

BIẾN TÍNH DIATOMIT BẰNG OXIT MANGAN VÀ ỨNG DỤNG HẤP PHỤ ION Cu(II) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Đến tòa soạn 29 – 03 - 2017

Hồ Sỹ Thắng

Trường Đại học Đồng Tháp

Phạm Đình Dũ

Trường Đại học Thủ Dầu Một

SUMMARY

MODIFIED DIATOMIT BY MANGANESE OXIDES AND APPLICATION FOR ADSORPTION OF Cu(II) ION IN AQUEOUS SOLUTION

In the present, Diatomit was purified by alkali solution and modified by manganese to form adsorbents, which have capacity for Cu^{2+} ion adsorption in aqueous solution, and they were investigated successful. Characteristic properties of the materials showed that the sample had high ratio of manganese (8.57 wt%), high texture properties, consisting of many membranes and wires in situ the cylinders of Diatomit. Surface area of Mn-Diatomit (Mn-DPB) is $115.5 \text{ m}^2/\text{g}$, and very larger than the Diatomit, which have not yet modified. Pore size distribution of Mn-Diatomit is mainly in range 3.0 – 5.0 nm. Study of Cu^{2+} ion adsorption processes indicated that the adsorption kinetics complied with type 2 of the pseudo-second-order kinetic model, the adsorption rate constant was $k = 2.84 \times 10^{-3} \text{ g.mg}^{-1}.\text{s}^{-1}$. The adsorption isotherms fitted Langmuir equation with maximum adsorption capacity $q_m = 50.51 \text{ mg/g}$, K_L constant $6.74 \times 10^{-3} \text{ (L/mg)}$. The Mn-Diatomit material in this study, which had quite high capacity adsorption and the adsorption process occurred quickly, can apply to treat heavy metal ions in aqueous solution.

Keywords: Diatomit; Manganese oxides; Adsorption heavy metals.

1. MỞ ĐẦU

Môi trường nước ngày càng trở nên ô nhiễm nghiêm trọng, đặc biệt là các

ion kim loại nặng, chúng ảnh hưởng rất lớn đến sức khỏe của con người cũng như các hoạt động khác. Một

trong những phương pháp xử lý hiệu quả, thân thiện với môi trường, được nhiều nhà khoa học quan tâm là sử dụng vật liệu hấp phụ có nguồn gốc từ khoáng sét tự nhiên [1,2].

Diatomit là một loại khoáng trầm tích silic, có những tính chất rất thuận lợi cho sự hấp phụ như độ xốp, diện tích bề mặt riêng khá cao, khả năng chịu nhiệt tốt, do vậy chúng được sử dụng rất rộng rãi để làm chất mang, vật liệu lọc, chất trợ xúc tác, hấp phụ [3]. Diatomit biến tính mangan được đánh giá là vật liệu hấp phụ ion kim loại nặng rất hiệu quả, trong đó, oxit mangan được xem như một cái máy “hút” để thu gom các ion kim loại nặng [2].

Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi biến tính Diatomit bằng oxit mangan nhằm tạo ra vật liệu có khả năng hấp phụ tốt ion kim loại nặng. Ứng dụng để hấp phụ ion Cu^{2+} trong môi trường nước và nghiên cứu quy luật động học, đẳng nhiệt hấp phụ, các đại lượng đặc trưng cho quá trình hấp phụ đó.

2. THỰC NGHIỆM

- Hóa chất: Diatomit thô lấy từ mỏ Tuy An (Phú Yên) được làm sạch sơ bộ bằng cách rửa, sa lắng nhiều lần và sấy khô ở 100 °C, ký hiệu mẫu là DP (Diatomit Phú Yên). Các hóa chất MnCl_2 (Merck, Đức), NaOH , HCl (Guangdong, Trung Quốc) được sử dụng để biến tính, tinh chế Diatomit và điều chỉnh pH của hỗn hợp.

- Tinh chế vật liệu Diatomit trong môi

trường bazơ: Lấy 15 gam mẫu DP cho vào 150 mL dung dịch NaOH 5%, khuấy mạnh, gia nhiệt ở 100 °C trong 2 giờ. Lọc, rửa sản phẩm, sấy khô ở 100 °C qua đêm. Ký hiệu mẫu là DPB (B – bazơ).

