

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG LOẠI BỎ CHÌ KHỎI DUNG DỊCH NƯỚC BỞI VẬT LIỆU NANO MANGAN DIOXIT: NGHIÊN CỨU CÁC MÔ HÌNH PHI TUYẾN TÍNH

ThS. Đinh Văn Phúc¹
PGS.TS. Lê Ngọc Chung²
SV. Lại Thị Lệ Xuân³
PGS.TS. Nguyễn Ngọc Tuấn⁴

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano gamma – MnO_2 được dùng làm chất hấp phụ để loại bỏ ion Pb^{2+} từ dung dịch nước. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu như pH, thời gian hấp phụ và nồng độ ban đầu của Pb (II) đã được khảo sát. Dữ liệu thực nghiệm đã được phân tích bởi 3 phương trình hấp phụ đẳng nhiệt phi tuyến là: Langmuir, Freundlich và Sips. Kết quả nghiên cứu cho thấy, dung lượng hấp phụ tối đa được tính từ mô hình đẳng nhiệt phi tuyến Langmuir là 197.64 mg/g ở 297K và pH = 4,0. Hệ số tương quan R^2 tính từ phương trình Sips ($R^2 = 0.9635$) cao hơn so với hệ số tương quan R^2 tính từ phương trình Langmuir ($R^2 = 0.9623$) và Freundlich ($R^2 = 0.8593$) cho thấy, quá trình hấp phụ tuân theo đồng thời cả hai mô hình Langmuir và Freundlich.

Từ khóa: chì, hấp phụ, mô hình đẳng nhiệt, gamma- MnO_2 .

1. Đặt vấn đề

Chì là kim loại nặng được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp quan trọng như pin, sản xuất và in ấn các chất màu, nhiên liệu, vật liệu nhiếp ảnh và sản xuất thuốc nổ. Chì là một trong ba kim loại nặng độc hại nhất, có thể là nguyên nhân gây ra nhiều vấn đề về sức khỏe, đặc biệt có thể gây ra tử vong cho con người (xem thêm [1]).

Có rất nhiều phương pháp đã được áp dụng để loại bỏ ion chì (II) từ các vùng nước bị ô nhiễm như kết tủa hóa học, hấp phụ và trao đổi ion, công nghệ màng và dùng dung môi chiết. Hấp phụ được coi là một trong những phương pháp hiệu quả nhất và đầy hứa hẹn để loại bỏ lượng vết các ion kim loại nặng vì hiệu quả làm giàu cao và dễ dàng trong giai đoạn tách.

Gần đây, tính chất hấp phụ của các oxit kim loại có cấu trúc nano đã được áp dụng cho xử lý ô nhiễm môi trường bởi vì chúng có diện tích bề mặt lớn và có nhiều nguyên tử không bão hòa trên bề mặt làm tâm hấp phụ, do đó làm tăng khả năng hấp phụ đối với các ion kim loại nặng. Oxit mangan có cấu trúc nano đã thu hút sự chú ý

¹Trường Đại học Đồng Nai.

²Trường Đại học Đà Lạt.

³Trường Đại học Đồng Nai.

⁴Viện Nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt.

ngày càng nhiều vì ứng dụng của nó trong nhiều lĩnh vực khác nhau như trong sản xuất pin, chất xúc tác, và vật liệu hấp phụ.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng vật liệu gamma-MnO₂ cấu trúc nano (γ -MnO₂) làm vật liệu hấp phụ để loại bỏ ion Pb (II) từ dung dịch nước. Khả năng hấp phụ của vật liệu MnO₂ và hiệu suất loại bỏ ion Pb (II) từ dung dịch nước được đánh giá bằng cách sử dụng ba mô hình đẳng nhiệt Freundlich, Langmuir và Sips.

2. Hóa chất, thiết bị, dụng cụ và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng đều thuộc loại có độ sạch phân tích (PA)

- Axit nitric HNO₃(d=1,35g/ml) nồng độ 65%, PA, Merck, Natri hydroxit NaOH, PA, Merck.

