

# NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ ION Th (IV) TRÊN VẬT LIỆU SILICA MAO QUẢN TRUNG BÌNH SBA-15

**Nguyễn Văn Chính, Vương Hữu Anh, Lưu Cao Nguyên, Dương Đình Thơ**

*Viện Công nghệ xạ hiếm – Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam*

*48, Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội*

*Email: chinhitre@gmail.com*

## Tóm tắt

Vật liệu silica mao quản trung bình SBA-15 được tổng hợp từ các nguyên liệu rẻ tiền, sẵn có trong nước giá thành thấp. SBA-15 được ứng dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ ion Th(IV) trong nước. Ảnh hưởng của pH, thời gian hấp phụ, mô hình hấp phụ đã được nghiên cứu và thảo luận. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ phụ thuộc vào pH của dung dịch, vật liệu SBA-15 có khả năng hấp phụ tốt ion Th (IV) trong dung dịch, động học hấp phụ tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc 2, dung lượng hấp phụ cực đại đạt 116,3 mg/g và quá trình hấp phụ được mô tả theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir.

*Từ khóa: Th (IV), SBA-15, hấp phụ.*

## I. MỞ ĐẦU

Vật liệu silica mao quản trung bình SBA-15 được tổng hợp từ oxit silic hoặc oxit nhôm, SBA-15 có đường kính mao quản từ 3 – 10nm, có các vi mao quản liên kết giữa các mao quản trung bình và thành tường mao quản dày nên bền về thủy nhiệt. Diện tích bề mặt lớn từ 400 – 900 m<sup>2</sup>/g nên SBA-15 rất linh hoạt và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác và xử lý môi trường. Trên thế giới, vật liệu mao quản trung bình thường được tổng hợp từ TEOS tuy nhiên giá thành cao nên cần nghiên cứu tìm loại vật liệu silica thay thế. Trong nghiên cứu này, thủy tinh lỏng (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) và axit sulfuric (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) đậm đặc được sử dụng để tổng hợp SBA-15.

Quá trình khai thác và chế biến quặng phóng xạ và quặng sa khoáng ven biển đang phát triển ở Việt Nam. Song song với sự phát triển đó là các vấn đề đảm bảo an toàn môi trường phóng xạ, đặc biệt là nước thải nhiễm các nguyên tố phóng xạ (U, Th, Ra, ...) không được xử lý đạt tiêu chuẩn đã thải ra môi trường đang là vấn đề rất nghiêm trọng, gây ô nhiễm môi trường đất, nước và đời sống động thực vật, con người trong thời gian dài.

Trong những năm gần đây, ion Th (IV) được xử lý bằng quá trình hấp phụ trên các vật liệu khác nhau đã được nghiên cứu rộng rãi. Trong đó, việc lựa chọn vật liệu hấp phụ có hiệu quả cao, giá thành thấp nhận được sự quan tâm của rất nhiều nhà khoa học. Trong nghiên cứu này, quá trình hấp phụ ion Th(IV) trong nước trên vật liệu SBA-15 được tổng hợp từ các nguồn nguyên liệu rẻ tiền trong nước đã được nghiên cứu. Các nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc pha, pH và mô hình hấp phụ của ion Th trong dung dịch đã được tiến hành.

## II. THỰC NGHIỆM

**II.1. Hóa chất sử dụng:** Pluronic (P123) EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, thủy tinh lỏng (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) Việt Nam, dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%, muối Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, dung dịch HNO<sub>3</sub> 0,01 mol/l, NaOH, nước cất.

## II.2. Tổng hợp vật liệu silica mao quản trung bình SBA-15

Cân 8g chất hoạt động bề mặt Pluronic P123 cho hòa tan trong 380 ml nước cất, cho vào cốc thủy tinh 1000 ml khuấy ở 35 - 40°C trên bếp từ trong vòng 2h, tốc độ khuấy 500v/p cho đến khi tạo dung dịch trong suốt (A). Cân 37g thủy tinh lỏng (28,8% SiO<sub>2</sub>, 3,2% Na<sub>2</sub>O) thêm vào A bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp được giữ khuấy trong 1 – 2 giờ tạo dung dịch đồng nhất. Đổ nhanh 10 ml axit sulfuric đậm đặc (98%) vào và khuấy mạnh trong vòng 1h, sau đó hỗn hợp được chuyển sang bình cầu thủy tinh có ống hồi lưu và đưa vào lò vi sóng để kết tinh trong 3 giờ. Hỗn hợp sau đó được già hóa trong tủ sấy ở 80°C trong 20 giờ, sau đó để nguội và lọc, rửa phần rắn thu được về pH = 7 và sấy ở 80°C qua đêm, và nung trong không khí ở 550°C trong 5 giờ thu được sản phẩm SBA-15.

