

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**



ISO 9001 : 2008

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Giảng viên hướng dẫn : ThS. Tô Thị Lan Phương

Sinh viên : Lưu Thị Huế

HẢI PHÒNG - 2015

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

**NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG XỬ LÝ Cr^{6+}
TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU HẤP PHỤ
CHẾ TẠO TỪ VỎ SÀU RIÊNG**

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY
NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**Giảng viên hướng dẫn : ThS. Tô Thị Lan Phương
Sinh viên : Lưu Thị Huế**

HẢI PHÒNG – 2015

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Lưu Thị Huệ

Mã SV: 1112301021

Lớp: MT1501

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: Nghiên cứu khả năng xử lý Cr^{6+} trong nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ vỏ đậu tương.

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

1. Nội dung và các yêu cầu cần giải quyết trong nhiệm vụ đề tài tốt nghiệp (về lý luận, thực tiễn, các số liệu cần tính toán và các bản vẽ).

- Chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ sầu riêng
- Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết tách xenlulo từ vỏ sầu riêng.
- Khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu vỏ sầu riêng
- Khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh vật liệu hấp phụ.(VLHP).

2. Các số liệu cần thiết để thiết kế, tính toán.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp.

- Trường ĐH Dân lập HP.

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ và tên: Tô Thị Lan Phương

Học hàm, học vị: Thạc sĩ

Cơ quan công tác: Trường Đại Học Dân Lập Hải Phòng

Nội dung hướng dẫn: Toàn bộ khóa luận

Người hướng dẫn thứ hai:

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

Đề tài tốt nghiệp được giao ngàythángnăm 2015

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày tháng năm 2015

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Người hướng dẫn

Lưu Thị Huế

ThS. Tô Thị Lan Phương

Hải Phòng, ngày tháng.....năm 2015

Hiệu trưởng

GS.TS.NSUT Trần Hữu Nghị

PHẦN NHẬN XÉT CỦA CÁN BỘ HƯỚNG DẪN

1. Tinh thần thái độ của sinh viên trong quá trình làm đề tài tốt nghiệp:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Đánh giá chất lượng của khóa luận (so với nội dung yêu cầu đã đề ra trong nhiệm vụ Đ.T. T.N trên các mặt lý luận, thực tiễn, tính toán số liệu...):

.....

.....

.....

.....

.....

3. Cho điểm của cán bộ hướng dẫn (ghi bằng cả số và chữ):

.....

.....

.....

Hải Phòng, ngày tháng năm 2015

Cán bộ hướng dẫn

(Ký và ghi rõ họ tên)

LỜI CẢM ƠN

Trong quá trình học tập và hoàn thành luận văn này, em đã nhận được hướng dẫn, giúp đỡ quý báu của các thầy cô, các anh chị và các bạn. Với lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc em xin được bày tỏ lời cảm ơn chân thành tới Ban Giám hiệu. Phòng Đào tạo Trường Đại học Dân lập Hải Phòng đã tạo điều kiện cho em trong suốt quá trình học tập.

Xin chân thành cảm ơn các thầy cô giáo trong khóa Môi trường, những người đã trực tiếp giảng dạy, truyền đạt lại cho em những kiến thức bổ trợ vô cùng có ích trong những năm học vừa qua.

Em xin chân thành cảm ơn cô giáo Tô Thị Lan Phương, người trực tiếp hướng dẫn đề tài. Trong quá trình làm luận văn, cô đã tận tình hướng dẫn em thực hiện đề tài, giúp em giải quyết các vấn đề nảy sinh trong quá trình làm luận văn và hoàn thành luận văn đúng định hướng ban đầu.

Xin chân thành cảm ơn các thầy cô trong hội đồng chấm luận văn đã cho em những đóng góp quý báu để luận văn thêm hoàn chỉnh.

Hải Phòng, ngày 29 tháng 6 năm 2015.

Sinh viên

Lưu Thị Huế

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1. Kết quả xác định đường chuẩn Crom	23
Bảng 3.1: Ảnh hưởng của khối lượng NaOH đến % lignin bị loại.....	27
Bảng3.2 : Ảnh hưởng của thời gian nấu đến % lignin bị loại.....	29
Bảng3.3: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến % Lignin bị loại	30
Bảng 3.4: Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ Cr ⁶⁺ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ	31
Bảng 3.5: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ Cr ⁶⁺	32
Bảng3.6: Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ:.....	33
Bảng 3.7: Ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến khả năng hấp phụ	35
Bảng 3.8: Ảnh hưởng của tải trọng vào nồng độ cân bằng của Cr ⁶⁺	36
Bảng 3.9: Kết quả hấp phụ Cr ⁶⁺ bằng VLHP.....	37
Bảng 3.10: Kết quả giải hấp VLHP bằng HNO ₃ 1M.....	38
Bảng 3.11: Kết quả tái sinh VLHP.....	38

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir	6
Hình 1.2. Sự phụ thuộc của C_f/q	6
Hình 1.3. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich.....	7
Hình1.4. Sự phụ thuộc của $\lg q$ vào $\lg C_f$	7
Hình 1.5. Cây sấu riêng.....	15
Hình 1.6. Vỏ quả sấu riêng.....	16
Hình 2.1. Đường chuẩn xác định Cr^{6+}	23
Hình 3.1: Ảnh hưởng của khối lượng NaOH đến % lignin bị loại	28
Hình 3.2: Ảnh hưởng của thời gian nấu đến % lignin bị loại.	29
Hình 3.3: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến % Lignin bị loại.	30
Hình3.4: Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Cr^{6+}	32
Hình 3.5: Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ.	34
Hình 3.6: Ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến khả năng hấp phụ.....	35
Hình 3.7: Kết quả xác định tải trọng hấp phụ cực đại của VLHP đối với Cr^{6+}	36
Hình 3.8: Đường biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f đối với Cr^{6+}	37

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG I. TỔNG QUAN.	2
I.1. Giới thiệu về phương pháp hấp phụ.	2
I.1.1. Khái niệm.....	2
I.1.2. Động học của quá trình hấp phụ.....	3
I.1.3. Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ.....	4
I.1.4. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ và giải hấp.....	7
I.1.5. Quá trình hấp phụ động trên cột	8
I.2. Một số phương pháp xác định kim loại nặng trong nước.....	9
I.2.1. Phương pháp phân tích trắc quang.....	9
I.2.2. Phương pháp phân tích cực phổ.....	10
I.3. Sơ lược về một số kim loại nặng	10
I.3.1. Tình trạng nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng.	10
I.3.2. Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người và môi trường..	11
I.4. Vai trò và độc tính của Crom.....	12
1.4.1. Vai trò của Crom	12
1.4.2. Cảnh báo tác hại của Cr.....	13
I.4.3. Quy chuẩn Việt Nam về nước thải.	13
I.5. Một số hướng nghiên cứu sử dụng nhóm nguyên liệu tự nhiên, phụ phẩm và các phế thải nông nghiệp làm vật liệu hấp phụ.	14
I.6. Sầu riêng	15
I.6.1. Tên gọi	15
I.6.2. Hình thái học.....	15
I.6.3. Vỏ quả sầu riêng.....	16
1.6.4. Thành phần hóa học của vỏ quả sầu riêng.....	16
1.6.4.1. Xenlulo.....	16
1.6.4.2. Lignin	17
1.6.5. Chiết tách xenlulozo từ vỏ quả sầu riêng	18
CHƯƠNG II. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	20
II.1. Mục tiêu và đối tượng.....	20
II.1.1. Mục tiêu nghiên cứu	20
II.1.2. Đối tượng nghiên cứu	20
II.1.3. Dụng cụ.....	21
II.1.4. Hóa chất.....	21
II.2. Các phương pháp nghiên cứu	22
II.2.1. Phương pháp trắc quang xác định Crom	22
II.2.2. Xử lý vỏ sầu riêng bằng phương pháp kiềm (NaOH)	23

II.2.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tách chiết xenlulo từ vỏ sầu riêng:	24
II.2.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến hiệu suất chiết tách Xenlulo.....	24
II.2.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian nấu đến hiệu suất chiết tách Xenlulo.....	24
II.2.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến hiệu suất chiết tách Xenlulo.....	24
II.2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ từ vỏ sầu riêng	25
II.2.5. Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng hấp phụ Cr ⁶⁺ của vật liệu hấp phụ.	25
II.2.5.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Cr ⁶⁺ của VLHP. ..	25
II.2.5.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đạt cân bằng hấp phụ	25
II.2.5.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến hiệu suất hấp phụ Cr ⁶⁺	25
II.2.5.4. Xác định tải trọng hấp phụ cực đại của VLHP.	26
II.2.6. Nghiên cứu khả năng giải hấp và tái sinh VLHP	26
II.2.6.1. Nghiên cứu khả năng giải hấp.....	26
II.2.6.2. Nghiên cứu khả năng tái sinh của vật liệu.	26
CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	27
III.1. Kết quả ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình tác xenlulo từ vỏ quả sầu riêng	27
III.1.1. Ảnh hưởng của khối lượng NaOH	27
III.1.2. Ảnh hưởng của thời gian nấu đến quá trình biến tính vật liệu bằng kiềm.	28
III.1.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình tách Xenlulo của vỏ sầu riêng.	30
III.2. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ Cr ⁶⁺ của nguyên và vật liệu vỏ sầu riêng	31
III.3. Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình hấp phụ Cr ⁶⁺ của vỏ sầu riêng sau biến tính:.....	32
III.3.1 Ảnh hưởng của pH.	32
III.3.2. khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ.....	33
III.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ.	34
III.3.4. Xác định tải trọng hấp phụ cực đại của VLHP BT	35
III.4. Khảo sát khả năng giải hấp và tái sử dụng của vật liệu	37
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	39
TÀI LIỆU THAM KHẢO	40

MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường hiện nay là một vấn đề được toàn xã hội quan tâm. Ở Việt Nam đang tồn tại một thực trạng đó là nước thải ở hầu hết các cơ sở sản xuất chỉ được xử lý sơ bộ thậm chí được thải trực tiếp ra môi trường. Hậu quả là môi trường nước kể cả nước mặt và nước ngầm ở nhiều khu vực đang bị ô nhiễm nghiêm trọng.

Đã có nhiều phương pháp được áp dụng nhằm tách các ion kim loại nặng ra khỏi môi trường nước như: phương pháp hóa lý, phương pháp sinh học, phương pháp hóa học... Trong đó, phương pháp hấp phụ được áp dụng rộng rãi và cho kết quả rất khả thi. Một trong những vật liệu được sử dụng để hấp phụ kim loại đang được nhiều nhà khoa học quan tâm là các phụ phẩm nông nghiệp như vỏ trấu, bã mía, vỏ đậu tương,... Hướng nghiên cứu này có nhiều ưu điểm là sử dụng nguyên liệu rẻ tiền, dễ kiếm, không làm nguồn nước bị ô nhiễm thêm. Tuy nhiên, việc nghiên cứu và sử dụng chúng vào việc chế tạo vật liệu hấp phụ nhằm ứng dụng trong xử lý nước thải còn ít được quan tâm. Chính vì lý do trên, em đã tiến hành nghiên cứu đề tài: “Nghiên cứu khả năng xử lý Crom trong nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ vỏ sấu riêng”.

Với mục đích đó, trong đề tài này em nghiên cứu các nội dung sau:

1. Chế tạo các vật liệu hấp phụ từ vỏ sấu riêng.
2. Khảo sát khả năng hấp phụ và các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ chế tạo từ vỏ sấu riêng đối với Crom trong môi trường nước.
3. Khảo sát khả năng giải hấp và tái sử dụng của vật liệu hấp phụ.

CHƯƠNG I. TỔNG QUAN.

I.1. Giới thiệu về phương pháp hấp phụ. [4]

I.1.1. Khái niệm.

Hấp phụ là phương pháp tách chất, trong đó các cấu tử từ hỗn hợp lỏng hoặc khí hấp phụ trên bề mặt chất rắn xốp.

- Chất hấp phụ là chất trên đó xảy ra sự hấp phụ.
- Chất bị hấp phụ là chất được tích lũy trên bề mặt chất hấp phụ.
- Pha mang là hỗn hợp tiếp xúc với chất hấp phụ.

Quá trình giải hấp là quá trình đẩy chất bị hấp phụ ra khỏi bề mặt chất hấp phụ. Khi quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng thì tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp.

Tùy theo bản chất của lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ mà người ta chia ra hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

Hấp phụ vật lý gây nên bởi lực Vanderwalls, liên kết này yếu dễ bị phá vỡ.

Hấp phụ hóa học tạo thành lực liên kết hóa học giữa bề mặt chất hấp phụ và phần tử chất bị hấp phụ, liên kết này tương đối bền vững và khó bị phá vỡ.

Thông thường, trong quá trình hấp phụ sẽ xảy ra đồng thời cả hai quá trình hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học. Trong đó, hấp phụ hóa học được coi là trung gian giữa hấp phụ vật lý và phản ứng hóa học.

Cân bằng hấp phụ: quá trình chất khí hoặc chất lỏng hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ là một quá trình thuận nghịch. Các phần tử chất bị hấp phụ khi đã hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ vẫn có thể di chuyển lại pha mang. Theo thời gian, lượng chất bị hấp phụ tích tụ trên bề mặt chất rắn càng nhiều thì tốc độ di chuyển ngược lại pha mang càng lớn. Đến một thời điểm nào đó, tốc độ hấp phụ bằng tốc độ di chuyển ngược lại pha mang (giải hấp) thì quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

Tải trọng hấp phụ cân bằng: biểu thị khối lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ tại trạng thái cân bằng dưới các điều kiện nồng độ và nhiệt độ cho trước.