- Chì nitrat Pb(NO₃)₂, PA, Merck và mẫu chuẩn đơn và đa nguyên tố (multi – elements standard for AAS), của hãng Merck.

- Vật liệu hấp phụ gamma - MnO₂ cấu trúc nano được tổng hợp tại Viện Nghiên cứu Môi trường, trường Đại học Đà Lạt, Việt Nam.

2.2. Dụng cụ

- Các dụng cụ thủy tinh: cốc, bình tam giác, bình định mức, pipet, micropipet các loại 1-25 μ l, 50 μ l, 100 μ l, 500 μ l, 1000 μ l của cộng hòa Liên bang Đức.

- Các ống nghiệm Polyetylen (P.E) đựng mẫu

- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AA – 7000 của hãng Shimadzu, sản xuất tại Nhật Bản, trong đó, đèn Cathode rộng ứng với nguyên tố Pb hấp thụ ở bước sóng $\lambda = 283.3$ nm.

- Cân phân tích có độ chính xác 10⁻⁶ gram, sản xuất tại Thụy Sĩ

- Tủ sấy SheLab của Vương Quốc Anh

- Máy khuấy từ đa điểm có kiểm soát nhiệt độ (Model Kika R5)

- Máy li tâm (Germany)

- Máy đo pH (Mi-150 Romania)

- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AA - 7000 (Shimadzu, Nhật Bản)

2.3. Phương pháp nghiên cứu

- Hấp phụ tĩnh: 50 ml dung dịch Pb²⁺ được cho vào Bacher có chứa 0.1 gam vật liệu hấp phụ. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ lần lượt được khảo sát: thời gian hấp phụ (20 ÷ 240 phút), pH của dung dịch (2÷6) và nồng độ đầu của dung dịch Pb²⁺ (100÷500 mg/l). Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng (24 ± 1⁰C), hỗn hợp hấp phụ được lắc bằng máy lắc với tốc độ 240 vòng/phút.

- Hỗn hợp thu được sau quá trình hấp phụ được ly tâm ở 5500 rpm để cho các hạt MnO₂ tạo màng và kết dính với nhau, sau đó lọc tách cẩn thận lấy dịch lọc bằng bộ lọc PTEE. Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AA – 7000 được sử dụng để xác định nồng độ của ion kim loại trước và sau quá trình hấp phụ.

- Khả năng hấp phụ được tính theo công thức sau:

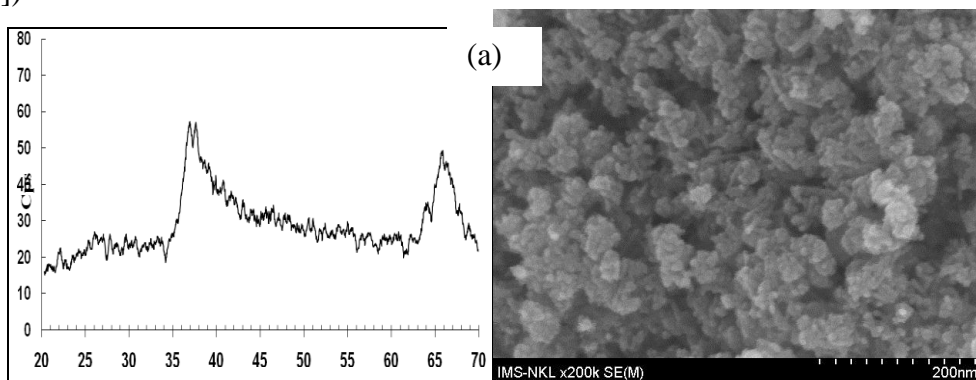
$$q_e = \frac{(C_o - C_e).V}{m} \quad (1)$$

Trong đó, q_e là dung lượng ion kim loại bị hấp phụ (mg/g) tại thời điểm cân bằng; C_0 và C_e là nồng độ chì tại thời điểm ban đầu ban đầu và thời điểm cân bằng (mg/L); V là thể tích của dung dịch (L) và m là khối lượng của vật liệu hấp phụ sử dụng (g).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Thuộc tính của vật liệu hấp phụ γ - MnO_2

Cấu trúc và thuộc tính bề mặt của vật liệu MnO_2 được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (XRD), SEM và BET. Kết quả phân tích cho thấy MnO_2 cấu trúc nano gamma, kích thước khoảng 10 - 18 nm và diện tích bề mặt BET là khoảng $65 \text{ m}^2/\text{g}$ (xem thêm [2-3]).



