

Sinh hấp phụ của các ion Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} trong hệ đơn và đa kim loại bởi hạt bùn hiếu khí đã được xử lý

Ning Ping¹, Nguyễn Đình Trung^{2*}

¹Học viện Công nghiệp và Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học Bách khoa Côn Minh, Trung Quốc

²Viện Nghiên cứu Môi trường, Trường Đại học Đà Lạt

Ngày nhận bài 4.2.2015, ngày chuyển phản biện 10.2.2015, ngày nhận phản biện 19.3.2015, ngày chấp nhận đăng 23.3.2015

Hạt bùn hiếu khí (aerobic granule sludge) được nghiên cứu làm chất hấp phụ kim loại nặng, hạt bùn này sau khi được xử lý với ion canxi tạo ra dạng Ca-biomass, được dùng như tác nhân hấp phụ các ion chì, đồng và cadimi. Kết quả nghiên cứu, đánh giá khả năng hấp phụ của Ca-biomass trong cả hai hệ là đơn và đa ion kim loại cho thấy, Ca-biomass có khả năng loại bỏ các ion Pb^{2+} , Cu^{2+} và Cd^{2+} ra khỏi dung dịch nghiên cứu một cách rất hiệu quả. Khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng của Ca-biomass cao gấp 6 lần so với carbon hoạt tính, đặc biệt là Ca-biomass có khả năng hấp phụ rất cao đối với Cd^{2+} .

Trong hệ hỗn hợp nhiều ion kim loại thì có sự cạnh tranh hấp phụ giữa các kim loại. Khả năng hydrat hóa và độ âm điện của các ion có vai trò quan trọng ảnh hưởng đến khả năng cạnh tranh hấp phụ của các ion kim loại lên tác nhân hấp phụ. Trong hệ gồm 3 ion Pb^{2+} , Cu^{2+} và Cd^{2+} thì trật tự cạnh tranh hấp phụ giữa các ion kim loại bởi Ca-biomass tuân theo quy luật $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$. Khi trong hệ mà sinh khối là chất hấp phụ được sử dụng dư thì quá trình hấp phụ chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất hấp phụ. Kết quả nghiên cứu cho thấy, mô hình Langmuir mô tả quá trình hấp phụ các ion kim loại nặng bởi Ca-biomass tốt hơn mô hình Freundlich. Vậy sản phẩm phụ trong quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp hiếu khí là hạt bùn hiếu khí sau khi được xử lý thành dạng Ca-biomass có thể sử dụng như một chất hấp phụ rẻ tiền và là tác nhân xử lý kim loại nặng hiệu quả trong xử lý nước thải công nghiệp.

Từ khóa: aerobic granule, Cd^{2+} , Cu^{2+} , hấp phụ cạnh tranh, Pb^{2+} , sinh hấp phụ.

Chỉ số phân loại 2.7

Mở đầu

Việc áp dụng hạt bùn hiếu khí trong xử lý nước thải với nồng độ ô nhiễm các hợp chất chứa: nitơ, photpho, các chất độc hữu cơ cao là công nghệ đã và đang được áp dụng [1]. Trong vòng vài năm gần đây, có rất nhiều công trình nghiên cứu về loại hạt bùn này được công bố [1-3]. So sánh với bùn hoạt hóa bình thường thì hạt bùn hiếu khí này có nhiều ưu điểm như khả năng lắng nhanh, cấu trúc nhiều lỗ xốp bền vững. Với những đặc tính này cho thấy, đây là một vật liệu có nhiều hứa hẹn cho việc xử lý kim loại nặng trong nước thải chứa nhiều các hợp chất khác nhau. Không giống với kỹ thuật tạo hạt bùn kỵ khí, hạt bùn hiếu khí được nuôi trong thiết bị SBRs (sequencing batch reactors) với thời gian ngắn, nguồn cung cấp dinh dưỡng có thể là glucose, acetate, ethanol, phenol, nước thải nhân tạo và nước thải thật [1]. Trong hệ thống xử lý nước tuần

hoàn SBRs, ngoài việc xử lý được nước thải có nồng độ các chất hữu cơ, vô cơ nồng độ cao thì hạt bùn hiếu khí còn có khả năng hấp phụ kim loại nặng rất tốt, đặc biệt là có thể loại bỏ hoàn toàn các kim loại nặng ra khỏi nước thải.

Ô nhiễm kim loại nặng là vấn đề được quan tâm trên toàn cầu, vì các kim loại nặng không bị phân giải và chúng đặc biệt nguy hại đối với sức khỏe con người cũng như hệ sinh thái [4, 5]. Các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} được thải vào môi trường nhiều nhất từ các nhà máy sản xuất ắc quy chì, khai khoáng, nước thải từ các làng nghề đúc đồng, tái chế rác thải công nghiệp... Việc xử lý, tái thu hồi các kim loại này trong nước thải trước khi đưa vào xử lý sinh học là vấn đề được quan tâm trong những năm gần đây.

Những nghiên cứu hiện nay hướng tới dùng các vật liệu là phế phẩm sinh học, hay các vật liệu sinh học

*Tác giả chính: Email: nguyendinhtrungpv@gmail.com

BIOSORPTION OF LEAD(II), COPPER(II) AND CADMIUM(II) IONS IN SINGLE AND MULTI- METAL SYSTEMS BY PRETREATED AEROBIC GRANULE SLUDGE

Summary

Heavy metals are present in nature and industrial wastewater; due to their mobility in natural water ecosystems and toxicity, the presence of heavy metals in surface water and ground water has become a major inorganic contamination problem. Discharge and treatment of industrial wastewater containing heavy metals are important issues in environmental protection, if unrecognized or inappropriately treated, heavy-metal toxicity can result in serious hazards.