Tải trọng hấp phụ bão hòa: là tải trọng nằm ở trạng thái cân bằng dưới các điều kiện của hỗn hợp khí, hơi bão hòa.

$$q = (C_i - C_f) \cdot V/m$$

trong đó: V: Thể tích dung dịch (ml)

m: Khối lượng chất hấp phụ (g)

C_i : Nồng độ dung dịch ban đầu (mg/l)

C_f : Nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l)

I.1.2. Động học của quá trình hấp phụ.

Quá trình hấp phụ từ pha lỏng trên bề mặt của chất hấp phụ bao gồm 3 giai đoạn:

- Chuyển chất từ pha lỏng đến bề mặt ngoài của chất hấp phụ: Chất hấp phụ trong pha lỏng sẽ được chuyển dần đến bề mặt của hạt hấp phụ nhờ lực đối lưu. Ở gần bề mặt hạt luôn có lớp màng giới hạn làm cho sự truyền chất và nhiệt bị chậm lại.

- Khuếch tán vào các mao quản của hạt: Sự chuyển chất từ bề mặt ngoài của chất hấp phụ vào bên trong diễn ra phức tạp. Với các mao quản đường kính lớn hơn quãng đường tự do trung bình của phân tử thì diễn ra khuếch tán phân tử. Với các mao quản nhỏ hơn thì khuếch tán Knudsen chiếm ưu thế. Cùng với chúng còn có cơ chế khuếch tán bề mặt, các phân tử di chuyển từ bề mặt mao quản vào trong lòng hạt, đôi khi giống như chuyển động trong lớp màng (lớp giới hạn).

- Hấp phụ: Là bước cuối diễn ra do sự tương tác của bề mặt chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Lực tương tác này là các lực vật lý khác nhau tạo nên một tập hợp bao gồm các phân tử nằm trên bề mặt, như một lớp màng chất lỏng tạo nên trở lực chủ yếu cho giai đoạn hấp phụ, quá trình hấp phụ làm bão hòa dần từng phần không gian hấp phụ, đồng thời làm giảm độ tự do của các phân tử bị hấp phụ nên luôn kèm theo sự tỏa nhiệt.

I.1.3. Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ

a. Mô hình động học hấp phụ

Sự tích tụ chất bị hấp phụ trên bề mặt vật rắn gồm 2 quá trình: Khuếch tán các phân tử chất bị hấp phụ từ pha mang đến bề mặt vật rắn (khuếch tán ngoài) và khuếch tán vào trong lỗ xốp (khuếch tán trong). Như vậy, lượng chất bị hấp phụ trên bề mặt vật rắn sẽ phụ thuộc vào 2 quá trình khuếch tán. Tải trọng hấp phụ sẽ thay đổi theo thời gian cho đến khi quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

Gọi tốc độ hấp phụ là biến thiên độ hấp phụ theo thời gian ta có:

$$r = dx/dt$$

Khi tốc độ hấp phụ phụ thuộc bậc nhất vào sự biến thiên nồng độ theo thời gian thì:

$$r = dx/dt = \beta.(C_i - C_f) - k.(q_{\max} - q)$$

Trong đó β : Hệ số chuyển khối.

C_i : Nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm ban đầu

C_f : Nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm t .

k : Hằng số tốc độ hấp phụ.

q : Tải trọng hấp phụ tại thời điểm t .

q_{\max} : Tải trọng hấp phụ cực đại

b. Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Đường đẳng nhiệt hấp phụ là đường mô tả sự phụ thuộc giữa tải trọng hấp phụ tại một thời điểm vào nồng độ cân bằng của chất hấp phụ trong dung dịch hay áp suất riêng phần trong pha khí tại thời điểm đó. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ có thể xây dựng tại một nhiệt độ nào đó bằng cách cho một lượng các định chất hấp phụ vào một lượng cho trước dung dịch có nồng độ đã biết của chất bị hấp phụ. Sau một thời gian, xác định nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong dung dịch.

Lượng chất bị hấp phụ được tính theo công thức :

$$m = (C_i - C_f).V$$

Trong đó : m : Khối lượng chất bị hấp phụ.

C_i : Nồng độ dung dịch ban đầu (mg/l)

C_f : Nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l)

V : Thể tích dung dịch (ml)

❖ Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Mô tả quá trình hấp phụ một lớp đơn giản phân tử trên bề mặt vật rắn.

Phương trình Langmuir được thiết lập trên các giả thiết sau:

- Các phân tử chất hấp phụ đơn lớp trên bề mặt chất hấp phụ.
- Sự hấp phụ là chọn lọc
- Các phân tử chất hấp phụ độc lập, không tương tác qua lại với nhau.
- Bề mặt chất hấp phụ đồng nhất về mặt năng lượng tức là sự hấp phụ xảy ra trên bất kỳ chỗ nào thì nhiệt độ hấp phụ cũng là một giá trị không thay đổi, trên bề mặt chất hấp phụ không có các trung tâm hoạt động.
- Giữa các phân tử trên lớp bề mặt và bên trong lớp thể tích có cân bằng động học, tức là ở trạng thái cân bằng về tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir :

$$q = q_{\max} \cdot (b \cdot C_f) / (1 + b \cdot C_f)$$

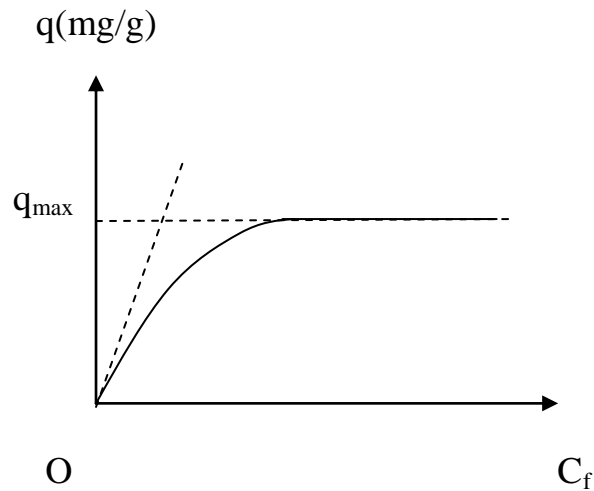
Trong đó : C_f : Nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm t

q : Tải trọng hấp phụ tại thời điểm t .

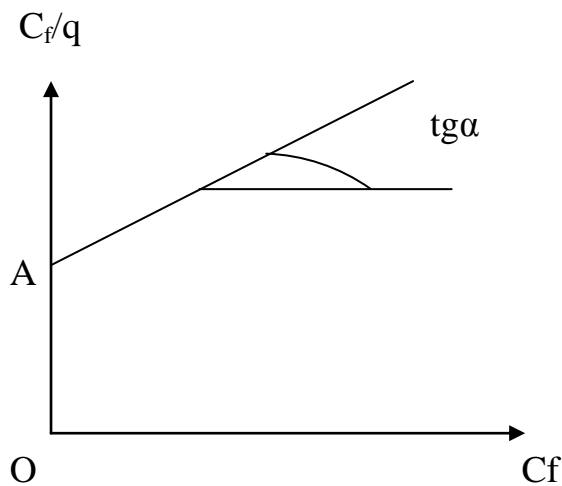
q_{\max} : Hằng số chỉ ra các ái lực của vị trí liên kết trên bề mặt chất hấp phụ (l/mg)

Khi $b \cdot C_f \ll 1$ thì $q = q_{\max} \cdot b \cdot C_f$ mô tả vùng hấp phụ nằm giữa 2 giới hạn trên thì đường đẳng nhiệt biểu diễn là một đoạn cong. Để xác định các hằng số trong phương trình hấp phụ đẳng nhiệt có thể sử dụng phương pháp đồ thị bằng cách đưa phương trình về dạng đường thẳng :

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_f + \frac{1}{q_{\max}} b$$



Hình 1.1 : Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir



Hình 1.2 : Sự phụ thuộc của C_f/q

$$OA = 1/b \cdot q_{\max}$$

$$\text{tg}\alpha = 1/q_{\max}$$

❖ Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Đây là phương trình thực nghiệm có thể sử dụng để mô tả nhiều hệ hấp phụ hóa học hay vật lý. Phương trình này được biểu diễn bằng một hàm mũ :

$$q = k \cdot C^{1/n}$$

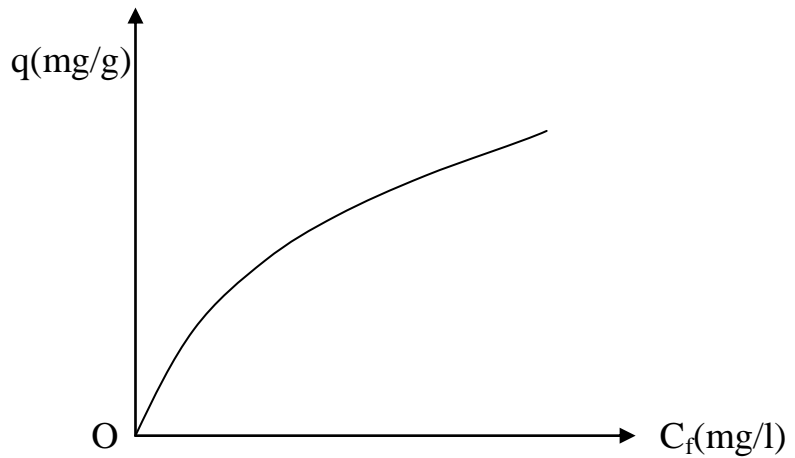
Trong đó :

k : Hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ, diện tích bề mặt và các yếu tố khác.

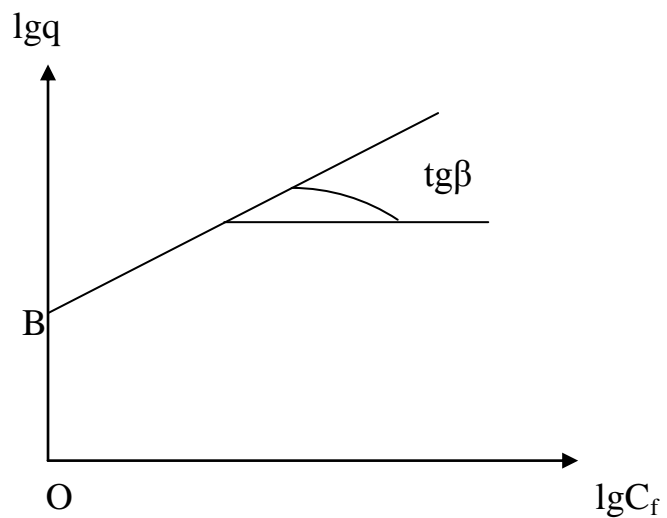
n : Hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ và luôn lớn hơn 1.

Phương trình Freundlich khá sát thực số liệu thực nghiệm cho vùng ban đầu và vùng giữa của vùng hấp phụ đẳng nhiệt.

Để xác định các hằng số, đưa phương trình trên về dạng đường thẳng :



Hình 1.3: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich



Hình1.4: Sự phụ thuộc của lgq vào lgC_f

$$tg\beta = 1/n$$

$$OB = lgk$$

I.1.4. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ và giải hấp

❖ Ảnh hưởng của dung môi

Hấp phụ trong dung dịch là hấp phụ cạnh tranh nghĩa là khi chất tan bị hấp phụ càng mạnh thì dung môi bị hấp phụ càng yếu. Dung môi có sức căng bề mặt

càng lớn thì chất tan càng dễ bị hấp phụ. Chất tan trong dung môi nước bị hấp phụ tốt hơn so với trong dung môi hữu cơ.

❖ Tính chất của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ

Thông thường các chất phân cực dễ hấp phụ lên bề mặt phân cực và các chất không phân cực dễ hấp phụ lên bề mặt không phân cực. Ngoài ra, độ xốp của chất hấp phụ cũng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ. Khi giảm kích thước mao quản trong chất hấp phụ xốp thì sự hấp phụ dung dịch thường tăng lên, nhưng đến giới hạn nào đó khi kích thước mao quản quá nhỏ sẽ cản trở việc đi vào của chất bị hấp phụ.

❖ Ảnh hưởng của nhiệt độ.

Khi nhiệt độ tăng, sự hấp phụ trong dung dịch giảm. Tuy nhiên đối với những cấu tử tan hạn chế, khi tăng nhiệt độ, độ tan tăng làm cho nồng độ của nó trong những dung dịch tăng lên, do vậy khả năng hấp phụ có thể tăng lên.

Bên cạnh đó còn phụ thuộc một số yếu tố khác như sự thay đổi pH của dung dịch, bề mặt riêng của chất bị hấp phụ.

I.1.5. Quá trình hấp phụ động trên cột

Cột hấp phụ là một ống bên trong được nhồi chất hấp phụ, ống này được cố định.

Khi cho một dòng khí hoặc chất lỏng đi qua cột hấp phụ thì sau một thời gian cột hấp phụ được chia thành 3 vùng :

- Vùng 1 : (ứng với đầu vào của cột) : Chất hấp phụ đã bão hòa và đang ở trạng thái cân bằng. Nồng độ chất hấp phụ đúng bằng nồng độ ở lối vào.
- Vùng 2 : Là vùng chuyển tiếp, tại đây nồng độ chất bị hấp phụ thay đổi từ nồng độ đầu đến giá trị 0, vùng này gọi là vùng chuyển khối (là vùng pha lỏng hay pha khí vận chuyển lên bề mặt chất hấp phụ).
- Vùng 3 : (đầu ra của cột) : Tại đây sự hấp phụ chưa xảy ra, nồng độ chất hấp phụ bằng 0.

