

MÔ HÌNH HẤP PHỤ ĐẲNG NHIỆT VÀ ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ PHOSPHAT TRÊN VẬT LIỆU HYDROTALCIT Mg-Al/CO₃

NGUYỄN THỊ THU HẰNG ⁽¹⁾, LÊ BẢO HÙNG ⁽¹⁾, NGUYỄN KIM THÙY ⁽¹⁾,
CAO PHƯƠNG ANH ⁽¹⁾, VŨ MINH CHÂU ⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phospho (P) là một chất dinh dưỡng cần thiết cho sự phát triển của cây trồng. Ở dạng phosphat, nó được sử dụng để sản xuất phân bón nhằm tăng năng suất trong nông nghiệp. Ngoài ra, phosphat cũng có mặt trong nhiều sản phẩm được sử dụng rộng rãi như chất tẩy rửa, chất làm cứng, kem đánh răng, chất ức chế ăn mòn, phụ gia thực phẩm công nghiệp [1]. Tuy nhiên, việc sử dụng quá nhiều phân bón cũng như các sản phẩm có chứa phosphat dẫn đến việc có một lượng lớn phosphat tích tụ trong đất hoặc bị rửa trôi ra sông, suối, ao, hồ và có trong nước thải gây nên tình trạng ô nhiễm phosphat hiện nay [2]. Ô nhiễm phosphat trong môi trường nước có thể dẫn tới hiện tượng phú dưỡng, trong đó có sự phát triển quá mức của tảo, làm cho lượng ôxi hòa tan giảm mạnh gây ra những ảnh hưởng nghiêm trọng đến chất lượng nước và đời sống thủy sinh [3].

Ngày nay, việc kiểm soát phosphat được quan tâm với các nghiên cứu tập trung vào kỹ thuật xử lý như kết tủa, hấp phụ, trao đổi ion và xử lý sinh học [4, 5]. Trong đó, hấp phụ được cho là phương pháp hiệu quả nhất về chi phí, thiết kế và vận hành [3, 6]. Vật liệu hydrotalcit (HT), còn được gọi là đất sét anion, và các sản phẩm nung của chúng đã được nghiên cứu rộng rãi như chất xúc tác, chất hấp phụ, phụ gia polyme và chất làm chậm quá trình cháy. Công thức chung của HT có thể được biểu thị bằng $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, trong đó M^{2+} và M^{3+} là các cation kim loại hóa trị II và III ở vị trí bát diện của các lớp giống brucit tạo ra điện tích dương lớn và A^{n-} là anion lớp đối xen phủ cân bằng điện tích dương trên các lớp, x là tỉ số nguyên tử ($M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$). HT có diện tích bề mặt tương đối lớn, bề mặt vật liệu có lỗ xốp có tác dụng làm tăng khả năng trao đổi các anion, các vị trí hấp phụ có tính chọn lọc đối với phosphat trong môi trường nước [3, 6, 7]. Mô hình đẳng nhiệt và động học của quá trình hấp phụ phosphat trên vật liệu hydrotalcit được tập trung nghiên cứu trong bài báo này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất

Hóa chất phân tích phosphat: KH₂PO₄ 99,5%, HCl 37% (Merck), (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 99%, NH₄VO₃ 99% (Sigma-Aldrich).

Hóa chất tổng hợp hydroxit lớp kép: Mg(NO₃)₂·6H₂O 99%, Al(NO₃)₃·9H₂O 99%, NaOH 99%, Na₂CO₃ 99,8% (Merck).

2.2. Quy trình tổng hợp hydrotalcit Mg-Al/CO₃

Hydrotalcit Mg-Al/CO₃ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa sử dụng Mg(NO₃)₂·6H₂O và Al(NO₃)₃·9H₂O theo tỷ lệ mol của Mg²⁺:Al³⁺ là 2:1. Dung dịch NaOH và Na₂CO₃ nồng độ 0,1 M được nhỏ đồng thời vào hỗn hợp dung dịch

muối Mg^{2+} và Al^{3+} trong điều kiện pH bằng 10. Trong quá trình nhỏ từ từ dung dịch NaOH và Na_2CO_3 (dung dịch được khuấy đều liên tục). Kết tủa sau đó được ủ trong 24 giờ ở nhiệt độ $60^\circ C$, được lọc và rửa bằng nước để ion và etanol tới pH trung tính. Vật liệu HT sau khi được tạo thành, được nung ở nhiệt độ $600^\circ C$ [3, 4], được xem xét hình thái bề mặt và đặc trưng cấu trúc.