Hình 1. Nhiễu xạ tia X của vật liệu (a) và ảnh SEM của vật liệu (b)

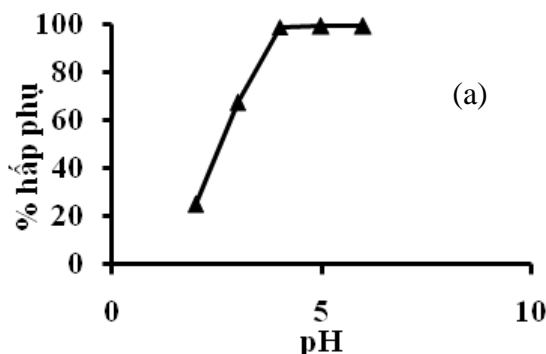
Bảng 1. Kết quả phân tích B.E.T and B.J.H

γ - MnO_2	Pore size		Surface Area	
	BJH Adsorption	BJH Desorption	BET Surface	BJH Adsorption cumulative surface area
	417.8 Å	340.2 Å	65.00 m^2/g	71.04 m^2/g

3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

pH là một trong những yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} được biểu diễn qua hình 1a. Kết quả cho thấy, khi pH của dung dịch tăng lên từ 2 đến 6, khả năng hấp phụ Chì (II) cũng tăng lên và đạt đến bão hòa tại $\text{pH} = 4$. Vì lý do này, giá trị pH tối ưu được chọn là $\text{pH} = 4.0$. Khả năng hấp phụ các ion Pb^{2+} khi pH tăng có thể được giải thích rằng, ở pH cao hơn, bề mặt vật liệu hấp phụ được đề proton hóa,



do đó tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ cation kim loại. Tuy nhiên, tại pH > 6.0, Pb (II) tạo kết tủa $Pb(OH)_2$, do đó khả năng hấp phụ sẽ giảm xuống.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Mối quan hệ giữa thời gian hấp phụ và khả năng hấp phụ Pb^{2+} của vật liệu γ - MnO_2 được thể hiện trong hình 2b. Từ kết quả thu được, rõ ràng là khả năng hấp phụ ion Pb^{2+} tăng khi thời gian tiếp xúc tăng lên. Khả năng hấp phụ ion Pb^{2+} của vật liệu γ - MnO_2 đạt cân bằng trong thời gian 80 phút với 92,47% Pb^{2+} bị hấp phụ.

3.3. Nghiên cứu hấp phụ đẳng nhiệt

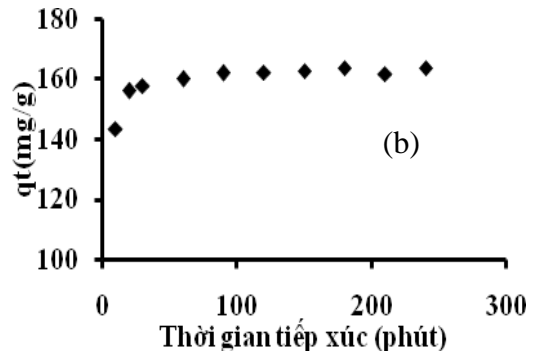
Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt là các mô hình toán học để mô tả sự phân bố giữa chất bị hấp phụ (pha lỏng) và chất hấp phụ (pha rắn), dựa trên giả định rằng liên quan đến sự không đồng nhất/đồng nhất của bề mặt rắn và khả năng tương tác giữa các chất bị hấp phụ. Trong nghiên cứu này, dữ liệu thực nghiệm được phân tích bằng ba mô hình phi tuyến Langmuir, Freundlich và Sips (xem thêm [4]).

