https://doi.org/10.37550/tdmu.VJS/2020.01.014

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG LỰC ION CỦA NaCl và Na_2CO_3 ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION Cu^{2+} CỦA BIẾN TÍNH DIATOMITE VỚI HỖN HỢP SẮT MANGAN

Lê Thị Phơ[(1)], Nguyễn Thị Kim Châu[(1)]

(1) Trường Đại học Thủ Dầu Một

Ngày nhận bài 20/11/2019; Ngày gửi phản biện 01/12/2019; Chấp nhận đăng 30/12/2020

Liên hệ email: pholt@tdmu.edu.vn

https://doi.org/10.37550/tdmu.VJS/2020.01.014

Tóm tắt

Nghiên cứu các biến tính của diatomite trong tự nhiên để nâng cao giá trị sử dụng đã được các nhà khoa học trong nước và nước ngoài quan tâm với nhiều đề tài ở các cấp độ khác nhau và từ nhiều cách tiếp cận khác nhau. Chúng tôi muốn nghiên cứu biến tính của diatomite với hỗn hợp oxit sắt và mangan để hấp phụ kim loại nặng ứng dụng trong xử lý nước thải công nghiệp. Ion Cu^{2+} được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp phụ nguyên tử AAS ở bước sóng 324,8 nm, chúng tôi khảo sát các yếu tố ảnh hưởng của pH, lực ion NaCl, lực ion của Na_2CO_3 đến khả năng hấp phụ Cu^{2+} của biến tính diatomite. Kết quả cho thấy giá trị pH hấp phụ tối ưu là 4, lực ion của NaCl ảnh hưởng không đáng kể đến khả năng hấp phụ Cu^{2+}, độ hấp phụ tăng từ 66,17% đến 70,98% khi nồng độ NaCl tăng từ 0 mg/l – 80 mg/l nhưng lực ion của Na_2CO_3 làm tăng khả năng hấp phụ Cu^{2+} của biến tính Diatomite từ 66,17 % đến 94,61% khi khảo sát từ nồng độ 0 mg/l – 80 mg/l. Vật liệu hấp phụ biến tính diatomite với hỗn hợp sắt mangan có thể sử dụng để xử lý ô nhiễm kim loại trong nước.

Từ khóa: Diatomite, hấp phụ, kim loại đồng, lực ion của NaCl, lực ion của Na_2CO_3

Abstract

STUDYING THE INFLUENCES OF IONIC STRENGTH NaCl AND Na_2CO_3 ON IONIC Cu^{2+} ADSORPTION CAPACITY OF DIATOMITE WITH Fe–Mn MIXTURE

Studying the diatomite modifications in nature to enhance the use value has been of interest to domestic and foreign scientists with many topics at different levels and from different approaches. We want to study the denaturation of diatomite with a mixture of iron oxide and manganese to adsorb heavy metals used in industrial wastewater treatment. Ionic Cu^{2+} was determined by Atomic absorption spectrometry (AAS), measurement wavelength of 324,8nm. We investigated the influences of pH value, ionic strength NaCl, ionic strength Na_2CO_3 on ionic Cu^{2+} adsorption capacity of diatomite modified. The obtained results showed that Cu^{2+} adsorption at optimum at pH = 4; NaCl hardly affects the adsorption

capacity of Cu^{2+} in water, the adsorption of Cu^{2+} increased from 66,17% to 70,98% once the concentration of NaCl ranged from 0 mg/l to 80 mg/l; additional different concentrations Na_2CO_3 ranged from 0 ppm to 80 ppm the results showed that performance treatment Cu^{2+} of correspond from 66,17% to 94,61%. This material is capable to be widely used for the adsorption of metal pollutants in aqueous solutions.

1. Đặt vấn đề

Sự phát triển vượt bậc của khoa học kỹ thuật đã làm cho đời sống của con người càng ngày được nâng cao. Tuy nhiên, cũng với sự phát triển đó là tình trạng ô nhiễm môi trường, trong đó phải kể đến ô nhiễm không khí, đất, nhất là ô nhiễm nguồn nước. 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 thông qua quá trình tích lũy sinh học từ môi trường và qua chuỗi thức ăn. 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 tự nhiên.

