

Tổng quan về giải pháp biến tính nhằm nâng cao khả năng xử lý kim loại của sét kaolin miền Đông Nam Bộ

Từ Thị Cẩm Loan*, Hoàng Thị Thanh Thủy, Phạm Khánh Huyền



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Trong nhiều thập kỷ qua, hấp phụ đã được chứng minh là một quá trình tối ưu để xử lý nguồn nước ô nhiễm do tính chất đơn giản và chi phí thấp so với các giải pháp công nghệ truyền thống. Khoáng sét là những nguyên liệu hấp phụ tự nhiên rất có triển vọng để loại bỏ nhiều chất ô nhiễm như kim loại nặng, chất ô nhiễm hữu cơ và sinh học. Sét kaolin là khoáng sét với thành phần chủ yếu là khoáng vật kaolinite có cấu trúc lớp. Ở khu vực miền Đông Nam bộ, sét kaolin phân bố phổ biến với trữ lượng lớn nên các nghiên cứu nhằm sử dụng vật liệu này để hấp phụ kim loại nặng là rất cần thiết. Do hạn chế về khả năng trao đổi cation và diện tích bề mặt nên khoáng sét này không được sử dụng rộng rãi. Tuy nhiên, sét kaolin tự nhiên có thể dễ dàng biến tính để cải thiện các tính chất bề mặt (ví dụ, diện tích bề mặt, điện tích) và do đó làm tăng khả năng hấp phụ và nhiều ứng dụng khác. Để nâng cao hiệu suất hấp phụ của sét kaolin, nhiều phương pháp biến tính đã được thử nghiệm ví dụ như biến tính nhiệt, hoạt hóa bằng axit và/hoặc tạo vật liệu tổng hợp mới. Bài tổng quan này đã tổng hợp tài liệu nghiên cứu trong hai mươi năm qua (2000–2020) và nêu lên những phát hiện chính về các giải pháp biến tính đã được thực hiện để cải thiện khả năng hấp phụ của sét kaolin. Ảnh hưởng của các điều kiện thí nghiệm đến khả năng hấp phụ cũng được đánh giá. Cơ chế hấp phụ, cấu trúc và đặc điểm hấp phụ của sét kaolin tự nhiên và biến tính cũng được đề cập. Bên cạnh đó, hiệu quả hấp phụ và khả năng áp dụng rộng rãi của công nghệ cho khu vực Đông Nam bộ cũng được phân tích trong bài báo. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy kết hợp với phế phẩm nông nghiệp và nano sắt là hai phương pháp biến tính khả thi có thể áp dụng cho sét kaolin miền Đông Nam bộ.

Từ khoá: Sét kaolin, biến tính hoá học, biến tính nhiệt, phế phẩm nông nghiệp, nano sắt hóa trị không, kim loại nặng, chất hấp phụ, xử lý ô nhiễm

GIỚI THIỆU

Kim loại nặng là một trong những chất ô nhiễm nghiêm trọng vì có thể ảnh hưởng đến sức khỏe cộng đồng. Kim loại nặng được vận chuyển và tích lũy trong các hợp phần môi trường có nguồn gốc lắng đọng từ khí quyển, phong hóa đá gốc, xói mòn đất, bụi khí quyển và các hoạt động của con người, bao gồm chất thải¹. Các nguồn phát thải nhân tạo quan trọng nhất của kim loại nặng bao gồm: phân bón, thuốc trừ sâu, chất thải luyện kim, nước thải khai thác khoáng sản, rò rỉ dầu phanh, giao thông, bùn thải, chất thải rắn và nước thải công nghiệp được xử lý một phần hoặc chưa qua xử lý². Kim loại nặng có thể tương tác với protein hạt nhân và phân tử mang thông tin di truyền (deoxyribonucleic axit - DNA), gây ra tác động đến các bộ phận khác nhau của cơ thể người³. Do đó, kim loại nặng là một nhóm các chất ô nhiễm được con người quan tâm là đối tượng của nhiều đề tài nghiên cứu. Trong số các kim loại nặng, chì (Pb), thủy ngân (Hg), cadmi (Cd) và crom (Cr) đã được xếp vào danh sách "20 chất độc hại hàng đầu" do Cơ quan

Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ và Cơ quan Đăng ký Chất độc và Dịch bệnh (ASTDR) biên soạn⁴. Ở Việt Nam, ô nhiễm do kim loại nặng là một vấn đề nghiêm trọng và đã được đề cập đến trong nhiều nghiên cứu. Al, Mn và đặc biệt As là những nguyên tố có hàm lượng vượt quá giới cho phép ở nhiều khu vực⁵⁻⁹. Một số khu vực cũng đã có dấu hiệu ô nhiễm Cr, Cd và Pb^{10,11}. Chính vì vậy, Việt Nam và các nước đều quy định ngưỡng cho phép của kim loại nặng đối với nước cấp dùng cho sinh hoạt để đảm bảo sức khỏe cộng đồng (Bảng 1). Nhiều nghiên cứu đã được triển khai để tìm một giải pháp thích hợp để loại bỏ các kim loại độc hại. Các giải pháp công nghệ truyền thống như trao đổi ion, thẩm thấu ngược, kết tủa thì chi phí khá lớn. Do đó hiện nay, khoáng sét - là vật liệu hấp phụ tự nhiên với chi phí thấp đang được đặc biệt quan tâm. Khoáng sét hay đất sét theo tên gọi thông thường là một sản phẩm của quá trình địa chất với cỡ hạt < 2 μm. Hai khoáng sét thường được sử dụng trong hấp phụ hiện nay là bentonit và kaolin. Bentonit có thành phần chính là khoáng vật sét montmorillonit. Trong khi đó kaolin

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP.HCM, Việt Nam

Liên hệ

Từ Thị Cẩm Loan, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP.HCM, Việt Nam
Email: ttcloan@hcmunre.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 08-8-2021
- Ngày chấp nhận: 4-11-2021
- Ngày đăng: 30-11-2021

DOI: 10.32508/stdjsec.v5iSI2.641



Bản quyền

© ĐHQG TP.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Trích dẫn bài báo này: Loan T T C, Thủy H T T, Huyền P K. **Tổng quan về giải pháp biến tính nhằm nâng cao khả năng xử lý kim loại của sét kaolin miền Đông Nam Bộ.** *Sci. Tech. Dev. J. - Sci. Earth Environ.*; 5(SI2):SI176-SI199.

Bảng 1: Giới hạn cho phép kim loại nặng trong nước cấp (mg/L) ở các Quốc gia

Kim loại	QCVN 01-1:2018/BYT 12	ISO 10500 13	WHO 14	USEPA 15	CDW, Canada 16	NHMRC, Úc 17
Niken	0,07	0,020	0,020	0,100	-	0,020
Chì	0,01	0,010	0,010	0,015	0,010	0,010
Kẽm	2	5,000	3,000	5,000	5,000	-
Đồng	1	0,050	2,000	1,300	1,000	2,000
Cadmi	0,003	0,003	0,003	0,005	0,005	0,002
Thủy ngân	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
Arsen	0,01	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Chrom	0,05	0,050	0,050	0,100	0,050	0,050
Mangan	0,1	0,100	0,500	0,050	0,050	-
Sắt	0,3	0,300	0,200	0,300	0,300	-

Ghi chú: - QCVN 01-1:2018/BYT – Quy chuẩn Việt Nam về chất lượng nước sạch cho mục đích sinh hoạt của Bộ Y tế
 - ISO 10500: Quy chất chất lượng nước uống của Ấn Độ
 - WHO: Tiêu chuẩn nước uống của Tổ chức Y tế thế giới
 - USEPA: Cục Bảo vệ Môi trường
 - CDW, Canada: Luật Y tế Canada
 - NHMRC, Úc: Hội đồng nghiên cứu Y tế và Sức khỏe quốc gia Úc

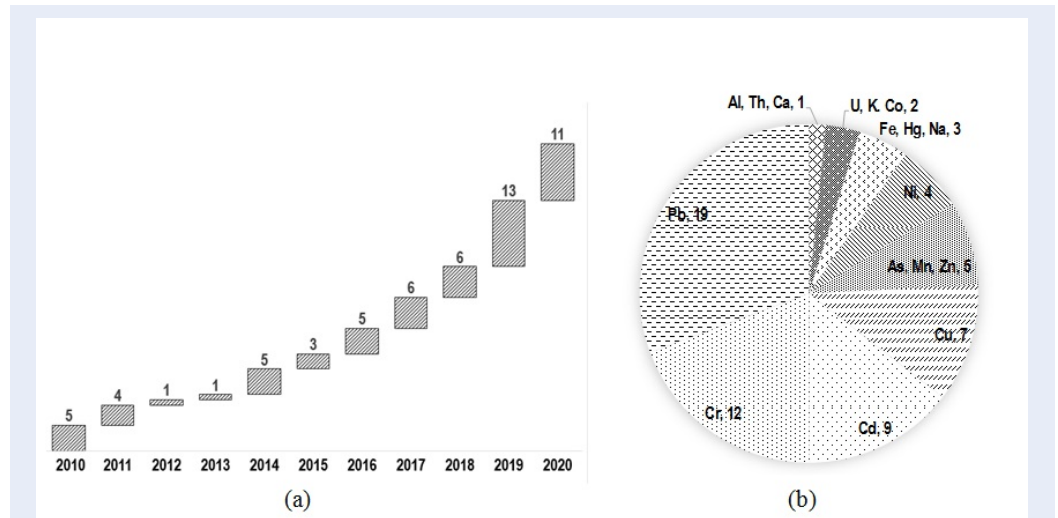
có thành phần chủ yếu là khoáng vật sét kaolinit. Bentonit là chất hấp phụ luôn được quan tâm vì diện tích bề mặt tiếp xúc (specific surface area – SSA) lớn và khả năng trao đổi ion¹⁸. Khả năng hấp phụ của kaolinit hạn chế hơn do cấu trúc chỉ có hai lớp tứ diện và bát diện nên SSA của khoáng vật này là 30 m²/g. Mặc dù SSA của kaolinit cao hơn các khoáng vật khác nhưng vẫn ở mức thấp nếu so với montmorillonit có thể lên đến 800 m²/g. Tương tự, khả năng trao đổi cation (CEC) của khoáng vật này cũng ở mức thấp (tối đa 15 cmol/g) do bề mặt tích điện (-) hạn chế so với montmorillonit (100 cmol/g)¹⁷⁻¹⁹. Tuy nhiên, kaolinit và sét kaolin vẫn được sử dụng rộng rãi do là một khoáng sản phổ biến.

Ở khu vực miền Đông Nam bộ (ĐNB), sét kaolin là khoáng sét có trữ lượng lớn nên sẽ đảm bảo một nguồn nguyên liệu ổn định^{20,21}. Các mỏ sét kaolin miền ĐNB phân bố tập trung ở lưu vực sông Sài Gòn tạo thành dải kéo dài từ Thủ Đức đến hồ Dầu Tiếng thuộc 2 kiểu nguồn gốc: Kiểu nguồn gốc phong hóa tàn dư và kiểu nguồn gốc trầm tích, trong đó kiểu nguồn gốc trầm tích đóng vai trò chính. Sét kaolin ở khu vực miền Đông Nam bộ có thành phần khoáng vật kaolinit từ 20 đến 75%, ilit từ 5 đến 15%, montmorillonite từ 0 đến 5%²¹. Như vậy, hàm lượng kaolinit của sét miền ĐNB ở mức thấp so với các khu vực khác trên thế giới^{1,17,18}. Nhưng do trữ lượng bentonit ở miền ĐNB rất hạn chế nên chỉ có thể khai thác và sử dụng sét kaolin. Do hạn chế về khả năng trao đổi

cation và hàm lượng kaolinit không cao nên biến tính là giải pháp cần thiết để làm tăng hiệu suất hấp phụ của vật liệu này. Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu tổng quan về phương pháp biến tính trong và ngoài nước từ đó để xuất giải pháp phù hợp cho sét kaolin miền ĐNB.