3.2.1. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

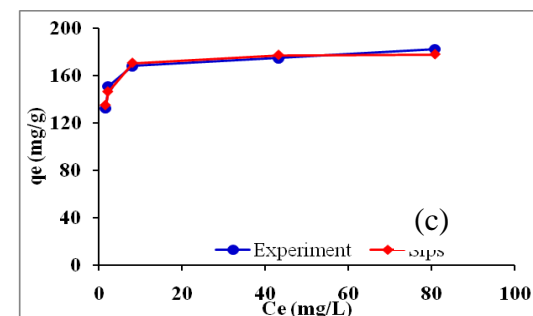
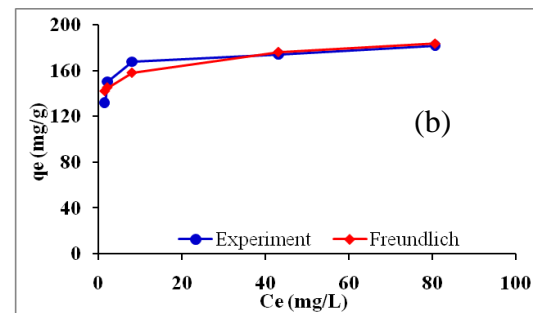
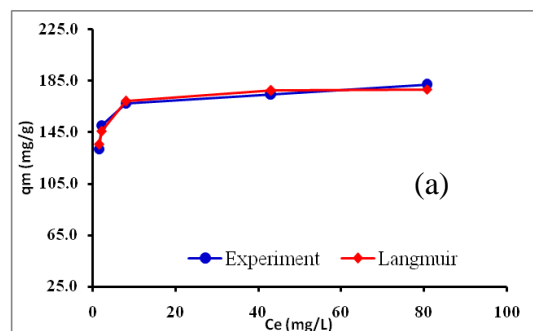
Langmuir [7-16]

Langmuir giả định rằng: bề mặt của vật liệu là đồng nhất và sự hấp phụ trên bề mặt vật liệu là đơn lớp, không có sự tương tác giữa các phân tử chất bị hấp phụ. Mô hình đường đẳng nhiệt Langmuir được dùng để dự đoán khả năng hấp phụ tối đa tạo thành đơn lớp trên bề mặt vật liệu.

Đồ thị biểu thị mối liên hệ giữa q_e (mg/g) với nồng độ cân bằng C_e (mg/L) của Pb^{2+} được thể hiện trong hình 3a và các



Hình 2. Ảnh hưởng của pH và thời gian đến khả năng hấp phụ của γ - MnO_2



Hình 3. Đồ thị dạng phi tuyến tính của mô hình Langmuir (a); Freundlich (b) và Sips (c)

thông số đường đẳng nhiệt phi tuyến tính, q_m , K_L và hệ số tương quan R^2 được thể hiện trong Bảng 2.

Kết quả tính toán cho thấy, khả năng hấp phụ tối đa trên bề mặt vật liệu của Pb^{2+} là 197.64 mg/l. Giá trị cao của hệ số tương quan R^2 ($R^2 = 0,9623$) cho thấy sự thống nhất cao giữa các giá trị thực nghiệm với mô hình.

3.2.2. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich được lựa chọn để đánh giá cường độ hấp phụ của chất bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu hấp thụ. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich (Freundlich (1906)) là một phương trình thực nghiệm dựa trên sự hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất của vật liệu.

Đồ thị của phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich được biểu thị trong hình 3b và các thông số của đường đẳng nhiệt được thể hiện trong bảng 2. Giá trị $1/n$ tính toán được là $0,0643 < 1$ khẳng định tính không đồng nhất của bề mặt chất hấp phụ, đồng thời dự đoán được liên kết giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ là liên kết yếu.

3.2.3. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Sips

Mô hình đẳng nhiệt Sips là một mô hình 3 tham số, kết hợp giữa mô hình đẳng nhiệt Langmuir và mô hình đẳng nhiệt Freundlich. Để tìm các giá trị K_s , α_s và β_s của phương trình chúng tôi sử dụng chức năng Solver – Add in của phần mềm Excel. Đồ thị của mô hình đẳng nhiệt Sips và các thông số của mô hình được thể hiện trong hình 3c và bảng 2.