The paper describes the study on the biosorption of Lead (II), Copper (II) and Cadmium (II) ions from single component and multi-component systems in the equilibrium system and in batch sorption experiment using pretreated aerobic granular sludge. The results have shown that Ca-biomass has been an efficient biosorbent for the removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from an aqueous solution. The single-metal sorption capacity of the aerobic granules for Pb^{2+} has been inhibited by the presence of Cd^{2+} and Cu^{2+} ion; the decreasing affinity of aerobic granular sludge for the three metal ions has been established as: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$. Factors such as hydration effect and electronegative charge may contribute to the competitive sorption results. The metal removal capacities of Ca-biomass have been six times higher than those of activated carbon, especially the Cd^{2+} removal capacity. The Langmuir model has been better than the Freundlich model in regard of describing the Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ion biosorption based on raw biomass and Ca-biomass; the maximum capacity Q_{max} determined by the Langmuir model has fitted to the experimental data.

Keywords: *aerobic granule, biosorption, Cd^{2+} , competitive sorption, Cu^{2+} , Pb^{2+} .*

Classification number 2.7

làm chất hấp phụ kim loại nặng trong xử lý nước thải công nghiệp, vì giá thành rẻ, thời gian vận hành ngắn, có thể kết hợp và đồng thời có thể tái sử dụng lại tốt [6-8].

Hấp dung của dạng hạt bùn hiếu khí “đã chết” (dead biomass) thường là thấp hơn khi chúng “còn sống” (viable cells). Tuy nhiên, khi dùng dạng hạt bùn hiếu khí qua xử lý rồi làm chất hấp phụ có ưu điểm là chất hấp phụ này không bị “ngộ độc” bởi nồng độ quá cao của các kim loại có trong nước thải. Chất hấp phụ dạng này có thể được giải hấp, thu hồi các kim loại nặng và tái sử dụng cho quá trình hấp phụ tiếp theo, loại chất hấp phụ này có thể lưu trữ và áp dụng dễ dàng trong quá trình xử lý nước thải nhiễm kim loại nặng [9]. Theo Yan và Viraraghavan, việc tiền xử lý các hạt bùn hiếu khí cũng có khả năng làm tăng khả năng hấp phụ của cơ chất, do việc xử lý này làm lộ ra các tâm hấp phụ và làm sạch bề mặt của chất hấp phụ, giúp cho quá trình hấp phụ xảy ra nhanh chóng [10].

Nhiều công trình nghiên cứu quá trình hấp phụ kim loại nặng bởi hạt bùn hiếu khí đã được xuất bản, trong số đó có các công trình chỉ nghiên cứu trên đối tượng là hấp dung và động học hấp phụ của hạt bùn hiếu khí đối với hệ đơn ion kim loại [8, 11-13]. Ngoài ra, cũng có một số nghiên cứu về cơ chế hấp phụ [8, 13, 14]. Tác giả Sun và cs [15] đã nghiên cứu quá trình hấp phụ cạnh tranh khi có nhiều ion kim loại. Số lượng các công trình nghiên cứu quá trình hấp phụ của hạt bùn hiếu khí trên hệ hấp phụ là đa kim loại còn giới hạn, tuy nhiên trong thực tế thì nước thải chứa rất nhiều nguyên tố. Vì vậy, đề tài được thực hiện nhằm nghiên cứu hấp dung của hạt bùn hiếu khí đối với 3 ion kim loại (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) trong hệ hấp phụ là đơn nguyên tố, đa nguyên tố và cơ chế trong quá trình hấp phụ cạnh tranh cũng như so sánh khả năng hấp phụ của hạt bùn hiếu khí với những chất hấp phụ khác đã được công bố trong điều kiện hấp phụ tương đồng.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu

Bùn hoạt tính dùng cho nghiên cứu được lấy từ phòng thí nghiệm của Viện Công nghệ Môi trường, Trường Đại học Bách khoa Côn Minh, Trung Quốc. Các hạt bùn hiếu khí này được nuôi dưỡng bằng đường glucose như nguồn cung cấp carbon trong hệ

thống SBRs trong vòng 2 tháng, với tỷ lệ protein/polysaccharide (PN/PS) là 4,5. Hạt bùn hiếu khí sau khi thu được rửa sạch bằng nước cất 3 lần, đem ly tâm ở tốc độ 2.000 vòng/phút, loại bỏ phần nước bên trên, phần cặn còn lại được cho vào chai thủy tinh đầy kín bảo quản ở nhiệt độ 4°C. Đây được coi là sinh khối sống (viable biomass). Sinh khối thô (raw biomass) được điều chế bằng cách sấy khô sinh khối ở nhiệt độ 60°C cho đến khi trọng lượng không đổi, sau đó nghiền mịn bằng máy nghiền bi sứ.

Sinh khối H (H-biomass) được điều chế bằng cách cho sinh khối sống vào 2 lít dung dịch HCl 0,02M ngâm trong 3 giờ, sau đó gạn bỏ lớp axit bên trên, phần còn lại được rửa bằng nước cho đến khi trung tính, sau đó ly tâm, sấy khô ở nhiệt độ 60°C cho đến khi trọng lượng không đổi và nghiền mịn bằng máy nghiền bi sứ.

