

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

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

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



TRẦN ĐỖ MAI TRANG

**NGHIÊN CỨU XỬ LÝ BỘT VỎ TRAI VÀ
ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ THUỐC NHUỘM XANH METYLEN
TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

LUẬN VĂN THẠC SĨ: CÔNG NGHỆ 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



TRẦN ĐỖ MAI TRANG

**NGHIÊN CỨU XỬ LÝ BỘT VỎ TRAI VÀ
ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ THUỐC NHUỘM XANH METYLEN
TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

Chuyên ngành: Kỹ thuật môi trường

Mã số: 8 52 03 20

LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

GS.TS. Thái Hoàng

TS. Nguyễn Thúy Chinh

Hà Nội – 2022

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan: đề tài “*Nghiên cứu xử lý bột vôi trãi và đánh giá khả năng hấp phụ thuốc nhuộm xanh metylen trong môi trường nước*” là do bản thân tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn của GS Thái Hoàng và TS Nguyễn Thúy Chinh. Mọi sự giúp đỡ thực hiện luận văn đều được ghi nhận và cảm ơn; tài liệu sử dụng đều được trích dẫn. Nếu sai sự thật tôi xin chịu trách nhiệm.

Hà Nội, tháng 05 năm 2022

Tác giả luận văn

Trần Đỗ Mai Trang

LỜI CẢM ƠN

Đề tài “Nghiên cứu xử lý bột vôi trãi và đánh giá khả năng hấp phụ thuốc nhuộm xanh metylen trong môi trường nước” được thực hiện và hoàn thiện tại Phòng Hóa lý vật liệu phi kim loại – Viện Kỹ thuật nhiệt đới – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Học viên xin được cảm ơn chân thành nhất **GS. TS. Thái Hoàng** và **TS. Nguyễn Thúy Chinh** đã theo sát chỉ bảo, hướng dẫn và giúp đỡ em trong suốt quá trình thực hiện luận văn. Học viên cũng xin cảm ơn các cán bộ trong phòng Hóa lý vật liệu phi kim loại cùng các phòng ban khác trong Viện Kỹ thuật nhiệt đới đã tạo điều kiện tốt nhất để học viên có thể hoàn thành luận văn này.

Em cũng xin cảm ơn các Thầy Cô và cán bộ của Học viện Khoa học và Công nghệ cũng như Viện Công nghệ môi trường đã giảng dạy, quan tâm và tạo điều kiện giúp đỡ chúng em trong quá trình học cao học tại Học viện.

Cuối cùng, học viên xin được gửi lời cảm ơn tới chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước năm 2020 của Quỹ Đổi mới sáng tạo (VINIF), Viện Nghiên cứu Dữ liệu lớn (VinBigdata) và đề tài NCVCC13.01/22-23 đã tài trợ cho học viên thực hiện luận văn này.

Trong quá trình nghiên cứu và thực hiện đề tài, học viên không tránh khỏi mắc những sai sót. Học viên kính mong nhận được sự góp ý của các Thầy Cô để luận văn được hoàn thiện tốt hơn.

Học viên xin chân thành cảm ơn!

Hà Nội, tháng 05 năm 2022

Học viên

Trần Đỗ Mai Trang

MỤC LỤC

| | |
|---|-----|
| MỤC LỤC..... | i |
| DANH MỤC CÁC BẢNG..... | iii |
| DANH MỤC HÌNH..... | v |
| DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT..... | vii |
| MỞ ĐẦU..... | 1 |
| CHƯƠNG I. TỔNG QUAN..... | 3 |
| 1.1. Tổng quan về vỏ trai..... | 3 |
| 1.2. Tổng quan về ứng dụng vỏ trai làm vật liệu hấp phụ..... | 5 |
| 1.3. Tổng quan về ô nhiễm thuốc nhuộm xanh metylen và kim loại crom trong nước..... | 8 |
| 1.3.1. Tổng quan về ô nhiễm thuốc nhuộm xanh metylen..... | 8 |
| 1.3.2. Tổng quan về ô nhiễm kim loại crom..... | 9 |
| 1.4. Một số nghiên cứu về hấp phụ thuốc nhuộm xanh metylen và kim loại crom trong nước..... | 10 |
| CHƯƠNG II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU..... | 12 |
| 2.1. Vật liệu..... | 12 |
| 2.2. Chuẩn bị mẫu thí nghiệm..... | 12 |
| 2.2.1. Chuẩn bị bột vỏ trai..... | 12 |
| 2.2.2. Chuẩn bị dung dịch gốc..... | 13 |
| 2.3. Thực nghiệm khảo sát hấp phụ xanh metylen và ion crom (vi)..... | 15 |
| 2.3.1. Khảo sát khả năng hấp phụ xanh metylen..... | 15 |
| 2.3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ ion crom (VI)..... | 16 |
| 2.4. Xử lý số liệu..... | 18 |
| 2.5. Các phương pháp đặc trưng bột vỏ trai trước và sau biến tính..... | 21 |
| 2.5.1. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)..... | 21 |
| 2.5.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)..... | 21 |
| 2.5.3. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)..... | 21 |
| 2.5.4. Phương pháp quang phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis)..... | 21 |
| 2.5.5. Phương pháp tán xạ ánh sáng động (DLS)..... | 22 |
| 2.5.6. Phương pháp đo điện tích bề mặt riêng Brunauer-Emmett-Teller (BET)..... | 22 |
| CHƯƠNG III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN..... | 23 |

| | |
|--|----|
| 3.1. Đặc trưng của bột vỏ trai có và không biến tính..... | 23 |
| 3.1.1. Hình thái cấu trúc | 23 |
| 3.1.2. Phổ hồng ngoại | 25 |
| 3.1.3. Phổ tán xạ năng lượng tia X | 27 |
| 3.1.4. Thế zeta và kích thước hạt của vật liệu ban đầu và sau biến tính | 29 |
| 3.1.5. Một số đặc trưng bề mặt của mẫu bột vỏ trai ban đầu và mẫu bột vỏ trai sau biến tính..... | 32 |
| 3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ xanh metylen bằng bột vỏ trai | 36 |
| 3.2.1 Khả năng hấp phụ chất màu xanh metylen bởi bột vỏ trai..... | 36 |
| 3.2.2. Khảo sát hấp phụ đẳng nhiệt và động học của quá trình hấp phụ xanh metylen bởi bột vỏ trai | 40 |
| 3.3. Khảo sát khả năng hấp phụ ion crom (vi) bằng bột vỏ trai | 44 |
| 3.3.1. Khả năng hấp phụ ion crom (VI) bằng bột vỏ trai | 44 |
| 3.3.2. Khảo sát hấp phụ đẳng nhiệt và động học của quá trình hấp phụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai | 50 |
| KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ..... | 54 |
| KẾT LUẬN | 54 |
| KIẾN NGHỊ..... | 54 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO..... | 56 |

DANH MỤC CÁC BẢNG

| | |
|--|----|
| Bảng 2.1. Khối lượng mẫu bột vỏ trai thu được | 13 |
| Bảng 3.1. Thành phần khối lượng các nguyên tố trong các mẫu bột vỏ trai | 29 |
| Bảng 3.2. Thế zeta của mẫu vật liệu ban đầu và sau biến tính | 29 |
| Bảng 3.3. Kích thước hạt của mẫu vật liệu ban đầu và sau biến tính | 30 |
| Bảng 3.4. pH đầu và pH sau của mẫu bột vỏ trai ban đầu | 30 |
| Bảng 3.5. pH đầu và pH sau của mẫu bột vỏ trai biến tính EDTA | 31 |
| Bảng 3.6. Một số đặc trưng bề mặt của các mẫu bột vỏ trai | 32 |
| Bảng 3.7. Ảnh hưởng của khối lượng bột vỏ trai ban đầu đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ xanh metylen | 37 |
| Bảng 3.8. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch xanh metylen ban đầu đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu | 38 |
| Bảng 3.9. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu | 38 |
| Bảng 3.10. Ảnh hưởng của thời gian hấp thụ đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu | 40 |
| Bảng 3.11. Các thông số phản ánh quá trình hấp phụ đẳng nhiệt xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu theo 4 phương trình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, Temkin và Dubinin-Radushkevich | 42 |
| Bảng 3.12. Ảnh hưởng của khối lượng bột vỏ trai ban đầu đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ ion crom (VI) | 45 |
| Bảng 3.13. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch chứa ion crom (VI) ban đầu đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu | 45 |

| | |
|---|----|
| Bảng 3.14. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu | 46 |
| Bảng 3.15. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu | 48 |
| Bảng 3.16. Ảnh hưởng của nồng độ ion crom (VI) ban đầu tới khả năng hấp phụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai sau khi nung | 49 |
| Bảng 3.17. Ảnh hưởng của nồng độ ion crom (VI) ban đầu tới khả năng hấp phụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai sau khi biến tính với EDTA | 49 |
| Bảng 3.18. Các thông số phản ánh quá trình hấp phụ đẳng nhiệt ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu theo 4 phương trình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, Temkin và Dubinin-Radushkevich | 50 |

DANH MỤC HÌNH

| | |
|--|----|
| Hình 1.1. Hình dạng vỏ trai | 4 |
| Hình 1.2. Cấu tạo vỏ trai | 4 |
| Hình 2.1. Phương trình đường chuẩn dung dịch xanh metylen | 13 |
| Hình 2.2. Phương trình đường chuẩn dung dịch ion crom (VI) | 14 |
| Hình 3.1. Ảnh SEM của mẫu bột vỏ trai ban đầu chưa biến tính | 23 |
| Hình 3.2. Ảnh SEM của mẫu bột vỏ trai sau khi nung ở 750°C | 24 |
| Hình 3.3. Ảnh SEM của mẫu bột vỏ trai sau khi biến tính với EDTA | 25 |
| Hình 3.4. Phổ IR của mẫu bột vỏ trai ban đầu | 26 |
| Hình 3.5. Phổ IR của mẫu bột vỏ trai sau khi nung ở 750°C | 26 |
| Hình 3.6. Phổ IR của mẫu bột vỏ trai sau khi biến tính với EDTA | 27 |
| Hình 3.7. Phổ EDX của mẫu bột vỏ trai ban đầu | 28 |
| Hình 3.8. Phổ EDX của mẫu bột vỏ trai sau khi nung ở 750°C | 28 |
| Hình 3.9. Phổ EDX của mẫu bột vỏ trai sau khi biến tính với EDTA | 28 |
| Hình 3.10. pH_{PZC} của mẫu bột vỏ trai ban đầu | 31 |
| Hình 3.11. pH_{PZC} của mẫu bột vỏ trai sau khi biến tính EDTA | 31 |
| Hình 3.12. Giản đồ diện tích bề mặt riêng của mẫu bột vỏ trai ban đầu | 33 |
| Hình 3.13. Đường cong hấp phụ N_2 tại 77,35°K của mẫu bột vỏ trai ban đầu | 34 |
| Hình 3.14. Giản đồ diện tích bề mặt riêng của mẫu bột vỏ trai sau biến tính EDTA | 35 |
| Hình 3.15. Đường cong hấp phụ N_2 tại 77,35°K của mẫu bột vỏ trai sau biến tính EDTA | 36 |

| | |
|---|----|
| Hình 3.16. Ảnh hưởng của môi trường pH đến khả năng hấp thụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu | 39 |
| Hình 3.17. Đồ thị phương trình đẳng nhiệt hấp phụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu | 41 |
| Hình 3.18. Phương trình động học quá trình hấp phụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu | 43 |
| Hình 3.19. Ảnh hưởng của môi trường pH đến khả năng hấp thụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu | 47 |
| Hình 3.20. Đồ thị phương trình đẳng nhiệt hấp phụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu | 51 |
| Hình 3.21. Phương trình động học quá trình hấp phụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu | 52 |

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

| | |
|-------------------------|------------------------------|
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| COD | Chemical Oxygen Demand |
| DLS | Dynamic Light Scattering |
| EDX | Energy-dispersive X-ray |
| GDP | Gross Domestic Product |
| IR | InfraRed |
| pH_{PZC} | pH at Point of Zero Charge |
| pt | Phương trình |
| SEM | Scanning Electron Microscope |
| TSS | Total Suspended Solids |
| UV-Vis | Ultraviolet-Visible |
| XRD | X-ray diffraction |

MỞ ĐẦU

Việt Nam là một nước có tỷ trọng nông, lâm nghiệp và thủy hải sản cao, trong đó ngành khai thác nuôi trồng thủy hải sản là ngành có sự phát triển mạnh mẽ. Song song với đó là vấn đề ô nhiễm môi trường từ các ngành công nghiệp chế biến thủy hải sản. Việc tìm ra hướng xử lý, tái chế rác thải từ ngành này mang ý nghĩa quan trọng giúp giảm thiểu gánh nặng môi trường và tăng thêm thu nhập cho người dân và doanh nghiệp. Hiện nay, trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu, công bố về việc sử dụng vỏ các loài nhuyễn thể hai mảnh, cụ thể là vỏ hào, vỏ sò hay vỏ trai làm vật liệu hấp phụ các kim loại nặng, các loại thuốc nhuộm trong nước thải để cải thiện môi trường nước. Bột vỏ trai thu được ở các vùng địa lý khác nhau cũng ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất, khả năng ứng dụng của chúng. Như vậy, hướng nghiên cứu này tại Việt Nam chưa nhận được nhiều sự quan tâm và mới có một số công bố có liên quan tới xử lý, biến tính bột vỏ trai, vỏ hào làm vật liệu hấp phụ. Do đó, đề tài nghiên cứu này sẽ tập trung vào việc tìm hiểu khả năng làm vật liệu hấp phụ của vỏ trai thải ra tại các cơ sở chế biến thủy, hải sản và trai nuôi lấy ngọc tại Việt Nam.

Đề tài bao gồm ba mục tiêu nghiên cứu chính như sau: tìm được tác nhân và điều kiện thích hợp để xử lý và hoạt hóa bột vỏ trai (từ vỏ trai thải ra tại các cơ sở chế biến thủy, hải sản và trai nuôi lấy ngọc tại Việt Nam); đánh giá được khả năng hấp phụ thuốc nhuộm xanh metylen và ion Crom (VI) của bột vỏ trai thông qua các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ, động học hấp phụ và các thông số nhiệt động lực học hấp phụ; đề xuất được quy trình thích hợp để sử dụng bột vỏ trai có và không hoạt hóa làm vật liệu hấp phụ trong môi trường nước. Nội dung nghiên cứu bao gồm làm sạch, xử lý bột vỏ trai trước khi nghiền và sấy khô. Tiếp theo, tiến hành phân tích, xác định thành phần, cấu tạo, cấu trúc, các đặc trưng, tính chất của bột vỏ trai. Sau đó xử lý, hoạt hóa

bột vỏ trai để tăng độ xốp cũng như tăng diện tích bề mặt riêng, nhờ đó, tăng khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng và thuốc nhuộm hữu cơ theo sự thay đổi về điều kiện thí nghiệm, hàm lượng của bột vỏ trai để tìm được điều kiện thích hợp cho quá trình hấp phụ. Các mô hình động học, đường đẳng nhiệt và nhiệt động lực học của quá trình hấp phụ một số ion kim loại nặng và thuốc nhuộm hữu cơ sử dụng bột vỏ trai nghiên cứu bằng cách sử dụng các mô hình và phương trình động học tương ứng (Langmuir, Freundlich, Temkin và Dubinin-Radushkevich).

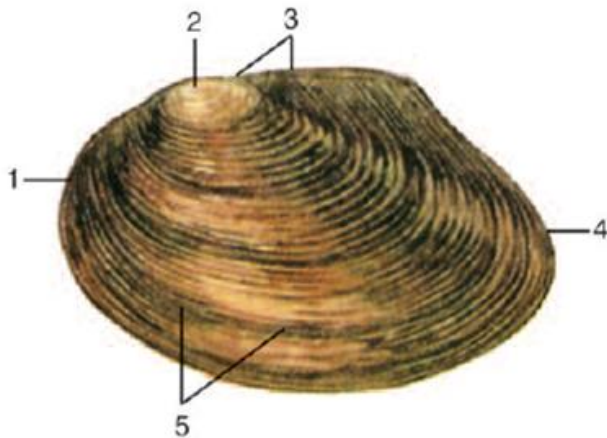
Như vậy, nghiên cứu xử lý bột vỏ trai để hấp phụ một số ion kim loại nặng, thuốc nhuộm trong môi trường nước có tính mới, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

CHƯƠNG I. TỔNG QUAN

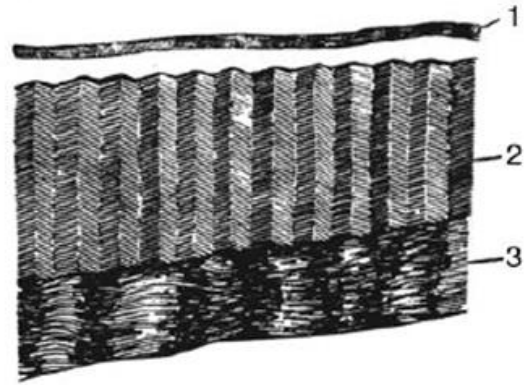
1.1. Tổng quan về vỏ trai

Ngành nuôi trồng chế biến thủy hải sản ở Việt Nam là một ngành có sự phát triển mạnh mẽ với tổng sản lượng khai thác và nuôi trồng là 8.40 triệu tấn trong năm 2020, đem lại kinh ngạch xuất khẩu ước tính 8.5 tỷ USD, chiếm 4-5% tổng GDP và 9-10% tổng kim ngạch xuất khẩu quốc gia (theo báo cáo thống kê của Hiệp hội Chế biến và Xuất khẩu Thủy sản Việt Nam - VASEP). Đi cùng với sự phát triển này là thực trạng ô nhiễm môi trường do việc chế biến thủy hải sản. Những chất thải thủy, hải sản như xương, da cá, vỏ tôm, vỏ ngao, sò, ốc... bị thổi rửa và phân hủy dễ dàng, gây ảnh hưởng tới chất lượng môi trường. Hàng năm, ở Việt Nam có hàng triệu tấn chất thải thủy, hải sản được thải ra môi trường (cứ 1 tấn thành phẩm nhuyễn thể hai mảnh sẽ thải ra 8 tấn chất thải ra môi trường). Những chất thải này phần lớn sẽ được xử lý bằng cách chôn lấp tại các bãi chôn lấp rác thải hoặc thải trực tiếp ra môi trường, chỉ rất ít được xử lý và sử dụng cho các mục đích khác. Việc chôn lấp chất thải thủy, hải sản hoặc thải trực tiếp sẽ có tác động tiêu cực lâu dài tới môi trường, gây lãng phí nguồn nguyên liệu. Do đó, việc nghiên cứu các phương pháp xử lý và tái chế, tái sử dụng chất thải thủy, hải sản sẽ không chỉ góp phần giải quyết tình trạng ô nhiễm môi trường mà còn tạo thêm nguồn thu nhập cho ngành. Đối với vỏ trai, vỏ sò, vỏ ốc, vỏ hào... chúng thường được tái chế và đưa vào sử dụng trong các ngành như dược phẩm, mỹ phẩm, thủ công mỹ nghệ hoặc là nguyên liệu cho các ngành khác. Vỏ tôm được sử dụng để chiết tách chitosan, vẩy cá được dùng để tách chiết collagen...

Trai là một động vật thuộc ngành Thân mềm, một ngành đa dạng và phong phú (bao gồm: trai, sò, ốc, hến,...) và phân bố ở khắp các môi trường như biển, sông, ao hồ và trên cạn [1].



Hình 1.1. Hình dạng vỏ trai: 1. Đầu vỏ; 2. Đỉnh vỏ; 3. Bản lề vỏ; 4. Đuôi vỏ; 5. Vòng tăng trưởng vỏ.



Hình 1.2. Cấu tạo vỏ trai: 1. Lớp sừng; 2. Lớp đá vôi; 3. Lớp xà cừ.

Nguồn: Sách giáo khoa Sinh học lớp 7, Nhà Xuất bản Giáo dục Việt Nam

Vỏ các loài nhuyễn thể là các mô khoáng hóa thực hiện các chức năng cấu trúc (Hình 1.1) [2]. Ở cả ba lớp nhuyễn thể chính (Cephalopoda, Gastropoda và Bivalvia) vỏ bao gồm các lớp phân tầng, mỗi lớp có một thành phần khoáng chất độc đáo [3]. Các tinh thể tạo vỏ được tổ chức trên các lớp này theo các cấu hình xác định cấu trúc vi mô của một trình bao. Cấu trúc vi mô cụ thể là đặc trưng của canxit (tức là dạng lăng trụ, dạng lá) và aragonit (tức là dạng xà cừ, dạng chữ thập nhiều lớp). Loại đa hình tiết và các loại cấu trúc vi mô được sử dụng để đặc trưng cho nhóm động vật thân mềm cỡ lớn, đặc biệt là nhóm hai mảnh vỏ.

Xà cừ là loại vi cấu trúc aragonitic được nghiên cứu nhiều nhất và phân bố rộng rãi ở động vật thân mềm [4]. Cấu trúc vi mô phân tầng của nó mang lại cho ngọc trai bóng và cung cấp các đặc tính cơ học tuyệt vời (Hình 1.2). Xà cừ đã được rất nhiều người quan tâm ngành công nghiệp ngọc trai, khiến nó trở thành một trong những mô cứng được nghiên cứu nhiều nhất [5]. Bởi vì nó là chất dẫn điện và có thể phân hủy sinh học nên gần đây đã nhận được

sự quan tâm nhiều do các ứng dụng công nghệ liên quan đến xà cừ, chẳng hạn như sản xuất siêu vật liệu kháng và cấy ghép lâm sàng [6,7].

Thành phần nổi bật đặc biệt của vỏ trai là lớp xà cừ. Xà cừ là một chất khoáng sinh học bao gồm 95% aragonit (CaCO_3) với còn lại 1–5% là chất nền hữu cơ theo trọng lượng [8]. Cấu trúc vi mô của nó là một trong những lớp “gạch” (viên aragonit) và “vữa” (chất nền protein-polysaccharide). Cấu trúc này giúp cho xà cừ có độ bền gấp đôi và độ dẻo dai gấp 1.000 lần chỉ riêng với các thành phần cấu thành của nó [9-11]. Các viên xà cừ riêng lẻ có cấu trúc kích thước nano dựa trên các hạt nano aragonit, khối nano và sợi nano [5]. Tổ chức cấu trúc kích thước nano khác nhau giữa các loài nhuyễn thể hai mảnh vỏ, dẫn đến các dạng viên khác nhau khi hoàn thành quá trình tăng trưởng.