- Biến tính Diatomit bằng MnCl_2 : Lấy 1,2 gam mẫu DPB cho vào 50 mL dung dịch (có pH = 2) chứa 2,52 gam MnCl_2 , khuấy liên tục trong 8 giờ ở nhiệt độ phòng. Lọc lấy phần rắn không tan, cho vào 50 mL dung dịch NaOH 6 M, ngâm trong 15 giờ. Cuối cùng, lọc lấy sản phẩm và để khô tự nhiên trong không khí 48 giờ. Rửa kỹ lại bằng nước cất, sấy ở 100 °C qua đêm. Mẫu được ký hiệu là Mn-DPB.

- Đặc trưng tính chất vật liệu: Các mẫu DP, DPB, Mn-DPB được khảo sát bằng các phương pháp như nhiễu xạ tia X (XRD, D8 Advance Bruker), bức xạ $\text{CuK}\alpha$, góc quét 2θ từ 10 - 70 độ. Thành phần bề mặt được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX, JED-2300 JEOL). Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ nitơ (BET, Micromeritics, Hoa Kỳ). Quan sát hình thái bề mặt bằng hiển vi điện tử quét (SEM, IMS-NKL) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM, EMLab –NIHE).

- Thực hiện sự hấp phụ ion Cu^{2+} trong môi trường nước và tính toán các đại lượng động học hấp phụ, đẳng nhiệt hấp phụ, quy luật hấp phụ: Lấy 0,1 gam mẫu Mn-DPB cho vào 100 mL dung dịch Cu^{2+} nồng độ 70 ppm. Sau

các khoảng thời gian 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 và 240 phút, mẫu được lấy ra và xác định nồng độ trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS, 240FS (Agilent, Mỹ).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) tại một điểm (điểm 003) trên bề mặt mẫu Mn-DPB

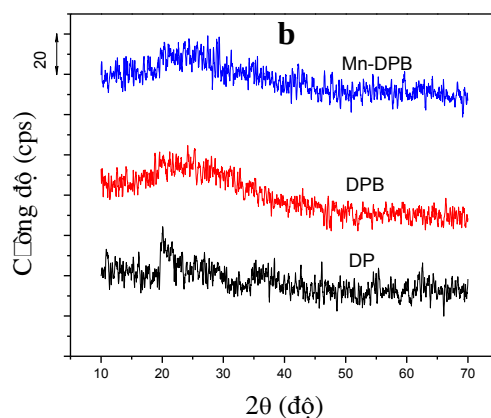
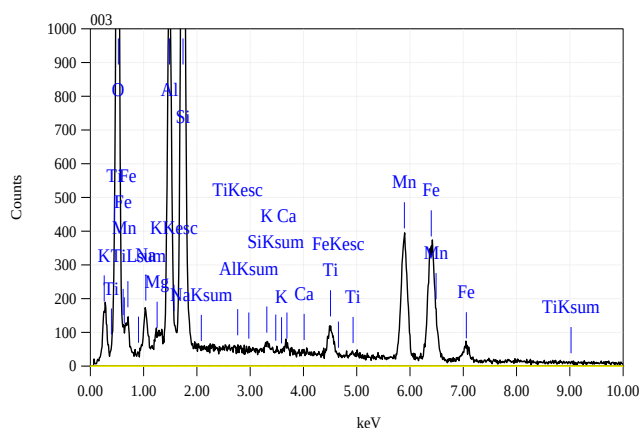
Bảng 1. Thành phần phần trăm (%) trung bình theo khối lượng của một số nguyên tố chính trong các mẫu DP, DPB, Mn-DPB

Mẫu	Thành phần (%) theo khối lượng của các nguyên tố					
	Mn	O	Si	Al	Fe	Các chất khác
DP	-	52,72	30,56	10,36	4,50	1,87
DPB	-	49,06	27,50	11,59	6,06	5,79
Mn-DPB	8,57	42,23	21,58	9,39	12,54	5,69

Mẫu DPB tinh chế trong môi trường bazơ loãng nên lượng SiO_2 bị hòa tan một phần, hàm lượng oxy và silic của mẫu DPB đều giảm so với mẫu DP, kéo theo đó là tỉ lệ của sắt, nhôm và một số chất khác tăng lên. Sau khi biến tính bằng MnCl_2 , kết quả phân