PHƯƠNG PHÁP THU THẬP TÀI LIỆU

Các bài báo đã công bố đã được thu thập và tổng hợp dựa trên công cụ tìm kiếm Google Scholar và Science Direct. Các từ khóa “Modifed Kaolin” và “Modified Kaolin/remove heavy metal” đã được sử dụng để tìm kiếm tài liệu. Khung thời gian từ năm 2000 đến năm 2020 đã được lựa chọn. Theo Otunola (2020), những nghiên cứu với chủ đề khả năng hấp phụ kim loại nặng của sét kaolin đã bắt đầu vào năm 2000, và phát triển cho đến nay¹⁷. Trong khuôn khổ bài viết, các bài báo giai đoạn 2010 - 2020 được lưu ý nhằm tổng quan về các kỹ thuật biến tính mới và các tài liệu giai đoạn trước 2010 chủ yếu sử dụng để đối sánh (Phụ lục 1). Trong 10 năm gần đây, đã có 60 công bố khoa học với chủ đề sét kaolin biến tính xử lý ô nhiễm kim loại nặng (Hình 1a). Ở giai đoạn 2012 - 2013 số bài báo công bố có xu hướng giảm. Tuy nhiên từ năm 2013 số bài báo đã tăng trở lại và cao nhất vào năm 2019 với 13 bài báo nghiên cứu. Trong số các kim loại, Pb là nguyên tố được nghiên cứu nhiều nhất chiếm 33% số bài; tiếp đến là Cr, Cd, Cu, Zn, Mn, As, Ni, Hg, Na, K, Co, U, Ca, Th, V và Al (Hình 1b, Phụ lục 1). Nhìn chung



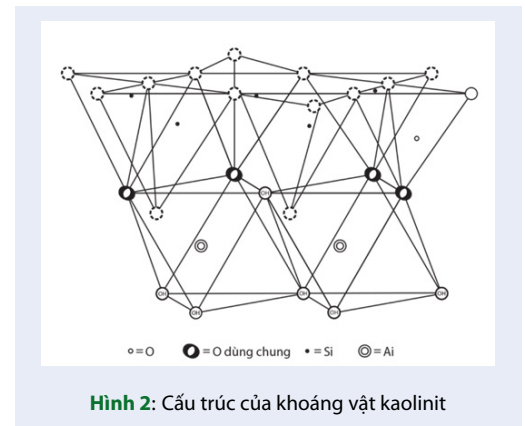
Hình 1: Xu thế công bố với chủ đề sét kaolin biến tính: (a): Tổng số công bố khoa học trong giai đoạn 2010 -2020 và (b) số công bố phân theo kim loại

số lượng bài báo nghiên cứu kaolin biến tính hấp phụ kim loại nặng đến thời điểm hiện tại còn khá hạn chế. Tuy nhiên, do hiệu quả của sét kaolin biến tính mang lại đã được đề cập có thể chứng minh rằng khoáng sét này vẫn là một vật liệu hấp phụ tiềm năng cần được tiếp tục nghiên cứu.

ỨNG DỤNG SÉT KAOLIN TRONG HẤP PHỤ KIM LOẠI NẶNG

Sét kaolin là tên gọi chung cho các khoáng sét có với thành phần khoáng vật chủ yếu là kaolinit. Về cấu trúc tinh thể, kaolinit có cấu trúc lớp với ô mạng cơ sở là các tứ diện và bát diện tương ứng của Si và Al. Công thức hóa học cơ bản của lớp tứ diện là SiO_4 và lớp bát diện là $M_{2-3}(OH)_6$ (M thường là Al^{+3}). Hai lớp này kết hợp sao cho đỉnh của lớp tứ diện silic hướng về lớp bát diện. Lớp tứ diện nằm ở vị trí đối diện với lớp bát diện với các nguyên tử O ở đỉnh được dùng chung cho cả hai lớp (Hình 2). Trong cấu trúc của kaolinit, hai phần ba các nguyên tử O được dùng chung giữa Si và Al. Một phần ba còn lại của các vị trí trong lớp này gồm các nhóm hydroxyl phối hợp với các nguyên tử Al đơn lẻ. Hai phần ba số vị trí có thể trong tám bát diện được lấp đầy với Al và một phần ba còn lại bị bỏ trống để có thể kết hợp với các nguyên tử khác. Những nguyên tử Al được đặt theo cách mà hai nguyên tử Al bất kỳ được ngăn cách bởi hai nhóm hydroxyl; tạo ra một cấu trúc lục giác trong một mặt phẳng trung tâm của tám bát diện. Những nhóm hydroxyl được đặt trực tiếp đối ngược với các tâm của oxy - hình lục giác của mặt phẳng đáy của lớp tứ diện¹⁸. Cấu trúc lớp của kaolinit đã tạo nên một

tính chất đặc biệt cho sét kaolin là SSA lớn hơn các nhóm khoáng vật khác. Đặc điểm này là ưu thế của kaolinit nói riêng và khoáng vật sét nói chung trong xử lý nguồn nước ô nhiễm hoặc nước thải.



Về thành phần hóa học, kaolinite có hàm lượng các nguyên tố chính như sau Si (46,54%) và Al (39,50%)²⁰⁻²². Khác với montmorillonit, kaolinit không có sự thay thế của Si^{4+} và Al^{3+} trong lớp tứ diện và không có sự thay thế của Al^{3+} với những ion khác (ví dụ Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ và K^+) trong lớp bát diện. Do đó, về lý thuyết điện tích toàn phần (net charge) của kaolinite là: $[4 (+4)] + [4 (+3)] + [10 (-2)] + [8 (-1)] = 0$. Tuy nhiên trong thực tế, kaolinit vẫn mang một điện tích âm nhất định do sự kết tinh không hoàn chỉnh ở một số tinh thể. Một số nghiên cứu cũng ghi nhận có sự thay thế của ion Al^{3+} với Fe^{2+} và/hoặc Ti^{4+} trong kaolinite¹⁸.

Chính vì vậy, khả năng trao đổi cation của sét kaolin chủ yếu phụ thuộc vào tác nhân hấp phụ chính là kaolinit, đặc biệt thành phần hạt của khoáng vật này so với mức độ kết tinh^{17,18}. Và cũng chính do sự biến thiên về hàm lượng khoáng vật kaolinit trong các loại sét kaolin nên hiệu suất hấp phụ có sự khác biệt khá lớn giữa các nghiên cứu. Hiệu suất loại bỏ kim loại cao nhất là Cu (96%) và Fe (90%)²³. Các kim loại khác nhìn chung có hiệu suất xử lý thấp, nhỏ hơn 50%²⁴⁻²⁹. Giá trị thấp nhất của hiệu suất loại bỏ các kim loại có thể được sắp xếp như sau³⁰⁻³³:

Pb (8,6%) < Cd (15,9%) < Cr (36%) < Ni (37%) < Zn (45%)

Ở khu vực miền Đông Nam bộ, sét kaolin đã được khai thác từ lâu chủ yếu làm gốm sứ, phân bón tùy thuộc vào chất lượng của sét. Với ưu thế là nguồn nguyên liệu có sẵn, giá thành hợp lý nên sét kaolin cũng đã được thử nghiệm để loại bỏ kim loại nặng trong nước dưới đất^{20,31,32}. Hiệu quả xử lý Mn của sét kaolin thành phẩm của ba mỏ Minh Hưng, Đất Cuốc và Chơn Thành đã cho thấy kết quả như sau: 51% (Minh Hưng) > 44% (Đất Cuốc) > 19% (Chơn Thành). Hiệu quả xử lý Mn cũng có tương quan thuận rõ rệt với hàm lượng kaolinit tương ứng lần lượt là 52%, 43% và 29%³². Kết quả của nghiên cứu này phù hợp với các công bố của các nghiên cứu ở nước ngoài và cho thấy khả năng hạn chế của sét kaolin ĐNB. Kết quả nghiên cứu đối với sét kaolin thô từ Nigeria đã cho thấy hiệu quả xử lý Mn trong điều kiện tối ưu là 50%^{23,33}. Nguyên nhân là do hàm lượng kaolinit trong các mẫu thí nghiệm thay đổi từ 19 – 42 %, ở mức thấp so với hàm lượng trung bình trên thế giới (trên 70%)^{23,33}. Chính vì vậy, để có thể sử dụng hiệu quả nguồn vật liệu tự nhiên cần áp dụng các kỹ thuật biến tính nhằm nâng cao hiệu suất hấp phụ của sét kaolin miền ĐNB.

CÁC PHƯƠNG PHÁP BIẾN TÍNH

Như đã trình bày ở trên, biến tính là giải pháp cần thiết để có thể sử dụng hiệu quả sét kaolin ĐNB^{1,10,34,35}. Từ tài liệu tổng quan đã cho thấy các phương pháp phổ biến là gia nhiệt³⁶⁻³⁸, hoạt hóa bằng các hóa chất như oxit kim loại, axit, dung môi hữu cơ³⁹⁻⁴²; kết hợp sét kaolin và các vật liệu khác như sét nano²⁷ hoặc sinh khối⁴³, v.v. Các giải pháp này đã chứng minh được hiệu quả xử lý do sự thay đổi cấu trúc khoáng sét làm tăng khả năng hấp phụ^{43,44}.

Biến tính nhiệt

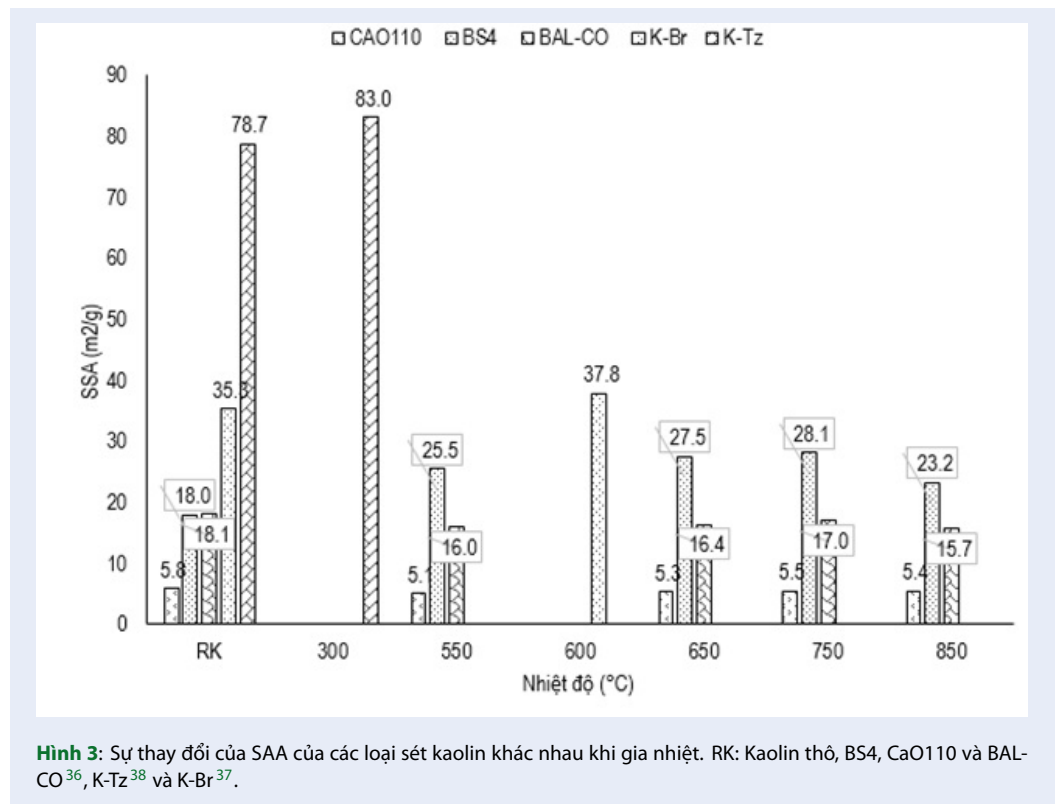
Biến tính vật lý bằng nhiệt là một trong những giải pháp đơn giản và phổ biến nhất có thể áp dụng đối với sét kaolin. Khi sét kaolin được gia nhiệt, sẽ dẫn đến sự thay đổi về thành phần hóa học và cấu trúc^{17,38}.

Các đặc trưng như kích thước hạt, độ dẻo, thành phần khoáng vật, khả năng trao đổi cation và điện tích bề mặt là những thông số cơ bản có thể thay đổi. Trong các yếu tố nói trên, SSA và điện tích toàn phần là hai yếu tố quan trọng nhất có thể làm tăng hiệu suất hấp phụ của sét kaolin⁴⁰. Các giai đoạn biến đổi của sét kaolin khi gia nhiệt có thể tóm tắt như sau^{17,36,37}.

