Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên
Tập 134, Số 1A, 5–11, 2025

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

SỰ HẤP PHỤ Co(II) TRONG DUNG DỊCH NƯỚC CỦA VẬT LIỆU Na-BENTONITE

Nguyễn Lê Mỹ Linh*, Nguyễn Ngọc Thanh Vy

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi, Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Lê Mỹ Linh <nlmlinh@hueuni.edu.vn>
(*Ngày nhận bài: 21-08-2024; Hoàn thành phản biện: 13-09-2024; Ngày chấp nhận đăng: 17-10-2024*)

Tóm tắt. Trong bài báo này, vật liệu Na-bentonite được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM) và phân tích diện tích bề mặt riêng (BET). Vật liệu Na-bentonite được sử dụng để hấp phụ Co(II) từ dung dịch nước. Sự hấp phụ Co(II) trên vật liệu khảo sát tuân theo mô hình động học bậc 1. Đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich được sử dụng để phân tích các số liệu cân bằng hấp phụ. Dung lượng hấp phụ cực đại đối với Co(II) trên vật liệu Na-bentonite ở 303 K tính từ phương trình Langmuir là 25,25 mg/g. Các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ Co(II) đã được xác định. Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ là tự diễn biến ($\Delta G° < 0$) và thu nhiệt ($\Delta H° > 0$) với sự tăng entropy ($\Delta S° > 0$) trong khoảng nhiệt độ khảo sát.

Từ khoá: Na-bentonite, sự hấp phụ Co(II), động học và đẳng nhiệt hấp phụ

Adsorption of Co(II) from aqueous solutions onto Na-bentonite

Nguyen Le My Linh*, Nguyen Ngoc Thanh Vy

University of Education, Hue University, 34 Le Loi St., Hue, Vietnam

* Correspondence to Nguyen Le My Linh <nlmlinh@hueuni.edu.vn>
(*Received: 21 August 2024; Revised: 13 September 2024; Accepted: 17 October 2024*)

Abstract. In this work, Na-bentonite was characterized by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and nitrogen adsorption/desorption. Na-bentonite was used for the removal of Co(II) from aqueous solutions. Co(II) adsorption follows the pseudo-first-order kinetic model. The equilibrium data were analyzed based on the Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models. The highest monolayer adsorption capacity for Co(II) at 303 K derived from the Langmuir equation is 25.25 mg/g on Na-bentonite. The obtained thermodynamic parameters demonstrate that the adsorption is spontaneous ($\Delta G° < 0$) and endothermic ($\Delta H° > 0$), with increased entropy ($\Delta S° > 0$) in the investigated temperature range.

Keywords: Na-bentonite, Co(II) adsorption, adsorption isotherms and kinetics

1 Mở đầu

Ngày nay, sự phát triển vượt bậc của khoa học và công nghệ đã thúc đẩy các ngành công nghiệp và nông nghiệp phát triển mạnh. Bên cạnh những thành quả đạt được, xã hội cũng đang đối mặt với vấn đề ô nhiễm môi trường do công nghiệp gây ra, đặc biệt là chất thải từ các nhà máy lọc dầu, dược phẩm, chất dẻo, sơn, mỹ phẩm, dệt nhuộm, thuốc bảo vệ thực vật, v.v. Hiện nay, nguồn nước bị ô nhiễm do các kim loại nặng đang là vấn đề cấp bách cần được giải quyết. Kim loại nặng được xem là không có khả năng phân hủy sinh học và nhiều công trình đã công bố tập trung vào việc xử lý nước chứa ion kim loại [1–5]. Trong các phương pháp xử lý nước chứa kim loại thì hấp phụ được xem là phương pháp đầy hứa hẹn và có triển vọng nhất. Trong số các vật liệu hấp phụ hiệu quả, bền hóa lý, giá thành thấp, hàm lượng phong phú trong tự nhiên thì khoáng bentonite với thành phần chủ yếu là sét smectit được xem là loại vật liệu thiết thực, có khả năng xử lý tốt chất ô nhiễm [6–8]. Đây là vật liệu mao quản với cấu trúc lớp 2:1, có bề mặt riêng và dung lượng trao đổi ion lớn và độ bền cơ học và hóa học cao. Trong nghiên cứu này, Na-bentonite được sử dụng làm chất hấp phụ Co(II) trong dung dịch nước. Động học, đẳng nhiệt và nhiệt động học của quá trình hấp phụ Co(II) cũng sẽ được thảo luận.

