

KHẢO SÁT HẤP PHỤ Cu^{2+} BẰNG VẬT LIỆU BENTONIT VÀ BENTONIT HOẠT HOÁ: ẢNH HƯỞNG CỦA LƯỢNG CHẤT HẤP PHỤ, NỒNG ĐỘ BAN ĐẦU VÀ ĐẰNG NHIỆT HẤP PHỤ

• TS. Bùi Văn Thắng^(*), Nguyễn Thị Thùy Trang^(**)

Tóm tắt

Khoáng sét bentonit được hoạt hoá bằng axit H_2SO_4 4 M và được sử dụng làm chất hấp phụ ion Cu^{2+} trong nước. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ, nồng độ ban đầu và nhiệt độ đến khả năng hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu được khảo sát. Dung lượng hấp phụ cực đại của bentonit và bentonit hoạt hoá là 34,36 mg/g và 39,21 mg/g. Giá trị âm của ΔG và giá trị dương của ΔS cho thấy sự hấp phụ Cu^{2+} trên bentonit và bentonit hoạt hoá là toả nhiệt và tự xảy ra.

Từ khoá: bentonit, bentonit hoạt hoá, ion Cu^{2+} , nồng độ, đẳng nhiệt hấp phụ.

1. Đặt vấn đề

Một số kim loại nặng trong môi trường có ảnh hưởng lớn đến sự sống của sinh vật trong hệ sinh thái. Phần lớn các chất hữu cơ ô nhiễm thường dễ bị phân huỷ sinh học, còn các kim loại nặng sẽ không bị phân huỷ thành sản phẩm không độc hại. Một số ion kim loại nặng là chất chuyển hoá trung gian nguy hại bởi vì chúng tích tụ trong các mô và gây độc tính trong chuỗi thức ăn [6], [7]. Một số kim loại có khả năng nguy hại đối với môi trường là Al, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni và Zn. Trong số này, đồng được sử dụng chủ yếu dưới dạng kim loại, hợp kim và trong một số loại thuốc diệt nấm, diệt tảo. Đồng tồn tại ở các dạng Cu^{2+} , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ tùy thuộc vào pH của dung dịch, trong đó, Cu^{2+} là dạng độc nhất. Nồng độ đồng quá cao ảnh hưởng đến đường tiêu hoá và hô hấp, hại gan, thận và gây ra hiện tượng thiếu máu... Một số hợp chất của đồng có thể gây ra ung thư dạ dày và ung thư phổi. Theo USEPA, quy định nồng độ Cu^{2+} trong nước uống không vượt quá 1,3 mg/l [3].

Việc giảm thiểu và loại bỏ Cu^{2+} trong nước là vấn đề quan trọng cần được quan tâm

trong nghiên cứu. Một số phương pháp thường được sử dụng để loại bỏ Cu^{2+} trong nước là phương pháp kết tủa hoá học, trao đổi ion, thẩm thấu, oxi hoá... Tuy nhiên, các phương pháp trên có những nhược điểm nhất định như chi phí xử lý cao, phức tạp và khó kiểm soát, có thể phát sinh ra các sản phẩm độc hại khác. Điều này có thể khắc phục được bằng cách chuyển ion Cu^{2+} trong nước sang dạng rắn bền vững qua quá trình hấp phụ. Pha rắn phải có ái lực mạnh với ion Cu^{2+} mục tiêu, liên kết chặt chẽ không cho phát sinh trở lại môi trường và lưu giữ chúng trong khoảng điều kiện hoá lý tương đối rộng [4].