- Giai đoạn 1 - Loại bỏ nước và hợp chất hữu cơ ở nhiệt độ từ 300 đến 400 °C: Quá trình khử nước sẽ có tác dụng giảm khối lượng, tăng độ xốp và SSA để quá trình trao đổi ion diễn ra dễ dàng hơn³⁸. Ở nhiệt độ này, cấu trúc của sét kaolin vẫn giữ nguyên như sét kaolin thô và thay đổi không đáng kể [36]. Ở góc độ thành phần hóa học, cũng có sự thay đổi về hàm lượng Mg và Fe nhưng không nhiều nên không làm gia tăng đáng kể điện tích (-) của sét kaolin [38].
- Giai đoạn 2 - khử hydroxyl ở nhiệt độ từ 400 đến 600 °C: Quá trình (dihydroxylation) và ion Al³⁺ chuyển từ vị trí bát diện sang tứ diện. Do đó, cấu trúc của sét kaolin thay đổi khá nhiều, khoảng trống giữa các lớp bị biến đổi nên điện tích bề mặt và SSA sẽ giảm^{17,36}.
- Giai đoạn 3 - tái kết tinh ở nhiệt độ từ 950 đến 1.000 °C: sét kaolin tái kết tinh tạo thành khoáng vật tương tự spinel¹⁷.

Nhìn chung, CEC và hiệu suất hấp phụ của sét kaolin chỉ tăng khi được gia nhiệt ở giai đoạn 1. Ở khoảng nhiệt độ này, nước và các chất hữu cơ bám trong các lỗ rỗng được loại bỏ đã làm tăng kích thước lỗ rỗng và tăng SSA^{36,38}. Điện tích toàn phần (-) cũng có thể được tạo ra từ các vị trí bỏ trống của các ion Mg và Fe tuy nhiên chỉ đóng vai trò thứ yếu. Nếu tiếp tục gia nhiệt, sét kaolin sẽ chuyển sang giai đoạn khử hydroxyl thì cấu trúc thay đổi hoàn toàn nên SSA sẽ giảm và do đó hiệu suất hấp phụ cũng sẽ giảm. Còn nếu gia nhiệt ở giai đoạn 3 (trên 950 °C) thì chi phí cao và không đạt hiệu quả kinh tế.

Cũng cần lưu ý rằng do sự khác biệt về thành phần của kaolinit và các khoáng vật đi kèm trong sét kaolin thô nên chế độ gia nhiệt nói trên và điều kiện gia nhiệt tối ưu chỉ mang tính chất tham khảo và sẽ thay đổi theo từng nghiên cứu³⁶⁻³⁸. Ví dụ, Malima & ctv (2020) đã tiến hành gia nhiệt sét kaolin Tanzania (K-Tz) ở 5 khoảng nhiệt độ từ 100 – 500 °C cho thấy nhiệt độ tối ưu là 300 °C³⁸. Ở nhiệt độ này, hiệu suất xử lý Cd²⁺, Co²⁺ của sét kaolin đều tăng rõ rệt, đạt giá trị cực đại là 99,39% và 95,52%³⁸. Tương tự, theo Fabbri & ctv. (2013) cho thấy điện tích bề mặt của sét kaolin tăng dần với nhiệt độ nung từ 550 đến 650 °C và 750 °C nhưng sau đó giảm dần ở 850 °C. Cụ thể, SSA của sét



Kaolin BS4 (82% Kaolinite) sau khi gia nhiệt đã tăng đáng kể dao động 28,9-56,1%³⁶ (Hình 3).

Tuy nhiên có một số trường hợp ngoại lệ. Cũng từ kết quả nghiên cứu của Fabbri &ctv. (2013) đối với hai loại sét kaolin khác (CaO110 và BAL-CO) đã cho thấy sau khi gia nhiệt từ 550-850 °C, SSA của hai loại sét kaolin này đều giảm từ 5,2% đến 13,3% so với kaolin thô³⁶ (Hình 3). Nguyên nhân là do sự có mặt của các nguyên tố khác như N trong các lỗ hổng của sét kaolin³⁶. Tương tự, nghiên cứu của Talaat (2011), cũng cho thấy khả năng hấp phụ và hiệu suất xử lý Cu và Ni giảm rõ rệt so với kaolin thô khi gia nhiệt ở 800 °C²⁹.

Sự không thống nhất giữa các kết quả nói trên có thể do sự khác biệt về hàm lượng kaolinit trong sét kaolin. Do đó, bắt buộc phải tối ưu điều kiện gia nhiệt để có được SSA và hiệu suất hấp phụ tối ưu phù hợp với từng loại sét kaolin.

Hoạt hóa axit/kiềm kết hợp nhiệt

Để tăng hiệu quả hấp phụ, giải pháp biến tính nhiệt thường không thực hiện riêng lẻ mà thường kết hợp với hoạt hóa axit. Hiện nay, phương pháp biến tính hóa - nhiệt đã được áp dụng khá nhiều nhằm tăng hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm. Các hóa chất biến tính được sử dụng bao gồm các axit vô cơ (HNO₃,

H₂SO₄, HCl, H₃PO₄), axit hữu cơ (CH₃COOH, ...), kiềm (NaOH, ...)^{40-42,45}. Quy trình biến tính diễn ra qua hai giai đoạn, chi tiết như sau:

- Giai đoạn biến tính hóa học: Sét kaolin (qua rây với đường kính lỗ rây 0,1mm) + Dung dịch Axit → Lắc đều hoặc đun hoàn lưu ở điều kiện (nhiệt độ: 75 – 110°C và thời gian: 3 – 4 giờ) → Rửa bằng nước cất (loại axit còn thừa) → Loại hoàn toàn nước của vật liệu trong tủ sấy ở nhiệt độ 105 ± 5°C → Sét kaolin biến tính axit.
- Giai đoạn biến tính nhiệt: Sét kaolin đã được biến tính axit → Nung trong tủ nung ở nhiệt độ (500 – 800 °C) → Sét kaolin biến tính Hóa - Nhiệt.

Phương pháp biến tính hóa học làm tăng diện tích bề mặt của sét kaolin, cụ thể là số lượng tâm axit, thay đổi các nhóm chức bề mặt để thu được vật liệu biến tính có độ xốp cao. Trong các axit vô cơ (hydrochloric, sulfuric, nitric,...) và các axit hữu cơ (axit acetic, citric, oxalic, lactic) được sử dụng biến tính thì hóa chất nào có tính axit mạnh (HCl, H₂SO₄) thì kết quả về SSA, thể tích lỗ rỗng độ xốp tăng vượt trội (Bảng 2). Nguyên nhân là do các cation trao đổi của sét kaolin cũng như giải phóng ion Al³⁺ của cấu trúc bát diện và được thay thế bằng ion H⁺, chỉ để lại các nhóm SiO₄.

Quá trình này còn loại bỏ một số “chất bẩn” trong khoáng sét và hòa tan một phần các lớp silicat bên ngoài. Tính chất này tăng tỷ lệ thuận với cường độ axit ($\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{CH}_3\text{COOH}$) (Bảng 2), nguyên nhân có thể là do sự hòa tan Al^{3+} trong cấu trúc bát diện của sét kaolin và sự hòa tan loại bỏ các tạp chất khoáng do axit sử dụng để biến tính.

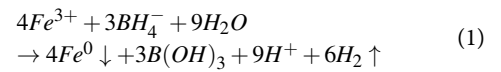
Ngoài ra, hiệu quả hấp phụ của sét kaolin biến tính tăng tỷ lệ thuận với nồng độ axit sử dụng, cụ thể dung lượng hấp phụ Langmuir tăng dần (11,42 – 13,9 mg/g)^{22,40}; (27,15 – 40,75 mg/g)³⁹ và (40,65 – 77,47 mg/g)⁴¹ tương ứng với các nồng độ axit biến tính H_2SO_4 0,25M; 6M và đậm đặc (Phụ lục 2) mặc dù hàm lượng SiO_2 (Si) 15,71%; Al_2O_3 18,55% của sét kaolin ở mức thấp⁴¹. Điều này phù hợp với nhận xét và kết quả nghiên cứu của Kumar và cộng sự (2013) là độ axit càng mạnh thì khả năng hòa tan ion Al^{3+} cao, diện tích bề mặt tăng dẫn đến sự tăng diện tích tiếp xúc của dung dịch kim loại xử lý với sét biến tính cũng như khả năng trao đổi cation cũng tăng⁴⁵. Tuy nhiên cần lưu ý nồng độ của axit sử dụng cũng cần khảo sát cụ thể với từng loại sét kaolin vì nếu nồng độ axit quá cao sẽ lãng phí hóa chất biến tính và gây ô nhiễm môi trường do phải loại bỏ phần axit dư trước làm khô sét biến tính axit.

Sét biến tính bằng dung dịch kiềm cũ ng là một giải pháp đã được thử nghiệm tuy nhiên số lượng các nghiên cứu còn khá hạn chế so với axit⁴⁵. Khi biến tính bằng NaOH là một hóa chất có tính kiềm mạnh cũng xảy ra sự kết tủa các hydroxit Mg và Ca tương tự khi biến tính với axit. Điều này có thể là lý do mà SSA của sét kaolin sau khi biến tính kiềm có tăng (76 m²/g) so với sét kaolin thô (23 m²/g), thậm chí cao hơn các axit vô cơ yếu (H_3PO_4 : 42 m²/g) và axit hữu cơ (CH_3COOH : 38 m²/g)⁴⁵. Bên cạnh đó, về mặt kinh tế, nếu biến tính bằng NaOH sẽ có chi phí thấp hơn nhiều so với các axit mạnh (HCl, H_2SO_4) nhưng vẫn đạt SSA ở mức tương đương khi biến tính bằng hai axit nói trên (HCl: 78 m²/g và H_2SO_4 : 86 m²/g)⁴⁵.

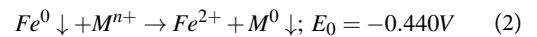
Biến tính bằng vật liệu nano

Nano sắt hóa trị không (nZVI) là vật liệu nano có đường kính từ 1-100 nm⁴⁶. Sét kaolin biến tính bằng nZVI đã được sử dụng để loại bỏ chất ô nhiễm trong nước dưới đất⁴⁷; chất ô nhiễm hữu cơ và vô cơ trong nước thải^{26,48-52}. Sau khi hoạt hóa bằng nZVI, sét kaolin có năng lượng bề mặt cao, khả năng phản ứng cao do diện tích bề mặt lớn⁵³. Tuy nhiên, sử dụng kaolin làm vật liệu hỗ trợ cho nZVI (K-nZVI) để loại bỏ kim loại nặng trong môi trường nước vẫn chưa được nghiên cứu rộng rãi.

Quy trình sản xuất nZVI có thể sử dụng phương pháp khử ion Fe^{3+} bằng sodium borohydride (NaBH_4) theo phương trình phản ứng chính (1) hoặc có thể sử dụng phương pháp xay/nghiền⁵⁴.



Tuy nhiên, nZVI có khả năng kết tụ nhanh do lực Van der Waals yếu và tác động từ tính của bản thân vật liệu^{54,55} nên nếu sử dụng riêng lẻ sẽ khó tương tác với các chất ô nhiễm. Do đó, nếu sét kaolin được kết hợp với nZVI có thể cải thiện sự ổn định và tăng hoạt tính của nZVI⁴³. Thêm vào đó, sét kaolin còn có thể ngăn chặn quá trình oxy hóa của nZVI khi tiếp xúc với không khí⁴⁶. Nhờ các ưu điểm của sét kaolin kể trên nên loại khoáng sét này được xem là vật liệu thích hợp để làm chất mang giúp phân tán các hạt sắt nano. K-nZVI hoạt động dựa trên quá trình chuyển electron sang các chất ô nhiễm ion kim loại M và chuyển chất ô nhiễm thành dạng khử của chúng được mô tả trong phương trình (2). Ngoài ra, trong môi trường nước, trên bề mặt nZVI sẽ hình thành lớp FeOOH do quá trình hydroxyl hóa⁵⁶. Khi pH thấp, oxit sắt này mang điện tích dương và nhanh chóng hút các ion mang điện tích âm như nitrat, phosphat,... Đối với pH > 8, bề mặt lớp oxit này trở thành điện tích âm và tạo phức bề mặt với các ion mang điện tích dương⁴⁷ được mô tả trong Hình 4.