## II.3. Thí nghiệm hấp phụ

Dung dịch thori được pha từ muối thori nitrat (Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) trong nước cất. Các thí nghiệm được tiến hành theo mẻ ở nhiệt độ phòng trên máy lắc ngang IKA HS 260 basic ở tốc độ 120 vòng/phút.

Trong các thí nghiệm hấp phụ: 5mg vật liệu hấp phụ (SBA-15) được thêm vào bình nón chứa 50ml dung dịch ion Th (IV) với các nồng độ pha sẵn. Khi quá trình hấp phụ đạt cân bằng, lọc bằng giấy lọc băng xanh tách pha rắn – lỏng. Dung dịch thu được phân tích nồng độ thori còn lại bằng phương pháp trắc quang so màu với arsenazo III ở bước sóng 655nm hoặc phân tích ICP-OES.

- Dung lượng tại thời điểm t:  $q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V$  (mg/g)
- Dung lượng cân bằng:  $q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V$  (mg/g)

Trong đó: C<sub>0</sub>: nồng độ ion Th(IV) ban đầu (mg/l), C<sub>t</sub>: nồng độ ion Th(IV) tại thời điểm t (mg/l), m: lượng vật liệu hấp phụ SBA-15 sử dụng (g), V: thể tích dung dịch (ml).

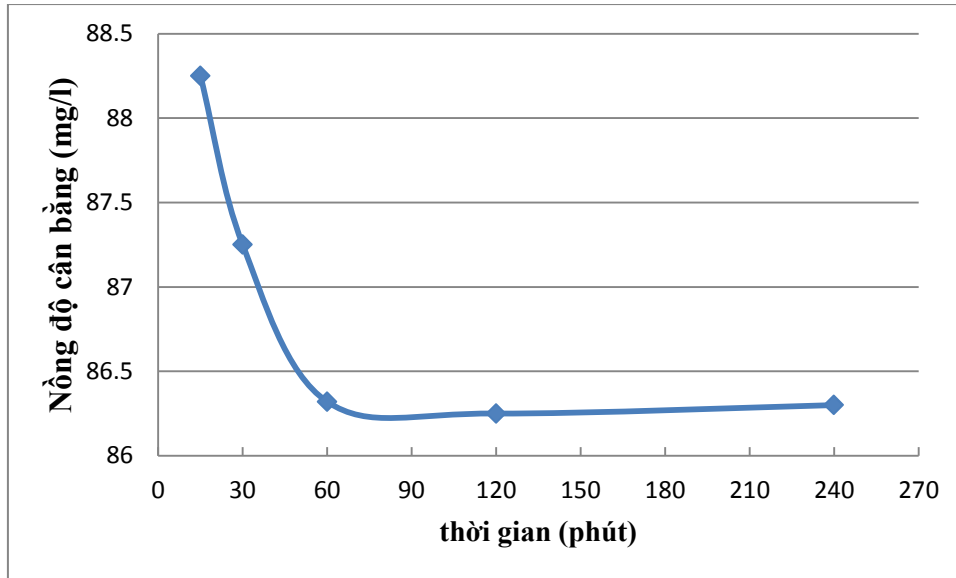
## III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### III.1. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Để xác định thời gian hấp phụ đạt cân bằng, tiến hành một loạt các thí nghiệm theo mẻ với các điều kiện sau: nồng độ ion Th(IV) ban đầu = 100 mg/l, pH = 4, lượng chất hấp phụ sử dụng = 5 mg, thời gian tiếp xúc pha (lấy mẫu) sau 15 phút, 30 phút, 60 phút, 120 phút, 240 phút, 480 phút như hình 1.

Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ ion Th(IV) trên vật liệu SBA-15 diễn ra tương đối nhanh. Sau 60 phút quá trình hấp phụ đạt bão hòa, nồng độ cân bằng của ion Th(IV) trong dung dịch gần như không thay đổi.