Sinh khối K (K-biomass) và sinh khối Ca (Ca-Biomass) được điều chế tương tự H-biomass nhưng thay thế HCl 0,02M bằng dung dịch KOH 0,02M hay $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,01M tương ứng giá trị pH trong dung dịch khoảng 11,5. Dung dịch chuẩn của các ion kim loại (1.000 mg/l) được pha từ các muối $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tương ứng vào nước cất hai lần, hóa chất của Merk.

Dung dịch NaOH 0,1M và HNO_3 0,1M được dùng để chỉnh pH. Xác định các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} và Cd^{2+} bằng máy AAS (Varian Model 240FS, England). Xác định các ion Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ bị hoán đổi trong quá trình hấp phụ bằng máy Inductively Coupled Plasma (ICP) (IRIS Intrepid II XSP, American). Đo pH trên máy Martini Mi 150. Xác định protein và polysaccharide bằng trắc phổ Hach DR 5000. Máy ly tâm Universal 20.000 vòng/phút và các dụng cụ thủy tinh khác.

Phương pháp nghiên cứu

Hệ hấp phụ động đơn nguyên tố (batch biosorption single-metal): thí nghiệm hấp phụ đẳng nhiệt được thực hiện trong bình tam giác có nút mài 500 ml ở nhiệt độ 25°C cho hệ đơn ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} và Cd^{2+} ở pH = 5 trong suốt quá trình. Cho 0,2 g khô các loại sinh khối cần nghiên cứu vào 200 ml dung dịch chứa các ion kim loại tương ứng, theo dãy nồng độ từ 25-500 mg/l, lắc với tốc độ 120 lần/phút trong 24 giờ, mẫu thử được lấy từ dung dịch ly tâm 7.500 vòng/phút và lọc qua màng

lọc cellulose-acetate 0,45 μm , nồng độ của các ion kim loại nặng được đo bằng AAS. Các ion kim loại bị hoán đổi, thải ra trong quá trình hấp phụ như Ca^{2+} , Mg^{2+} và K^+ cũng được xác định, pH của dung dịch sau khi đạt cân bằng hấp phụ cũng được đo. Lượng ion kim loại nặng bị hấp phụ bởi chất hấp phụ sau khi đạt cân bằng được đo bằng cách hủy mẫu bằng nước cường thủy rồi đo trên AAS.

Hệ hấp phụ động đa nguyên tố (batch biosorption multi-metals): thí nghiệm hấp phụ đa nguyên tố được thiết lập trong hệ gồm các ion Pb^{2+} , Cu^{2+} và Cd^{2+} ở pH = 5, nhiệt độ 25°C. Các hệ hấp phụ được thiết lập từng cặp hai nguyên tố và 3 nguyên tố như: Pb^{2+} - Cu^{2+} , Pb^{2+} - Cd^{2+} , Cu^{2+} - Cd^{2+} , Pb^{2+} - Cu^{2+} - Cd^{2+} . Cho 0,2 g khô các sinh khối vào bình tam giác chứa 200 ml dung dịch với nồng độ tương ứng 1 mmol/l cho mỗi kim loại, lắc với tốc độ 120 lần/phút, sau 24 giờ mẫu thử được lấy và xử lý như phần trên. Phân tích các ion kim loại cũng giống như mô tả ở phần hấp phụ động đa nguyên tố.

Lý thuyết hấp phụ:

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir như sau:

$$q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}$$

Trong đó: $Q_{\max}$ là hấp phụ cực đại trong hệ hấp phụ đơn kim loại (mg/g); b là hằng số liên quan đến quá trình hấp phụ; C_e là nồng độ của chất bị hấp phụ trong dung dịch ở trạng thái cân bằng (mg/l).

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich như sau:

$$q_e = K C_e^{1/n}$$

Trong đó: K là hằng số cân bằng biểu thị hấp phụ; n là hằng số hấp phụ cân bằng.

Kết quả và thảo luận

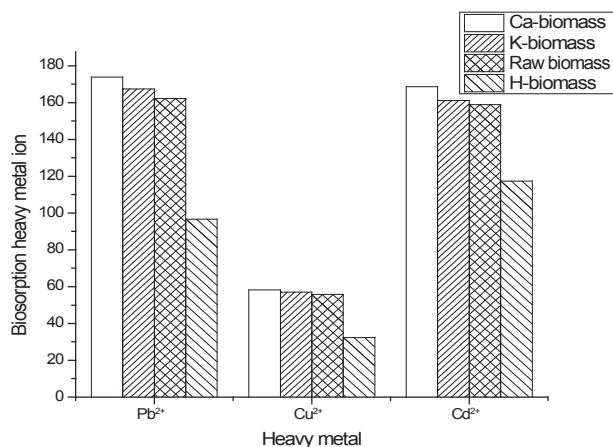
Ảnh hưởng chất hấp phụ khác nhau lên quá trình hấp phụ các ion kim loại

Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng, các vật liệu hấp phụ sinh học cũng giống như các nhựa trao đổi ion, chúng có thể điều chế dưới nhiều dạng ion khác nhau như K^+ , Ca^{2+} , H^+ ... bằng cách xử lý chúng bằng các axit vô cơ, các dung dịch muối hay dung dịch bazơ.