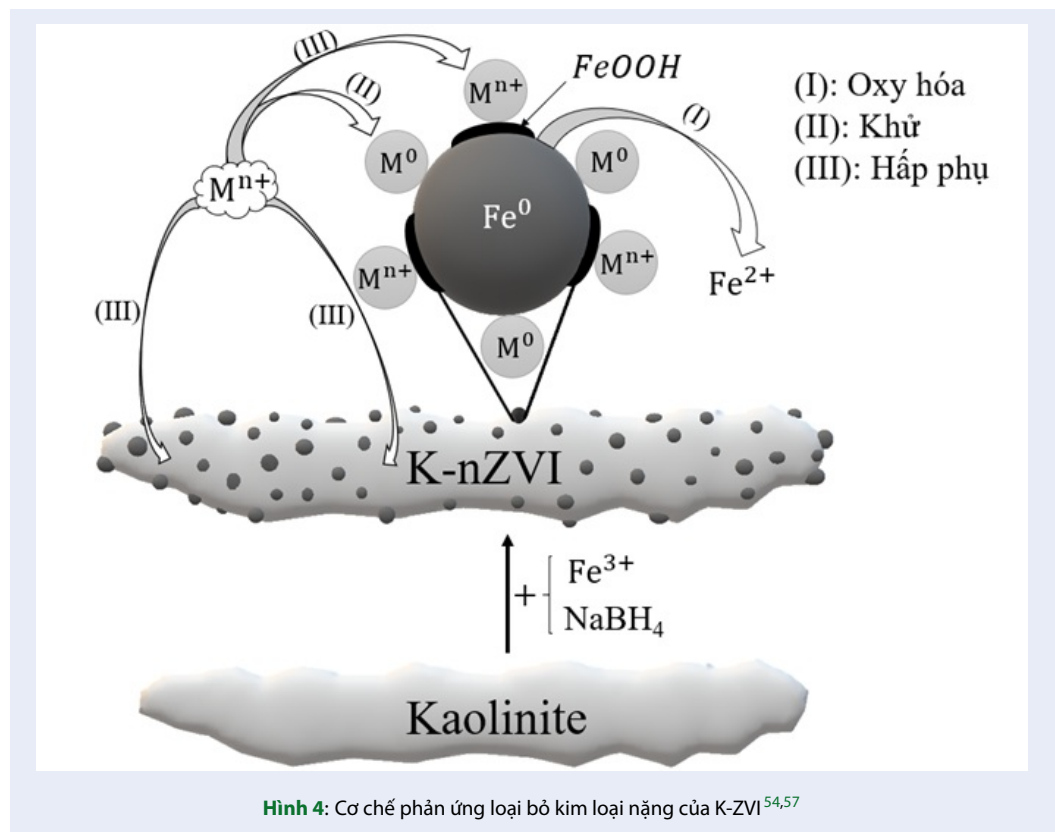


Do đó, về mặt lý thuyết Fe^0 có thể khử bất kỳ chất ô nhiễm có khả năng khử cao hơn -0.440V. Tỷ lệ nZVI trong hỗn hợp K-nZVI là yếu tố quan trọng quyết định hiệu suất hấp phụ. Yu C và cộng sự (2019) đã tiến hành thí nghiệm xác định hiệu quả loại bỏ Pb theo 5 tỷ lệ nZVI tương ứng là 10%, 20%, 30%, 40%, 50% trên tổng số nguyên liệu tổng hợp (g/g). Kết quả cho thấy với nồng độ Pb là 200 mg/L, hiệu suất xử lý của K-nZVI tương ứng 47%, 58%, 70% và 90%. Tuy nhiên ở tỷ lệ 50% nZVI, đã có kết quả ngạc nhiên là K-nZVI đã bốc cháy khi tiếp xúc với không khí⁴⁶.

Hiệu quả xử lý chất ô nhiễm và hiệu quả tái sử dụng của K-nZVI phụ thuộc vào nồng độ kim loại. Hiệu suất xử lý Pb của K-nZVI đã giảm đáng kể, từ 100% xuống còn 33% khi nồng độ đầu vào tăng từ 50 mg/L lên 350 mg/L⁴⁶. Nguyên nhân có thể do vị trí hấp phụ của K-nZVI còn hạn chế nên khi nồng độ ion kim loại cao dẫn đến việc loại bỏ không triệt để. Bên cạnh đó, sau 5 lần sử dụng thì hiệu quả xử lý của K-nZVI đã giảm 80% so với ban đầu²⁷. Tương tự, hiệu suất xử lý Ni ở lần sử dụng đầu tiên (94.1%) cũng giảm đáng kể, chỉ đạt 81% sau 6 lần sử dụng⁵⁶. Nhìn chung, diện tích bề mặt và các điều kiện của mô hình xử lý (pH, nhiệt độ, lượng chất hấp phụ) là yếu tố quan trọng quyết định hiệu suất xử lý của K-nZVI⁵⁸⁻⁶⁰.

Bảng 2: Sự thay đổi diện tích bề mặt và thể tích lỗ rỗng của sét kaolin ở các phương pháp biến tính hóa học (Nguồn: Sachin Kumar, 2013⁴⁵)

Vật liệu biến tính	Diện tích bề mặt (m ² /g)	Hiệu quả SSA Sét kaolin biến tính (%)	Thể tích Lỗ rỗng (cc/g)
Kaolin thô	23		0,361
K_CH ₃ COOH	38	(+) 65	0,504
K_H ₃ PO ₄	42	(+) 83	0,658
K_NaOH	76	(+) 230	0,591
K_HCl	78	(+) 239	1,083
K_HNO ₃	86	(+) 274	1,124



Hình 4: Cơ chế phản ứng loại bỏ kim loại nặng của K-ZVI^{54,57}

Sét kaolin kết hợp phế phẩm nông nghiệp

Nông nghiệp là một trong những ngành có sản lượng sinh khối cao nhất⁶¹. Rác thải sinh khối đặc biệt là phế phẩm nông nghiệp sản sinh từ các hộ gia đình và ngành công nghiệp thực phẩm càng ngày gia tăng do nhu cầu sử dụng cùng với sự phát triển dân số. Phế phẩm nông nghiệp được xem là vật liệu tiềm năng do có chi phí thấp, dễ tìm, không gây hại cho môi trường và có khả năng xử lý chất ô nhiễm trong môi trường nước⁶². Phế phẩm nông nghiệp là các vật liệu lignox-enluloza gồm ba thành phần cấu trúc chính: lignin, cellulose và hemicelluloses⁶³. Các nhóm chức này

đóng vai trò quan trọng trong việc tổng hợp than hoạt tính bằng cách kích hoạt vật lý (nhiệt phân), hóa học hoặc lý-hóa kết hợp. Gần đây, các nghiên cứu sử dụng phế phẩm nông nghiệp để tổng hợp than hoạt tính thay thế than hoạt tính thương mại trong xử lý môi trường vì có hàm lượng carbon cao, hàm lượng hợp chất vô cơ thấp, độ bền cơ học cao, hàm lượng tro thấp và chi phí không cao⁶⁴. Chính vì vậy, một hướng đi mới tạo ra vật liệu hấp phụ tổng hợp biến tính đã được thử nghiệm dựa trên sự kết hợp giữa sét kaolin và phế phẩm nông nghiệp khác nhau như vỏ sắn, vỏ trấu, hạt đu đủ, lõi ngô,... Các nghiên cứu đều thu

nhận được hiệu quả xử lý tốt hơn so với sét kaolin thô^{65,66}. Quy trình chế tạo vật liệu hấp phụ sét kaolin kết hợp với phế phẩm nông nghiệp có kỹ thuật đơn giản và đảm bảo thân thiện môi trường. Phương pháp chủ yếu là nhiệt phân và có thể kết hợp với hóa chất biến tính như NaOH. Thông thường, sét kaolin và phế phẩm nông nghiệp được xử lý sơ bộ để loại bỏ các mảnh vụn, chất hữu cơ trước khi nghiền và sàng lọc qua rây. Sau đó, sét kaolin và phế phẩm nông nghiệp được trộn theo tỷ lệ khối lượng khác nhau và 1:1 là tỷ lệ tối ưu⁶⁷. Nghiên cứu của Chukwuemeka-Okorie và cộng sự (2018) đã tiến hành kiểm tra hiệu quả hấp phụ thông qua tỷ lệ lõi ngô bổ sung vào sét kaolin ở các giá trị 10%, 20%, 30%, 40%, 50% theo khối lượng và cũng cho thấy tỷ lệ tối ưu là 1:1 cho hiệu quả xử lý tốt nhất⁶⁸.

Kế tiếp, hỗn hợp sét kaolin và phế phẩm nông nghiệp sẽ được hoạt hóa bằng gia nhiệt/nhiệt phân để tạo vật liệu mới với thành phần chính là kaolinit biến tính và than sinh học [Hình 5]. Than sinh học hình thành bám trên bề mặt sét Kaolin được xem là vật liệu hỗ trợ hấp phụ tiềm năng. Cấu trúc lỗ rỗng của than sinh học đã tăng khả năng hấp phụ kim loại nặng của hỗn hợp⁶⁵. Tuy nhiên điều kiện gia nhiệt khá khác biệt ở các tài liệu nghiên cứu, được chia thành hai nhóm: sấy khô (70 °C)⁶⁵ và nhiệt phân (trên 300 °C)⁶⁷⁻⁶⁹. Nhìn chung, vật liệu hấp phụ mới đều thể hiện hiệu quả xử lý tăng so với sét kaolin thô. Akpomie KG và cộng sự (2017) đã cho thấy hiệu quả xử lý Cr của hỗn hợp sét kaolin và vỏ sắn đã tăng khoảng 30%⁶⁴. Tương tự, sét kaolin kết hợp với vỏ trấu cho hiệu quả xử lý Mn đã tăng lên 84,5%⁶⁶ so với sét kaolin thô 51%⁶⁹. Nghiên cứu của Chukwuemeka-Okorie và cộng sự (2018), kết quả cho thấy có hiệu quả hấp phụ Pb và Cd như sau lõi ngô thô > sét kaolin-lõi ngô > sét kaolin thô. Sét kaolin-lõi ngô có hiệu suất hấp phụ cao hơn so với kaolin thô khoảng 30-40%, tương tự nghiên cứu kaolin-vỏ sắn⁶⁵.

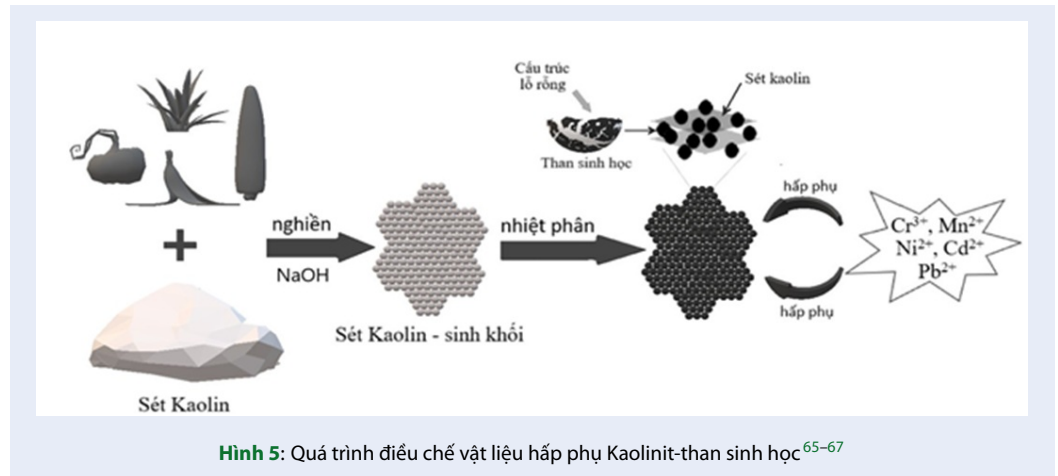
Nếu xét ở khía cạnh hiệu quả xử lý và kinh tế thì nhiệt độ 300 °C được xem là điều kiện tối ưu để chế tạo vật liệu hấp phụ mới nói trên. Ở nhiệt độ này, cấu trúc sét kaolin chưa bị biến đổi, than sinh học hình thành từ phế phẩm nông nghiệp sẽ lấp đầy các lỗ rỗng và hiệu suất xử lý của vật liệu mới ở mức cao^{46,67,68}. Nhưng yếu tố nào đã làm tăng hiệu suất hấp phụ của vật liệu mới thì chưa có sự thống nhất giữa các nghiên cứu. Khi sét kaolin kết hợp với hạt đu đủ cho thấy khả năng trao đổi cation của vật liệu mới đã tăng lên 75 meq/100g so với 2,59 meq/100g của kaolin thô nhưng SSA lại giảm 55%⁶⁷. Nhưng khi kết hợp với lõi ngô thì SSA của vật liệu mới đã tăng 108% so với ban đầu⁶⁸. Tuy nhiên, kết quả phân tích của các nghiên cứu đều khẳng định sự hiện diện của các nguyên tố đặc trưng

