

MONTMORILLONITE - TINH BỘT: ỨNG DỤNG HẤP PHỤ ION KIM LOẠI Pb (II) VÀ Cd (II) TRONG NƯỚC

Lưu Hoàng Tâm*

Trường Đại học Bách Khoa – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

268 Lý Thường Kiệt, Phường Diên Hồng, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: hoangtam@hcmut.edu.vn

Ngày nhận bài: 22/5/2025; Ngày chấp nhận đăng: 20/8/2025

TÓM TẮT

Montmorillonite - tinh bột tiến hành hấp phụ Cd (II), Pb (II) trong nước. Quang phổ hồng ngoại (FTIR), nhiễu xạ tia X (XRD), ảnh hiển vi điện tử quét xạ trường (SEM) xác định cấu trúc và đặc tính của vật liệu này. Tiến hành đo quang phổ phát xạ cảm ứng plasma (ICP-OES) nghiên cứu khả năng hấp phụ hai ion trên dựa các yếu tố khảo sát: pH và khối lượng. Phương trình động học bậc 2 và đẳng nhiệt Langmuir tương thích với vật liệu này hơn so với phương trình động học bậc 1 và mô hình Freundlich. Hấp phụ các ion Pb (II), Cd (II) trong nước có giá trị dung lượng là 23,8 (mg/g), 5,4 (mg/g) ở trạng thái cân bằng.

Từ khóa: Montmorillonite, Pb (II) và Cd (II) ion, tinh bột biến tính, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, sự công nghiệp hóa và đô thị hóa ngày càng nhanh do con người càng thực hiện các hoạt động sản xuất càng nhiều, làm gia tăng phát thải vào nguồn nước một lượng lớn chưa qua xử lý có chứa các kim loại nặng. Do đó, Các ion kim loại gây ô nhiễm nguồn nước đã được những nhà nghiên cứu tập trung nhằm làm sạch nguồn nước [1-3]. Trong đó, các kim loại nặng chì (Pb), Cadimi (Cd)[4], thủy ngân (Hg)[5], Arsen (As)[6], Niken (Ni)[7] khó phân hủy, độc tính cao trong nước và tồn tại các kim loại này trong nước gây ra mối đe dọa đến môi trường sinh thái, ảnh hưởng đến sức khỏe con người bằng sự xâm nhập trực tiếp hay gián tiếp qua con đường ăn uống. Vì thế, cần phải xử lý các kim loại nặng ra khỏi nước là điều hết sức cấp bách để bảo vệ sức khỏe con người và giúp xã hội phát triển bền vững [8-10]. Để xử lý các kim loại nặng trong nguồn nước này, các nhà nghiên cứu đã sử dụng các phương pháp khác nhau: trao đổi ion, hấp phụ, kết tủa hóa học, xử lý điện hóa và phương pháp sinh học [11]. Trong số các kỹ thuật này, hấp phụ được coi là phương pháp đáng tin cậy, tiện lợi và thân thiện với môi trường. Nhiều chất hấp phụ như hạt nano oxit sắt, bentonite, oxit nhị phân sắt - mangan và kaolinite, được áp dụng chung hoặc riêng để xử lý nước nhiễm kim loại nặng [12-15].

Việc phát triển những vật liệu mới đã thu hút sự chú ý trong những năm gần đây để tổng hợp polymer thân thiện môi trường [16]. Trong các vật liệu này, polymer sinh học dựa trên tinh bột là lựa chọn thay thế đầy hứa hẹn cho vật liệu tổng hợp do hiệu quả chi phí, khả năng phân hủy sinh học và tính chất tái tạo của chúng. Được sản xuất từ nguồn tài nguyên thiên nhiên dồi dào, tinh bột mang đến lựa chọn bền vững để phát triển vật liệu thân thiện với môi trường. Để đạt được các đặc tính chức năng mong muốn cho các ứng dụng khác nhau, tinh bột thường được biến đổi thành dạng vô định hình và kết hợp với các chất phụ gia tổng hợp [17, 18]. Tuy nhiên, thách thức lớn trong phương pháp này là khả năng tương thích hạn chế giữa tinh bột và các thành phần tổng hợp, có thể giảm hiệu suất và tính đồng nhất của vật liệu thu được. Sự không tương thích này vẫn là trở ngại chính trong việc phát triển vật liệu tổng hợp dựa trên tinh bột. Hơn nữa, khả năng hòa tan trong nước cao và tính chất cơ học kém của tinh bột tự nhiên thể hiện những hạn chế của phương pháp này đối với các vật liệu thân thiện môi trường, hạn chế ứng dụng của nó trong các vật liệu tiên tiến. Montmorillonite (MMT) là khoáng sét được sử dụng rộng rãi làm chất hấp phụ trong nhiều lĩnh vực khác nhau, bao gồm xúc tác và lớp phủ, do diện tích bề mặt lớn, khả năng trao đổi cation cao và hiệu quả chi phí [19, 20]. Những tính năng này cho

phép MMT tương tác với ma trận polymer ở cấp độ phân tử, có khả năng tăng cường độ bền cơ học, độ ổn định nhiệt và tính chất rào cản của vật liệu tổng hợp thu được [21, 22]. Sự kết hợp giữa MMT và tinh bột mang lại kết quả hứa hẹn tạo ra vật liệu có khả năng phân hủy sinh học, hiệu suất cao, phù hợp cho kỹ thuật hấp phụ nước công nghiệp [23, 24]. Thật vậy, tinh bột được lựa chọn có mục đích như một chất phụ gia có khả năng phản ứng. Sự hiểu biết chi tiết về tác động hóa học của quá trình tổng hợp lên vật liệu MMT - tinh bột là điều kiện tiên quyết cho bất kỳ nỗ lực nào nhằm tối ưu hóa các đặc tính của vật liệu.

Trong bài báo này, nghiên cứu tập trung tổng hợp một vật liệu mới có khả năng hấp phụ ion kim loại. Vật liệu tạo thành được xác định bằng (i) phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), (ii) để đánh giá ảnh hưởng của các điều kiện ban đầu đến quá trình tổng hợp MMT - tinh bột bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và (iii) để đánh giá các yếu tố của pH, khối lượng đến khả năng hấp phụ. Hấp phụ động học của vật liệu thực hiện bằng động học bậc 1 và động học bậc 2, trong khi đánh giá cân bằng hấp phụ sử dụng hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Hóa chất và thiết bị phân tích

Montmorillonite (> 95%) được điều chế từ Bentonite (Lâm Đồng), tinh bột (hàm lượng Pectin > 80%), dung dịch chuẩn của Pb (II) (1000 ppm), Cd (II) (1000 ppm) được mua bởi Hãng Merck (Đức). Từ các chuẩn ion kim loại có nồng độ 1000 ppm ban đầu tiến hành pha các chuẩn làm việc trong khoảng 40 mg/L - 400 mg/L, sau đó thực hiện đánh giá sự hấp phụ MMT - tinh bột đã tổng hợp.

2.2. Phương pháp

2.2.1. Tổng hợp Montmorillonite

Chuyển 5 gam nguyên liệu Bentonite vào nước cất (250 mL) và trộn đều ở 24 giờ. Sản phẩm sau quá trình này được chuyển qua cột sa lắng có chiều cao là 1 m và đường kính 15 cm, khuấy trộn tiếp 12 giờ. Sau khi lắng, loại bỏ các sản phẩm bên dưới và tinh chế MMT được ly tâm với tốc độ 7000 rpm và được sấy khô ở 100 °C trong 6 giờ [36].

2.2.2. Tổng hợp MMT-tinh bột

Chuyển 4 gam MMT trên vào nước cất (250 mL) và trộn đều ở 24 giờ. Chuyển 2,4 gam (tinh bột) cho vào 100 ml nước cất và khuấy trộn ở nhiệt độ 40 °C. Chuyển dung dịch này vào hỗn hợp MMT và khuấy tiếp 4 giờ. Sản phẩm sau quá trình này tiến hành rửa 5 lần và ly tâm với 7000 rpm trong 10 phút. Sản phẩm MMT - tinh bột được sấy 50 °C, 24 giờ [36].

2.2.3. Các phương pháp phân tích vật liệu

Vật liệu MMT - tinh bột được tiến hành đo ở số sóng 400 - 4000 cm^{-1} với thiết bị quang phổ hồng ngoại Nicolet iS 50 (FTIR, Thermo, Mỹ), thiết bị phân tích nhiệt trọng lượng (TGA 55, Mỹ) với khoảng đo từ 50 °C đến 800 °C với tốc độ gia nhiệt 20 °C/phút, thiết bị nhiễu xạ tia X (Panalytical, Hà Lan) góc đo 2 theta từ 4° đến 20° với ống phóng $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 0,154$ nm, khoảng đo 0,0008°, thiết bị đo ảnh hiển vi điện tử quét xạ trường (FE-SEM, Hitachi S-4800, Nhật) [36].

2.2.4. Động học hấp phụ

Tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng chất hấp phụ MMT - tinh bột (0,2 gam đến 1,2 gam) trong 50 mL với các ion Pb (II) và Cd (II) ở pH từ 4 đến 6, nồng độ của ion kim loại ban đầu từ 40 mg/L đến 400 mg/L được khuấy trộn liên tục trong mỗi thí nghiệm. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng cho tất cả thí nghiệm được lắc với cùng một tốc độ 150 rpm. Dung dịch sau phản ứng được ly tâm 7000 rpm, 10 phút. Hàm lượng các ion kim loại còn lại sau quá trình phản ứng được đo bằng máy quang phổ ICP-OES 9 (Optima 8300), Perkin Elmer. Phương trình bên dưới được sử dụng tính q_e (mg/g) ở vị trí cân bằng [28]:

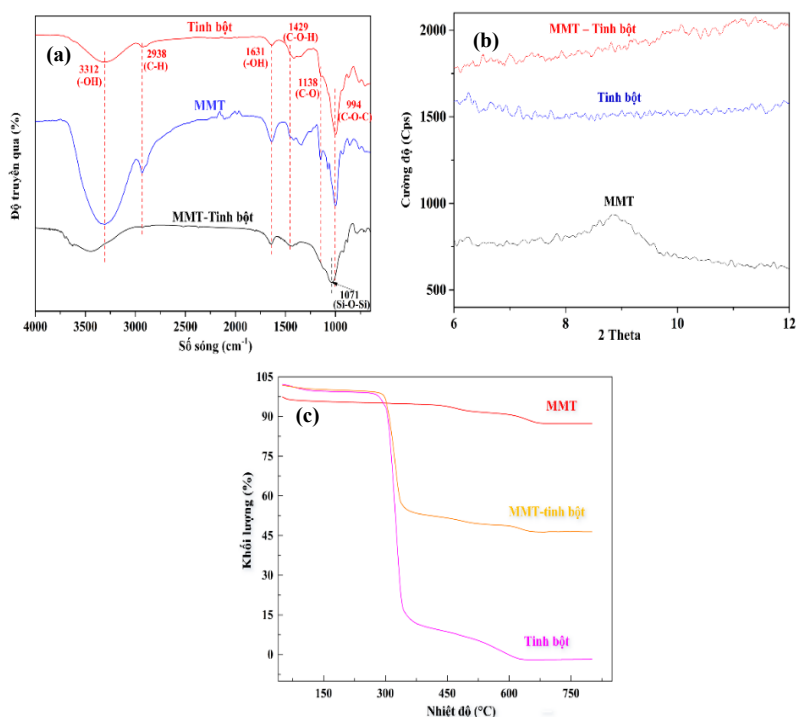
$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m}$$

Trong đó: m (g), V (L): khối lượng và thể tích dung dịch của vật liệu hấp phụ; C_o, C_e (mg/L): nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng của phản ứng hấp phụ vật liệu; q_e (mg/g) là dung lượng cân bằng của vật liệu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính của vật liệu MMT - tinh bột

Các giá trị hấp phụ 3312 cm⁻¹, 1631 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm -OH trong cấu trúc tinh bột. Mặt khác, tinh bột và MMT - tinh bột xuất hiện giá trị hấp thụ ở 1138 cm⁻¹ thể hiện cho nhóm C-O [25]. Bên cạnh đó, MMT hình thành liên kết bát diện, tứ diện với các cation Mg²⁺, Al³⁺ thể hiện đỉnh hấp thụ 1071 cm⁻¹ thể hiện dao động nhóm chức Si-O-Si đặc trưng MMT. Ngoài ra, MMT - tinh bột xuất hiện hai đỉnh hấp thụ 994 cm⁻¹, 1429 cm⁻¹, thể hiện dao động biến dạng của những nhóm C-O-H và C-O-C. MMT - tinh bột tạo nhóm C-O, C-H có liên kết giữa tinh bột với những lớp của MMT có giá trị hấp thụ giảm (Hình 1a) [26, 27].