Diatomite là một loại đá trầm tích, nó còn có tên khác là Kizengua hay đất tảo silic, nó phân bố chủ yếu ở Phú Yên, Lâm Đồng, An Giang. Một số khoáng vật chủ yếu trong Diatomite là vỏ tảo Diatomae, opan, sét, gai xương bọt biển…, cấu trúc tinh thể dạng ống, hình trụ dài nên rất xốp. Diatomite 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...Tuy nhiên, Diatomite tự nhiên còn nhiều hạn chế và các khả năng như hấp phụ còn kém so với sét và các chất khác. Để khắc phục và tăng khả năng hấp phụ của Diatomite, người ta đã thay đổi cấu trúc bề mặt của Diatomite bằng cách biến tính nó với kim loại. Cách này sẽ giúp ta áp dụng Diatomite vào nhiều lĩnh vực hơn và khắc phục được các hạn chế của nó. Trong bài báo này tôi trình bày kết quả nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} trong dung dịch nước của biến tính Diatomite với hỗn hợp sắt mangan.

2. Thực nghiệm

2.1. Thiết bị dụng cụ, hóa chất

Thiết bị: Cân phân tích/PA214C Ohaus – Mỹ, Tủ sấy 250^0C/Ecocell L111 MMM – Đức, Máy đo pH/Mettler Tolode, Máy đo quang phổ hấp phụ nguyên tử AAS shimadzu 7000, Máy lắc sàng, Lò nung.

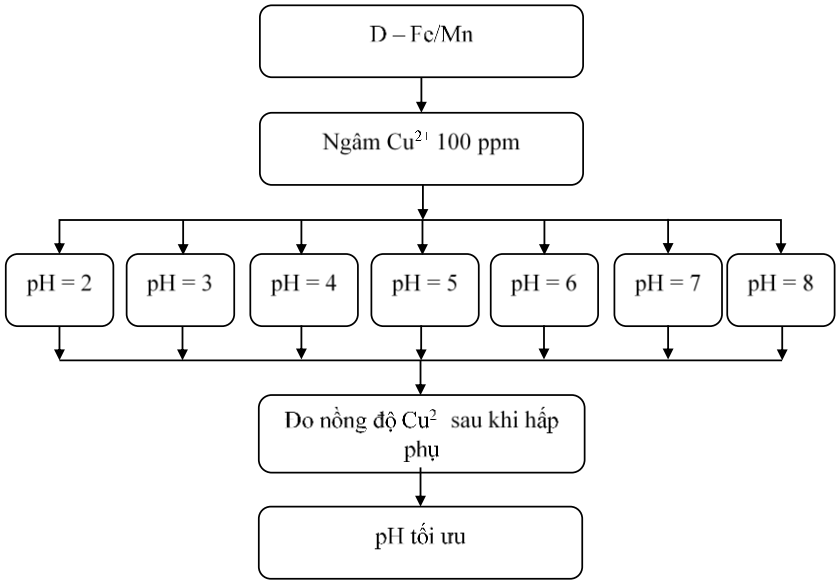
Hóa chất: NaOH, HCl, HNO_3, $CuSO_4.5H_2O$ khan, $KMnO_4$ khan, $FeSO_4.7H_2O$ rắn.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Chuẩn bị mẫu biến tính Diatomit với hỗn hợp sắt mangan: Mẫu bột Diatomite được thu thập từ nhà máy xí nghiệp Diatomite, Tuy An, Phú Yên được làm sạch sơ

bằng cách rửa, tiến hành nghiền và rây mịn, sa lắng nhiều lần bằng nước cất và sấy khô ở nhiệt độ 110^0C trong 11h. Cân 2g Diatomite cho vào bình tam giác chứa 7.5ml dung dịch $FeSO_4$ 0.025M, lắc hỗn hợp trên bằng máy lắc trong vòng 30 phút. Dùng pipet thêm 7.5ml dung dịch $KMnO_4$ 0.025M vào hỗn hợp trên rồi tiếp tục lắc 30 phút. Gạn lọc hỗn hợp lấy chất rắn, sấy khô chất rắn ở 60^oC trong 12 giờ, nung mẫu ở 350^oC trong 3 giờ thu được mẫu biến tính Diatomite với oxit sắt và mangan (D-Fe/Mn). (Bùi Hải Đăng Sơn, 2017).

Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Cu^{2+} của biến tính Diatomite với hỗn hợp sắt mangan: Chuẩn bị 7 bình tam giác, mỗi bình chứa 2g biến tính D-Fe/Mn và 100ml dung dịch Cu^{2+} nồng độ 100ppm, điều chỉnh pH trong các bình từ 2 ÷ 8 bằng dung dịch HCl 0,1N và dung dịch NaOH 0,1N, lắc đều trên máy lắc sàn trong 150 phút. Sau đó đo hàm lượng Cu^{2+} còn lại bằng phương pháp AAS ở bước sóng λ = 324,8nm. Thí nghiệm lặp lại 3 lần.