Bảng 1: hấp dung cực đại của các chất hấp phụ khác nhau đối với các ion kim loại

Ion kim loại	Raw biomass	Ca-biomass	K-biomass	H-biomass
Pb ²⁺	162,33	173,72	167,44	96,71
Cu ²⁺	55,77	58,24	57,05	32,44
Cd ²⁺	158,93	168,69	161,23	117,45
Hấp dung mg/g sinh khối khô				

Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng đối với các chất hấp phụ khác nhau với hệ hấp phụ là động, đơn nguyên tố. Ca-biomass có hấp dung cực đại là cao nhất đối với 3 ion kim loại nặng được nghiên cứu (hình 1). K-biomass có hấp dung cực đại đối với 3 ion kim loại nghiên cứu không nhiều hơn đáng kể so với dạng sinh khối không xử lý (Raw-biomass). Tuy nhiên, dạng sinh khối xử lý với HCl (H-biomass) có hấp dung cực đại lại thấp hơn nhiều so với dạng chất hấp phụ chưa xử lý.



Hình 1: hấp dung cực đại của các chất hấp phụ khác nhau đối với các ion kim loại

Trong quá trình hấp phụ, đối với chất hấp phụ là K, Ca-biomass giá trị pH không thay đổi trong suốt quá trình. Trường hợp đối với chất hấp phụ là H-biomass thì giá trị pH của dung dịch sau khi đạt cân bằng hấp phụ giảm xuống đến 3, ở giá trị pH này đã làm giảm khả năng hấp phụ của các ion kim loại lên cơ chất nêu trên. Giá trị pH giảm do quá trình hấp phụ theo cơ chế trao đổi ion nên H⁺ bị loại ra trong dung dịch, khi

lượng H⁺ tăng thì giá trị pH giảm. Từ kết quả trên, chúng tôi chọn Ca-biomass cho bước nghiên cứu so sánh tiếp theo.

Động học hấp phụ đẳng nhiệt ở 25°C và pH = 5

Khi nghiên cứu quá trình động học hấp phụ, trong điều kiện hấp phụ động, đẳng nhiệt ở nhiệt độ 25°C dùng hai mô hình mô tả quá trình hấp phụ, kết quả phân tích hồi quy bằng phần mềm Originlab 8.0 được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2: so sánh các thông số của hai mô hình mô tả động học hấp phụ Langmuir và Freundlich

Ion kim loại	Dạng sinh khối	Langmuir model		R ²	Freundlich model		R ²	Q _{max} TN
		Q _{max}	b		K	1/n		
Pb ²⁺	Raw biomass	161,31	0,02	0,94	15,37	0,421	0,85	162,33
	Ca-biomass	173,70	0,02	0,96	11,39	0,489	0,92	173,72
	Granule	185,80	0,02	0,87	7,40	0,601	0,94	186,13
Cu ²⁺	Raw biomass	55,74	0,07	0,95	18,30	0,208	0,95	55,77
	Ca-biomass	58,10	0,05	0,96	18,19	0,209	0,96	58,24
	Granule	59,32	0,07	0,90	18,2	0,227	0,91	59,71
Cd ²⁺	Raw biomass	158,97	0,02	0,94	12,95	0,460	0,93	158,93
	Ca-biomass	168,71	0,02	0,96	13,14	0,456	0,92	168,69
	Granule	172,81	0,02	0,81	8,80	0,564	0,90	173,12

Ghi chú: Q_{max} là hấp dung cực đại mg/g khô;

Q_{max} TN là hấp dung cực đại thí nghiệm

Hấp dung cực đại thí nghiệm xác định bằng cách cho chất hấp phụ vào dung dịch chứa dư lượng chất bị hấp phụ, sau khi đạt trạng thái cân bằng, phân hủy chúng bằng nước cường thủy, sau đó đo trên máy AAS. Granule là dạng hạt bùn hiếu khí sau khi nuôi dưỡng xong lấy ra rửa sạch không qua bất kỳ quá trình xử lý nào. Khi nghiên cứu hai phương trình mô tả động học hấp phụ của các ion Pb²⁺, Cu²⁺ và Cd²⁺ lên các chất hấp phụ là Raw biomass, Ca-biomass (các thông số thể hiện ở bảng 2).

Từ các thông số mô tả quá trình hấp phụ đẳng nhiệt của các ion kim loại nặng lên hai dạng sinh khối đã được xử lý là Raw biomass, Ca-biomass cho thấy, các giá trị R² của phương trình Langmuir là khá cao (từ 0,94 đến 0,96) đối với 3 kim loại; giá trị R² của phương trình Freundlich cũng khá cao (trừ trường hợp đối với ion Pb²⁺). Từ những thông số nêu trên cho thấy, hai phương trình mô tả động học hấp phụ Langmuir và

Freundlich là phù hợp cho việc mô tả quá trình hấp phụ của các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} và Cd^{2+} lên các chất hấp phụ Raw biomass và Ca-biomass. Tuy nhiên, giá trị R^2 của phương trình Langmuir là cao hơn so với R^2 của phương trình Freundlich, điều đó có thể thấy, quá trình hấp phụ các ion kim loại nặng lên các chất hấp phụ đã được xử lý là đơn lớp (monolayer sorption).

Khi so sánh các giá trị hấp dung cực đại (Q_{max}) theo tính toán của phương trình và giá trị hấp dung cực đại thực nghiệm (Q_{max} TN) cho thấy, sự sai lệch không đáng kể, vì vậy có thể kết luận mô hình Langmuir dùng để mô tả quá trình hấp phụ các ion kim loại Pb^{2+} , Cu^{2+} và Cd^{2+} lên các chất hấp phụ Raw biomass, Ca-biomass là phù hợp. Từ kết quả thể hiện ở bảng 2 có thể rút ra nhận xét: hấp dung cực đại (Q_{max}) của hạt bùn hiếu khí Granule cao hơn các dạng sinh khối đã được xử lý có thể do dạng sinh khối sống (viable aerobic biomass) ngoài việc hấp phụ đơn thuần trên bề mặt chất này, còn có hiện tượng các ion kim loại thẩm thấu qua màng tế bào.