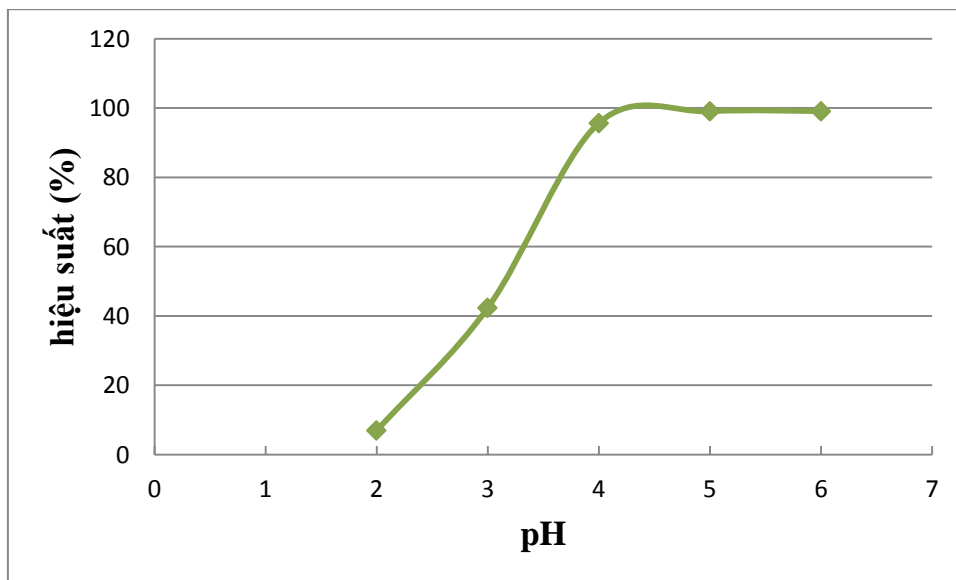
Dựa vào đó, chọn 60 phút là thời gian hấp phụ ion Th(IV) trong dung dịch đạt cân bằng để tiếp tục nghiên cứu các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 1. Đồ thị ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc pha đến nồng độ cân bằng ion Th(IV) trong dung dịch.

### III.2. Ảnh hưởng của pH dung dịch

pH của dung dịch có thể ảnh hưởng đến trạng thái tồn tại của ion Th(IV) trong dung dịch và vị trí gắn ion kim loại trên bề mặt. Ảnh hưởng của pH đầu đến quá trình hấp phụ đã được nghiên cứu trong dải pH dung dịch từ 2 đến 6, thời gian hấp phụ 60 phút, nồng độ đầu 10 mg/l, lượng chất hấp phụ 5 mg (hình 2), pH dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH loãng.



Hình 2. Đồ thị ảnh hưởng pH đến quá trình hấp phụ ion Th(IV) trong dung dịch.

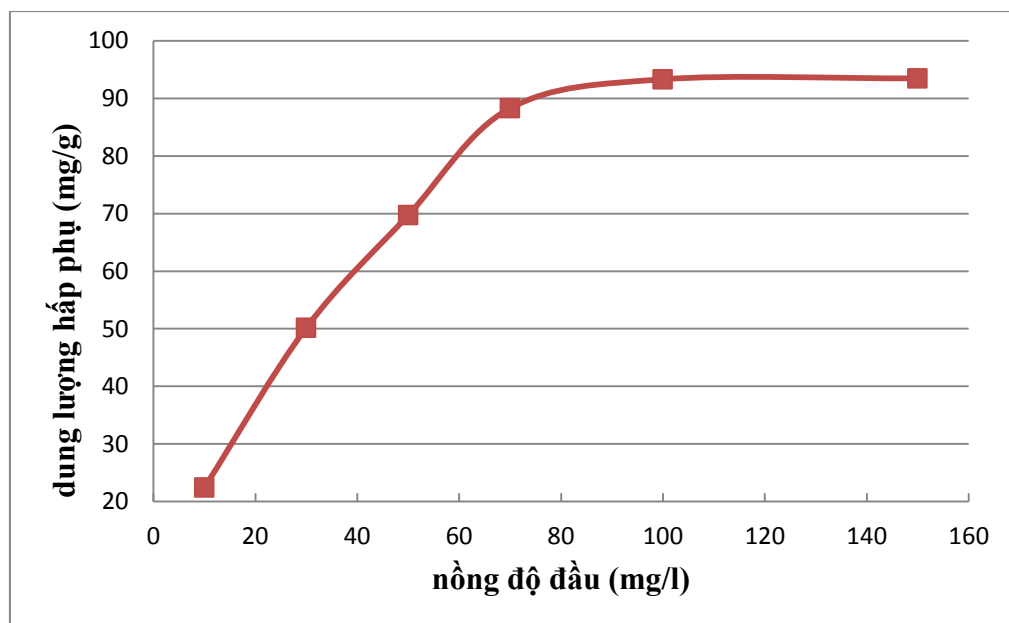
Đồ thị hình 2 cho thấy, khi pH dung dịch tăng từ 2 đến 4 thì hiệu suất hấp phụ Th(IV) trong dung dịch tăng nhanh đến đạt cực đại (99%), tiếp tục tăng pH >4 thì hiệu suất không thay đổi. Dựa vào giảm đồ trạng thái tồn tại của ion Th(IV) trong nước (*hình 5 – phụ lục*) có