2 Phương pháp

2.1 Hóa chất

Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu gồm $CoSO_4{\cdot}7H_2O$ (Guang dong, Trung Quốc, 99 %), NaCl (Xilong, Trung Quốc), $AgNO_3$ (Xilong, Trung Quốc), và bentonite Cổ Định.

2.2 Tổng hợp vật liệu Na-bentonite

Vật liệu Na-bentonite được tổng hợp theo quy trình đã được Bergaya và cộng sự công bố [9]. Cho 25 g bentonite Cổ Định đã sơ chế vào 400 mL dung dịch NaCl 1 M, khuấy từ với tốc độ 500 vòng/phút trong 10 giờ, để sa lắng qua đêm và gạn bỏ phần rắn lắng ở dưới. Cho phần huyền phù lỏng phía trên vào 400 mL dung dịch NaCl 1 M, tiến hành khuấy từ trong 10 giờ, để sa lắng qua đêm và chỉ lấy phần huyền phù. Cho phần huyền phù này vào 1 L dung dịch NaCl 1 M, khuấy đều và để sa lắng trong 2 ngày. Ly tâm phần huyền phù lỏng thu được chất rắn; rửa sạch chất rắn bằng nước cất cho đến khi loại bỏ hết ion Cl^- (kiểm tra bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1 M). Mẫu Na-bentonite được sấy khô ở 373 K trong 24 giờ, sau đó nghiền mịn và giữ trong lọ kín để sử dụng.

2.3 Nghiên cứu động học của quá trình hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite

Cho 250 mL dung dịch Co (II) với nồng độ 5 g/L vào cốc dung tích 500 mL. Chỉnh nhiệt độ của dung dịch ổn định ở 303 K, sau đó cho 10 g Na-bentonite biến tính vào cốc rồi đậy kín; khuấy dung dịch bằng máy khuấy từ và xem đây là thời điểm bắt đầu quá trình hấp phụ. Sau những khoảng thời gian xác định, dùng pipet lấy 5 mL dung dịch đem ly tâm lấy phần lỏng, xác định nồng độ còn lại của Co(II) bằng phương pháp UV-Vis ở λ = 512 nm tại các thời điểm đó.

Tiến hành tương tự như trên ở 293, 313 và 323 K. Từ số liệu thực nghiệm thu được, tiến hành nghiên cứu mô hình động học biểu kiến của quá trình hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite dựa vào phương trình động học hấp phụ bậc 1 và bậc 2 biểu kiến của Lagergren.

Nồng độ Co(II) được xác định theo định luật Beer-Lambert ở bước sóng λ = 512 nm và được tính theo phương trình đường chuẩn $y = 0{,}0817 \times x - 0{,}0144$ ($R^2 = 0{,}999$) (y là mật độ quang; x là nồng độ Co(II) (mg/L))

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

2.4 Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite

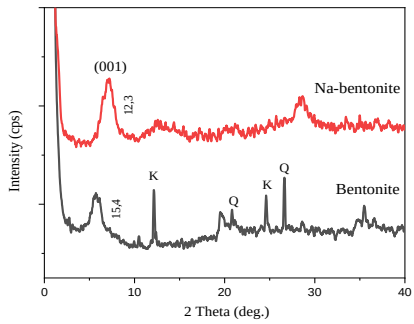
Lấy 2,0 g Na-bentonite cho vào bình tam giác chứa 50 mL dung dịch Co(II) nồng độ C_0 khác nhau (C_0 thay đổi từ 5 đến 15 g/L). Đậy kín và khuấy bằng máy khuấy từ tốc độ 500 vòng/phút trong 4 giờ ở 293, 303, 313 và 323 K. Sau khi cân bằng thiết lập, ly tâm loại bỏ chất rắn. Nồng độ dung dịch Co(II) còn lại được xác định bằng phương pháp UV-Vis ở λ = 512 nm.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Một số đặc trưng vật lý của bentonite và Na-bentonite

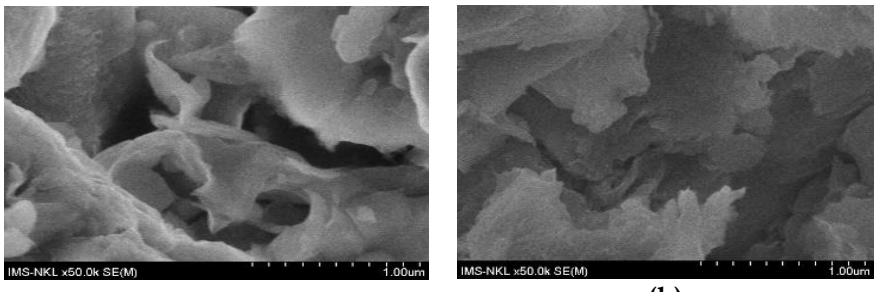
Vật liệu bentonite Cổ Định và Na-bentonite được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét SEM và đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ N_2.

Hình 1 cho thấy giản đồ XRD của mẫu bentonite Cổ Định có các peak ở 2θ = 5,72°, đặc trưng cho mao quản (khoảng cách d_{001} giữa các lớp, d_{001} = 15,4 Å), 2θ = 20,84° và 26,64° đặc trưng cho thạch anh (quartz), 2θ = 12,16° và 24,6° đặc trưng cho cao lanh (kaolinite). Đối với mẫu Na-bentonite, các nhiễu xạ đặc trưng của thạch anh và cao lanh hầu như biến mất. Peak phản xạ đặc trưng cho mặt (001) chuyển về phía 2θ lớn hơn với cường độ tăng so với mẫu bentonite ban đầu. Khoảng cách không gian d_{001} của mẫu Na-bentonite là 12,3 Å, nhỏ hơn so với của mẫu bentonite Cổ Định ban đầu 15,4 Å. Điều này cho thấy các cation Na^+ có kích thước nhỏ đã chèn vào khoảng giữa các lớp của bentonite, trao đổi với các cation Mg^{2+} và Ca^{2+} có kích thước lớn hơn mới dẫn đến giá trị d_{001} giảm.



Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu bentonite trước và sau khi tinh chế

Ảnh hiển vi điện tử quét SEM của mẫu bentonite và Na-bentonite được trình bày trên Hình 2.



(a) **(b)**

Hình 2. Ảnh SEM của bentonite (a); Na-bentonite (b)

Ảnh SEM của mẫu Na-bentonite (Hình 2b) cho thấy có sự khác biệt về hình thái bề mặt so với mẫu bentonite ban đầu (Hình 2a). Sau khi chèn ion Na^+ vào bentonite, cấu trúc có các lớp sắp xếp trật tự hơn, chặt khít hơn; điều này phù hợp với kết quả phân tích XRD ở trên. Bentonite và Na-bentonite được đặc trưng thêm bằng phương pháp hấp phụ – khử hấp phụ nitrogen. Diện tích bề mặt riêng BET của mẫu bentonite và Na-bentonite lần lượt là 70,26 m^2/g và 84,02 m^2/g.

3.2 Nghiên cứu tính chất hấp phụ Co(II) của vật liệu Na-bentonite

Động học của quá trình hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite

Để lựa chọn chất hấp phụ, chúng tôi tiến hành khảo sát sơ bộ về khả năng hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite và bentonite ở nồng độ dung dịch 5 g/L và nhiệt độ phòng. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ cân bằng q_e (mg/g) của Na-bentonite (18,69 mg/g) lớn hơn dung lượng hấp phụ cân bằng q_e của bentonite (8,32 mg/g). Do vậy, ở các nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi chỉ khảo sát tính chất hấp phụ Co(II) của vật liệu Na-bentonite.

Phương trình động học mô tả quá trình hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite được sử dụng là phương trình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2:

Phương trình động học biểu kiến bậc 1 là

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 . t \quad (1)$$

Phương trình động học biểu kiến bậc 2 là

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 . q_e^2} + \frac{1}{q_e} . t \quad (2)$$

trong đó q_e và q_t (mg/g) là dung lượng hấp phụ (DLHP) ở thời điểm cân bằng và thời điểm t bất kỳ; k_1 (phút^{-1}) và k_2 (g/(mg.phút)) là các hằng số.

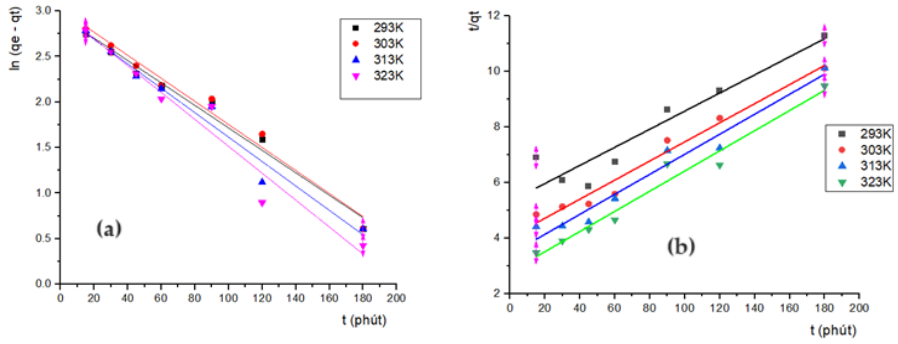
Dung lượng hấp phụ q_t được tính theo phương trình

$$q_t = \frac{(C_o - C_t).V}{m} \quad (3)$$

trong đó, C_0 và C_t (mg/L) là nồng độ dung dịch Co(II) ở thời điểm ban đầu và thời điểm t; V (L) là thể tích dung dịch Co(II); m (g) là khối lượng chất hấp phụ (Na-bentonite).

Hình 3a và 3b biểu diễn đồ thị của mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 của quá trình hấp phụ Co(II) ở các nhiệt độ khác nhau trên vật liệu Na-bentonite.

Các tham số động học của phương trình được tóm tắt ở Bảng 1.



Hình 3. Động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (a) và bậc 2 (b) của quá trình hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite ở các nhiệt độ khác nhau

Bảng 1. Các tham số của phương trình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 của quá trình hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite ở các nhiệt độ khác nhau

T (K)	q_e (tn) (mg/g)	Phương trình động học bậc 1			Phương trình động học bậc 2		
		k_1 (phút^{-1})	q_e (tt) (mg/g)	R^2	k_2 g/(mg.phút)	q_e (tt) (mg/g)	R^2
293	17,78	0,0123	19,102	0,9803	0,0002	30,68	0,8928
303	19,61	0,0127	20,487	0,9777	0,0003	29,07	0,9724

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

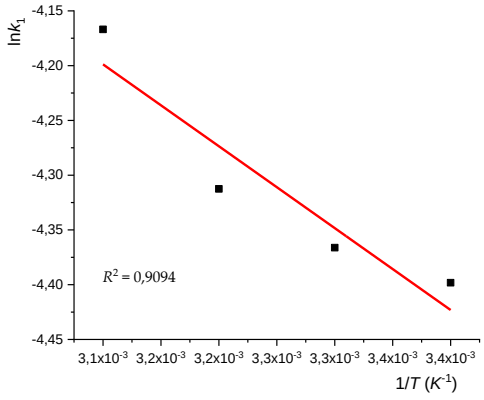
T (K)	q_e (tn) (mg/g)	Phương trình động học bậc 1			Phương trình động học bậc 2		
		k_1 (phút^{-1})	q_e (tt) (mg/g)	R^2	k_2 g/(mg.phút)	q_e (tt) (mg/g)	R^2
313	19,61	0,0134	19,213	0,9721	0,00031	27,78	0,9635
323	20,53	0,0155	18,752	0,9557	0,0004	30,30	0,971

Ghi chú: q_e (tn) là DLHP cân bằng tính theo nồng độ đầu và nồng độ cân bằng thực nghiệm; q_e (tt) là DLHP cân bằng tính theo phương trình động học.

Bảng 1 cho thấy mô hình động học bậc 1 có giá trị R^2 lớn hơn so với mô hình động học bậc 2 đối với sự hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite khảo sát ở mọi nhiệt độ. Đồng thời, giá trị q_e tính theo mô hình động học bậc 1 gần bằng với giá trị q_e thực nghiệm. Do đó, chúng tôi cho rằng mô hình động học biểu kiến bậc 1 tương thích hơn với các số liệu thực nghiệm. Từ các số liệu trên, chúng tôi xác định năng lượng hoạt hóa của quá trình hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite. Giả sử sự phụ thuộc của hằng số tốc độ vào nhiệt độ tuân theo phương trình Arrhenius và năng lượng hoạt hóa của quá trình hấp phụ được tính theo biểu thức

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \qquad (4)$$

trong đó E_a là năng lượng hoạt hóa; k_1 là hệ số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc 1; A là thừa số tần số.