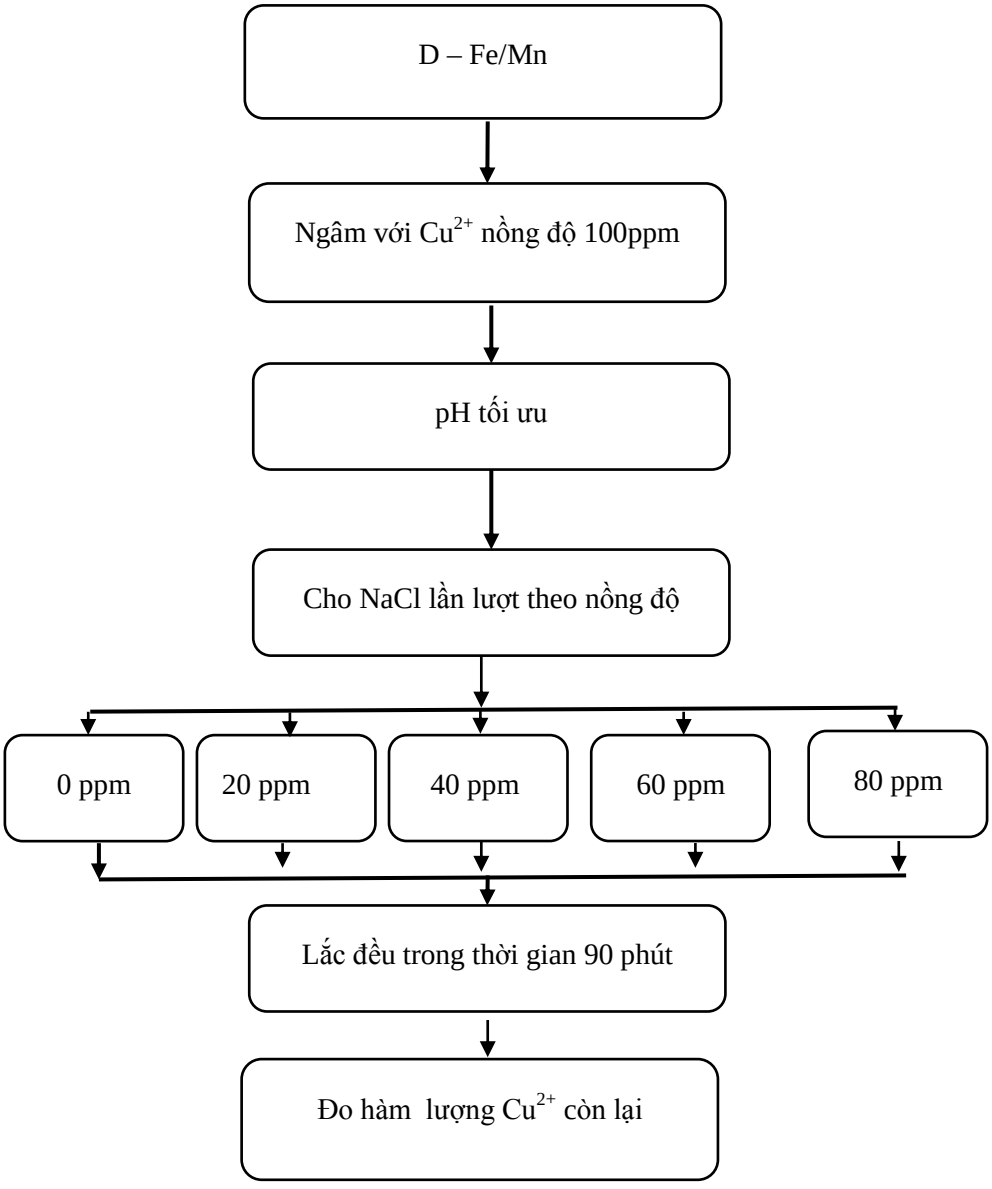


Hình 1. *Sơ đồ bố trí thí nghiệm khảo sát giá trị pH tối ưu.*

Khảo sát ảnh hưởng của lực ion NaCl: Chuẩn bị 5 bình tam giác, mỗi bình chứa 1g biến tính D-Fe/Mn, 25ml dung dịch Cu^{2+} 100ppm, tiến hành điều chỉnh giá trị pH trong các mẫu theo pH tối ưu ở mục 2.2.2 bằng dung dịch HCl 0,1N và dung dịch NaOH 0,1N; thêm NaCl vào mỗi bình tương ứng với nồng độ: 0ppm, 20ppm, 40ppm, 60ppm, 80ppm. Lắc đều trên máy lắc sàn trong các khoảng thời gian 90 phút. Sau đó đo hàm lượng Cu^{2+} còn lại bằng phương pháp AAS ở bước sóng λ = 324,8nm. Thí nghiệm lặp lại 3 lần.