Theo thời gian, vùng hấp phụ dịch chuyển dần theo chiều dài cột hấp phụ. Khi đỉnh của vùng chuyển khối chạm đến cuối cột thì bắt đầu xuất hiện chất bị hấp phụ ở lối ra. Tại thời điểm này, cần dừng hấp phụ để nồng độ chất bị hấp

phụ ở lõi ra không vượt quá tiêu chuẩn cho phép. Cột hấp phụ sau đó được giải hấp để thực hiện quá trình hấp phụ tiếp theo. Nếu tiếp tục cho dòng chất cần xử lý qua cột thì nồng độ chất hấp phụ ở lõi ra sẽ tăng dần cho tới khi đạt nồng độ ở lõi vào.

Chiều dài của vùng chuyển khối là một yếu tố quan trọng trong việc nghiên cứu quá trình hấp phụ động trên cột. Tỷ lệ chiều dài cột hấp phụ với chiều dài vùng chuyển khối giảm thì khả năng hấp phụ của cột cho một chu trình cũng giảm theo và lượng chất hấp phụ cần thiết cho một quá trình phải tăng lên.

I.2. Một số phương pháp xác định kim loại nặng trong nước. [10]

I.2.1. Phương pháp phân tích trắc quang

Nguyên tắc chung của phương pháp : Muốn xác định cấu tử X nào đó ta chuyển nó thành hợp chất có khả năng hấp phụ ánh sáng, rồi đo sự hấp phụ ánh sáng của nó và suy ra chất cần xác định X.

Những hợp chất có chiều dày đồng nhất trong những điều kiện khác nhau luôn hấp thụ một tỷ lệ bằng nhau của chùm ánh sáng chiếu vào những hợp chất đó.

Biểu thức toán học của định luật :

$$I_{t0} = I_0 \cdot e^{-kl}$$

Trong đó : I : Chiều dày hấp phụ

k: Hệ số tắt, hệ số này chỉ phụ thuộc vào bản chất chất tan và bước sóng ánh sáng chiếu vào dung dịch. Vì vậy phổ hấp phụ cũng là đặc trưng điển hình của các hợp chất màu.

Nguyên tắc: Khi các nguyên tử tồn tại ở trạng thái khí và trên mức năng lượng cơ bản, nếu chiếu vào đám hơi đó một chùm sáng chứa các tia phát xạ đặc trưng của nguyên tử đó thì nó sẽ hấp thụ nguyên tử của kim loại đó. Trong những điều kiện nhất định tồn tại một mối quan hệ giữa cường độ của vạch hấp phụ và nồng độ của nguyên tố trong mẫu theo biểu thức sau:

$$I = K \cdot C^b$$

Trong đó I : Cường độ vạch hấp phụ nguyên tử

K: Hằng số thực nghiệm

C: Nồng độ của nguyên tố cần phân tích trong mẫu

b: Hằng số nằm trong vùng giá trị $0 < b < 1$

Với mỗi vạch phổ hấp phụ luôn tìm thấy được một nồng độ C_0 của nguyên tố phân tích, và nếu:

- $C_x < C_0$ thì luôn có $b=1$

- $C_x > C_0$ thì luôn có $b < 1$ thì quan hệ giữa I và C là tuyến tính. Nếu $b > 1$ thì quan hệ đó không tuyến tính.

- Công thức nêu trên là phương trình cơ sở của phép đo định lượng xác định kim loại theo phổ hấp phụ nguyên tử của chúng.

I.2.2. Phương pháp phân tích cực phổ

Nguyên tắc: Phương pháp này dựa vào việc phân cực nồng độ sinh ra trong quá trình điện phân trên điện cực có bề mặt nhỏ. Dựa vào đường cong có sự phụ thuộc của cường độ dòng biến đổi trong quá trình điện phân với thế đặt vào, có thể xác định định tính và định lượng chất cần phân tích với độ chính xác cao.

Để đảm bảo cho độ chính xác cao người ta thường dùng catot với giọt thủy ngân. Cường độ dòng khuếch tán phụ thuộc vào nồng độ được biểu diễn theo phương trình Incivich:

$$I = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$$

Trong đó: I : Cường độ dòng điện

n : Số e mà ion nhận khi bị khử

F : Hằng số Faraday

D : Hệ số khuếch tán của ion

M : Khối lượng thủy ngân chảy trong máo quản trong 1s

T : Chu kỳ rơi thủy ngân

C : Nồng độ ion cần xác định

I.3. Sơ lược về một số kim loại nặng

I.3.1. Tình trạng nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng. [9]

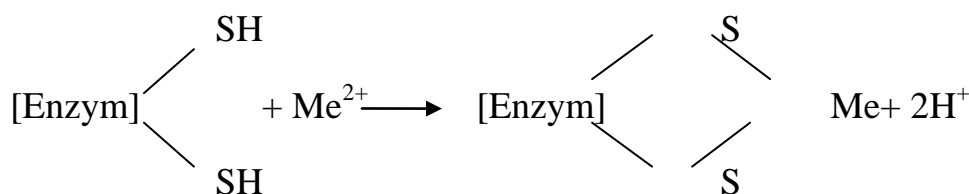
Hiện nay, sự phát triển mạnh mẽ của các khu công nghiệp, khu chế xuất đã dẫn tới sự tăng nhanh hàm lượng kim loại nặng trong các nguồn nước thải. Tại các thành phố lớn như Hà Nội và Hồ Chí Minh, hàng trăm các cơ sở sản xuất đã, đang gây ô nhiễm các nguồn nước do không có công trình xử lý các kim loại nặng. Hơn thế nữa, mức độ ô nhiễm kim loại nặng ở các khu công nghiệp, khu

chế xuất, cụm công nghiệp tập trung là rất lớn. Ở thành phố Thái Nguyên, nước thải từ các cơ sở sản xuất giấy, luyện gang thép, kim loại màu chưa được xử lý thải trực tiếp ra sông Cầu. Hàng trăm làng nghề đúc đồng, nhôm, chì thuộc các tỉnh thuộc lưu vực sông Cầu với lưu lượng hàng ngàn m³/ngày không qua xử lý, gây ô nhiễm nghiêm trọng nguồn nước và môi trường khu vực. Theo các số liệu phân tích cho thấy, hàm lượng các kim loại nặng trong nguồn nước nơi tiếp nhận nước thải đều xấp xỉ hoặc vượt quá tiêu chuẩn cho phép.

I.3.2. Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người và môi trường.[10]

Các kim loại nặng ở nồng độ vi lượng là các nguyên tố dinh dưỡng cần thiết cho sự phát triển bình thường của con người. Tuy nhiên, nếu vượt quá hàm lượng cho phép, chúng lại gây ra các tác động hết sức nguy hại đến sức khỏe con người.

Các kim loại nặng xâm nhập vào cơ thể con người thông qua các chu trình thức ăn. Khi đó, chúng sẽ tác động đến các quá trình sinh hóa và trong nhiều trường hợp dẫn đến hậu quả nghiêm trọng. Về mặt sinh hóa, các kim loại nặng có ái lực lớn với các nhóm -SH-SCH₃ của các nhóm enzyme trong cơ thể. Vì thế, các enzyme bị mất hoạt tính, cản trở quá trình tổng hợp protein trong cơ thể:



Một nguyên nhân khác khiến cho kim loại nặng hết sức độc hại là do chúng có thể chuyển hóa và tích lũy trong cơ thể con người hay động vật thông qua chuỗi thức ăn của hệ sinh thái. Quá trình này bắt đầu với nồng độ thấp của các kim loại nặng tồn tại trong nước hoặc trong cặn lắng rồi sau đó mới được tích lũy nhanh chóng trong các loài thực vật hay động vật sống dưới nước hoặc trong cặn lắng rồi luân chuyển dần qua các mắt xích của chuỗi thức ăn và cuối cùng đến sinh vật bậc cao thì nồng độ kim loại nặng đã đủ lớn để gây ra độc hại như phân hủy AND, gây ung thư...

Các kim loại nặng ở hàm lượng nhỏ là những nguyên tố vi lượng hết sức cần thiết cho cơ thể người và sinh vật. Chúng tham gia cấu thành nên các enzym, các vitamin, đóng vai trò quan trọng trong trao đổi chất... Ví dụ như một lượng nhỏ đồng rất cần thiết cho động vật và thực vật. Người lớn mỗi ngày cần khoảng 2mg đồng (đồng là thành phần quan trọng của các enzyme như oxidaza, tirozinaza, uriaza, citorom và galactosa) nhưng khi hàm lượng kim loại vượt quá ngưỡng quy định sẽ gây ra tác động xấu như nhiễm độc mãn tính thậm chí ngộ độc cấp tính dẫn đến tử vong

1.4. Vai trò và độc tính của Crom. [11,12]

1.4.1. Vai trò của Crom

Mãi tới thế kỷ 18, nguyên tố crôm mới được phát hiện ra. Kể từ đó người ta đã phát hiện nhiều điều thú vị về chất này như vai trò của crôm trong y học chữa bệnh và cả trong mỹ phẩm. Crom được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực:

- Trong ngành luyện kim, để tăng cường khả năng chống ăn mòn và đánh bóng bề mặt:
 - Làm thuốc nhuộm và sơn:
 - Là một chất xúc tác.
 - Cromit được sử dụng làm khuôn để nung gạch, ngói.
 - Các muối crom
 - Ôxít crom (IV) (CrO_2) được sử dụng trong sản xuất băng từ, trong đó độ kháng từ cao hơn so với các băng bằng ôxít sắt tạo ra hiệu suất tốt hơn.
 - Trong thiết bị khoan giếng như là chất chống ăn mòn.
 - Trong y học, như là chất phụ trợ ăn kiêng để giảm cân, thông thường dưới dạng clorua crom (III) hay picolinat crom (III) (CrCl_3).
 - Hexacacbonyl crom ($\text{Cr}(\text{CO})_6$) được sử dụng làm phụ gia cho xăng.
 - Borua crom (CrB) được sử dụng làm dây dẫn điện chịu nhiệt độ cao.
 - Sulfat crom (III) ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) được sử dụng như là chất nhuộm màu xanh lục trong các loại sơn, đồ gốm sứ, véc ni và mực cũng như trong quy trình mạ crom

1.4.2. Cảnh báo tác hại của Cr.

Crom kim loại và các hợp chất crom (III) thông thường không được coi là nguy hiểm cho sức khỏe, nhưng các hợp chất crom hóa trị sáu (crom VI) lại là độc hại nếu nuốt/hít phải. Phần lớn các hợp chất crom (VI) gây kích thích mắt, da và màng nhầy, có thể gây bệnh đối với những người có cơ địa dị ứng. Crom(VI) có trong thành phần của xi măng Portland có thể gây bệnh dị ứng xi măng với những người có cơ địa dị ứng hoặc có thời gian tiếp xúc qua da thường xuyên và đủ lâu với xi măng. Phơi nhiễm kinh niên trước các hợp chất crom (VI) có thể gây ra tổn thương mắt vĩnh viễn, nếu không được xử lý đúng cách. Crom (VI) được công nhận là tác nhân gây ung thư ở người. Tại Hoa Kỳ, cuộc điều tra của Erin Brockovich về việc xả crom hóa trị 6 vào nguồn nước sinh hoạt là cốt truyện của bộ phim điện ảnh cùng tên.

Tổ chức y tế thế giới (WHO) khuyến cáo hàm lượng cho phép tối đa của crom (VI) trong nước uống là 0,05 miligam trên một lít.

Do các hợp chất của crom đã từng được sử dụng trong thuốc nhuộm và sơn cũng như trong thuộc da, nên các hợp chất này thông thường hay được tìm thấy trong đất và nước ngầm tại các khu vực công nghiệp đã bị bỏ hoang. Các loại sơn lót chứa crom hóa trị 6 vẫn còn được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng sửa chữa lại tàu vũ trụ vào ô tô.

1.4.3. Quy chuẩn Việt Nam về nước thải. [1]

Quy chuẩn Việt Nam về nước thải công nghiệp – QCVN40:2011/BTNMT (với Crom(VI)) được trình bày như sau

Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn	
		A	B
Crom(VI)	mg/l	0,05	0,1

Trong đó:

- Cột A quy định giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả vào các nguồn tiếp nhận là các nguồn nước được dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt;

- Cột B quy định giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả vào các nguồn tiếp nhận là các nguồn nước không dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt;

I.5. Một số hướng nghiên cứu sử dụng nhóm nguyên liệu tự nhiên, phụ phẩm và các phế thải nông nghiệp làm vật liệu hấp phụ. [9]

Ngày nay, để tách các ion kim loại nặng ra khỏi môi trường nước có nhiều phương pháp được áp dụng như: phương pháp hóa lý, phương pháp sinh học, phương pháp hóa học... Trong đó, phương pháp hấp phụ được áp dụng rộng rãi và cho kết quả rất khả thi. Một trong những vật liệu được sử dụng để hấp phụ kim loại đang được nhiều nhà khoa học quan tâm là các phụ phẩm nông nghiệp dễ kiếm và rẻ tiền như:

- *Vỏ lạc*: Được sử dụng để chế tạo than hoạt tính với khả năng tách loại Cd(II) rất cao. Chỉ cần hàm lượng than hoạt tính là 0,7g/l có thể hấp phụ dung dịch chứa Cd(II) nồng độ 20mg/l. Nếu so sánh với các loại than hoạt tính dạng viên có trên thị trường thì khả năng hấp phụ của nó cao gấp 31 lần.

- *Bã mía*: Được đánh giá như phương tiện lọc chất bẩn từ dung dịch nước và được ví như than hoạt tính trong việc tách loại các ion nặng như: Cr(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II),... Ngoài ra còn có khả năng hấp phụ tốt với dầu.