Hình 4. Sự phụ thuộc của lnk_1 vào 1/T của quá trình hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite

Hình 4 cho thấy năng lượng hoạt hóa của quá trình hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite là 5,821 kJ/mol. Giá trị năng lượng hoạt hóa này không lớn nên quá trình hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite là hấp phụ vật lý.

Đẳng nhiệt hấp phụ

Cân bằng hấp phụ đẳng nhiệt của Co(II) trên vật liệu Na-bentonite được mô phỏng theo hai mô hình Langmuir và Freundlich. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính là

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L.q_{\max}} \qquad (5)$$

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich dạng tuyến tính là

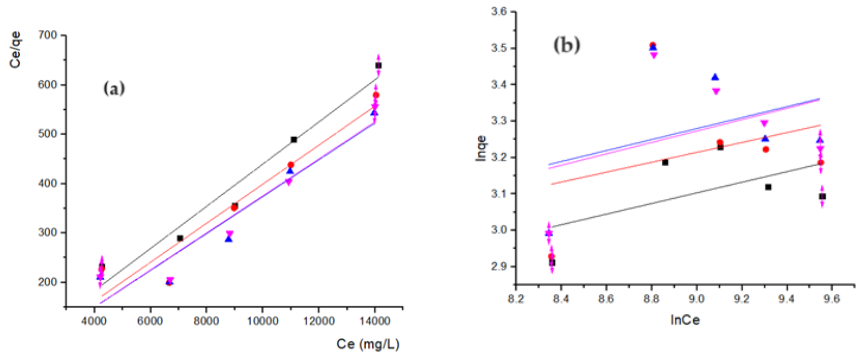
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}.\ln C_e \qquad (6)$$

trong đó q_e (mg/g) là DLHP ở thời điểm cân bằng; q_{max} (mg/g) là DLHP cực đại; K_L (L/mg) là hằng số cân bằng hấp phụ theo Langmuir; C_e là nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L); K_F (mg/g); n là các hằng số Freundlich.

Hình 5a và 5b trình bày đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính của quá trình hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite ở các nhiệt độ khác nhau.

Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich được mô tả ở Bảng 2.

Hình 5a và 5b và Bảng 2 cho thấy rằng phương trình Langmuir là phù hợp nhất cho đẳng nhiệt hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite (R^2 > 0,9). So với một số công bố khác (Hashemian và cộng sự [10]: q_{max} = 18,76 mg/g, Mervette El và cộng sự [11]: q_{max} = 20,28 mg/g), dung lượng hấp phụ Co(II) cực đại q_{max} tính từ phương trình Langmuir trong nghiên cứu này lớn hơn.



Hình 5. Đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính của quá trình hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite ở các nhiệt độ khác nhau

Bảng 2. Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich

Nhiệt độ (K)	Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F (mg/g)	R^2
293	23,42	0,00337	0,961	7,179	6,444	0,299
303	25,25	0,0104	0,916	7,441	6,922	0,093
313	26,39	0,1014	0,913	5,593	4,609	0,115
323	26,67	0,1069	0,920	6,321	5,595	0,152

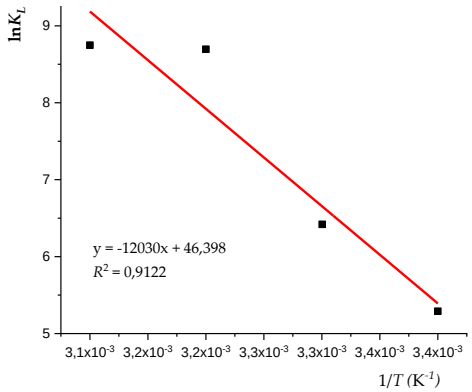
Xác định các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ

Các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ như biến thiên năng lượng tự do Gibbs $\Delta G°$, biến thiên enthalpy $\Delta H°$ và biến thiên entropy $\Delta S°$ được tính theo phương trình sau:

$$\Delta G° = -RT \times \ln K_L \quad (7)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^o}{RT} = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (8)$$

Từ đồ thị $\ln K_L = f(1/T)$ trên Hình 6 có thể tính được giá trị $\Delta H°$ và $\Delta S°$ của quá trình hấp phụ. Các thông số nhiệt động được trình bày ở Bảng 3.