Một số nghiên cứu cụ thể về tính chất chung của bột vỏ trai và vỏ trai biến tính bao gồm: Tìm hiểu về tính chất của vật liệu hấp phụ từ nguồn động vật (vỏ trai, vỏ sò) bằng phương pháp quang phổ hấp phụ cận hồng ngoại của tác giả Chikwe cùng cộng sự [12]; nghiên cứu tính chất bề mặt của bột vỏ trai tự nhiên và vỏ trai đã canxi hóa của Caglayan Acikgoz và cộng sự [13]...

1.2. Tổng quan về ứng dụng vỏ trai làm vật liệu hấp phụ

Vỏ trai cũng như vỏ của các loại nhuyễn thể hai mảnh khác đã và đang là một trong các nội dung nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới cũng như tại Việt Nam trong việc sử dụng chúng để làm sạch nguồn nước, hấp phụ các kim loại nặng, thuốc nhuộm... Trên thế giới, đã có nhiều nghiên cứu về công dụng của vỏ trai chưa và đã qua biến tính để làm sạch nước biển, xử lý nước thải... và đã có những kết quả khả quan. Những nghiên cứu khoa học về ứng dụng của bột vỏ trai cũng như vỏ của các loài nhuyễn thể hai mảnh trên thế giới và trong nước thường tập trung vào 3 vấn đề chính: hấp phụ các kim loại nặng, phốt pho...; hấp phụ các loại thuốc nhuộm trong nước thải công nghiệp và dùng để xử lý, làm sạch nước.

Về ứng dụng hấp phụ các kim loại nặng, Lê Tiến Hà và cộng sự [14] đã nghiên cứu khả năng hấp phụ ion crom (VI) bằng việc sử dụng vật liệu hấp phụ từ vỏ ốc nước ngọt – một vật liệu có giá thành thấp và khả năng hấp phụ cao. Kết quả nghiên cứu cho thấy vỏ ốc nước ngọt có khả năng trở thành vật liệu hấp phụ tốt ở môi trường axit. Shamila Azman và cộng sự [15] nghiên cứu khả năng hấp phụ kim loại nặng của vỏ vẹm xanh đã được carbon hóa. Loại vỏ vẹm này có khả năng hấp phụ tốt các ion kim loại nặng độc hại như Cd (II), Cr (VI) và Cu (II) với khả năng hấp phụ tới 99% lượng kim loại. Manuel Arias-Estévez cùng cộng sự [16] đã tìm hiểu về động học của quá trình hấp phụ và giải hấp phụ ion thủy ngân của bột vỏ trai đã được canxi hóa. Kết quả nghiên cứu cho thấy quá trình hấp phụ thủy ngân của bột vỏ trai đã được canxi hóa diễn ra nhanh và thường là quá trình diễn ra theo một chiều, không đảo ngược được. Avelino Nunez-Delgado cùng cộng sự [17] đã nghiên cứu sử dụng bột vỏ trai nghiền và vỏ trai đã được canxi hóa để loại bỏ ion thủy ngân trong nước. Nghiên cứu cho thấy bột vỏ trai có khả năng hấp phụ ion thủy ngân cao và khả năng giải hấp phụ thấp. Bột vỏ trai được canxi hóa có khả năng hấp phụ tốt hơn nhưng giá thành sản xuất cũng cao hơn so với bột vỏ trai không qua xử lý.

Về ứng dụng hấp phụ các loại thuốc nhuộm, Abdellah Elmchaouri cùng cộng sự [18] đã nghiên cứu về động học, đẳng nhiệt và nhiệt động lực học của quá trình hấp phụ thuốc nhuộm cation (Yellow basic 28-YB) của bột vỏ trai sau khi canxi hóa. Nghiên cứu chỉ ra rằng bột vỏ trai canxi hóa có thể hấp phụ tới 94,2% lượng thuốc nhuộm YB. Vì vậy, chúng có thể làm vật liệu hấp phụ giá thành rẻ thay thế cho những vật liệu hấp phụ thuốc nhuộm cation đang được bán trên thị trường. Febi Indah Fajarwati và cộng sự [19] đã tìm hiểu khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của vỏ vẹm xanh. Trong nghiên cứu này, vỏ vẹm được rửa sạch và phơi khô, sau đó được đem đi nghiền và nung ở các nhiệt độ khác nhau. Các phương trình động học và đẳng

nhệt hấp phụ được áp dụng để tìm hiểu về khả năng hấp phụ hai loại thuốc nhuộm của vật liệu này. Mohammadine El Haddad cùng cộng sự [20, 21] đã nghiên cứu sử dụng bột vỏ trai canxi hóa làm vật liệu hấp phụ màu nhuộm thân thiện với môi trường. Những loại thuốc nhuộm được nghiên cứu bao gồm: Rhodamine B, Alizarin Red S và Orange II. Trong một nghiên cứu khác, ông cùng cộng sự đã tìm hiểu về động học, phương trình đẳng nhiệt và nhiệt động lực học của quá trình hấp phụ thuốc nhuộm Fuchsin bằng sinh khối từ bột vỏ trai. Cả hai nghiên cứu đều cho thấy bột vỏ trai có khả năng hấp phụ tốt các loại thuốc nhuộm trên. Sahara Dandil và cộng sự [22] đã nghiên cứu và nhận thấy bột vỏ trai canxi hóa có khả năng hấp phụ tốt thuốc nhuộm tinh thể tím (crystal violet) với quá trình hấp phụ tuân theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir và phương trình giả động học bậc 2. Các thông số nhiệt động lực học cũng cho thấy quá trình hấp phụ là tự xảy ra ở nhiệt độ phòng và quá trình hấp phụ là quá trình thu nhiệt. Djilali Redha Merouani cùng cộng sự [23] đã nghiên cứu sử dụng bột vỏ trai để hấp phụ thuốc nhuộm azo. Nghiên cứu cho thấy bột vỏ trai là một vật liệu hấp phụ tốt và khả năng hấp phụ thuốc nhuộm azo tốt nhất ở môi trường có pH =2.

Về ứng dụng vật liệu hấp phụ để làm sạch nguồn nước, N I Zukri và cộng sự [24] đã tìm hiểu khả năng làm sạch nước hồ bằng việc sử dụng vật liệu hấp phụ bằng bột vỏ trai. Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng loại bỏ các chất gây ô nhiễm của bột vỏ trai theo thứ tự như sau: COD > NH₄⁺ > TSS > PO₄³⁻. Với lượng chất là 7,5g/500ml nước hồ, bột vỏ trai có khả năng loại bỏ chất ô nhiễm tốt. Với lượng chất là 2,5g/500 ml nước hồ, bột vỏ trai có khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm cao.

Có thể thấy nghiên cứu trong nước về ứng dụng của bột vỏ trai làm chất hấp phụ và làm sạch nước chưa được nghiên cứu rộng rãi, chưa có nhiều công trình khoa học, đề tài, dự án cũng như những bài báo khoa học về vấn đề này. Các nghiên cứu về việc sử dụng bột vỏ trai làm vật liệu hấp phụ thuốc nhuộm

hay kết hợp cả hấp phụ thuốc nhuộm và kim loại nặng hầu như là không có và ít được công bố trên các tạp chí khoa học. Đồng thời, đối với mỗi vùng địa lý khác nhau cũng ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất của các loại vỏ nhuyễn thể. Do đó, đề tài sử dụng bột vỏ trai được xử lý và biến tính làm vật liệu hấp phụ thuốc nhuộm (hợp chất mô hình là xanh metylen) và ion crom (VI) trong nước có tính mới, khả thi trong triển khai nghiên cứu và công bố.

1.3. Tổng quan về ô nhiễm thuốc nhuộm xanh metylen và kim loại crom trong nước

1.3.1. Tổng quan về ô nhiễm thuốc nhuộm xanh metylen

Trong những năm gần đây, tại Việt Nam đang tồn tại một vấn đề môi trường “nóng” đó là sự ô nhiễm môi trường do các nguồn nước thải nói chung và cụ thể là nước thải dệt nhuộm. Nguồn nước thải từ các hoạt động dệt nhuộm thường bị ô nhiễm màu do sự hiện diện của các chất nhuộm ở hàm lượng cao. Việc xử lý loại nước thải này thường gặp nhiều cản trở do những tính chất vật lý và hóa học của thuốc nhuộm như tính bền, cấu tạo phức tạp vì vậy việc xử lý thường có giá thành cao. Việc nghiên cứu tìm ra những loại vật liệu hấp phụ thân thiện với môi trường, có giá thành phù hợp để xử lý ô nhiễm từ nước thải chứa thuốc nhuộm là một việc rất cấp bách.

Một loại thuốc nhuộm được dùng tương đối phổ biến trong công nghiệp dệt nhuộm là xanh metylen. Loại thuốc nhuộm này thường được ứng dụng trong việc nhuộm màu vải, sợi bông hoặc nhuộm giấy; xanh metylen cũng được dùng trong nhuộm các sản phẩm làm từ da, mảnh trúc, tre nứa và là một thành phần quan trọng trong mực bút viết. Tuy có nhiều ứng dụng trong cuộc sống nhưng xanh metylen lại là một chất có thể gây ra các bệnh liên quan tới đường hô hấp, đường tiêu hóa; các bệnh về mắt, da và thậm chí có thể gây ung thư. Nếu như trong nước có nồng độ xanh metylen cao quá ngưỡng cho phép sẽ dẫn tới việc giảm độ trong của nước, làm cản trở quá trình hấp thụ oxy từ không khí vào trong nước, dẫn đến ảnh hưởng tới sinh trưởng của các

lại động thực vật sống trong nước, làm xáo trộn hoạt động của vi sinh vật cũng như quá trình tự làm sạch của nước [25].

1.3.2. Tổng quan về ô nhiễm kim loại crom

Crom hóa trị sáu (crom (VI), Cr (VI), crom 6) là bất kỳ hợp chất hóa học nào có chứa nguyên tố crom ở trạng thái oxy hóa +6 (do đó là hóa trị VI). Hầu như tất cả quặng crom đều được xử lý thông qua crom hóa trị sáu, đặc biệt là natri dicromat. Khoảng 136.000 tấn crom hóa trị sáu được sản xuất vào năm 1985. Các hợp chất crom hóa trị VI khác là crom trioxide và các loại muối khác nhau của cromat và đicromat. Crom hóa trị VI được sử dụng trong thuốc nhuộm dệt, bảo quản gỗ, lớp phủ chuyển đổi cromat và một loạt các ứng dụng thích hợp. Trong công nghiệp, cromat được thêm vào như chất chống ăn mòn cho sơn, sơn lót và các lớp phủ bề mặt khác; và axit cromic mạ điện lên các bộ phận kim loại để cung cấp một lớp phủ trang trí hoặc bảo vệ. Crom hóa trị VI có thể được hình thành khi thực hiện "công việc nóng" như hàn trên thép không gỉ hoặc nung chảy kim loại crom. Trong những trường hợp này, crom ban đầu không phải là hóa trị, nhưng nhiệt độ cao tham gia vào quá trình dẫn đến quá trình oxy hóa chuyển đổi crom thành trạng thái hóa trị VI. Crom hóa trị VI cũng có thể được tìm thấy trong nước uống và hệ thống nước công cộng.

Crom hóa trị VI là một chất có thể gây ung thư ở người. Công nhân trong nhiều ngành nghề, lĩnh vực như hàn và "gia công nóng" khác trên thép không gỉ và các kim loại có chứa crom; sử dụng bột màu, sơn phủ và chất phủ là những đối tượng bị phơi nhiễm, tiếp xúc với crom hóa trị VI. Công nhân tiếp xúc với crom hóa trị VI có nguy cơ phát triển ung thư phổi, hen suyễn hoặc tổn thương biểu mô mũi và da. Trong Liên minh châu Âu, việc sử dụng crom hóa trị VI trong thiết bị điện tử bị cấm phần lớn bởi Chỉ thị hạn chế các chất độc hại. Crom là một kim loại ổn định, nhưng crom có hóa trị VI có hại cho cơ thể con người, nó gây viêm da và loét khi tiếp xúc, gây tổn thương gan, thiếu máu, thủng vách ngăn mũi, ung thư phổi và các bệnh tương tự. Crom

hóa trị VI có thể gây ô nhiễm nước, nó được xem là chất độc hại và giá trị tiêu chuẩn là 0,05 ppm trở xuống theo QCVN 08-MT:2015/BTNMT. Ô nhiễm crom do xỉ crom cũng trở thành vấn đề cần giải quyết [26].

1.4. Một số nghiên cứu về hấp phụ thuốc nhuộm xanh metylen và kim loại crom trong nước

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu chế tạo các loại vật liệu hấp phụ thân thiện với môi trường và giá thành rẻ đã và đang nhận được nhiều sự chú ý trong công tác nghiên cứu khoa học trong nước. Các loại vật liệu hấp phụ có nguồn gốc đa dạng, phong phú: từ các loại xỉ, bùn; vật liệu từ vỏ hào, vỏ ngao cho đến bã cà phê, bã mía hay là những loại hợp chất hóa học được nghiên cứu mới. Các chất ô nhiễm được tập trung nghiên cứu bao gồm các kim loại nặng như chì, đồng, crom, asen... cũng như các loại thuốc nhuộm như xanh metylen hay metyl da cam. Ở trong nước đã có một số nghiên cứu gần đây về hấp phụ xanh metylen và kim loại crom trong môi trường nước.

Mai Thuận Triều và cộng sự đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite từ nano hydroxit (hoặc oxit) lớp kép và than sinh học hình cầu và ứng dụng trong xử lý màu Congo đỏ và xanh methylen trong nước [27]. Các vật liệu này đều có khả năng hấp phụ tốt các chất màu được nghiên cứu.

Trần Đình Trinh và Nguyễn Thị Hoài Phương đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu biochar từ tính và ứng dụng để xử lý xanh methylen trong nước [28]. Quá trình hấp phụ xanh metylen đạt hiệu suất trên 98,82%.

Nguyễn Thị Mai và cộng sự đã nghiên cứu hoạt hóa bùn đỏ với than trấu và ứng dụng để hấp phụ xanh metylen trong nước [29]. Vật liệu thu được là chất hấp phụ tiềm năng để xử lý xanh metylen cũng như các thuốc nhuộm khác trong nước thải.

Bùi Minh Quý và cộng sự đã nghiên cứu khả năng hấp phụ xanh metylen trên vật liệu compozit chitosan – sắt từ oxit (CM91) [30]. Vật liệu CM91 là vật liệu có khả năng hấp phụ xanh metylen tốt và có khả năng tái sử dụng cao

Đỗ Thị Long và cộng sự đã tổng hợp vật liệu GO@MOF-5 từ tính và ứng dụng hấp phụ chất màu xanh methylene [31]. Kết quả thu được cho thấy vật liệu có độ hấp phụ cực đại đối với chất màu xanh metylen đạt 400 mg/g, vật liệu có từ tính nên dễ dàng thu hồi sau mỗi lần sử dụng.

Nguyễn Thị Huyền đã nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất từ của vật liệu NiFe_2O_4 định hướng xử lý Cr (VI) trong nước [32]. Vật liệu NiFe_2O_4 khi xử lý Cr (VI) trong nước cho hiệu suất hấp phụ cực đại đạt 47,4 %.

Đào Thị Băng Tâm và cộng sự đã chế biến silica từ vỏ trấu – ứng dụng tạo vật liệu xử lý kim loại nặng trong nước thải công nghiệp [33]. Vật liệu có khả năng hấp phụ các ion Pb^{2+} , Cd^{2+} và không có khả năng hấp phụ ion Cr^{6+} .

Phạm Trung Kiên đã nghiên cứu loại bỏ ion crom (III) sử dụng canxi silicat hydrate (CSH) được tổng hợp từ vỏ trấu và CaO bằng phương pháp thủy nhiệt [34]. Mẫu CSH 110/24 được sử dụng để loại bỏ Crom (III) trong 2,4 và 6 giờ, với quá trình loại bỏ nhanh chóng.

Phạm Hương Quỳnh và Nguyễn Văn Hùng đã nghiên cứu hấp phụ Crom (VI) trong môi trường nước bằng bã cà phê [35]. Kết quả xử lý Cr(VI) trong nước thải mạ crom Công ty THHH Bowang khu công nghiệp Diêm Thụy huyện Phú Bình, tỉnh Thái Nguyên hiệu suất hấp phụ đạt 99,5%.

Lương Huỳnh Vũ Thanh và cộng sự đã nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cr (VI) của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ với SiO_2 được tổng hợp từ tro trấu [36]. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ có thể loại bỏ 92,49% Cr(VI) ở điều kiện thí nghiệm thích hợp.

Có thể thấy, các tác giả ở trong nước và trên thế giới đã dùng nhiều loại vật liệu phế thải để hấp phụ xanh metylen hay ion crom (VI), tuy nhiên, sử dụng bột vỏ trấu biến tính để hấp phụ xanh metylen hay ion crom (VI) trong nước chưa được tập trung nghiên cứu.

CHƯƠNG II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Vỏ trai được thu thập tại công ty nuôi trai lấy ngọc ở Nha Trang, Khánh Hòa, Việt Nam vào tháng 8 năm 2019.

1,5-diphenylcarbazine (DCP) là hóa chất thương mại của hãng Merck.

Các hóa chất khác (NaClO, NaOH, $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 , EDTA và xanh metylen) là hóa chất thương mại của Trung Quốc.

2.2. Chuẩn bị mẫu thí nghiệm

2.2.1. Chuẩn bị bột vỏ trai

a) Xử lý bước đầu

Vỏ trai lấy ngọc nuôi ở biển được thu gom và rửa sơ. Mẫu vỏ sau đó được ngâm trong dung dịch NaClO 0,1M trong 24 giờ để loại bỏ chất dư và cặn bẩn, thu được mẫu vỏ sạch. Tiếp theo, vỏ trai sạch được nghiền bi trong vòng từ 24 đến 48 giờ, trong quá trình nghiền có cho thêm nước cất. Hỗn hợp sau khi nghiền bi được lọc hút chân không để loại bỏ nước rồi sấy khô ở 70°C. Hỗn hợp bột khô được rây với kích thước rây 0,125mm để thu được bột vỏ trai ban đầu dùng cho hấp phụ.

b) Biến tính bột vỏ trai

50g bột vỏ trai ban đầu thu được ở trên được chia làm 2 phần, mỗi phần 25g. Mỗi phần bột vỏ trai này được cho vào trong cốc sứ có nắp và mang đi nung ở nhiệt độ 750 °C trong 24 giờ. Mẫu bột thu được được mang đi nghiền và rây với kích thước rây 0,125mm để thu được mẫu bột sau khi nung.

Mẫu bột vỏ trai ban đầu ở trên thu được được biến tính bằng EDTA. Đầu tiên, cân chính xác khối lượng EDTA (1g), sau đó hòa tan trong 20 ml nước cất. Cân 3,002g bột vỏ trai, đưa vào dung dịch EDTA và khuấy liên tục trong 2 giờ ở 60°C, sau đó bột được sấy khô để thu bột vỏ trai đã biến tính. Khối lượng mẫu thu được được thống kê ở Bảng 2.1.

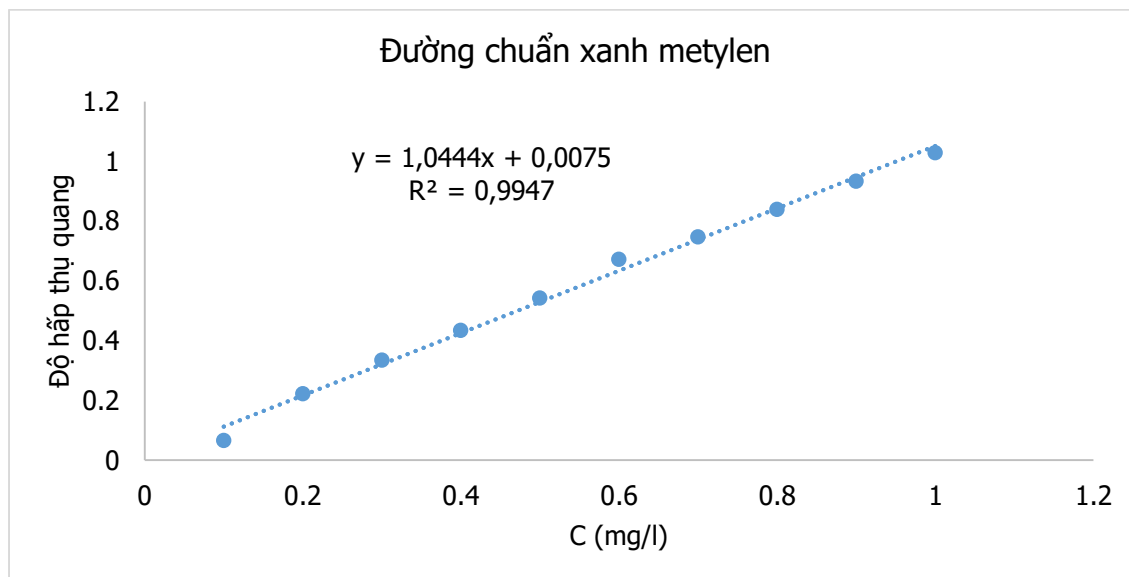
Bảng 2.1. Khối lượng mẫu bột vỏ trai thu được

| Mẫu bột vỏ trai | Khối lượng bột vỏ trai (g) | Khối lượng EDTA (g) | Khối lượng bột vỏ trai thu được sau biến tính (g) |
|--------------------|-------------------------------|------------------------|--|
| Biến tính EDTA | 3,002 | 1 | 2,62 |

2.2.2. Chuẩn bị dung dịch gốc

a) Dung dịch xanh metylen

1g xanh metylen được pha trong 1000ml nước cất để thu được dung dịch gốc ban đầu với nồng độ 1000mg/ml. Dung dịch gốc sau đó được pha loãng theo tỉ lệ với nước cất để thu được nồng độ các dung dịch thay đổi từ 0,1ppm đến 1ppm. Các dung dịch pha loãng được đo phổ UV-Vis ở bước sóng cực đại 664nm để xây dựng phương trình đường chuẩn của dung dịch xanh metylen (Hình 2.1).