Khi so sánh hấp dung cực đại (mmol/g) của hai vật liệu hấp phụ là Raw biomass và Ca-biomass với các vật liệu nghiên cứu là carbon hoạt tính (activated carbon), nhựa trao đổi ion thương mại (commercial resins), tảo nâu (brown algae), sinh khối nấm (fungus) và các vật liệu khác (selected solid waste) trong điều kiện hấp phụ là tương đồng về nhiệt độ và pH.

Để thuận tiện cho việc so sánh có tính đồng nhất, các giá trị được chuyển đổi từ mg/g thành mmol/g. Từ bảng so sánh cho thấy, hấp dung cực đại của Ca-biomass cao hơn gấp 6 lần than hoạt tính, riêng hấp dung cực đại đối với ion kim loại Cd^{2+} là cao nhất đến (1,5 mmol/g), cao gần bằng hạt bùn hiếu khí của công trình nghiên cứu của nhóm tác giả Liu (2003) [11]. Khi so sánh với vật liệu hấp phụ là hạt bùn hiếu khí của nhóm tác giả Liu thì vật liệu hấp phụ nghiên cứu có hấp dung thấp hơn, tuy nhiên khi dùng vật liệu làm chất hấp phụ là vật liệu “chết” (non-viable aerobic biomass) thì có nhiều thuận lợi khi sử dụng, trong quá trình tiến hành cũng như ứng dụng vào thực tế [9]. Một cách tổng quát, hấp dung cực đại của Raw biomass và Ca-biomass đối với ion kim loại Cd^{2+} là rất cao so với các vật liệu hấp phụ khác đã được nghiên cứu. Đây là một vật liệu mới, đầy tiềm năng, giá rẻ, có thể xử lý hiệu quả vấn đề nước ô nhiễm Cd^{2+} (bảng 3).

Bảng 3: so sánh hấp dung cực đại của vật liệu hấp phụ nghiên cứu với các vật liệu hấp phụ của các công trình nghiên cứu đã công bố

Vật liệu hấp phụ		Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	pH	Tham khảo
Activated carbon (AC)	Granular AC	0,08	0,08	0,03	5,0	An và cs (2001)
	Powder AC	0,13	0,07	0,03	5,0	An và cs (2001)
Commercial resins	Duolite GT-73	0,59	0,97	0,94	4,8	Vaughan và cs (2001)
	Amberlite IRC-718	1,40	2,00	2,30	4,8	Vaughan và cs (2001)
Brown algae	Lewatit TP207	0,96	1,34			Brown và cs (2000)
	Ascomyllum nodosum	1,31		1,18	3,5	Thomas và cs (2003)
	Sargassum natans	1,22		1,17	3,5	Thomas và cs (2003)
Fungus	Penicillium chrysogenum	0,59	0,14	0,50		Volesky, Holan (1995)
	Rhizopus arrhizus	0,44	0,16	0,24		Volesky, Holan (1995)
	Sugar beet pulp	0,36	0,33	0,22	5,5	Reddad và cs (2002)
Waste sorbents	Anaerobic biomass	1,25	0,87	0,53	5,0	Hawari và cs (2006)
	Aerobic biomass		0,94	1,54	4,0	Liu và cs (2003)
	Raw biomass	0,78	0,88	1,41	5,0	Vật liệu nghiên cứu
	Ca-biomass	0,84	0,92	1,50	5,0	Vật liệu nghiên cứu

Ghi chú: khoảng trống là những công trình không thể hiện

Hấp phụ hệ đa ion kim loại bởi Raw biomass và Ca-biomass

Đối với nghiên cứu này, hệ hấp phụ là 2 và 3 ion kim loại được chia ra từng cặp như sau: Pb^{2+} - Cu^{2+} , Pb^{2+} - Cd^{2+} , Cu^{2+} - Cd^{2+} , Cu^{2+} - Cd^{2+} - Pb^{2+} . Kết quả nghiên cứu thể hiện ở bảng 4.

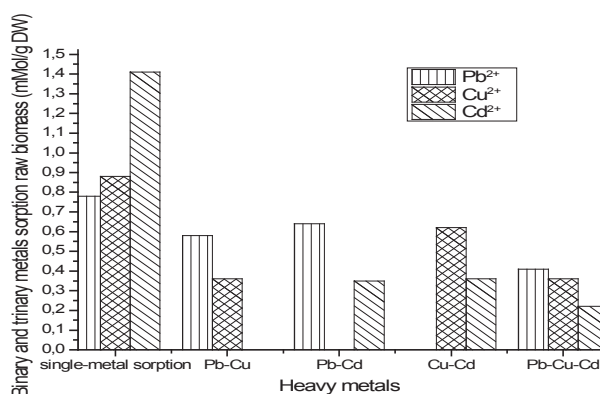
Bảng 4: hấp phụ của Raw biomass, Ca-biomass đối với hệ đa ion kim loại