Một số chất thường được sử dụng làm chất hấp phụ Cu^{2+} trong nước là diatomit và diatomit biến tính [1], tro bay [4], zeolit biến tính [2], bentonit và bentonit hoạt hoá [6], [7], [8]... Trong số đó, bentonit là vật liệu tự nhiên có khả năng hấp phụ ion kim loại trong nước hiệu quả. Bentonit là khoáng chất sẵn có, giá rẻ và thân thiện với môi trường, có diện tích bề mặt lớn, bền, có khả năng trao đổi cation cao, chứa các tâm axit Bronsted và Lewis [6],... Các tính chất này được cải thiện đáng kể khi bentonit được xử lý bằng các loại axit vô cơ (thường được gọi là bentonit hoạt hoá), sau khi hoạt hoá bentonit bằng axit làm tăng khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} trong nước [6], [8]. Trong điều kiện như vậy, các cation trao đổi lớp giữa

^(*) Khoa Sư phạm Hóa - Sinh - Kỹ thuật nông nghiệp, Trường Đại học Đồng Tháp.

^(**) Sinh viên, Khoa Sư phạm Hóa - Sinh - Kỹ thuật nông nghiệp, Trường Đại học Đồng Tháp.

của bentonit thường được thay thế ion H^+ đi kèm với sự phát sinh ra ion Al^{3+} và các cation khác từ các tâm tứ diện và tâm bát diện, trong khi nhóm SiO_4 hầu như không thay đổi [6].

Mục tiêu của nghiên cứu này là khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} trong nước bằng vật liệu bentonit và bentonit hoạt hoá bằng axit H_2SO_4 như ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ, nồng độ ban đầu và nhiệt độ phản ứng.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Bentonit nguyên liệu sử dụng trong nghiên cứu này là bentonit kiềm (Bình Thuận) có hàm lượng montmorillonit $\geq 80\%$ (Bent). Dung lượng trao đổi cation là 75 meq/100g.

Các hoá chất H_2SO_4 , $AgNO_3$, $BaCl_2$, $NaOH$, HNO_3 , $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ là những hoá chất sạch phân tích (Trung Quốc) và một số tác nhân cần thiết khác.

2.2. Điều chế chất hấp phụ

Quá trình hoạt hoá bentonit được tiến hành như sau: lấy 10 gam Bent cho vào 100 ml dung dịch H_2SO_4 4 M và khuấy với tốc độ 800 vòng/phút, ở nhiệt độ $70^\circ C$ trong thời gian 4 giờ. Sau phản ứng, huyền phù được lọc tách và rửa bằng nước cất vài lần để loại bỏ hết ion SO_4^{2-} dư (thử bằng dung dịch $BaCl_2$ 0,01 M) và sấy khô mẫu ở $60^\circ C$ trong 10 giờ thu được vật liệu bentonit hoạt hoá, ký hiệu BentH.

2.3. Phương pháp xác định cấu trúc

Xác định đỉnh phổ đặc trưng của vật liệu Bent và BentH bằng phổ XRD trên máy D8 Advance-Bruker (Đức) sử dụng bức xạ 40 kV, 300 mA, quét từ $0,5-50^\circ$.

2.4. Khảo sát hấp phụ

Quá trình hấp phụ được tiến hành bằng cách thêm 0,1 gam vật liệu Bent và BentH vào 100 ml dung dịch Cu^{2+} . Hỗn hợp được tiến hành phản ứng trong thời gian nhất định, sau đó ly tâm và phần nước lọc còn lại được xác định hàm lượng Cu^{2+} bằng phổ hấp thụ nguyên

tử, AAS. pH của dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch $NaOH$ 1 M hoặc HNO_3 1 M.