- *Lõi ngô*: Nhóm nghiên cứu trường Đại Học North Carolina (Hoa Kỳ) đã tiến hành nghiên cứu và đề xuất quy trình xử lý lõi ngô bằng dung dịch chứa NaOH và H₃PO₄ để chế tạo vật liệu hấp phụ kim loại nặng. Hiệu quả xử lý của vật liệu hấp phụ tương đối cao. Dung dịch hấp phụ cực đại của hai kim loại nặng Cu và Cd lần lượt là 0,39 và 0,62 mmol/g vật liệu.

- *Vỏ sầu riêng*: có khả năng hấp phụ tốt đối với nhiều ion kim loại nặng, như: Cu, Zn, Cr(VI) và các hợp chất hữu cơ. Vỏ sầu riêng sau khi được xử lý với NaOH hay Axit citric thì dung lượng hấp phụ cực đại đạt đến 99%.

- Ngoài ra còn nhiều nguyên liệu tự nhiên khác cũng có khả năng hấp phụ kim loại nặng: Bã chè, cafe, lá thông, rom, mạt cưa...

I.6. Sầu riêng [13]

I.6.1. Tên gọi

Sầu riêng là loại cây ăn quả thuộc chi *Durio* (chi sầu riêng) được biết đến rộng rãi tại Đông Nam Á, người Khmer gọi là turen và người Mã Lai - Nam Dương gọi là Djoerian (về sau viết là Doerian). Ngày nay hầu hết các quốc gia trên thế giới gọi loài cây này là Durian



Hình 1.5. Cây sầu riêng

I.6.2 Hình thái học

Cây sầu riêng có thể cao tới 40 mét. Lá luôn xanh, đối xứng hình êlip đến hình thuôn dài từ 10-18 cm. Hoa nở từng chùm từ 3-30 trên cành lớn và thân, mỗi hoa có đài hoa và 5 (ít khi 4 hay 6) cánh hoa.

Trái sầu riêng chín sau 3 tháng sau khi thụ phấn. Trái có thể dài tới 40 cm và đường kính 30 cm, nặng từ 1 đến 5 kg. Trái có thể mọc trên thân cây, cành. Sầu riêng có thể có trái sau khi trồng 4 tới 5 năm. Màu của trái có thể từ xanh sang nâu, hình dạng thuôn đến tròn. Bên ngoài có lớp vỏ cứng bao với gai

nhọn, và mùi nồng đặc trưng tỏa từ thịt bên trong. Nhiều người xem đó là thơm, nhưng có người cho đó là thối. Cả hai kết quả phẩm bình, tuy mâu thuẫn nhưng đều có lý. Trong trái sầu riêng chín, theo các chuyên gia hóa học, có hơn 100 chất, trong đó có một số thuộc ête (ether) thơm, và một số ête thối, có thành phần lớn lưu huỳnh. Thơm hay thối là kết quả của khứu giác cá nhân: tiếp nhận ête thơm trước tiên, hay tiếp nhận ête thối trước tiên mà thối.

I.6.3. Vỏ quả sầu riêng

Là phần bỏ đi từ quả sầu riêng. Trong 1 quả sầu riêng phần vỏ chiếm tới 60 – 70% khối lượng quả.



Hình 1.6. Vỏ quả sầu riêng

Công dụng của vỏ quả sầu riêng:

Trong y học:

Theo Đông y vỏ quả sầu riêng có vị đắng, tính ấm, có tác dụng ích khí, tiêu thực, cầm mồ hôi, làm ấm phổi để chữa ho, thường được dùng làm thuốc bổ khí, chữa đầy bụng, khó tiêu, ho do hàn, cảm sốt. Ngày dùng 15 - 20g, thái nhỏ nấu nước uống.

- Trong phân tích xử lý nước thải

Cũng được ứng dụng rất nhiều trong việc chiết tách làm vật liệu hấp phụ : dầu tràn, kim loại nặng ...

1.6.4. Thành phần hóa học của vỏ quả sầu riêng [2,3,6]

Trong vỏ quả sầu riêng có hai thành phần cấu trúc cơ bản là xenlulo chiếm khoảng 80% và lignin chiếm khoảng 20 % . Chúng khác nhau về trọng lượng phân tử, cấu trúc, tính chất hóa học ...

1.6.4.1. Xenlulo

Xenlulo là dạng tinh bột đại phân tử, được chia làm hai loại: loại phi dung

tính và khả dụng tính.

- Tính chất vật lý

Xenlulo là chất rắn dạng sợi, có màu trắng, không mùi, không vị. Có tính bền vững cơ học cao, chịu được nhiệt độ đến 200°C mà không bị phân hủy. Tỷ trọng lúc khô là 1.45, khi khô xenlulo dai và khi thấm nước nó mềm đi.

Xenlulo không tan trong nước và các dung môi hữu cơ nhưng tan trong dung dịch Schweizer (dung dịch Cu(OH)₂ tan trong ammoniac NH₃), axit vô cơ mạnh như: HCl, HNO₃... và một số dung dịch muối: ZnCl₂, PbCl₂...

- Tính chất hóa học

- Phản ứng thủy phân:

Xenlulo được cấu tạo bởi các mắt xích β-D-glucose liên kết với nhau bằng liên kết 1,4 glucosid, do vậy liên kết này thường không bền.

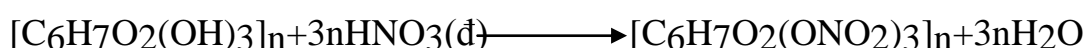
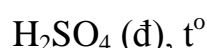
Đun nóng xenlulo trong dung dịch acid vô cơ đặc thu được glucose.

Phương trình phản ứng :



- Phản ứng với acid vô cơ :

Đun nóng xenlulo trong hỗn hợp acid nitric đặc và acid sunfuric đặc thu được xenlulo nitrat.



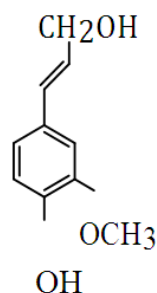
Xenlulo là thành phần chủ yếu cấu tạo nên vách tế bào thực vật, tạo nên bộ khung của cây.

Xenlulo là hợp chất hữu cơ nhiều nhất trong tự nhiên, chiếm khoảng 50% cacbon hữu cơ của khí quyển.

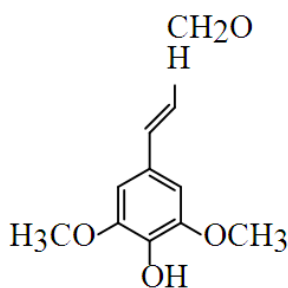
1.6.4.2. Lignin

Lignin là nhựa nhiệt dẻo, mềm đi dưới tác dụng của nhiệt độ và bị hòa tan trong một số hợp chất hóa học. Trong gỗ, bản thân lignin có màu trắng. Lignin có cấu trúc phức tạp, là một polyphenol có mạng không gian mở. Thành phần thay đổi theo từng loại gỗ, tuổi cây hoặc vị trí của nó trong gỗ. Cấu trúc

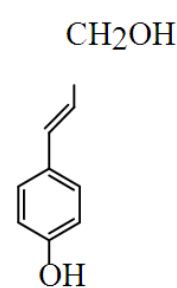
đơn vị cơ bản là phenyl propan. Từ đơn vị cơ bản là phenyl propan và cấu trúc điển hình được đề nghị cho lignin là Guaicyl propan (G), Syringyl propan (S) và Parahydroxyphenyl propan (P)



trans-Coniferyl alcohol
(dạng Guaicyl – G)



trans-Sinapyl alcohol
(dạng Syringyl – S)



trans-p-Coumaryl alcohol
(dạng Parahydroxyphenyl – P)

Lignin là hợp chất có hoạt tính cao, trong phân tử có các nhóm chức đáng chú ý: nhóm –OH của phenol, nhóm –OH ancol bậc 1 và bậc 2, nhóm –OCH₃ (metoxy), nhóm cacbonyl và khả năng enol hóa cho sản phẩm có 1 liên kết đôi và một nhóm –OH.

Lignin rất dễ bị oxi hóa trong điều kiện trung bình, cho sản phẩm là axit thơm như axit benzoic, protocatechic. Lignin bị oxi hóa trong điều kiện mạnh hơn cho sản phẩm là axit như axetic, oxalic, succinic.

1.6.5 . Chiết tách xenlulozo từ vỏ quả sần riêng[2,3]

Trong vỏ quả sần riêng có hai thành phần chủ yếu là xenlulo và lignin. Nên chiết xenlulo từ vỏ quả sần riêng thực chất là quá trình loại bỏ lignin từ vỏ sần riêng.

Để loại bỏ lignin từ vỏ quả sần riêng, ta thực hiện quá trình nấu với tác chất nấu thích hợp. Tác chất có tác dụng thúc đẩy quá trình nấu và làm cho việc tách xenlulo diễn ra dễ dàng và với hiệu suất cao hơn.

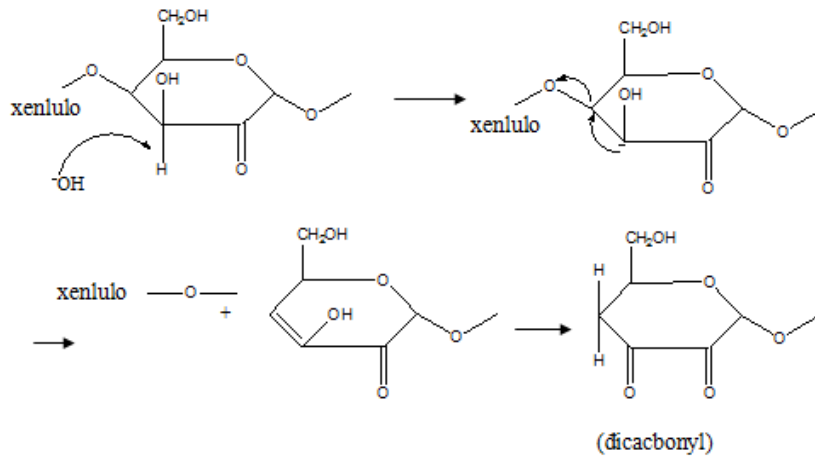
Để tách xenlulo thì trong thực tế, người ta sử dụng rất nhiều tác chất nấu khác nhau nhưng việc sử dụng tác chất nấu NaOH đạt được hiệu suất cao và giảm thiểu được nguy cơ ô nhiễm môi trường hơn những tác chất khác. Nên, trong khóa luận này chúng tôi sử dụng tác chất nấu là NaOH.

Trong quá trình nấu với tác chất nấu là NaOH xảy ra rất nhiều phản ứng,

nhưng có một số phản ứng quan trọng như sau :

- Thủy phân xenlulo trong môi trường kiềm

Cấu trúc xenlulo bị oxi hóa tại C₂ hoặc C₃ khá nhạy với dung dịch kiềm. Sự phân hủy đại phân tử xenlulo được tiến hành trước tiên qua sự hình thành một ion, rồi kế đó dịch chuyển điện tử và gây ra phản ứng cắt mạch



- Phản ứng thủy phân lignin trong môi trường kiềm

Trong môi trường kiềm, ở nhiệt độ cao, lignin có thể bị thủy phân, thực chất là sự cắt đứt các liên kết ete. Luôn có sự hình thành cấu trúc trung gian là metylen quinon (II), lúc này liên kết α -O-4 bị bẻ gãy. Tiếp theo là phản ứng cắt mạch của liên kết β -O-4, có sự hình thành của nhóm cacbonyl tại C β . Các cấu trúc cacbonyl này trong điều kiện nấu xenlulo (t^0 cao, pH kiềm) có thể tham gia phản ứng ngưng tụ.

CHƯƠNG II. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

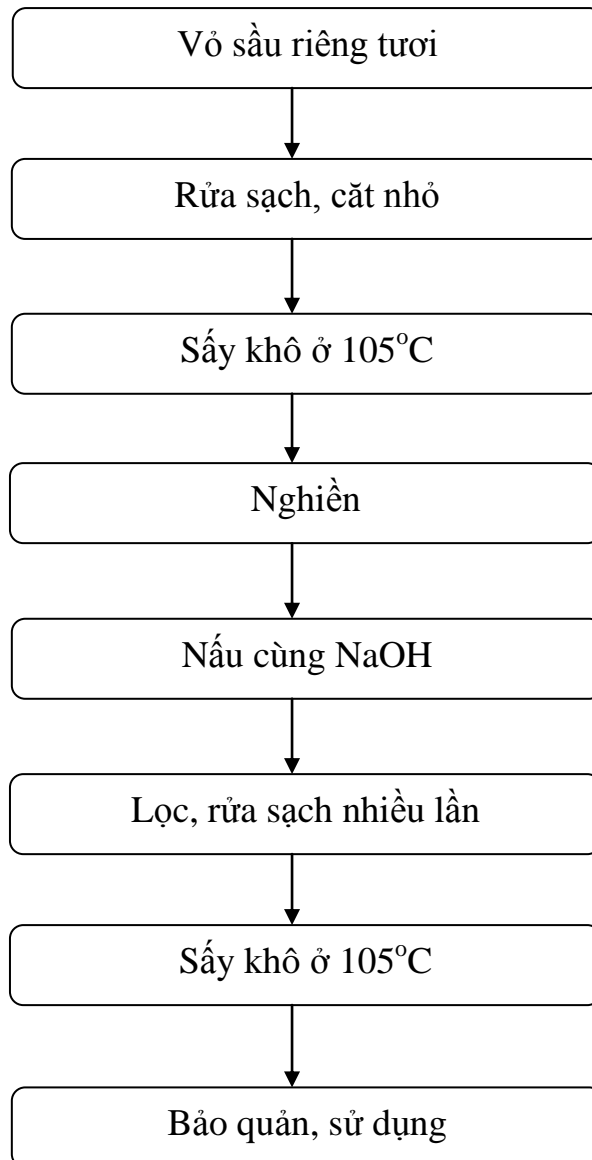
II.1. Mục tiêu và đối tượng

II.1.1. Mục tiêu nghiên cứu

Chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ sấu riêng và khảo sát khả năng hấp phụ Cr^{6+} của VLHP biến tính từ vỏ sấu riêng.