thể nhận xét rằng vật liệu SBA-15 hấp phụ tốt nhất ion Th(IV) ở trạng thái  $[\text{Th}(\text{OH})]^{3+}$  và  $[\text{Th}(\text{OH})_2]^{2+}$ , khi  $\text{pH} > 4$  các ion Th(IV) có xu hướng kết tủa trong dung dịch ở dạng  $[\text{Th}(\text{OH})_4]^{4-}$ , khi  $\text{pH}$  thấp (2 – 3) hiệu suất hấp phụ thấp có thể do trong môi trường axit có sự cạnh tranh của ion  $\text{H}^+$  dư thừa trong dung dịch với ion Th(IV). Từ đồ thị có thể thấy  $\text{pH} = 4$  là giá trị  $\text{pH}$  tối ưu đối với quá trình hấp phụ ion Th(IV) trong dung dịch.

Kết quả cho phép chọn giá trị  $\text{pH}$  đầu = 4 là giá trị  $\text{pH}$  tối ưu để tiếp tục nghiên cứu các thí nghiệm khác.

### III.3. Nghiên cứu mô hình hấp phụ ion Th(IV) trong nước

Nghiên cứu mô hình hấp phụ cho kết quả như một hàm của nồng độ với nồng độ đầu dao động từ 10 – 150 mg/l,  $\text{pH} = 4$ , thời gian hấp phụ là 60 phút và lượng vật liệu là 5 mg, (hình 3). Có thể dễ dàng nhận thấy rằng, dung lượng hấp phụ tăng khi tăng nồng độ ban đầu từ 10mg/l đến 70 mg/l do khi nồng độ ion Th(IV) thấp, các ion nhanh chóng được hấp phụ trên các tâm hấp phụ trống trên bề mặt vật liệu SBA-15, tuy nhiên khi tiếp tục tăng nồng độ đầu lên 70 mg/l và 150 mg/l thì hầu hết các tâm hấp phụ trống đã bị chiếm giữ dẫn đến dung lượng cân bằng thay đổi gần như không đáng kể. Điều này cho thấy quá trình hấp phụ đã đạt đến trạng thái cân bằng, vật liệu SBA-15 đã hấp phụ bão hòa ion Th(IV).



Hình 3. Đồ thị quan hệ  $C_0$  và  $q_e$  quá trình hấp phụ ion Th(IV) trong dung dịch.

Đẳng nhiệt hấp phụ mô tả sự phân bố của chất hấp phụ trong pha lỏng ở thời điểm cân bằng. Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến là Langmuir và Freundlich.

Dạng công thức toán học của mô hình Langmuir là:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

Trong đó:  $q_e$  (mg/g) là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng,  $q_{\max}$  (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu,  $K_L$  (l/mg) hằng số đặc trưng cho lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ tại một nhiệt độ xác định.

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich mô tả quá trình hấp phụ đa lớp, được số hóa bằng phương trình:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

$K_F$  và  $n$  là các hằng số Freundlich đặc trưng cho dung lượng và cường độ hấp phụ.

Từ các số liệu thu được ở trên, xây dựng phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich ta được kết quả như trong bảng 1 và bảng 2.