2.3. Nghiên cứu quá trình đẳng nhiệt hấp phụ phosphat trên vật liệu HT

Quá trình xây dựng mô hình đẳng nhiệt hấp phụ ion phosphat trên vật liệu HT $Mg-Al/CO_3^{2-}$ được tiến hành với nồng độ dung dịch phosphat nghiên cứu lần lượt là 50, 100, 200, 400, 500, 800 mg/L, tỉ lệ dung dịch chất bị hấp phụ/chất hấp phụ là 50 ml/0,2 gam tại thời gian cân bằng hấp phụ, ở pH trung tính và điều kiện nhiệt độ phòng $30^\circ C$.

Hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt được nghiên cứu gồm Langmuir và Freundlich.

2.4. Nghiên cứu động học quá trình hấp phụ phosphat trên vật liệu HT

Mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 được xây dựng cho quá trình hấp phụ ion phosphat trên vật liệu HT $Mg-Al/CO_3$ dựa trên phương trình Lagergren [8].

Các nghiên cứu động học của sự hấp phụ được tiến hành ở các nồng độ phosphat khác nhau lần lượt là 50, 100, 200, 400, 500, 800 mg/L tại các thời điểm hấp phụ được khảo sát như một hàm số theo thời gian. Dung lượng hấp phụ ở thời điểm t , q_t (mg/g), được tính bằng công thức:

$$q_t = (C_o - C_t)V/m \text{ (mg/g)}$$

C_o và C_t (ppm) là nồng độ phosphat ở thời điểm ban đầu và thời điểm khảo sát, V là thể tích dung dịch (L), và m là khối lượng vật liệu sử dụng (g).

Phương trình tuyến tính mô tả động học biểu kiến bậc 1 có dạng:

$$\log(q_e - q_t) = (\log q_e - k_1 t)/2,303$$

Xây dựng đồ thị tuyến tính của $\log(q_e - q_t)$ theo thời gian t thu được hằng số tỉ lệ k_1 và q_e từ hệ số góc và đoạn cắt trục tung của phương trình đường thẳng tuyến tính.

Phương trình tuyến tính mô tả mô hình động học biểu kiến bậc 2 có dạng:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + 1/q_e t$$

Ở đây, dung lượng hấp phụ cân bằng (q_e), hằng số bậc 2 (k_2) được tìm ra bằng thực nghiệm từ độ dốc và đoạn chắn của đồ thị t/q_t theo t .

Bằng việc so sánh hệ số tương quan, nếu đồ thị nào cho thấy sự tuyến tính cùng với hệ số tương quan tốt hơn sẽ chỉ ra rằng công thức của Lagergren theo mô hình đó là thích hợp hơn, đồng nghĩa với quá trình hấp phụ tuân theo mô tả đó.

2.5. Phương pháp phân tích

2.5.1. Phương pháp xác định phosphat

Trong nghiên cứu, nồng độ phosphat được xác định theo phương pháp đo phổ amonimolipdat-vanadat theo TCVN 6202:2008 ISO 6878:2004.

2.5.2. Phương pháp xác định đặc trưng của vật liệu

Phương pháp hiển vi điện tử quét/tán xạ năng lượng tia X (SEM/EDX): Mẫu được quét bề mặt ghi trên máy SEM TM4000Plus HITACHI.

Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X: Mẫu được phân tích bằng máy đo XRD MiniFlex 600 Rigaku.

