

## NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ YẾU TỐ ĐẾN QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ ASEN BẰNG $MnO_2$ KÍCH THƯỚC NANOMET

Lưu Minh Đại<sup>1\*</sup>, Nguyễn Thị Tố Loan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

Đến Tòa soạn 9-9-2009

### Abstract

Nanosized  $MnO_2$  is potential sorbent for arsenic removal in drinking water. In this report we present the results of a detailed study on the effects of pH, temperature and the presence of cations, anions on arsenic adsorption by nanosized oxide  $MnO_2$ .

### 1. MỞ ĐẦU

$MnO_2$  là một trong những oxit của mangan được ứng dụng rộng rãi trong thực tiễn với vai trò là chất oxi hóa trong quá trình hấp phụ arsen, được nhiều nhà khoa học nghiên cứu [3, 5]. Ở công trình [4] chúng tôi đã tổng hợp được  $MnO_2$  kích thước nanomet và nghiên cứu khả năng hấp phụ của nó đối với arsen. Trong công trình này, chúng tôi đưa ra kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH, nhiệt độ, nồng độ và một số ion cạnh tranh thường có mặt trong nước như  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ... đến sự hấp phụ arsen trên  $MnO_2$  kích thước nanomet nhằm định hướng ứng dụng trong thực tiễn.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Hóa chất

Ngoài  $MnO_2$  kích thước khoảng 30 nm được tổng hợp tại phòng Vật liệu vô cơ – Viện Khoa học Vật liệu, các hóa chất sử dụng đều là loại tinh khiết PA của Trung Quốc như  $H_3AsO_4$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Mn(NO_3)_2$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2CO_3$ ...

#### 2.2. Thực nghiệm

+ Dung dịch As(V) được pha loãng trong nước cất có nồng độ 0,1 mg/l. Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng (trừ thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ), khối lượng pha rắn là 0,05 g, thời gian hấp phụ là 180 phút. Hàm lượng arsen được xác định bằng phương pháp ICP-MS trên máy khối phổ plasma cảm ứng ICP-MS tại Viện Môi trường - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

+ Để phù hợp với độ pH của nước dùng cho ăn uống theo TCVN -2002 [6], chúng tôi khảo sát pH

trong khoảng 6÷8,5.

+ Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ arsen ở 15, 25, 35 và 45°C.

+ Khảo sát ảnh hưởng của cation, anion đến quá trình hấp phụ arsen, chúng tôi tiến hành nghiên cứu khả năng hấp phụ arsen của vật liệu  $MnO_2$  khi trong môi trường nước có mặt các cation như  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $NH_4^+$  và các anion như  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ .

+ Để nghiên cứu quá trình hấp phụ của vật liệu, chúng tôi sử dụng phương trình đẳng nhiệt Langmuir dạng:

$$q = q_{\max} \frac{b \cdot C_f}{1 + b \cdot C_f}$$

Trong đó: q: dung lượng hấp phụ tại nồng độ  $C_f$  (mg/g).

$q_{\max}$ : dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp (mg/g).

b: hằng số đẳng nhiệt Langmuir.

$C_f$ : nồng độ của chất bị hấp phụ sau khi cân bằng được thiết lập (mg/l).

Các hằng số đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ arsen trên vật liệu được xác định từ kết quả hồi qui các số liệu thực nghiệm trên phần mềm tính toán Table Curve.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ arsen

Từ hình 1 cho thấy, sự hấp phụ của arsen trên  $MnO_2$  kích thước nanomet hầu như không có sự khác biệt nhiều trong khoảng pH khảo sát. Điều này cho phép tiến hành xử lý nước nhiễm arsen bằng vật liệu chế tạo ra không cần phải điều chỉnh pH. pH

được chọn để khảo sát các điều kiện khác là 6.

### 3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ arsen, hiệu ứng nhiệt hấp phụ

Từ hình 2 cho thấy, dung lượng hấp phụ phụ thuộc vào nhiệt độ rất rõ rệt. Trong điều kiện khảo sát, khi nhiệt độ càng tăng, dung lượng hấp phụ càng giảm. Kết quả này là phù hợp vì hấp phụ thường là quá trình tỏa nhiệt, khi nhiệt độ tăng sẽ làm giảm lực tương tác của hệ trong dung dịch.