cho vật chất hữu cơ hữu cơ (C < H < N) trong thành phần của vật liệu mới^{67,68}. Nếu gia nhiệt ở nhiệt độ cao hơn (từ 600 và 1.000 °C) sẽ đốt cháy hoàn toàn chất hữu cơ trong vỏ trấu tạo thành hỗn hợp SiO₂ và cacbon vô định hình có cấu trúc xốp, rỗng tạo ra khoảng trống khá lớn nên hiệu suất hấp phụ sẽ tăng. Tuy nhiên khi gia nhiệt ở nhiệt độ cao thì sẽ không hiệu quả do tiêu tốn năng lượng, khó áp dụng trong thực tế và tăng chi phí. Mặt khác, ở nhiệt độ này sẽ phá hủy hoàn toàn cấu trúc ban đầu của sét kaolin thô nên hiệu suất xử lý của khoáng vật kaolinit sẽ giảm^{29,38}. Các nghiên cứu đều cho thấy các kim loại nặng được hấp phụ hiệu quả, vật liệu biến tính tổng hợp tiềm năng tạo ra từ sét và phế phẩm nông nghiệp với chi phí không cao ước tính khoảng 6,3 \$/kg và có thể thay thế than hoạt tính thương mại với chi phí 31,3 \$/kg trong lĩnh vực xử lý nước thải⁶⁷. Bên cạnh đó, sử dụng vật liệu hấp phụ mới này có thể thay thế các phương pháp xử lý hóa học được xem là nguy hại do kỹ thuật phức tạp, đầu tư tốn kém và phát sinh nguồn ô nhiễm thứ cấp không mong muốn.

ĐỀ XUẤT GIẢI PHÁP BIẾN TÍNH KHẢ THI ĐỐI VỚI SÉT KAOLIN MIỀN ĐNB

Kết quả tổng quan tài liệu đã cho thấy hiện có nhiều giải pháp biến tính có thể áp dụng để làm tăng hiệu suất hấp phụ của sét kaolin. Mỗi giải pháp sẽ có những ưu điểm và tồn tại nhất định, cụ thể như sau:

- Biến tính bằng phương pháp gia nhiệt là phương pháp đơn giản đã được thử nghiệm để làm tăng hiệu quả hấp phụ kim loại nặng của sét kaolin. Bản chất của quá trình biến tính thể hiện ở sự thay đổi thành phần hạt và gia tăng SSA. Thêm vào đó, kết quả tính toán mô hình hấp phụ đã cho thấy sau khi gia nhiệt, mô hình Langmuir thích hợp hơn so với Freundlich cũng khẳng định quá trình hấp phụ cation chủ yếu diễn ra trên bề mặt sét kaolin biến tính⁴⁶. Tuy nhiên, chưa có một nhận định thống nhất về hiệu quả của giải pháp này. Với ưu điểm kỹ thuật đơn giản, chi phí hợp lý nên vẫn có thể thử nghiệm với sét kaolin ĐNB nhưng cần kết hợp với các giải pháp biến tính khác.
- Giải pháp biến tính kết hợp nhiệt và axit/kiềm đã chứng tỏ hiệu quả cao trong các nghiên cứu đã công bố. Tuy nhiên, ở góc độ môi trường, hạn chế của giải pháp này là sử dụng hóa chất có hoạt tính cao nên cũng có thể trở thành nguồn ô nhiễm thứ cấp.
- Một hướng đi mới là sản xuất vật liệu hấp phụ mới với thành phần chính là sét kaolin kết hợp và nano sắt nZVI. Vật liệu mới này có thể được



Hình 5: Quá trình điều chế vật liệu hấp phụ Kaolinit-than sinh học⁶⁵⁻⁶⁷

sản xuất bằng phương pháp hóa học đơn giản và không yêu cầu kỹ thuật cao. Ở giải pháp này, sét kaolin đóng vai trò là giá thể cố định nZVI nhờ đó hiệu quả xử lý kim loại nặng được cải thiện thông qua khả năng hấp phụ tốt của các hạt nano sắt. Thêm nữa, nZVI có thể tái sinh và tái sử dụng dẫn đến tiết kiệm chi phí vận hành. Tuy nhiên, điểm hạn chế của phương pháp này chính là không thân thiện môi trường do sử dụng các hóa chất phản ứng điều chế nZVI dẫn đến phát sinh nguồn ô nhiễm thứ cấp không mong muốn. Đặc biệt, các hạt nZVI bám trên bề mặt sét kaolin sau một thời gian sử dụng có thể bong tróc và gây độc tính cho tế bào thực vật và động vật. Hạt nZVI tự do có thể xâm nhập vào tế bào gây cản trở hoạt động của tế bào^{70,71}.

- Tương tự như trên, giải pháp chế tạo vật liệu tổng hợp biến tính từ sét kaolin tự nhiên và phế phẩm nông nghiệp được xem là triển vọng nhất. Hai thành phần của vật liệu hấp phụ mới này đều là nguồn vật liệu tự nhiên, thân thiện môi trường. Kỹ thuật sản xuất vật liệu hấp phụ cũng đơn giản (nghiền và nung). Có thể sử dụng hóa chất NaOH nhưng không bắt buộc. Do đó, sản phẩm vẫn có hiệu quả hấp phụ kim loại tốt đồng thời có giá thành hợp lý hơn so với than hoạt tính sinh học⁶⁷.

Tóm lại, hàm lượng kaolinit trong sét kaolin thành phẩm trên thị trường của khu vực ĐNB ở mức thấp, chỉ đạt tối đa 50%, trong khi sét kaolin trên thế giới sử dụng để biến tính có thể lên đến trên 80%^{18,38,40}. Khi được sử dụng làm chất hấp phụ, khoáng vật đảm nhận vai trò chất hấp phụ chính trong sét kaolin là kaolinit và do đó khả năng hấp phụ của sét kaolin phụ thuộc trước hết vào hàm lượng kaolinit. Do đó, hiệu

quả biến tính nhiệt hoặc nhiệt kết hợp hóa chất của sét kaolin miền ĐNB có lẽ sẽ gây hạn chế đến hiệu quả hấp phụ mong muốn. Giải pháp tối ưu để biến tính sét kaolin ĐNB chính là kết hợp với các chất hấp phụ khác như nZVI và than sinh học để có thể nâng cao hiệu quả hấp phụ mà không phụ thuộc vào thành phần kaolinite thấp. Trong trường hợp này, sét kaolin sẽ phát huy hết ưu thế sẵn có vừa là chất hấp phụ đồng thời là giá thể của nZVI/ than sinh học. Đặc biệt, giải pháp kết hợp sét kaolin và sinh khối có thể là giải pháp ưu tiên hơn do sản xuất nông nghiệp là thế mạnh ở khu vực ĐNB.

KẾT LUẬN

Sét kaolin khu vực miền Đông Nam bộ đã được khai thác chủ yếu làm gốm sứ, phân bón tùy thuộc vào chất lượng của sét. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy tuy hiệu quả xử lý không cao nhưng với ưu thế là nguồn nguyên liệu có sẵn, giá thành hợp lý nên sét kaolin là chất hấp phụ tự nhiên triển vọng. Trong thời gian tới cần nghiên cứu các giải pháp biến tính để có thể nâng cao hiệu quả xử lý của vật liệu này. Hai hướng biến tính phù hợp là kết hợp với phế phẩm nông nghiệp và nZVI. Là một nước nông nghiệp thì khả năng sử dụng phế phẩm nông nghiệp kết hợp với sét kaolin sẽ là một giải pháp tối ưu để chế tạo vật liệu hấp phụ có chi phí hợp lý. Bên cạnh đó, kết hợp sét kaolin với nano sắt cũng được xem là giải pháp khả thi vì hiệu quả hấp phụ cao và kỹ thuật đơn giản. Tuy nhiên, nếu áp dụng giải pháp này cần nghiên cứu thay thế các hóa chất trong quá trình sản xuất nZVI bằng vật liệu tự nhiên nhằm làm tăng tính thân thiện với môi trường.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện dưới sự tài trợ của đề tài nghiên cứu khoa học cấp Sinh viên của Trường

Đại học Tài nguyên và Môi trường TP.HCM. Nhóm nghiên cứu chân thành cảm ơn sự hỗ trợ nhiệt tình của Nguyễn Bình An (Trường Đại học Tôn Đức Thắng) trong quá trình hoàn thành bài viết.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

CDW: Luật Y tế Canada

CEC: khả năng trao đổi cation

ĐNB: Đông Nam Bộ

NHMRC: Hội đồng Nghiên cứu Y tế và Sức khỏe quốc gia

nZVvI: Nano sắt hóa trị 0

QCVN: Quy chuẩn Việt Nam

SSA: Diện tích bề mặt (specific surface area)

USEPA: Cục bảo vệ môi trường

WHO: Tổ chức y tế thế giới

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả đảm bảo rằng không có xung đột giữa bất kỳ bên nào khác về nội dung của bài báo này.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Xây dựng ý tưởng nghiên cứu: *Từ Thị Cẩm Loan, Hoàng Thị Thanh Thủy*;

Lựa chọn phương pháp nghiên cứu: *Từ Thị Cẩm Loan*;

Thu thập, phân tích, xử lý số liệu, Viết bản thảo bài báo: *Từ Thị Cẩm Loan, Hoàng Thị Thanh Thủy, Phạm Khánh Huyền*;

Chỉnh sửa bài báo: *Từ Thị Cẩm Loan, Hoàng Thị Thanh Thủy*.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1 (Bảng 3) và Phụ lục 2 (Bảng 4)

Bảng 3: Xu thế công bố khoa học với chủ đề sét kaolin biến tính xử lý ô nhiễm kim loại nặng giai đoạn 2010 - 2020

Năm xuất bản/ Tên bài báo	Link truy cập/Kim loại nghiên cứu
2010	
Effect of humic acid on the Cr(VI) adsorption onto Kaolin	https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.010 Cr
Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron	https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.056
Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution on calcined and acid-activated kaolin	https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131709002993 U
Adsorption of lead, zinc and cadmium ions on polyphosphate-modified kaolinite clay	https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.003 Pb, Zn, Ca
Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions	https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.004
2011	
The study of aluminum loss and consequent phase transformation in heat-treated acid-leached kaolin	https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1044580311000313 Al
Removal of lead from solution by combination of natural zeolite-kaolin-bentonite as a new low-cost adsorbent	https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.01.017
Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb ²⁺ from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism	https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135411001850
Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin	https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.010 Cu
2012	
Effect of kaolinite, silica fines and pH on transport of polymer-modified zero valent iron nano-particles in heterogeneous porous media	https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.059
2013	
Immobilization and reduction of hexavalent chromium in the interlayer space of positively charged kaolinites	https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.015 Cr
2014	
Cd(II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite	https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131713004389 Cd
Behaviour of kaolinite intercalation salts in aqueous chromate and arsenate solutions compounds with selected ammonium	https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.021 Cr, As