Hình 2.1. Phương trình đường chuẩn dung dịch xanh metylen

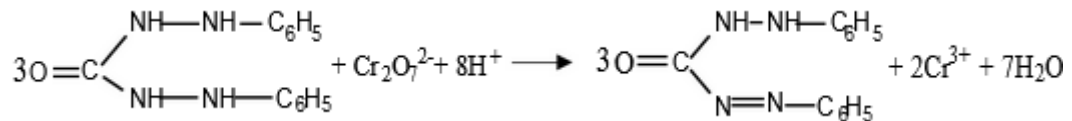
Phương trình đường chuẩn của dung dịch xanh metylen thu được là $y = 1,0444x + 0,0075$ với hệ số quy hồi $R^2 = 0,9947$, trong đó y là độ hấp thụ quang của dung dịch và x là nồng độ của chất màu trong dung dịch.

b) Dung dịch crom (VI)

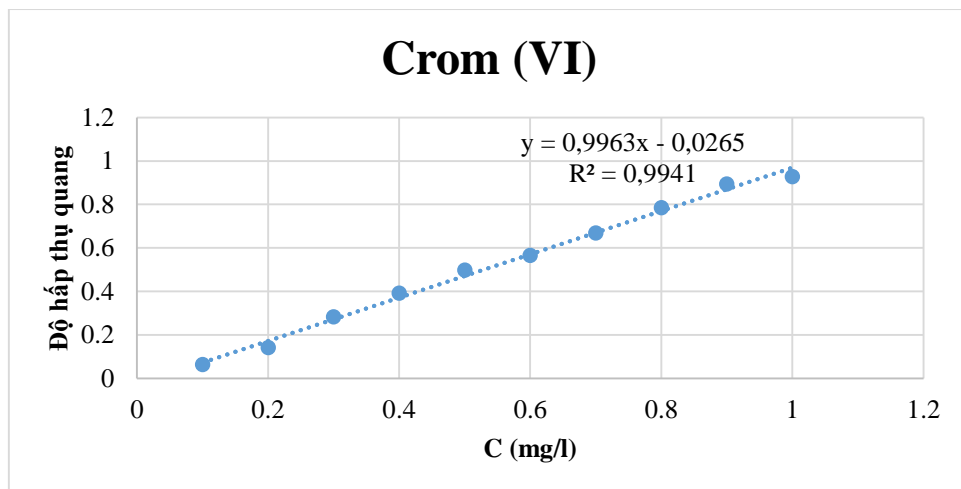
Pha 2,829g $K_2Cr_2O_7$ trong 1000ml nước cất thu được dung dịch gốc chứa ion crom (VI) với nồng độ 1000mg/l. Dung dịch gốc sau đó được pha loãng theo tỉ lệ với nước cất để thu được các dung dịch có nồng độ từ 0,1ppm đến 1ppm

Chuẩn bị dung dịch 1,5-diphenylcarbazine (DCP) 0,5%: 0,5g DCP được hòa tan hoàn toàn trong 100ml dung môi acetone. Dung dịch DCP được bảo quản trong bình kín ở nhiệt độ 4°C.

Lấy 25ml dung dịch chứa ion crom (VI) đã được pha loãng cho vào cốc thủy tinh, sau đó nhỏ 1ml dung dịch H_2SO_4 1M và 1ml dung dịch DCP 0,5% vào dung dịch trên. Dung dịch sau đó được để phản ứng trong 10 phút thu được dung dịch màu tím đỏ do phản ứng của crom (VI) với DCP [37]. Phản ứng tạo phức được mô tả như dưới đây:



Dung dịch sau phản ứng được đo phổ UV-Vis ở bước sóng cực đại 540nm để lập phương trình đường chuẩn của dung dịch ion crom (VI) (Hình 2.2).



Hình 2.2. Phương trình đường chuẩn dung dịch ion crom (VI)

Phương trình đường chuẩn của dung dịch chứa ion crom (VI) thu được là: $y = 0,9963x - 0,0265$ với hệ số quy hồi $R^2 = 0,9941$, trong đó y là độ hấp thụ quang của dung dịch và x là nồng độ ion crom (VI) trong dung dịch.

2.3. Thực nghiệm khảo sát hấp phụ xanh metylen và ion crom (vi)

2.3.1. Khảo sát khả năng hấp phụ xanh metylen

Dung dịch xanh metylen gốc/ban đầu với nồng độ 1000mg/l được pha loãng theo tỉ lệ đã tính toán để thu được dung dịch xanh metylen với nồng độ ban đầu được xác định. Sau đó, đong 50 ml dung dịch xanh metylen cho vào bình nón. Tiếp tục thêm vào bình nón một khối lượng bột vỏ trai đã được cân chính xác (0,1-0,5 g). Sau đó, khuấy hỗn hợp trên máy khuấy từ trong thời gian từ 20 đến 120 phút. Hỗn hợp gồm xanh metylen sau khi bị hấp phụ bởi bột vỏ trai được để lắng trong 10 phút, sau đó ly tâm với tốc độ 6000 vòng/phút trong 10 phút để thu được phần dung dịch xanh metylen trong hoàn toàn, sau đó, ghi/đo phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis) của dung dịch này ở bước sóng cực đại 664nm.

a) Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ

Pha loãng dung dịch xanh metylen gốc với nước cất để thu được dung dịch với nồng độ 7 ppm, sau đó đưa vào 5 cốc tam giác, mỗi cốc chứa 50ml dung dịch pha loãng. Lần lượt cho vào các cốc bột vỏ trai với khối lượng bột thay đổi từ 0,1 đến 0,5 gram. Tiến hành khảo sát hấp phụ bột vỏ trai ban đầu với các dung dịch trên. Cuối cùng, đo phổ UV-Vis của dung dịch xanh metylen (sau khi bị hấp phụ bởi bột vỏ trai) ở bước sóng cực đại 664nm.

b) Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu

Dung dịch xanh metylen gốc ban đầu được pha loãng với nước cất để thu được các dung dịch 50ml có nồng độ lần lượt là 3, 5, 7, 10, 13, 15 và 17 ppm. 0,5g bột vỏ trai được cho vào trong các cốc chứa dung dịch. Tiến hành khảo sát hấp phụ các dung dịch xanh metylen đã pha bằng bột vỏ trai đã qua xử lý

thô. Cuối cùng, đo phổ UV-Vis của dung dịch xanh metylen (sau khi bị hấp phụ bởi bột vỏ trai) ở bước sóng cực đại 664nm.

c) Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Chuẩn bị 3 cốc thủy tinh chứa 50ml dung dịch xanh metylen được pha loãng bằng nước cất với nồng độ 10ppm, cho vào mỗi cốc 0,5g bột vỏ trai và con khuấy từ. Đặt các cốc lên máy khuấy từ đã được gia nhiệt ở nhiệt độ 30°C, 45°C và 60°C. Các cốc được khuấy trong 1 giờ với tốc độ 400 vòng/phút. Dung dịch sau khi hấp phụ bởi bột vỏ trai được để nguội và lắng, sau đó được ly tâm trong 10 phút với tốc độ 6000 vòng/phút. Dung dịch trong thu được, sau đó, được đo phổ UV-Vis ở bước sóng cực đại 664nm.

d) Khảo sát ảnh hưởng của pH

Chuẩn bị 50ml dung dịch xanh metylen nồng độ 10ppm với pH thay đổi lần lượt từ 2 đến 12 (sử dụng dung dịch HCl 0,1M và NaOH 0,1M để pha các dung dịch với pH khác nhau). Dung dịch được hấp phụ bằng 0,5g bột vỏ trai, lắc bằng máy lắc ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ với tốc độ 400 vòng/phút. Sau đó, đo phổ UV-Vis của dung dịch xanh metylen (sau khi bị hấp phụ bởi bột vỏ trai) ở bước sóng cực đại 664nm.

e) Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Khả năng hấp phụ của bột vỏ trai với dung dịch xanh metylen được khảo sát với thời gian thay đổi từ 20 đến 120 phút, điều kiện hấp phụ: dung dịch pha loãng có nồng độ 10ppm, pH 7, hấp phụ bằng 0,5g bột vỏ trai trong 1 giờ trên máy lắc ở nhiệt độ phòng, tốc độ lắc 400 vòng/phút. Dung dịch sau hấp phụ được để lắng rồi mang đi ly tâm trong 10 phút với tốc độ 6000 vòng/phút. Sau đó, đo phổ UV-Vis của dung dịch xanh metylen (sau khi bị hấp phụ bởi bột vỏ trai) ở bước sóng cực đại 664nm.

2.3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ ion crom (VI)

Dung dịch gốc chứa ion crom (VI) ban đầu với nồng độ 1000mg/l được pha loãng theo tỷ lệ đã tính toán để dung dịch được hấp phụ bởi bột vỏ trai

với khối lượng xác định. Làm tương tự như quá trình hấp phụ xanh metylen ở trên. Dung dịch sau khi được hấp phụ sẽ được để lắng trong 10 phút, sau đó ly tâm với tốc độ 6000 vòng/phút trong 10 phút để thu được phần dung dịch chứa ion crom trong hơn. 25ml dung dịch trong nêu trên được cho vào cốc và thêm vào 1ml dung dịch HCl 1M và 1ml dung dịch DCP 0,5% rồi tiến hành phản ứng trong 10 phút. Sau đó, đo phổ UV-Vis của dung dịch này ở bước sóng cực đại 540 nm.

a) Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ

Pha loãng dung dịch gốc chứa ion crom (VI) với nước cất để thu được dung dịch với nồng độ 10ppm, sau đó, cho vào 5 cốc tam giác, mỗi cốc chứa 50ml dung dịch pha loãng. Lần lượt đưa vào các cốc bột vỏ trai với khối lượng bột thay đổi từ 0,1 đến 0,5 gam. Sau đó, cốc đựng dung dịch chứa chất hấp phụ được đặt lên máy lắc, lắc trong vòng 1 giờ với tốc độ 400 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Dung dịch sau hấp phụ được để lắng rồi ly tâm bởi thiết bị ly tâm trong 10 phút với tốc độ 6000 vòng/phút. Sau đó, đo phổ UV-Vis của dung dịch chứa ion crom (VI) (sau khi bị hấp phụ bởi bột vỏ trai) ở bước sóng cực đại 540nm.

b) Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của ion trong dung dịch

Dung dịch gốc chứa ion crom (VI) được pha loãng với nước cất để thu được các dung dịch 50ml có nồng độ lần lượt là 3, 5, 7, 10, 13, 15 và 17ppm. 0,5g bột vỏ trai được cho vào trong các cốc chứa dung dịch nói trên. Các cốc này sau đó được đặt lên máy lắc, lắc trong 1 giờ với tốc độ 400 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó, dung dịch sau khi hấp phụ được đo phổ UV-Vis ở bước sóng cực đại 540nm.

c) Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Chuẩn bị 3 cốc thủy tinh chứa 50ml dung dịch ion crom (VI) được pha loãng bằng nước cất với nồng độ 10ppm, cho vào mỗi cốc 0,5g bột vỏ trai và con khuấy từ. Đặt các cốc lên máy khuấy từ đã được gia nhiệt ở nhiệt độ 30°C,

45°C và 60°C. Các cốc được khuấy trong 1 giờ với tốc độ 400 vòng/phút. Cuối cùng, đo phổ UV-Vis của dung dịch chứa ion crom (VI) (sau khi bị hấp phụ bởi bột vỏ trai) ở bước sóng cực đại 540nm.

d) Khảo sát ảnh hưởng của pH

Chuẩn bị 50ml dung dịch chứa ion crom (VI) nồng độ 10ppm với pH thay đổi lần lượt từ 2 đến 12 (sử dụng dung dịch HCl 0,1M và NaOH 0,1M để pha các dung dịch với pH khác nhau). Cốc đựng dung dịch được hấp phụ bằng 0,5g bột vỏ trai được lắc trên máy lắc ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ với tốc độ 400 vòng/phút. Dung dịch sau hấp phụ được để lắng rồi ly tâm bởi thiết bị ly tâm trong 10 phút với tốc độ 6000 vòng/phút. Dung dịch trong thu được thêm chất chỉ thị màu, tiến hành phản ứng trong 10 phút. Sau đó, đo phổ UV-Vis của dung dịch (sau khi bị hấp phụ bởi bột vỏ trai) ở bước sóng cực đại 540nm.

e) Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Khả năng hấp phụ của bột vỏ trai với dung dịch chứa ion crom (VI) được khảo sát với thời gian thay đổi từ 20 đến 120 phút, điều kiện hấp phụ: dung dịch pha loãng có nồng độ 10ppm, pH 7, hấp phụ bằng 0,5g bột vỏ trai trong 1 giờ trên máy lắc ở nhiệt độ phòng, tốc độ lắc 400rpm. Dung dịch sau hấp phụ được để lắng rồi mang đi ly tâm trong 10 phút với tốc độ 6000rpm. Dung dịch trong thu được thêm chất chỉ thị màu, để phản ứng trong 10 phút. Sau đó, đo phổ UV-Vis của dung dịch chứa ion crom (VI) (sau khi bị hấp phụ bởi bột vỏ trai) ở bước sóng cực đại 540nm.

2.4. Xử lý số liệu

Khối lượng chất được hấp phụ và phần trăm khối lượng chất được hấp phụ được xác định như sau:

Khối lượng chất được hấp phụ trên một gam chất hấp phụ, Q (mg.g^{-1}), được tính theo công thức dưới đây:

$$Q = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{W} \text{ (pt. 1)}$$

Trong đó, Q là lượng chất được hấp phụ trên một lượng chất hấp phụ ở điều kiện cân bằng (mg/g), C_o và C_e là nồng độ của chất được hấp phụ trong dung dịch ban đầu và ở trạng thái cân bằng (mg/L), V là thể tích dung dịch (L) và W là khối lượng chất hấp phụ (g).

Phần trăm lượng chất được hấp phụ được tính như sau:

$$H (\%) = \frac{(C_o - C_e) \cdot 100}{C_o} \text{ (pt. 2)}$$

Khảo sát và xây dựng phương trình đẳng nhiệt hấp phụ

Trong đề tài luận văn này, các đường đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, Temkin và Dubinin-Radushkevich đã được lựa chọn để nghiên cứu quá trình hấp phụ trong hệ rắn (bột vỏ trai) - lỏng (các dung dịch xanh metylen và dung dịch chứa ion crom (VI)).

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir cho quá trình hấp phụ dung dịch bởi chất hấp phụ rắn như sau:

$$Q_e = \frac{Q_o k_L C_e}{1 + k_L C_e} \text{ (pt. 3)}$$

Trong đó, Q_e là lượng chất được hấp phụ trên một lượng chất hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mol /g), C_e là nồng độ cân bằng của chất tan (mol/L). Q_o và k_L là các hằng số Langmuir, trong đó Q_o đại diện cho khả năng hấp phụ đơn lớp cực đại và k_L đại diện cho năng lượng liên kết hoặc tham số ái lực của hệ hấp phụ.

Phương trình đẳng nhiệt Freundlich cho hệ nói trên như sau:

$$Q_e = k_F C_e^{1/n_F} \text{ (pt. 4)}$$

Trong đó, k_F là hằng số đẳng nhiệt Freundlich (L^{1/n} mg^(1-1/n)g⁻¹) và 1/n_F là số mũ Freundlich.

Phương trình đẳng nhiệt Temkin cho hệ nói trên như sau:

$$Q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \text{ (pt.5)} \quad \text{với } B = RT/b_T$$

Trong đó, A_T là hằng số liên kết cân bằng đẳng nhiệt Temkin (L/g), b_T là hằng số đẳng nhiệt Temkin, R là hằng số khí ($R = 8,314 \text{ J / mol/K}$), $T = 298\text{K}$

Phương trình đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich (DR) cho hệ nói trên như sau:

$$\ln Q_e = \ln Q_s - K_{ad} \varepsilon^2 \text{ (pt.6)} \quad \text{với } \varepsilon = RT \ln (1 + 1/C_e)$$

Trong đó, Q_s là dung lượng bão hòa đẳng nhiệt lý thuyết (mg/g), K_{ad} là hằng số đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich (mol^2/kJ^2).

Khảo sát động học hấp phụ

Trong luận văn này, mô hình động học hấp phụ bậc nhất, giả bậc nhất, bậc hai và giả bậc hai đã được lựa chọn để khảo sát động học hấp phụ các dung dịch xanh metylen và dung dịch chứa ion crom (VI) bằng bột vỏ trai.

Mô hình động học hấp phụ bậc nhất:

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1 t \text{ (pt.7)}$$

Mô hình động học hấp phụ giả bậc nhất:

$$\ln (Q_0 - Q_t) = \ln Q_0 - k_{s1} t \text{ (pt.8)}$$

Mô hình động học hấp phụ bậc hai:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \text{ (pt.9)}$$

Mô hình động học hấp phụ giả bậc hai:

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e} + kt \Rightarrow \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{Q_e} t \text{ (pt.10)} \quad \text{với } h = kQ_e^2$$

Trong đó: C_0 và C_t là nồng độ của chất tan tại thời điểm ban đầu và thời điểm t (mg/l); Q_0 là dung lượng phủ một lớp tối đa (mg/g); Q_t và Q_e là lượng chất bị hấp phụ trên một gam chất hấp phụ tại thời điểm thứ t và ở trạng thái cân bằng (mg/g); k_1 , k_{s1} , k_2 và k lần lượt là hằng số mô hình phản ứng bậc nhất, mô hình phản ứng giả bậc nhất, mô hình phản ứng bậc hai và mô hình phản ứng giả bậc hai.

2.5. Các phương pháp đặc trưng bột vôi tra trước và sau biến tính

2.5.1. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)

Đánh giá tương tác của bức xạ hồng ngoại với vật chất bằng cách hấp thụ, phát xạ hoặc phản xạ. Phương pháp này được sử dụng để nghiên cứu và xác định các nhóm chức trong bột vôi tra trước và sau khi biến tính. Phổ hồng ngoại được ghi bằng thiết bị phổ hồng ngoại Nicolet iS10 (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.5.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Phương pháp này sử dụng kỹ thuật quét chùm tia điện tử hội tụ trên bề mặt mẫu vật để tạo ra hình ảnh. Các tín hiệu điện tử tương tác với bề mặt mẫu tạo thành các tín hiệu khác nhau và các tín hiệu này sẽ cung cấp những thông tin sau: hình thái bề mặt, kích thước pha phân tán của bột vôi tra trước và sau khi biến tính. Chụp ảnh hiển vi điện tử quét mẫu nghiên cứu được thực hiện trên thiết bị SEM-S-4800 (Hitachi, Nhật Bản) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.5.3. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

Phương pháp này được sử dụng để đánh giá, xác định thành phần nguyên tố, sự phân bố các nguyên tố trong các mẫu bột vôi tra trước và sau khi biến tính... Chụp phổ EDX của mẫu được tiến hành trên thiết bị đầu dò tán xạ năng lượng tia X, Oxford Instruments – Anh tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.5.4. Phương pháp quang phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis)

Phương pháp này được sử dụng để đánh giá khả năng hấp phụ và giải hấp phụ các kim loại nặng, màu nhuộm của bột vôi tra trước và sau khi biến tính. Quang phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến được đo trên thiết bị đo quang phổ UV-Vis S80 Libra, Biochrom – Anh, 2016. Ghi phổ được thực hiện tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.5.5. Phương pháp tán xạ ánh sáng động (DLS)

Phương pháp này được sử dụng để xác định các thông số về thế Zeta, phân bố kích thước hạt của các mẫu bột vỏ trai trước và sau khi biến tính. Để xác định thế zeta của hai loại vật liệu, 0,01g của các vật liệu được cân chính xác rồi cho vào từng ống falcon 50ml, sau đó thêm 30ml nước cất vào mỗi ống. Giá trị pH của từng ống được chỉnh bằng dung dịch NaOH hoặc HCl 0,01M. Giá trị thế zeta và kích thước hạt của vật liệu được xác định trên thiết bị phân tích kích thước hạt HORIBA SZ-100 - Nhật Bản tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.5.6. Phương pháp đo điện tích bề mặt riêng Brunauer-Emmett-Teller (BET)