Khảo sát ảnh hưởng của lực ion Na_2CO_3: Chuẩn bị 5 bình tam giác, cho vào mỗi bình 1g biến tính D-Fe/Mn và 25ml dung dịch Cu^{2+} 100ppm. Tiến hành điều chỉnh giá trị pH trong các mẫu theo pH tối ưu ở mục 2.2.2 bằng dung dịch HCl 0,1N và dung dịch

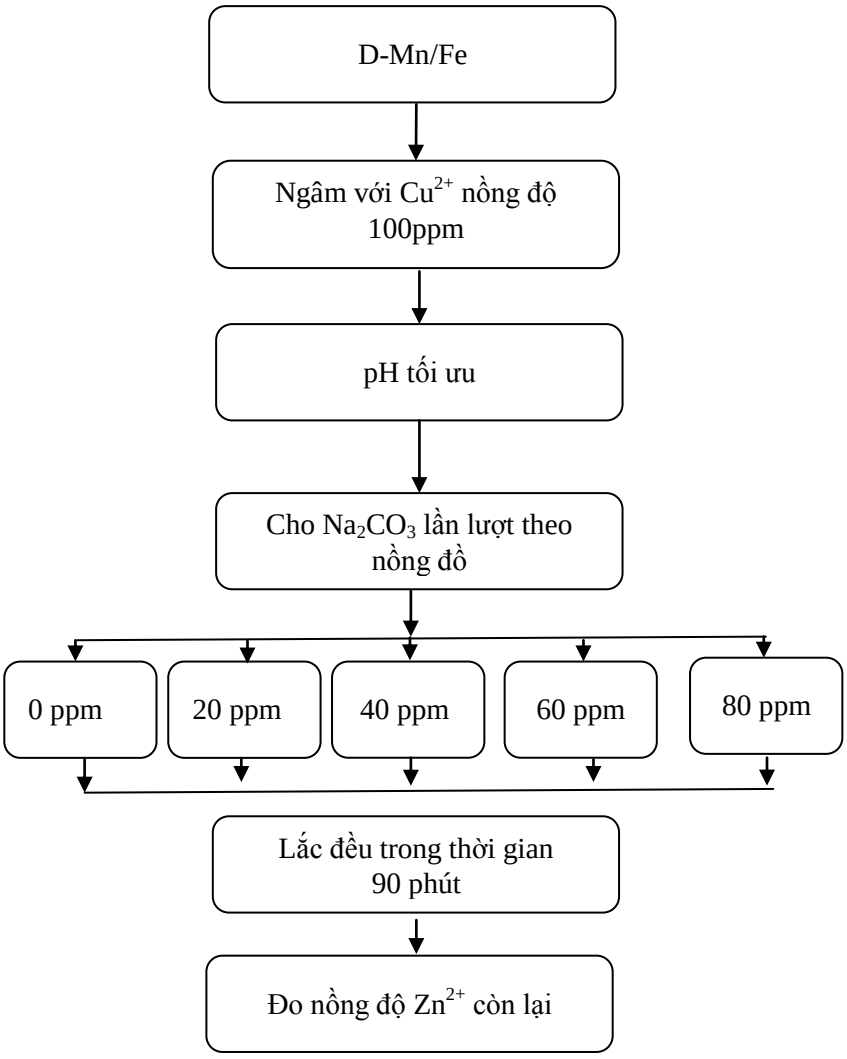
NaOH 0,1N, thêm Na_2CO_3 vào mỗi bình có nồng độ tương ứng: 0ppm, 20ppm, 40ppm, 60ppm, 80ppm và lắc đều trên máy lắc sàn trong các khoảng thời gian 90 phút. Sau đó đo hàm lượng Cu^{2+} còn lại bằng phương pháp AAS ở bước sóng λ = 324,8nm. Thí nghiệm lặp lại 3 lần.