được trình bày trong hình 1a. Ngoài các nguyên tố chính như oxy, silic, nhôm, sắt còn có thêm mangan biến tính và một số nguyên tố khác như titan, canxi, kali, magie, natri... Thành phần (%) trung bình theo khối lượng tại ba điểm trên bề mặt của các mẫu DP, DPB, Mn-DPB được trình bày trong bảng 1.

tích cho thấy mangan trên bề mặt chiếm 8,57% về khối lượng. So với một số nghiên cứu về biến tính Diatomit bằng mangan [4] thì kết quả biến tính trong nghiên cứu này rất khả quan.



*Hình 1. a) Phổ EDX của mẫu Mn-DPB và
b) Giản đồ XRD của các mẫu DP, DPB, Mn-DPB*

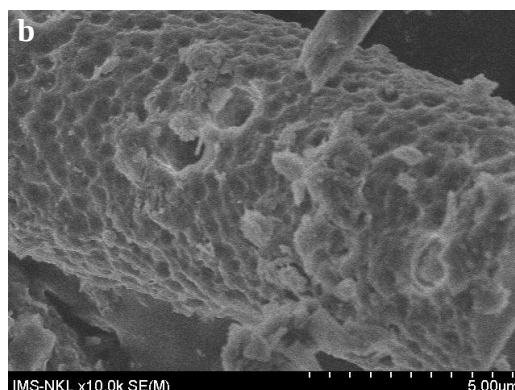
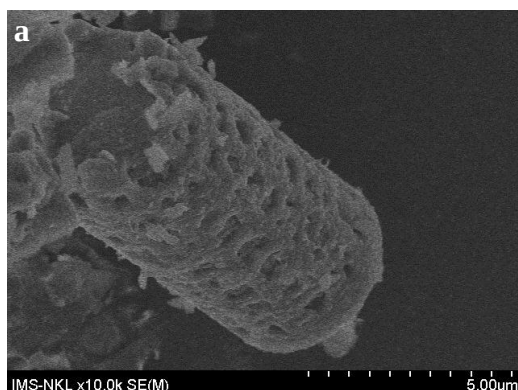
Hình 1b trình bày giản đồ XRD với góc nhiễu xạ 2θ biến đổi từ 0 – 70 độ

của các mẫu DP, DPB, Mn-DPB. Kết quả cho thấy, cường độ nhiễu xạ ở

khu vực góc 2θ từ 20 - 36,1 độ đặc trưng cho pic nhiễu xạ của Diatomit và Mn-Diatomit của tất cả các mẫu đều rất nhỏ, chứng tỏ đây là vật liệu vô định hình [5,6]. Không thấy các pic đặc trưng cho oxit mangan, có thể là do hàm lượng của mangan thấp (8,57%) hoặc do các hạt có kích thước rất nhỏ, phân bố đồng đều trên bề mặt của Diatomit. Với một số oxit kim loại khác như sắt, nhôm cũng không thể hiện pic đặc trưng trong nghiên cứu này.