Ion kim loại	Raw biomass mmol/g DW	Ca-biomass mmol/g DW	Hấp dung tổng kim loại	
			Raw biomass	Ca-biomass
Pb^{2+}	0,78	0,84		
Cu^{2+}	0,88	0,92		
Cd^{2+}	1,41	1,50		
Pb^{2+} - Cu^{2+}				
Pb^{2+}	0,58	0,59	0,94	0,95
Cu^{2+}	0,36	0,36		
Pb^{2+} - Cd^{2+}				
Pb^{2+}	0,64	0,66	0,99	1,02
Cd^{2+}	0,35	0,36		
Cu^{2+} - Cd^{2+}				
Cu^{2+}	0,62	0,65	0,98	1,02
Cd^{2+}	0,36	0,37		
Cu^{2+} - Cd^{2+} - Pb^{2+}				
Pb^{2+}	0,41	0,43	0,99	1,05
Cu^{2+}	0,36	0,38		
Cd^{2+}	0,22	0,24		

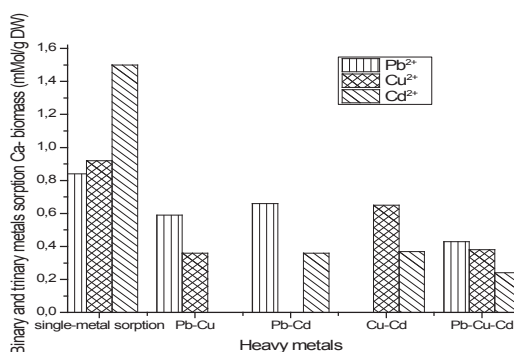
Đối với hệ hấp phụ Pb^{2+} - Cu^{2+} , Pb^{2+} - Cd^{2+} và Cu^{2+} - Cd^{2+} khi có ion Cu^{2+} thì hấp dung cực đại đối với Pb^{2+} giảm đi đáng kể, trong khi đó trong hệ nghiên cứu có ion Cd^{2+} thì hấp dung cực đại của Pb^{2+} giảm đi không nhiều đối với cả hai chất hấp phụ là Raw biomass, Ca-biomass. Điều này cho thấy, trong hệ có sự cạnh tranh

hấp phụ mạnh mẽ của ion đồng và chì, trong hệ hấp phụ mà có 2 ion kim loại Cu^{2+} - Cd^{2+} thì ion Cu^{2+} cạnh tranh mạnh hơn ion Cd^{2+} . Trong hệ hấp phụ có 3 ion Cu^{2+} - Cd^{2+} - Pb^{2+} thì có sự cạnh tranh hấp phụ và trật tự hấp phụ được thiết lập sau khi đạt cân bằng là $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

Khi so sánh khả năng hấp phụ của ba ion Pb^{2+} , Cu^{2+} và Cd^{2+} lên trên hai chất hấp phụ Raw biomass và Ca-biomass thể hiện trên hình 2 và 3 cho thấy, khi hệ hấp phụ là đơn chất thì hấp phụ đối với ion cadimi là cao nhất, kể đến là ion đồng, nhưng khi hệ có đồng thời có 3 ion kim loại thì trật tự này thay đổi. Riêng đối với trường hợp chất bị hấp phụ là Cd^{2+} trong hệ đơn ion kim loại thì kim loại này bị hấp phụ mạnh nhất so với hai ion kim loại là Pb^{2+} và Cu^{2+} (mặc dù 3 ion kim loại nêu trên có cùng hóa trị II). Điều này có thể lý giải là do trên bề mặt chất hấp phụ có những tâm hấp phụ, hay những nhóm chức đóng vai trò quan trọng trong việc thích ứng hấp phụ những chất nào mạnh hơn.



Hình 2: hấp phụ cạnh tranh của các ion kim loại trên chất hấp phụ là Raw biomass



Hình 3: hấp phụ cạnh tranh của các ion kim loại trên chất hấp phụ là Cabiomass

Khi so sánh hấp dung cực đại 3 ion kim loại trên hai chất hấp phụ, trật tự cạnh tranh hấp phụ giữa ba ion kim loại này là giống nhau đối với cả Raw biomass và Ca-biomass. Khi so sánh tổng lượng hấp dung cực đại (cột cuối cùng của bảng 4) thì hấp dung tổng lượng cao hơn so với hấp dung riêng lẻ từng kim loại (đơn vị mmol/g) đối với trường hợp của ion đồng và chì, riêng đối với ion cadimi thì tổng lượng hấp dung lại thấp hơn. Vậy quá trình hấp phụ là đa kim loại có hiện tượng cạnh tranh hấp phụ trong hệ và khi có sự cạnh tranh hấp phụ thì cũng có hiện tượng tăng hay giảm hấp dung tổng thể, điều này cho thấy trong hệ hấp phụ ngoài việc có mặt các ion cạnh tranh hấp phụ còn lệ thuộc nhiều về bản chất của vật liệu hấp phụ.