Dung lượng hấp phụ (q_t) được tính từ công thức (1):

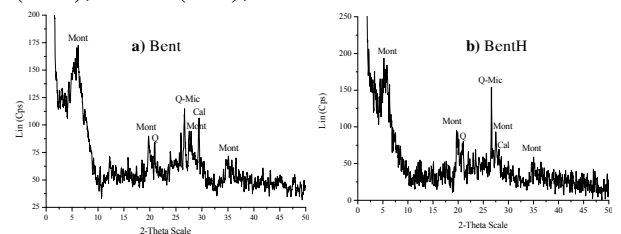
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Trong đó, C_0 và C_t (mg/l) lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ ở thời điểm t (phút); V là thể tích dung dịch (lít), m là khối lượng chất hấp phụ (gam).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc tính của chất hấp phụ

Phổ XRD của mẫu Bent và BentH được chỉ ra trong Hình 1 cho thấy, mẫu Bent có chứa thành phần chính là montmorillonit (Mont) với đỉnh phổ đặc trưng ở $2\theta = 5,47; 19,45; 27,55$ và $34,64^\circ$ và một số đỉnh phổ đặc trưng cho các khoáng tạp chất của quartz (Q), microline (Mic), calcit (Cal), albit.



Hình 1. Phổ XRD của mẫu: a) Bent và b) BentH

Cấu trúc tinh thể và tính chất của bentonit thay đổi khi được xử lý bằng axit như chỉ ra trong Hình 1. Cường độ của các đỉnh phổ XRD của BentH giảm so với bentonit chưa hoạt hoá và đỉnh phổ mở rộng hơn [7], do cấu trúc lớp ban đầu của bentonit đã bị phá vỡ một phần. Bentonit tồn tại chủ yếu dạng phân tán và dạng vô định hình sau khi xử lý bằng axit thể hiện qua cường độ đỉnh phổ tăng trong vùng nhiễu góc nhỏ và giảm độ rộng của đỉnh phổ [6], [7]. Một số kết quả rút ra từ phổ XRD như sau:

(i) Một số tạp chất trong mẫu Bent đã bị hoà tan trong suốt quá trình hoạt hoá bentonit bằng axit H_2SO_4 . Trong mẫu Bent có đỉnh phổ rất cao của khoáng calcit tạp chất và trong mẫu

BentH không xuất hiện đỉnh phổ ở vị trí đó, do calcit đã bị hoà tan trong quá trình hoạt hoá.

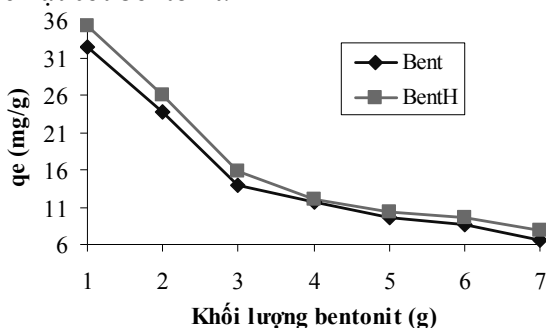
(ii) Cường độ của hầu hết các đỉnh phổ XRD của mẫu BentH giảm mạnh sau khi xử lý axit là do sự thay đổi trong các tâm bát diện và tâm tứ diện của lớp bentonit.

(iii) Mẫu BentH xuất hiện thêm hai đỉnh phổ mới ở $25,88\text{\AA}$ ($2\theta = 3,41^\circ$) và $17,01\text{\AA}$ ($2\theta = 5,19^\circ$), trong khi đó, mẫu Bent không thấy xuất hiện hai đỉnh này.

3.2. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Khảo sát ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ Cu^{2+} trong nước bằng mẫu Bent và BentH được thực hiện với nồng độ Cu^{2+} cố định là 100 mg/l, lượng chất hấp phụ sử dụng tương ứng với 1; 2; 3; 4; 5; 6 và 7 g/l, pH = 6, nhiệt độ 30°C , tốc độ khuấy 800 vòng/phút trong thời gian 2 giờ. Lượng Cu^{2+} hấp phụ tính toán từ phương trình (1) và sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ vào lượng chất hấp phụ được trình bày trong Hình 2.

Từ kết quả chỉ ra trong Hình 2 cho thấy, khi lượng chất hấp phụ tăng thì lượng ion Cu^{2+} hấp phụ trên đơn vị khối lượng sẽ giảm (q_e). Điều này có thể giải thích như sau: khi lượng chất hấp phụ nhỏ, ion Cu^{2+} trong dung dịch dễ dàng tiếp cận các tâm hoạt động của chất hấp phụ và kết quả cho giá trị q_e cao. Khi lượng chất hấp phụ tăng, tương ứng với sự gia tăng lượng chất hấp phụ trên đơn vị khối lượng dẫn đến ion Cu^{2+} trong dung dịch tiếp cận các tâm hấp phụ khó khăn hơn do tình trạng quá tải của các hạt sét bentonit.

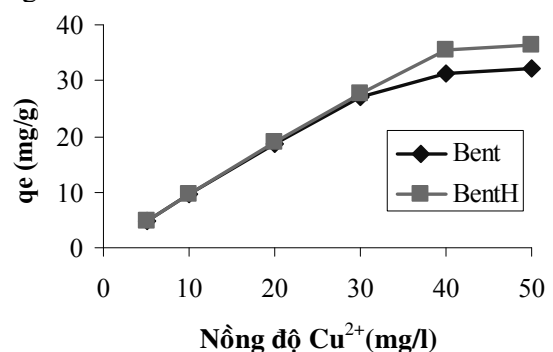


Hình 2. Dung lượng hấp phụ ion Cu^{2+} của Bent và BentH theo lượng chất hấp phụ

Tuy nhiên, phần trăm hấp phụ tăng nhanh khi lượng chất hấp phụ đưa vào càng nhiều. Khi cố định nồng độ ion Cu^{2+} bằng 50 mg/l, lượng chất hấp phụ càng cao có nghĩa là diện tích bề mặt lớn và chứa nhiều tâm hấp phụ. Khi lượng chất hấp phụ tăng 1 lên 7 g/l thì dung lượng hấp phụ giảm từ 32,38 xuống 6,52 mg/g và 35,32 xuống 7,84 mg/g đối với mẫu Bent và BentH. Nhưng phần trăm hấp phụ tăng từ 32,38 lên 45,64% và 35,32 lên 54,88% đối với mẫu Bent và BentH. Kết quả này tương tự như một số báo cáo đã công bố trước đây [6], [7], [8].

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ Cu^{2+} ban đầu

Nồng độ Cu^{2+} ban đầu có ảnh hưởng đáng kể đến dung lượng hấp phụ (q_e) như chỉ ra trong Hình 3. Dung lượng hấp phụ (q_e) tăng khi nồng độ Cu^{2+} tăng lên, trong khi phần trăm hấp phụ lại giảm. Ở nồng độ Cu^{2+} thấp, số lượng lớn tâm hấp phụ sẵn có để hấp phụ ion kim loại dung dịch và quá trình hấp phụ không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu. Khi nồng độ Cu^{2+} tăng lên có sự cạnh tranh hấp phụ giữa ion kim loại hấp phụ trong dung dịch lên các tâm hấp phụ trên bề mặt bentonit [6], [8]. Trong trường hợp này, đơn vị khối lượng của chất hấp phụ có thể hấp phụ nhiều ion kim loại hơn so với nồng độ ion kim loại thấp. Điều này làm tăng dung lượng hấp phụ, nhưng phần trăm hấp phụ (%) lại giảm.



Hình 3. Dung lượng hấp phụ ion Cu^{2+} của Bent và BentH theo nồng độ Cu^{2+} ban đầu

Khi tăng nồng độ Cu^{2+} từ 5 mg/l lên 50 mg/l (lượng chất hấp phụ 1 g/l), dung lượng

hấp phụ (q_e) tăng từ 4,87 lên 32,1 mg/g đối với mẫu Bent và từ 4,91 lên 36,35 mg/g đối với mẫu BentH, trong khi đó phần trăm hấp phụ giảm từ 97,4 xuống 64,2% đối với mẫu Bent và từ 98,2 xuống 72,7% đối với mẫu BentH. Kết quả này phù hợp với một số nghiên cứu trước đó về sự hấp phụ Cu^{2+} trên bentonit và bentonit hoạt hoá [6], [7], [8].

