 2014, Utilization of biochar sorbents for Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup> ions separation from aqueous solutions: comparative study, *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(1), 4093.
69. Liu J., Hu C., Huang Q., 2019, Adsorption of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> onto oiltea shell from water, *Bioresource Technology*, 271, 487-491.
70. Rathinam A., Maharshi B., Janardhanan S.K., Jonnalagadda R.R., Nair B.U., 2010, Biosorption of cadmium metal ion from simulated wastewaters using *Hypnea valentiae* biomass: A kinetic and thermodynamic study, *Bioresource Technology*, 101(5), 1466–1470.
71. Hossain M.A., Ngo H.H., Guo W.S., Nghiem L.D., Hai F.I., Vigne-swaran S., Nguyen T.V., 2014, Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions, *Bioresour Technol*, 160:79–88.
72. Shukla S.R., Pai R.S., 2005, Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust, *Sep Purif Technol*, 43(1):1–8.
73. Bhattacharya A.K., Mandal S.N., Das S.K., 2006, Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents, *Chem Eng J*, 123(1–2):43–51.
74. Iqbal M., Saeed A., Kalim I., 2009, Characterization of adsorptive capacity and investigation of mechanism of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> adsorption on mango peel waste from constituted metal solution and genuine electroplating effluent, *Sep Sci Technol*, 44(15):3770–3791.
75. Nasernejad B., Zadeh T.E., Pour B.B., Bygi M.E., Zamani A., 2005, Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues, *Process Biochem*, 40(3–4):1319–1322.

76. Vimala K., Mohan Y.M., Varaprasad K., Narayana R.N., Ravindra S., Naidu N., Sudhakar N., Mohana R.K., 2011, Fabrication of Curcumin Encapsulated Chitosan-PVA Silver Nanocomposite Films for Improved Antimicrobial Activity. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2(1), 55–64.
77. Khitous M., Moussous S., Selatnia A., Kherat M., 2016, Biosorption of Cd(II) by *Pleurotus mutilus* biomass in fixed-bed column: experimental and breakthrough curves analysis, *Desalination and Water Treatment*, 57,16559-16570.
78. Rinanti A., Fachrul M., Hadisoebroto R., Jonathan D., Suparman S., 2020, Assessing the Performance of Heavy Cu<sup>2+</sup> Metal Sorption by Immobilized Biosorbent in Fixed-bed Column Reactor Based on Breakthrough Curves, *Systematic Reviews in Pharmacy*, 11, 791.
79. Luo X., Liu F., Deng Z., Lin X., 2011, Removal of copper(II) from aqueous solution in fixed-bed column by carboxylic acid functionalized deacetylated konjac glucomannan, *Carbohydrate Polymers*, 86, 753-759.
80. Padmesh T.V.N., Vijayaraghavan K., Sekaran G., Velan M., 2005, Batch and column studies on 581 biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*, *Journal of hazardous materials*, 125, 121-129.
81. Sun X., Imai T., Sekine M., Higuchi T., Yamamoto K., Kanno A., Nakazono S., 2014, Adsorption of phosphate using calcined Mg<sub>3</sub>–Fe layered double hydroxides in a fixed-bed column study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3623-3630.
82. Kőnig-Péter A., Csudai C., Felinger A., Kilár F., Pernyeszi T., 2016, Column studies of heavy metal biosorption by immobilized *Spirulina platensis*-maxima cells, *Desalination and Water Treatment*, 57, 28340-28348.
83. Hiremath P., Theodore T., 2017, Biosorption of Fluoride from Synthetic and Ground Water Biosorption of Fluoride from Synthetic and Ground Water Using *Chlorella vulgaris* Immobilized in Calcium Alginate Beads in an Upflow Packed Bed Column, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 61.
84. Nithya K., Sathish A., Kumar P.S., 2020, Packed bed column optimization and modeling studies for removal of chromium ions using chemically modified *Lantana camara* adsorbent, *Journal of Water Process Engineering*, 33.
85. Ajmani A., Patra C., Subbiah S., Narayanasamy S., 2020, Packed bed column studies of hexavalent chromium adsorption by zinc chloride activated carbon synthesized from *Phanera vahlii* fruit biomass, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103825.

86. Gouran-Orimi R., Mirzayi B., Nematollahzadeh A., Tardast A., 2018, Competitive adsorption of nitrate in fixed-bed column packed with bio-inspired polydopamine coated zeolite, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 2232-2240.
87. Manjunath S.V., Kumar M., 2021, Simultaneous removal of antibiotic and nutrients via *Prosopis juliflora* activated carbon column: Performance evaluation, effect of operational parameters and breakthrough modeling, *Chemosphere*, 262, 127820.