Hình 2. *Sơ đồ bố trí thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của lực ion NaCl.*

Phương pháp thống kê: Phương pháp thống kê được áp dụng để xử lý số liệu phân tích và xây dựng phương trình hồi quy tuyến tính. Đường chuẩn của Cu^{2+} được xây dựng trong khoảng nồng độ 0,08ppm; 0,2ppm; 0,5pm; 1ppm; 2ppm; 5ppm.. Trong khoảng nồng độ đó, giữa tín hiệu độ hấp thụ và nồng độ chất phân tích có tương quan tuyến tính tốt ($r^2 > 0,999$).

https://doi.org/10.37550/tdmu.VJS/2020.01.014



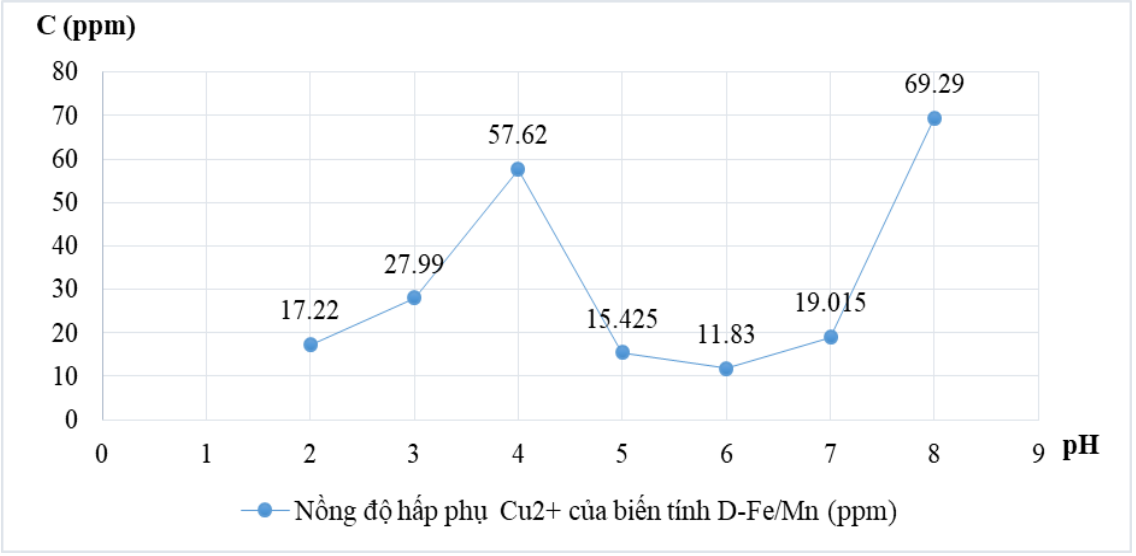
Hình 3. *Sơ đồ bố trí thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của lực ion Na_2CO_3*

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả khảo sát giá trị pH ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Cu^{2+} của biến tính D- Fe/Mn

Giá trị pH của dung dịch là một thông số quan trọng trong quá trình kiểm soát hấp phụ. Dựa vào hình 4, khi khảo sát ảnh hưởng của giá trị pH từ 2 – 8 đến khả năng hấp phụ của kim loại đồng cho thấy quá trình hấp phụ đồng tăng dần từ 2 đến 4 và sau đó giảm từ 4 đến 7. Ở thời gian 150 phút, giá trị pH từ 2 – 4 nồng độ hấp phụ tăng dần từ 17,22mg/l đến 57,62mg/l và ở khoảng pH 4 - 7 nồng độ hấp phụ bắt đầu giảm từ 57,62mg/l – 19,01mg/l và sau đó tăng cao do ở môi trường bazơ các ion Cu^{2+} tác dụng với NaOH tạo thành kết tủa $Cu(OH)_2$. Ở pH thấp các ion H_3O^+ cạnh tranh ở các vị trí trao đổi với các ion kim loại, bề mặt biến tính Diatomit với Fe/Mn

có nhiều lỗ rỗng và nhiều nhóm Si - OH có thể hấp phụ các ion Cu^{2+} và khi pH tăng lớn hơn thì tăng các ion này nên tăng khả năng hấp phụ. Như vậy giá trị hấp phụ tốt nhất là pH =4.