3.4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ

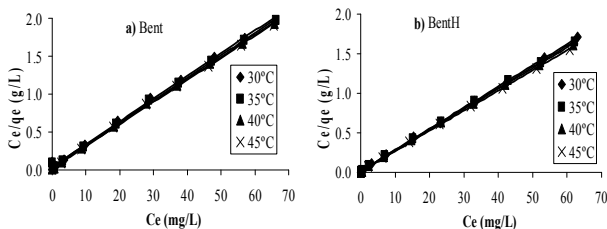
Đường đẳng nhiệt hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu rắn, khoáng phyllosilicat và khoáng sét bentonit [4], [6], [7], [8] thường mô tả theo phương trình Langmuir (2) và Freundlich (3) như sau:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (2)$$

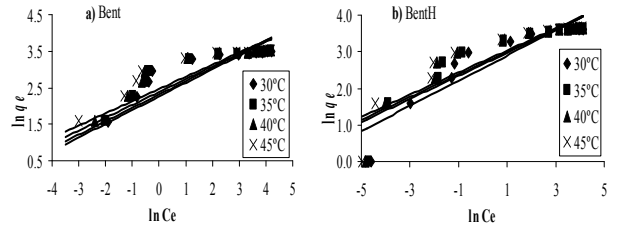
$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (3)$$

Trong đó C_e (mg/l) và q_e (mg/g) là nồng độ Cu^{2+} cân bằng trong dung dịch và trong pha rắn, q_m là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g), K_L là hằng số hấp phụ Langmuir, K_F và $\frac{1}{n}$ là các hằng số Freundlich.

Tiến hành khảo sát đường đẳng nhiệt hấp phụ được tiến hành trong điều kiện nhiệt độ 30°C, 35°C, 40°C và 45°C, nồng độ Cu^{2+} từ 1 mg/l đến 100 mg/l, lượng chất hấp phụ 1 g/l, pH = 6, tốc độ 800 vòng/phút trong khoảng thời gian 2 giờ. Đồ thị tuyến tính theo phương trình Langmuir và Freundlich được trình bày trong Hình 4 và Hình 5. Tính toán các tham số trong Hình 4 và Hình 5 chỉ ra trong Bảng 1.



Hình 4. Dạng tuyến tính theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir của quá trình hấp phụ Cu^{2+} trên a) Bent và b) BentH



Hình 5. Dạng tuyến tính theo phương trình đẳng nhiệt Freundlich của quá trình hấp phụ Cu^{2+} trên a) Bent và b) BentH

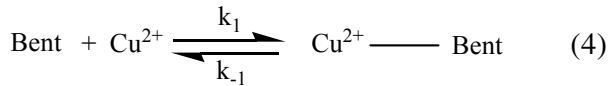
Trong phương trình Freundlich, K_F và $\frac{1}{n}$ là các hằng số có liên quan đến khả năng hấp phụ và cường độ hấp phụ tương ứng. Giá trị K_F của mẫu BentH lớn hơn mẫu Bent ở các nhiệt độ tương ứng. Hầu như giá trị K_F tăng khi nhiệt độ tăng, điều này cho thấy dung lượng hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu Bent và BentH tăng khi nhiệt độ tăng. Giá trị $\frac{1}{n}$ nằm trong khoảng từ 0 đến 1, cho thấy quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} trên bentonit đạt hiệu quả cao.

Bảng 1. Các tham số phương trình Langmuir và Freundlich của quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} trên Bent và BentH ở 30°C, 35°C, 40°C và 45°C

Chất hấp phụ	Nhiệt độ	Langmuir			Freundlich		
		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m}$			$\ln q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e + \ln K_F$		
		K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	$\frac{1}{n}$	K_F (L/g)	R^2
Bent	30°C	0,712	33,445	0,9990	0,374	9,595	0,7174
	35°C	0,795	33,898	0,9991	0,365	10,118	0,7139
	40°C	0,951	34,247	0,9994	0,351	10,828	0,7235
	45°C	1,233	34,364	0,9996	0,333	11,779	0,7586
BentH	30°C	1,508	37,453	0,9996	0,343	12,830	0,8472
	35°C	1,650	37,879	0,9997	0,315	14,248	0,8152
	40°C	1,673	38,314	0,9997	0,309	14,732	0,8099
	45°C	1,678	39,216	0,9996	0,302	15,405	0,8091

Kết quả trong Bảng 1 cho thấy tất cả các hệ số tương quan của phương trình Langmuir đều lớn hơn ($R^2 > 0,99$) so với phương trình Freundlich ($R^2 > 0,71$), điều đó có nghĩa là phương trình đẳng nhiệt Langmuir mô tả quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} trên Bent và BentH

phù hợp hơn so với phương trình Freundlich trong khoảng nhiệt độ 30°C đến 45°C. Hệ số tương quan cao ($R^2 > 0,99$) trong phương trình Langmuir cho thấy trạng thái cân bằng (4) chuyển dịch sang phải theo hướng tạo thành phức chất giữa chất hấp phụ - chất bị hấp phụ.



Từ kết quả chỉ ra trong Bảng 1 cho thấy, dung lượng hấp phụ bão hoà đơn lớp (q_m) tỉ lệ thuận với nhiệt độ, nghĩa là dung lượng hấp phụ ion Cu^{2+} trên Bent và BentH tăng khi nhiệt độ tăng và quá trình hấp phụ là thu nhiệt. Giá trị q_m tăng đi kèm với nhu cầu năng lượng cao cho quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} trên các vật liệu hấp phụ khảo sát. Giá trị q_m và K_L trình bày trong Bảng 1 cho thấy, dung lượng hấp phụ cực đại và ái lực của Bent và BentH đối với ion Cu^{2+} trong dung dịch được sắp xếp theo thứ tự Bent < BentH. Các kết quả này phù hợp với các báo cáo trước đó về sự hấp phụ ion Cu^{2+} trong dung dịch nước trên chất vật liệu zeolit [2], tro bay [3], bentonit và bentonit hoạt hoá [6], [8].

3.5. Nhiệt động học hấp phụ

Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ, cũng như tính toán các đại lượng nhiệt động học, thay đổi nhiệt độ khảo sát từ 303 đến 318 K. Giả thiết rằng, quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} trong dung dịch nước bằng vật liệu Bent và BentH axit tuân theo phương trình (4) thì K_C được tính theo phương trình (5). Trong đó: k_1 và k_{-1} lần lượt là hằng số tốc độ của quá trình hấp phụ và khử hấp phụ.

Hằng số cân bằng K_C được tính theo công thức: $K_C = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_{\text{Cu}^{2+},D}}{C_{\text{Cu}^{2+},S}}$ (5)

Trong đó, $C_{\text{Cu}^{2+},D}$ và $C_{\text{Cu}^{2+},S}$ (mg/l) lần lượt là nồng độ cân bằng của ion Cu^{2+} trên chất hấp phụ và trong dung dịch. Đây cũng là tỉ số giữa nồng độ ion Cu^{2+} đã bị hấp phụ trên chất hấp phụ và nồng độ ion Cu^{2+} còn lại trong dung dịch tại thời điểm cân bằng.

Để tính các giá trị nhiệt động học của quá trình hấp phụ, sử dụng phương trình (6), xem ΔH và ΔS không phụ thuộc vào khoảng nhiệt độ khảo sát [6], [8].

$$\Delta G = -RT \ln K_C = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

Trong đó R là hằng số khí (8,314 J/mol.K), K_C là hằng số cân bằng hấp phụ và T là nhiệt độ (K). Phương trình (6) được biến đổi thành phương trình (7) như sau:

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

Giá trị K_C được tính từ phương trình (5) và K_L (tính từ phương trình đẳng nhiệt Langmuir) ở các nhiệt độ khác nhau được chỉ ra trong Bảng 2.

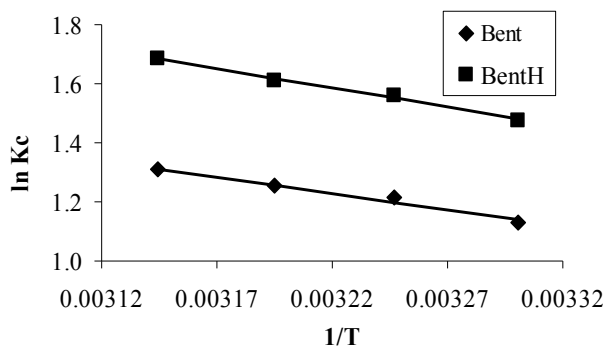
Bảng 2. Giá trị K_C và K_L ở các nhiệt độ 303 K, 308 K, 313 K và 318 K

Chất hấp phụ	303 K		308 K		313 K		318 K	
	K_C	K_L	K_C	K_L	K_C	K_L	K_C	K_L
Bent	3,098	0,712	3,372	0,795	3,499	0,951	3,700	1,233
BentH	4,369	1,508	4,764	1,650	5,015	1,673	5,380	1,678

Hồi quy tuyến tính các giá trị thực nghiệm ($\ln K_C, \frac{1}{T}$) theo phương trình (7) được biểu diễn trong Hình 6. Về nguyên tắc thì giá trị K_C và K_L trong Bảng 2 đều có thể áp dụng để tính toán các tham số động học. Kết quả thu được từ đường hồi quy tuyến tính $\ln K_C$ và $\frac{1}{T}$ đều cho giá trị âm ΔH và ΔS dương và không đổi trong khoảng nhiệt độ đang nghiên cứu. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, sử dụng giá trị K_C tính từ phương trình (5) chỉ ra trong Bảng 2. Đây là giá trị thực nghiệm cụ thể tại các nhiệt độ khác nhau. Từ độ dốc của đường hồi quy và điểm cắt của đường hồi quy với trục tung tính được giá trị ΔH và ΔS . Tất cả các tham số nhiệt động học tính toán từ Hình 6 được liệt kê trong Bảng 3.

Giá trị âm của ΔG và ΔH cho thấy hấp phụ ion Cu^{2+} trên Bent và BentH tự xảy ra trong điều kiện nhiệt động và toả nhiệt. Khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} tăng khi nhiệt độ tăng,

thể hiện qua giá trị ΔG càng giảm khi tăng nhiệt độ. Giá trị của ΔG giảm -2,85 đến -3,30 kJ/mol (Bent) và -3,71 kJ/mol đến -4,24 kJ/mol (BentH) trong khoảng nhiệt độ 303 - 318 K.



Hình 6. Đồ thị biểu diễn $\ln K_C$ qua $\frac{1}{T}$ của Bent và BentH

Bảng 3. Các tham số nhiệt động học của quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} lên bentonit và bentonit hoạt hoá

Chất hấp phụ	T (K)	K_C	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)
Bent	303	3,10	-2,85	48,05	-9,14
	308	3,37	-3,06		
	313	3,50	-3,16		
	318	3,70	-3,30		
BentH	303	4,37	-3,71	39,66	-10,83
	308	4,76	-3,93		
	313	5,02	-4,06		
	318	5,38	-4,24		