Hình 2 trình bày quan sát SEM của Diatomit làm sạch sơ bộ và mẫu tinh

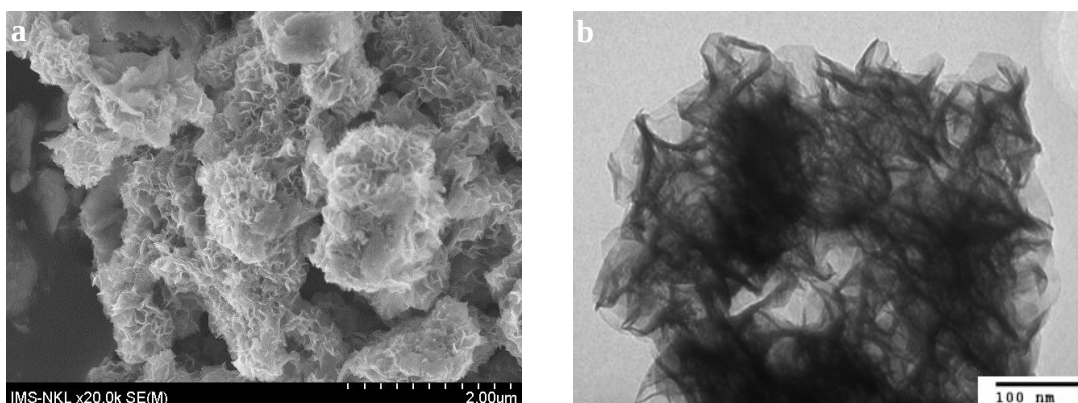
chế trong môi trường bazơ. Kết quả cho thấy vật liệu chủ yếu có dạng hình trụ với nhiều lỗ xốp bao quanh giống như “tổ ong”. Khi chưa tinh chế (mẫu DP, hình 2a), các lỗ xốp nhỏ và thường bị bít “lối vào” nên diện tích bề mặt và độ xốp không cao, ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ. Sau khi tinh chế (mẫu DPB), các lỗ xốp được nở rộng thêm, bề mặt “xù xì” hơn như quan sát thấy trong hình 2b. Đây là điều kiện rất thuận lợi để mangan bám vào khi biến tính cũng như sự gia tăng của diện tích bề mặt riêng.



Hình 2. Quan sát SEM của mẫu DP (a) và mẫu DPB (b)

Sau khi biến tính bằng $MnCl_2$ (mẫu Mn-DPB), kết quả quan sát SEM độ phân giải cao hơn như trình bày trong hình 3a cho thấy, hình thái của vật liệu gồm nhiều màng mỏng, sợi bao quanh giống như sự “nở hoa” trên bề mặt. Đây có thể là sự thay đổi tính chất bề mặt do sự có mặt của oxit mangan biến tính. Điều này cũng hoàn toàn phù hợp với kết quả quan sát bằng hiển vi điện tử truyền qua

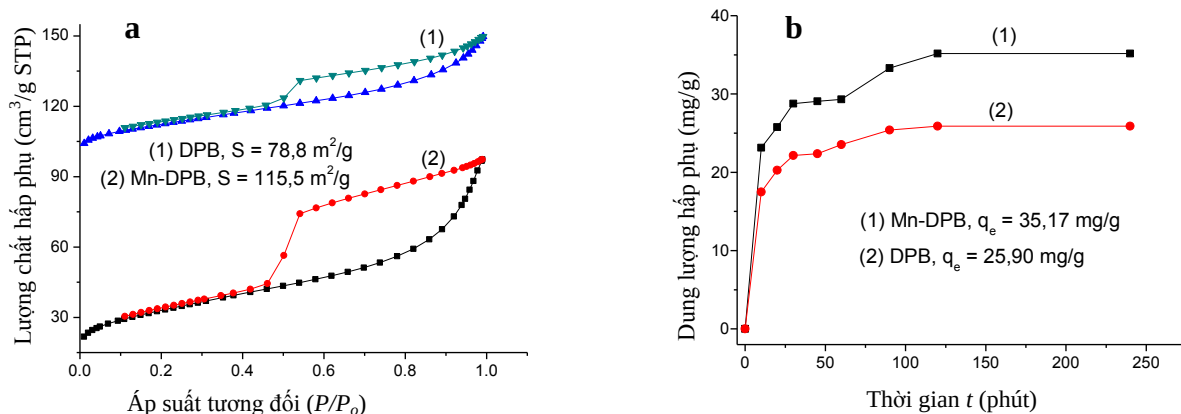
(TEM) trong hình 3b. Hình thái của vật liệu gồm những màng rất mỏng kết với nhau quanh bề mặt. Các màng mỏng này có thể là nguyên nhân chính làm tăng diện tích bề mặt, tăng hoạt tính hấp phụ của vật liệu Diatomit biến tính bằng mangan. Các vùng tối trong hình 3b là do các tia điện tử phải truyền qua nhiều lớp màng mỏng làm cho chúng bị yếu đi [6].