Để xác định nhiệt hấp phụ của hệ  $MnO_2$ -As(V) từ kết quả thực nghiệm, sử dụng phương trình sau:

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Trong đó:  $K_d = C_r/C_f$ ,  $C_r$  là phần nồng độ bị giữ lại

trên chất hấp phụ (mg/l),  $C_f$  là phần nồng độ còn lại trong dung dịch tại thời điểm cân bằng (mg/l).

$\Delta H$  và  $\Delta S$  là entapi và entropy của quá trình hấp phụ với giả thiết chúng ít thay đổi theo nhiệt độ; T là nhiệt độ Kenvin; R là hằng số khí lí tưởng ( $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$ ).

Nhiệt hấp phụ của hệ  $Q = -\Delta H$ .

Từ hình 3 tính được nhiệt hấp phụ của hệ trong điều kiện khảo sát là  $Q = +29,16 \text{ kJ/mol}$ . Kết quả này cho phép nhận định rằng quá trình hấp phụ có bản chất hóa học.

### 3.3. Ảnh hưởng của cation, anion đến quá trình hấp phụ arsen

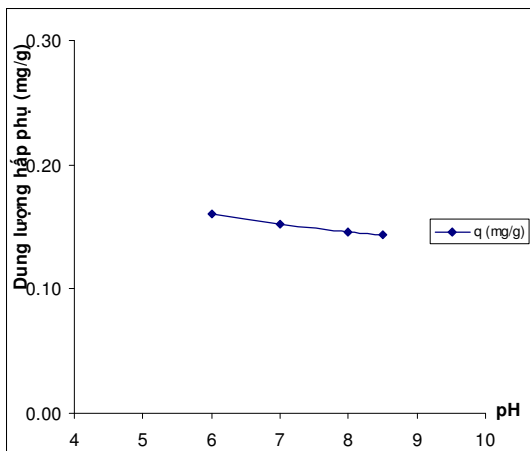
Nồng độ của các ion cạnh tranh hấp phụ arsen trên  $MnO_2$  được thay đổi như ở bảng 1.

Bảng 1: Nồng độ các ion cạnh tranh

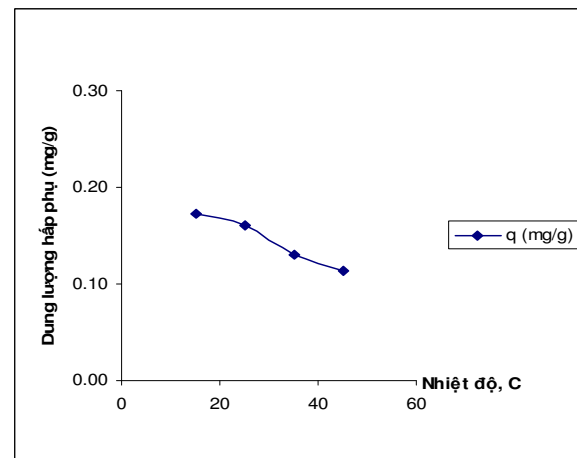
STT	Ion cạnh tranh	Nồng độ, mg/l			
1	$Fe^{3+}$	0	5	7,5	10
2	$Mn^{2+}$	0	5	7,5	10
3	$NH_4^+$	0	3	6	9
4	$SO_4^{2-}$	0	100	200	300
5	$Cl^-$	0	100	200	300
6	$HCO_3^-$	0	100	200	300

Từ kết quả của hình 4 và 5 cho thấy, khả năng hấp phụ arsen của VLHP tăng lên nhiều khi nồng độ ion  $Fe^{3+}$  trong dung dịch tăng từ 5 mg/l đến 10 mg/l. Hiệu ứng đặc biệt này mở rộng khả năng ứng dụng vật liệu trong hệ thống xử lí nước nhiễm arsen vì