II.1.2. Đối tượng nghiên cứu

Nguyên liệu là vỏ sấu riêng được sơ chế và sau đó biến tính với soda (NaOH) trong phòng thí nghiệm theo sơ đồ sau:



Thuyết minh quy trình:

- Vỏ sầu riêng tươi ban đầu được đem rửa sạch, gọt bỏ phần lõi và cắt nhỏ 1cm^2 . Đem sấy khô ở nhiệt độ 105°C rồi tiến hành nghiền nhỏ như xơ ruốc.
- Đun cùng NaOH sau đó đem rửa sạch nhiều lần đến khi kiểm tra pH còn khoảng 6.5-7 thì tiếp tục đem sấy khô ở 105°C .
- Bảo quản và sử dụng VLHP biến tính.

II.1.3. Dụng cụ

Máy lắc June HY-4

Máy khuấy

Cân phân tích Adxenture

Máy đo quang HACH DR/2010

Tủ sấy

Bình định mức: 50ml, 100ml, 250ml, 500ml, 1000ml

Bình nón 250ml

Phễu chiết 250ml

Phễu lọc và giấy lọc

Một số dụng cụ phụ trợ khác

II.1.4. Hóa chất

Nước cất 2 lần

Axit H_2SO_4 10%

Axit H_2SO_4 1:1

Axit H_3PO_4 đặc 85 %

NaOH tinh thể: 500g

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 2.8285 g

Dung dịch NaOH 1N

Dung dịch chuẩn diphenylcarbazide 0.5%: hòa tan 0.5g diphenylcarbazide trong 100ml axeton.

Axit HNO_3 1M

II.2. Các phương pháp nghiên cứu

II.2.1. Phương pháp trắc quang xác định Crom

a. Nguyên tắc của phương pháp

Cr^{6+} được xác định bằng phương pháp trắc quang dựa trên phản ứng tạo màu của nó với thuốc thử hữu cơ diphenylcacbazite. Trong môi trường axit, Cr^{6+} tác dụng với diphenylcacbazite tạo thành hợp chất màu tím đỏ, có độ hấp phụ cực đại ở bước sóng 540 nm. Độ đậm nhạt của dung dịch tỷ lệ với hàm lượng Cr^{6+} trong dung dịch, dựa vào mật độ quang để xác định lượng Cr^{6+} còn lại.

b. Cách pha dung dịch chuẩn $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ có nồng độ 1000mg/l; 50mg/l; 100mg/l; 150mg/l; 200mg/l; 250mg/l; 300mg/l.

Dung dịch gốc: Hòa tan 2.8285g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ đã sấy khô ở 105°C , thêm nước cất thành 1l; 1ml dung dịch này có chứa 1mg Cr^{6+} . Vậy dung dịch có nồng độ 1000mg/l

Dung dịch 1 (50mg/l): Lấy 50ml dung dịch gốc pha loãng thành 1l ta được dung dịch 1 có nồng độ $\text{Cr}^{6+} = 50\text{mg/l}$

Dung dịch 2 (100mg/l): Lấy 100 ml dung dịch gốc pha loãng thành 1l ta được dung dịch 2 có nồng độ $\text{Cr}^{6+} = 100\text{mg/l}$

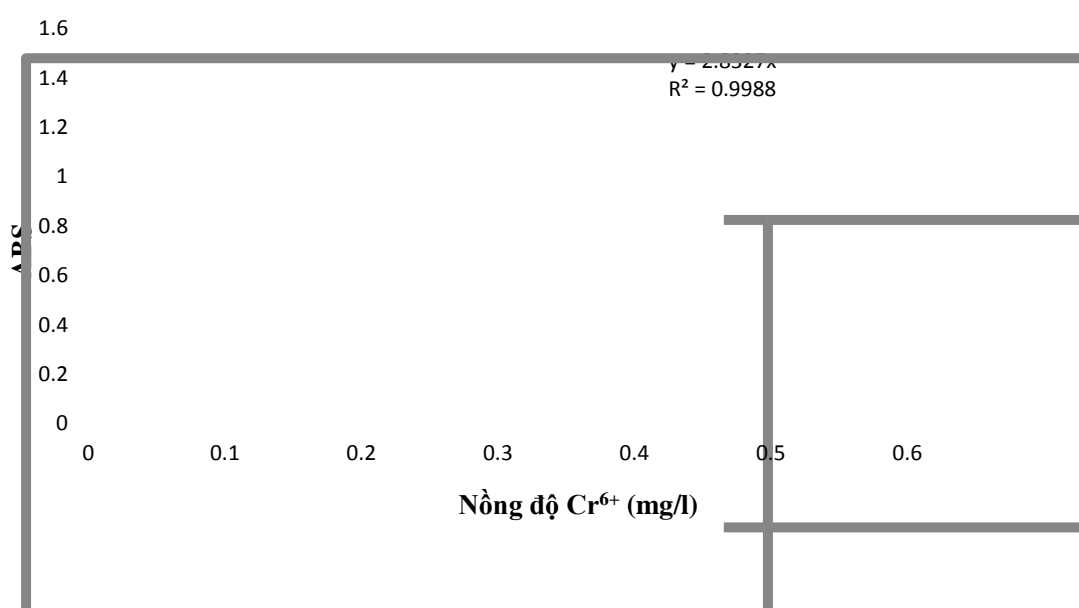
Ta làm tương tự để thu được dung dịch 3; 4; 5; 6 có nồng độ Cr^{6+} lần lượt là 150mg/l; 200mg/l; 250mg/l; 300mg/l.

c. Xây dựng đường chuẩn xác định Cr^{6+} theo phương pháp trắc quang

Lấy 6 bình định mức có dung tích 100ml, đánh số theo thứ tự từ 1 đến 6. Lấy lần lượt vào mỗi bình dung dịch Cr^{6+} có nồng độ 10.4 mg/l như sau: 0; 1; 2; 3; 4; 5 ml. Thêm vào mỗi bình 2 - 3 giọt phenolphthalein, nếu dung dịch có màu hồng thì thêm từng giọt dung dịch H_2SO_4 10% tới khi dung dịch mất màu. Nếu dung dịch không màu thì thêm từng giọt NaOH 1N cho tới khi dung dịch có màu hồng. Sau đó thêm vào mỗi bình 1ml dung dịch H_2SO_4 1:1 và cho tiếp vào 0.2ml H_3PO_4 đặc, 2ml dung dịch diphenylcarbazine 0.5%, thêm nước cất tới vạch định mức 100ml, lắc đều. Để ổn định từ 5 - 10 phút rồi đem đo mật độ quang của dãy dung dịch trên so với mẫu trắng. Kết quả được trình bày trong bảng 2.1.

Bảng 2.1. Kết quả xác định đường chuẩn Crom

STT	V (ml)	Cr ⁶⁺ (mg/l)	ABS
1	0	0	0
2	1	0.104	0.304
3	2	0.208	0.589
4	3	0.312	0.864
5	4	0.416	1.156
6	5	0.520	1.501



Hình 2.1. Đường chuẩn xác định Cr⁶⁺

II.2.2 Xử lý vỏ sấu riêng bằng phương pháp kiềm (NaOH)

- Hỗn hợp vỏ quả sấu riêng và dung dịch nấu được gia nhiệt trong cốc thủy tinh
- Quá trình nấu thực hiện liên tục trong thời gian tối ưu trên bếp điện.

Diễn biến trong quá trình nấu được theo dõi qua % lignin bị loại của vỏ quả sấu riêng sau khi nấu. Lấy lượng vỏ sấu riêng sau khi nấu đem sấy khô, cân khối lượng giảm sau khi nấu chính là khối lượng của lignin.

Khối lượng lignin giảm sau khi nấu được tính theo công thức:

$$m_0 - m = x$$

Trong đó: m_0 là khối lượng vỏ quả sấu riêng ban đầu

m là khối lượng vỏ quả sấu riêng sau khi nấu x là khối lượng giảm sau khi nấu

Như ta đã biết trong vỏ sấu riêng thành phần lignin chiếm 20% nên % lignin bị loại sẽ được tính theo công thức :

$$\% \text{ lignin bị loại} = 5x / m_0 (\%)$$

II.2.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tách chiết xenlulo từ vỏ sấu riêng:

Chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố như: thời gian nấu,

Khối lượng vật liệu, nồng độ NaOH đến quá trình chiết xenlulo từ vỏ quả sấu riêng theo phương pháp kiềm.

II.2.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến hiệu suất chiết tách Xenlulo.

Cho lần lượt vào 6 bình tam giác 250ml: 3; 4; 5; 6; 7; 8 g NaOH tinh thể. Sau đó thêm vào mỗi bình 200ml nước cất và lắc đều đến khi không còn vẩn trắng ở đáy. Cân 2g vật liệu sơ chế cho vào lắc đều và đem đun sôi ở thời gian 60 phút trên bếp điện. Sau đó đem rửa sạch vật liệu bằng nước cất rồi cho vào tủ sấy ở 105°C trong 3h. Cân và xác định khối lượng vật liệu giảm sau biến tính. Khối lượng vật liệu giảm sau biến tính chính là khối lượng lignin bị loại. Từ kết quả thí nghiệm này xác định được lượng NaOH tối ưu cho chiết tác Xenlulo.

II.2.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian nấu đến hiệu suất chiết tách Xenlulo.

Làm tương tự như với khảo sát nồng độ NaOH nhưng sử dụng lượng NaOH tối ưu (theo thí nghiệm II.2.3.1) và đun ở các mốc thời gian 30,45,60,75,90,105 phút. Xác định lượng Lignin bị loại và thời gian đun tối ưu.

II.2.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến hiệu suất chiết tách Xenlulo.

Làm tương tự như với khảo sát như với 2 phương án trên nhưng đun trong thời gian tối ưu, lượng vật NaOH tối ưu và lần lượt: 1; 2; 3; 4; 5; 6 g vật liệu sơ chế. Xác định lượng Lignin bị loại và khối lượng vật liệu tối ưu.

II.2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ từ vỏ sấu riêng

Để khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu vỏ sấu riêng, ta tiến hành như sau:

- Chuẩn bị 2 bình nón 250ml, đánh dấu phân biệt
- Cho vào mỗi bình 1g nguyên liệu, vật liệu vỏ sấu riêng
- Thêm vào mỗi bình 100ml dung dịch Cr^{6+} 50mg/l
- Lắc các bình trên máy lắc 75 phút, đem lọc và phân tích dung dịch lọc như trình tự phân tích.

- So sánh hiệu suất hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu vỏ sấu riêng

II.2.5. Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng hấp phụ Cr^{6+} của vật liệu hấp phụ.

II.2.5.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Cr^{6+} của VLHP.

Một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ của vật liệu là pH, để khảo sát ảnh hưởng của pH tiến hành như sau:

Cân chính xác 1g VLHP cho vào bình nón 250 thêm vào 100 ml dung dịch Cr^{6+} 50mg/l, điều chỉnh pH từ 2-7. Đem lắc trong 75'. Lọc lấy dung dịch phân tích lại nồng độ Cr^{6+} sẽ xác định được pH tối ưu.

II.2.5.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Phương pháp khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của VLHP BT được tiến hành như sau:

Cân chính xác 1g vật liệu hấp phụ cho vào bình 250, thêm vào 100ml dung dịch Cr^{6+} 50mg/l, điều chỉnh về pH tối ưu. Đem lắc trong các khoảng thời gian khác nhau: 45; 60; 75; 90; 105; 120 phút. Lọc lấy dung dịch đem phân tích lại nồng độ Cr^{6+} sẽ xác định được thời gian đạt cân bằng hấp phụ.

II.2.5.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến hiệu suất hấp phụ Cr^{6+} .

Cân chính xác 1; 1.5; 2; 2.5; 3; 3.5 g vật liệu vào bình nón 250ml, thêm vào 100ml dung dịch Cr^{6+} 50mg/l. Điều chỉnh về pH tối ưu, lắc trong thời gian tối

ưu. Lọc lấy dung dịch phân tích lại nồng độ Cr^{6+} sẽ xác định được khối lượng vật liệu tối ưu.

II.2.5.4. Xác định tải trọng hấp phụ cực đại của VLHP.

Dựa vào kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ và các điều kiện tối ưu, tiến hành khảo sát quá trình hấp phụ theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, sau đó dựa vào đường đẳng nhiệt hấp phụ để xác định các thông số đặc trưng của quá trình hấp phụ.

Cân chính xác 2g VLHP vào bình nón 250ml, thêm vào 100ml dung dịch Cr^{6+} có nồng độ 50; 100; 150; 200; 250; 300 mg/l tiến hành lắc trong cùng điều kiện tối ưu. Sau đó lọc lấy dung dịch và phân tích lại nồng độ Cr^{6+} . Tính toán để tìm ra tải trọng hấp phụ cực đại của VLHP.

II.2.6. Nghiên cứu khả năng giải hấp và tái sinh VLHP

II.2.6.1. Nghiên cứu khả năng giải hấp.

Cân chính xác 2g VLHP. Lấy 100ml dung dịch Cr^{6+} có nồng độ 50mg/l, điều chỉnh về pH tối ưu ở thí nghiệm II.2.5.1 và đem lắc trong thời gian tối ưu. Sau đó đo nồng độ dung dịch đã qua xử lý, từ đó sẽ tính được lượng Cr^{6+} mà vật liệu đã hấp phụ được.