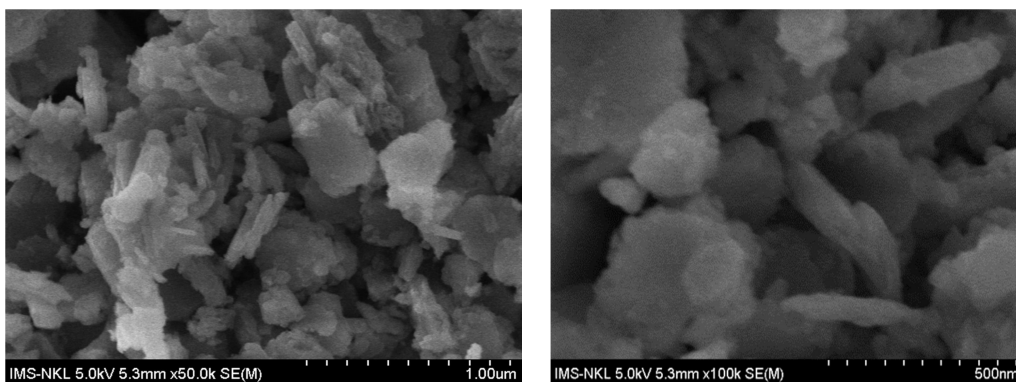
Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR): Bột mẫu phân tích được trộn với chất nền KBr với tỷ lệ 2-5% mẫu/KBr, đo bằng kỹ thuật chụp phản xạ khuếch tán ghi trên máy FT/IR JASCO, trong vùng $400-4000\text{ cm}^{-1}$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình ảnh bề mặt vật liệu và đặc trưng cấu trúc của HT Mg-Al/CO₃

3.1.1. Hình ảnh bề mặt vật liệu HT Mg-Al/CO₃

Hình ảnh bề mặt vật liệu HT Mg-Al/CO₃ được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét thể hiện trên (hình 1).

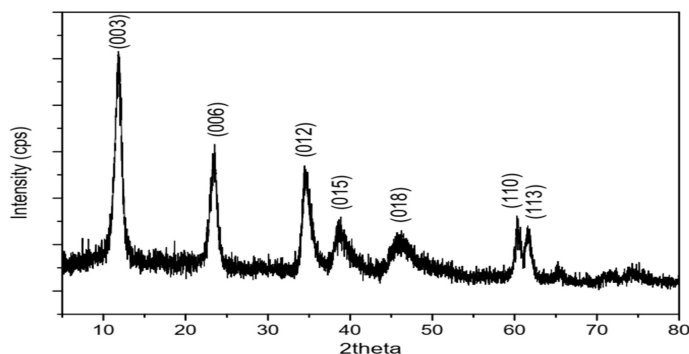


Hình 1. Hình ảnh SEM bề mặt vật liệu HT Mg-Al/CO₃

Hình ảnh thu được cho thấy hình thái của HT Mg-Al/CO₃ dạng phiến, kích thước hạt không đồng đều, có cấu trúc hình lục giác, dạng tấm. Bề mặt vật liệu tạo thành gồ ghề chứng tỏ vật liệu HT có cấu trúc khá xốp, có tác dụng tăng khả năng hấp phụ của vật liệu.

3.1.2. Giải đồ nhiễu xạ Ronghen

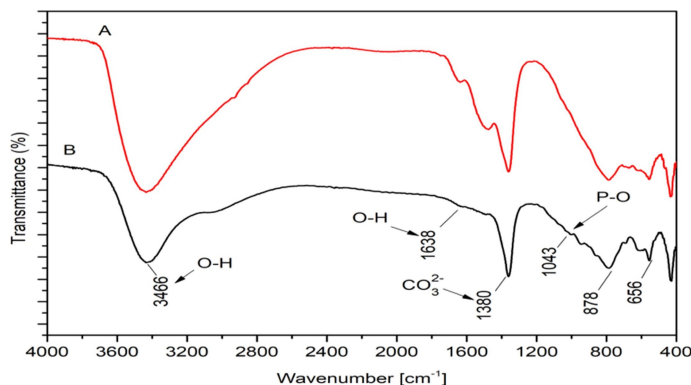
Kết quả XRD được thể hiện (hình 2) cho thấy một loạt các đỉnh xuất hiện dưới dạng các đường đối xứng sắc nét và nhọn ở các giá trị 2θ thấp và phản xạ rõ ràng ở giá trị 2θ cao, đó là các phản xạ cơ bản đặc trưng của vật liệu hydrotalcit Mg-Al/CO₃ [9]. Các đỉnh với cường độ mạnh tương ứng với các mặt (003) và (006) đã được quan sát và góc của đỉnh (003) biểu thị khoảng cách lớn giữa các lớp giữa [10]. Khoảng cách giữa các lớp d_{003} và d_{006} của Mg-Al/CO₃ được tìm thấy là 7,519 Å và 3,798 Å, d_{003} gấp hai lần so với d_{006} cho thấy CO₃²⁻ đã xen vào giữa hai lớp. Các nhiễu xạ hiện diện tại các mặt (012), (015), (018), (110) và (113) cho thấy HT thuộc hệ lục phương ứng với nhóm không gian R-3m [11].