Bảng 1. Các tham số đẳng nhiệt Langmuir của quá trình hấp phụ ion Th(IV) trên SBA-15 ở 298K

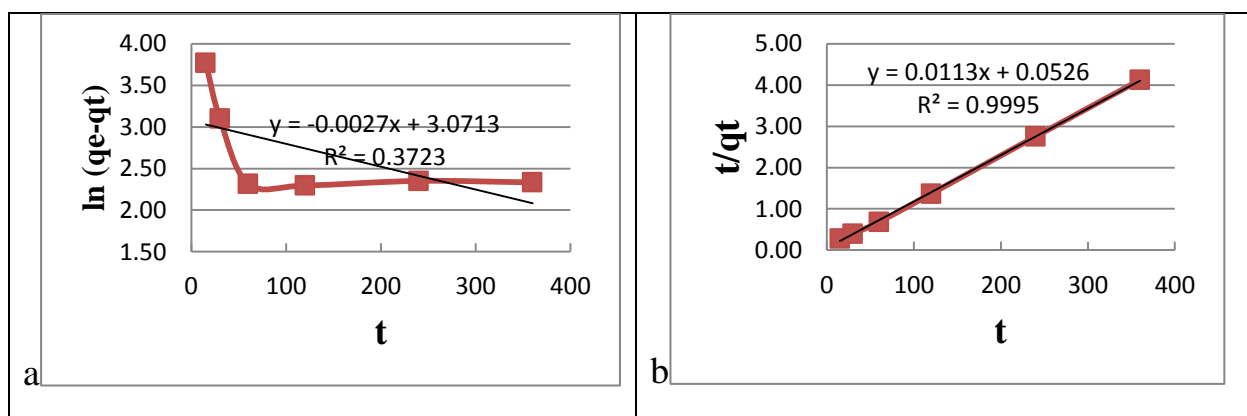
$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$
116,3	0,035	0,991

Bảng 2. Các tham số đẳng nhiệt Freundlich của quá trình hấp phụ ion Th(IV) trên SBA-15 ở 298K

$K_F$ (mg/g)	$n$	$R^2$
24,547	4,016	0,836

Từ bảng 1 và bảng 2 cho thấy, quá trình hấp phụ ion Th(IV) trên vật liệu SBA-15 tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir ( $R^2 = 0,991$ ) tốt hơn so với mô hình Freundlich ( $R^2 = 0,836$ ). Giá trị hấp phụ cực đại đạt 116,3 mg/g.

Từ kết quả nghiên cứu ảnh hưởng thời gian hấp phụ, nghiên cứu động học quá trình hấp phụ thori trên vật liệu SBA-15 (hình 4)



Hình 4. Động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (a) và bậc 2 (b) hấp phụ thori trên SBA-15

Từ hình 4 có thể thấy, quá trình hấp phụ thori trên SBA-15 tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2 ( $R^2 = 0,9995$ ). Các tham số mô hình được cho trong bảng 3.

Bảng 3. Các tham số của phương trình động học biểu kiến bậc 2 hấp phụ Th(IV) trên SBA-15

Dạng phương trình động học	$R^2$	$k_2$ (g/mg.phut)	$q_{tn}$ (mg/g)	$q_{tt}$ (mg/g)
$y = 0,0113x + 0,0526$	0,9995	$2,43.10^{-3}$	97,67	88,50

#### IV. Kết luận

Nghiên cứu này đã chỉ ra rằng, SBA-15 là vật liệu hấp phụ hiệu quả ion Th(IV) trong nước, trong điều kiện tối ưu là: nồng độ dung dịch ban đầu 70 mg/l, pH = 4, thời gian hấp phụ là 60 phút với lượng vật liệu hấp phụ là 5 mg trong điều kiện nhiệt độ phòng ( $25^{\circ}\text{C}$ ).

Trong các mô hình đẳng nhiệt áp dụng để nghiên cứu, mô hình đẳng nhiệt Langmuir cho thấy là mô hình phù hợp nhất phản ánh quá trình hấp phụ. Điều này chứng tỏ bề mặt vật liệu hấp phụ là đồng nhất và quá trình hấp phụ là đơn lớp. Dung lượng hấp phụ tối đa của vật liệu SBA-15 theo mô hình Langmuir trong điều kiện tối ưu là 116,3 mg/g.