Rửa vật liệu đã hấp phụ bằng dung dịch HNO_3 1M nhiều lần, mỗi lần bằng 50ml dung dịch HNO_3 . Xác định nồng độ Cr^{6+} sau giải hấp bằng phương pháp trắc quang. Từ đó tính được hàm lượng Cr^{6+} đã được rửa giải.

II.2.6.2. Nghiên cứu khả năng tái sinh của vật liệu.

Dùng 2g VLHP sau khi giải hấp, tiếp tục cho hấp phụ với 100ml dung dịch Cr^{6+} nồng độ 50mg/l. Xác định hiệu suất hấp phụ của vật liệu tái sinh.

CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

III.1. Kết quả ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình tác xenlulo từ vỏ quả sầu riêng

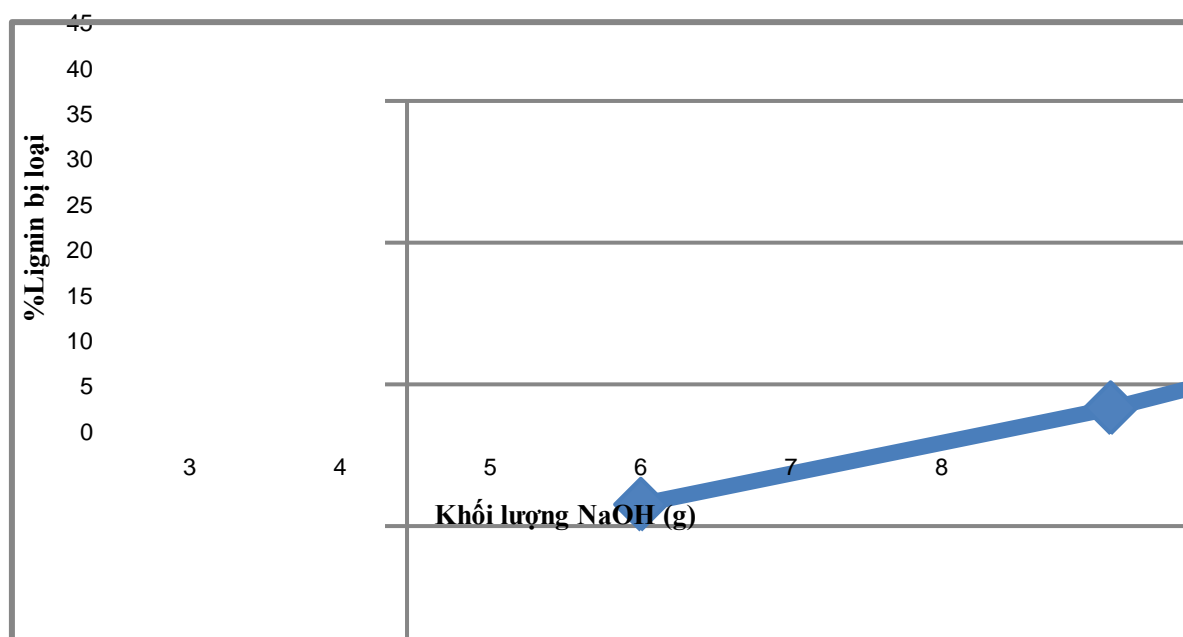
III.1.1. Ảnh hưởng của khối lượng NaOH

Cho lần lượt vào 6 bình tam giác 250ml: 3,4,5,6,7,8 g NaOH tinh thể. Sau đó thêm vào mỗi bình 200ml nước cất và lắc đều đến khi không còn vẩn trắng ở đáy. Cân 2g VLHP sơ chế cho vào lắc đều và đem đun sôi ở thời gian 60 phút. Sau đó đem rửa sạch vật liệu và cho vào tủ sấy ở 105°C trong 3h.

Kết quả ảnh hưởng của khối lượng NaOH đến % lignin bị loại được trình bày ở bảng 3.1 và hình 3.1.

Bảng 3.1: Ảnh hưởng của khối lượng NaOH đến % lignin bị loại.

STT	Khối lượng NaOH (g)	Khối lượng vật liệu sau nấu (g)	% Lignin bị loại
1	3	2.768	30.8
2	4	2.632	34.2
3	5	2.464	38.4
4	6	2.34	41.5
5	7	2.3398	41.505
6	8	2.3397	41.508



Hình 3.1: Ảnh hưởng của khối lượng NaOH đến % lignin bị loại

Nhận xét: Kết quả thí nghiệm cho thấy, khi tăng nồng độ NaOH, hiệu suất tách loại lignin tăng lên. Khối lượng NaOH tăng từ 3g đến 5g, hiệu suất loại lignin tăng từ 30.8 -> 41.5%. Tiếp tục tăng khối lượng NaOH lên 6,7,8g thì hiệu suất loại lignin tăng không đáng kể.

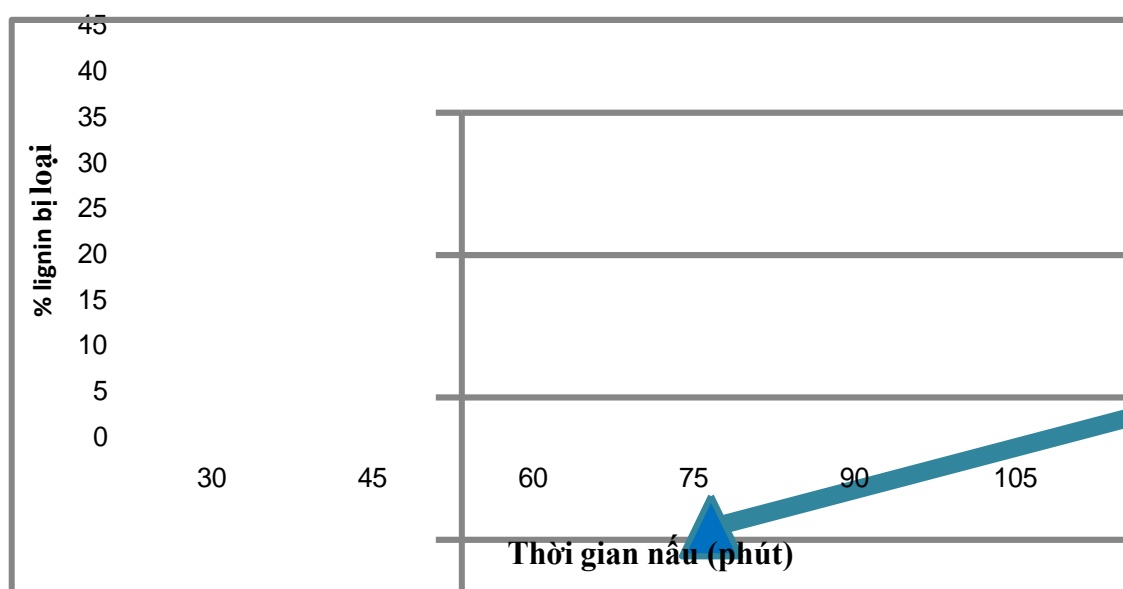
Có thể giải thích như sau : Khi khối lượng NaOH tăng lên thì phản ứng tách xenlulo diễn ra dễ dàng hơn. Nhưng khi khối lượng NaOH càng tăng thì phản ứng ngưng tụ lignin càng tăng, hai phản ứng này cạnh tranh nhau. Với khối lượng NaOH là 5g đã gần tới điểm cân bằng của phản ứng tách xenlulo và phản ứng ngưng tụ lignin. Nếu ta tăng khối lượng này thì % lignin bị loại có tăng nhưng không đáng kể nhưng lại tiêu tốn hóa chất . Do vậy ở đây chúng tôi lựa chọn khối lượng NaOH tối ưu là 5g.

III.1.2. Ảnh hưởng của thời gian nấu đến quá trình biến tính vật liệu bằng kiềm.

Làm tương tự như với khảo sát nồng độ NaOH nhưng sử dụng lượng NaOH = 5 g và đun ở các mốc thời gian 30,45,60,75,90,105 phút. Lượng lignin bị loại được thể hiện ở bảng 3.2 và hình 3.2:

Bảng 3.2 : Ảnh hưởng của thời gian nấu đến % lignin bị loại

STT	Thời gian đun (phút)	Khối lượng vật liệu sau nấu (g)	% Lignin bị loại
1	30	3.475	30.5
2	45	3.245	35.1
3	60	3.08	38.4
4	75	2.97	40.6
5	90	2.97	40.607
6	105	2.97	40.607



Hình 3.2: Ảnh hưởng của thời gian nấu đến % lignin bị loại.

Nhận xét: Qua số liệu bảng 3.2 có thể thấy quá trình biến tính vật liệu vỏ sấu riêng bằng phương pháp gia nhiệt với kiểm chịu ảnh hưởng của yếu tố thời gian nấu. Khi thời gian nấu tăng lên, hiệu suất loại lignin sẽ tăng sau đó tiệm cận mức cân bằng. Tại thí nghiệm này, khi thời gian nấu là 30 phút, hiệu suất loại lignin đạt 30.5%. thời gian nấu 75 phút, hiệu suất loại lignin đạt 40.6%. Tiếp tục tăng thời gian nấu thêm 15 phút nữa, hiệu suất loại lignin tăng rất ít đến 90 phút thì dừng lại. Vậy lượng lignin bị tách loại có hiệu suất lớn nhất là 40.607%.

Có thể giải thích như sau : Khi tăng thời gian nấu thì phản ứng tách xenlulo diễn ra càng dễ, nhưng khi tăng thời gian nấu cùng với môi trường kiểm thì

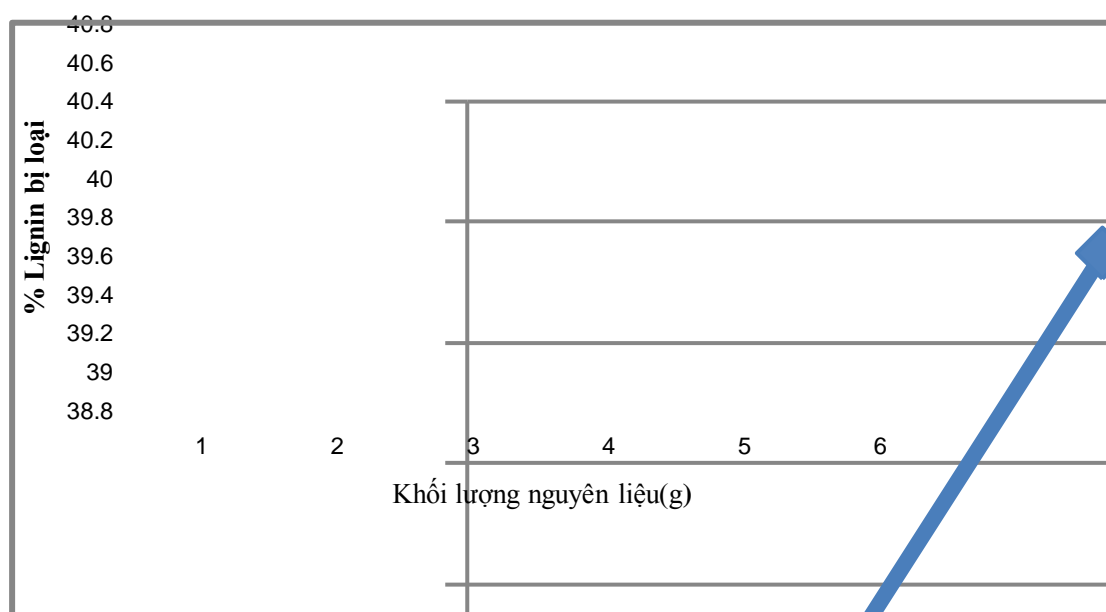
phản ứng ngưng tụ lại diễn ra càng nhanh. Nên cũng tương tự như trên, thời gian nấu 75 phút đã gần đạt tới điểm cân bằng giữa phản ứng tách xenlulo và phản ứng ngưng tụ lignin. Do vậy, tác giả chọn thời gian nấu tối ưu là 75 phút.

III.1.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình tách Xenlulo của vỏ sấu riêng.

Tiến hành làm thí nghiệm tương tự như trên nhưng sử dụng thời gian đun tối ưu = 75 phút, lượng vật NaOH = 5g và lần lượt: 1,2,3,4,5,6 g nguyên liệu vỏ sấu riêng. % lignin bị loại được thể hiện trong bảng và hình sau:

Bảng 3.3: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến % Lignin bị loại

STT	Khối lượng vật liệu (g)	Khối lượng vật liệu còn lại sau đun (g)	% Lignin bị loại
1	1	3.03	39.45
2	2	2.973	40.55
3	3	2.972	40.56
4	4	2.972	40.56
5	5	2.971	40.58
6	6	2.97	40.60



Hình 3.3: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến % Lignin bị loại.

Nhận xét: Kết quả khảo sát cho thấy, khi tăng khối lượng nguyên liệu từ 1 đến 2g, tỉ lệ loại lignin tăng từ 39.45 đến 40.55%. Tiếp tục tăng khối lượng

nguyên liệu thì hiệu suất tác lignin gần như không tăng.

Có thể giải thích như sau: Khi tăng khối lượng vật liệu từ 1 đến 2g trong 200ml nước, phản ứng ngưng tụ lignin tăng lên. Lượng lignin trong vỏ sấu riêng trong quá trình nấu với kiềm sẽ bị hòa tan vào nước. Quá trình hòa tan này diễn ra cho tới khi phản ứng ngưng tụ lignin cân bằng với phản ứng tách Xenlulo hoặc lignin đạt bão hòa trong dung dịch. Có thể nhận thấy, với tỉ lệ 2g vỏ sấu riêng; 200ml nước, lượng lignin bị hòa tan trong quá trình biến tính sẽ tiệm cận nồng độ bão hòa. Do vậy dù tiếp tục tăng khối lượng vật liệu nữa, quá trình hòa tan lignin sẽ khó xảy ra. Tác giả lựa chọn khối lượng nguyên liệu tối ưu là 2g.