Hình 2. Giảm đồ nhiễu xạ XRD của HT Mg-Al/CO₃

3.1.3. Phổ hồng ngoại FT-IR

Phổ hồng ngoại FTIR được chụp cho mẫu vật liệu HT Mg-Al/CO₃ trước và sau khi hấp phụ, được thể hiện ở (hình 3) có thể thấy các vạch hấp phụ đặc trưng cho HT. Dải hấp thụ rộng trong khoảng 3800-2500 cm⁻¹ được gán cho dao động hóa trị của nhóm O-H trong phân tử HT và của các phân tử nước hấp thụ giữa các lớp. Tại vị trí 1638 cm⁻¹ được gán cho dao động biến dạng của liên kết O-H và phân tử nước hấp thụ trong vật liệu. Tại vị trí 1380 cm⁻¹ đặc trưng cho anion CO₃²⁻. Đỉnh mới xuất hiện tại vị trí 1043 cm⁻¹ đồ thị (B) được cho là của liên kết P-O đó là sự phức hợp bề mặt hình cầu bên trong (M-O-P) giữa phosphat và HT tức là nhóm hydroxyl bề mặt (M-OH) của HT có thể được trao đổi bằng sự hấp phụ phosphat [9]. Các vị trí hấp thụ khác ở vùng dưới 1000 cm⁻¹ (878; 656) đặc trưng cho các dao động của liên kết Mg-O và Al-O trong HT.

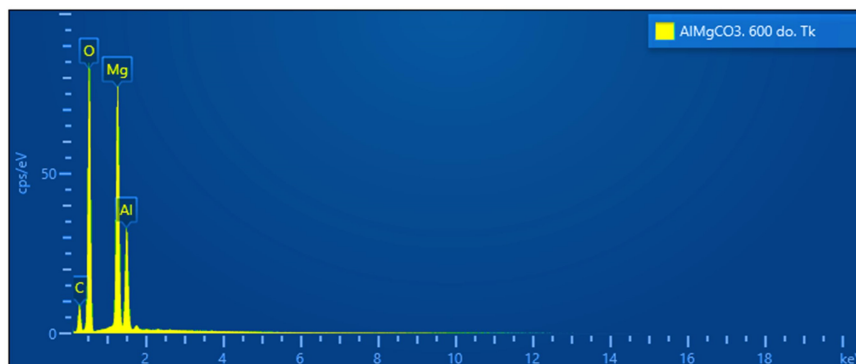


Hình 3. Phổ FT-IR của vật liệu HT Mg-Al/CO₃: (A) trước khi hấp phụ phosphat, (B) sau khi hấp phụ phosphat

3.1.4. Thành phần các nguyên tố trong HT Mg-Al/CO₃ trước và sau khi hấp phụ phosphat

Thành phần các nguyên tố trong mẫu vật liệu HT Mg-Al/CO₃ trước và sau khi hấp phụ phosphat được tiến hành phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) thể hiện lần lượt tại (hình 4, 5) và (bảng 1, 2).

3.1.4.1. Thành phần nguyên tố trong mẫu HT Mg-Al/CO₃ trước khi hấp phụ



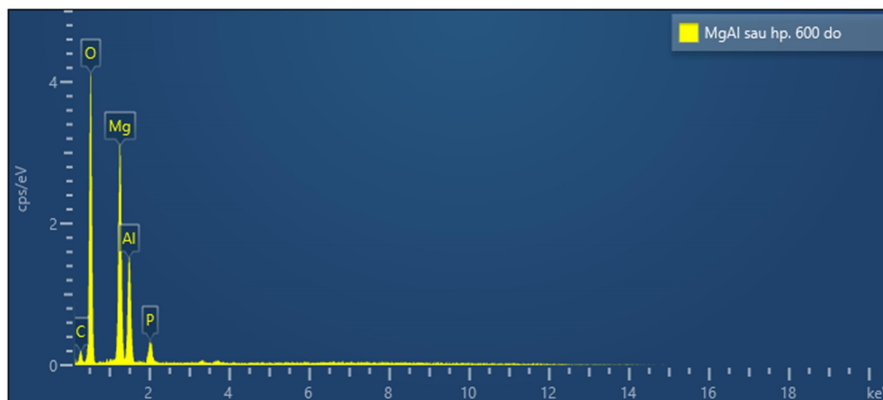
Hình 4. Giải đồ phân tích các nguyên tố của mẫu vật liệu HT Mg-Al/CO₃ trước hấp phụ

Bảng 1. Kết quả EDX của vật liệu HT Mg-Al/CO₃ trước khi hấp phụ phosphat

Nguyên tố	O	Mg	Al	C
Tổng (%)	53,1	20,1	16,3	10,3

Phân tích EDX đã xác định được sự có mặt của các nguyên tố Mg, Al, C và O trong mẫu vật liệu HT Mg-Al/CO₃.