Cơ chế hấp phụ

Để đánh giá cơ chế hấp phụ của 3 ion kim loại trên chất hấp phụ là Raw biomass phải phân tích được các kim loại nhẹ bị trao đổi thải loại ra trong dung dịch nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, lượng ion Ca^{2+} được thải loại vào trong dung dịch là lớn nhất so với các ion kim loại khác như Mg^{2+} và K^{+} , tỷ lệ tổng các ion kim loại được loại ra trong dung dịch so với lượng ion kim loại bị hấp phụ là 74,01; 71,03 và 62,97% tương ứng với Pb^{2+} , Cu^{2+} và Cd^{2+} . Việc loại các ion kim loại nhẹ ra dung dịch đồng thời với việc hấp phụ các ion kim loại nặng đã minh chứng rằng, quá trình hấp phụ diễn ra đúng với cơ chế trao đổi ion. Tuy nhiên, tổng hàm lượng ion kim loại bị hấp phụ cao hơn tổng ion kim loại nhẹ thải ra, vậy ngoài việc hấp phụ theo cơ chế trao đổi ion còn có cơ chế hấp phụ khác như có sự cộng kết, kết tinh trên bề mặt chất hấp phụ, hay có sự thẩm thấu qua màng, nhưng cơ chế hấp phụ trao đổi ion là chủ lực. Theo Hawari và cs [9] khi nghiên cứu quá trình hấp phụ của các ion Pb^{2+} , Cu^{2+} và Cd^{2+} trên hạt bùn yếm khí, tỷ lệ tổng ion kim loại được loại ra trong dung dịch so với lượng ion kim loại bị hấp phụ là 77; 82 và 50% đối với Pb^{2+} , Cu^{2+} và Cd^{2+} , tác giả khẳng định cơ chế chính của quá trình hấp phụ là trao đổi ion. Với nhóm tác giả Xu và Liu [14] khi nghiên cứu quá trình hấp phụ các ion kim loại lên hạt bùn hiếu khí, tỷ lệ tổng ion kim loại được loại ra trong dung dịch so với lượng ion kim loại bị hấp phụ là 75,5; 71,3 và 82,4% đối với Cd^{2+} , Cu^{2+} và Ni^{2+} . Trong khi đó, nhóm tác giả Tsezos và Volesky [16] lại cho rằng, quá trình hấp phụ các ion kim loại nặng phụ thuộc nhiều vào polysaccharit trên bề mặt các chất hấp phụ. Vậy, cơ chế chính của quá trình hấp phụ các ion kim loại Pb^{2+} ,

Cu^{2+} và Cd^{2+} của cơ chất là cơ chế trao đổi ion.

Khi nghiên cứu quá trình hấp phụ cạnh tranh thấy rằng, có một số kim loại tạo liên kết với những tâm hấp phụ “cứng” là phân cực, một số thì chịu ảnh hưởng của những tâm hấp phụ là không phân cực (gọi là những tâm “mềm”) và số còn lại thì liên kết với cả hai tâm hấp phụ. Những tâm hấp phụ cứng là các nhóm chức carbonate, phosphate, sulfate, carboxylate và hydroxyl, trong khi đó tâm hấp phụ mềm là các nhóm chức sulfhydryl và các nhóm amino [17]. Đối với các kim loại cũng được chia ra làm 3 nhóm là “cứng” (non-polarizable or ‘hard’), “mềm” (polarizable or ‘soft’) và trung gian (borderline) [18]. Ion Pb^{2+} và Cu^{2+} được phân loại vào nhóm trung gian, trong khi đó Cd^{2+} được xếp vào nhóm “mềm” [19]. Các kim loại thuộc nhóm cứng thì liên kết bền vững hơn đối với nhóm hấp phụ là “mềm”, trong khi đó các ion kim loại thuộc nhóm “mềm” lại liên kết bền vững với nhóm hấp phụ “cứng” [20]. Vì thành phần của hạt bùn hiếu khí được dùng làm vật liệu hấp phụ trong nghiên cứu có tỷ lệ protein/polysaccharide là 4,5, nghĩa là trong cấu tạo của hạt bùn các nhóm chức amino chiếm đa số so với những nhóm chức khác, cho nên trong hệ hấp phụ là đơn ion kim loại thì loại vật liệu này phù hợp hơn cho việc hấp phụ Cd^{2+} , đó chính là nguyên nhân dẫn đến kết quả là trong hệ hấp phụ đơn chất, hấp phụ đối với ion Cd^{2+} là cao nhất. Đối với hệ hấp phụ là đa ion kim loại cơ chế hấp phụ không chỉ phụ thuộc vào các ion kim loại có trong dung dịch có bán kính ion, có bán kính hydrat hóa, độ phân cực, độ âm điện, năng lượng liên kết của từng kim loại, mà còn phụ thuộc vào cấu tạo bề mặt chất hấp phụ.

Bảng 5: tính chất và khả năng liên kết của các ion

Ion	Hóa trị, z^+	Bán kính ion r_{cryst} (Å)	Bán kính hydrat r_{hyd} (Å)	Pauling electronegativity	Thông số liên kết hóa trị $x^2(r_{\text{cryst}} + 0,85)$ (Å)
Pb^{2+}	2	1,19	4,01	2,33	7,18
Cu^{2+}	2	0,74	4,19	1,90	6,41
Cd^{2+}	2	0,95	4,26	1,69	5,53
		(Alloway B.J, 1990)	(Nieboer E, 1973)	(Jain M.K, 1970)	

Bán kính hydrat hóa của các ion Pb^{2+} , Cu^{2+} và Cd^{2+} tương ứng là 4,01; 4,19 và 4,26 Å, cho nên ion Pb^{2+} tiếp cận nhanh trên bề mặt cũng như các cực hấp phụ của chất hấp phụ so với các ion Cu^{2+} và Cd^{2+} . Vì vậy,

trật tự hấp phụ cạnh tranh trên bề mặt chất hấp phụ là $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Khi xem xét chỉ số liên kết hóa trị từ bảng 5, trật tự cạnh tranh cũng không thay đổi khi xét về độ âm điện thì ion Pb^{2+} là cao nhất, cuối cùng là ion Cd^{2+} , từ đó cho thấy Pb^{2+} bị hấp phụ mạnh nhất. Vậy trong một hệ hấp phụ, nếu hệ là đơn ion kim loại thì bản chất hấp phụ chỉ phụ thuộc vào chất hấp phụ, nếu hệ hấp phụ là đa ion kim loại thì quá trình hấp phụ trước tiên phụ thuộc vào các ion kim loại có mặt trong hệ hấp phụ, sau đó mới phụ thuộc vào chất được làm vật liệu hấp phụ.