III.2. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ Cr⁶⁺ của nguyên và vật liệu vỏ sấu riêng

Chuẩn bị 2 bình nón đánh kí hiệu vật liệu và nguyên liệu. Cho vào mỗi bình lần lượt 2g vật liệu và nguyên liệu. Thêm vào 100mg Cr⁶⁺ 50mg/l. Lắc trên máy lắc 75 phút, đem lọc sau đó lấy dung dịch lọc đem phân tích. Kết quả thu được như sau:

	Khối lượng (g)	C ₀ (mg/l)	C _f (mg/l)	Hiệu suất (%)
Nguyên liệu	2	50	19,05	61,9
Vật liệu	2	50	3,16	93,68

Bảng 3.4: Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ Cr⁶⁺ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ

Từ kết quả thí nghiệm nhận thấy: Cả nguyên liệu và vật liệu hấp phụ (VLHP) biến tính đều có khả năng hấp phụ Cr⁶⁺ trong dung dịch. Tuy nhiên, vật liệu biến tính có hiệu suất gấp 1.51 lần so với nguyên liệu ban đầu. Điều này có thể giải thích như sau: Với thành phần chính là xenlulo có cấu tạo xốp nên vỏ sấu riêng ban đầu có khả năng giữ lại các ion kim loại khi tiếp xúc. Khi biến tính vật liệu bằng NaOH xảy ra các phản ứng loại bỏ lignin, tỷ lệ thành phần xenlulo trong vật liệu tăng lên do đó khả năng hấp phụ của vật liệu biến tính cao hơn so với nguyên liệu ban đầu.

III.3. Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình hấp phụ Cr⁶⁺ của vỏ sò riêng sau biến tính:

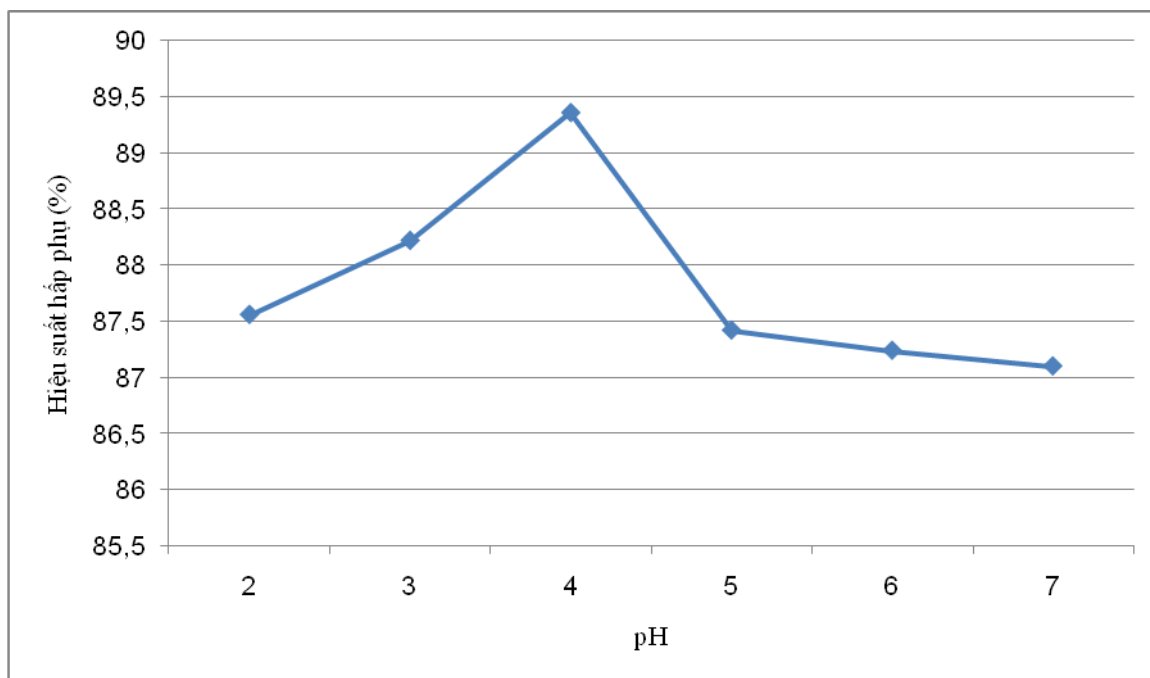
III.3.1 Ảnh hưởng của pH.

Cân chính xác 1g VLHP biến tính cho vào bình 250 thêm vào 100 ml dung dịch Cr⁶⁺ 50mg/l, điều chỉnh pH từ 2-7 đem lắc trong 75'. Lọc lấy dung dịch xác định lại nồng độ Cr⁶⁺.

Kết quả được trình bày ở bảng và hình sau :

STT	pH	Nồng độ Cr ⁶⁺ còn lại mg/l	Hiệu suất hấp phụ %
1	2	6,22	87.56
2	3	5.89	88.22
3	4	5,32	89.36
4	5	6.29	87.42
5	6	6.38	87.24
6	7	6.45	87.1

Bảng 3.5: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ Cr⁶⁺



Hình 3.4: Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Cr⁶⁺

Nhận xét:

Từ kết quả thu được từ bảng 3.2 và hình 3.1 ta thấy: Khi pH tăng thì khả năng hấp phụ Crom của vật liệu tăng (hiệu suất quá trình xử lý tăng). Trong

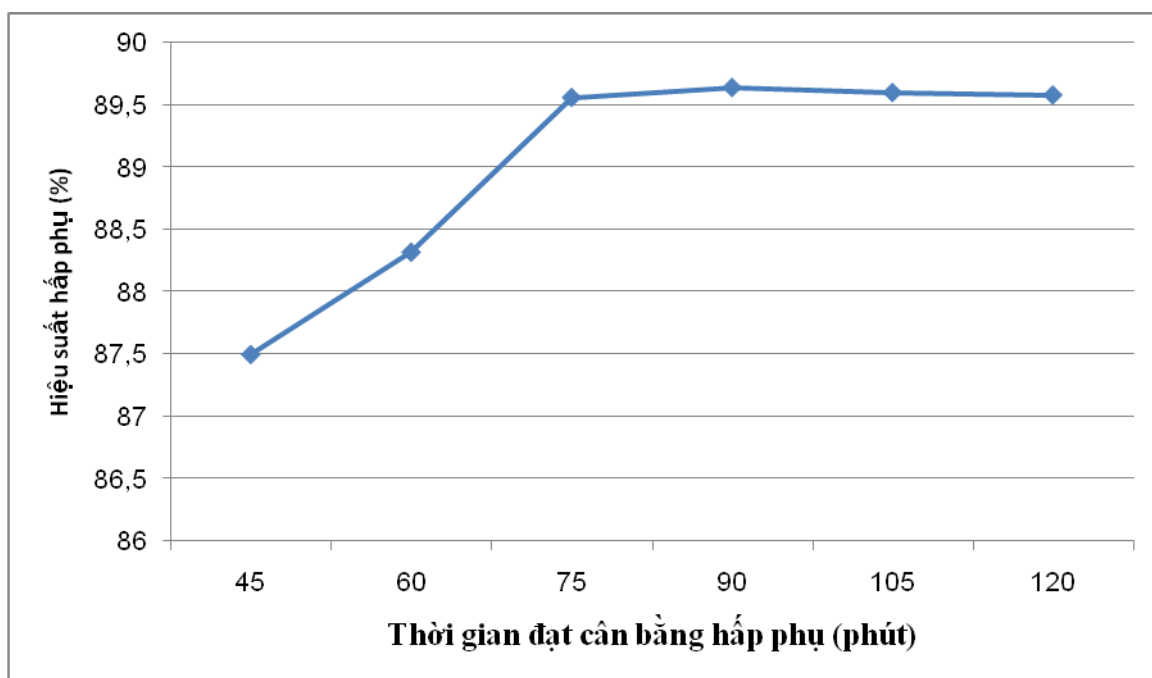
khoảng pH khảo sát, thì hiệu suất tăng đều từ pH = 2 (87.56) đến pH = 4 (89.36). Điều đó được giải thích: khi pH thấp, nồng độ H⁺ trong dung dịch lớn sẽ cạnh tranh với cation kim loại trong quá trình hấp phụ, kết quả là làm giảm sự hấp phụ cation kim loại. Tương tự khi pH tăng, nồng độ H⁺ giảm, trong khi nồng độ cation kim loại gần như không đổi nên sự hấp phụ cation kim loại sẽ thuận lợi hơn.. Do ở pH thấp (pH=3-4) các tâm hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ bị proton hóa sẽ mang điện tích dương đồng thời Cr(VI) chủ yếu tồn tại ở dạng phức anion HCrO₄⁻ ở khoảng pH này. Do vậy, quá trình hấp phụ xảy ra là do ái lực tĩnh điện xảy ra giữa chất hấp phụ tích điện dương và anion HCrO₄⁻ điện âm. Ngược lại, việc giảm hiệu suất hấp phụ khi tăng pH (pH>4) là do sự cạnh tranh của nhóm ion Cr(VI) và ion OH⁻ vì khi pH tăng thì nồng độ ion OH⁻ trong nước cũng càng nhiều. Vì vậy tác giả chọn pH = 4 để khảo sát các thí nghiệm tiếp theo.

III.3.2. khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Cân chính xác 1g VLHP biến tính cho vào bình 250 thêm vào 100 ml dung dịch Cr⁶⁺ 50mg/l, điều chỉnh pH về pH =4 rồi đem cho vào máy lắc ở các thời gian khác nhau. Lọc và thu được kết quả nồng độ Cr⁶⁺:

Bảng3.6: Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ:

STT	Thời gian lắc (phút)	Nồng độ Cr ⁶⁺ còn lại (mg/l)	Hiệu suất hấp phụ (%)
1	45	6.25	87.5
2	60	5.84	88.32
3	75	5.22	89.56
4	90	5.18	89.64
5	105	5.20	89.60
6	120	5.21	89.58



Hình 3.5: Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ.

Nhận xét: Kết quả thực nghiệm cho thấy, hiệu suất của quá trình hấp phụ tăng theo thời gian hấp phụ và tăng nhanh từ 45 phút đến 75 phút. Tại thời gian 90 phút, hiệu suất hấp phụ đạt cao nhất; khi tăng thời gian trên 90 phút, hiệu suất hấp phụ tăng không đáng kể. Điều này được giải thích như sau: thời gian tiếp xúc càng tăng thì tới mức độ nào đó sẽ đạt cực đại. Cân bằng quá trình hấp phụ là quá trình thuận nghịch nên khi VLHP đạt trạng thái cân bằng sẽ xảy ra quá trình nhả hấp phụ khiến hiệu suất sẽ bị giảm xuống.

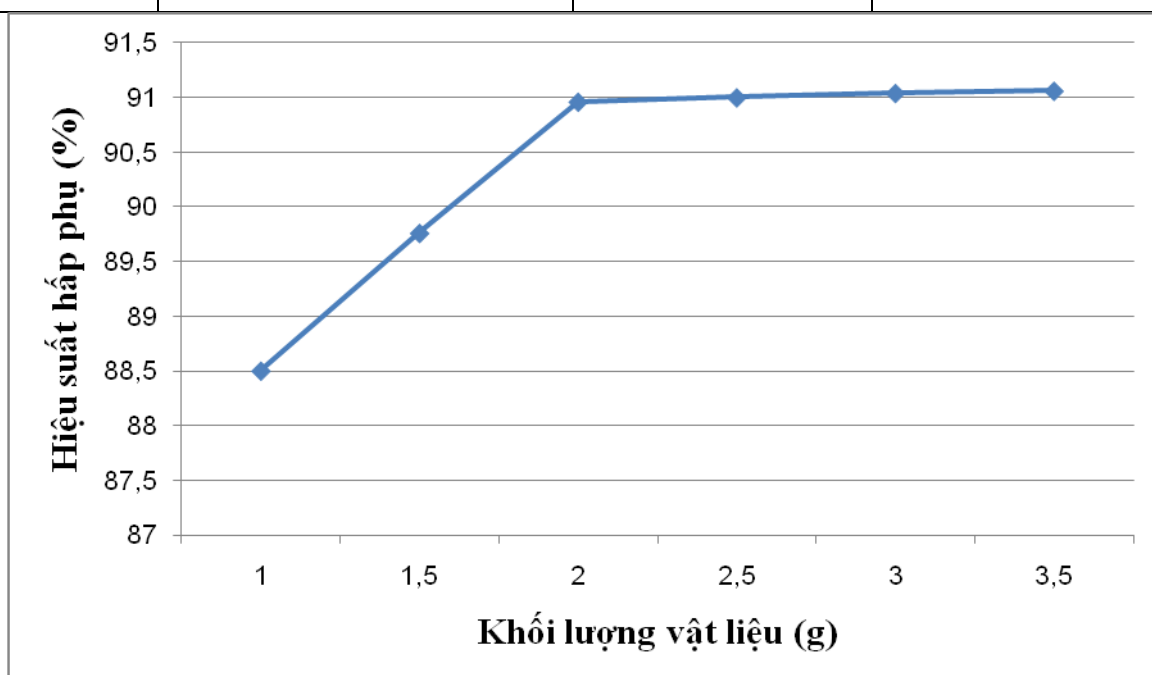
Trong thí nghiệm này, thời gian đạt hấp phụ cực đại là 90 phút, tuy nhiên tác giả chọn thời gian tối ưu là 75 phút vì hiệu suất tăng không đáng kể.

III.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ.

Cân chính xác 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 g vật liệu và cho vào bình 250ml, thêm 100ml Cr⁶⁺ 50mg/l. Điều chỉnh pH= 4 và đem lắc trong thời gian 75 phút. Sau đó lọc và các định nồng độ Cr⁶⁺ còn lại. Kết quả thu được ở bảng sau:

Bảng 3.7: Ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến khả năng hấp phụ

STT	Khối lượng VLHP(g)	Nồng độ Cr ⁶⁺ còn lại(mg/l)	Hiệu suất hấp phụ %
1	1	5.75	88.5
2	1.5	5.12	89.76
3	2	4.52	90.96
4	2.5	4.50	91.00
5	3	4.48	91.04
6	3.5	4.47	91.06



Hình 3.6: Ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến khả năng hấp phụ.

Nhận xét: Từ kết quả trên ta thấy khối lượng VLHP từ 1 đến 2g, hiệu suất hấp phụ tăng nhanh do tăng diện tích và số lượng các vị trí hấp phụ. Tại giá trình khối lượng VLHP =2g, hiệu suất hấp phụ đạt 90.96% và gần như là giá trị cực đại.

Việc tăng hiệu quả hấp phụ của các vật liệu hấp phụ đối với Cr⁶⁺ là do việc tăng số lượng các vị trí hấp phụ. Tuy nhiên, đến một giá trị nhất định hiệu quả hấp phụ là cực đại thì việc tăng khối lượng chất hấp phụ không còn ý nghĩa. Vì thế tác giả chọn khối lượng VLHP tối ưu là 2g.

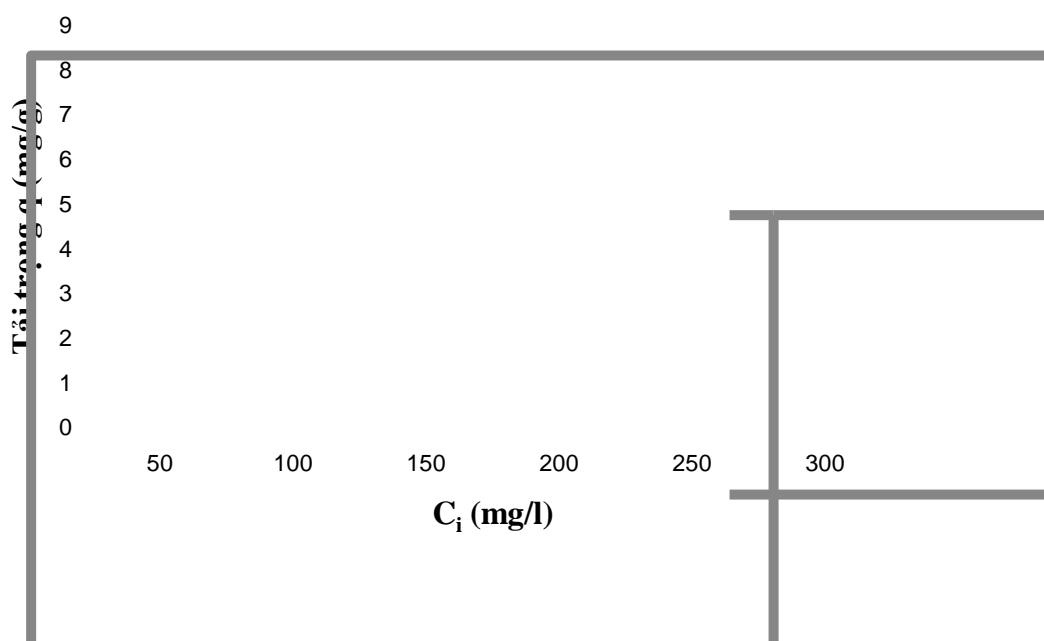
III.3.4. Xác định tải trọng hấp phụ cực đại của VLHP BT

Cân chính xác 2g VLHP vào bình nón 250ml, thêm vào 100ml dung dịch

Cr^{6+} có nồng độ 50,100,150,200,250,300 mg/l tiến hành lọc trong cùng điều kiện tối ưu. Sau đó lọc lấy dung dịch và xác định lại nồng độ Cr^{6+} .

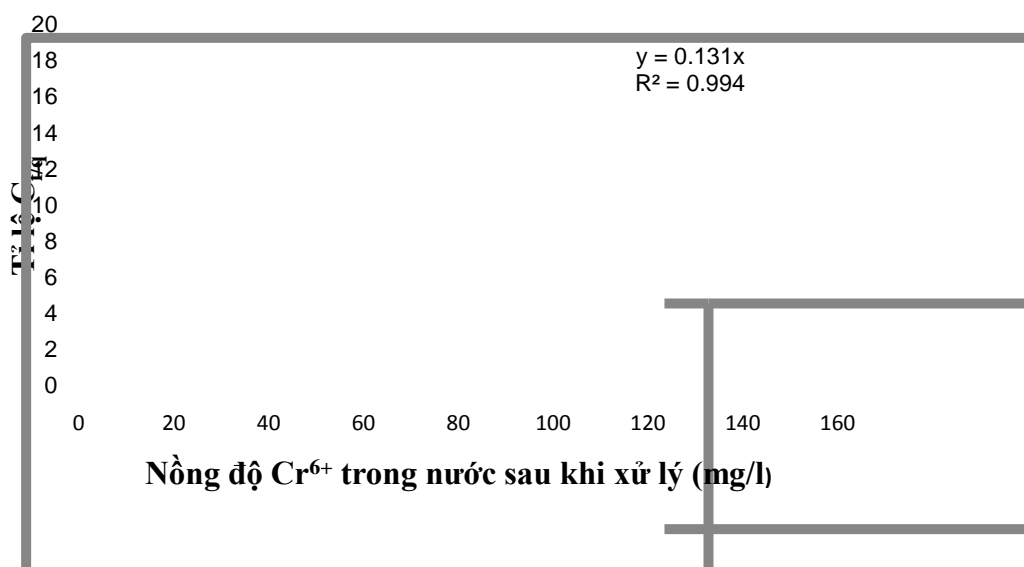
Bảng 3.8: Ảnh hưởng của tải trọng vào nồng độ cân bằng của Cr^{6+}

STT	Cr^{6+}			
	C_i (mg/l)	C_f (mg/l)	q (mg/g)	C_f/q
1	50	3.16	2.342	1.35
2	100	6.78	4.661	1.45
3	150	18.3	6.585	2.78
4	200	55.5	7.225	7.68
5	250	98.78	7.561	13.06
6	300	145	7.75	18.71



Hình 3.7: Kết quả xác định tải trọng hấp phụ cực đại của VLHP đối với Cr^{6+} .

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi nồng độ đầu vào của dung dịch Cr^{6+} tăng thì tải trọng hấp phụ của vật liệu cũng tăng dần. Dựa vào số liệu thực nghiệm thu được, vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f theo lý thuyết hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho VLHP được mô tả như hình:



Hình 3.8: Đường biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f đối với Cr^{6+} .

Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f được mô tả theo phương trình:

$$y = 0,131x$$

Ta có $tg\alpha = 1/q_{max} \rightarrow q_{max} = 1/tg\alpha = 1/0.131 = 7.63$ (mg/g)

Nhận xét: Các kết quả khảo sát cho thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của VLHP mô tả tốt số liệu thực nghiệm, điều này được thể hiện qua chỉ số hồi quy R^2 .

Tải trọng hấp phụ cực đại q_{max} tính theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của VLHP đối với Cr^{6+} là 7.63 (mg/g).

III.4. Khảo sát khả năng giải hấp và tái sử dụng của vật liệu

Sau khi lấy 100ml dung dịch Cr^{6+} nồng độ 50mg/l và 2g VLHP cho vào bình nón 250ml, điều chỉnh pH=4, đem lắc trong 75 phút. Thu được kết quả bảng sau:

Bảng 3.9: Kết quả hấp phụ Cr^{6+} bằng VLHP

Nguyên tố	C_i (mg/l)	C_f (mg/l)	Hiệu suất %
Cr^{6+}	50	3.16	93.68

Sau đó tiếp tục tiến hành giải hấp tách Cr^{6+} ra khỏi vật liệu bằng dung dịch HNO_3 1M. Các kết quả thu được ở bảng sau:

Bảng 3.10: Kết quả giải hấp VLHP bằng HNO₃ 1M

Số lần rửa	Lượng Cr ⁶⁺ hấp phụ trong vật liệu (mg)	Lượng Cr ⁶⁺ Được rửa giải (mg)	Hiệu suất (%)
Lần 1	46.84	28.46	60.76
Lần 2	18.38	13.21	88.96
Lần 3	5.17	3.12	95.62

Dựa vào bảng số liệu trên ta thấy khả năng rửa giải VLHP bằng HNO₃ 1M khá tốt. Ban đầu trong VLHP chứa 46.84 mg Cr⁶⁺ sau khi được rửa giải 3 lần chỉ còn lại 3.12 mg Cr⁶⁺, hiệu suất đạt 95.62%

Sử dụng VLHP sau khi rửa giải để hấp phụ 100ml Cr⁶⁺ 50mg/l. Kết quả thu được thể hiện trong bảng sau:

Bảng 3.11: Kết quả tái sinh VLHP

VLHP	C _i (mg/l)	C _f (mg/l)	Hiệu suất (%)
Vỏ sần riêng	50	4.18	91.06

Kết quả trên cho thấy khả năng hấp phụ của VLHP sau khi rửa giải vẫn rất khả quan, hiệu suất đạt 91.06 %.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

❖ Kết luận

Sau 1 thời gian nghiên cứu chúng tôi đã thu được một số kết quả sau :

1. Đã chế tạo được VLHP từ nguồn nguyên liệu phụ phẩm nông nghiệp là vỏ quả sầu riêng thông qua quá trình xử lý với kiềm soda và nhiệt độ.

2. Đã khảo sát được các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tách chiết xenlulo từ vỏ sầu riêng. Kết quả thu được

- Khối lượng NaOH tối ưu: 5g/200ml nước cất
- Thời gian nấu: 75 phút
- Khối lượng vật liệu : 2g

3. Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình hấp phụ Cr^{6+} của VLHP chế tạo từ vỏ sầu riêng.

- pH tối ưu: 4
- Thời gian đạt cân bằng hấp phụ: 75 phút
- Khối lượng vật liệu/100ml dung dịch Cr^{6+} 50mg/l
- Tải trọng hấp phụ cực đại: $q_{\max} = 7.63$ (mg/g)

4. Đã khảo sát được khả năng tái sử dụng của chất hấp phụ. Kết quả cho thấy : có thể giải hấp hiệu quả chất hấp phụ bằng dung dịch HNO_3 1M và có thể tiến hành hấp phụ nhiều lần.

❖ Kiến nghị:

Thông qua kết quả của các thí nghiệm trên có thể chứng minh được VLHP chế tạo từ vỏ sầu riêng có nhiều ưu điểm như nguồn nguyên liệu tự nhiên dễ kiếm, rẻ tiền, quy trình xử lý đơn giản, có khả năng xử lý Crom trong nước thải với hiệu suất cao. Tuy nhiên do thời gian có hạn, nên tác giả chưa nghiên cứu được khả năng hấp phụ động. Cần có thêm các nghiên cứu xác định ảnh hưởng của nhiệt độ, các hóa chất khác nhau trong quá trình biến tính vật liệu; ảnh hưởng của nhiệt độ tới hấp phụ Cr^{6+} của VLHP biến tính để kết quả được đầy đủ hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. 6Bộ Tài Nguyên và môi trường. Quyế định số 40/2011/TT-BTNMT. Hà Nội, 2011.
2. 10 Nguyễn Thị Ngọc Bích (2003), *Kỹ thuật xenlulo và giấy*, NXB Đại học quốc gia Tp. Hồ Chí Minh
3. 11Hồ Sĩ Tráng (2006), *Cơ sở hóa học gỗ và xenlulo (tập 1,2)*, NXB Khoa Học và Kỹ Thuật
4. 2Lê Văn Cát. *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*. Hà Nội: NXB Thông kê, 2002.
5. 1Nguyễn Đình Bảng. *Bài giảng Chuyên đề các phương pháp xử lý nước thải*. Hà Nội: NXB Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội.
6. 13Nguyễn Hữu Đình, Đỗ Đình Răng (2007), *Hóa học hữu cơ (tập 1)*, NXB Giáo dục.
7. 12 Nguyễn Thị Mai. *Nghiên cứu xử lý Crom, đồng trong nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa*. Luận văn tốt nghiệp Kỹ sư môi trường. Khoa Kỹ thuật Môi trường, Đại học Dân lập Hải Phòng, 2010
8. 5 Nguyễn Xuân Nguyên. *Nước thải và công nghệ xử lý nước thải*. Hà Nội: NXB Khoa học kỹ thuật 2003.
9. 3Nguyễn Thùy Dương. *Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng trên vật liệu hấp phụ chế tạo từ vỏ lạc và thăm dò xử lý môi trường*. Trường Đại học sư phạm Thái Nguyên. Đọc từ: <http://www.tailieu.vn/> .
10. 4Trần Tứ hiếu, Từ Vọng Nghi, Huỳnh Văn Trung. 1995. *Phân tích nước*. Hà Nội: NXB Khoa học kỹ thuật.
11. 7<http://www.hoahocngaynay.com/vi/hoa-hoc-va-doi-song/hoa-hoc-va-suc-khoe/117-vai-tro-cua-crom-doi-voi-suc-khoe.html>)
12. 8<http://vi.wikipedia.org/wiki/Crom>
13. 9<http://www.green-vietnam.com/2011/11/nuoc-sach-va-nuoc-hop-ve-sinh.html>)