3.1.4.2. Thành phần nguyên tố trong mẫu HT Mg-Al/CO₃ sau hấp phụ



Hình 5. Giải đồ phân tích các nguyên tố của mẫu HT Mg-Al/CO₃ sau hấp phụ

Bảng 2. Kết quả EDX của vật liệu HT Mg-Al/CO₃ sau khi hấp phụ phosphat

Nguyên tố	C	O	Mg	Al	P
Tổng (%)	9,3	56,3	20,2	11,7	2,6

Phân tích EDX đã xác định được sự có mặt của nguyên tố P sau hấp phụ. Từ kết quả phân tích nguyên tố cho thấy tỉ lệ Mg:Al $\approx$ 1,96 gần bằng với tỉ lệ hỗn hợp kim loại ban đầu. Hàm lượng Al bị giảm, điều này cho thấy rằng một phần Al ở

dạng $\text{Al}(\text{OH})_3$ đã bị chuyển vào dung dịch hấp phụ ở dạng lơ lửng. Hàm lượng C bị giảm có thể là do nhóm CO_3^{2-} đã bị trao đổi bởi nhóm PO_4^{3-} , gợi ý cơ chế trao đổi ion đã diễn ra. Hàm lượng O tăng lên đáng kể cho thấy vật liệu đã tái phục hồi lại cấu trúc như của hydrotalcit.

3.2. Kết quả nghiên cứu quá trình đẳng nhiệt hấp phụ và động học hấp phụ phosphat trên vật liệu HT Mg-Al/ CO_3

3.2.1. Kết quả nghiên cứu quá trình đẳng nhiệt hấp phụ

Quá trình hấp phụ phosphat trên vật liệu HT Mg-Al/ CO_3 được mô tả thông qua hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich.

Các hằng số hấp phụ và hệ số hồi quy mô tả quá trình hấp phụ trên vật liệu HT Mg-Al/ CO_3 được tổng hợp trong (bảng 3).

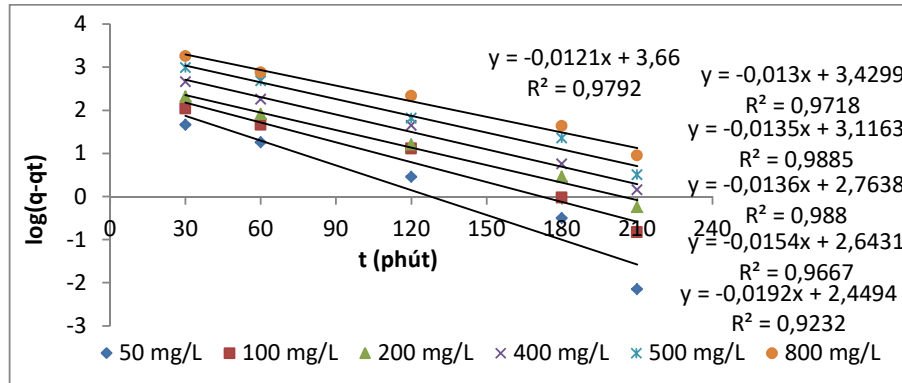
Bảng 3. Hằng số hấp phụ và hệ số hồi quy các phương trình tuyến tính Langmuir, Freundlich mô tả quá trình hấp phụ ion phosphat trên vật liệu HT Mg-Al/ CO_3

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ	HT Mg-Al/ CO_3
Langmuir	
$q_{\max}$ (mg/g)	46,95
b (L/mg)	0,0121
R^2	0,9028
Freundlich	
K_F	3,0765
n	2,3196
R^2	0,9824