Hình 1. Phổ hồng ngoại (a), giản đồ nhiễu xạ tia X (b), nhiệt trọng lượng (c) của vật liệu MMT - tinh bột.

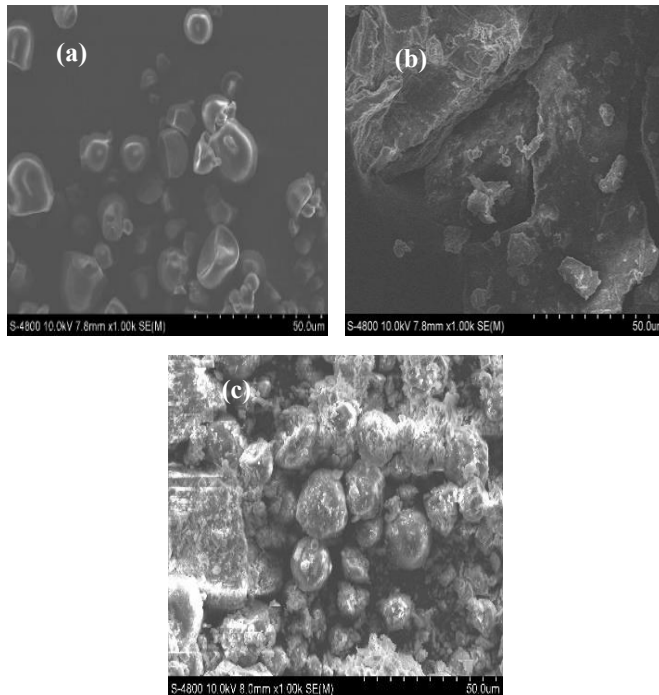
Giản đồ XRD trong MMT, tinh bột, MMT - tinh bột trong (Hình 1b) cho thấy MMT ban đầu có giá trị 2 theta hấp thụ ở vị trí 9° đặc trưng liên kết MMT hình thành giữa lớp tứ diện và bát diện bên trong cấu trúc. Ngoài ra, giản đồ XRD không có xuất hiện đỉnh này trong tinh bột và MMT - tinh bột cũng không xuất hiện đỉnh nhiễu xạ này. Mặt khác, MMT với cấu trúc khoáng sét bị xen kẽ vào cấu trúc phân tử tinh bột và sản phẩm MMT - tinh bột được tạo thành phù hợp bài báo đã được công bố [30].

Giản đồ TGA của MMT, tinh bột, MMT - tinh bột trình bày trong Hình 1c. Sự bay hơi nước xuất hiện ở nhiệt độ 250 °C. Sau đó, ở khoảng nhiệt độ 250 °C đến 350 °C thì hàm lượng tương ứng của tinh bột, MMT - tinh bột có giá trị lần lượt là 82,2% và 44,7%. Hơn thế nữa, hàm lượng MMT giảm thêm 3% ở giá trị nhiệt độ này. Khi tăng 350 °C đến 650 °C thì MMT giảm khối lượng 5 %, ở khoảng nhiệt độ này xuất hiện quá trình phá hủy tinh bột, MMT- tinh bột. Khi đạt đến 650 °C, khối lượng MMT - tinh bột không thay đổi. Như vậy, MMT giảm khối lượng khoảng 10% trong khoảng 650 °C đến 800 °C do MMT có những lớp bát diện và tứ diện liên kết chặt chẽ với nhau tạo thành cấu trúc khoáng bền

và độ trật tự cao, do đó MMT có khối lượng giảm ít do cấu trúc có độ bền nhiệt cao. Kết quả thực nghiệm cho thấy gián đồ của MMT, MMT- tinh bột có sự tương đồng với công bố của bài báo [36].

3.2. Ảnh hưởng hiển vi điện tử quét xạ trường

Ảnh SEM được thể hiện ở Hình 2 tương ứng với các MMT - tinh bột, MMT, tinh bột. Bề mặt của cấu trúc MMT được phân tích bằng kính hiển vi quét có kích thước không đồng nhất với những lớp đan xen vào nhau có dạng phiến mỏng (Hình 2a). Ngược lại, hình dạng tinh bột rõ ràng với những hạt phân bố đồng nhất. Sản phẩm MMT - tinh bột sau quá trình phản ứng có hình thái khác nhau với những hạt đan xen vào nhau có cấu trúc dạng cầu (Hình 2b).



Hình 2. Ảnh SEM của MMT (a), tinh bột (b), MMT - tinh bột (c).

3.3 Ảnh hưởng của quá trình hấp phụ

3.3.1 pH dung dịch

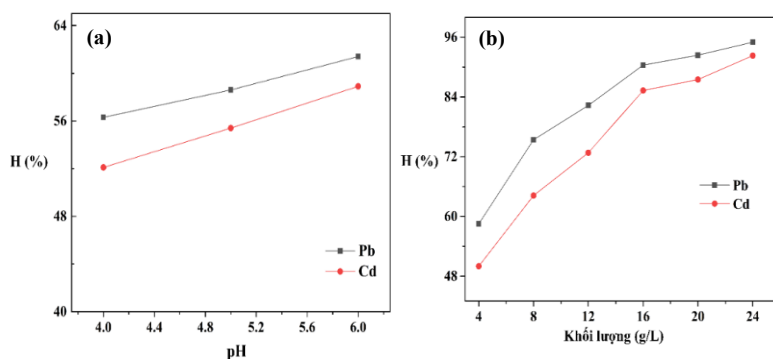
Hình 3a cho thấy khả năng hấp phụ Pb (II), Cd (II) trong dung dịch trên MMT - tinh bột. Hiệu suất hấp phụ của dung dịch được nghiên cứu ở khoảng pH 4 - 6. Khi pH nhỏ hơn 4, khả năng hấp phụ xảy ra trên bề mặt vật liệu thấp do các ion kim loại và ion H^+ nằm ở tâm hấp phụ vật liệu. Trái lại, khi yếu tố pH lớn hơn 6 thì những ion kim loại bắt đầu xuất hiện kết tủa trong dung dịch do đó không được thực hiện phản ứng hấp phụ trên khoảng pH này.

Kết quả thực nghiệm trên MMT - tinh bột được đo khoảng pH 4 - 6 đối với các ion Pb (II) và Cd (II). Khi tiến hành thực nghiệm ở pH 4 đến 6, khả năng hấp phụ của vật liệu đạt giá trị hiệu suất phân ứng lần lượt là Pb (II) (56,3 % - 61,4 %), Cd (II) (52,1 % - 58,9 %) [28].

3.3.2 Khối lượng

Hình 3b chỉ ra rằng khi giá trị khối lượng trong khoảng 4 g/L - 24 g/L thì phản ứng có hiệu suất hấp phụ Pb (II) và Cd (II) tăng trong khoảng khối lượng này. Điều này cho thấy khả năng hấp phụ phụ thuộc rất nhiều vào khối lượng của chất hấp phụ được tạo thành do chất bị hấp phụ và chất hấp phụ trên bề mặt có liên kết ion của nhiều tâm hoạt tính liên kết mạnh với nhau. Khi giá trị tăng từ 4 g/L đến 24 g/L thì hiệu suất phản ứng tăng lần lượt là của Pb (II) (58,5 % - 95,5 %), Cd (II) (50 % - 94,3 %). Mặt khác, khả năng hấp phụ rất mạnh lên đến 30% khi giá trị tăng 4 g/L đến 12 g/L trong dung dịch phân

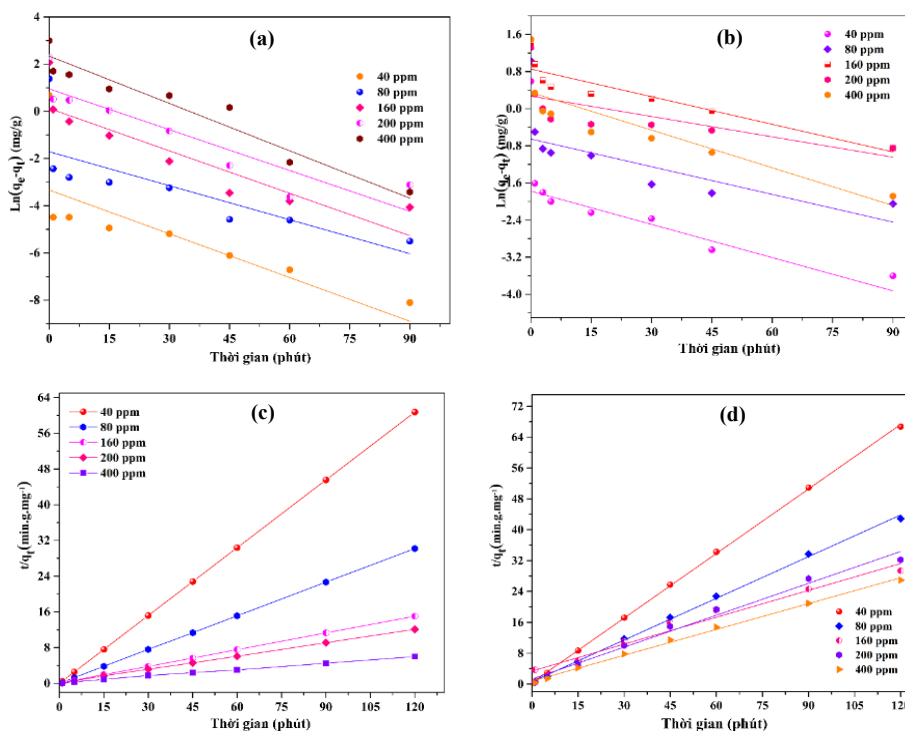
ứng [28] và khi khối lượng đạt từ 16 g/L - 24 g/L thì phản ứng có hiệu suất hấp phụ đạt 5%, kết quả thực nghiệm cho thấy phản ứng hấp phụ ban đầu xảy ra rất nhanh do bề mặt có rất nhiều tâm hoạt tính và quá trình giảm dần khi các tâm này bị lấp đầy hoàn toàn ở vị trí cân bằng với giá trị tối ưu của phản ứng là 20 g/L [4].



Hình 3. pH (a), khối lượng (b) của quá trình hấp phụ Pb(II), Cd(II) trên vật liệu MMT - tinh bột.

3.4 Động học hấp phụ

Kết quả các phản ứng thực nghiệm trên các phương trình động học Pb (II), Cd (II) với MMT - tinh bột được tiến hành phân tích 40 mg/L - 400 mg/L và thời gian hấp phụ từ 1 phút - 120 phút. Giá trị tương quan của hệ số (R^2) ảnh hưởng đến phương trình động học bậc hai đạt hệ số là (0,99 - 1) (Hình 4c, 4d) tương thích nhiều hơn bậc nhất có giá trị tương ứng là (0,44 - 0,89) (Hình 4a, 4b). Sau khi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của hai mô hình đến hệ số (R^2) cho thấy rằng phản ứng hấp phụ tuân theo cơ chế hóa học do quá trình liên kết giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ hình thành trên bề mặt của vật liệu [28].



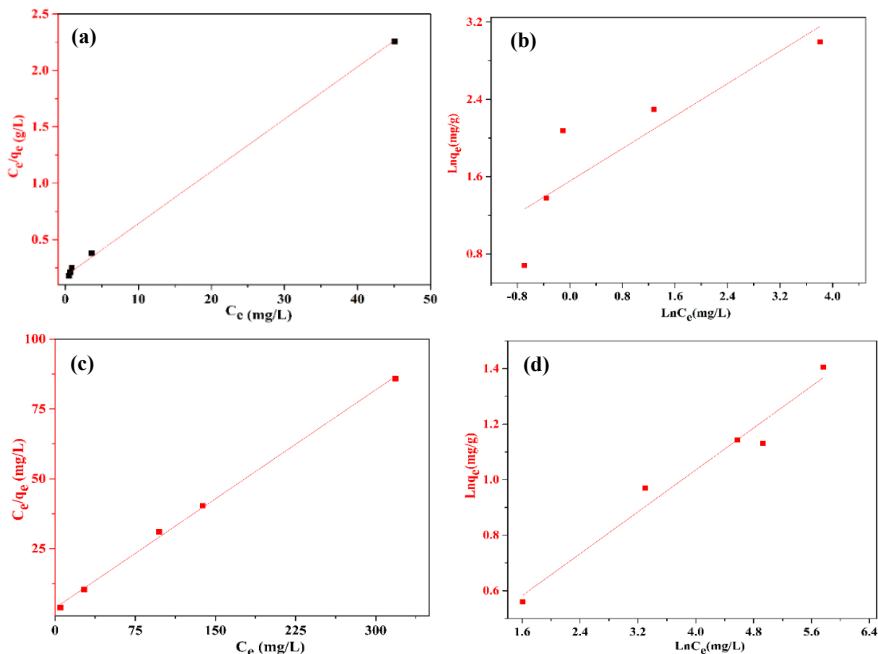
Hình 4. Hấp phụ bậc một, bậc hai của Pb (II) (a,b), Cd (II) (c,d) trên MMT-tinh bột.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ của Pb (II), Cd (II) đến quá trình hấp phụ động của vật liệu.

Nồng độ (mg/L)	Phương trình động học bậc 1.		Phương trình động học bậc 2.	
	Hệ quan tương Pb ²⁺	Hệ quan tương Cd ²⁺	Hệ quan tương Pb ²⁺	Hệ quan tương Cd ²⁺
40	0,8431	0,4435	1	0,9998
80	0,6985	0,5047	1	0,9985
160	0,7588	0,9005	1	0,9956
200	0,8311	0,8520	0,9998	0,9950
400	0,8931	0,7847	0,9984	0,9947

3.5 Nhiệt động học hấp phụ

Hai mô hình Langmuir và Freundlich được sử dụng đánh giá khả năng hấp phụ Pb (II), Cd (II) trên MMT - tinh bột được thực hiện ở nồng độ ban đầu 40 mg/L- 400 mg/L và tiến hành hấp phụ từ 1 phút - 120 phút (Hình 5). Mặt khác, giá trị hằng số R² của phương trình Langmuir đối với Pb (II) (Hình 5a) và Cd (II) (Hình 5c) nằm trong khoảng (0,996 - 0,998) tương thích hơn so Freundlich đạt giá trị hấp phụ Pb (II) (Hình 5b) và Cd (II) (Hình 5d) (0,767 - 0,968). Kết quả cho thấy phương trình Langmuir tương thích với khả năng hấp phụ các ion này và xảy ra sự hấp phụ đơn lớp xuất hiện trên bề mặt của vật liệu. Giá trị tính toán từ quá trình thực nghiệm phương trình Langmuir có khả năng hấp phụ của vật liệu: Pb (II) 23,8 (mg/g) > Cd (II) 5,4 (mg/g).



Hình 5. Đồ thị của phương trình hấp phụ Langmuir và Freundlich với các ion Pb (II) (a,b) và Cd (II) (c,d) trên MMT - tinh bột.

Tiến hành so sánh khả năng hấp phụ của MMT- tinh bột của các ion Pb²⁺, Cd²⁺ với những vật liệu khác nhau với các điều kiện được chỉ ra ở **Bảng 3**. Trong đó, MMT - tinh bột có dung lượng hấp phụ Pb²⁺ là 23,5 (mg/g) lớn hơn nhiều so với các vật liệu khác: Nature Kaolinite (2,4 mg/g), Activated

bentonite (9,58 mg/g), Montmorillonite Clay (17,9 mg/g). Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ thấp hơn một số vật liệu Magnetic activated carbon, Nature zeolite, Poly(methyl methacrylate)-grafted montmorillonite (PMMAgMMT) clay, Sodium-exchanged montmorillonite (NaMMT), ngoài ra khả năng hấp phụ Cd^{2+} thấp so với một vài vật liệu khác. Điều này chứng tỏ MMT - tinh bột có triển vọng như là một loại vật liệu mới xử lý các ô nhiễm kim loại trong nước, góp phần bảo vệ môi trường nước ngày càng an toàn.

Bảng 2. Mô hình hấp phụ Langmuir, Freundlich của Pb^{2+} , Cd^{2+} trên MMT - tinh bột.

Mô hình và các thông số thực nghiệm		Các ion kim loại	
		Pb^{2+}	Cd^{2+}
Langmuir	Q_m (mg/g)	23,8	5,4
	b (L/mg)	0,06	1,43
	R^2	0,996	0,998
Freundlich	N	3,45	6,56
	K_f (L/mg)	5,42	2,32
	R^2	0,767	0,968

Bảng 3. So sánh quá trình hấp phụ Pb^{2+} và Cd^{2+} trên các loại vật liệu hấp phụ khác nhau.

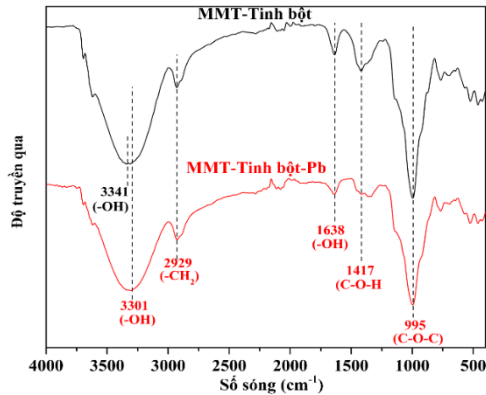
Các loại vật liệu hấp phụ	Q_{max}		Tài liệu trích dẫn
	Pb^{2+} (mg/g)	Cd^{2+} (mg/g)	
Montmorillonite Clay	17,9	6,7	[29]
Activated bentonite	6,5		[30]
Nature kaolinite	2,4		[31]
Magnetic activated carbon	104,2		[32]
Poly(methyl methacrylate)-grafted montmorillonite (PMMAgMMT) clay	30,0	18,7	[33]
Sodium-exchanged montmorillonite (NaMMT)	34,3	19,3	[33]
Nature zeolite	78,6		[34]
MMT-tinh bột	23,5	5,4	Thực nghiệm

3.6 Cơ chế của phản ứng

Những ảnh hưởng thông số thực nghiệm đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} trên MMT - tinh bột được tiến hành phân tích như sau: khối lượng, thời gian, pH, nồng độ của vật liệu hấp phụ được khảo sát qua các giá trị mô hình thực nghiệm. Phổ FTIR của vật liệu có các giá trị hấp thụ với những vị trí tương ứng 1638 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhiều phân tử nước, 3341 cm^{-1} cho quá trình hình thành liên kết hydrogen của nhóm OH, 2929 cm^{-1} tương ứng dao động kéo giãn của $-CH_2$. Bên cạnh đó, vật liệu có các đỉnh 1416 cm^{-1} và 995 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm C-O-H và C-O-C trong cấu trúc. Sau khi tiến hành hấp phụ ion Pb^{2+} lên trên MMT - tinh bột, phổ hồng ngoại có sự chuyển dịch giá trị hấp thụ 3341 cm^{-1} đến giá trị 3301 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm -OH của vật liệu vì sản phẩm tạo thành có nhiều liên kết các nhóm -OH với ion Pb^{2+} trong cấu trúc.

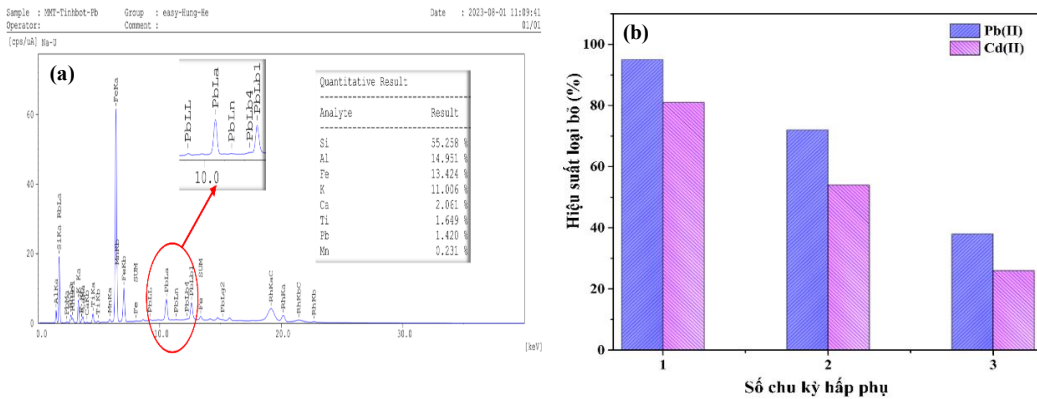
Khi tiến hành đánh giá cơ chế hấp phụ giữa Pb^{2+} với Tourmaline-montmorillonite, nhà nghiên cứu Yaoning và Sha đưa ra mô hình giải thích Pb^{2+} trên vật liệu được trình bày: Tourmaline-montmorillonite có rất nhóm chức silanol ($\equiv Si-O-H$) trong cấu trúc sẽ hình thành liên kết tĩnh điện với Pb^{2+} trong nước để hình thành nhiều sản phẩm khác: $\equiv Si-O-Pb-O-Si\equiv$ và $\equiv Si-O-H-O(H)-Pb^{2+}(H_2O)_n$. Hơn thế nữa, vật

liệu này tạo thành liên kết ion với Pb^{2+} qua việc hình thành nhóm chức (-O-M) trong cấu trúc và trên bề mặt cấu trúc có sự tương tác giữa Pb^{2+} với nhiều nhóm -OH của vật liệu thông qua hình thành các phức chất với nhau [13].



Hình 6. Phổ IR của MMT - tinh bột trước và sau phản ứng

Tiến hành đánh giá khả năng của sản phẩm sau quá trình hấp phụ Pb^{2+} thông qua phổ tán xạ trên MMT - tinh bột cho thấy hàm lượng của những nguyên tố: Al 15%; Si 55,3%; K 11%; Fe 13,4%; Pb 1,4%; Mn 0,2%; Ti 1,6%; Ca 2,1%. Phổ tán xạ năng lượng của sản phẩm cho thấy các vùng năng lượng của Pb trên giản đồ xuất hiện các vị trí 9,2 keV, 10,56 keV, 11,36 keV, 12,24 keV, 12,62 keV, kết quả này phù hợp với công bố nhà nghiên cứu Banás [35]. Khi tiến hành kết hợp hai phương pháp gồm phổ tán xạ và phổ hồng ngoại đối với MMT - tinh bột chứng tỏ rằng vật liệu này đã hấp phụ Pb^{2+} lên trên cấu trúc thông qua việc hình thành các liên kết -OH trên cấu trúc bề mặt vật liệu.



Hình 7. Phổ tán xạ năng lượng MMT - tinh bột đã hấp phụ Pb (a) và ảnh hưởng của hiệu suất loại bỏ bởi chu kỳ tái sử dụng xúc tác (b).

3.7 Nghiên cứu quá trình tái sử dụng xúc tác của vật liệu

Khả năng tái sử dụng và độ ổn định của chất hấp phụ được đánh giá bằng cách một số chu trình hấp phụ - giải hấp. Các dung dịch 100 ppm của Pb (II) và Cd (II) được sử dụng để hấp phụ MMT - tinh bột bằng cách lắc các dung dịch này với cùng một tốc độ 150 rpm ở nhiệt độ phòng trong 60 phút. Sau đó, chất hấp phụ có Pb (II) và Cd (II) được hấp phụ trên bề mặt của nó được sấy khô và xử lý bằng dung dịch HCl 0,1 M và lắc trong 60 phút. Ba chu trình hấp phụ - giải hấp liên tiếp được lặp lại cho đến khi tất cả các ion kim loại được thu hồi từ chất hấp phụ và nồng độ còn lại trong dung dịch sau quá trình hấp phụ được xác định bằng ICP-OES. Sau 3 chu kỳ, khả năng hấp phụ của Pb (II) và Cd (II) giảm dần lần lượt 38% và 26% do đó chất hấp phụ này được tái sử dụng tốt nhất ở chu kỳ 2 với hiệu suất hấp phụ của Pb (II) và Cd (II) đều trên 50 % (Hình 7b).

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chất hấp phụ mới MMT - tinh bột được tổng hợp từ phản ứng MMT và tinh bột, chất hấp phụ được tạo thành từ MMT và tinh bột bền vững và hiệu quả đối với quá trình hấp phụ trong nước. Quá trình hấp phụ bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như: nhiệt độ, khối lượng, pH và thời gian hấp phụ. Ngoài ra, vật liệu này thân thiện với môi trường và cải thiện khả năng hấp phụ và tiềm năng của MMT biến tính với tinh bột có nguồn gốc từ thực vật vẫn chưa được nghiên cứu nhiều. Trong tương lai, việc thúc đẩy quá trình phát triển dựa trên nền MMT kết hợp với hợp chất có nguồn gốc từ thực vật để làm tăng khả năng hấp phụ và tái sử dụng lâu dài đối với vật liệu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Di J., Sun X., Zhang S., Dong Y., Yuan B. - Optimization of Preparation of Fe₃O₄-L by Chemical Co-Precipitation and Its Adsorption of Heavy Metal Ions, *Journal of Renewable Materials* **11** (5) (2023) 2209-2232. <https://doi.org/10.32604/jrm.2023.025241>
2. Xia C., Zhang X., Xia L. - Heavy metal ion adsorption by permeable oyster shell bricks, *Construction and Building Materials* **275** (2021) 122-128. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122128>.
3. Geng K., Jin J., Chai J., Qin Y. - Adsorption characteristics and mechanism analysis of heavy metal Zn²⁺ by cement-soil and alkali activated slag-bentonite-soil, *Case Studies in Construction Materials* **21** (2024) 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03583>
4. Huang R., Lin Q., Zhong Q., Zhang X., Wen X., Luo H. - Removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution by modified attapulgite clay, *Arabian Journal of Chemistry* **13** (4) (2020). 4994-5008. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.01.022>
5. Tian S., Liu Z., Mao Q., Ye H., Tian C., Zhu Y., Zhang L. - Leaching characteristics and environmental impact of heavy metals in tailings under rainfall conditions: A case study of an ion-adsorption rare earth mining area, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **281** (2024) 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116642>
6. Reta, Desissa T. D., Desalegn Y. M. - Adsorption of heavy metal ions from wastewater: a critical review Yared Daniel, *Desalination and Water Treatment* **315** (2023) 413-431. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.30156>
7. Khedr A. A., Fawzy M. E., Ahmed H. M., Alshammari S. O., El-Khateeb M. A. - Treatment of heavy metal ions from simulated water using adsorption process via modified iron magnetic nanocomposite, *Desalination and Water Treatment* **317** (2024) 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100071>
8. Chen Q., Zheng J., Wen L., Yang C., Zhang L. - A multi-functional-group modified cellulose for enhanced heavy metal cadmium adsorption: Performance and quantum chemical mechanism, *Chemosphere* **224** (2019) 509-518. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.138>
9. Yang X., Liu L., Tan W., Liu C., Dang Z., Qiu G. - Remediation of heavy metal contaminated soils by organic acid extraction and electrochemical adsorption, *Environmental Pollution* **264** (2020) 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114745>
10. Tomonaga H., Tanigaki Y., Hayashi K., Matsuyama T., Ida J. - Adsorption properties of poly(NIPAM-co-AA) immobilized on silica-coated magnetite nanoparticles prepared with different acrylic acid content for various heavy metal ions, *Chemical Engineering Research and Design* **171** (2021) 213-224. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.05.005>
11. Sandoval O. G. M., Trujillo G. C. D., Orozco A. E. L. - Amorphous silica waste from a geothermal central as an adsorption agent of heavy metal ions for the regeneration of industrial pre-treated wastewater, *Water Resources and Industry* **20** (2018) 15-22. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2018.07.002>

12. Gao X., Guo C., Hao J., Zhao Z., Long H., Li M. - Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives, *International Journal of Biological Macromolecules* **164** (2020) 4423-4434. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.046>
13. Chen Y., Wang S., Li Y., Liu Y., Chen Y., Wu Y., Zhang J., Li H., Peng, Xu R., Zeng Z. - Adsorption of Pb(II) by tourmaline-montmorillonite composite in aqueous phase, *Journal of Colloid and Interface Science* **575** (2020) 367-376. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.04.110>
14. Korus I., Bobik M., Bąk K. - Influence of ionic environment on the process of adsorption of heavy metal ions on magnetic iron oxides, *Desalination and Water Treatment* **186** (2020) 224-233. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25330>
15. Liu W., Zhang J., Li N., Ping Q. - Adsorption of heavy metal ions with modified diatomite from effluent, *Desalination and Water Treatment* **103** (2018) 216-220. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21990>
16. Apriyanto A., Compart J., Fettke J. - A review of starch, a unique biopolymer – Structure, metabolism and in planta modifications, *Plant Science* **318** (2022) 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2022.111223>
17. Suri S., Singh A. - Modification of starch by novel and traditional ways: influence on the structure and functional properties, *Sustainable Food Technology* **1** (2023) 348-362. <https://doi.org/10.1039/D2FB00043A>
18. Oyeyinka S. A., Akintayo O. A., Adebo O. A., Kayitesi E., Njobeh P. B. - A review on the physicochemical properties of starches modified by microwave alone and in combination with other methods, *International Journal of Biological Macromolecules* **176** (2021). 87-95. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.066>
19. Yang S., Yang G. - Origin for superior adsorption of metal ions and efficient control of heavy metals by montmorillonite: A molecular dynamics exploration, *Chemical Engineering Journal Advances* **14** (2023) 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.100467>
20. El-habacha M., Miyah Y., Lagdali S., Mahmoudy G., Dabagh A., Chiban M., Sinan F., Iaich S., Zerbet M. - General overview to understand the adsorption mechanism of textile dyes and heavy metals on the surface of different clay materials, *Arabian Journal of Chemistry* **16** (11) (2023) 1-24. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105248>
21. Seif S., Marofi S., Mahdavi S. - Effect of MgO and montmorillonite nanoparticles on removal behavior of cobalt, *Desalination and Water Treatment* **228** (2021) 242-252. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27311>
22. Choquenaira-Quispe C., Villanueva-Salas J. A., Yucra-Condori H. R., Angulo V. S. J., Rojas T. K., Gonzales-Condori E. G. - “Chacco” clay from the Peruvian highlands as a potential adsorbent of heavy metals in water, *Energy Nexus* **16** (2024) 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2024.100330>
23. Du J., Zhou A., Lin X., Bu Y. - Adsorption mechanism of Pb²⁺ in montmorillonite nanopore under various temperatures and concentrations, *Environmental Research*, **209** (2022) 112817. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112817>
24. Xie S., Huang L., Su C., Yan J., Chen Z., Li M., Du M., Zhang H. - Application of clay minerals as adsorbents for removing heavy metals from the environment, *Green and Smart Mining Engineering* **1** (3) (2024) 249-261. <https://doi.org/10.1016/j.gsme.2024.07.002>
25. Loqman A., El Bali B., Lu`tzenkirchen J., Weidler P., Kherbeche A. - Adsorptive removal of crystal violet dye by a local clay and process optimization by response surface methodology, *Applied Water Science* (2016) 3649-3660. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28560>
26. Lozano-Morales V., Gardi I., Nir S., Undabeytia T. - Removal of pharmaceuticals from water by clay-cationic starch sorbents, *Journal of Cleaner Production* **190** (2018) 703-711. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.174>
27. Majdzadeh-Ardakani K., Navarchian A. H., Sadeghi F. - Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites, *Carbohydrate Polymers* **79** (3) (2010) 547-554. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.09.001>

28. Nguyen V. H., Chu V. H., Luu H. T., Vo N. D. K., Ha T. C. N. - The starch modified montmorillonite for the removal of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, **13**(9) (2020) 7212-7223. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.08.003>
29. Edlira T., Edilira B., Altin M., and Vjosana H. - Montmorillonite Clay as an Adsorbent for the Remediation of Cd (II) Ions in Aqueous Solutions: A Comparison With Pb (II) Ions. *Remediation Journal* **34** (4) (2024), 1-8. <https://doi.org/10.1002/rem.21785>
30. Pawar R. R., Lalmunsiana, Bajaj H. C, and Lee S. M. - Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies. *J. Ind. Eng. Chem* **34** (2016) 213–23. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.11.014>
31. Jiang M. Q., Jin X. Y., Lu X. Q, and Chen Z. L. - Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. *Desalination* **252** (2010) 33–9. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.005>
32. Fu R., Liu Y., Lou Z., Wang Z., Baig S. A., and Xu X. - Adsorptive removal of Pb (II) by magnetic activated carbon incorporated with amino groups from aqueous solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng* **62** (2016) 247–258. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.02.012>
33. Tavengwa B., Lilian T., Nhamo C. - Competitive sorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ from a binary aqueous solution by poly (methyl methacrylate)-grafted montmorillonite clay nanocomposite. *Appl Water Sci* **7** (2017) 2287-2295. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0404-5>
34. Wang S., Terdkiatburana T., and Tadé M. O. - Adsorption of Cu (II), Pb (II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. *Sep. Purif. Technol.* **62** (1) (2008) 64-70. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.01.004>
35. Banaś D., Kubala-Kukuś A., Braziewicz J., Majewska U., Pajek M., Wudarczyk-Moćko J., Czech K., Garnuszek M., Słomkiewicz P., Szczepanik B. - Study of properties of chemically modified samples of halloysite mineral with X-ray fluorescence and X-ray powder diffraction methods. *Radiation Physics and Chemistry* **93** (2013) 129-134. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.05.028>
36. Nguyen V. H., Vo N. D. K., Ha T. C. N. - Synthesis and Characterization of Oxidized Starch-Montmorillonite Composite for Efficient Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solutions. *Journal of Technical Education Science* **19** (5) (2024) 92-100. <https://doi.org/10.54644/jte.2024.1730>

ABSTRACT

MONTMORILLONITE - STARCH: APPLICATION FOR REMOVAL Pb (II) AND Cd (II) METAL IONS IN WATER

Luu Hoang Tam*

University of Technology - Ho Chi Minh City National University

268 Ly Thuong Kiet, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City

*Email: hoangtam@hcmut.edu.vn

Montmorillonite-starch is synthesized by modifying montmorillonite with starch to facilitate the adsorption of Pb (II) and Cd (II) ions in water. The structure and properties of this material are characterized using techniques such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), and Scanning Electron Microscopy (SEM). The adsorption process for these ions is investigated through Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) on the above two ions through influencing factors including: pH and adsorbent dosage. The adsorption process is better described by the second-order kinetic equation and the Langmuir isotherm model than by the first-order kinetic equation and the Freundlich isotherm model. The adsorption capacities for Pb (II) and Cd (II) ions in water are 23.8 mg/g and 5.4 mg/g, respectively, at equilibrium.

Keywords: Montmorillonite, Pb (II) and Cd (II) ions, modified starch, isotherm adsorption model.