Từ kết quả tính toán, với hệ số tương quan ($R^2 = 0.9635$) của mô hình đẳng nhiệt Sips cao hơn so với hệ số tương quan R^2 được tính từ hai mô hình Langmuir và Freundlich cho thấy, sự hấp phụ ion Pb^{2+} trên bề mặt vật liệu gamma – MnO_2 tuân theo đồng thời cả hai mô hình Langmuir và Freundlich.

Kết quả phân tích thống kê cũng cho thấy, giá trị RMSE (Root mean square error) và Chi-square Test (χ^2) tính từ mô hình Sips < Langmuir < Freundlich khẳng định rằng dữ liệu thực nghiệm phù hợp với mô hình Sips hơn mô hình Langmuir và mô hình Freundlich.

Bảng 2. Các thông số của 3 mô hình phi tuyến Langmuir, Freundlich và Sips

Mô hình	Dạng phi tuyến	Thông số mô hình	
		K_L	2.0038
Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	q_m (mg/g)	179.64
		RMSE	3.8824
		R^2	0.9623
		χ^2	0.3878
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	$1/n$	0.0643
		K_F	138.55
		RMSE	7.4986
		R^2	0.8593
Sips	$q_e = \frac{K_s \cdot C_e^{\beta_s}}{1 + \alpha_s \cdot C_e^{\beta_s}}$	χ^2	1.5258
		K_s	333.28
		α_s	1.8689
		β_s	1.1754
		RMSE	3.8181
	R^2	0.9635	
	χ^2	0.3620	

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy, γ - MnO_2 cấu trúc nano có thể được sử dụng để loại bỏ Pb (II) trong nước thải. Dữ liệu thực nghiệm đã được mô tả bởi ba mô hình đẳng nhiệt: Langmuir, Freundlich, Sips, trong đó mô hình Sips mô tả tốt nhất với hệ số tương quan cao ($R^2 = 0.9635$). Dung lượng hấp phụ tối đa tính được từ mô hình Langmuir là 197.64 mg/g ở 297K, pH 4,0 với thời gian tiếp xúc là 80 phút.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Liping Deng, Yingying Su, Hua Su, Xinting Wang, Xiaobin Zhu, Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*, *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007), 220–225.
2. Chung N. Le, Phuc V. Dinh, Sorption of Lead (II), Cobalt (II) and Copper (II) ions from aqueous solutions by nanostructured gamma- MnO_2 , *NMEC Proceedings, The second international workshop on nano materials for energy conversion*, Ho Chi Minh City Nov. 17-19 (2014), 21-33.
3. Dinh Van Phuc, Le Ngoc Chung, Equilibrium Isotherm Studies of Sorption of Pb(II), Co(II) and Cu(II) from aqueous solution onto manganese dioxide (γ - MnO_2) nanostructure, *Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC 2014)*, Hanoi Vietnam Nov. 7-9(2014), page 167.
4. K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 156 (2010), 2–10.

INVESTIGATION OF REMOVAL OF LEAD FROM AQUEOUS SOLUTION BY GAMMA - MnO_2 NANO MATERIAL: NON-LINEAR MODELS STUDY

ABSTRACT

In this study, gamma - MnO_2 was used as an adsorbent to remove Pb^{2+} ion from aqueous solution. The influences of pH, adsorption time as well as Lead (II) initial concentration were investigated. Experimental data was analyzed using three non - linear isotherm models: Langmuir, Freundlich and Sips. Results showed the maximum capacity calculated from non-linear Langmuir model was 197.65 mg/g at 297K and pH = 4.0. Because the correlation coefficient R^2 value calculated from Sips model ($R^2 = 0.9635$) was higher than R^2 values from Langmuir ($R^2 = 0.9623$) and Freundlich ($R^2 = 0.8593$) one, it showed that the adsorption followed both Langmuir and Freundlich models.

Key words: Lead, adsorption, isotherm model, gamma - MnO_2 .