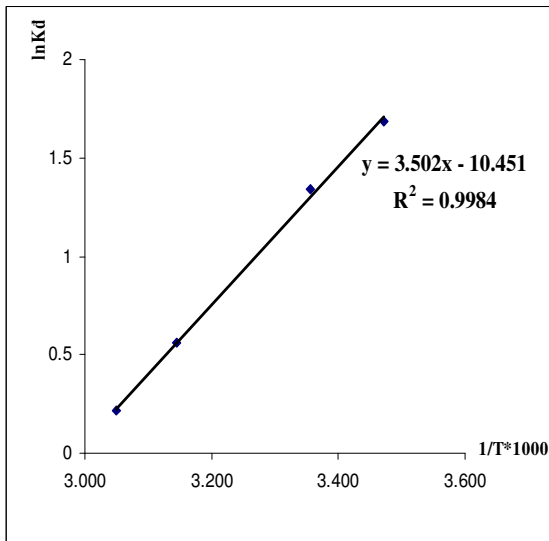
phần lớn các nguồn nước nhiễm arsen đều chứa ion sắt. Khi trong dung dịch có mặt các ion  $Mn^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  và  $HCO_3^-$  thì khả năng hấp phụ arsen của vật liệu đều giảm.



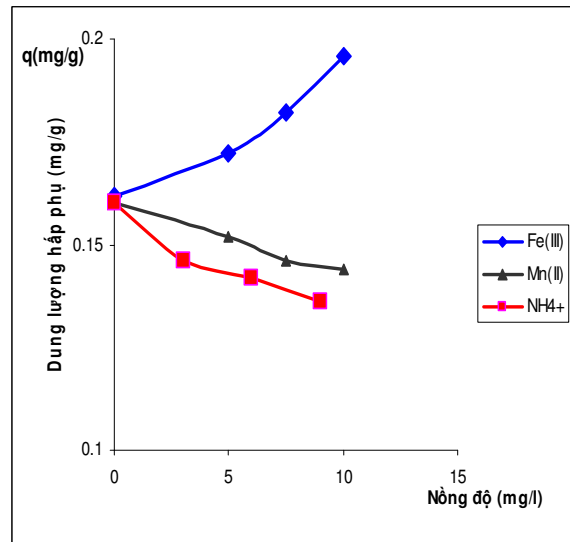
Hình 1: Ảnh hưởng của pH



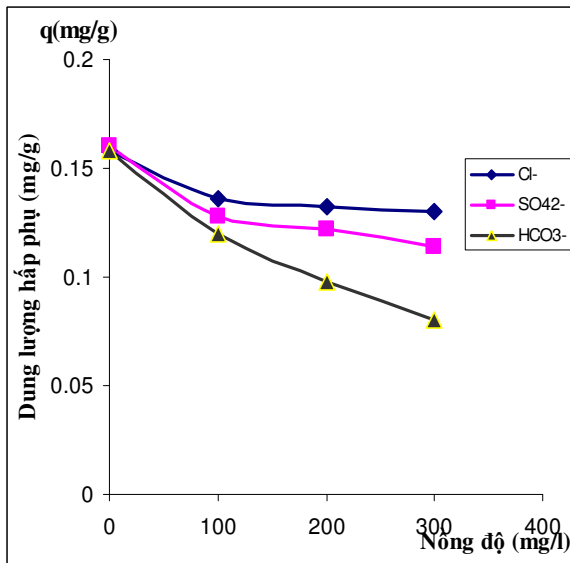
Hình 2: Ảnh hưởng của nhiệt độ



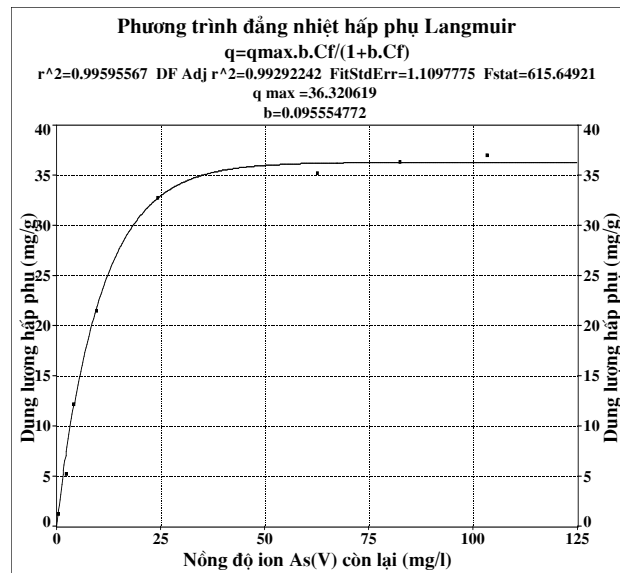
Hình 3: Sự phụ thuộc  $\ln K_d$  vào  $\frac{1}{T}$