Hình 3. Quan sát SEM (a) và TEM (b) của mẫu Mn-DPB

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ của mẫu Diatomit (DPB) và mẫu biến tính bằng mangan (Mn-DPB) được trình bày trong hình 4a. Kết quả cho thấy đường đẳng nhiệt của DPB và Mn-DPB đều thuộc loại V, kiểu H_3 [7]. Tuy nhiên, “đường trề” của mẫu Mn-DPB rộng hơn, bước ngưng tụ rõ ràng, có điểm “gãy” ở áp suất tương đối $P/P_o = 0,5$, chứng tỏ chứa nhiều mao quản kiểu lồng, có kích thước lớn. Phân bố kích thước mao quản của Mn-DPB tập trung chủ yếu từ 3,0 – 5,0 nm, thuộc vào nhóm mao quản trung bình. Diện tích bề

mặt riêng của mẫu Mn-DPB bằng $115,5 \text{ m}^2/\text{g}$ lớn hơn rất nhiều so với mẫu DPB chưa biến tính ($78,8 \text{ m}^2/\text{g}$). Sự gia tăng diện tích bề mặt có thể là do trong mẫu Mn-DPB sau khi biến tính có nhiều sợi và màng mỏng trên bề mặt, các mao quản được nở rộng ra, các “lỗ vào” được khơi thông như kết quả quan sát SEM, TEM trong hình 2 và hình 3. Một số kết quả biến tính Diatomit bằng mangan đã công bố [5] thì mẫu Mn-DPB trong nghiên cứu này có diện tích bề mặt riêng lớn, hứa hẹn khả năng hấp phụ tốt.



Hình 4. a). Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ của DPB (1) và Mn-DPB (2) và b). Sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ vào thời gian của DPB (1) và Mn-DPB (2)

Với diện tích bề mặt riêng cao, hàm lượng mangan lớn, Diatomit biến tính mangan (Mn-DPB) được sử dụng để nghiên cứu sự hấp phụ ion Cu^{2+} trong môi trường nước. Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức $q_t = (C_o - C_t).V/m$ (mg/g) [1,8]. Sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ q_t vào thời gian của Diatomit tinh chế (DPB, đường 2) và Diatomit biến tính bằng mangan (Mn-DPB, đường 1) được trình bày trong hình 4b. Cả hai đường trên hình 4b đều cho thấy, sự hấp phụ xảy ra nhanh ở giai đoạn đầu, sau 90 phút, dung lượng hấp phụ có tăng nhưng không đáng kể, đường dung lượng hấp phụ gần như nằm ngang. Do vậy, có thể coi quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} đạt cân bằng ở 120 phút. Với nồng độ ion Cu^{2+} ban đầu là 70 ppm, dung lượng hấp phụ của Mn-DPB biến tính bằng mangan bằng 35,17 mg/g, cao hơn nhiều so với DPB chưa biến tính (25,90 mg/g). Sự khác biệt về dung lượng hấp phụ này ngoài diện tích bề mặt của Mn-DPB cao hơn DPB (trình bày trong hình 4a), các mao quản được nói rộng thêm, có thể còn do nguyên nhân khác rất quan trọng, đó là bề mặt của Mn-DPB có hoạt tính hấp phụ cao hơn với sự có mặt của các tâm “hút” oxit mangan trên bề mặt. Trong nghiên cứu này, mặc dù không xác định được chính xác số oxy hóa và hình thái của mangan nhưng bằng các phương pháp đặc trưng như XRD, EDX, SEM, TEM, BET có thể khẳng định có sự tồn tại của oxit mangan trong Diatomit, thường là dạng MnO_2 [6].