Continued on next page

Table 3 continued

Removal of Cr(VI) from aqueous solution by surfactant-modified kaolinite	https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1226086X1300600X?via%3Dihub Cr
Synthesis, characterization and aging study of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and its application for Ni(II) adsorption	https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.038 Ni
Removal of co-contaminants Cu (II) and nitrate from aqueous solution using kaolin-Fe/Ni nanoparticles	https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894714000655?via%3Dihub Cu
2015	
Ceramic membrane based on TiO ₂ -modified kaolinite as a low cost material for water filtration	https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.040 Fe, Mn
Di- and triethanolamine grafted kaolinites of different structural order as adsorbents of heavy metals	https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.027 Cd, Zn, Pb, Cu
Comprehensive study on the removal of chromate from aqueous solution by synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron	https://doi.org/10.1080/19443994.2014.1002430 Cr
2016	
Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Pb(II) adsorption from aqueous solutions on HCl-treated Egyptian kaolin	https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343716300495
Mussel inspired preparation of amine-functionalized Kaolin for effective removal of heavy metal ions	https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.005 Cu
Adsorption Study of Some Heavy Metal Ions on Modified Kaolinite Clay	https://doi.org/10.1039/c2cp40093f Hg, Pb, Cd
Enhanced Removal of Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , and Cd ²⁺ by Amino-Functionalized Magnetite/Kaolin Clay	https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00657 Pb, Cu, Cd
2017	
Improved sodium adsorption by modified kaolinite at high temperature using intercalation-exfoliation method	https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.067 Na
Efficiency and mechanism of stabilization/solidification of Pb(II), Cd(II), Cu(II), Th(IV) and U(VI) in metakaolin based geopolymers	https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.003 Pb, Cd, Cu, Th, U
Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions	https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.008 Zn, Ni
Response surface approach for optimization of Hg(II) adsorption by 3-mercaptopropyl trimethoxysilane-modified kaolin minerals from aqueous solution	https://doi.org/10.1007/s11814-017-0116-z Hg
Adsorption of Manganese (MnII) from aqueous solutions by using modified Kaoline-surfactan as adsorbent	http://ojs.pnb.ac.id/index.php/Proceedings/article/view/970 Mn

Continued on next page

Table 3 continued

Enhanced Sorption of Trivalent Chromium unto Novel Cassava Peel Modified Kaolinite Clay	https://www.derpharmachemica.com/abstract/enhanced-sorption-of-trivalent-chromium-unto-novel-cassava-peel-modified-kaolinite-clay-12165.html
2018	
Removal of chromium(VI) and zinc(II) from aqueous solution using kaolin-supported bacterial biofilms of Gram-negative E. coli and Gram-positive Staphylococcus epidermidis	https://doi.org/10.1016/j.serj.2018.04.002 Cr, Zn
Enhancement of the adsorption capacity of Fe-clay by bioleaching and activation of Fe sites	https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.031 Fe
Preparation, characterization and physicochemical study of 3-amino propyl trimethoxy silane-modified kaolinite for Pb(II) adsorption	https://doi.org/10.1016/j.jksus.2017.04.006
Enhanced adsorption of potassium nitrate with potassium cation on H ₃ PO ₄ modified kaolinite and nitrate anion into Mg-Al layered double hydroxide	https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.040 K
Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn(II) and Co(II) removal	https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.027 Mn, Co
Removal of heavy metal ions from wastewater by combined modified kaolin	https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20183271931 Pb, Cd
2019	
Performance evaluation of surfactant modified kaolin clay in As(III) and As(V) adsorption from groundwater: adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics	https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02756 As
Potential of using kaolin as a natural adsorbent for the removal of pollutants from tannery wastewater	https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02923 Cr, Cd, Zn
Synthesis of zerovalent iron from water treatment residue as a conjugate with kaolin and its application for vanadium removal	https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.056 V
A low cost hydrophobic kaolin hollow fiber membrane (h-KHFM) for arsenic removal from aqueous solution via direct contact membrane distillation	https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.025 As
Correlations between the sodium adsorption capacity and the thermal behavior of modified kaolinite during the combustion of Zhundong coal	https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.121 Na
Investigation of potassium vapor time-resolved adsorption and potassium-sodium competitive adsorption by modified kaolinite	https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116124 K
Enhanced sodium adsorption capacity of kaolinite using a combined method of thermal pre-activation and intercalation-exfoliation: Alleviating the problems of slagging and fouling during the combustion of Zhundong coal	https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.018 Na
Facile conversion of kaolinite into clay nanotubes (KNTs) of enhanced adsorption properties for toxic heavy metals (Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , and Cr ⁶⁺) from water	https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.047 Zn, Cd, Pb, Cr

Continued on next page

Table 3 continued

Preparation, characterization and utilization of polyacrylic acid-kaolin composite in the removal of heavy metals from water	https://doi.org/10.1007/s13762-018-2067-2 Ni
Remediation of heavy metal Pb (II) in aqueous solution using Kaolin-supported nano iron	https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab525b
Uptake of As(V) from Groundwater Using Fe-Mn Oxides Modified Kaolin Clay: Physicochemical Characterization and Adsorption Data Modeling	https://doi.org/10.3390/w11061245 As
Removal of As(III) from Synthetic Groundwater Using Fe-Mn Bimetal Modified Kaolin Clay: Adsorption Kinetics, Isotherm and Thermodynamics Studies	https://doi.org/10.1007/s40710-019-00397-4 As
Nghiên cứu ứng dụng sét kaolin làm vật liệu hấp phụ Mangan trong nước	https://doi.org/10.15625/vap.2019.000101 Mn
2020	
Improved simultaneous adsorption of Cu(II) and Cr(VI) of organic modified metakaolin-based geopolymer	https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.01.001 Cu, Cr
TiO ₂ -Kaolinite Nanocomposite Prepared from the Jordanian Kaolin Clay: Adsorption and Thermodynamics of Pb(II) and Cd(II) Ions in Aqueous Solution	https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=3553806 Pb, Cd
The role of kaolin and kaolin/ZnO nanoadsorbents in adsorption studies for tannery wastewater treatment	https://doi.org/10.1038/s41598-020-69808-z Cr, Fe
Preparation of cationic surfactant-modified kaolin for enhanced adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution	https://doi.org/10.1007/s13201-019-1121-7 Cr
Removal of Hg ²⁺ with Polypyrrole-Functionalized Fe ₃ O ₄ /Kaolin: Synthesis, Performance and Optimization with Response Surface Methodology	https://doi.org/10.3390/nano10071370 Hg
Thermal and hydrothermal alkaline modification of kaolin for the adsorptive removal of lead(II) ions from aqueous solution	https://doi.org/10.1007/s42452-020-2621-7
PbCl ₂ Capture by Kaolin and Metakaolin under Different Influencing Factors of Thermal Treatment	https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03217
Development of cost-effective and eco-friendly adsorbent by direct physical activation of Tanzanian Malangali kaolinite for efficient removal of heavy metals	https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.469 Co, Pb
Effect of Kaolin particle size on the removal of Pb(II) from aqueous solutions by Kaolin-supported nanoscale zero-valent iron	https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab83a3
Adsorption of heavy metal from industrial wastewater onto low-cost Malaysian kaolin clay-based adsorbent	https://doi.org/10.1007/s11356-020-07755-y Ni
Nghiên cứu ứng dụng sét kaolin và vỏ trấu làm vật liệu lọc nước dưới đất nhiễm Mangan	https://doi.org/10.36335/VNJHM.2020(712).17-22 Mn

Bảng 4: Hiệu quả xử lý kim loại tương ứng với các phương pháp biến tính sét kaolin

Phương pháp biến tính	Vật liệu/ Quốc gia	CEC (%)	SSA (%)	Môi trường xử lý	Kim loại	Hiệu quả xử lý	Mô tả điều kiện hấp phụ KLN	Tài liệu tham khảo
						Hiệu suất (%) ^a Langmuir (mg/g) ^b Freudlich (mg/g) ^c		
Biến tính bằng gia nhiệt								
Nhiệt 550, 650, 750, 850 °C t=2h	Sét Kaolin BS ₄ Kaolinite 82%		(+) 41.7 (+) 52.8 (+) 56.1 (+) 28.9					Fabbrit và cộng sự, 2013 ³⁶
Nhiệt 550, 650, 750, 850 °C t=2h	Sét Kaolin CAO110 Kaolinite 67%		(-) 12.1 (-) 8.6 (-) 5.2 (-) 6.9					Fabbrit và cộng sự, 2013 ³⁶
Nhiệt 550, 650, 750, 850 °C t=2h	Sét Kaolin BAL-CO Kaolinite 89%		(-) 11.6 (-) 9.4 (-) 6.1 (-) 13.3					Fabbrit và cộng sự, 2013 ³⁶
Nhiệt 600 °C t= 8h			+ 7,08					Melo và cộng sự, 2010 ³⁷
Nhiệt 300 °C t= 5 giờ	Sét kaolin Malangali nằm ở vùng Iringa, phía nam- cao nguyên Tanza- nia		(+) 5,53	Nước dưới đất	Cd	99.39 ^a	t=2 giờ, pH=6, khối lượng sét =0,6g	Malima và cộng sự, 2010 ³⁸

Continued on next page

Table 4 continued

Nhiệt 300 °C t= 5 giờ	Sét kaolin Malangali nằm ở vùng Iringa, phía nam- cao nguyên Tanza- nia	(+) 5,53	Nước dưới đất	Co	95.52 ^a	t=2 giờ, pH=6, khối lượng sét =0,6g	Malima và cộng sự, 2010 ³⁸	
Biến tính bằng axit kết hợp với gia nhiệt								
H ₂ SO ₄ 6M ở 75 °C trong 4 giờ	Thành phần hóa học của sét xanh: SiO ₂ 60,27%; Al ₂ O ₃ 22,35%; SO ₃ : 0,27%; K ₂ O 2,68%; Cl 0,02%; MgO 4,81%; CaO 1,13%; Fe ₂ O ₃ 7,89%. - Jebel Tejera-Esghira của khu vực Medenine (Đông Nam Tunisia)	(+) 55,56	Mẫu nước bổ sung Pb dưới dạng Pb(NO ₃) ₂	Pb (II)	65 ^a 40,75 ^b 3,330 ^c	Mô hình dạng mẽ - Điều kiện tối ưu: pH 7,0, t: 1giờ	Eloussaief và cộng sự, 2010 ³⁹	
H ₂ SO ₄ 6M ở 75 °C trong 4 giờ	Thành phần hóa học của sét : SiO ₂ 53,86%; Al ₂ O ₃ 24,29%; SO ₃ 0,27%; K ₂ O 2,32%; Cl 0,03%; MgO 3,27%; CaO 0,66%; Fe ₂ O ₃ 12,15%. - Jebel Tejera-Esghira của khu vực Medenine (Đông Nam Tunisia)	(+) 80	Mẫu nước bổ sung Pb (II) dưới dạng Pb(NO ₃) ₂	Pb (II)	27,15 ^b 3,237 ^c	Mô hình dạng mẽ - Điều kiện tối ưu: pH 7,0, t: 1giờ	Eloussaief và cộng sự, 2010 ³⁹	
H ₂ SO ₄ 0,25M trong 3 giờ - Nung ở 500 °C trong 10 giờ	Kaolin Columbia	(+) 7,96	(+) 310,5	Mẫu nước bổ sung Cr(VI) dưới dạng K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr (VI)	13,9 ^b 1,5 ^c	C ₀ : 50mg/L, - Thời gian hấp phụ đạt cân bằng: 4 giờ, pH: 7,0	Bhattacharyya and Gupta., 2006 ²²
H ₂ SO ₄ 0,25M trong 3 giờ - Nung ở 500 °C trong 10 giờ	Kaolin Columbia	(+) 7,96	(+) 310,5	Mẫu nước bổ sung Cd dưới dạng Cd (NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Cd	11,4 ^b 0,8 ^c	C ₀ : 50mg/L, - Thời gian hấp phụ đạt cân bằng: 4 giờ, pH: 7,0	Bhattacharyya KG and Gupta SS., 2007 ⁴⁰

Continued on next page

Table 4 continued

H ₂ SO ₄ đđ, ở 95°C trong 4 giờ, áp suất khí quyển Nung 500 °C trong 2 giờ	Kaolinit (f < 106 μm) SiO ₂ (Si) 15,71%; Al ₂ O ₃ 18,55%; CaCO ₃ 25,21%; Malaysia	(+) 84,58	Nước thải công nghiệp	Cu	77,47 ^a 42,02 ^b	Lượng Kaolin biến tính axit: 0,1 g; C ₀ : 100 mg/L Thời gian tiếp xúc: 60 phút ở pH 7,0 - Khả năng hấp phụ tối đa: 41,1099 mg/g	Chai và cộng sự, 2020 ⁴¹
		(+) 84,58		Ni	68,32 ^a 40,65 ^b	Lượng Kaolin biến tính axit: 0,1 g; C ₀ : 100 mg/L Thời gian hấp phụ: 60 phút ở pH 7,0 - Khả năng hấp phụ tối đa: 39,6238 mg/g	Chai và cộng sự, 2020 ⁴¹
Biến tính bằng vật liệu nanoZVI nZVI chiếm 20%	Kaolin-China 88% Kaolinit, 12% thạch anh	(+) 611%	Nước thải mạ điện		96,7 ^a	Hiệu quả xử lý kém khí pH < 3 và tối ưu khi pH 5-6. - Hiệu quả xử lý từ 98,9% xuống 44% khi có mặt 2,5 mol L ⁻¹ Na ⁺ do sự cạnh tranh với Pb ²⁺ về các vị trí hoạt động trên bề mặt K-nZVI. - Tái sử dụng 5 lần từ gần 100% còn 20% tại lần thứ 5.	Zhang và cộng sự, 2010 ²⁷