Hình 4: Ảnh hưởng của cation



Hình 5: Ảnh hưởng của anion



Hình 6: Đường cong hấp phụ As(V)

### 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ arsen

Các khảo sát ảnh hưởng của nồng độ arsen được tiến hành với dung dịch arsen có nồng độ khác nhau (1-122 mg/l). Kết quả ở bảng 2 cho thấy, trong khoảng nồng độ khảo sát, khi tăng nồng độ, dung lượng hấp phụ của VLHP đối với As(V) đều tăng. Tiến hành nghiên cứu cân bằng hấp phụ của As (V) theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir bằng phần mềm Table Curve (hình 6) thu được dung lượng hấp phụ cực đại đối với As(V) là 36,32 mg/g với hệ số hồi qui là 99,59%.

Bảng 2: Ảnh hưởng của nồng độ As(V) đến khả năng hấp phụ

STT	C <sub>0</sub> , mg/l	C <sub>f</sub> , mg/l	q, mg/g
1	1,02	0,35	1,34
2	5,03	2,37	5,32
3	10,16	4,03	12,26
4	20,32	9,53	21,58
5	40,64	24,23	32,82
6	80,28	62,65	35,26
7	100,62	82,43	36,38
8	121,92	103,38	37,08

## 4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố pH, nhiệt độ, nồng độ, ion cạnh tranh đến quá trình hấp phụ As(V) trên MnO<sub>2</sub> kích thước nanomet. Kết quả cho thấy, trong khoảng pH 6 ÷ 8,5, dung lượng hấp phụ thay đổi không đáng kể. Trong khoảng nhiệt độ từ 15 ÷ 45°C, dung lượng hấp phụ giảm khi nhiệt độ tăng, nhiệt hấp phụ Q = 29,16 kJ/mol. Khi tăng nồng độ As(V) thì dung lượng hấp phụ tăng và dung lượng hấp phụ cực đại đối với As(V) là 36,32 mg/g.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Nano Materials*, Edited by D. Chakavorty Indian National Science Academy 47, Bahadur Shah Zafar Marg, New Delhi - 47-68 (2001).
2. *Handbook of Nano Technology*, Bhushan Editor (2007).
3. Vũ Trung Hiếu, Bùi Duy Cam, Lê Thị Hoài Nam, Nguyễn Thị Huệ, “Xử lý arsen và mangan trong nước sinh hoạt bằng phương pháp hấp phụ trên vật liệu quặng mangan dioxit tự nhiên và diatomit tự nhiên”, Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và sinh học, **13(1)**, 3-7 (2008).
4. Luu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Vũ Thế Ninh, Nguyễn Thị Tố Loan, *Tổng hợp MnO<sub>2</sub> kích thước nanomet bằng phương pháp bốc cháy gel và nghiên cứu khả năng sử dụng MnO<sub>2</sub> kích thước nanomet để hấp phụ arsenic*, Tạp chí Hoá học, **46(2A)**, 43-48 (2008).
5. Lê Thị Kim Oanh, Phạm Thị Hạnh, *Xử lý arsen trong nước ngầm bằng dioxit mangan MnO<sub>2</sub> theo mô hình hấp phụ động*, Tạp chí Hoá học, **46(2A)**, 245-248 (2008).
6. *Tiêu chuẩn vệ sinh nước ăn uống*. Ban hành kèm theo Quyết định của Bộ trưởng Bộ Y tế số 1329/2002/BYT/QĐ ngày 18/4/2002).

**Liên hệ: Luu Minh Đại**

Viện Khoa học Vật liệu  
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam  
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy Hà Nội.