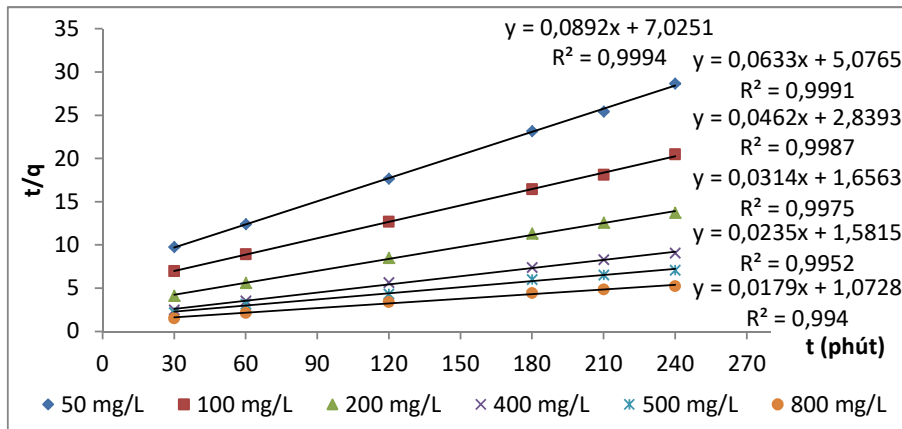
Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich $K_F = 3,0765$ và $1/n = 0,4311 < 1$ cho thấy vật liệu có khả năng hấp phụ một lượng phosphat và bản chất quá trình hấp phụ là tương tác hóa học. Các hệ số hồi quy R^2 thu được cho thấy quá trình hấp phụ của vật liệu phù hợp với cả hai mô hình Langmuir và Freundlich. Điều này có nghĩa là bề mặt của vật liệu hấp phụ có lỗ xốp, không đồng nhất, quá trình hấp phụ hóa học xảy ra có tương tác qua lại giữa các phần tử chất bị hấp phụ với nhau và tâm hấp phụ trên bề mặt. Hằng số $n > 1$ cũng chứng tỏ quá trình hấp phụ phosphat trên vật liệu HT Mg-Al/ CO_3 diễn ra thuận lợi. Tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu hydrotalcit Mg-Al/ CO_3 đạt 46,95 mg/g.

3.2.2. Kết quả nghiên cứu động học hấp phụ

Động học quá trình hấp phụ ion phosphat trên vật liệu HT Mg-Al/ CO_3 được xây dựng theo hai mô hình biểu kiến bậc 1 và bậc 2 như biểu diễn trên (hình 6 và 7). Hằng số tốc độ hấp phụ và dung lượng hấp phụ tính từ phương trình tuyến tính động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 và bậc 2 được tổng hợp trong (bảng 4).



Hình 6. Mô hình động học biểu kiến bậc 1 quá trình hấp phụ phosphat trên vật liệu HT



Hình 7. Mô hình động học biểu kiến bậc 2 quá trình hấp phụ phosphat trên vật liệu HT

Bảng 4. Hằng số tốc độ hấp phụ, hệ số hồi quy và dung lượng hấp phụ tính theo mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 so với thực nghiệm

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Động học bậc 1			Động học bậc 2		
		k_1 (L/h)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg h)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
50	8,375	0,0192	11,581	0,9232	0,0011	11,211	0,9994
100	11,711	0,0154	14,057	0,9667	0,00079	15,798	0,9991
200	17,497	0,0136	15,860	0,9880	0,00075	21,645	0,9987
400	26,532	0,0135	22,563	0,9885	0,00060	31,847	0,9975
500	33,907	0,0130	30,874	0,9718	0,00035	42,553	0,9952
800	45,950	0,0121	38,861	0,9792	0,00030	55,866	0,9940

Tốc độ hấp phụ của mô hình động học giả bậc 2 của vật liệu tính theo công thức: $v = k_2 \cdot q_e^2$ (mg/g.phút) được thể hiện trong (bảng 5).

Bảng 5. Tốc độ hấp phụ của mô hình động học giả bậc 2 của vật liệu HT Mg-Al/CO₃

C ₀ (mg/L)	k ₂ (g/mg.ph)	q (mg/g)	v (mg/g.ph)
50	0,0011	11,211	0,142
100	0,00079	15,798	0,197
200	0,00075	21,645	0,352
400	0,00060	31,847	0,604
500	0,00035	42,553	0,632
800	0,00030	55,866	0,932