Từ Bảng 3 nhận thấy rằng, giá trị ΔH đủ lớn để đảm bảo tương tác mạnh giữa các ion Cu^{2+} trong dung dịch và chất hấp phụ bentonit. Giá trị ΔH của Bent và BentH lần lượt là -9,14

và -10,83 kJ/mol. Các giá trị dương của ΔS cho thấy, ion Cu^{2+} bị hấp phụ lên bề mặt tương tác rắn-lỏng được phân tán đồng thời giữa 2 pha, do vậy entropy cao hơn trong dung dịch [7]. Giá trị ΔS dương có thể là do ion Cu^{2+} bị khử nước phối trí, nước hydrat khi hấp phụ mạnh lên các tâm hấp phụ và giải phóng các phân tử nước này dẫn tới sự tăng entropy. Dung lượng hấp phụ của Bent và BentH tăng ở nhiệt độ cao có thể nguyên nhân gây ra bởi kích thước lỗ xốp và bản chất của tâm hoạt động trong chất hấp phụ [6], [7].

4. Kết luận

Bentonit được hoạt hoá bằng axit H_2SO_4 làm tăng số lượng tâm hoạt động, đồng thời đã hoà tan một số tạp chất có trong nguyên liệu đầu. Do đó, BentH có khả năng hấp phụ Cu^{2+} trong nước hiệu quả hơn Bent.

Ảnh hưởng lượng chất hấp phụ, nồng độ Cu^{2+} và nhiệt độ được khảo sát. Lượng chất hấp phụ có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp phụ Cu^{2+} trên Bent và BentH. Khi lượng chất hấp phụ tăng thì dung lượng hấp phụ (q_e) giảm nhưng phần trăm hấp phụ lại tăng. Trong khi, nồng độ Cu^{2+} ban đầu tăng thì dung lượng hấp phụ (q_e) tăng nhưng phần trăm hấp phụ lại giảm. Phương trình đẳng nhiệt Langmuir mô tả quá trình hấp phụ Cu^{2+} của Bent và BentH tốt hơn so với phương trình Freundlich trong khoảng nhiệt độ khảo sát từ 30°C đến 45°C.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Y. S. Al-Degs, M. F. Tutunju, R. A. Shawabkeh (2000), "The feasibility of using diatomite and Mn-diatomite for remediation of Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Cd^{2+} from water", *Sep. Sci. Technol.*, (35), p. 2299-2310.
- [2]. R. Apiratikul, P. Pavasant (2008), "Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash", *Chemical Engineering Journal*, (144), p. 245-258.
- [3]. ATSDR (2004), "Draft toxicological profile for copper, Agency for Toxic Substances and Disease Registry", *U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia*, website: <http://www.atsdr.cdc.gov>.
- [4]. B. Bayat (2002), "Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II)", *Journal of Hazardous Materials*, (B95), p. 251-273.

[5]. K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta (2008), "Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study", *Chemical Engineering Journal*, (136), p. 1-13.

[6]. K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta (2011), "Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics", *Desalination*, (272), p. 66-75.

[7]. E. Eren, B. Afsin (2008), "An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study", *Journal of Hazardous Materials*, (151), p. 682-691.

[8]. H. Koyuncu, A. R. Kul (2014), "An investigation of Cu(II) adsorption by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (2), p. 1722-1730.

**AN INVESTIGATION OF Cu²⁺ ADSORPTION BY BENTONITE
AND ACID-ACTIVATED BENTONITE: EFFECTS OF CLAY AMOUNT,
INITIAL CONCENTRATION AND ADSORPTION ISOTHERM**

Summary

Native bentonite minerals were treated with 4 M H₂SO₄ and were used as adsorbents of Cu²⁺ion in water. The effects of adsorbent amount, initial concentration and temperature on the Cu²⁺ion adsorption were investigated. The adsorption capacities of bentonite and acid-activated bentonite were respectively 34.36 mg/g and 39.21 mg/g. The negative value of ΔG and the positive of ΔS showed that the Cu²⁺ion adsorption onto bentonite and acid-activated bentonite was thermally evaporated and self-made.

Keywords: bentonite, activated bentonite, Cu²⁺ ion, concentration, adsorption isotherm.