Động học hấp phụ được nghiên cứu dựa theo 05 mô hình biểu kiến dạng tuyến tính, đó là phương trình bậc 1, bậc 2 loại 1, bậc 2 loại 2, phương trình Elovich và phương trình khuếch tán giữa các hạt. Dựa vào hệ số tương quan (R^2) của các mô hình trên và sự chênh lệch giữa q_e -TN (tính từ thực nghiệm) và q_e -TT (tính toán từ các phương trình biểu kiến) để khẳng định quy luật động học hấp phụ [1,8]. Thay các số liệu thực nghiệm của quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} nồng độ 70 ppm vào 05 mô hình động học biểu kiến dạng tuyến tính, kết quả được trình bày ở bảng 2. Trong nghiên cứu này, một số mô hình có hệ số tương quan R^2 khá cao như phương trình khuếch tán hay phương trình Elovich. Tuy nhiên, phương trình động học biểu kiến bậc 2 loại 2 có hệ số tương quan $R^2 = 0,9925$, cao hơn nhiều so với các mô hình còn lại như trình bày trong bảng 2. Hơn nữa, giá trị dung lượng q_e tính từ phương trình động học biểu kiến bậc 2 loại 2 chênh lệch với giá trị q_e tính từ thực nghiệm không đáng kể (36,90 mg/g so với 35,17 mg/g). Từ kết quả này, có thể kết luận rằng quy luật động học hấp phụ ion Cu^{2+} nồng độ 70 ppm tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2 loại 2: $t/q_t = t/q_e + 1/(k.q_e^2)$ [1,8]. Hằng số tốc độ hấp phụ $k = 2,84.10^{-3} \text{ g.mg}^{-1}.\text{giây}^{-1}$. Khi nghiên cứu về động học hấp phụ, hầu hết các tác giả đều sử dụng 05 mô hình biểu kiến này và quy luật động học thường tuân theo mô hình biểu kiến bậc 2 loại 2 [1,8,9].

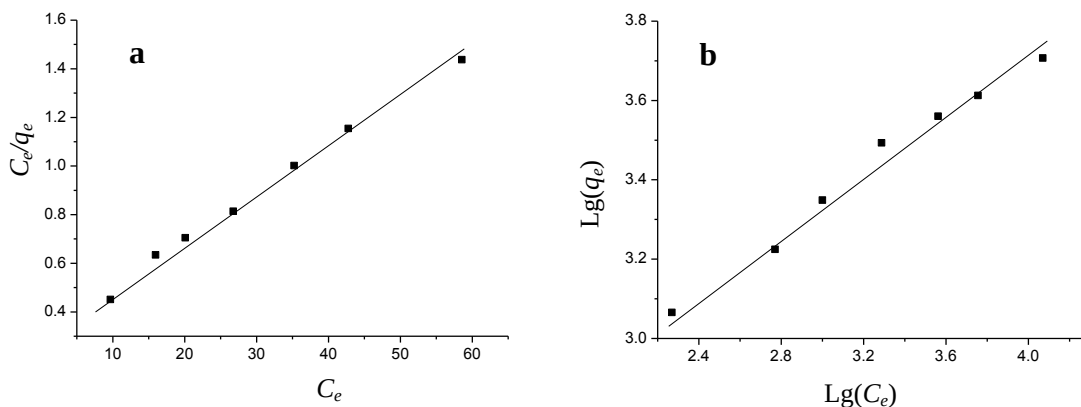
Bảng 2. Các thông số của các mô hình động học biểu kiến, nồng độ 70 ppm

Mô hình biểu kiến	Dạng tuyến tính	Giá trị R^2	q_e -TT (mg/g)*
Bậc 1	$y = -0,0263.x + 4,1706$	0,8569	20,26
Bậc 2 loại 1	$y = 0,0048.x - 0,002$	0,8209	500
Bậc 2 loại 2	$y = 0,0271.x + 0,2589$	0,9925	36,90
Elovich	$y = 4,6008.x + 12,189$	0,9453	-
Khuếch tán	$y = 0,1605.x + 2,7723$	0,958	-

(*) q_e -TT (mg/g) được tính từ các phương trình động học, q_e -TN = 35,17 (mg/g).

Để nghiên cứu về đẳng nhiệt hấp phụ ion Cu^{2+} , chúng tôi thay đổi nồng độ ban đầu của dung dịch ion Cu^{2+} lần lượt là 30, 40, 50, 60, 70, 80 và 100 ppm, cố định nhiệt độ hấp phụ ở 298 K, thời gian phản ứng kết thúc là 120 phút. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của C_e/q_e vào C_e theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir $C_e/q_e = C_e/q_m + 1/(K_L.q_m)$ hoặc sự phụ thuộc

của $\lg(q_e)$ vào $\lg(C_e)$ theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich $\lg(q_e) = \lg(K_F) + (1/n)\lg(C_e)$ dạng tuyến tính được trình bày trong hình 5. Kết quả cho thấy, cả hai phương trình đều mô tả khá tốt quy luật đẳng nhiệt hấp phụ khi các điểm trên đồ thị gần như thẳng hàng. Từ độ dốc của đường tuyến tính và giao điểm của đường thẳng với trục tung sẽ xác định được các hằng số trong các phương trình.