Continued on next page

Table 4 continued

nZVI	Kaolinit	(+) 43%	Nước thải	Co, Cu	Kaol1:	0.05g K-nZVI	Uzum và
nZVI-kaol1 = 1:1	Thạch anh	(+) 3%			Co ²⁺ 25 ^b		cộng sự,
nZVI-kaol5 = 0.5 :1					và Cu ²⁺ :		2009 ⁵⁰
					140 ^b		
					Kaol5:		
					Co ²⁺ :		
					23 ^b và		
					Cu ²⁺ :		
					32 ^b		
nZVI chiếm 40%	Kaolin – Trung Quốc	(+) 180%	Nước thải		100 ^a	pH=5, dose = 1g/L, T=16 tiếng, [Pb ²⁺]=50 – 150 mg/L.	Yu và cộng sự, 2019 ⁴⁶
						Hiệu quả giảm 100% xuống 33% khi [Pb ²⁺] tăng từ 50 lên 350mg/L.	
nZVI chiếm 20%	Kaolin - Trung Quốc		Nước thải	Cr	99.73 ^a 33.39 ^b 24.46 ^c	0.1g K-nZVI (SSA=17.54 m ² g ⁻¹), 318K [Cr ⁶⁺]=50mg/L, T=12 tiếng.	Wang và cộng sự, 2014 ⁵⁶
						- Hiệu quả giảm 99.73% xuống 49.36 khi pH tăng từ 3 đến 10.	
nano Fe/Ni	Kaolin - Trung Quốc	(-) 18.9%	Nước thải	Cu	99.7 ^a	- 2g Kaolin trộn 1g Fe và 0.1 g Ni, [Cu ²⁺]=200mg/L, T=30 phút.	Cai và cộng sự, 2014 ⁵¹

Continued on next page

Table 4 continued

nZVI	Kaolin - Trung Quốc	(-) 28%	Nước thải		98 ^a (2.3 m) 91 ^a (45 m)	- 0.1g Kaolin (2.3 hoặc 45 m), pH = 6, [Pb ²⁺]=200mg/L, T=16 tiếng	Li và cộng sự, 2020 ⁴⁸
nZVI	Kaolin – Trung Quốc 80% Kaolinite và 20% thạch anh	(+) 1119%	Môi trường nước	Ni	26.32 ^b 7.72 ^c	0.5g K-nZVI, pH=5, T=90 phút - Tái sử dụng 6 lần, hiệu quả còn 81% tại lần thứ 6	Kim và cộng sự, 2012 ⁵⁹
Sét kaolin kết hợp phế phẩm nông nghiệp							
Trộn Kaolin + và sắn (f hạt: 100 - 500 μ m) Phoi hỗn hợp 1 tuần, sấy 70 °C trong 2 giờ - Nghiền thành bột có f hạt: 100 - 500 μ m	K- Alojì ở Bang Kogi, Nigeria + Sắn		Mẫu nước bổ sung Cr dưới dạng Cr(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	Cr (III)	156,7 ^b 8,26 ^c	Kích thước hạt: 100 μ m C ₀ : 375 mg/L - Điều kiện tối ưu: pH: 5,0, t: 2 giờ	Akpomie KG và cộng sự, 2017 ⁶⁴
Tỷ lệ sét kaolin:Vỏ trấu (75:25)% theo khối lượng) 100g hỗn hợp sét và vỏ trấu tạo vật liệu lọc có dạng chén bể dày thành chén: 1cm - Nung ở 900 °C trong 3 giờ	Kaolin ở mỏ Đất Cuốc, huyện Bắc Tân Uyên, tỉnh Bình Dương, Việt Nam		Nước dưới đất bổ sung Mn(II) dưới dạng MnSO ₄ .H ₂ O	Mn (II)	84 ^a	Kích thước hạt \leq 250 μ m C ₀ : 5,0 \pm 0,5 mg/L - Điều kiện xử lý tối ưu: pH: 6,0 ,7,0; 66,7ml/giờ/100g vật liệu hấp phụ	Loan và cộng sự, 2019 ⁶⁵

Continued on next page

Table 4 continued

Tỷ lệ sét kaolin:Vỏ trấu (60:40)% theo khối lượng 1.000g hỗn hợp sét và vỏ trấu tạo vật liệu lọc có dạng chậu: H: 12cm, fmiệng: 15cm, đáy: 10cm, bề dày thành chậu: 1cm - Nung ở 1.000 °C trong 3 giờ	Kaolin ở mỏ Đất Cuốc, huyện Bắc Tân Uyên, tỉnh Bình Dương, Việt Nam			Nước dưới đất bổ sung Mn(II) dưới dạng MnSO ₄ .H ₂ O	Mn (II)	92,6 ^a	Kích thước hạt ≤ 250μm C ₀ : 5,0 ± 0,5 mg/L - Điều kiện xử lý tối ưu: pH: 6,0 ,7,0; 1.180ml/giờ/1.000g vật liệu hấp phụ	Loan và cộng sự, 2020 ⁶⁸
Nghiền lõi ngô (corn cob) thành bột. Tỷ lệ sét kaolinit : lõi ngô (50:50)% theo trọng lượng. - Phơi khô, nghiền thành bột và nung ở 300 °C	Kaolinit ở Aloj bang Kogi, Nigeria + lõi ngô	(+)	108	Mẫu nước bổ sung	Cd	98.17 ^a 23,3 ^b 95.83 ^a 21.7 ^b	Điều kiện tối ưu: C ₀ = 200mg/L; pH= 8; liều lượng chất hấp phụ: 2,5g và t = 30 phút	Helen O. Chukwuemeka Okorie và cộng sự, 2018 ⁶⁷
Tỷ lệ sét kaolinit : hạt đu đủ (50:50)% theo khối lượng. - Trộn 200ml NaOH 0,1M, khuấy và để yên 3 ngày. Sấy khô ở 105 °C và nung ở 300 °C trong 6 giờ	Kaolinit ở Nigeria + hạt đu đủ Carica	(+)	(-) 55 2795.8	Mẫu nước bổ sung	Ni Cd	5.04 ^b 0.98 ^b 1.87 ^b	Liều lượng chất hấp phụ: 1g C ₀ = 1mg/L - pH = 5	Emmanuel I. Unuabonah và cộng sự, 2013 ⁶⁶

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Uddin MK. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*. 2017;308:438–462. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>.
- Wang S, Kalkhajeh YK, Qin Z, Jiao W. Spatial distribution and assessment of the human health risks of heavy metals in a retired petrochemical industrial area, south China. *Environ. Research*. 2020;188. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109661>.
- Briffa J, Sinagra E, Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*. 2020;6(9). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>.
- US EPA. Heavy metal toxicity and the environment; Available from: https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/1339160.
- Nguyễn Việt Kỳ (chủ trì đề tài). Báo cáo kết quả đề tài Nghiên cứu nguyên nhân hàm lượng nhôm có trong nước ngầm cao ở một số vùng trên địa bàn tỉnh Bình Dương và đề xuất biện pháp xử lý. 2013, Trường Đại học Bách Khoa TP.HCM, 268 Lý Thường Kiệt, P.14, Q.10, TP.HCM;.
- Nguyễn Việt Kỳ, Lê Thị Tuyết Vân. Ô nhiễm Mangan trong nước dưới đất tầng Pleistocen khu vực thành phố Hồ Chí Minh. *Tạp chí Các khoa học về trái đất*. 2013;35(1):81–87.
- Le LTT. Remarks on the current quality of groundwater in Vietnam. *Environ Sci Pollut Res*. 2019;26:1163–1169. PMID: 28741204. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9631-z>.
- Stopelli E, et al. Spatial and temporal evolution of groundwater arsenic contamination in the Red River delta, Vietnam: Interplay of mobilisation and retardation processes. *The Science of the total environment*. 2020;717:137–143. PMID: 32062264. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137143>.
- Ngoc NTM, Chuyen NV, Thao NTT, Duc NQ, Trang NTT, Binh NTT, Sa HC, Tran NB, Ba NV, Khai NV, Son HA, Han PV, Wattenberg EV, Nakamura H, Thuc PV. Chromium, Cadmium, Lead, and Arsenic Concentrations in Water, Vegetables, and Seafood Consumed in a Coastal Area in Northern Vietnam. *Environ Health Insights*. 2020;13:14. PMID: 32435129. Available from: <https://doi.org/10.1177/1178630220921410>.
- Lan NM, et al. Tìm hiểu khả năng gây bệnh ung thư do sử dụng nước sinh hoạt bị ô nhiễm kim loại nặng ở một vài khu vực có tỷ lệ mắc bệnh ung thư cao thuộc Hà Nội, Hà Nam và Bắc Ninh, *Tạp chí Môi trường: Kết quả Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ*. 2016;1:60–64.
- Tran VT, et al. Arsenic and other metals contamination in ground water resource in dak nong province Vietnam. *Journal of Science and Technology*. 2020;58(3A):42. Available from: <https://doi.org/10.15625/2525-2518/58/3A/14247>.
- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia QCVN 01-1:2018/BYT về Chất lượng nước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt QCVN 01:2009/BYT. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống;.
- Drinking water [FAD 25: Drinking Water], Indian Standard Drinking Water specification (Second Revision), ICS 13.060.20 IS 10500. 2012;.
- Ahmaruzzaman M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011;116:36–59. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.04.005>.
- As per Canadian or B.C. Health Act Safe Drinking Water Regulation BC Reg 230/92, & 390 Sch 120, 2001, Task Force of Canadian Council of Resource & Envir. Ministers Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, 1996, Amend. Health Canada. 2006;.
- NHMRC, NRMCC, Australian Drinking Water Guidelines. Paper 6 National Water Quality Management Strategy, National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, Commonwealth of Australia, Canberra. 2011;.
- Otunola BO, et al. A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. *Environmental Technology & Innovation*. 2020;18. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100692>.
- 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;140:7232–7240. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>.
- Kamel MM, Ibrahim MA, Ismael AM, Motaleeb MAEI. Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions by using kaolinite clay. *Ass. Univ. Bull. Environ. Res*. 2004;7(1):101–110.
- Loan TTC, et al. Đánh giá tiềm năng sử dụng khoáng sét tự nhiên khu vực miền Đông Nam Bộ trong xử lý nước thải ô nhiễm kim loại nặng. *Tạp chí Khí tượng thủy văn*. 2015;656:43–50.
- Vinh BT. Luận án Tiến sĩ Điều kiện thành tạo và đặc điểm thành phần vật chất sét Kaolin miền Đông Nam Bộ. 2013, Trường Đại học Mở Địa chất, Hà Nội;.
- Bhattacharyya KG and Gupta SS. Removal of Cd(II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;B128:247–257. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.008>.
- Dawodu FA, Akpomie KG. Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay. *Journal of Materials Research and Technology*. 2014;3(2):129–141. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.03.002>.
- Moses KD, Okoro UCs, Akpomie KG, Okey C, Oluwasola HO. Thermal and hydrothermal alkaline modification of kaolin for the adsorptive removal of lead(II) ions from aqueous solution. *SN Applied Sciences*. 2020;2:1134. Available from: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2621-7>.
- Yu M, Huang Y, Xia W, Zhu Z, Fan C, Liu C, Dong L, Xu L, Liu L, Zha J, Wang X. PbCl₂ Capture by Kaolin and Metakaolin under Different Influencing Factors of Thermal Treatment. *Energy Fuels*. 2020;34(2):2284–2292. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03217>.
- Sun YP, Li XQ, Cao J, Zhang WX, Wang HP. Characterization of zero-valent iron nanoparticles, *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006;120(1-3):47–56. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.03.001>.
- Zhang X, Lin S, Lu XQ, Chen Z. Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*. 2010;163(3):243–248. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.056>.
- Jalees MI, Farooq MU, Basheer S, Asghar S. Removal of Heavy Metals from Drinking Water Using Chikni Mitti (Kaolinite): Isotherm and Kinetics. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2019;44:6351–6359. Available from: <https://doi.org/10.1007/s13369-019-03722-z>.
- Talaat HA, Defrawy NME, Abulnour AG, Hani HA, Tawfik A. Evaluation of Heavy Metals Removal Using Some Egyptian Clays. *International Conference on Environmental Science and Technology*. 2011;6:37–42.
- Manal L, Leila Y, Samia A. Removal of Zinc from Water by Adsorption on Bentonite and Kaolin, *Athens Journal of Sciences*. 2017;4(1):47–58. Available from: <https://doi.org/10.30958/ajs.4-1-4>.
- Hồng NTT. Đồ án tốt nghiệp Khảo sát khả năng hấp phụ sét của sét kaolin, 2018, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP.HCM, 236 Lê Văn Sỹ, P.1, Q. Tân Bình, TP.HCM;.
- Loan TTC, et al. Khảo sát khả năng hấp phụ mangan của sét kaolin miền Đông Nam Bộ. *Tạp Chí Tài Nguyên Môi Trường*. 2018;298.