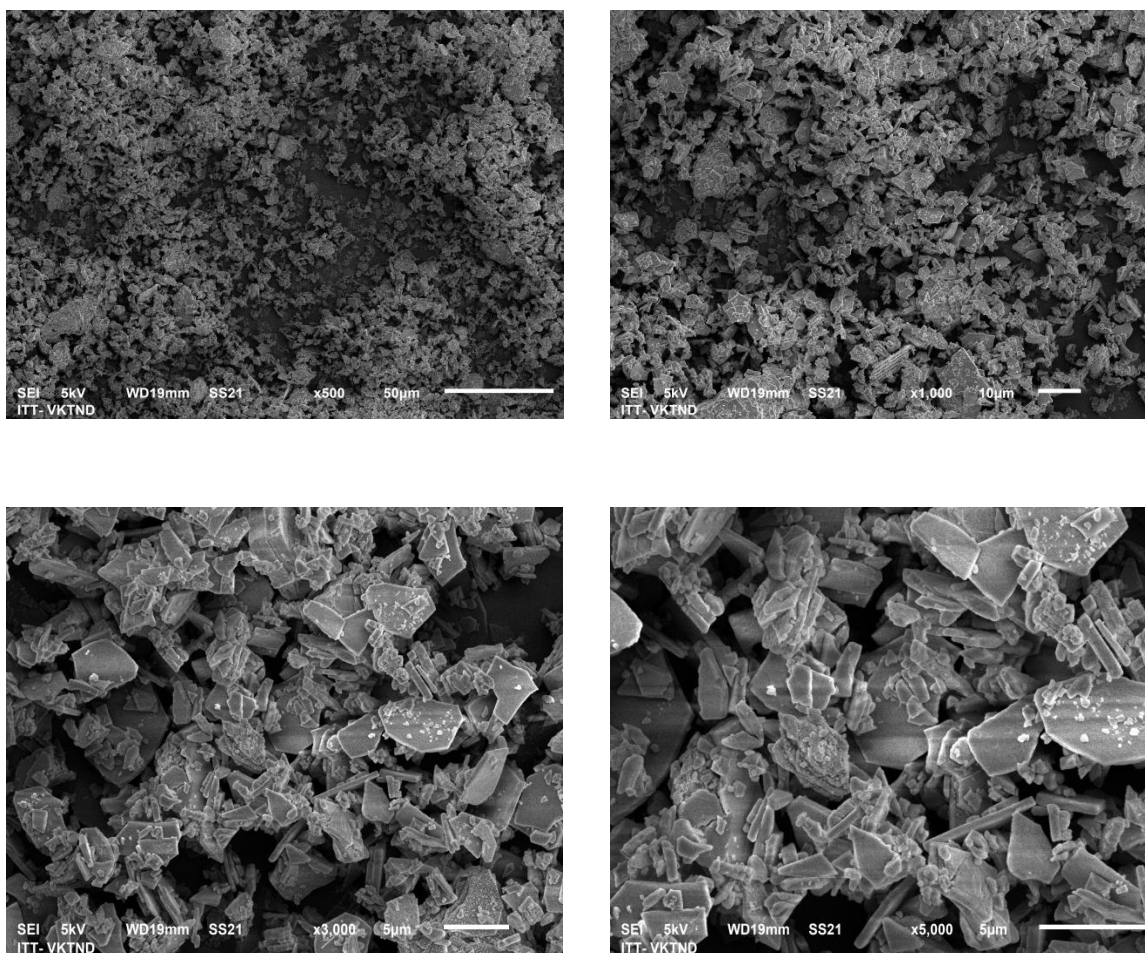
Đây là phương pháp dùng để xác định diện tích bề mặt riêng bằng cách xác định thể tích hoặc khối lượng của lượng nitrogen hấp phụ trên mẫu. Phương pháp thực hiện này dựa trên việc xác định lượng khí cần thiết để bao phủ bề mặt của một lớp đơn phân tử. Lượng khí này được xác định từ đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của nitơ ở nhiệt độ của nitơ lỏng (77,4K) theo Brunauer, Emmett và Teller (BET) từ đó N₂ bị hấp phụ bằng hấp phụ vật lý trên bề mặt chất hấp phụ. Lượng N₂ hấp phụ ở một áp suất cho trước được xác định bằng phép đo thể tích hoặc khối lượng. Phép đo được tiến hành trên thiết bị phân tích bề mặt và lỗ xốp TriStar II 3020, Micromeritics – Mỹ tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

CHƯƠNG III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

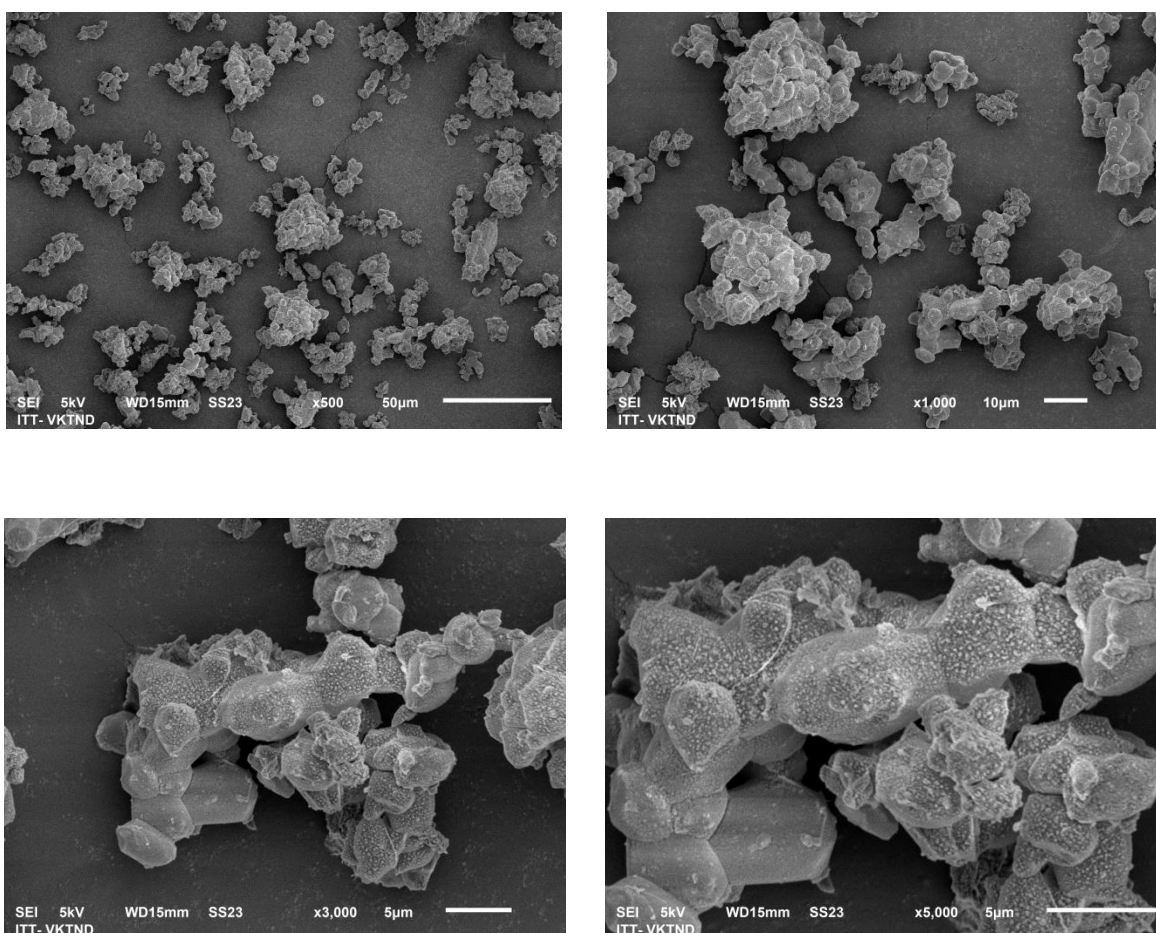
3.1. Đặc trưng của bột vỏ trai có và không biến tính

3.1.1. Hình thái cấu trúc

Hình 3.1, Hình 3.2 và Hình 3.3 biểu diễn ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu bột vỏ trai ban đầu, sau khi nung và sau khi biến tính với EDTA. Có thể thấy mẫu bột vỏ trai ban đầu có cấu trúc dạng phiến, bề mặt phẳng, các phiến xếp chồng lên nhau. Cấu trúc này có nhiều khoảng trống và lỗ rỗng. Bề mặt mẫu bột vỏ trai sau khi nung ở nhiệt độ 750°C có hình thái phẳng với một số điểm nổi cộm, ít lỗ rỗng.

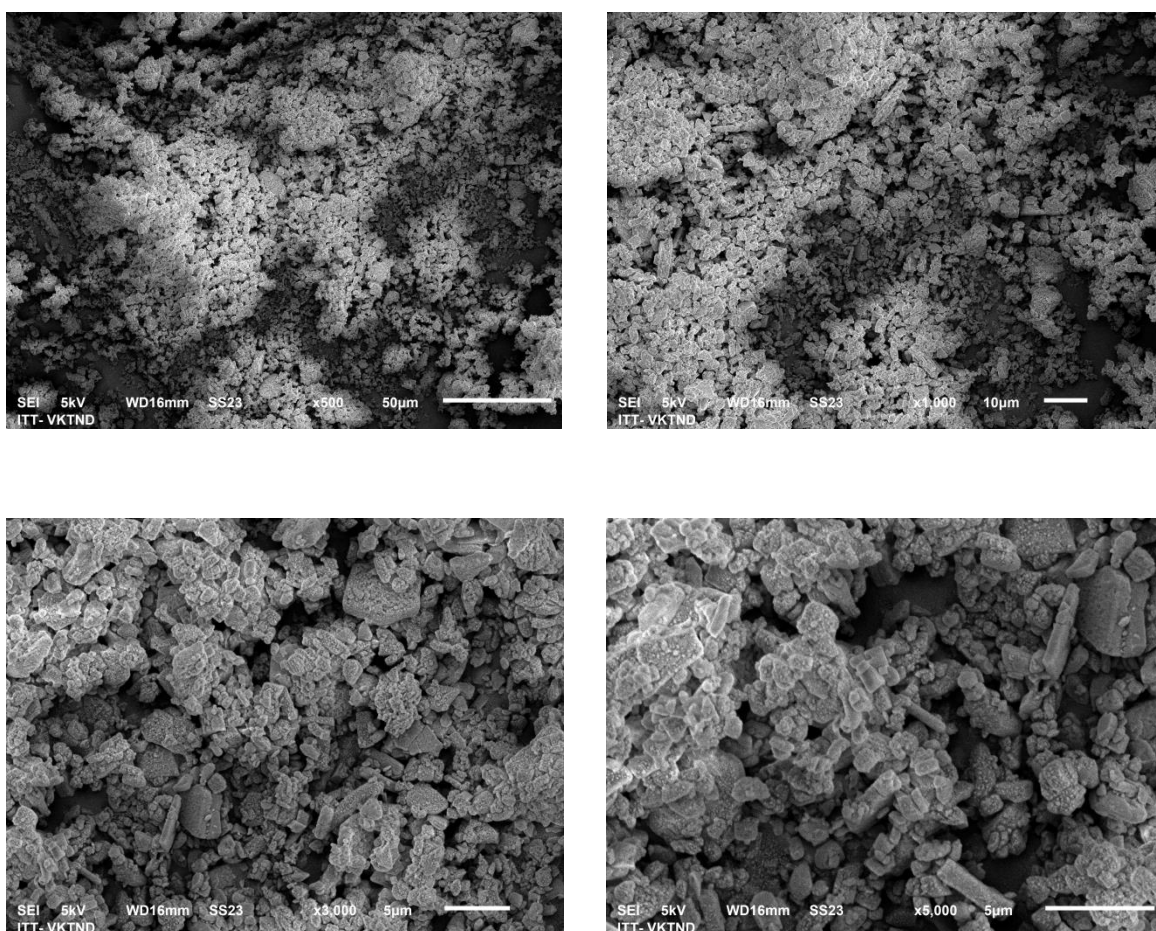


Hình 3.1. Ảnh SEM của mẫu bột vỏ trai ban đầu chưa biến tính



Hình 3.2. Ảnh SEM của mẫu bột vỏ trai sau khi nung ở 750°C

Bột vỏ trai sau khi biến tính với EDTA có cấu trúc tương tự với mẫu bột vỏ trai ban đầu, tuy nhiên, kích thước của các phiến nhỏ và sát nhau hơn, các khoảng trống và lỗ rỗng bị thu hẹp lại. Điều này cho thấy, quá trình biến tính đã ảnh hưởng đến hình thái của bột vỏ trai. Trên bề mặt các phiến/tám mẫu bột vỏ trai xuất hiện các hạt nhỏ kích cỡ nanomet. Như vậy, bột vỏ trai sau khi biến tính trở nên xốp hơn, kích thước nhỏ hơn nên sẽ thuận lợi hơn cho nghiên cứu hấp phụ xanh metylen và ion crom (VI) ở phần sau.

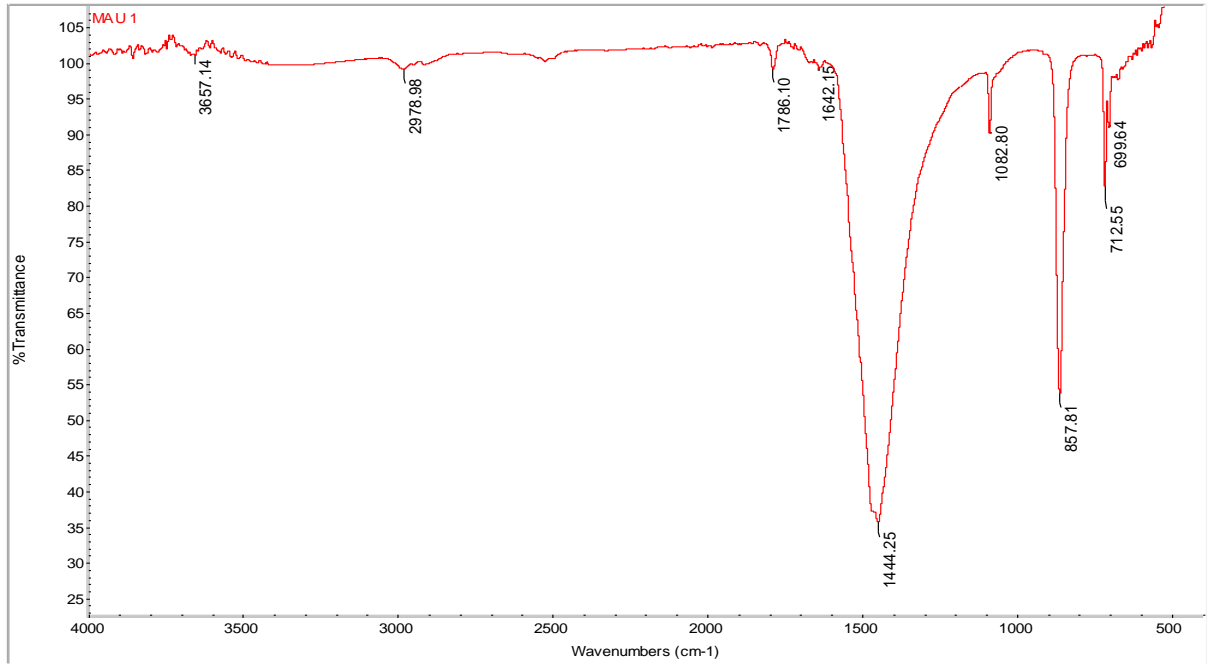


Hình 3.3. Ảnh SEM của mẫu bột vỏ trai sau khi biến tính với EDTA

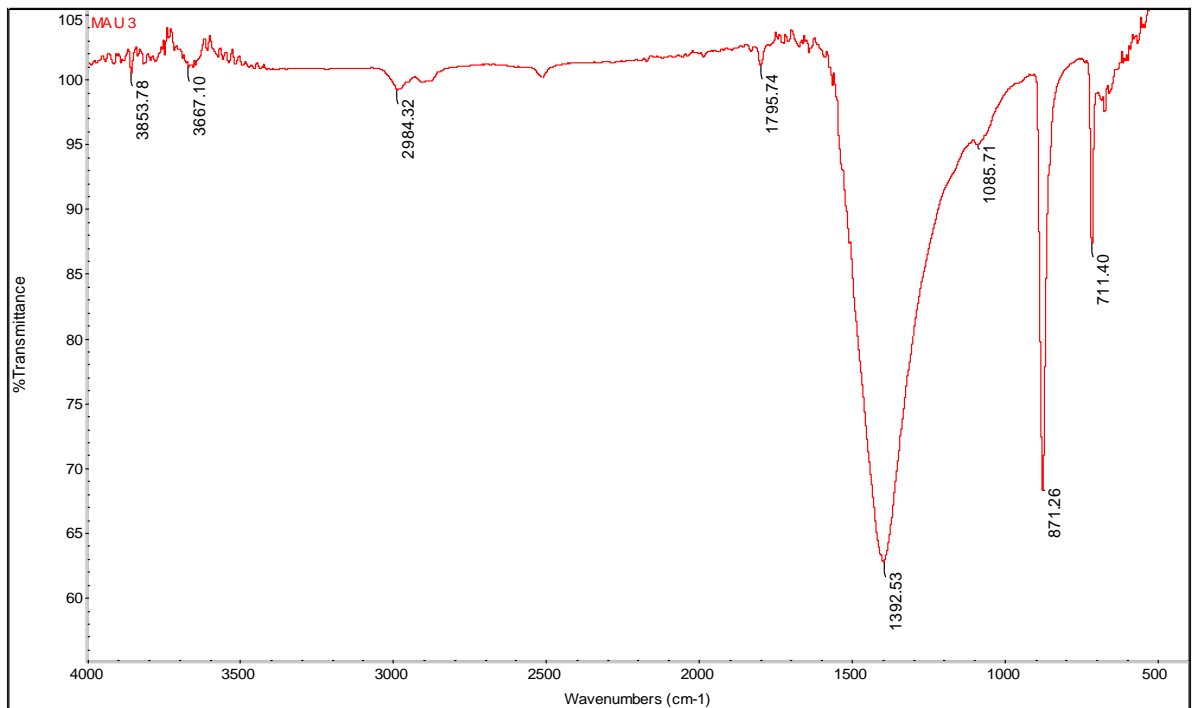
3.1.2. Phổ hồng ngoại

Hình 3.4, 3.5 và 3.6 là phổ hồng ngoại (IR) của các mẫu bột vỏ trai ban đầu, sau khi nung và sau khi biến tính với EDTA. Có thể thấy phổ IR của các mẫu bột nêu trên tương đối giống nhau với 2 pic đặc trưng cho liên kết O-H (tại các số sóng $1444,26\text{ cm}^{-1}$ đối với bột vỏ trai ban đầu; $1392,63\text{ cm}^{-1}$ đối với bột vỏ trai sau khi nung và $1441,03\text{ cm}^{-1}$ đối với bột vỏ trai biến tính EDTA) và liên kết C=C (tại $867,81\text{ cm}^{-1}$ với mẫu ban đầu; $871,26\text{ cm}^{-1}$ với mẫu sau khi nung và $866,86\text{ cm}^{-1}$ với mẫu biến tính EDTA). Vị trí của các pic có sự khác nhau với các mẫu khác nhau, trong đó, mẫu ban đầu và mẫu biến tính EDTA, vị trí các pic có sự thay đổi rất ít. Ngoài ra, phổ IR còn cho thấy sự hiện diện của liên kết C-H ở khoảng 2980 cm^{-1} , liên kết C=O ở khoảng

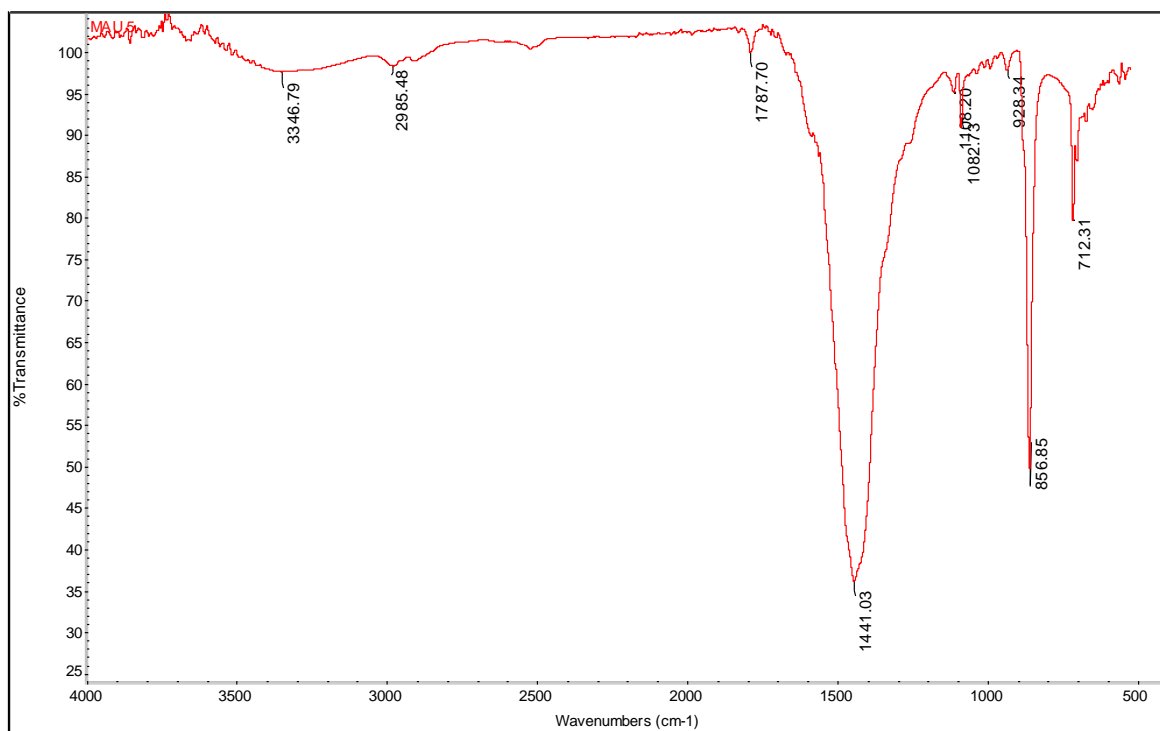
1790 cm^{-1} ở cả 3 mẫu và liên kết C=N tại 1642,16 cm^{-1} ở mẫu ban đầu. Ở vùng bước sóng từ khoảng 1600 cm^{-1} đến khoảng 1100 cm^{-1} có pic dài với cường độ mạnh. Đây có thể là vùng hỗn hợp, chồng lấn các dao động của nhóm CO_3^{2-} , liên kết C=O, liên kết C=N...



Hình 3.4. Phổ IR của mẫu bột vỏ trai ban đầu



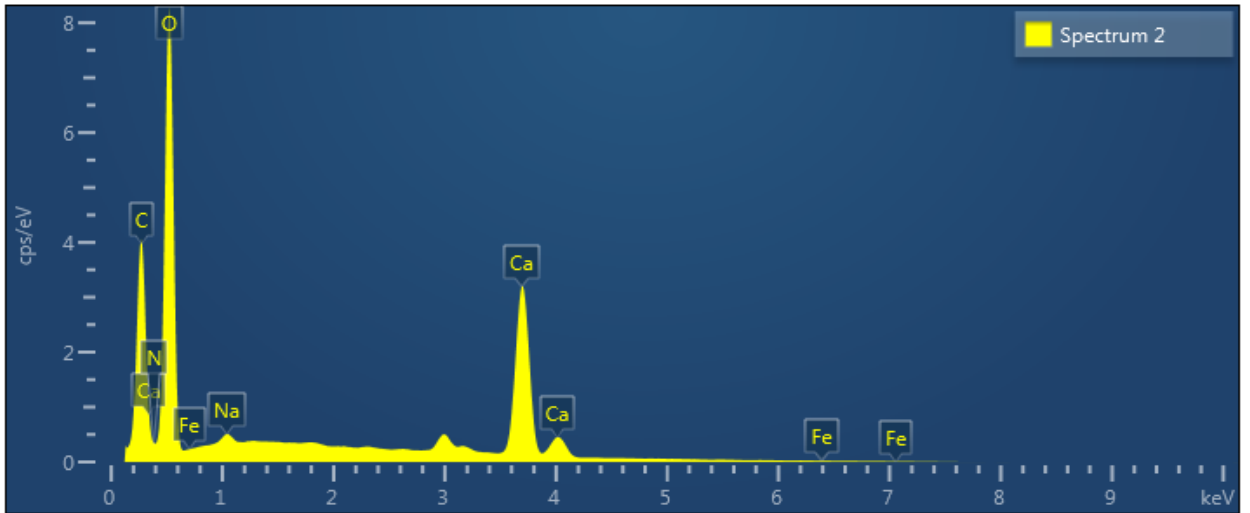
Hình 3.5. Phổ IR của mẫu bột vỏ trai sau khi nung ở 750°C



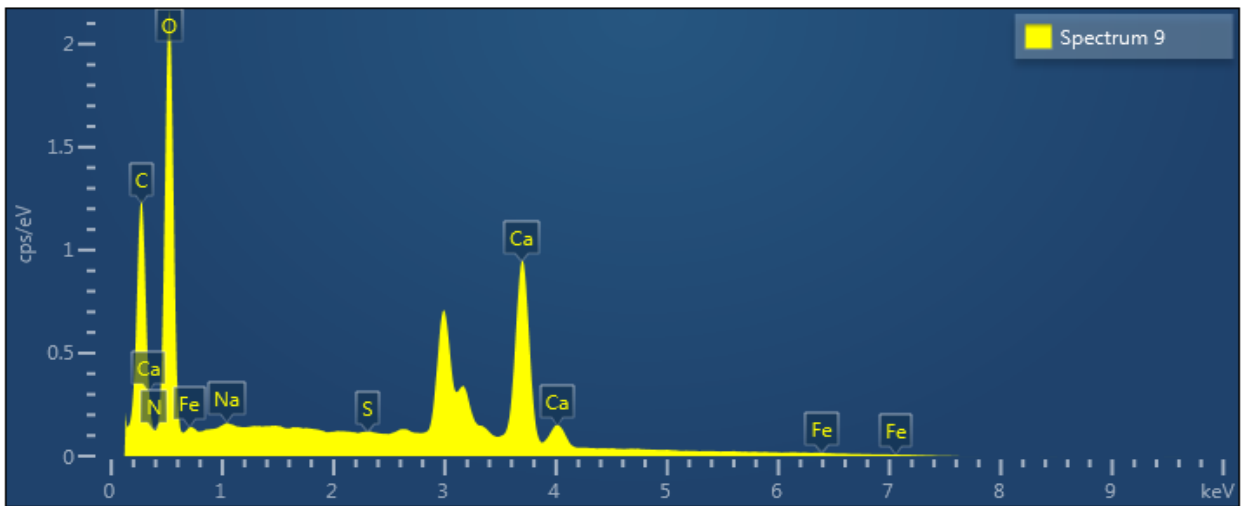
Hình 3.6. Phổ IR của mẫu bột vỏ trai sau khi biến tính với EDTA

3.1.3. Phổ tán xạ năng lượng tia X

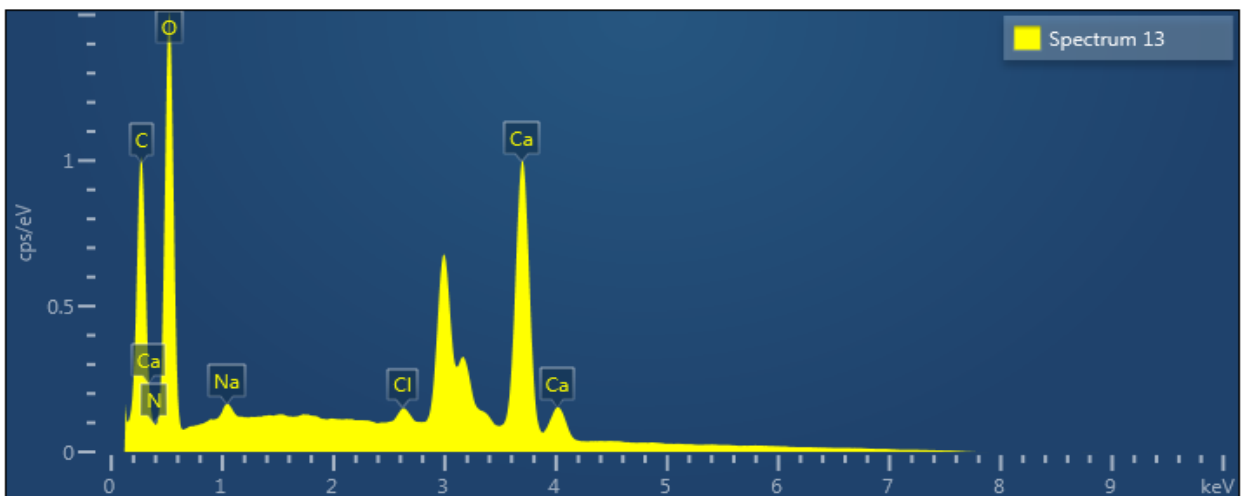
Các Hình 3.7, 3.8 và 3.9 là phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của bột vỏ trai ban đầu, sau khi nung và sau khi biến tính với EDTA. Các số liệu tổng hợp trên Bảng 3.1 cho thấy thành phần nguyên tố chủ yếu của bột vỏ trai là Ca và O, chiếm tỉ lệ hơn 80%. Tiếp sau đó là C với tỉ lệ xấp xỉ 10%. Một phần nhỏ các nguyên tố N, Na cũng được tìm thấy trong thành phần của bột vỏ trai. Mẫu bột vỏ trai sau khi nung có thêm một lượng nhỏ S, có thể là do có phần thịt trai chưa được làm sạch còn dư. Mẫu bột vỏ trai sau khi được biến tính với EDTA đã loại bỏ các tạp chất Fe và S.



Hình 3.7. Phổ EDX của mẫu bột vỏ trai ban đầu



Hình 3.8. Phổ EDX của mẫu bột vỏ trai sau khi nung ở 750°C



Hình 3.9. Phổ EDX của mẫu bột vỏ trai sau khi biến tính với EDTA

Bảng 3.1. Thành phần khối lượng các nguyên tố trong các mẫu bột vỏ trai

| Nguyên tố | Mẫu ban đầu (%) | Mẫu nung (%) | Mẫu biến tính (%) |
|-----------|-----------------|--------------|-------------------|
| Ca | 37,58 | 38,65 | 37,68 |
| O | 46,65 | 43,52 | 45,62 |
| C | 8,82 | 9,14 | 9,29 |
| N | 5,46 | 4,58 | 6,26 |
| Na | 0,39 | 0,17 | 0,50 |
| Fe | 1,10 | 3,80 | 0,00 |
| S | 0,00 | 0,15 | 0,00 |
| Cl | 0,00 | 0,00 | 0,64 |
| Tổng | 100% | 100% | 100% |

3.1.4. Thế zeta và kích thước hạt của vật liệu ban đầu và sau biến tính

Bảng 3.2 trình bày thế Zeta của mẫu bột vỏ trai ban đầu, sau biến tính với pH dung dịch thay đổi từ 2 đến 12.

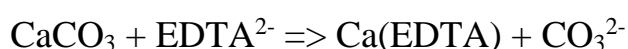
Bảng 3.2. Thế Zeta (mV) của mẫu vật liệu ban đầu và sau biến tính

| pH | Ban đầu | Biến tính |
|-------|---------|-----------|
| pH 2 | 15,3 | 12,2 |
| pH 4 | 13,5 | 10,0 |
| pH 6 | -0,1 | -0,3 |
| pH 8 | -3,5 | -7,9 |
| pH 10 | -12,7 | -20,5 |
| pH 12 | -28,4 | -23,9 |

Có thể thấy pH dung dịch càng lớn hoặc càng nhỏ thì thế Zeta của mẫu bột vỏ trai ban đầu và bột vỏ trai biến tính càng cách xa 0 nên mẫu bột vỏ trai có và không biến tính có tính ổn định về điện ở môi trường kiềm và axit và có

xu hướng kết tụ, độ ổn định kém ở môi trường trung tính. Dựa vào sự biến đổi thế Zeta của các mẫu bột vỏ trai có và không biến tính, xác định được điểm điện tích không của 2 mẫu bột vỏ trai là khoảng pH 6.

Bảng 3.3 thể hiện kích thước hạt của mẫu bột vỏ trai ban đầu và sau biến tính EDTA. Có thể thấy kích thước hạt vật liệu sau biến tính nhỏ hơn so với kích thước của mẫu vật liệu ban đầu. Điều này có thể lí giải bằng việc nhóm chức EDTA thay thế gốc CO_3^{2-} trong canxi cacbonat chiếm phần lớn ở bột vỏ trai:



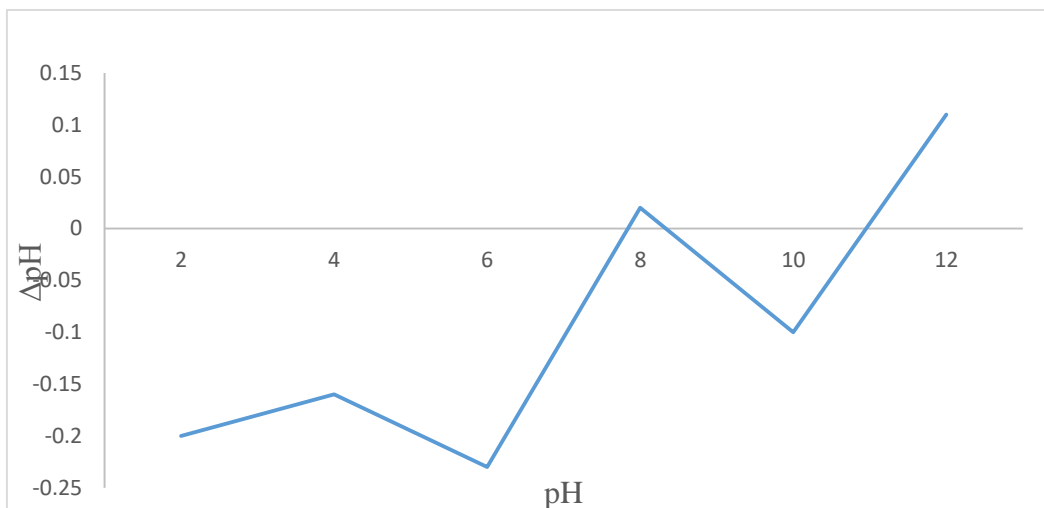
Bảng 3.3. Kích thước hạt của mẫu vật liệu ban đầu và sau biến tính

| | | |
|-------------------------------|--------------|-------------|
| Kích thước hạt trung bình, nm | 6240,1 | 4303,4 |
| Píc kích thước hạt, nm | 1470,8±121,1 | 1464,9±51,2 |
| PI | 0,846 | 1,382 |

Các Bảng 3.4, 3.5 và các Hình 3.10, 3.11 biểu diễn điểm đẳng điện (pH_{PZC}) của các mẫu bột vỏ trai ban đầu và sau biến tính EDTA. Trong đó, pH_{PZC} của 2 mẫu vật liệu lần lượt xấp xỉ 7,5 và 6,4.

Bảng 3.4. pH đầu và pH sau của mẫu bột vỏ trai ban đầu

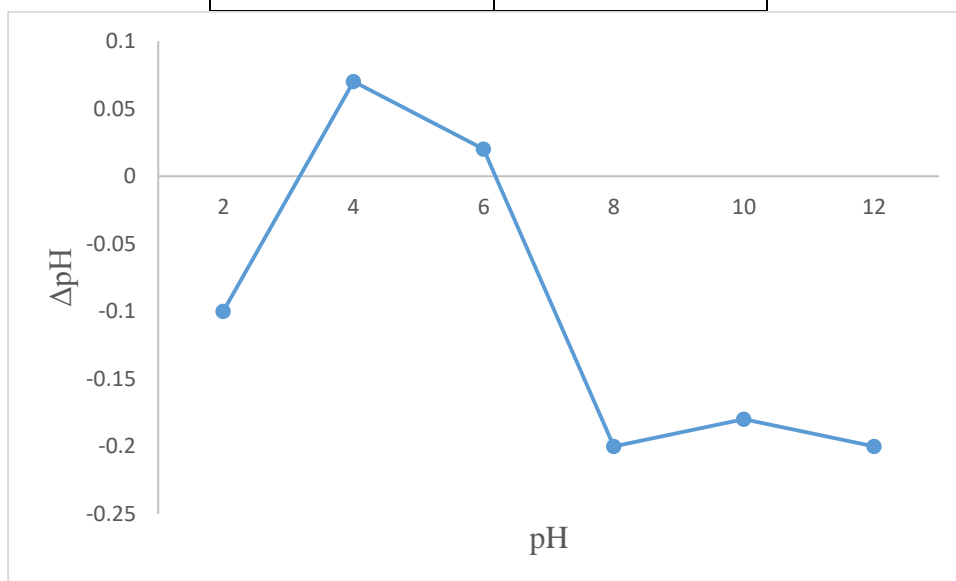
| pH đầu | pH sau |
|---------------|---------------|
| 2 | 2,20 |
| 4 | 4,16 |
| 6 | 6,23 |
| 8 | 7,98 |
| 10 | 10,10 |
| 12 | 11,89 |



Hình 3.10. pH_{PZC} của mẫu bột vỏ trai ban đầu

Bảng 3.5. pH đầu và pH sau của mẫu bột vỏ trai biến tính EDTA

| pH đầu | pH sau |
|--------|--------|
| 2 | 2,10 |
| 4 | 3,93 |
| 6 | 5,98 |
| 8 | 8,20 |
| 10 | 10,18 |
| 12 | 12,20 |



Hình 3.11. pH_{PZC} của mẫu bột vỏ trai sau khi biến tính EDTA

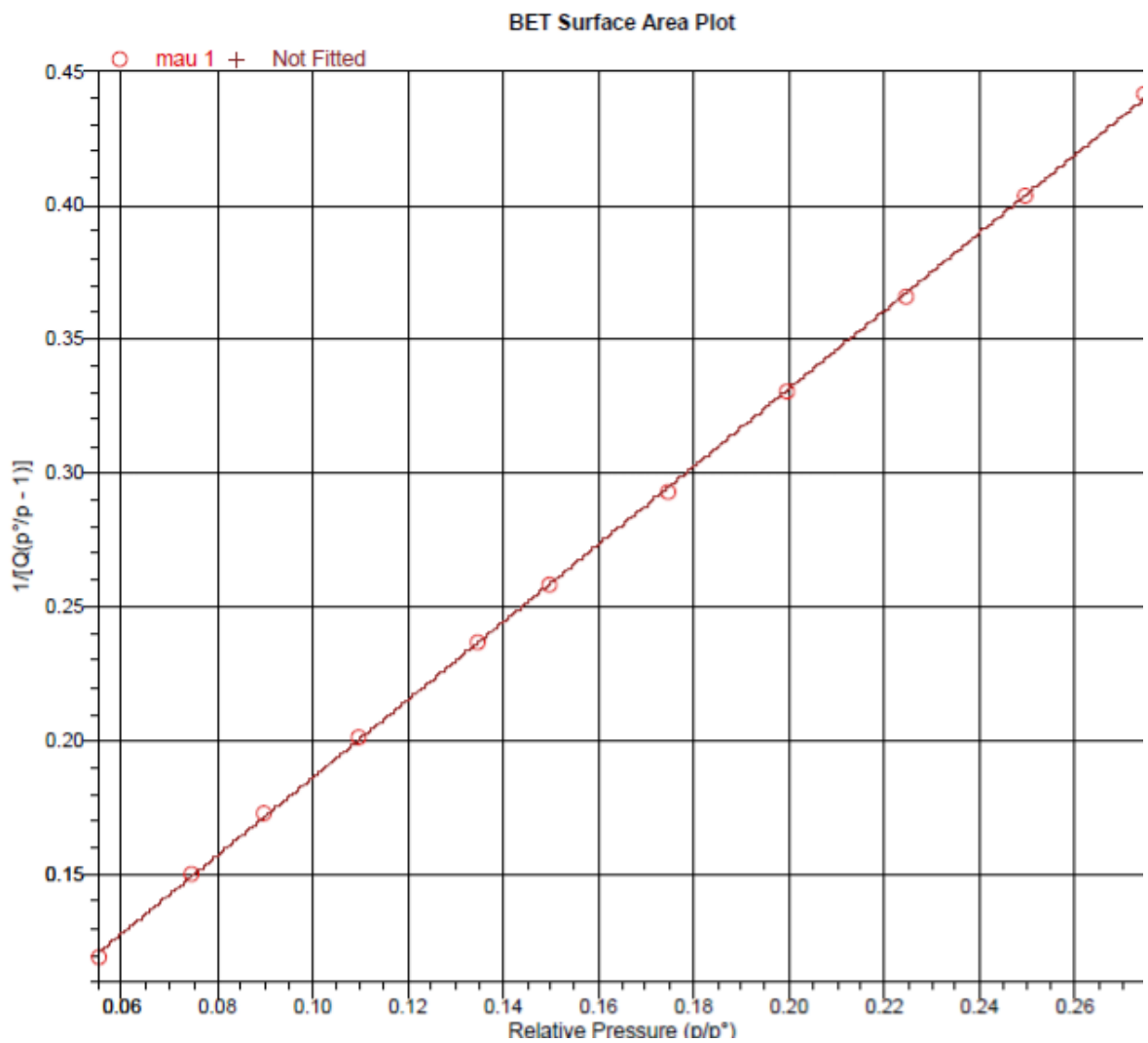
3.1.5. Một số đặc trưng bề mặt của mẫu bột vỏ trai ban đầu và mẫu bột vỏ trai sau biến tính

Bảng 3.6 là thể hiện kết quả xác định một số đặc trưng bề mặt của các mẫu bột vỏ trai như diện tích bề mặt riêng BET, thể tích riêng của lỗ và chiều rộng lỗ rỗng trung bình. Có thể thấy diện tích bề mặt riêng BET của mẫu bột vỏ trai được xử lý thô ban đầu (viết tắt là bột vỏ trai ban đầu) lớn hơn so với mẫu bột vỏ trai sau biến tính EDTA nhưng thể tích riêng và chiều rộng trung bình của các lỗ rỗng của mẫu bột vỏ trai sau biến tính EDTA lớn hơn so với mẫu bột vỏ trai ban đầu.

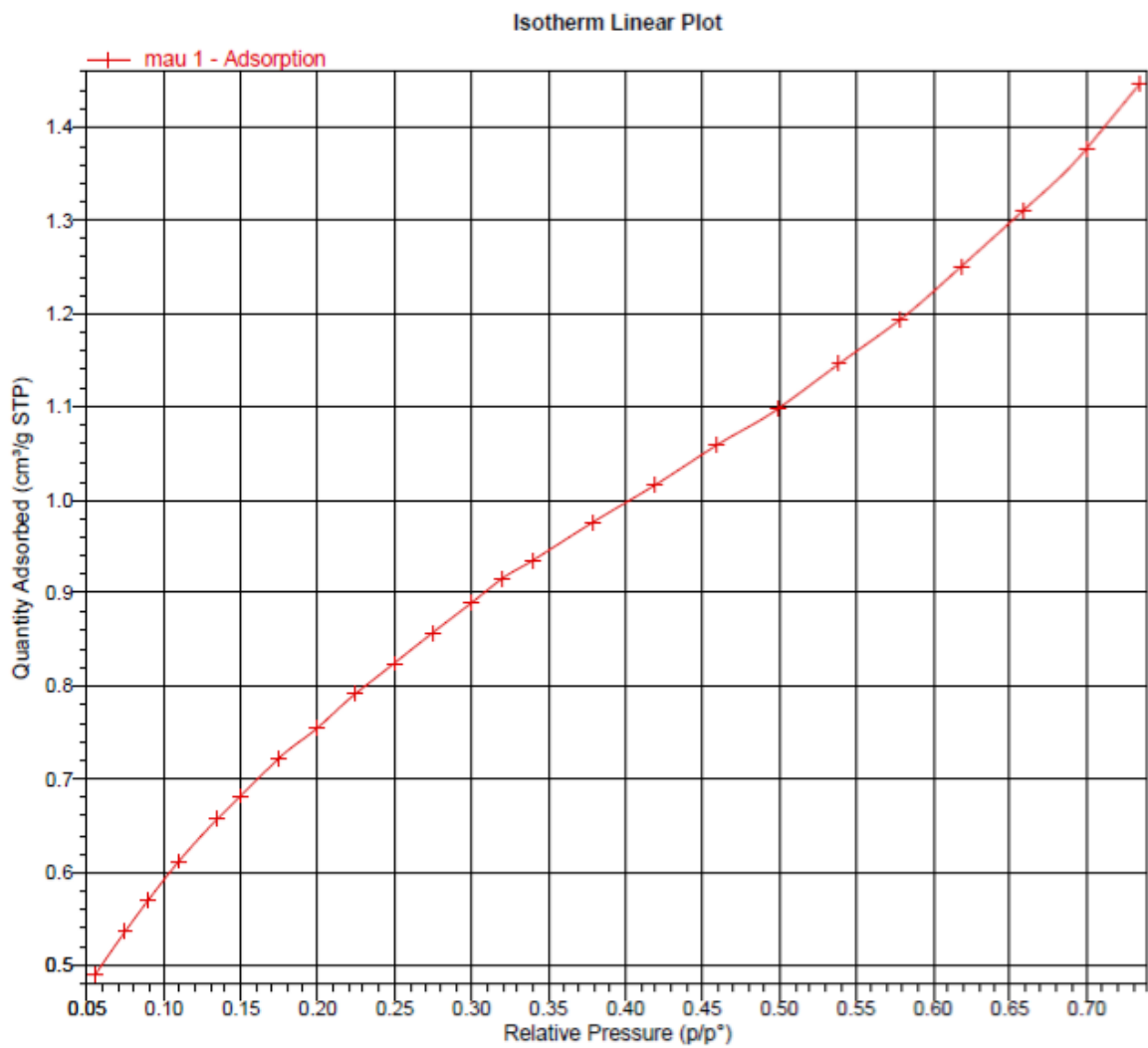
Bảng 3.6. Một số đặc trưng bề mặt của các mẫu bột vỏ trai

| Mẫu | Diện tích bề mặt riêng (m²/g) | Thể tích riêng của lỗ (cm³/g) | Chiều rộng lỗ rỗng trung bình (nm) |
|---------------|---|---|---|
| Mẫu ban đầu | 2,9140 | 0,002631 | 3,3034 |
| Mẫu biến tính | 2,6119 | 0,003098 | 3,3728 |

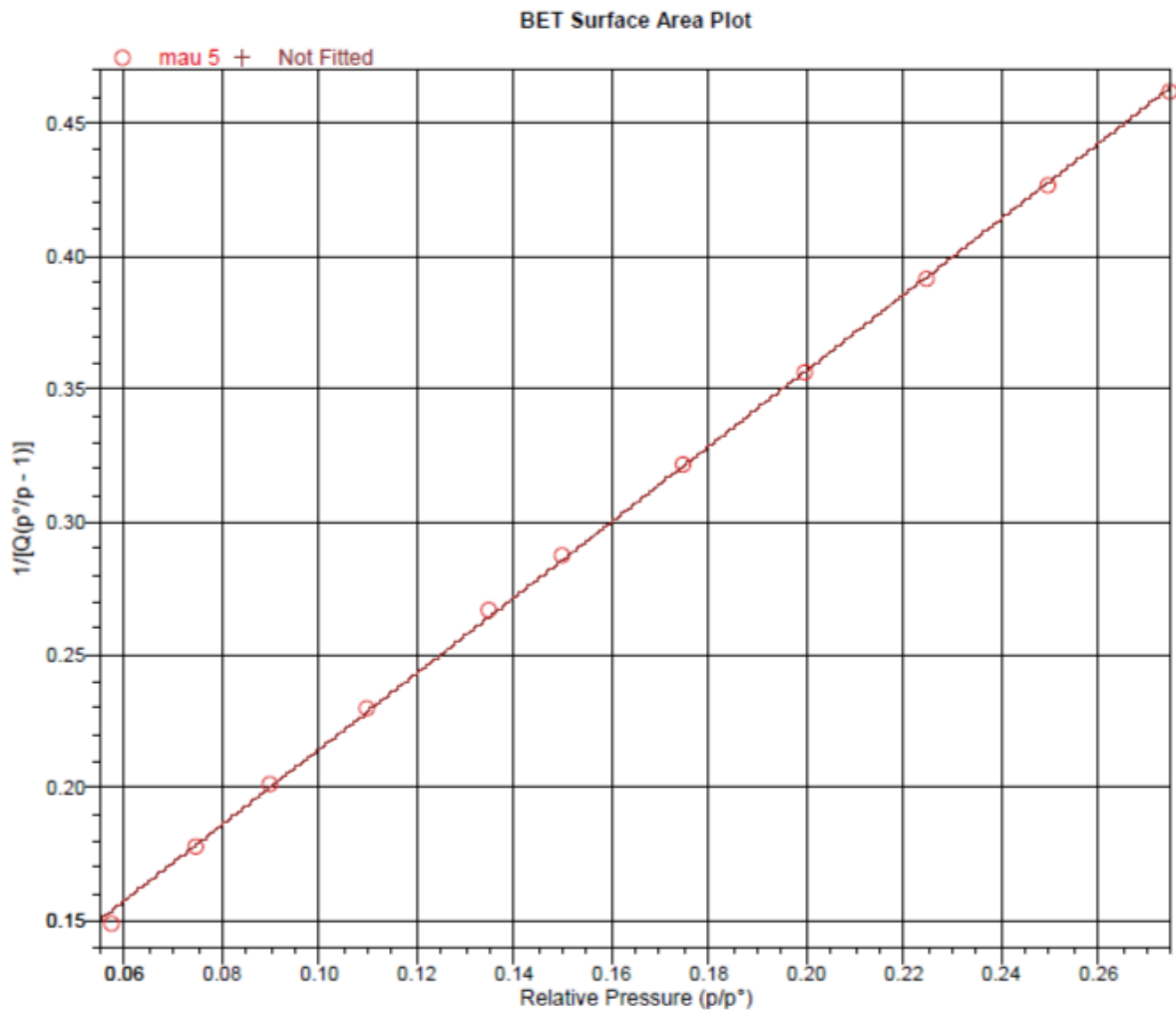
Các Hình 3.12 - 3.15 thể hiện giản đồ diện tích bề mặt riêng và đường cong hấp phụ N₂ tại 77,35°K của mẫu bột vỏ trai ban đầu và mẫu bột vỏ trai sau khi biến tính. Dựa theo phân loại của IUPAC, có thể thấy đường cong hấp phụ N₂ của 2 mẫu bột là đường đẳng nhiệt thuận nghịch loại II. Đây là dạng chuẩn của đẳng nhiệt với chất, vật liệu không xốp hoặc có lỗ xốp cỡ micro. Đẳng nhiệt loại II biểu thị cho hấp phụ đơn lớp – đa lớp không bị hạn chế.



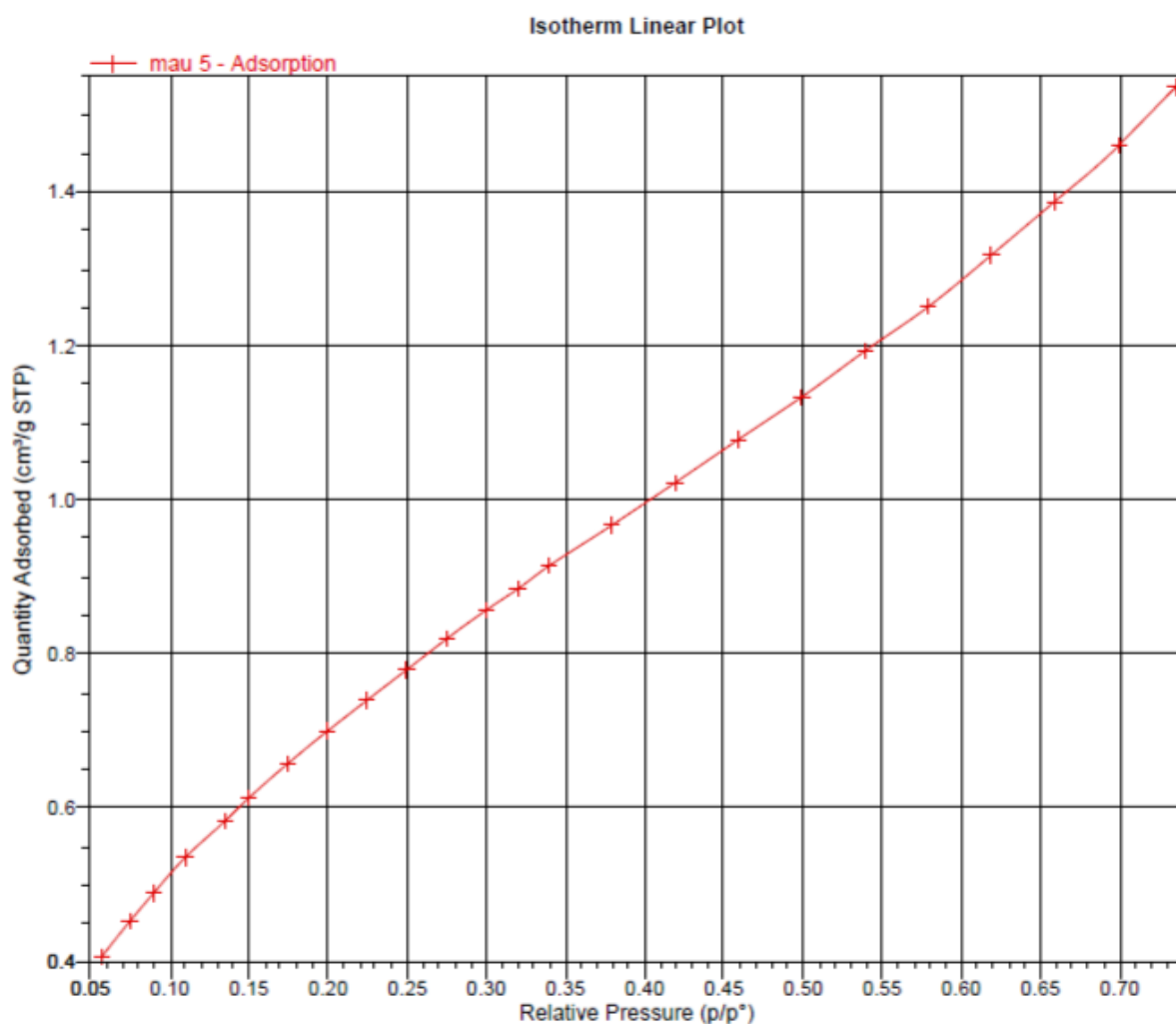
Hình 3.12. Giản đồ diện tích bề mặt riêng của mẫu bột vỏ trai ban đầu



Hình 3.13. Đường cong hấp phụ N_2 tại $77,35^\circ\text{K}$ của mẫu bột vỏ trai ban đầu



Hình 3.14. *Giản đồ diện tích bề mặt riêng của mẫu bột vỏ trai sau biến tính EDTA*



Hình 3.15. Đường cong hấp phụ N_2 tại $77,35^\circ K$ của mẫu bột vỏ trai sau biến tính EDTA

3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ xanh metylen bằng bột vỏ trai

3.2.1 Khả năng hấp phụ chất màu xanh metylen bởi bột vỏ trai

a) Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ là bột vỏ trai ban đầu đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ xanh metylen như độ hấp thụ quang (A), nồng độ dung dịch tại thời điểm cân bằng (C), khối lượng chất được hấp phụ trên một gam chất hấp phụ (Q) và phần trăm hấp phụ (H) được trình bày trên Bảng 3.7. Có thể thấy khi tiến hành hấp phụ xanh metylen trong thời gian 60 phút, thể tích dung dịch xanh metylen 50 ml, với khối

lượng bột vỏ trai ban đầu thay đổi, khả năng hấp phụ chất màu, thuốc nhuộm - xanh metylen của nó khá tốt (hấp phụ được trên 80% xanh metylen), trong đó, khối lượng chất hấp phụ 0,5g có hiệu suất hấp phụ xanh metylen cao nhất (83,36%). Nếu tăng lượng hấp phụ lên cao hơn 0,5g, hiệu suất hấp phụ không tăng mà còn có xu hướng giảm. Do đó, sử dụng 0,5g bột vỏ trai ban đầu là thích hợp cho các thí nghiệm hấp phụ xanh metylen tiếp theo.

Bảng 3.7. Ảnh hưởng của khối lượng bột vỏ trai ban đầu đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ xanh metylen

| STT | Khối lượng (g) | Thời gian (p) | Thể tích dd xanh metylen (ml) | A | C (ppm) | Q (mg/g) | H (%) |
|-----|----------------|---------------|-------------------------------|-------|---------|----------|-------|
| 1 | 0,1 | 60 | 50 | 1,416 | 1,35 | 2,826 | 80,73 |
| 2 | 0,2 | 60 | 50 | 1,388 | 1,32 | 1,420 | 81,12 |
| 3 | 0,3 | 60 | 50 | 1,394 | 1,33 | 0,945 | 81,03 |
| 4 | 0,4 | 60 | 50 | 1,249 | 1,19 | 0,726 | 83,02 |
| 5 | 0,5 | 60 | 50 | 1,224 | 1,16 | 0,584 | 83,36 |
| 6 | 1,0 | 60 | 50 | 1,258 | 1,20 | 0,580 | 82,90 |

b) Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch xanh metylen ban đầu

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch xanh metylen ban đầu đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ xanh metylen bởi 0,5 g bột vỏ trai ban đầu, thời gian hấp thụ 60 phút được trình bày trên Bảng 3.8. Có thể thấy dung dịch xanh metylen với nồng độ đầu là 10ppm được hấp phụ bởi bột vỏ trai có hiệu suất hấp phụ xanh metylen cao nhất (86,13%). Vì vậy, lựa chọn nồng độ dung dịch xanh metylen ban đầu 10ppm là thích hợp cho các thí nghiệm tiếp theo.

Bảng 3.8. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch xanh metylen ban đầu đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu

| STT | Khối lượng (g) | Nồng độ (ppm) | Thể tích (ml) | A | C (ppm) | Q (mg/g) | H (%) |
|------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------|----------------|-----------------|--------------|
| 1 | 0,5 | 3 | 50 | 0,497 | 0,47 | 0,253 | 84,38 |
| 2 | 0,5 | 5 | 50 | 0,988 | 0,94 | 0,406 | 81,22 |
| 3 | 0,5 | 7 | 50 | 1,258 | 1,20 | 0,580 | 82,90 |
| 4 | 0,5 | 10 | 50 | 1,456 | 1,39 | 0,861 | 86,13 |
| 5 | 0,5 | 13 | 50 | 2,113 | 2,02 | 1,098 | 84,49 |
| 6 | 0,5 | 15 | 50 | 2,457 | 2,35 | 1,265 | 84,36 |
| 7 | 0,5 | 17 | 50 | 2,633 | 2,51 | 1,449 | 85,21 |

c) Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của của nhiệt độ đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ xanh metylen bởi 0,5 g bột vỏ trai ban đầu, thời gian hấp thụ 60 phút, nồng độ dung dịch xanh metylen ban đầu 10ppm được trình bày trên Bảng 3.9.

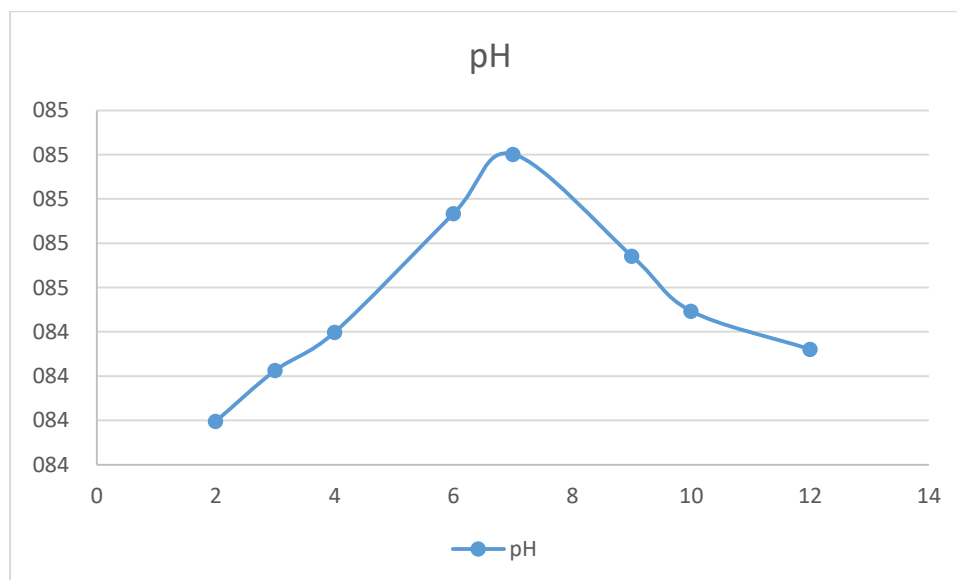
Bảng 3.9. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu

| STT | Khối lượng (g) | Nhiệt độ (°C) | Thể tích (ml) | A | C (ppm) | Q (mg/g) | H (%) |
|------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------|----------------|-----------------|--------------|
| 1 | 0,5 | 30 | 50 | 1,367 | 1,30 | 0,870 | 86,98 |
| 2 | 0,5 | 45 | 50 | 1,491 | 1,42 | 0,858 | 85,80 |
| 3 | 0,5 | 60 | 50 | 1,691 | 1,61 | 0,839 | 83,88 |

Có thể thấy với các nhiệt độ khảo sát, bột vỏ trai hấp phụ xanh metylen tốt nhất ở nhiệt độ 30°C (hiệu suất hấp phụ 86,98%). Khi tăng nhiệt độ, khả năng hấp phụ xanh metylen giảm. Vì vậy, lựa chọn nhiệt độ 30°C là thích hợp cho các thí nghiệm tiếp theo.

d) Khảo sát ảnh hưởng của môi trường pH

Kết quả trong Hình 3.16 cho thấy khi sử dụng 0,5 g bột vỏ trai ban đầu, thời gian hấp thụ 60 phút, nồng độ dung dịch xanh metylen ban đầu 10ppm, nhiệt độ hấp thụ 30°C, bột vỏ trai hấp phụ xanh metylen tốt nhất ở môi trường pH =7 (hiệu suất hấp phụ 85,2%). Khả năng hấp phụ xanh metylen tăng dần khi môi trường pH từ axit về trung hòa sau đó lại giảm khi môi trường pH bazơ. Có thể giải thích là chất màu xanh metylen có mang ion dương khi hòa tan trong nước sẽ gây khó khăn cho quá trình hấp phụ xanh metylen trong môi trường axit. Khi pH tăng, quá trình hấp phụ xanh metylen sẽ diễn ra mạnh hơn. Tuy nhiên, khi pH vượt quá ngưỡng 7, các ion OH⁻ trong dung dịch sẽ cạnh tranh lực hút với chất màu và bề mặt chất hấp phụ (bột vỏ trai ban đầu) dẫn đến khả năng hấp phụ xanh metylen giảm.



Hình 3.16. Ảnh hưởng của môi trường pH đến khả năng hấp thụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu

e) Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Kết quả trong Bảng 3.10 cho thấy khi sử dụng 0,5g bột vỏ trai ban đầu, nồng độ dung dịch xanh metylen ban đầu 10ppm, nhiệt độ hấp thụ 30°C ở môi trường pH =7, hiệu suất hấp phụ xanh metylen tăng theo thời gian hấp thụ do thời gian tiếp xúc giữa bột vỏ trai và xanh metylen dài hơn khi tăng thời gian hấp thụ. Khi tăng thời gian hấp thụ từ 20 phút lên 60 phút, hiệu suất hấp phụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu tăng từ 83,77 lên 84,95%, lớn hơn so với thời gian hấp thụ từ 70 phút lên 120 phút (tăng không đáng kể, từ 85,01 lên 85,60%). Vì vậy, để tiết kiệm năng lượng cho quá trình hấp phụ xanh metylen, lựa chọn thời gian hấp thụ 60 phút là thích hợp.

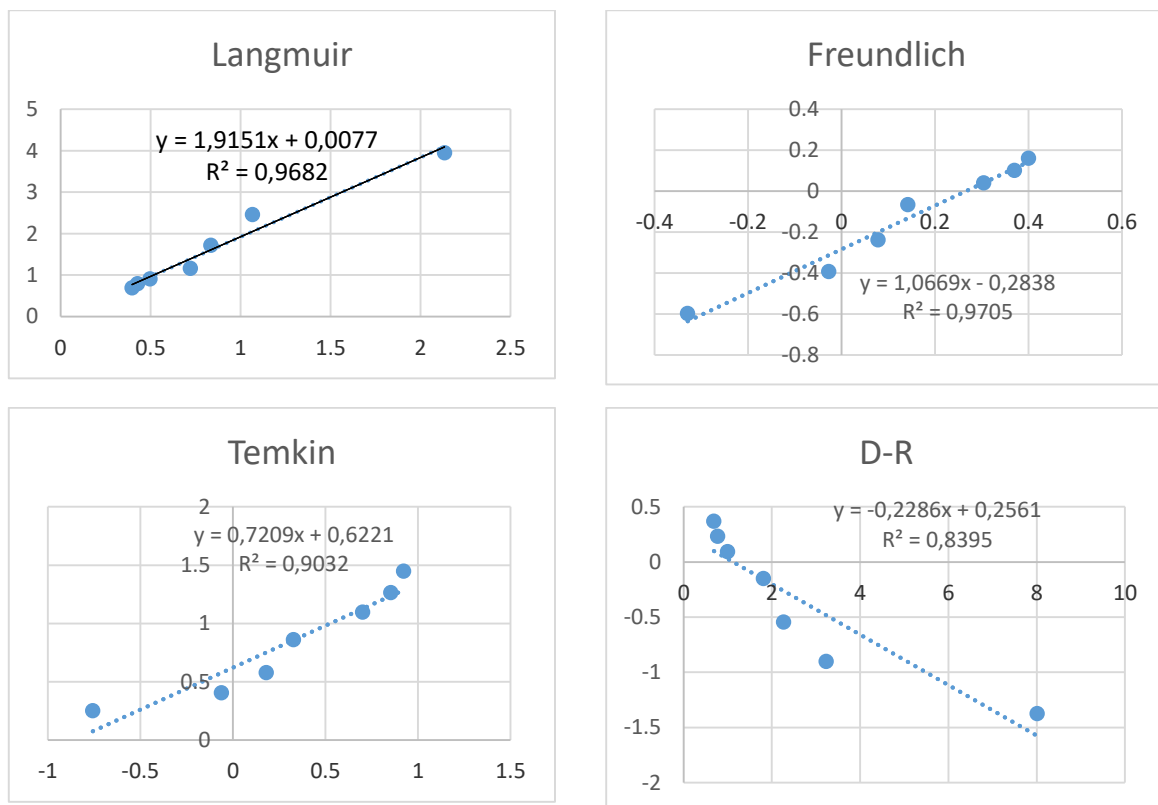
Bảng 3.10. Ảnh hưởng của thời gian hấp thụ đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu

| STT | Khối lượng (g) | Thời gian (phút) | Thể tích (ml) | A | C (ppm) | Q (mg/g) | H (%) |
|------------|-----------------------|-------------------------|----------------------|----------|----------------|-----------------|--------------|
| 1 | 0,5 | 20 | 50 | 1,703 | 1,62 | 0,838 | 83,77 |
| 2 | 0,5 | 30 | 50 | 1,652 | 1,57 | 0,843 | 84,25 |
| 3 | 0,5 | 40 | 50 | 1,614 | 1,54 | 0,846 | 84,62 |
| 4 | 0,5 | 60 | 50 | 1,579 | 1,50 | 0,850 | 84,95 |
| 5 | 0,5 | 70 | 50 | 1,573 | 1,50 | 0,850 | 85,01 |
| 6 | 0,5 | 90 | 50 | 1,560 | 1,49 | 0,851 | 85,14 |
| 7 | 0,5 | 120 | 50 | 1,511 | 1,44 | 0,856 | 85,60 |

3.2.2. Khảo sát hấp phụ đẳng nhiệt và động học của quá trình hấp phụ xanh metylen bởi bột vỏ trai

a) Phương trình đẳng nhiệt

Quá trình hấp phụ đẳng nhiệt xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu được khảo sát bằng 4 phương trình đẳng nhiệt: Langmuir, Freundlich, Temkin và Dubinin-Radushkevich. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu và hệ số hồi quy tuyến tính được thể hiện ở Hình 3.17. Các thông số phản ánh quá trình hấp phụ đẳng nhiệt theo 4 phương trình nói trên được trình bày trong Bảng 3.11.



Hình 3.17. Đồ thị phương trình đẳng nhiệt hấp phụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu

Bảng 3.11. Các thông số phản ánh quá trình hấp phụ đẳng nhiệt xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu theo 4 phương trình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, Temkin và Dubinin-Radushkevich

| Phương trình Langmuir | | | | Phương trình Freundlich | | | |
|-----------------------|-----------------|--------|--------|-----------------------------------|--|-----------------|--------|
| Q_0 (mg/g) | K_L (L/mg) | R_L | R^2 | 1/n | n | k_f (mg/g) | R^2 |
| 129,870 | 0,0040 | 0,497 | 0,9682 | 1,067 | 0,937 | 0,520 | 0,9705 |
| Phương trình Temkin | | | | Phương trình Dubinin-Radushkevich | | | |
| A_T (L/mg) | b_T | B | R^2 | Q_s (mg/g) | K_{ad} (mol ² /kJ ²) | E (kJ/mol) | R^2 |
| 2,1833 | 3436,776 | 0,7209 | 0,9032 | 1,292 | 0,229 | 1,48 | 0,8395 |

Chú thích:

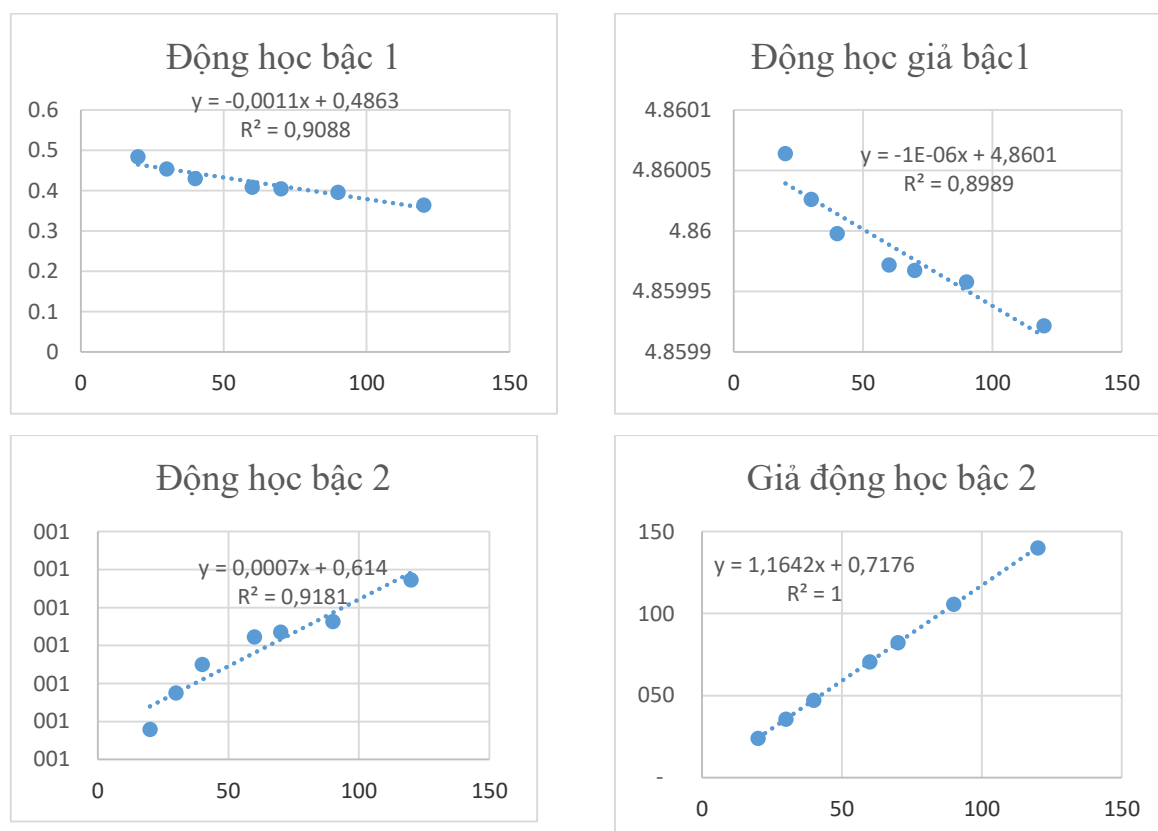
- Với phương trình đẳng nhiệt Langmuir: Q_0 là khả năng hấp phụ đơn lớp cực đại, K_L là năng lượng liên kết hoặc tham số ái lực của hệ hấp phụ, R_L là thông số Langmuir
- Với phương trình đẳng nhiệt Freundlich: k_f là hằng số đẳng nhiệt Freundlich, $1/n_f$ là số mũ Freundlich
- Với phương trình đẳng nhiệt Temkin: A_T là hằng số liên kết cân bằng đẳng nhiệt Temkin, b_T là hằng số đẳng nhiệt Temkin, $B = RT/b_T$
- Với phương trình đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich: Q_s là dung lượng bão hòa đẳng nhiệt lý thuyết, K_{ad} là hằng số đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich, E là giá trị năng lượng hấp phụ trung bình

Kết quả trong Bảng 3.11 cho thấy sự hấp phụ đẳng nhiệt của bột vỏ trai ban đầu với xanh metylen tuân theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir với hệ số hồi quy là 0,9682. Hằng số $R_L = 0,497 < 1$ cho thấy quá trình hấp phụ theo chiều thuận. Khả năng hấp phụ cực đại của bề mặt bột vỏ trai ban đầu với xanh metylen là 129,87 mg/g. Hệ số hồi quy của phương trình đẳng nhiệt Freundlich cao hơn nhưng do hằng số $n = 0,937 < 1$ nên quá trình hấp phụ

đẳng nhiệt không tuân theo phương trình này. Các phương trình đẳng nhiệt khác cũng có hệ số quy hồi tương đối cao, 0,9032 cho phương trình Temkin và 0,8395 cho phương trình Dubinin-Radushkevich.

b) Phương trình động học

Động học của quá trình hấp phụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu được khảo sát bằng bốn phương trình động học bậc I, giả bậc I, bậc II và giả bậc II. Kết quả được thể hiện trong Hình 3.18:



Hình 3.18. Phương trình động học quá trình hấp phụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu

Từ Hình 3.18 có thể thấy động học của quá trình hấp phụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu tuân theo phương trình giả động học bậc II với hệ số hồi quy lớn nhất, $R^2 = 1$. Như vậy, quá trình hấp phụ có sự cân bằng giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, không bị chi phối bởi nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu mà phụ thuộc vào thời gian hấp phụ.

Kết quả nghiên cứu sử dụng bột vỏ trai nuôi lấy ngọc ở Nha Trang sau khi xử lý ban đầu, nung ở nhiệt độ cao và biến tính với EDTA của đề tài này cho thấy 3 loại bột vỏ trai nêu trên có khả năng hấp phụ xanh metylen với hiệu suất khoảng 80%. Trong khi đó, vật liệu hấp phụ từ than sinh học từ tính, với những ưu điểm hơn hẳn, có khả năng hấp phụ xanh metylen trong môi trường nước lên tới 98,82% [28] hoặc vật liệu composite chitosan – sắt từ oxit có khả năng hấp phụ xanh metylen tốt hơn và có thể tái sử dụng nhiều lần [30].

3.3. Khảo sát khả năng hấp phụ ion crom (VI) bằng bột vỏ trai

3.3.1. Khả năng hấp phụ ion crom (VI) bằng bột vỏ trai

a) Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ là bột vỏ trai ban đầu đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ ion crom (VI) như độ hấp thụ quang (A), nồng độ dung dịch tại thời điểm cân bằng (C), khối lượng chất được hấp phụ trên một gam chất hấp phụ (Q) và phần trăm hấp phụ (H) được trình bày trên Bảng 3.12. Có thể thấy khi tiến hành hấp phụ ion crom (VI) trong thời gian 60 phút, thể tích dung dịch ion crom (VI) 50 ml, với khối lượng bột vỏ trai ban đầu thay đổi, khả năng hấp phụ ion crom (VI) của nó khá tốt (hấp phụ được trên 50%), trong đó, khối lượng chất hấp phụ 0,5g có hiệu suất hấp phụ ion crom (VI) cao nhất (53,28%). Do đó, sử dụng 0,5g bột vỏ trai ban đầu là thích hợp cho các thí nghiệm hấp phụ ion crom (VI) tiếp theo.

Bảng 3.12. Ảnh hưởng của khối lượng bột vỏ trai ban đầu đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ ion crom (VI)

| STT | Khối lượng (g) | Thời gian (p) | Thể tích (ml) | A | C (ppm) | Q (mg/g) | H (%) |
|-----|----------------|---------------|---------------|-------|---------|----------|-------|
| 1 | 0,1 | 60 | 50 | 0,456 | 4,84 | 1,031 | 51,57 |
| 2 | 0,2 | 60 | 50 | 0,452 | 4,80 | 2,079 | 51,97 |
| 3 | 0,3 | 60 | 50 | 0,451 | 4,79 | 3,124 | 52,07 |
| 4 | 0,4 | 60 | 50 | 0,448 | 4,76 | 4,190 | 52,37 |
| 5 | 0,5 | 60 | 50 | 0,439 | 4,67 | 5,328 | 53,28 |

b) Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của ion trong dung dịch

Bảng 3.13. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch chứa ion crom (VI) ban đầu đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu

| STT | Khối lượng (g) | Nồng độ (ppm) | Thể tích (ml) | A | C (ppm) | Q (mg/g) | H (%) |
|-----|----------------|---------------|---------------|-------|---------|----------|-------|
| 1 | 0,5 | 3 | 50 | 0,113 | 1,40 | 0,320 | 53,33 |
| 2 | 0,5 | 5 | 50 | 0,209 | 2,36 | 0,527 | 52,73 |
| 3 | 0,5 | 7 | 50 | 0,301 | 3,29 | 0,743 | 53,04 |
| 4 | 0,5 | 10 | 50 | 0,433 | 4,61 | 1,078 | 53,88 |
| 5 | 0,5 | 13 | 50 | 0,582 | 6,11 | 1,378 | 53,02 |
| 6 | 0,5 | 15 | 50 | 0,681 | 7,10 | 1,580 | 52,66 |
| 7 | 0,5 | 17 | 50 | 0,772 | 8,01 | 1,797 | 52,85 |

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch chứa ion crom (VI) ban đầu đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ ion crom (VI) bởi 0,5 g bột vỏ trai ban đầu, thời gian hấp thụ 60 phút được trình bày trên Bảng 3.13. Có thể thấy dung dịch chứa ion crom (VI) với nồng độ đầu là 10ppm được hấp phụ bởi bột vỏ trai có hiệu suất hấp phụ ion crom (VI) cao nhất (53,88%). Vì vậy, lựa chọn nồng độ dung dịch chứa ion crom (VI) ban đầu 10ppm là thích hợp cho các thí nghiệm tiếp theo.

c) Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

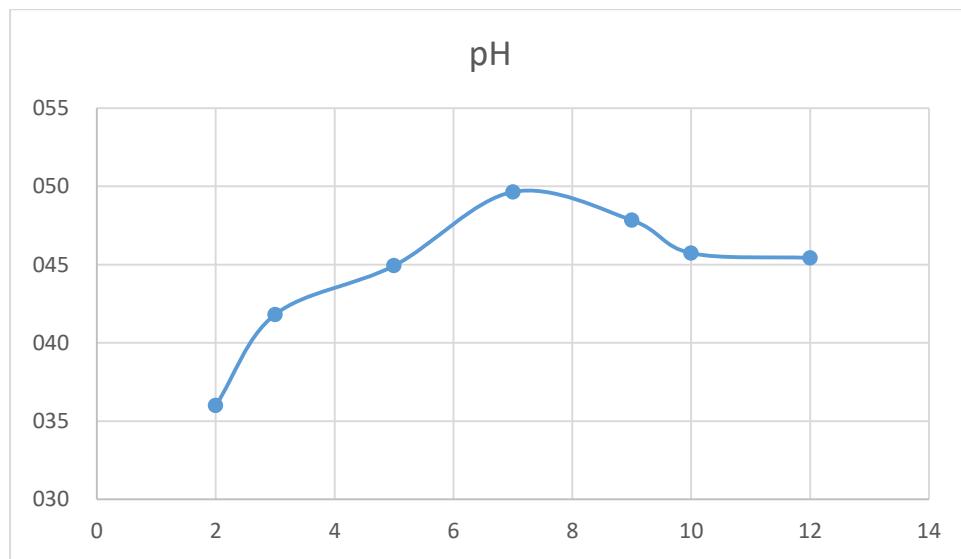
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của của nhiệt độ đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ ion crom (VI) bởi 0,5 g bột vỏ trai ban đầu, thời gian hấp thụ 60 phút, nồng độ dung dịch ion crom (VI) ban đầu 10ppm được trình bày trong Bảng 3.14. Có thể thấy với các nhiệt độ khảo sát, bột vỏ trai ban đầu hấp phụ ion crom (VI) tốt nhất ở nhiệt độ 30°C (hiệu suất hấp phụ 50,37%). Khi tăng nhiệt độ, khả năng hấp phụ ion crom (VI) giảm, hiệu suất hấp phụ dưới mức trung bình, 39,12% ở 45°C và 41,13% ở 60°C. Vì vậy, lựa chọn nhiệt độ 30°C là thích hợp cho các thí nghiệm tiếp theo.

Bảng 3.14. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến các thông số phản ánh khả năng hấp thụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu

| STT | Khối lượng (g) | Nhiệt độ (C) | Thể tích (ml) | A | C (ppm) | Q (mg/g) | H (%) |
|------------|-----------------------|---------------------|----------------------|----------|----------------|-----------------|--------------|
| 1 | 0,5 | 30 | 50 | 0,521 | 4,96 | 1,007 | 50,37 |
| 2 | 0,5 | 45 | 50 | 0,633 | 6,09 | 0,782 | 39,12 |
| 3 | 0,5 | 60 | 50 | 0,613 | 5,89 | 0,823 | 41,13 |

d) Khảo sát ảnh hưởng của môi trường pH

Kết quả trong Hình 3.19 cho thấy khi sử dụng 0,5 g bột vỏ trai ban đầu, thời gian hấp thụ 60 phút, nồng độ dung dịch ion crom (VI) ban đầu 10ppm, nhiệt độ hấp thụ 30°C, bột vỏ trai hấp phụ ion crom (VI) tốt nhất ở môi trường pH =7 (hiệu suất hấp phụ 50%). Khả năng hấp phụ ion crom (VI) tăng dần khi môi trường pH từ acid về trung hòa, giảm dần và cân bằng khi môi trường tiến tới môi trường pH 12. Vì vậy, môi trường pH =7 được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 3.19. Ảnh hưởng của môi trường pH đến khả năng hấp thụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu

e) Khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Kết quả trong Bảng 3.15 cho thấy khi sử dụng 0,5 g bột vỏ trai ban đầu, nồng độ dung dịch ion crom (VI) ban đầu 10ppm, nhiệt độ hấp thụ 30°C ở môi trường pH =7, hiệu suất hấp phụ ion crom (VI) tăng theo thời gian hấp thụ do thời gian tiếp xúc giữa bột vỏ trai và các ion crom (VI) dài hơn khi tăng thời gian hấp thụ. Khi tăng thời gian hấp thụ từ 20 phút lên 70 phút, hiệu suất hấp phụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu tăng từ 29,97 lên 48,54%, lớn hơn so với thời gian hấp thụ từ 70 phút lên 120 phút (tăng không đáng kể,

từ 48,54 lên 53,36%). Vì vậy, để tiết kiệm năng lượng cho quá trình hấp phụ ion crom (VI), lựa chọn thời gian hấp phụ 70 phút là thích hợp.

Bảng 3.15. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến các thông số phản ánh khả năng hấp phụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu

| STT | Khối lượng (g) | Thời gian (phút) | Thể tích (ml) | A | C (ppm) | Q (mg/g) | H (%) |
|-----|----------------|------------------|---------------|-------|---------|----------|-------|
| 1 | 0,5 | 20 | 50 | 0,671 | 7,00 | 0,599 | 29,97 |
| 2 | 0,5 | 30 | 50 | 0,600 | 6,29 | 0,742 | 37,10 |
| 3 | 0,5 | 40 | 50 | 0,593 | 6,22 | 0,756 | 37,80 |
| 4 | 0,5 | 60 | 50 | 0,560 | 5,89 | 0,822 | 41,11 |
| 5 | 0,5 | 70 | 50 | 0,486 | 5,15 | 0,971 | 48,54 |
| 6 | 0,5 | 90 | 50 | 0,480 | 5,09 | 0,983 | 49,14 |
| 7 | 0,5 | 120 | 50 | 0,438 | 4,66 | 1,067 | 53,36 |

f) Khảo sát khả năng hấp phụ ion crom (VI) của bột vỏ trai sau khi nung và sau biến tính với EDTA

Do bột vỏ trai ban đầu có kết quả hấp phụ ion crom (VI) chưa cao (chỉ hơn 50%) nên mẫu bột vỏ trai sau khi nung ở 750°C và mẫu bột vỏ trai biến tính với EDTA sẽ được dùng để khảo sát khả năng hấp phụ ion crom (VI) với sự thay đổi của nồng độ ion crom (VI) ban đầu. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch chứa ion crom (VI) ban đầu đến các thông số phản ánh khả năng hấp phụ ion crom (VI) bởi 0,5 g bột vỏ trai sau khi nung, thời gian hấp phụ 70 phút, thể tích dung dịch chứa ion crom (VI) 50 ml được trình bày trong Bảng 3.16. Có thể thấy bột vỏ trai sau khi nung ở 750°C có khả năng hấp phụ ion crom (VI) kém hơn so với mẫu bột vỏ trai ban đầu (So sánh các số liệu ở Bảng 3.16 và Bảng 3.13). Điều này có thể lý giải bởi hình thái cấu

trúc bề mặt bột sau khi nung, bề mặt ít khoảng trống, không xốp nên khả năng hấp phụ ion crom (VI) thấp hơn.

Bảng 3.16. Ảnh hưởng của nồng độ ion crom (VI) ban đầu tới khả năng hấp phụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai sau khi nung

| STT | Khối lượng (g) | Nồng độ (ppm) | Thể tích (ml) | A | C (ppm) | Q (mg/g) | H (%) |
|-----|----------------|---------------|---------------|-------|---------|----------|-------|
| 1 | 0,5 | 3 | 50 | 0,157 | 1,85 | 0,229 | 38,24 |
| 2 | 0,5 | 5 | 50 | 0,288 | 3,17 | 0,366 | 36,65 |
| 3 | 0,5 | 7 | 50 | 0,399 | 4,28 | 0,544 | 38,83 |
| 4 | 0,5 | 10 | 50 | 0,572 | 6,02 | 0,796 | 39,82 |
| 5 | 0,5 | 13 | 50 | 0,782 | 8,13 | 0,975 | 37,49 |
| 6 | 0,5 | 15 | 50 | 0,913 | 9,44 | 1,112 | 37,06 |

Bảng 3.17. Ảnh hưởng của nồng độ ion crom (VI) ban đầu tới khả năng hấp phụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai sau khi biến tính với EDTA

| STT | Khối lượng (g) | Nồng độ (ppm) | Thể tích (ml) | A | C (ppm) | Q (mg/g) | H (%) |
|-----|----------------|---------------|---------------|-------|---------|----------|-------|
| 1 | 0,5 | 3 | 50 | 0,070 | 0,98 | 0,404 | 67,35 |
| 2 | 0,5 | 5 | 50 | 0,128 | 1,56 | 0,688 | 68,76 |
| 3 | 0,5 | 7 | 50 | 0,184 | 2,12 | 0,975 | 69,66 |
| 4 | 0,5 | 10 | 50 | 0,243 | 2,72 | 1,457 | 72,84 |
| 5 | 0,5 | 13 | 50 | 0,346 | 3,75 | 1,850 | 71,15 |
| 6 | 0,5 | 15 | 50 | 0,459 | 4,88 | 2,023 | 67,44 |

Đối với bột vỏ trai sau khi biến tính với EDTA, khả năng hấp phụ ion crom (VI) lớn hơn so với bột vỏ trai ban đầu (hiệu suất ion crom (VI) tăng khoảng 20%). Điều này có thể được giải thích bởi các nhóm chức hoạt động trong phân tử EDTA (thay thế gốc CO_3^{2-} trong canxi cacbonat) của bột vỏ trai biến tính đã có các tương tác vật lý với ion crom (VI) trong dung dịch.