Hình 6. Đồ thị $\ln K_L$ theo 1/T xác định các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite

Bảng 3. Các thông số nhiệt động tính từ hằng số đẳng nhiệt Langmuir (K_L) đối với quá trình hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite

Nhiệt độ (K)	K_L (L/mol)	$\Delta G°$ (kJ/mol)	$\Delta H°$ (kJ/mol)	$\Delta S°$ (J/mol.K)
293	198,306	-12,886	100,01	385,75
303	614,209	-16,173		
313	5976,09	-22,628		
323	6301,326	-23,493		

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

Kết quả ở Bảng 3 cho thấy quá trình hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite là quá trình tự diễn biến ($\Delta G° < 0$) trong khoảng nhiệt độ khảo sát, thu nhiệt ($\Delta H° > 0$) và tăng entropy ($\Delta S° > 0$). Như vậy, yếu tố entropy thúc đẩy quá trình hấp phụ Co(II) hơn yếu tố enthalpy.

4 Kết luận

Vật liệu Na-bentonite tổng hợp được có cấu trúc lớp trật tự, diện tích bề mặt 84,02 m^2/g, lớn hơn bentonite ban đầu 70,26 m^2/g. Động học hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 1. Năng lượng hoạt hóa của quá trình hấp phụ Co(II) trên Na-bentonite là 5,821 kJ/mol. Đẳng nhiệt hấp phụ Co(II) trên vật liệu Na-bentonite tuân theo mô hình Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại Co(II) trên vật liệu Na-bentonite giảm dần theo nhiệt độ. Các tham số nhiệt động hấp phụ như $\Delta G°$, $\Delta H°$ và $\Delta S°$ cho thấy quá trình hấp phụ Co(II) vật liệu Na-bentonite khảo sát là quá trình tự diễn biến ($\Delta G° < 0$), thu nhiệt ($\Delta H° > 0$) và tăng entropy ($\Delta S° > 0$).

Tài liệu tham khảo

1. Gallions G P, Vaclavikova A. Removal of Cr (VI) from water stream. Environmental Chemistry Letters. 2008;6:235-240.
2. Naiya TK, Bhattacharya AK, Kumar S. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina. Journal of Colloid Interface Science. 2009;333(1):14-26.
3. Liu Y, Liu Z, Dai J, Gao J, Xie J, Yan Y. Selective adsorption of Co(II) by mesoporous silica SBA-15-supported surface ion imprinted polymer: kinetics, isotherms, and thermodynamics studies. Chinese Journal of Chemistry. 2011;29(3):387-397.
4. Mahmood T, Saddique MT, Naeem A, Mustafa S, Zeb N, Shah KH, Waseem M Kinetic and thermodynamic study of Cd(II), Co(II) and Zn(II) adsorption from aqueous solution by NiO. Chemical Engineering Journal. 2011;171(3):935-940.
5. Namasivayam C, Sureshkumar M V. Removal of Cr (VI) from waste and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent. Bioresearch Tecnology. 2008;99(7):2218-2225.
6. Oliveira LCA, Rachel VRAR, Fabris JD, Sapag K, Vijayendra KG, Lago RM. Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. Applied Clay Science. 2003;22:169-177.
7. Bhattacharyya KG, Gupta SS. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. Advances in Colloid and Interface Science. 2008;140:114-131.
8. Ramesh A, Hasegawa H, Maki T, Ueda K. Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite. Separation and Purification Technology. 2007;56:90-100.
9. Bergaya F, Hassoun N, Barrault J, Gatineau L. Pillaring of synthetic hectorite by mixed [Al_{13}-xFe_x] pillars. Clay Minerals. 1993;28:109-122.
10. Hashemian S, Saffari H, Ragabion S. Adsorption of cobalt(II) from aqueous solutions by Fe_3O_4/bentonite nanocomposite. Water, Air, & Soil Pollution. 2014; 226(1).
11. Mervette B, Ahmed AMM, Ibrahim NA, Mohamed N. Adsorption of Co(II) on nanobentonite surface: kinetic and equilibrium studies. Indian Journal of Chemical Technology. 2017;24(5):461-470.