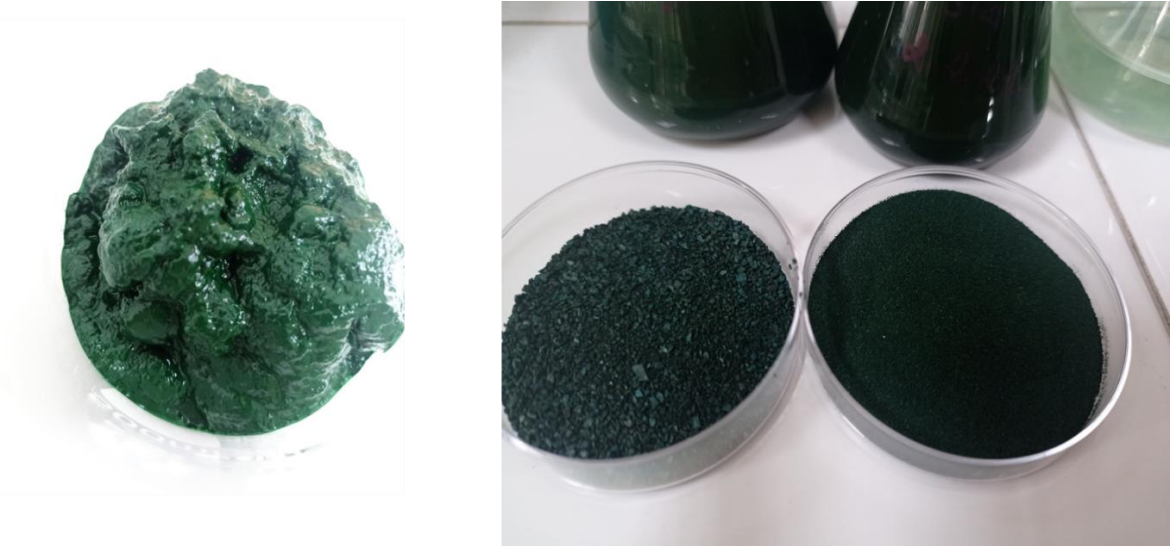
**PHỤ LỤC 1. CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ**

**PHỤ LỤC 2. HÌNH ẢNH NGHIÊN CỨU**

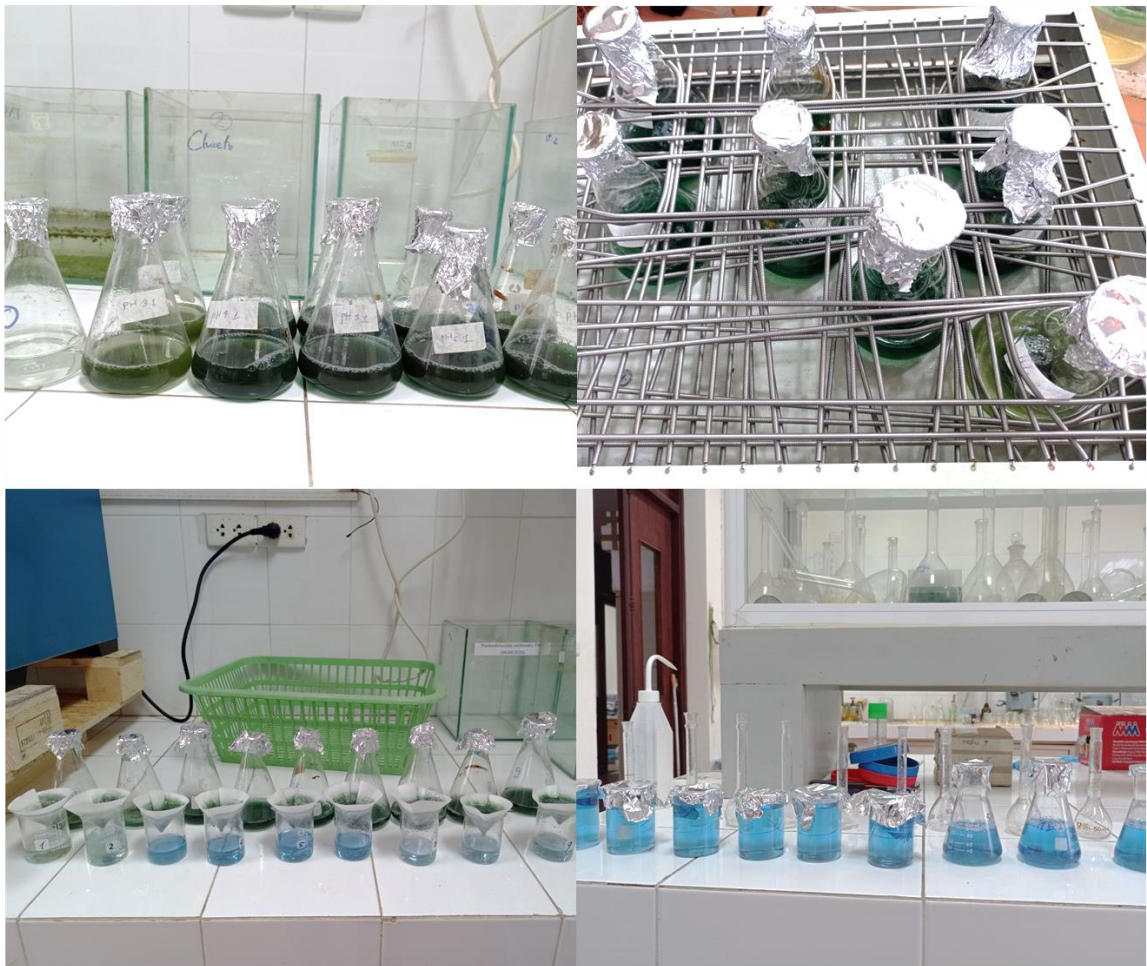
**Hình phụ lục 2.1. Vi khuẩn lam *Spirulina platensis* TH**



**Hình phụ lục 2.2. Vi khuẩn lam *Spirulina platensis* TH được nhân nuôi với nước thải ở hệ lớn (8 -10L)**



*Hình phụ lục 2.3. Sinh khối sau khi thu được xử lý thành vật liệu*



*Hình phụ lục 2.4. Một số hình ảnh thí nghiệm*