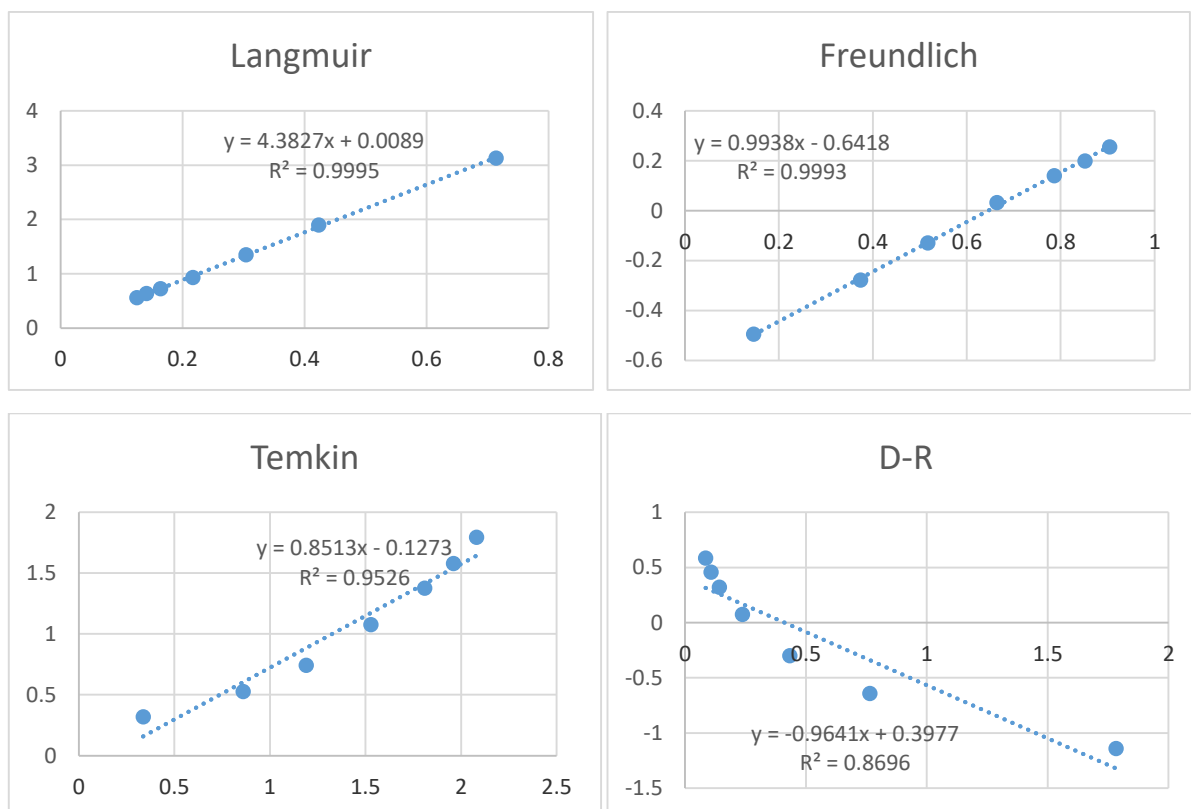
3.3.2. Khảo sát hấp phụ đẳng nhiệt và động học của quá trình hấp phụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai

a) Phương trình đẳng nhiệt

Tương tự như xanh metylen ở mục 3.2.2, quá trình hấp phụ đẳng nhiệt ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu cũng được khảo sát bằng 4 phương trình đẳng nhiệt: Langmuir, Freundlich, Temkin và Dubinin-Radushkevich. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu và hệ số hồi quy tuyến tính được thể hiện ở Hình 3.20. Các thông số phản ánh quá trình hấp phụ đẳng nhiệt theo 4 phương trình nói trên được trình bày trong Bảng 3.18.

Bảng 3.18. Các thông số phản ánh quá trình hấp phụ đẳng nhiệt ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu theo 4 phương trình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, Temkin và Dubinin-Radushkevich

| Hằng số Langmuir | | | | Hằng số Freundlich | | | |
|------------------|-----------------|--------|--------|------------------------------|--|-----------------|--------|
| Q_0 (mg/g) | K_L (L/mg) | R_L | R^2 | 1/n | n | k_f (mg/g) | R^2 |
| 112,360 | 0,0020 | 0,4985 | 0,9995 | 0,994 | 1,006 | 0,228 | 0,9993 |
| Hằng số Temkin | | | | Hằng số Dubinin-Radushkevich | | | |
| A_T (L/mg) | b_T | B | R^2 | Q_s (mg/g) | K_{ad} (mol ² /kJ ²) | E (kJ/mol) | R^2 |
| 0,7358 | 2910,339 | 0,8513 | 0,9526 | 1,488 | 0,964 | 0,72 | 0,8696 |

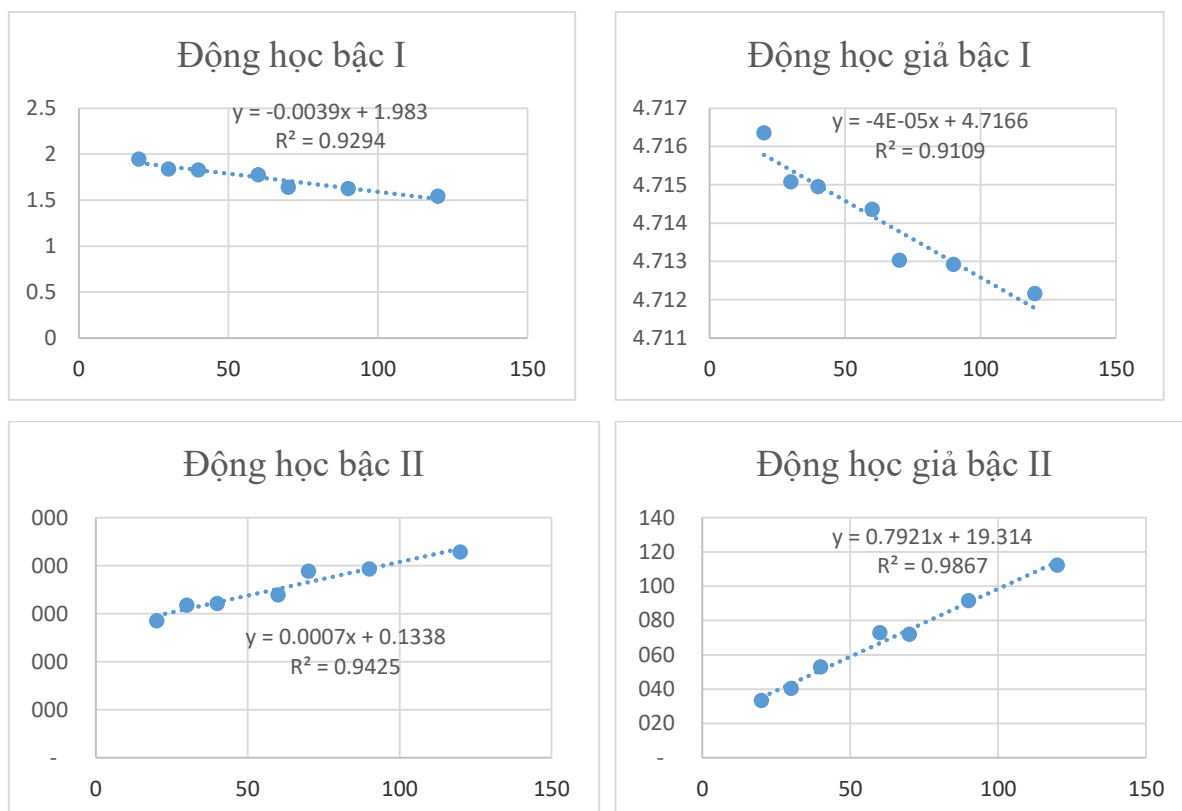


Hình 3.20. Đồ thị phương trình đẳng nhiệt hấp phụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trại ban đầu

Số liệu ở Bảng 3.18 cho thấy sự hấp phụ đẳng nhiệt của bột vỏ trạ với ion crom (VI) tuân theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir với hệ số quy hồi lớn nhất là 0,9995. Hằng số $R_L = 0,4985 < 1$ cho thấy quá trình hấp phụ ion crom (VI) theo chiều thuận. Khả năng hấp phụ cực đại của bề mặt bột vỏ trạ với ion crom (VI) là 112,36 mg/g. Hệ số hồi quy của phương trình đẳng nhiệt Freundlich là 0,9993 nhưng do hằng số $n = 0,994 < 1$ nên quá trình hấp phụ đẳng nhiệt ion crom (VI) không tuân theo phương trình này. Các phương trình đẳng nhiệt khác cũng có hệ số quy hồi tương đối cao: 0,9526 cho phương trình Temkin và 0,8696 cho phương trình Dubinin-Radushkevich.

b) Phương trình động học

Động học của quá trình hấp phụ dung dịch chứa ion crom (VI) bằng bột vỏ trạ được khảo sát bằng 4 phương trình động học bậc I, giả bậc I, bậc II và giả bậc II. Kết quả được thể hiện trên Hình 3.21.



Hình 3.21. Phương trình động học quá trình hấp phụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu

Từ kết quả trên Hình 3.21, có thể thấy động học của quá trình hấp phụ ion crom (VI) sử dụng bột vỏ trai tuân theo giả động học bậc II với hệ số hồi quy lớn nhất, $R^2 = 0,9867$. Tức là quá trình hấp phụ có sự cân bằng giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, không bị chi phối bởi nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu mà phụ thuộc vào thời gian hấp phụ.

Mẫu bột vỏ trai có khả năng hấp phụ ion crom (VI) ở mức trung bình, tuy nhiên, sau khi biến tính với EDTA, hiệu suất hấp phụ ion crom (VI) của bột vỏ trai biến tính đã tăng khoảng 20%. Kết quả này còn thấp hơn kết quả nghiên cứu hấp phụ ion crom (VI) bằng vật liệu từ bã cà phê (hiệu suất hấp phụ tới 99,5%) [34] hoặc vật liệu hấp phụ từ $Fe_3O_4@SiO_2$ có thể loại bỏ được 92,49% ion crom (VI) ở điều kiện thích hợp [36].

Từ các kết quả và kinh nghiệm tốt của các nhóm tác giả nêu trên về chế tạo, sử dụng các vật liệu hấp phụ hiệu quả với xanh metylen và ion crom (VI),

trong đó có vật liệu lai sử dụng Fe_3O_4 , trong thời gian tới, học viên và các đồng nghiệp sẽ tiến hành nghiên cứu tăng độ xốp của vật liệu cũng như tăng từ tính của bột vỏ trai sau xử lý để nâng cao hiệu suất hấp phụ xanh metylen và ion crom (VI) cũng như các ion kim loại và thuốc nhuộm hữu cơ khác.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

1. Bột vỏ trai sau khi được xử lý ban đầu (viết tắt bột vỏ trai ban đầu) có khả năng hấp phụ xanh metylen tốt với hiệu suất hấp phụ khoảng 80%. Điều kiện thích hợp để hấp phụ xanh metylen trong môi trường nước là lượng chất hấp phụ 0,5g, môi trường pH = 7, nhiệt độ 30°C, nồng độ dung dịch xanh metylen ban đầu 10ppm, thời gian 60 phút.
2. Quá trình hấp phụ xanh metylen bởi bột vỏ trai ban đầu tuân theo phương trình Langmuir với hệ số hồi quy $R^2 = 0,9682$. Phương trình động học của quá trình hấp phụ tuân theo phương trình động học giả bậc II với hệ số hồi quy $R^2 = 1$.
3. Bột vỏ trai ban đầu có khả năng hấp phụ ion crom (VI) với hiệu suất hấp phụ trung bình, 50%. Điều kiện thích hợp để hấp phụ ion crom (VI) trong môi trường nước là lượng chất hấp phụ 0,5g, môi trường pH = 7, nhiệt độ 30°C, nồng độ dung dịch xanh metylen ban đầu 10ppm, thời gian 70 phút.
4. Quá trình hấp phụ ion crom (VI) bởi bột vỏ trai ban đầu tuân theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir với hệ số hồi quy $R^2 = 0,9995$. Động học của quá trình tuân theo phương trình động học bậc II với hệ số hồi quy $R^2 = 0,9867$. Hiệu suất của hấp phụ ion crom (VI) đã được nâng cao khi biến tính bột vỏ trai với EDTA.

KIẾN NGHỊ

Từ các kết quả nghiên cứu ban đầu về xử lý, biến tính bột vỏ trai, có thể thấy bột vỏ trai là một vật liệu tiềm năng để hấp phụ các chất màu và ion kim loại nặng trong nước. Tuy nhiên hiệu suất hấp phụ chưa cao, đặc biệt là đối với ion crom (VI). Vì vậy, học viên và nhóm nghiên cứu đề nghị Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam hỗ trợ kinh phí để tiếp tục chế tạo, xử lý, biến tính bột vỏ trai bằng các tác nhân khác

nhau vật liệu nhằm tăng khả năng hấp phụ các chất màu và các ion kim loại nặng gây ô nhiễm trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Quang Vinh, T. K., 2018, *Sinh Học 7*, Nhà Xuất Bản Giáo Dục Việt Nam.
2. Addadi, L., Raz, S., & Weiner, S., 2003, Taking Advantage of Disorder: Amorphous Calcium Carbonate and Its Roles in Biomineralization, *Advanced Materials*, 15(12), 959-970. <https://doi.org/10.1002/adma.200300381>
3. Dauphine, Y., & Denis, A., 2000, Structure and composition of the aragonitic crossed lamellar layers in six species of Bivalvia and Gastropoda, *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology*, 126(3), 367-377. [https://doi.org/10.1016/S1095-6433\(00\)00213-0](https://doi.org/10.1016/S1095-6433(00)00213-0)
4. Towe, K. M., & Hamilton, G. H., 1967, Ultrastructure and inferred calcification of the mature and developing nacre in bivalve mollusks, *Calcified Tissue Research volume*, 1(4), 306-318. <https://doi.org/10.1007/BF02008102>
5. Wang, S. N., Yan, X. H., Wang, R., Yu, D., & Wang, X. X., 2013, A microstructural study of individual nacre tablet of *Pinctada maxima*, *Journal of Structural Biology*, 183(3), 404-411. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2013.07.013>
6. Tang, Z., Kotov, N. A., Magonov, S., & Ozturk, B., 2003, Nanostructured artificial nacre, *Nature Materials*, 2(6), 413-418. <https://doi.org/10.1038/nmat906>
7. Oaki, Y., & Prof, H. I., 2005, The Hierarchical Architecture of Nacre and Its Mimetic Material, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 44(40), 6571-6575. <https://doi.org/10.1002/anie.200500338>

8. Zhang, G., & Li, X., 2012, Uncovering Aragonite Nanoparticle Self-assembly in Nacre—A Natural Armor, *Crystal Growth & Design*, 12, 4306-4310. <https://doi.org/10.1021/cg3010344>
9. Li, X., Chang, W. C., Chao, Y. J., Wang, R., & Chang, M., 2004, Nanoscale Structural and Mechanical Characterization of a Natural Nanocomposite Material: The Shell of Red Abalone, *Nano Letters*, 4(4), 613-617. <https://doi.org/10.1021/nl049962k>
10. Morris, J. P., Wang, Y., Backeljau, T., & Chapelle, G., 2016, Biomimetic and bio-inspired uses of mollusk shells, *Marine Genomics*, 27, 85-90. <https://doi.org/10.1016/j.margen.2016.04.001>
11. Veis, A., & Dorvee, J. R., 2013, Biomineralization Mechanisms: a new paradigm for crystal nucleation in organic matrices, *Calcified Tissue Int*, 93(4), 307-315. <https://doi.org/10.1007/s00223-012-9678-2>
12. Chikwe, T. N., & Ogbole, S. N., 2019, Charaterization of Adsorbents from Animal Source (Shells of Clam and Oyster) Using Infrared Spectrometric Technique, *Nigerian Research Journal of Chemical Sciences*, 6, 245-254.
13. Dandil, S., 2018, Investigation on surface characteristics of uncalcinated and calcinated mussel shells, *New Trends and Issues Proceedings on Advances Pure and Applied Sciences*, 9, 52-57. <https://doi.org/10.18844/gjapas.v0i9.3016>
14. Hoa, V. X., Huong, N. L., Tap, V. H., Vinh, N. D., Huong, N. T., Trung, N. Q., & Ha, L. T., 2019, Adsorption of Chromium(VI) onto Freshwater Snail Shell-Derived Biosorbent from Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics, *Journal of Chemistry*, 3. <https://doi.org/10.1155/2019/3038103>

15. Rahman, N. A., Said, M. I., & Azman, S., 2017, Carbonized green mussel shell as heavy metal removal, *Malaysian Journal of Civil Engineering*, 29(1), 56-86. <https://doi.org/10.11113/mjce.v29.15682>
16. Peña-Rodríguez, S., Fernández-Calviño, D., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Núñez-Delgado, A., Fernández-Sanjurjo, M., & Álvarez-Rodríguez, E., 2010, Kinetics of Hg(II) adsorption and desorption in calcined mussel shells, *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 622-627. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.079>
17. Peña-Rodríguez, S., Bermúdez-Couso, A., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A., 2013, Mercury removal using ground and calcined mussel shell. *Journal of Environmental Sciences*, 25(12), 2476-2486. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60320-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60320-9)
18. Ouahabi, I. E., Slimani, R., Hachoumi, I., Anouar, F., Taoufik, N., Elmchaouri, A., & Lazar, S., 2018, Adsorption of a cationic dye (Yellow Basic 28) onto the calcined mussel shells: Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Parameters, *Mediterranean Journal of Chemistry*, 4(5), 261-270.
19. Fajarwati, F. i., Yandini, N. i., Anugrahwati, M., & Setyawati, A., 2020, Adsorption Study of Methylene Blue and Methyl Orange Using Green Shell (*Perna Viridis*), *EKSAKTA Journal of Sciences and Data Analysis*, 20(1), 92-97. <https://doi.org/10.20885/EKSAKTA.vol1.iss1.art14>
20. Haddad, M. E., Abdelmajid, R., Rachid, L. M., Slimani, R., Rachid, M., Antri, S. E., & Lazar, S., 2015, Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 533-540. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.002>

21. Haddad, M. E., 2015, Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics, *Journal of Taibah University for Science* , 10. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.08.007>
22. Dandil, S., Sahbaz, D. A., & Acikgoz, C., 2019, High performance adsorption of hazardous triphenylmethane dye-crystal violet onto calcinated waste mussel shells, *Water Quality Research Journal*, 54(3), 249-256. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2019.050>
23. Delali, H., Merouani, D. R., Aguedal, H., Mostefa, B., Abdelkader, I., & Ouddane, B., 2019, Valorisation of Waste Mussel Shells as Biosorbent for an Azo Dye Elimination, *Key Engineering Materials*, 800, 187-192. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.800.187>
24. Zukri, N., Khamidun, M. H., Sapiren, M., Abdullah, S., & Rahman, M., 2018, Lake Water Quality Improvement by Using Waste Mussel Shell Powder as an Adsorbent, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 140. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/140/1/012057>
25. Ngọc, D. T., Lương, N. T., & Thành, N. T., 2013, Nghiên cứu khả năng hấp phụ thuốc nhuộm Methylen xanh của vật liệu hấp phụ chế tạo từ lõi ngô và vỏ ngô, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Lâm Nghiệp (VNUF Journal Article)*, 2, 77-81.
26. <https://mimirbook.com/vi/dictionary/mypedia/441/>
27. Triều, M. T., Đạt, N. D., Đồng, N. T., Mai, V. T., & Hải, T. N., 2021, Vật liệu composite từ nano hydroxit (hoặc oxit) lớp kép và than sinh học hình cầu: Ứng dụng trong xử lý màu Congo đỏ và xanh methylen trong nước, *Science & Technology Development Journal - Engineering and Technology*, SI1-SI15. <https://doi.org/10.32508/stdjet.v4iSI1.864>

28. Trinh, T. D., & Phuong, N. T., 2020, Synthesis of Magnetic Biochar and Their Application for the Treatment of Methylene Blue in Water, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, 36, 9-19. <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4939>
29. Mai, N. T., Khai, N. M., Oanh, P. T., Van, N. T., Thanh, D. V., & Toan, T. Q., 2021, Adsorption of methylene blue in aqueous solution by adsorbent fabricating through activation of red mud with rice husk char, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 10(1), 287-292. <https://doi.org/10.51316/jca.2021.148>
30. Quy, B. M., Oanh, D. T., Vinh, N. D., Linh, N. T., Hoa, N. T., & Tung, V. Q., 2021, Studying adsorption of methylene blue onto chitosan – mangetite composite, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 11(1), 59-65. <https://doi.org/10.51316/jca.2022.009>
31. Long, Đ. T., Thiện, H. L., Trinh, P. T., Tuyền, Đ. T., Thắng, N. Q., & Thúy, T. T., 2021, Tổng hợp vật liệu GO@MOF-5 từ tính và ứng dụng hấp phụ chất màu xanh methylene, *Journal Of Science And Technology*, 49(1), 97-109.
32. Hoa, N. T., 2020, Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất từ của vật liệu NiFe₂O₄ định hướng xử lý Cr(VI) trong nước. *Tạp chí Khoa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2*, 70(12), 3-11.
33. Tâm, Đ. T., Độ, N. T., Quốc, L. K., & Nhân, H. T., 2020, The Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk - Application for adsorption of heavy metals in industrial wastewater, *Science and Technology Development Journal - Natural Sciences*, 4(4), 789-799. <https://doi.org/10.32508/stdjns.v4i4.915>
34. Kien, P. T., Ngọc, N. H., & Anh, L. H., 2021, Study of removal Chrome (III) using Calcium Silicate Hydrate (CSH) synthesized from rice hush

- and CaO by hydrothermal method, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 10(4), 18-22. <https://doi.org/10.51316/jca.2021.063>
35. Quỳnh, P. H., & Hùng, N. V., 2020, Nghiên cứu hấp phụ Crom (VI) trong môi trường nước bằng bã cà phê, *Journal of Science and Technology*, 56(6), 119-122.
36. Thanh, L. H., Nam, H. Q., Thơ, L. P., Lan, T. N., & Quyên, T. T., 2020, Khả năng hấp phụ ion Cr (VI) của vật liệu Fe₃O₄@SiO₂ với SiO₂ từ tro trấu, *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, 56(3A), 9-19. <https://doi.org/10.22144/ctu.jvn.2020.048>
37. Marchart, H., 1964, The Reaction of Chromium with Diphenylcarbazide and Diphenylcarbazone, In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 30, pp. 2-17). Elsevier Publishing Company.