Hình 5. a). Biểu diễn các số liệu hấp phụ theo phương trình Langmuir và b) theo phương trình Freundlich

Các số liệu thực nghiệm C_e , q_e tại thời điểm cân bằng ở các nồng độ 30, 40, 50, 60, 70, 80 và 100 ppm khi thế vào phương trình Langmuir hoặc phương

trình Freundlich dạng tuyến tính đã được xử lý bằng phần mềm, kết quả được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Phương trình Langmuir hoặc Freundlich dạng tuyến tính và các tham số của quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} , nồng độ từ 30 ppm – 100 ppm.

Phương trình	Dạng tuyến tính	R^2	K_L hoặc K_F	q_m (mg/g)	$1/n$
Langmuir	$y = 0,0198.x + 0,2938$	0,9961	$6,74.10^{-2}$	50,51	-
Freundlich	$y = 0,3675.x + 2,2377$	0,9866	9,37	-	0,3675

Từ kết quả trình bày trong bảng 3, nhận thấy phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đều mô tả khá tốt quy luật động học hấp phụ ion Cu^{2+} trong môi trường nước khi giá trị R^2 đều xấp xỉ 1. Các nghiên cứu về hấp phụ ion kim loại nặng đã công bố, có khi kết quả tuân theo Langmuir, có kết quả tuân theo Freundlich, đồng thời cũng có không ít kết quả tuân theo cả hai mô hình [1,8]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiêng về phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir bởi hệ số tương quan theo phương trình này lớn hơn. Bên cạnh đó, dung lượng hấp phụ cực đại tính theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir $q_m = 50,51$ mg/g, giá trị này rất phù hợp với các giá trị thực nghiệm. Hằng số cân bằng hấp phụ $K_L = 6,74.10^{-3}$ (L/mg), tương đương với một số kết quả về hấp phụ ion kim loại nặng bằng Diatomit biến tính mangan đã công bố gần đây [8,9]. Với dung lượng hấp phụ cực đại q_m khá cao, vật liệu Diatomit biến tính bằng mangan sẽ đem lại ứng dụng lớn trong hấp phụ xử lý các ion kim loại nặng trong môi trường nước.

4. KẾT LUẬN

Quá trình biến tính Diatomit bằng mangan theo phương pháp đã trình bày trong nghiên cứu này có kết quả khả quan, hàm lượng mangan trong Diatomit chiếm tỉ lệ khá lớn (8,57% về khối lượng), vật liệu có độ xốp và diện tích bề mặt riêng ($115,5 \text{ m}^2/\text{g}$) cao hơn rất nhiều so với khi không

biến tính ($78,8 \text{ m}^2/\text{g}$). Vật liệu có khả năng hấp phụ tốt ion Cu^{2+} trong môi trường nước với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 50,51 (mg/g). Quy luật động học hấp phụ tuân theo phương trình biểu kiến bậc 2 loại 2 với hằng số tốc độ hấp phụ $k = 2,84.10^{-3} \text{ g.mg}^{-1}.\text{giây}^{-1}$. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich đều mô tả khá tốt quá trình hấp phụ khi hệ số tương quan R^2 của cả hai mô hình đều xấp xỉ 1. Trong đó, phương trình đẳng nhiệt Langmuir mô tả quy luật hấp phụ có phần thuyết phục hơn với hệ số tương quan $R^2 = 0,9961$. Nghiên cứu này có thể áp dụng để xử lý các ion kim loại nặng và một số chất có khả năng gây ô nhiễm khác trong môi trường nước.

Lời cảm ơn: Công trình được hoàn thành nhờ sự hỗ trợ của Trung tâm phân tích Hóa học, Trường Đại học Đồng Tháp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kul A. R., Koyuncu H. (2010), Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 179, pp. 332-339.
2. Al-Degs Y., M.A.M. Khrasisheh, Tutunji M. F. (2001), Sorption of lead ions on Diatomit and manganese oxides modified Diatomit, *Water Res*, Vol. 35 (15), 3724–3728.

Xem tiếp trang 21