33. Yavuz Ö, Altunkaynak Y, Güzel F. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research*. 2003;37:948–952. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00409-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00409-8).
34. España VAA, Sarkar B, Biswas B, Rusmin R, Naidu R. Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. *Environmental Technology & Innovation*. 2016;13:383–397. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2016.11.005>.
35. Stefanova RY. Metal removal by thermally activated clay marl. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 2001;36(3):293–306. PMID: 11360441. Available from: <https://doi.org/10.1081/ESE-100102923>.
36. Fabbri B, Gualtieri S, Leonard C. Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. *Applied Clay Science*. 2013;73:2–10. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.019>.
37. Melo JDD; Costa TCC; Medeiros AM; Paskocimas CA. Effects of thermal and chemical treatments on physical properties of kaolinite. *Ceramics International*. 2010;36(1):33–38. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.06.017>.
38. Malima NM, Owonubi SJ, Lugwisha EH, Mwakaboko A S. Development of cost-effective and eco-friendly adsorbent by direct physical activation of Tanzanian Malangali kaolinite for efficient removal of heavy metals. *Materials Today: Proceedings*. 2021;38(2):1126–1132. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.469>.
39. Eloussaief M, Benzina M. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;178:753–757. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.004>.
40. Bhattacharyya KG and Gupta SS. Influence of Acid Activation of Kaolinite and Montmorillonite on Adsorptive Removal of Cd(II) from Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007;46:3734–3742. Available from: <https://doi.org/10.1021/ie061475n>.
41. Chai JB, Au PI, Mubarak NM, Khalid M, Ng WP, Jagadish P, Walvekar R, Abdullah EC. Adsorption of heavy metal from industrial wastewater onto low-cost Malaysian kaolin clay-based adsorbent. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27(12):13949–13962. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07755-y>.
42. Kayode AD, Sunday S, Oluoyemi S, Samson O, Abidemi O, Hellen A. Clay Soil Modification Techniques for the Adsorption of Heavy Metals in Aqueous Medium: A Review. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*. 2019;6(6):14–31.
43. Yuan P, Annabi-Bergaya F, Tao Q, Fan M, Liu Z, Zhu J, Chen T. A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008;324(1-2):142–149. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.076>.
44. Heller-Kallai L. Chapter 7.2 Thermally modified clay minerals. *Developments in Clay Science*, 2006, Elsevier, Oxford; Available from: [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01009-3](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01009-3).
45. Kumar S, Kumar PA, Singh RK. Preparation and Characterization of Acids and Alkali Treated Kaolin Clay. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 2013;8(1):61–69. Available from: <https://doi.org/10.9767/bcrec.8.1.4530.61-69>.
46. Yu C, Lv, J, Zhou M, Ca, X, Zha F, Yu X. Remediation of heavy metal Pb (II) in aqueous solution using Kaolin-supported nano iron. *Materials Research Express*. 2019;6(11). Available from: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab525b>.
47. Hosseini SM, Tosco T, Ataie-Ashtiani B, Simmons CT. Non-pumping reactive wells filled with mixing nano and micro zero-valent iron for nitrate removal from groundwater: Vertical, horizontal, and slanted wells. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2018;210:50–64. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2018.02.006>.
48. Li S-Q, Yu C, Wu Z-X, Cai X-Q, Zha F-S. Effect of Kaolin particle size on the removal of Pb(II) from aqueous solutions by Kaolin-supported nanoscale zero-valent iron. *Materials Research Express*. 2020;7(4):045002. Available from: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab83a3>.
49. Zhang Q, Wang Y, Wang Z, Zhang Z, Wang X, & Yang Z. Active biochar support nano zero-valent iron for efficient removal of U(VI) from sewage water. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;852. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156993>.
50. Uzum C, Shahwan T, Eroglu A, Hallam K, Scott T, Lieberwirth I. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions. *Applied Clay Science*. 2009;43(2):172–181. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.030>.
51. Cai X, Gao Y, Sun Q, Chen Z, Megharaj M, & Naidu R. Removal of co-contaminants Cu (II) and nitrate from aqueous solution using kaolin-Fe/Ni nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 2014;244:19–26. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.040>.
52. Crane R A, & Scott TB. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;211-212:112–125. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>.
53. Phenrat T, Saleh N, Sirk K, Tilton RD, Lowry GV. Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions. *Environmental Science & Technology*. 2007;41(1):284–290. Available from: <https://doi.org/10.1021/es061349a>.
54. Huang P, Ye Z, Xie W, Chen Q, Li J, Xu Z, Yao M. Rapid magnetic removal of aqueous heavy metals and their relevant mechanisms using nanoscale zero valent iron (nZVI) particles. *Water Research*. 2013;47(12):4050–4058. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.054>.
55. Cornell RM, Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, John Wiley & Sons. 2003; Available from: <https://doi.org/10.1002/3527602097>.
56. Wang J, Liu G, Zhou C, Li T, Liu J. Synthesis, characterization and aging study of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and its application for Ni(II) adsorption. *Materials Research Bulletin*. 2014;60:421–432. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.016>.
57. Sun YP, Li XQ, Cao J, Zhang WX, Wang HP. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006;120(1-3):47–56. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.03.001>.
58. Zou Y, Wang X, Khan A, Wang P, Liu Y, Alsaedi A, Wang X. Environmental Remediation and Application of Nanoscale Zero-Valent Iron and Its Composites for the Removal of Heavy Metal Ions: A Review. *Environmental Science & Technology*. 2016;50(14):7290–7304. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01897>.
59. Kim H-J, Phenrat T, Tilton RD, Lowry G V. Effect of kaolinite, silica fines and pH on transport of polymer-modified zero valent iron nano-particles in heterogeneous porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012;370(1):1–10. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.059>.
60. EIP-AGRI Workshop "Opportunities for Agriculture and Forestry in the Circular Economy. 28-29 October 2015;".
61. Paul N. Diagboya, Bamidele I. Olu-Owolabi, Fanyana M. Mtunzi, Kayode O. Adebowale. Clay-carbonaceous material composites: Towards a new class of functional adsorbents for water treatment, *Surface and Interfaces*;19(2020). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100506https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100506>.
62. Salleh MAM, et al. Cationic an anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*. 2011;280(1-3):1–13. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.
63. Zhou Y, et al. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 2015;212:739–762. Available from: <https://www>.

- sciedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732215307996.
64. Akpomie KG, Odewole OA, Ibeji CU, Okagu OD, Agboola II. Enhanced Sorption of Trivalent Chromium onto Novel Cassava Peel Modified Kaolinite Clay, *Der Pharma Chemica*. 2017;9(5):48–55.
 65. Loan TTC, et al. Nghiên cứu ứng dụng sét kaolin làm vật liệu hấp phụ Mangan trong nước, *Kỷ yếu Hội nghị: Nghiên cứu cơ bản trong "Khoa học Trái đất và Môi trường"*. 2019;p. 124–127.
 66. Emmanuel I. Unuabonah, Christina Gunter, Jens Weber, Susanne Lubahn, Andreas Taubert. Hybrid clay: A new highly efficient adsorbent for water treatment, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2013;1(8):966–973. Available from: <https://doi.org/10.1021/sc400051y>.
 67. Helen O. Chukwuemeka-Okorie, Peter N. Ekemezie, Kovo G. Akpomie, Chisom S. Olikagu. Calcined Corn-cob-Kaolinite combo as new sorbent for sequestration of toxic metal ions from polluted aqua media and desorption. *Frontiers in Chemistry*. 2018; Available from: <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00273>.
 68. Loan TTC, et al. Nghiên cứu ứng dụng sét kaolin và vỏ trấu làm vật liệu lọc nước dưới đất nhiễm Mangan. *Tạp chí Khí tượng Thủy văn*. 2020;p. 17–22. Available from: [https://doi.org/10.36335/VNJHM.2020\(712\).17-22](https://doi.org/10.36335/VNJHM.2020(712).17-22).
 69. Linh TP. Tổng hợp vật liệu lọc từ vỏ trấu ứng dụng xử lý nước thải trường đại học Cửu Long, *Tạp chí đại học Cửu Long*. 2017;p. 64–73.
 70. Moos NV, et al. Oxidative stress induced by inorganic nanoparticles in bacteria and aquatic microalgae - State of the art and knowledge gaps. *Nanotoxicology*. 2014;8(6):605–630. Available from: <https://doi.org/10.3109/17435390.2013.809810>.
 71. Liu G, et al. Applications and potential toxicity of iron oxide nanoparticles. *Nano.Micro Small*. 2012; Available from: <https://doi.org/10.1002/sml.201201531>.

A review on the modification techniques to enhance the heavy metals sorption capacity of kaolin clay from south east Vietnam

Tu Thi Cam Loan*, Hoang Thi Thanh, Pham Khanh Huyen



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

For decades, adsorption has been proved to be the best process of contaminated water treatment because of its simplicity and lower costs as compared to other traditional technologies. Clay minerals are promising natural adsorbents for removing many pollutants such as heavy metals, organic and biological pollutants. Kaolin, which composed of kaolinite and has layered structure. This clay is dominant in South East Vietnam, which is why research about its usage in heavy metal adsorption is important. But due to the lower cation exchange capacity and surface area so it is not widely used. However, natural kaolin can be easily modified to improve their surface properties (e.g., surface area, charge) and consequently increase the adsorption capacity and a wide range of other applicability. In order to improve kaolin's sorption capacity, many modification methods were tested such as thermal modification, acid activation, and/or novel clay composites. Kaolin, both in its natural and modified forms, effectively removes various heavy metals from aqueous solution, as extensively discussed in this review. This detailed review compiles thorough literature of current research over the last twenty years (2000–2020) and highlights the key findings of modifications of kaolin that were done to enhance its sorbent capacity. The effect of the experimental conditions on the adsorption capacity is also appraised. It will also evaluate the adsorption mechanisms, structures, and adsorptive characteristics of natural and modified clay. Furthermore, the adsorption efficiencies and identify the feasibility to widespread uptake of the technology in South East Vietnam are included. It revealed that agricultural waste and nano zero-valent iron modified kaolin is applicable for kaolin from South East Vietnam.

Từ khoá: Kaolin, chemical modification, thermal modification, agricultural waste, nano zero valent iron, heavy metal, adsorbent, pollution treatment

Ho Chi Minh University of Natural Resources and Environment, Vietnam

Liên hệ

Tu Thi Cam Loan, Ho Chi Minh University of Natural Resources and Environment, Vietnam

Email: ttcloan@hcmunre.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 08-8-2021
- Ngày chấp nhận: 4-11-2021
- Ngày đăng: 30-11-2021

DOI: 10.32508/stdjsee.v5iSI2.641



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Trích dẫn bài báo này: Loan T T C, H T T, Huyen P K. **A review on the modification techniques to enhance the heavy metals sorption capacity of kaolin clay from south east Vietnam.** *Sci. Tech. Dev. J. -Sci. Earth Environ.*; 5(SI2):SI176-SI199.