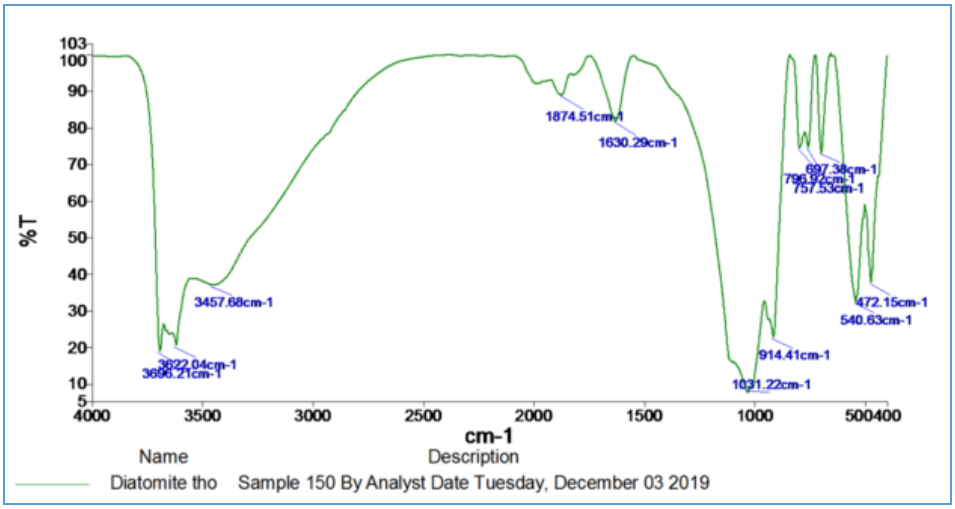


Hình 4. *Đồ thị khảo sát pH ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Cu^{2+} của biến tính D-Fe/Mn*

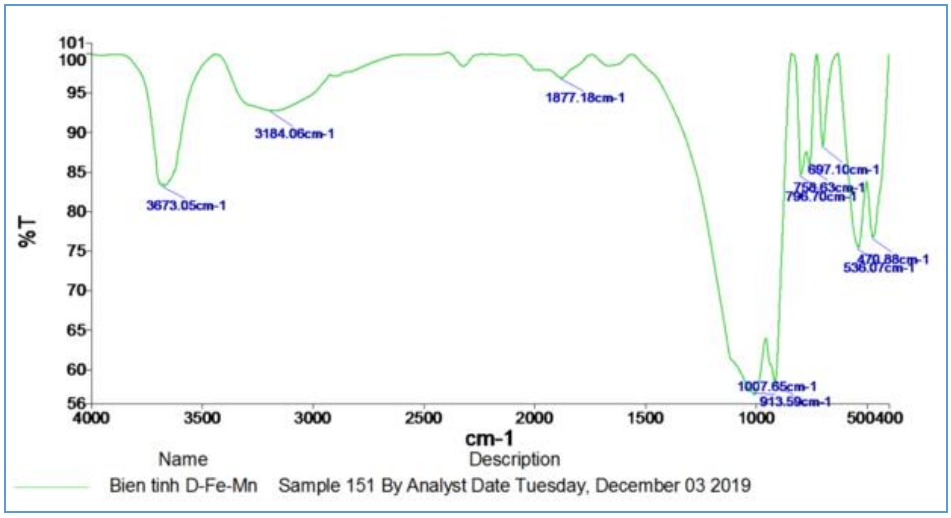
Theo kết quả phân tích FTIR, Dải hấp thụ ở 913,50 cm^{-1} không đổi giữa Diatomite thô và D/Fe- Mn là dải hấp thụ của Si-O không đối xứng và các nhóm siloxane bắc cầu Si-O-Si. Khi diatomite tạo liên kết với Fe, Mn sau khi biến tính thì cường độ của các dải Fe – O liên kết kéo dài hoặc liên kết rung Mn - O. Đỉnh đặc trưng ở 1007,05 cm^{-1} biểu thị dao động uốn cong của O - H kết hợp với các nguyên tử Mn và pic hấp thụ ở 796,70 cm^{-1} dải liên kết của Fe- O- Si khi các hạt FeOOH được kết hợp với silicat. Là một vật liệu hỗ trợ, diatomite chủ yếu bao gồm silicon ioxide. Quá trình biến tính diatomite với hỗn hợp Fe/Mn cho thấy đã có sự hình thành các liên kết giữa Fe và Mn với O –Si .

Theo tác giả Liliana Giraldoa và Juan Carlos Moreno-Pirajánb đã có nghiên cứu sự hấp phụ của các ion kim loại nặng từ dung dịch nước trên SBA-15 đã điều chỉnh, kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ tốt nhất là thu được trong khoảng pH 4-5,5. Kết quả của nghiên cứu này cũng gần giống với nghiên cứu của nhóm tác giả Nguyễn Tuấn Dung, Nguyễn Thanh Mỹ, Trần Thị Minh Huyền, Vũ Xuân Minh đã nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} của biến tính tro bay Phả Lại, kết quả cho thấy quá trình hấp phụ đạt tối ưu tại pH = 4, vì khi tăng pH bằng cách cho thêm NaOH sẽ sinh ra kết tủa $Cu(OH)_2$. (Nguyễn Tuấn Dung và nnk, 2013; Liliana Giraldoa và nnk,2013).