Kết luận

Hấp dung của dạng hạt bùn hiếu khí khi xử lý thành dạng Ca-biomass cao hơn K-biomass và H-biomass. Hấp dung cực đại của Ca-biomass (mmol/g dạng khô) đối với từng ion tương ứng 0,84 Pb^{2+} , 0,92 Cu^{2+} và 1,50 Cd^{2+} . Khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng của Raw-biomass và Ca-biomass nhiều gấp 6 lần so với carbon hoạt tính, đặc biệt là chúng có khả năng hấp phụ rất cao đối với ion cadimi.

Trong hệ hấp phụ đa ion kim loại có sự cạnh tranh hấp phụ giữa các kim loại. Khả năng hydrat hóa và độ âm điện của các ion kim loại có vai trò quan trọng, ảnh hưởng đến khả năng cạnh tranh hấp phụ của các ion đó lên tác nhân hấp phụ. Trong hệ gồm 3 ion Pb^{2+} , Cu^{2+} và Cd^{2+} , trật tự cạnh tranh hấp phụ giữa các ion kim loại bởi Raw biomass và Ca-biomass tuân theo quy luật $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$; khi trong hệ có dư sinh khối là chất hấp phụ thì sự hấp phụ chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất hấp phụ. Kết quả nghiên cứu cho thấy mô hình Langmuir mô tả quá trình hấp phụ các ion kim loại nặng bởi Raw biomass và Ca-biomass tốt hơn mô hình Freundlich.

Tài liệu tham khảo

- [1] Adav S.S, Lee D.J, Show K.Y, Tay J.H (2008), “Aerobic granular sludge: recent advances”, *J Biotechnol, Adv*, **26**, pp.411-423.
- [2] Liu Y, Tay J.H (2004), “State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment”, *J Biotechnol, Adv*, **22**, pp.533-563.
- [3] Kreuk M.K, Kishida N, Van Loosdrecht M.C.M (2007), “Aerobic granular sludge-state of the art”, *J Water Sci*, **55**, pp.75-81.
- [4] Karvelas M, Katsoyiannis A, Samara C (2003), “Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process”, *J Chemosphere*, **53**, pp.1201-1210.
- [5] Srivastava N.K, Majumder C.B (2008), “Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater”, *J Hazard Mater*, **151**, pp.1-8.

- [6] Wang J.L, Chen C (2006), "Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review", *J Biotechnol Adv*, **24**, pp.427-451.
- [7] Volesky B (2007), "Biosorption and me", *J Water Res*, **41**, pp.4017-4029.
- [8] Yao L, Ye Z.F, Tong M.P, Lai P, Ni J.R (2009), "Removal of Cr^{3+} from aqueous solution by biosorption with aerobic granules", *J Hazard Mater*, **165**, pp.250-255.
- [9] Hawari A.H, Mulligan Catherine N (2006), "Biosorption of Lead (II), Cadmium (II), Copper (II) and nickel (II) by anaerobic granular biomass", *J Bioresource Technol*, **97**, pp.692-700.
- [10] Zubair A, Bhatti H.N, Hanif M.A, Shafqat F (2008), "Kinetic and equilibrium modeling for Cr(III) and Cr(VI) removal from aqueous solutions by citrus reticulata waste biomass J", *Water Air Soil Pollut*, **191**, pp.305-318.
- [11] Liu Y, Xu H, Yang S.F, Tay J.H (2003), "A general model for biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules", *J Biotechnol*, **102(3)**, pp.233-239.
- [12] Zhang L.L, Feng X.X, Xu F, Xu S, Cai W.M (2005), "Biosorption of rare earth metal ion on aerobic granules", *J Environ Sci Health*, **40(4)**, pp.857-867.
- [13] Nancharaiah Y.V, Joshi H.M, Mohan T.V.K, Venugopalan V.P, Narasimhan S.V (2006b), "Aerobic granular biomass novel biomaterial efficient uranium removal", *J Current Science*, **91(4)**, pp.503-509.
- [14] Xu H, Liu Y (2008), "Mechanisms of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} biosorption by aerobic granules", *J Sep Purif Technol*, **58(3)**, pp.400-411.
- [15] Sun X.F, Wang S.G, Liu X.W, Gong W.X, Bao N, Gao B.Y (2008), "Competitive biosorption of zinc(II) and cobalt(II) in single- and binary-metal systems by aerobic granules", *J Coll Interf Sci*, pp.324:1-8.
- [16] Tsezos M, Volesky B (1981), "Biosorption of uranium and thorium", *J Biotechnol Bioeng*, **23**, pp.583-604.
- [17] Bell C.F (1977), "Principles and applications of metal chelation", Oxford, UK:Clarendon.
- [18] Williams C.J, Aderhold D, Edyvean R.G.J (1998), "Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions", *J Water Res*, **32**, pp.216-224.
- [19] Sen Gupta A.K (2002), "Environmental separation of heavy metals", USA: Lewis Publishers.
- [20] Buffle J (1988), Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach.