Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

http://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Khảo sát khả năng hấp phụ methyl da cam trong nước bằng vật liệu MnO_2-diatomite

An investigation on the adsorption of methyl orange from water by MnO_2-modified diatomite

Bùi Văn Thắng[1,*], Huỳnh Thị Thanh Đẹp[2], Trần Thị Xuân Mai[1], Nguyễn Minh Thảo[1]

[1]*Dong Thap University*
[2]*Truong Xuan High school, Dong Thap*
**Email: bvthang@dthu.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 14/02/2021
Accepted: 30/3/2021

Keywords:

Diatomite, MnO_2-diatomite, adsorption, methyl orange

ABSTRACT

The MnO_2-modified diatomite was obtained by wet chemical methods. The specific structure of the material has been determined by modern physicochemical methods. The results showed that the surface of diatomite was coated by the manganese oxide nanoparticles. The prepared MnO_2-diatomite material is a good adsorbent for the removal methyl orange (MO) in water. The adsorption kinetics of MO on modulation materials are consistent with the pseudo-second-order kinetics model. Therefore, MnO_2-modified diatomite materials could be promising sorbents for removing MO.

Giới thiệu chung

Sự đại gia tăng dân số cùng với ảnh hưởng của biến đổi khí hậu, đô thị hóa và sự phát triển nhanh chóng của các ngành công nghiệp dẫn đến ô nhiễm môi trường nghiêm trọng đang là vấn đề nóng của toàn cầu. Cùng với sự phát triển đó là tình trạng ô nhiễm môi trường, nhất là ô nhiễm nguồn nước ngày càng trầm trọng. Các nhóm chất chính gây ô nhiễm nguồn nước gồm các cation/anion kim loại và phi kim, thuốc nhuộm hữu cơ, dược phẩm, thuốc trừ sâu, chất hữu cơ tự nhiên và các hợp chất vòng thơm [1-3]. Hầu hết nước thải đều chứa một lượng nhất định thuốc nhuộm hữu cơ [3]. Thuốc nhuộm là các phân tử hữu cơ có cấu trúc phức tạp được sử dụng phổ biến để truyền màu sắc và đáp ứng yêu cầu thẩm mỹ. Methyl da cam (MO) là thuốc nhuộm nhóm azo thơm (–N=N–), chiếm khoảng một nữa trong tổng số thuốc nhuộm sử dụng trên toàn thế giới [1]. Thuốc nhuộm azo là loại thuốc nhuộm hữu cơ tổng hợp được phát sinh từ ngành công nghiệp giấy, nhựa, thuộc da, thực phẩm, mỹ phẩm và dược phẩm. Hơn nữa, MO được xác nhận là một trong những tác nhân gây đột biến gen và gây ung thư cho người [1,2].

Hiện nay, một số phương pháp xử lý thuốc nhuộm thường được sử dụng là keo tụ, phân hủy quang, màng lọc, quá trình điện hóa, hấp phụ sinh học, xử lý hóa học,v.v. tùy theo quy trình và quy mô của từng nhà máy [1-7]. Diatomite là loại khoáng tự nhiên có cấu trúc mao quản với thành phần hóa học chủ yếu là silicon dioxide hydrate ($SiO_2.nH_2O$) và một số oxide khác (Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, MgO,v.v.). Diatomite và diatomite biến tính bởi MnO_2 đã được sử dụng để loại bỏ kim loại nặng và nhiều loại thuốc nhuộm khác nhau trong nước [1-3,7-9]. Hui Hua Peng [2] đã biến tính diatomite bằng sợi/tấm MnO_2 nano bằng phương pháp thủy phân nhiệt. Vật liệu điều chế có khả năng khử màu nhanh và dung lượng loại bỏ cao đối với thuốc nhuộm anion MO ở pH 3. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ ngắn khoảng 10–30 phút, dung lượng hấp phụ cực đại của sợi MnO_2 nano và tấm MnO_2

https://doi.org/10.51316/jca.2021.023

nano biến tính diatomite lần lượt là 325 mg/g và 420 mg/g. Cơ chế khử màu thuốc nhuộm của vật liệu xảy ra theo nhiều quá trình gồm hấp phụ vật lý, hấp phụ hóa học và hóa học. Trong nghiên cứu này, vật liệu MnO_2-diatomite được điều chế và khảo sát khả năng xử lý MO trong nước, từ đó đề xuất cơ chế xử lý MO của vật liệu dựa trên cơ sở nghiên cứu hấp phụ.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Trong nghiên cứu này, nguồn diatomite được sử dụng là diatomite Phú Yên đã qua tinh chế. Một số hóa chất gồm $Mn(Ac)_2.4H_2O$, $KMnO_4$, $MnSO_4.H_2O$, $(NH_4)_2S_2O_8$, KOH, NaOH, HCl, methyl da cam là những hóa chất sạch phân tích (Trung Quốc), được sử dụng mà không cần tinh chế bổ sung.

Điều chế vật liệu MnO_2-diatomite

Vật liệu MnO_2 biến tính diatomite với hình thái khác nhau được điều chế bằng phương pháp thủy phân nhiệt tiến hành tương tự tác giả Yucheng Du [8] với một số cải tiến sau: (*i*) Điều chế hoa MnO_2 biến tính diatomite được tiến hành như sau: lấy 2,7918 gam $Mn(Ac)_2$ hòa tan trong 20 ml nước cất và một lượng $KMnO_4$ xác định cũng được hòa tan vào 20 ml nước cất với tỷ lệ mol $Mn(Ac)_2/KMnO_4$ là 3/2. Dung dịch $Mn(Ac)_2$ được thêm chậm vào huyền phù diatomite (0,1 g/mL hay 2,0 gam/20 mL) và khuấy trong bình điều nhiệt trong 30 phút. Sau đó một lượng $KMnO_4$ xác định được thêm vào dung dịch, tiếp tục khuấy trong thời gian 30 phút. Hỗn hợp được chuyển vào autoclave (120 mL) để tiến hành thủy phân nhiệt ở 80°C trong 4 giờ. Huyền phù rắn được lọc, rửa vài lần với nước cất và sấy khô ở 60°C trong 10 giờ, mẫu thu được là hoa MnO_2-diatomite (hình dạng kiểu bông hoa, ký hiệu mẫu là FMD). (*ii*) Điều chế sợi MnO_2 nano biến tính diatomite: lấy 2,212 gam $KMnO_4$ hòa tan vào 20 ml nước cất và một lượng xác định $(NH_4)_2S_2O_8$ được hòa tan trong 20 ml nước cất với tỷ lệ mol $KMnO_4/(NH_4)_2S_2O_8$ là 1/1. Dung dịch $KMnO_4$ được thêm từng giọt vào huyền phù diatomite (0,1 g/mL hay 2,0 gam/20 ml) và khuấy trong bình đều nhiệt 30 phút. Sau đó, dung dịch $(NH_4)_2S_2O_8$ thêm vào hỗn hợp, tiếp tục khuấy 30 phút. Hỗn hợp huyền phù được chuyển vào autoclave (120 ml) để tiến hành thủy nhiệt ở 90°C trong 12 giờ. Huyền phù rắn được lọc, rửa vài lần bằng nước cất và làm khô ở 60°C trong 8 giờ, mẫu thu được là sợi MnO_2 nano biến tính diatomite (ký hiệu mẫu là WMD). (*iii*) Điều chế tấm MnO_2 nano biến tính diatomite: lấy dung dịch $MnSO_4$ (0,2 mol/L) thêm chậm vào huyền phù diatomite (0,1 g/mL) và khuấy trong bể điều nhiệt 30 phút. Sau đó, một lượng $(NH_4)_2S_2O_8$ được thêm vào với tỷ lệ mol $MnSO_4/(NH_4)_2S_2O_8$ là 1/1 và dung dịch KOH (1,2 mol/L) cho vào hỗn hợp với tỷ lệ mol $KOH/MnSO_4$ là 2,5/1, huyền phù được chuyển vào autoclave thủy phân ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ. Huyền phù rắn được lọc, rửa vài lần bằng nước cất và làm khô ở 100°C trong 8 giờ thu được tấm MnO_2 nano biến tính diatomite (ký hiệu mẫu là SMD).

Phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu

Xác định cấu trúc tinh thể của diatomite và diatomite biến tính bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 Advance-Bruker (Đức) sử dụng bức xạ 40 kV, 300 mA, quét từ 1-50°. Diện tích bề mặt BET của các mẫu được xác định từ đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen tại 77K trên thiết bị Micromeritics TriStar 3000 (Mỹ). Ảnh SEM của mẫu diatomite và diatomite biến tính được ghi trên máy Hitachi S-4800 (Nhật).

Khảo sát hấp phụ MO trên vật liệu điều chế

Lấy một lượng MO hòa tan vào nước cất để có được dung dịch MO với nồng độ khác nhau (từ 50–200 mg/L). pH của dung dịch ban đầu được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,1M hoặc NaOH 0,1M. Hiệu quả xử lý của MnO_2-Diatomite được đánh giá bởi quá trình hấp phụ MO trong nước bằng cách thêm 0,1 gam vật liệu vào 100 ml dung dịch có nồng độ khác nhau. Sau khoảng thời gian nhất định, lấy khoảng 5 ml dung dịch MO hấp phụ, lọc qua giấy lọc và lấy phần dung dịch phân tích nồng độ MO còn lại bằng bằng phổ UV-Vis UV2650 (Labomed, Hoa Kỳ) với bước sóng 465 nm.

Hiệu suất và dung lượng hấp phụ MO trong nước bằng vật liệu điều chế được tính theo công thức (1) và (2).

$$H\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0}.100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m}.V \quad (2)$$

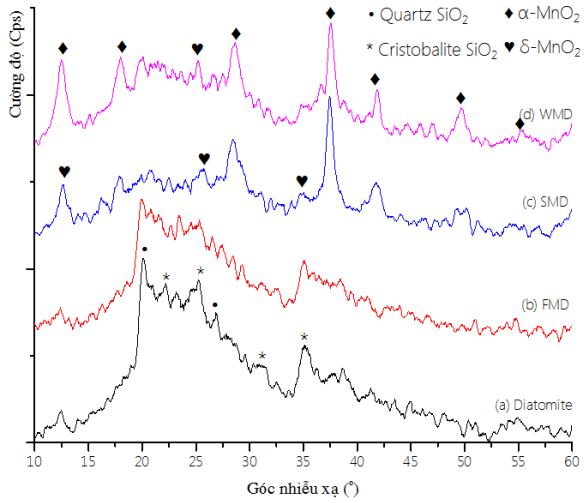
Trong đó C_0 (mg/L) và C_e (mg/L) là nồng độ ban đầu và tại cân bằng của MO trong dung dịch; m (g/L) là lượng chất hấp phụ khô được sử dụng; V là thể tích dung dịch hấp phụ (L); q_e (mg/g) là dung lượng chất bị hấp phụ tính trên 1,0 gam của diatomite và MnO_2-diatomite.

https://doi.org/10.51316/jca.2021.023

Kết quả và thảo luận

Điều chế vật liệu MnO_2-diatomite

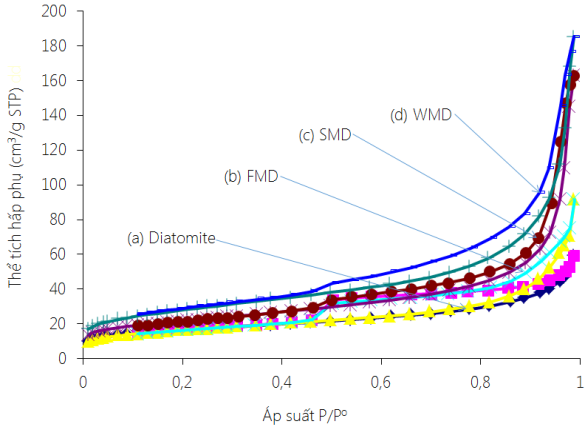
Kết quả phân tích XRD của mẫu diatomite và mẫu MnO_2-diatomite điều chế được chỉ ra trong Hình 1.



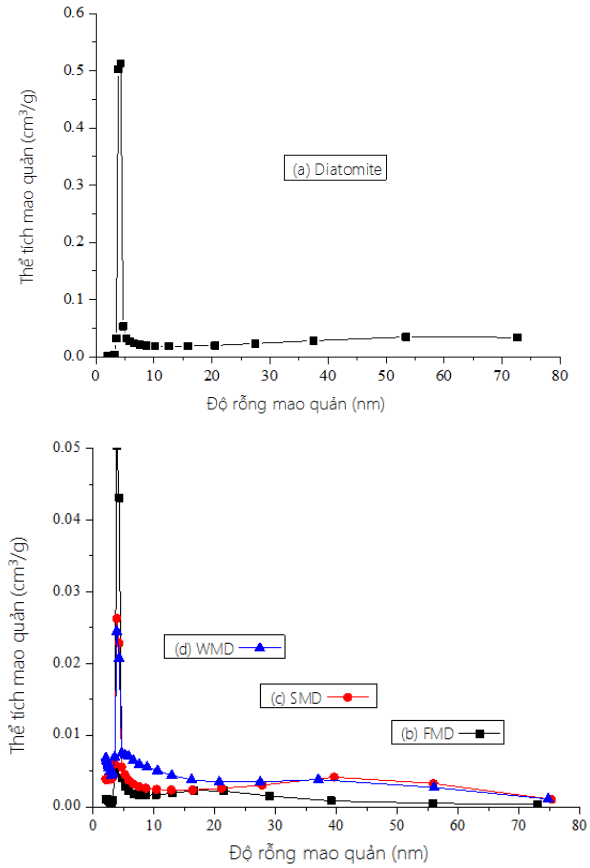
Hình 1: Giản đồ XRD của (a) diatomite; (b) FMD; (c) SMD và (d) WMD

Pic phổ có cường độ mạnh ở 2θ = 20,8° và 26,5° (Hình 1a) đặc trưng cho hạt quartz SiO_2 trong mẫu diatomite (JCPDS No.83-2465) và một số pic phổ có cường độ yếu hơn ở 2θ = 21,9°; 28,2°; 31,1°; 35,9° được gán cho các mặt (101), (111), (102) và (200) của cristobalite SiO_2 (JCPDS No.76-0938) [10]. Sau khi biến tính diatomite bằng tấm MnO_2 nano, pic nhiễu xạ của diatomite vẫn không thay đổi, cho thấy cấu trúc của SiO_2 trong diatomite không bị thay đổi. Do đơn vị cấu trúc [MnO_6] bát diện khác nhau, nên MnO_2 có nhiều dạng đa hình [8]. Mẫu WMD có pic phổ ở: 12,6°; 18,1°; 28,7°; 37,6°; 41,9°; 49,8° và 55,4° tương ứng mới mặt nhiễu xạ (101), (200), (310), (121), (301), (411), (600) của tinh thể α-MnO_2 (JCPDS card No. 71-1982), chỉ ra sự tồn tại của sợi MnO_2 nano. Mẫu SMD có pic phổ ở 12,5°; 25,3°; 36,1° được quy gán cho mặt nhiễu xạ (001), (002) và (110) của δ-MnO_2 (JCPDS card No. 71-1098) [2,10]. Ngoài ra, mẫu WMD vẫn còn chứa pha δ-MnO_2 và tinh thể SiO_2 tương tự nghiên cứu của Hui Hua Peng [2].

Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 của diatomite, FMD, SMD và WMD được chỉ ra trong Hình 2 và các thông số cấu trúc như diện tích bề mặt BET, đường kính lỗ xốp, thể tích lỗ xốp có được từ phép đo hấp phụ N_2 được chỉ ra trong Bảng 1. Diện tích bề mặt BET của diatomite, FMD, SMD và WMD lần lượt là 57,63; 57,85; 76,04 và 99,12 m^2/g tương ứng.



Hình 2: Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 của chất hấp phụ: (a) diatomite; (b) FMD; (c) SMD và (d) WMD



Hình 3: Phân bố kích thước mao quản của chất hấp phụ: (a) diatomite, (b) FMD; (c) SMD và (d) WMD

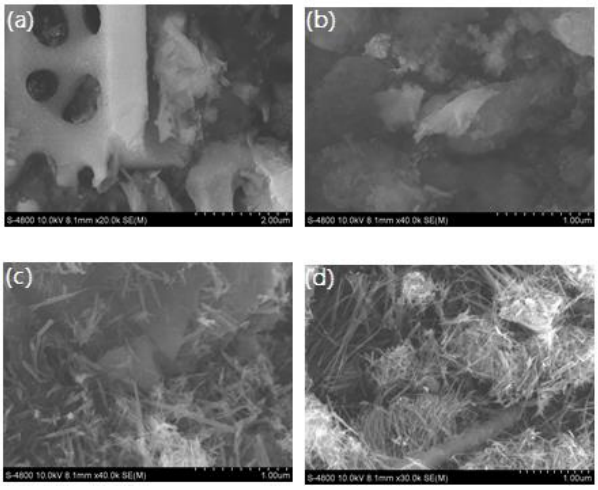
Sự phân bố kích thước mao quản của mẫu diatomite và diatomite biến tính bằng MnO_2 nano trong Hình 3. Phân bố kích thước mao quản theo BJH cho thấy, đường kính trung bình của diatomite là 5,65 nm và các mẫu diatomite biến tính có đường kính trung lớn hơn (mẫu FMD, SMD và WMD lần lượt là 8,09; 14,89 và 12,99 nm). Diện tích bề mặt của MnO_2 nano biến tính diatomite làm tăng khả năng xử lý chất màu so với diatomite ban đầu. Diện tích bề mặt BET của mẫu FMD

https://doi.org/10.51316/jca.2021.023

và SMD trong nghiên cứu này cao hơn kết quả báo cáo của Yucheng Du [8] (mẫu flower-like MnO_2-diatomite và sheet-like MnO_2-diatomite là 49,5 và 66,5 m^2/g) và mẫu WMD thì nhỏ hơn mẫu wire-like MnO_2-diatomite (144,2 m^2/g).

Bảng 1: Một số thông số đặc trưng cho tính chất xốp và cấu trúc mao quản của diatomite Phú Yên, FMD, SMD, WMD.

Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	S_{mic} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	D (nm)
Diatomite	57,63	21,66	35,97	0,0778	5,65
Diatomite [11]	51,88	14,7	37	–	–
FMD	57,85	17,62	40,23	0,1133	8,09
SMD	76,04	18,79	57,25	0,2365	14,89
WMD	99,12	26,26	72,86	0,2303	12,99



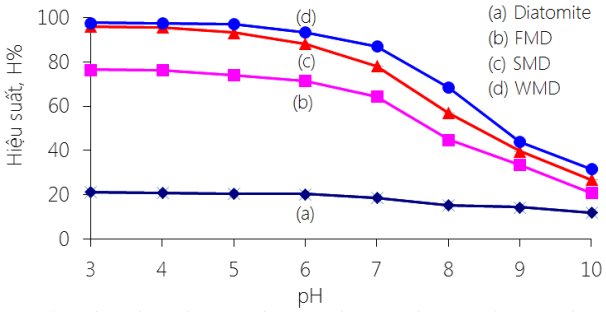
Hình 4: Ảnh SEM của chất hấp phụ: (a) diatomite, (b) FMD, (c) SMD và (d) WMD.

Hình thái bề mặt của diatomite và diatomite biến tính bằng MnO_2 được chỉ ra trong Hình 4. Hình 4a minh họa cấu trúc diatomite nguyên liệu cho thấy, diatomite có dạng xốp cao với dạng hình cầu có đường kính lỗ xốp trung bình 300-400 nm. Đây là loại vật liệu khuôn cứng lý tưởng cho việc tổng hợp vật liệu 3D được ứng dụng rộng rãi. Hình dạng MnO_2 khác nhau phát sinh từ điều kiện điều chế khác nhau (nguồn manganese, chất phản ứng, nhiệt độ và thời gian). Sau khi biến tính, MnO_2 nano được kết tủa trên bề mặt diatomite thông qua quá trình phát triển *in situ* (Hình 4b). Như chỉ ra trong Hình 4b cho thấy, một số lỗ xốp của diatomite được lấp đầy bởi các hoa MnO_2 nano và lắng đọng trên bề mặt của vật liệu, tương tự như kết quả nghiên cứu trước đây [2]. Hình 4c cho thấy, các tấm MnO_2 nano đã lắng đọng trên bề mặt diatomite với kích thước các hạt dao động từ 100 nm đến 400 nm. Sợi MnO_2 nano mỏng (độ dày từ 10-20 nm và độ dài vài trăm nm) tạo thành bề mặt rất xốp (Hình 4d). Cấu trúc độc đáo của sợi MnO_2 nano cung cấp nhiều tâm hoạt động hơn, giúp cho việc xử lý màu của chất hữu cơ ô nhiễm thuận lợi hơn. Vật liệu FMD, SMD, WMD có cấu trúc tương tự như nghiên cứu của Yucheng Du [8].

Kết quả xử lý MO trên vật liệu MnO_2-diatomite

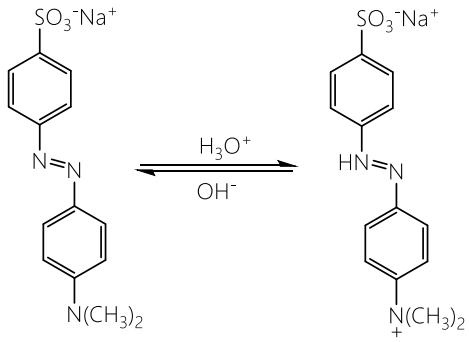
Ảnh hưởng của pH

Hiệu suất loại bỏ MO của diatomite và diatomite biến tính theo pH được chỉ ra trong Hình 5 cho thấy, hiệu suất loại bỏ MO giảm dần khi pH tăng có thể quy gán cho điện tích bề mặt của các chất hấp phụ (diatomite, FMD, SMD và WMD) và dạng tồn tại của MO trong dung dịch.



Hình 5: Ảnh hưởng của pH đến khả hiệu suất loại bỏ MO của các vật liệu.

Điện tích điểm không (pH_{zpc}) của diatomite và MnO_2 là 5,4 và 1,5–2,2 [5,12] cho thấy, ở pH < pH_{zpc}, bề mặt của vật liệu tổng hợp tích diện dương do phản ứng proton hóa và điện tích dương tăng khi pH giảm [5].



Hình 6: Hai dạng tồn tại của MO trong môi trường acid và môi trường kiềm

Phản ứng proton hóa bề mặt diatomite và MnO_2 chỉ ra trong phản ứng (3) và (4). Khi pH > pH_{zpc}, sẽ xảy ra quá trình ngược lại do phản ứng khử proton hóa.

https://doi.org/10.51316/jca.2021.023

$$MO–H + H^+ \rightarrow MOH_2^+ \quad (3)$$

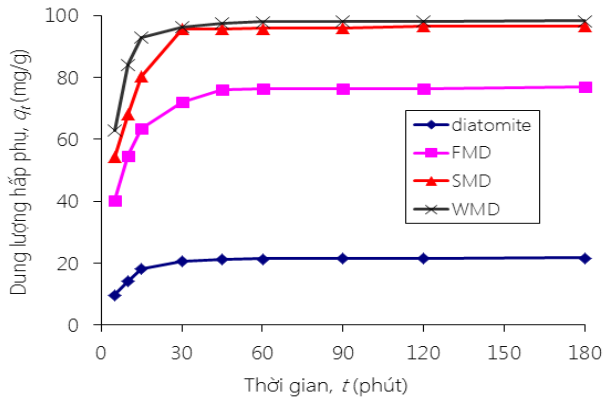
$$MnO_2 + H^+ \rightarrow MnO_2H^+ \quad (4)$$

Ngoài ra, MO tồn tại các dạng khác nhau phụ thuộc vào pH dung dịch, dạng quinoid tồn tại ở pH thấp và dạng azo tồn tại ở pH cao như chỉ ra trong Hình 6 [13].

Từ Hình 6 cho thấy, khi pH > pH_{zpc}, sẽ xảy ra quá trình ngược lại do phản ứng khử proton hóa. Ở pH 3, hiệu suất loại bỏ MO của FMD, SMD và WMD lần lượt là 76,43%; 95,88% và 97,55%; kết quả này cao hơn nhiều so với bentonite biến tính đã sử dụng để loại bỏ MO [13]. Ngoài ra, hiệu suất loại bỏ MO của SMD và WMD cao hơn FMD do hình thái cấu trúc xốp của WMD như chỉ ra trong ảnh SEM và kết quả phân tích BET. Ngoài ra, giá trị pH của dung dịch sau phản ứng vào khoảng pH 3–4 (pH ban đầu là 3), chỉ ra rằng môi trường phản ứng ổn định. So sánh hiệu quả loại bỏ MO giữa diaomite, FMD, SMD và WMD trong các điều kiện giống nhau cho thấy rằng, khả năng loại bỏ MO của SMD, WMD cao hơn so với FMD và cao hơn nhiều so với diaomite không biến tính. Kết quả này cho thấy rằng, sự có mặt của MnO_2 trên diatomite làm tăng khả năng xử lý của diatomite và chỉ ra diatomite biến tính bởi các hình thái MnO_2 khác nhau có tiềm năng loại bỏ thuốc nhuộm hữu cơ trong nước thải.

Ảnh hưởng của thời gian và động học hấp phụ

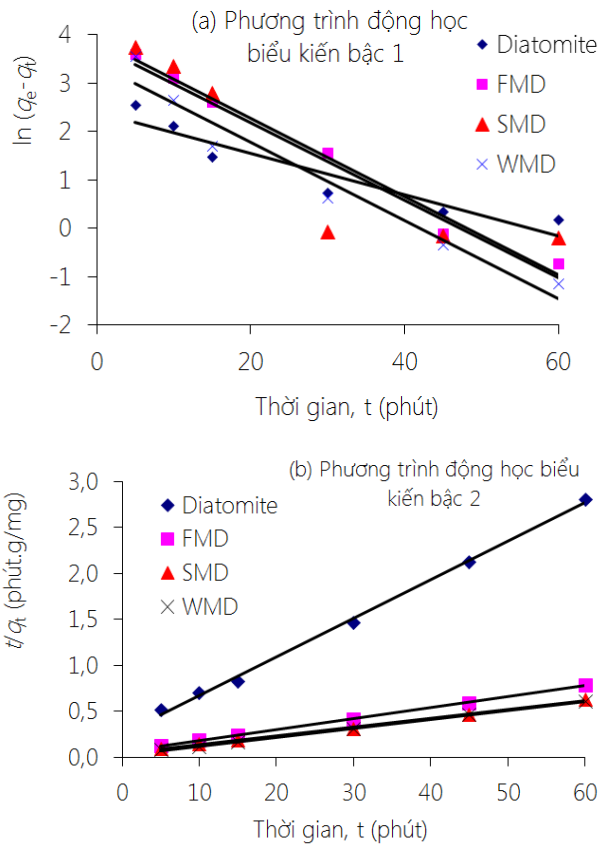
Thời gian phản ứng là yếu tố rất quan trọng trong quá trình nghiên cứu hấp phụ thuốc nhuộm của vật liệu. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ MO của các vật liệu được chỉ ra trong Hình 7 cho thấy rằng, dung lượng hấp phụ tăng nhanh trong khoảng thời gian từ 0 lên 30 phút, trong khi giá trị hấp phụ cực đại ở khoảng 60 phút với dung lượng hấp phụ MO đạt lần lượt là 21,71; 76,92; 96,56 và 98,22 mg/g (đối với mẫu diatomite, FMD, SMD và WMD).



Hình 7: Ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ MO của vật liệu

Sau đó, dung lượng hấp phụ gần như không đổi khi thời gian phản ứng tăng chỉ ra rằng, quá trình hấp phụ xảy ra nhanh và đạt cân bằng, tương tự như báo cáo của Hui Hua Peng [2]. Ở giai đoạn đầu, nồng độ các chất bị hấp phụ đủ lớn để tạo ra động lực thúc đẩy nhiều phân tử bị hấp phụ đến gần bề mặt chất hấp phụ, bám vào và sau đó được hấp phụ. Hơn nữa, chất hấp phụ có nhiều vị trí tâm liên kết hấp phụ trên bề mặt để hấp phụ ngay từ đầu [2,3,13,14]. Khi phản ứng tiếp tục xảy ra, nồng độ chất bị hấp phụ giảm và các tâm hấp phụ của vật liệu đã bão hòa đáng kể, làm giảm động lực chuyển chất bị hấp phụ đến bề mặt chất hấp phụ. Hai khía cạnh này dẫn đến cân bằng hấp phụ đạt được sau thời gian nhất định [14]. Như vậy, thời gian hấp phụ tối ưu được chọn là 60 phút cho các nghiên cứu tiếp theo.

Nghiên cứu động học hấp phụ



Hình 8: Dạng tuyến tính của các mô hình động học áp dụng cho quá trình hấp phụ MO lên diatomite, FMD, SMD và WMD: (a) phương trình động học biểu kiến bậc 1; (b) phương trình động học biểu kiến bậc 2.

Các mô hình động học rất hữu ích trong việc xác định bản chất của các cơ chế hấp phụ và hiệu quả của chất hấp phụ. Nghiên cứu này đã lựa chọn phương trình động học biểu kiến bậc 1 (5) và động học biểu kiến

bậc 2 (6) [14]. Hình 8 tóm tắt các đường tuyến tính mô tả sự hấp phụ MO lên vật liệu diatomite, FMD, SMD và WMD; các tham số tính toán được thể hiện trong Bảng 2 cho thấy, quá trình hấp phụ MO lên vật liệu diatomite biến tính phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc 2 với giá trị R^2 cao (> 0,99), chứng minh rằng số lượng tâm hấp phụ sẵn có lớn hơn nhiều so với phân tử thuốc nhuộm được hấp phụ. Hơn nữa, các giá trị q_e lý thuyết phù hợp với giá trị q_e thực nghiệm.

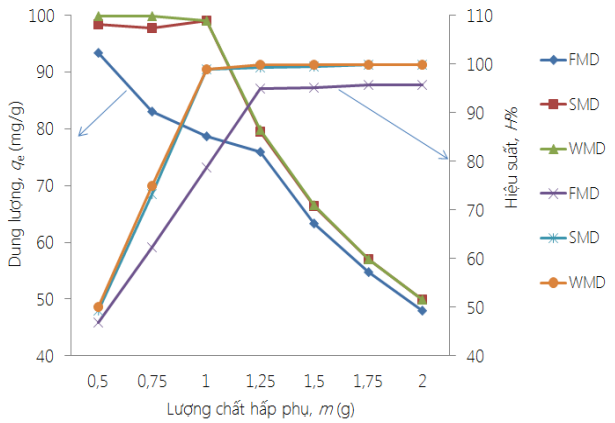
Bảng 2: Một số thông số động học của phương trình động học biểu kiến bậc 1, động học biểu kiến bậc 2.

	Phương trình động học biểu kiến bậc 1 (5): $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$		
	k_1 (phút^{-1})	q_e (mg/g)	R^2
Diatomite	0,0426	11,11	0,8920
FMD	0,0800	49,43	0,9866
SMD	0,0811	43,70	0,8235
WMD	0,0810	30,16	0,9512
	Phương trình động học biểu kiến bậc 2 (6): $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$		
	k_2 (g/mg.phút^{-1})	q_e (mg/g)	R^2
Diatomite	0,0112	22,32	0,9994
FMD	0,0039	78,74	0,9996
SMD	0,0036	99,01	0,9995
WMD	0,0070	99,01	0,9999

Từ Bảng 2 cho thấy giá trị k_1 lớn hơn so với giá trị k_2 đối với từng loại vật liệu hấp phụ riêng biệt. Điều này cho thấy, các vị trí hấp phụ trên bề mặt vật liệu liên kết nhanh với chất bị hấp phụ trong giai đoạn đầu, sau đó bão hòa các vị trí hoạt động trên bề mặt, các phân tử/ion MO đã đi vào lỗ xốp bên trong các hạt và được hấp phụ trên các vị trí bề mặt chất hấp phụ bên trong dẫn đến tốc độ hấp phụ giảm. Do vậy, mô hình động học biểu kiến bậc 2 mô tả động học hấp phụ MO lên các vật liệu diatomite biến tính phù hợp hơn so với mô hình động học biểu kiến bậc 1.

Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ MO của vật liệu được chỉ ra trong Hình 9 cho thấy, hiệu suất hấp phụ tăng và dung lượng hấp phụ giảm khi lượng chất hấp phụ tăng. Khi lượng chất hấp phụ tăng, khả năng tiếp xúc giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ tăng trong khi nồng độ chất bị hấp phụ không đổi, sự gia tăng lượng chất hấp phụ; nghĩa là có nhiều tâm hoạt động và diện tích tiếp xúc hấp phụ lớn trong hệ phản ứng. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ giảm khi lượng chất hấp phụ tăng vì khả năng hấp phụ dựa trên tỷ lệ phần trăm của các tâm hấp phụ của phản ứng hấp phụ. Khi chất hấp phụ đã bão hoà, nhiều tâm hoạt động của chất hấp phụ đã được liên kết với chất bị hấp phụ, do vậy khi nồng độ chất bị hấp phụ giảm dẫn đến giảm lực đẩy giữa bề mặt chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Hơn nữa, sự gia tăng chất hấp phụ tạo ra sự kết tụ giữa các chất hấp phụ, dẫn đến một lượng chất hấp phụ nhất định không thể tham gia phản ứng [4,7,10]. Do vậy lượng chất diatomite biến tính được sử dụng để loại bỏ MO là 1,25 g/L cho các nghiên cứu tiếp theo.

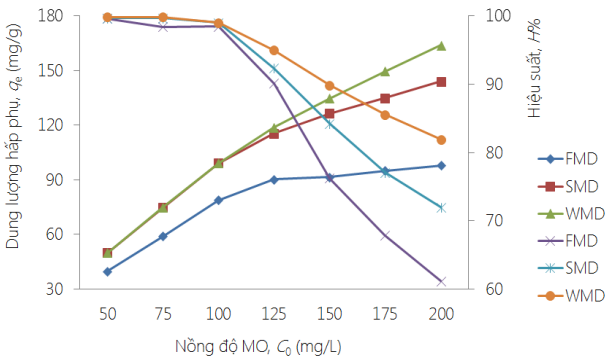


Hình 9: Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ MO lên vật liệu diatomite, FMD, SMD và WMD

Ảnh hưởng của nồng độ và đường đẳng nhiệt hấp phụ

Kết quả khát sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến việc loại bỏ MO bằng các vật liệu diatomite, FMD, SMD và WMD được chỉ ra trong Hình 10 cho thấy, khi nồng độ MO ban đầu tăng từ 50 lên 200 mg/L thì dung lượng hấp phụ tăng từ 39,84 lên 97,84 mg/g (mẫu FMD); 49,82 lên 144,02 (mẫu SMD); 49,91 lên 163,83 mg/g (mẫu WMD). Rõ ràng khả năng hấp phụ tăng lên cùng với sự gia tăng nồng độ MO ban đầu. Hiện tượng này được giải thích do sự gia tăng nồng độ thuốc nhuộm góp phần vào sự tăng số lượng phân tử chất tan khuếch tán tự do trong dung dịch, tăng cường khả năng tiếp xúc giữa thuốc nhuộm và bề mặt chất hấp phụ, do đó làm tăng tốc độ hấp phụ của chất hấp phụ. Ngoài ra, động lực hấp phụ tăng dần là do khả năng khuếch tán tăng tốc độ hấp phụ các phân tử thuốc nhuộm lên các vị trí liên kết trên bề mặt chất hấp phụ.

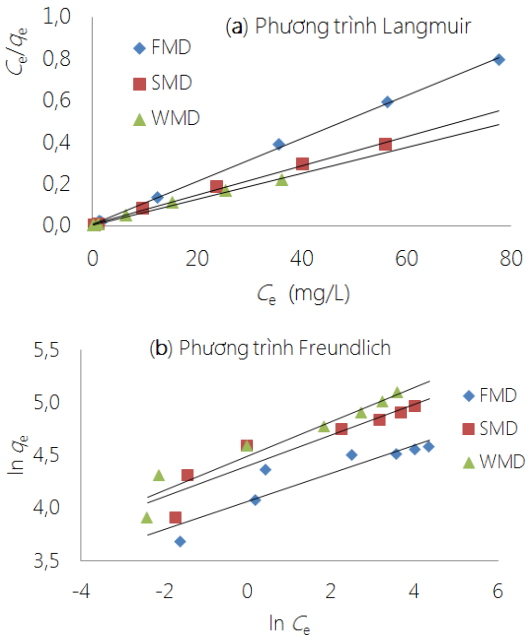
https://doi.org/10.51316/jca.2021.023



Hình 10: Ảnh hưởng nồng độ chất hấp phụ MO lên vật liệu FMD, SMD và WMD

Đường đẳng nhiệt hấp phụ

Trong nghiên cứu này, mô hình Langmuir (7) và Freundlich (8) được sử dụng để mô tả đường đẳng nhiệt hấp phụ. Hình 11 minh họa sự phù hợp tuyến tính của dữ liệu thực nghiệm liên quan đến sự hấp phụ MO trên các vật liệu FMD, SMD và WMD với 2 đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich; các tham số đẳng nhiệt được chỉ ra trong Bảng 3. Đối với chất hấp phụ MO lên các vật liệu diatomite biến tính, mô hình đẳng nhiệt Langmuir phù hợp hơn so với các mô hình đẳng nhiệt Freundlich vì có giá trị hệ số tương quan cao (R^2 > 0,99), chỉ ra rằng quá trình hấp phụ MO là quá trình hấp phụ đơn lớp. Trong khi đó, mô hình Freundlich (R^2 > 0,84) cũng có thể mô phỏng quá trình hấp phụ MO lên diatomite biến tính.



Hình 11: Dạng tuyến tính của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ MO lên diatomite biến tính: (a) phương trình Langmuir và (b) phương trình Freundlich

Trong Bảng 3 cho thấy giá trị của K_L trong mô hình Langmuir dao động trong khoảng từ 0 đến 1 đối với sự hấp phụ MO lên SMD và WMD, điều này cho thấy sự hấp phụ MO của vật liệu này là thuận lợi. Ngoài ra, Bảng 3 cũng cho thấy tất cả giá trị 1/*n* của mô hình Freundlich đều nhỏ hơn 1, biểu thị quá trình hấp phụ của thuốc nhuộm MO lên diatomite biến tính là dễ dàng xảy ra [2,13].

Từ kết quả nghiên cứu trên và giá trị hệ số tương quan R^2 cho thấy rằng, quá trình hấp phụ MO lên vật liệu FMD, SMD và WMD phù hợp tốt với cả 2 mô hình. Tuy nhiên, mô hình đẳng nhiệt Langmuir phù hợp hơn mô hình đẳng nhiệt Freundlich do có hệ số tương quan R^2 cao. Sự phù hợp này được giải thích do sự phân bố cả đồng đều và không đồng đều các vị trí hoạt động trên bề mặt vật liệu điều chế và kết quả phù hợp với ảnh SEM chỉ ra trong Hình 4.

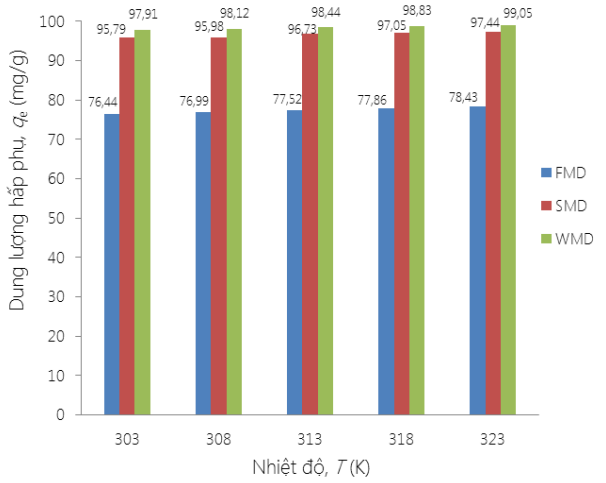
Bảng 3: Các tham số của phương trình Langmuir và Freundlich của quá trình hấp phụ MO lên vật liệu diatomite biến tính.

Chất hấp phụ	Langmuir (7): $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$		
	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
FMD	0,9705	97,09	0,9992
SMD	0,8974	142,86	0,9963
WMD	0,8986	161,29	0,9914
Chất hấp phụ	Freundlich (8): $\ln q_e = \left(\frac{1}{n}\right)\ln C_e + \ln K_F$		
	1/*n*	K_F (L/g)	R^2
FMD	0,1338	58,446	0,8440
SMD	0,1452	81,769	0,8682
WMD	0,1624	89,981	0,9280

Ảnh hưởng của nhiệt độ và thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ

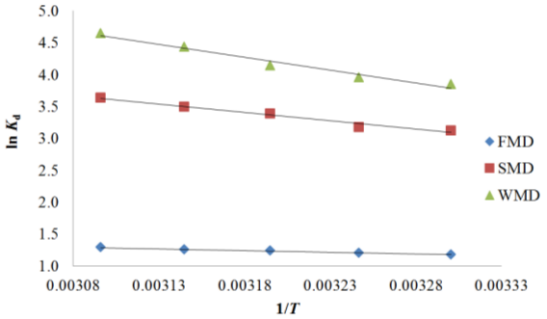
Hiệu quả loại bỏ MO là hàm của nhiệt độ được chỉ ra trong Hình 12 cho thấy rằng, ở nhiệt độ cao quá trình hấp phụ xảy ra nhanh, nhưng ít ảnh hưởng đến dung lượng hấp phụ. Trong hệ cô lập, năng lượng không tự tăng hoặc tự giảm, dựa vào khái niệm nhiệt động lực học cho rằng sự thay đổi entropy là động lực của quá trình hấp phụ [2]. Sự hấp phụ MO lên FMD, SMD và WMD thay đổi không đáng kể khi nhiệt độ tăng.

https://doi.org/10.51316/jca.2021.023



Hình 12: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến dung lượng hấp phụ MO của vật liệu FMD, SMD, WMD

Các thông số nhiệt động, ΔH^o và ΔS^o được tính từ độ chặn và độ dốc của hình vẽ giữa ln K_d qua 1/T (Hình 13). Giá trị ΔG^o, ΔH^o và ΔS^o đối với quá trình hấp phụ MO lên FMD, SMD, WMD trong khoảng nhiệt độ 30 đến 50°C được chỉ ra trong Bảng 4.



Hình 13: Đồ thị biểu diễn lnK_d qua 1/T.

Bảng 4: Các tham số nhiệt động học của quá trình hấp phụ MO lên FMD, SMD, WMD

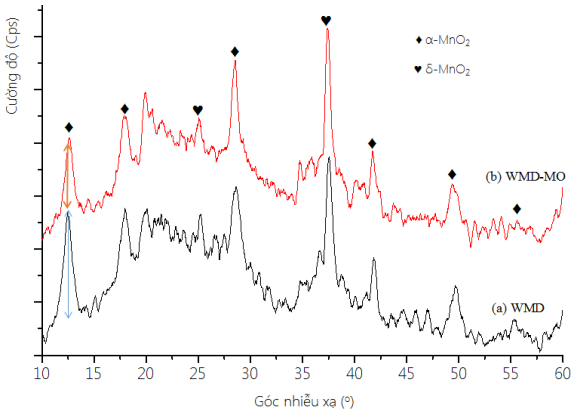
Chất hấp phụ	T (K)	K_d	ΔG^o (kJ/mol)	ΔS^o (J/mol.K)	ΔH^o (kJ/mol)
FMD	303	3,24	–2,96	24,71	4,52
	308	3,35	–3,09		
	313	3,45	–3,22		
	318	3,52	–3,32		
	323	3,64	–3,47		
SMD	303	22,75	–7,87	98,08	21,94
	308	23,88	–8,12		
	313	29,58	–8,81		
	318	32,90	–9,24		
	323	38,06	–9,77		
WMD	303	46,85	–9,96	142,97	33,79
	308	52,19	–10,13		
	313	63,10	–10,79		
	318	84,47	–11,73		
	323	104,26	–12,48		

Từ Bảng 4 cho thấy, giá trị ΔG^o của tất cả quá trình hấp phụ MO lên vật liệu FMD, SMD và WMD đều âm cho thấy quá trình hấp phụ tự xảy ra trong điều kiện thí nghiệm. Ngoài ra, giá trị ΔG^o tăng dần khi nhiệt độ tăng cho thấy quá trình hấp phụ xảy ra thuận lợi ở nhiệt độ cao. Giá trị ΔH^o dương cho thấy bản chất của quá trình hấp phụ là thu nhiệt và giá trị ΔS^o dương cho thấy sự tương tác bề mặt rắn/lỏng là ngẫu nhiên trong suốt quá trình hấp phụ MO lên diatomite biến tính.

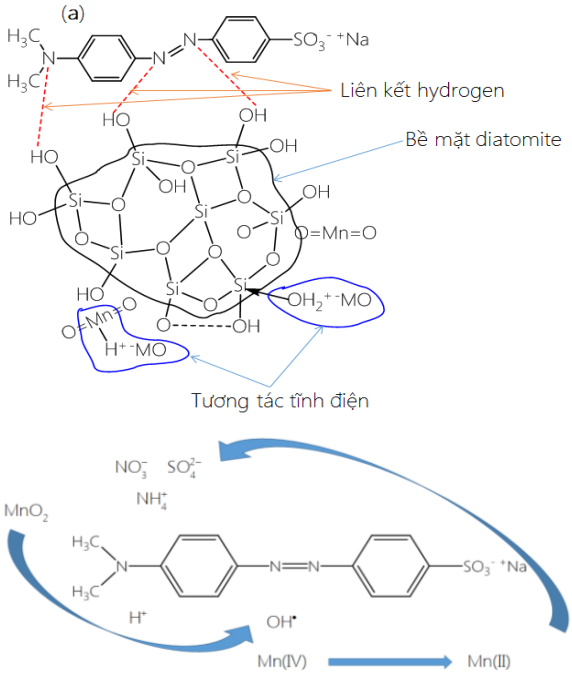
Cơ chế khử màu của vật liệu

Từ kết quả đề cập ở trên cho thấy rằng MnO_2 nano biến tính diatomite với 3 dạng hình thái khác nhau có khả năng loại bỏ MO nhanh và dung lượng hấp phụ cao, chủ yếu là do ảnh hưởng của tác nhân MnO_2 biến tính và diatomite. Khả năng xử lý cao của FMD, SMD, WMD là do đóng góp đáng kể MnO_2 trong quá trình khử màu. Khả năng xử lý màu của của FMD nhỏ hơn 2 loại vật liệu còn lại, trong khi SMD và WMD có hiệu quả xử lý tương tự nhau; tuy nhiên hiệu quả loại bỏ MO của WMD (92,87 mg/g, 15 phút) là nhanh hơn SMD (80,32 mg/g, 15 phút) và FMD (63,42 mg/g, 15 phút, Hình 7) và khả năng hấp phụ cực đại tính toán theo mô hình Langmuir cao hơn mô hình Langmuir (Bảng 3), phần lớn đến từ cấu trúc α-MnO_2 và δ-MnO_2 [2] và hình thái bề mặt xốp của WMD được mô tả như ảnh SEM (Hình 4d). Hơn nữa, để làm rõ cơ chế khử màu MO bằng vật liệu MnO_2 biến tính diatomite trong nghiên cứu này, so sánh giản đồ XRD của mẫu trước và sau khi hấp phụ như chỉ ra trong Hình 14, cho thấy cấu trúc tinh thể hầu như không thay đổi do độ bền của vật liệu tổng hợp. Tuy nhiên, xem xét kỹ hơn mẫu XRD trong Hình 14 cho thấy một số pic phổ đặc trưng của MnO_2 giảm nhẹ (2θ = 12,6; 18,1; 49,8°), điều này được giải thích là do một lượng MnO_2 đã bị phân hủy chuyển hóa từ Mn^{4+} rắn sang Mn^{2+} dung dịch trong quá trình xúc tác hóa học [2,15,16].

https://doi.org/10.51316/jca.2021.023



Hình 14: Phổ XRD của mẫu WMD và WMD-MO.



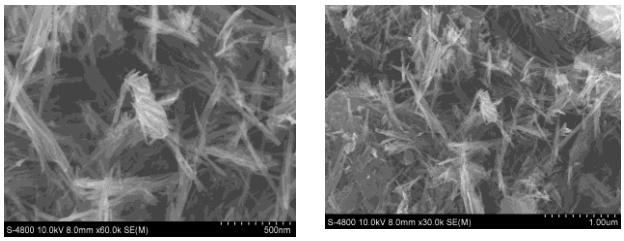
Hình 15: Sơ đồ mô tả cơ chế khử màu của vật liệu MnO_2-diatomite

Do đó, dựa trên tất cả các phân tích trên cho thấy rằng, quá trình hấp phụ diễn ra phức tạp với nhiều quá trình khác nhau như chỉ ra trong Hình 15 là (*i*) hấp phụ vật lý: ở pH < pH_{pzc}, bề mặt của diatomite và MnO_2 mang điện tích dương do phản ứng proton hóa (phương trình 3 và 4), khi đó sự hấp phụ thuốc nhuộm anion MO xảy ra do lực hút tĩnh điện. Hơn nữa, bề mặt silica chứa nhóm silanol (Si–OH), tồn tại ma trận silica và chứa các nhóm rất hoạt động có thể phản ứng với nhiều hợp chất hữu cơ phân cực và nhiều nhóm chức khác nhau. Do đó, có thể tồn tại liên kết hydrogen giữa các nhóm hydroxyl trên bề mặt diatomite và nguyên tử nitrogen của MO [2,5]. Ngoài ra, dung lượng hấp phụ MO cực đại của WMD (161,29 mg/g) và SMD (142,86 mg/g) cao hơn FMD (97,09 mg/g) là do sự hiện diện của MnO_2 birnessite (loại vật liệu có cấu trúc lớp) tham gia xử lý thuốc nhuộm qua hấp phụ phân tử MO trong khoảng không gian lớp giữa (hấp phụ vật lý) [2,5,16]. Kết quả chứng minh rằng sự phù hợp của các mô hình động học và đường đẳng nhiệt, cũng như các hình ảnh SEM của WMD sau khi hấp phụ MO (Hình 16). Từ ảnh SEM, quan sát bề mặt vật liệu trở nên sần sùi với một lớp màu trắng xuất hiện trên bề mặt. Và (*ii*) hấp phụ hoá học: ở pH < 7, $Mn^{IV}O_2$ có thể chuyển sang trạng thái Mn^{II} và tạo ra các gốc hydroxyl oxy hóa mạnh ($OH^{\bullet}$) theo phản ứng 9 [2]:

$$\frac{1}{2}Mn^{IV}O_{2(r)} + 2H^+ + 2e^- \square \frac{1}{2}Mn^{II}_{(aq)} + 2OH^{\bullet} + H_2O \quad (9)$$

Các gốc hydroxyl mới sinh ($OH^{\bullet}$), sau đó oxy hóa thuốc nhuộm hữu cơ độc hại hiệu quả và sản phẩm tạo thành các sản phẩm vô cơ không độc hại (NO_3^-, SO_4^{2-} và NH_4^+) và một số sản phẩm trung gian (10) [2,16]:

$OH^{\bullet}$ + MO → chất trung gian → CO_2 + H_2O + sản phẩm vô cơ (10)



(a) (b)

Hình 16: Ảnh SEM của WMD sau khi hấp phụ MO

Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã tiến hành biến tính diatomite bởi nano MnO_2 bằng phương pháp thuỷ phân nhiệt với kết quả phân tích lý hóa cho thấy, vật liệu FMD, SMD và WMD có diện tích bề mặt cao (57,85-99,12 m^2/g). Đã khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý MO của vật liệu MnO_2-diatomite như ảnh hưởng của thời gian, pH, lượng chất hấp phụ, nồng độ MO và nhiệt độ. Kết quả chỉ ra rằng, mô hình động học biểu kiến bậc 2 mô tả tốt quá trình hấp phụ MO lên MnO_2-diatomite hơn mô hình động học biểu kiến bậc 1. Đường đẳng nhiệt hấp phụ phù hợp với cả 2 mô hình Langmuir và Freundlich cho thấy bề mặt vật liệu chứa cả bề mặt đồng nhất và không đồng nhất. Các tham số nhiệt động học hấp phụ MO lên MnO_2-diatomite như ΔG^o âm cho thấy quá trình hấp phụ trên tự xảy ra. Từ nghiên cứu này cho thấy, vật liệu diatomite biến tính bởi nano MnO_2 có khả năng hấp phụ tốt các hợp chất hữu cơ trong nước. Cơ chế của quá trình hấp phụ MO lên MnO_2-diatomite xảy ra theo cơ chế hấp phụ vật lý và hoá học.

https://doi.org/10.51316/jca.2021.023

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi đề tài mã số SPD2020.01.06.

Tài liệu tham khảo

1. T.-D. Dang, A.N. Banerjee, Q.-T. Tran, S. Roy, J. Phys. Chem. Solids 98 (2016) 50-58. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.06.006
2. H.H. Peng, J. Chen, D.Y. Jiang, M. Li, L. Feng, D. Losic, F. Dong, Y.X. Zhang, J. Colloid Interface Sci. 484 (2016) 1-9. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.057
3. M.A. Islam, I. Ali, S.M.A. Karim, M.S. Hossain Firoz, A.-N. Chowdhury, D.W. Morton, M.J. Angove, J. Water Process. Eng. 32 (2019) 100911. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100911
4. T.T. Yu, K.L. Li, X.L. Guo, F. Li, J.M. Huang, Y.X. Zhang, J. Phys. Chem. Solids 87 (2015) 196-202. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.08.013
5. M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, J. Environ. Manage. 69 (2003) 229-238. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.09.005
6. L. Zhang, Y. Nie, C. Hu, X. Hu, J. Hazard. Mater. 190 (2011) 780-785. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.120
7. Y.X. Zhang, X.D. Hao, F. Li, Z.P. Diao, Z.Y. Guo, J. Li, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 6966-6977. https://doi.org/10.1021/ie5002229
8. Y. Du, L. Wang, J. Wang, G. Zheng, J. Wu, H. Dai, J. Environ. Sci. 29 (2015) 71-81. https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.06.047
9. Y.X. Zhang, M. Huang, F. Li, X.L. Wang, Z.Q. Wen, J. Power Sources 246 (2014) 449-456. 10.1016/j.jpowsour.2013.07.115
10. Y. He, D.B. Jiang, D.Y. Jiang, J. Chen, Y.X. Zhang, J. Hazard. Mater. 344 (2018) 230-240. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.018
11. B.H.Đ. Sơn, Luận án Tiến sĩ Hóa lý thuyết và Hóa lý, Trường Đại học Khoa học - Đại học Huế, 2017.
12. J.W. Murray, J. Colloid Interface Sci. 46 (1974) 357-371. https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90045-9
13. J. Wang, H. Ma, W. Yuan, W. He, S. Wang, J. You, Desalination Water Treat. 52 (2013) 1-13. https://doi.org/10.1080/19443994.2013.830690
14. N. Liu, Y. Wu, H. Sha, Sep. Sci. Technol. 55 (2020) 234-246. https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1577456
15. Y. Xin Zhang, X. Long Guo, M. Huang, X. Dong Hao, Y. Yuan, C. Hua, J. Phys. Chem. Solids 83 (2015) 40-46. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.03.015
16. T.D. Dang, A.N. Banerjee, M.A. Cheney, S. Qian, S.W. Joo, B.K. Min, Colloids Surf. B: Biointerfaces 106 (2013) 151-157. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.01.012