https://doi.org/10.37550/tdmu.VJS/2020.01.014

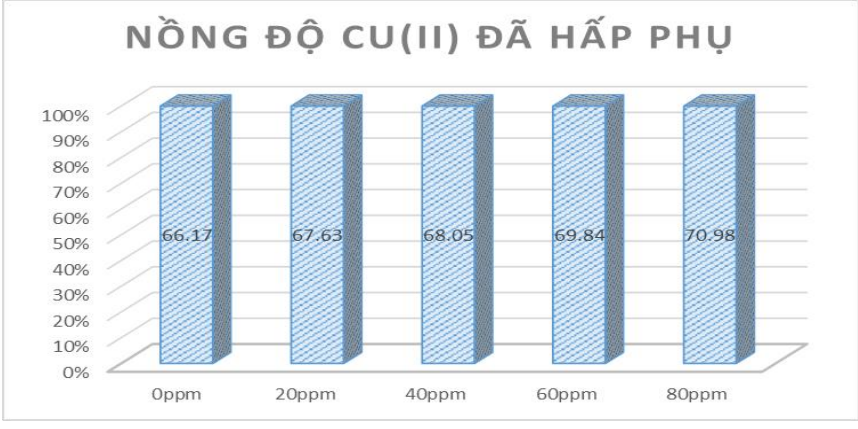


Hình 5. *(a) Kết quả phổ FTIR của mẫu Diatomite chưa biến tính.*



Hình 5. *(b) Kết quả phổ FTIR của biến tính Diatomite với hỗn hợp sắt mangan.*

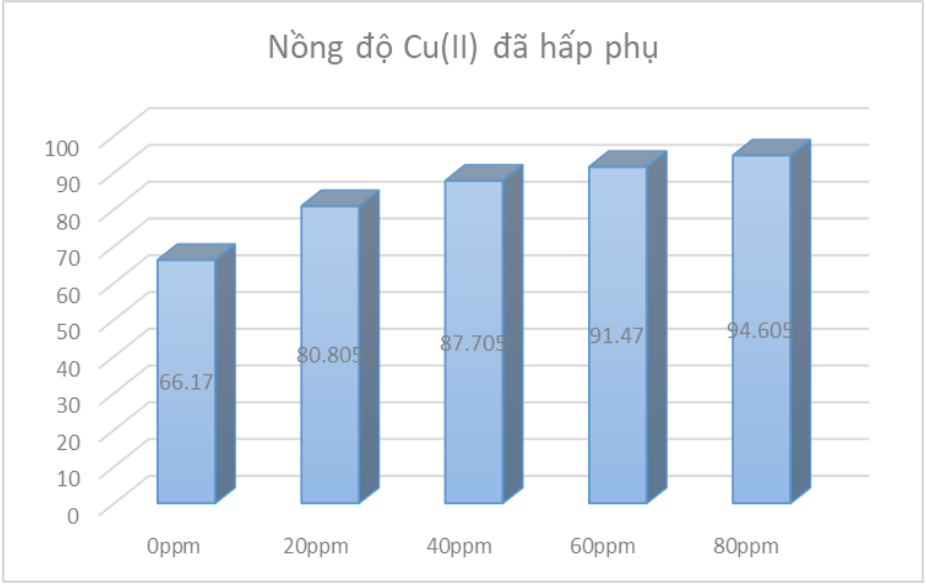
3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng lực ion NaCl



Hình 6. *Đồ thị khảo sát khả năng ảnh hưởng của lực ion NaCl*

Từ đồ thị hình 6 có thể nhận thấy rằng, nồng độ NaCl càng tăng thì khả năng hấp phụ Cu^{2+} cũng tăng theo. Khi không thêm NaCl thì khả năng hấp phụ Cu^{2+} của biến tính D=Fe/Mn chỉ đạt 66,17ppm, tuy nhiên khi thêm một lượng NaCl với nồng độ từ 20-80ppm thì khả năng hấp phụ cũng tăng nhưng không đáng kể chỉ tăng khoảng 5%. Kết quả nghiên cứu này cũng gần giống với kết quả nghiên cứu của tác giả Phạm Thị Gái đã nghiên cứu hấp phụ Cu^{2+} trong dung dịch nước bằng vật liệu hấp phụ Chitosan, axit Humic và tổ hợp Chitosan/axit Humic, kết quả chỉ ra rằng lực ion của NaCl ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ, có sự tăng nhẹ độ chuyển hóa hấp phụ bằng chitosan khi nồng độ NaCl tăng từ 0 đến 100mg/l. Điều này cho thấy ion Cl^- ít cạnh tranh với các anion. (Phạm Thị Gái, 2018).

3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng lực ion Na_2CO_3



Hình 7. *Đồ thị khảo sát khả năng ảnh hưởng của lực ion Na_2CO_3*

Từ đồ thị trên có thể nhận thấy rằng, nồng độ Na_2CO_3 càng tăng thì khả năng hấp phụ Cu^{2+} cũng tăng theo. Khi không thêm Na_2CO_3 thì khả năng hấp phụ Cu^{2+} của biến tính D-Fe/Mn chỉ đạt 66,17%, tuy nhiên khi thêm một lượng NaCl với nồng độ từ 20-80ppm thì khả năng hấp phụ cũng tăng. So với lực ion của NaCl thì khả năng ảnh hưởng của Na_2CO_3 cao hơn, độ chuyển hóa hấp phụ Cu^{2+} tăng từ 66,17% lên 94,61 % khi thay đổi nồng độ Na_2CO_3 từ 0 ppm -80 ppm vì khi nồng độ CO_3^{2-} tăng thì giá trị pH dung dịch cũng tăng. Trong trường hợp này, lực ion có tác động mạnh đến khả năng hấp phụ ion CO_3^{2-} có thể sự hấp phụ cạnh tranh và thay đổi đáng kể pH khi nồng độ Na_2CO_3 thay đổi, điều này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của tác giả Phạm Thị Gái đã nghiên cứu hấp phụ Cu^{2+} trong dung dịch nước bằng vật liệu hấp phụ Chitosan, axit Humic và tổ hợp Chitosan/axit Humic. Theo tác giả , kết quả cho thấy lực ion của Na_2CO_3 ảnh hưởng nhiều đến độ chuyển hóa hấp phụ, khi tăng nồng độ từ 0 đến 100mg/l thì khả năng hấp phụ đồng cũng tăng theo (Phạm Thị Gái, 2018).

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy sau khi biến tính Diatomite bằng hỗn hợp sắt mangan có sự liên kết nhị phân giữa Fe – O - Si – O –Mn và trên bề mặt các lỗ rỗng rộng hơn, làm tăng diện tích bề mặt do đó tăng diện tích tiếp xúc và tăng khả năng hấp phụ. Khả năng hấp phụ Cu^{2+} của D-Fe/Mn tốt nhất ở pH = 4; lực ion của NaCl ảnh hưởng không đáng kể đến khả năng hấp phụ Cu^{2+} nhưng lực ion của Na_2CO_3 ảnh hưởng rất lớn, độ hấp phụ tăng đến 94,61% khi nồng độ Na_2CO_3 tăng lên 80mg/l. Vì vậy, vật liệu hấp phụ biến tính diatomite với hỗn hợp sắt mangan có thể sử dụng để xử lý ô nhiễm kim loại trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Bùi Hải Đăng Sơn (2017). *Nghiên cứu biến tính Diatomite Phú Yên ứng dụng trong hấp phụ và xúc tác* (Luận án tiến sĩ). Đại học Huế.

[2] Hồ Sĩ Thắng và Phạm Đình Dũ (2017). Nghiên cứu biến tính Diatomite bằng oxit Mangan và ứng dụng hấp phụ ion Cu(II) trong môi trường nước. *Tạp chí phân tích hóa, lý và sinh học, 22*(4), 27.

[3] Minh Thị Thảo, Bùi Đình Nhi, Đàm Thị Thanh Hương (2017). Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion chì và đồng trên tảo Spirulina Platensis. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 22*(1), 129.

[4] Nguyễn Tuấn Dung, Nguyễn Thanh Mỹ, Trần Thị Minh Huyền, Vũ Xuân Minh (2013). Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} của tro bay Phả Lại biến tính. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, 51*(1), 110.

[5] Phạm Thị Gái (2018). Nghiên cứu hấp phụ Cu^{2+} trong dung dịch nước bằng vật liệu hấp phụ Chitosan, axit Humic và tổ hợp Chitosan/axit Humic. Khóa luận tốt nghiệp. Trường Đại học Đà Nẵng

[6] Fangfang Chang, Jiuhui Qu Huijuan Liu, Xu Zhao, (2009). Fe–Mn binary oxide incorporated into diatomite as an adsorbent for arseniteremoval: Preparation and evaluation. *Journal of Colloid and Interface Science 338*, 353–358.

[7] Liliana Giraldoa, Juan Carlos Moreno-Pirajánb (2013). Study on the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution on Modified SBA-15. *Materials Research, 16*(4), 749.