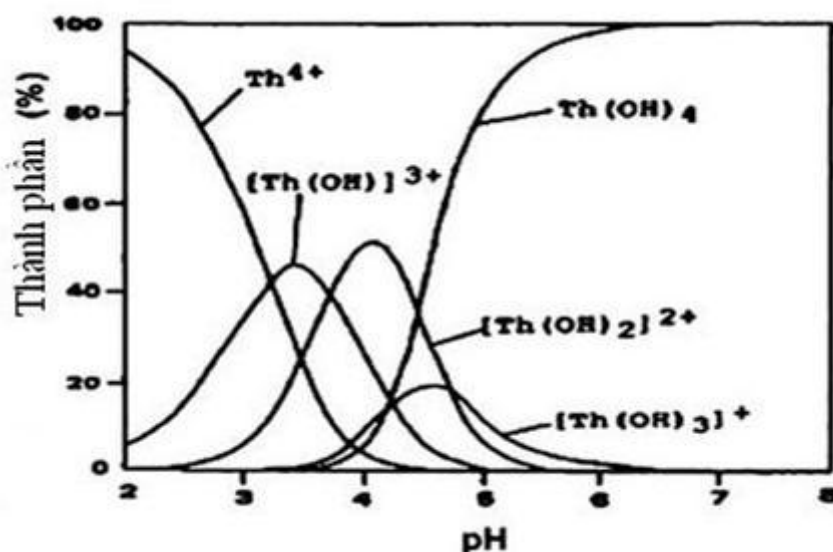
#### V. Tài liệu tham khảo

- [1] S.M. Holmes, V.L. Zholobenko, A. Thursfield, R.J. Plaisted, C.S. Cundy, J. Dwyer, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 94 (1998) 2025–2032.
- [2] A. Sousa, K.C. Souza, S.C. Reis, R.G. Sousa, D. Windmoller, J.C. Machado, E.M.B. Sousa, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 4800–4805.
- [3] L.W. Ji, W.S. Shih, T.H. Fang, C.Z. Wu, S.M. Peng, H. Meen, *Journal of Materials Science* 45 (2010) 3266–3269.
- [4] P. Topka, H. Balcar, J. Rathousky, N. Zilkova, F. Verpoort, J. Cejka, *Microporous and Mesoporous Materials* 96 (2006) 44–54.
- [5] P. Sharma, R. Tamar, *Synthesis and application of an analogue of desolate for the removal of uranium(VI), thorium(IV), and europium(III) from aqueous waste*, *Microspor. Mesopor. Mater.* 116 (2008) 641–652.
- [6] Q. Fana, P. Li, Y. Chena, W. Wu, *Preparation and application of attapulgite/iron oxide magnetic composites for the removal of U(VI) from aqueous solution*, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1851–1859.
- [7] X. Tan, X. Wang, M. Fang, C. Chen, *Sorption and desorption of Th(IV) on nanoparticles of anatase studied by batch and spectroscopy methods*, *Colloids Surf.* 296 (2007) 109–116.
- [8] Liu Y, Li Q, Cao X, Wang Y, Jiang X, Li M, et al. *Removal of uranium (VI) from aqueous solutions by CMK-3 and its polymer composite*. *Appl Surf Sci* 2013; 285:258–66.

[9]Sharma P, Tomar R. *Synthesis and application of ananalogue of mesolite for the removal of uranium (VI), thorium (IV), and europium (III) from aqueous waste*. Microporous Mesoporous Mater 2008; 116:641–52.

[10]Abbasizadeh S, Keshtkar AR, Mousavian MA. *Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol/ titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium (VI) and thorium (IV) removal from aqueous solution*. Chem Eng J 2013;220:161–71.

## PHỤ LỤC



Hình 5. Giảm đồ trạng thái tồn tại của ion Th trong nước

## STUDY ON ADSORPTION OF Th (IV) ION ONTO MESOPOROUS SILICA SBA-15 MATERIAL

### Abstract

SBA-15 mesoporous silica was prepared by a cheap and inexpensive source of raw materials in Vietnam. SBA-15 is used as an efficient adsorbent for solid phase extraction (adsorption) of thorium (IV) ion from water solution. The effect of pH, contact time, initial concentration were investigated and discussed. The results show that, extraction process of thorium ion was shown to be pH dependent, the SBA-15 material has a good adsorption capacity of radioactive element Th (IV), the maximum sorption capacity under the experimental conditions was 116,3 mg/g. Adsorption process was described by the Langmuir isotherm and pseudo second order models.

*Key words: Th (IV), SBA-15, adsorption.*