Khi tăng nồng độ chất bị hấp phụ khả năng tiếp xúc giữa chất bị hấp phụ và bề mặt chất hấp phụ tăng dẫn đến tốc độ hấp phụ tăng.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu HT Mg-Al/CO₃ được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa, với tỷ lệ mol Mg:Al là 2:1. Quá trình hấp phụ phosphat trên vật liệu HT Mg-Al/CO₃ diễn ra thuận lợi, dung lượng hấp phụ cực đại là 46,95 mg/g. Quá trình hấp phụ phosphat trên vật liệu HT Mg-Al/CO₃ phù hợp với cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich chứng tỏ diễn ra đồng thời cả hai quá trình hấp phụ vật lý và hóa học. Quá trình hấp phụ phosphat trên vật liệu HT Mg-Al/CO₃ tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. T. Hisao Ohtake, Eds., *Phosphorus recovery and recyclin*, Springer Singapore, 2019.
2. O. Zoboli, M. Zessner, and H. Rechberger, *Supporting phosphorus management in Austria: potential, priorities and limitations*, Sci. Total Environ, 2016, **565**:313-323.
3. E. M. Seftel, R. G. Ciocarlan, B. Michielsens, V. Meynen, S. Mullens, and P. Cool, *Insights into phosphate adsorption behavior on structurally modified ZnAl layered double hydroxides*, Applied Clay Science, 2018, **165**:234-246
4. N. Cuong, 2017, <https://baotainguyenmoitruong.vn/xu-ly-nito-va-phot-phat-trong-nuoc-thai-do-thi-246877.html>.
5. O. F. Schoumans, F. Bouraoui, C. Kabbe, O. Oenema, and K. C. van Dijk, *Phosphorus management in Europe in a changing world*, Ambio, 2015, **44**:180-192.
6. Jiabin Zhou, Siliang Yang, Jiaguo Yu. Zhan Shu, *Novel hollow microspheres of hierarchical zinc-aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water*, Journal of Hazardous Materials, 2011, **192**:1114-1121.
7. L. Lundehøj, H. C. Jensen, L. Wybrandt, U. G. Nielsen, M. L. Christensen, *Layered double hydroxides for phosphorus recovery from acidified and non-acidified dewatered sludge*, Water Research, 2019, **153**:208-216.

8. B. H. Hanmeed, D. K. Mahmoud, A. L. Ahmad, *Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste*, Journal of Hazardous material, 2008, **158**:65-72.
9. H. L. Liu, X. F. Sun, C. Q. Yin, C. Hu, *Removal of phosphate by mesoporous ZrO₂*, J. Hazard. Mater., 2008, **151**:616-622.
10. A. Ookubo, K. Ooi, H. Hayashi, *Hydrotalcites as potential adsorbents of intestinal phosphate*, J. Pharm. Sci., 1992, **81**:1139-1140.
11. D. G. Evans, R. C. T. Slade, *Structural aspects of layered double hydroxides*, J. Struct. Bond., 2006, **119**:1-87.

SUMMARY

EQUILIBRIUM ADSORPTION ISOTHERMS AND KINETIC MODELS OF PHOSPHATE ON HYDROTALCITE Mg-Al/CO₃

In this paper, the hydrotalcite Mg-Al/CO₃ material was synthesized successfully with an Mg/Al molar ratio of 2:1 by the co-precipitation method. SEM images, XRD patterns and FTIR Spectra and Energy Dispersive X-ray Spectra (EDX) of the material were analyzed. Equilibrium adsorption isotherms and kinetic models of the phosphate adsorption process on the hydrotalcite material Mg-Al/CO₃ were investigated. The experimental data were analyzed by Langmuir and Freundlich models of adsorption. The phosphate adsorption on the material was well fitted to both Langmuir and Freundlich isotherms, and the maximum adsorption capacity was found to be 46.95 mg/g with the material sample was calcined at 600°C. The kinetic data obtained at different concentrations have been analyzed using a pseudo-first-order and a pseudo-second-order equation. The experimental data fitted very well with the pseudo-second-order kinetic model.

Keywords: *Phosphate, hydrotalcite, adsorption, hấp phụ, phosphat.*

Nhận bài ngày 04 tháng 7 năm 2022

Phản biện xong ngày 16 tháng 8 năm 2022

Hoàn thiện ngày 18 tháng 10 năm 2022

⁽¹⁾ *Phân viện Hóa - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga*

Liên hệ: Nguyễn Thị Thu Hằng

Phân viện Hóa - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

63 Nguyễn Văn Huyền, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

Điện thoại: 0986.089.801; Email: thuhang.k52@gmail.com