



Khảo sát khả năng hấp phụ ion MnO_4^- trên chất hấp phụ graphen oxit/ poly vinyl alcohol/ Fe_3O_4 composite (GO/PVA/ Fe_3O_4)

Study on the adsorption of MnO_4^- ions onto GO/PVA/ Fe_3O_4 composite

Lê Diệu Thu^{1,*}, Trần Vĩnh Hoàng¹

¹*Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội*

**Email: thu.ledieu@hust.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 25/5/2021

Keywords:

hấp phụ, poly vinylalcohol, MnO_4^- adsorption, poly vinylalcohol, MnO_4^-

ABSTRACT

In this study, MnO_4^- ions are adsorbed onto GO/PVA/ Fe_3O_4 composite. Results showed that after 18 hours, the adsorption process gets equilibrium with the adsorption capacity is 187.8 mg.g^{-1} , the mass of adsorbent is 0.005 g in 10 mL of 200 mg.L^{-1} MnO_4^- ions solution. The influence of temperature was also investigated and with the increasing of temperature, the adsorption capacity also increases, so the adsorption is endothermic. The sorption process obeys pseudo-first-order kinetic.

Giới thiệu chung

Kali permanganate (KMnO_4) được biết đến là một chất oxy hóa mạnh, được ứng dụng rộng rãi trong các phản ứng oxy hóa khử trong công nghiệp hóa chất cũng như trong phòng thí nghiệm. Ngoài ra, nó cũng là một chất sát trùng để làm sạch các vết thương ngoài da, được tổ chức y tế thế giới (WHO) liệt kê vào trong danh sách mẫu thuốc thiết yếu, khá an toàn và hiệu quả cho người sử dụng. KMnO_4 còn được dùng để làm sạch nước giếng khoan bằng cách loại bỏ sắt và hydro sunfit trong nước. Tuy nhiên, các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, tinh thể màu tím đen này có thể gây thương tích nghiêm trọng cho mắt, là chất gây kích ứng cho da và hệ hô hấp cũng như nếu nuốt phải có thể dẫn đến tử vong [1].

Với hàm lượng ion pemanganat (MnO_4^-) vượt quá 0.1 mg.L^{-1} , chúng còn có thể làm giảm lượng oxy hòa tan trong nước, làm thay đổi mùi vị không mong muốn và ảnh hưởng đến hệ thần kinh trung ương của các cơ thể sống [2]. Để xử lý KMnO_4 trong nước một cách

hiệu quả, người ta có thể sử dụng các phương pháp hóa học nhằm đưa Mn^{+7} về Mn^{+4} hoặc Mn^{2+} . Tuy nhiên, vô hình chung, chúng ta đang tạo ra một sự ô nhiễm thứ cấp khác cho môi trường. Phương pháp hấp phụ thường được sử dụng cho quá trình xử lý ion kim loại nặng và các chất màu hữu cơ trong nước thải do những đặc tính nổi trội của phương pháp như: ít tạo ra sản phẩm ô nhiễm thứ cấp, không kén ion hấp phụ, có thể tiến hành trên quy mô công nghiệp cũng như không đòi hỏi các thiết bị phức tạp, đắt tiền.

Trong quá trình hấp phụ, chất hấp phụ dạng rắn thường được tách khỏi dung dịch bằng cách lọc qua màng tấm [3], ly tâm [4] hoặc chế tạo vật liệu dạng màng [5]. Hướng nghiên cứu kết hợp các vật liệu hấp phụ với các chất có tính từ tính để dễ dàng tách vật liệu ra khỏi dung dịch bằng nam châm ngoài cũng thu hút sự quan tâm đồng đảo của các nhà khoa học trong nước và quốc tế [6-7]. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã kết hợp vật liệu graphen oxit (vật liệu có diện tích bề mặt rất lớn nhưng kích thước hạt bé nên khó thu hồi sau quá trình sử dụng, gây nên sự ô nhiễm thứ cấp khi dùng chúng) với polymer poly

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.037>

vinylalcohol (PVA) là một loại polymer thông dụng, có tính tương thích sinh học cao và rất an toàn cho con người) kết hợp thêm với vật liệu sắt từ nhằm đánh giá khả năng hấp phụ ion MnO_4^- của vật liệu. Việc sử dụng polymer PVA cho quá trình hấp phụ chưa thực sự mới nhưng hướng kết hợp graphene oxit cùng vật liệu sắt từ hiện còn khá ít công trình nghiên cứu trong nước công bố.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, PVA và Kali pemanganat ($KMnO_4$) là các hóa chất phân tích, được sử dụng ngay mà không cần qua bất kỳ khâu tinh chế nào khác. GO được đặt mua từ hãng Graphitene Ltd.

Các thực nghiệm của quá trình hấp phụ

Vật liệu GO/PVA/ Fe_3O_4 được tổng hợp bằng cách phân tán 0.1 g GO trong 30 ml nước cất rồi trộn với 0.2 g PVA đã hòa tan trong 30 ml nước cất. Hỗn hợp sau đó được trộn lẫn với hỗn hợp sắt từ được tổng hợp từ 0.69 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ và 0.951 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ trong môi trường kiềm. Lọc, rửa và sấy vật liệu ở 40 °C trong 24h thu được bột GO/PVA/ Fe_3O_4 .

Quá trình hấp phụ MnO_4^- trên vật liệu GO/PVA/ Fe_3O_4 tiến hành như sau: 0.005g nanocomposite GO/PVA/ Fe_3O_4 dạng bột được cho vào 10 mL dung dịch chứa ion MnO_4^- ở các nồng độ khác nhau. Hỗn hợp được giữ ổn định tại nhiệt độ 25 °C, pH = 7 trong thời gian t (h). Sau đó dùng một thanh nam châm bên ngoài nhằm hút và giữ chất hấp phụ không bị thoát ra ngoài hỗn hợp sau mỗi thời gian lấy dung dịch đo độ hấp thụ A trên máy UV-Vis. Dung lượng hấp phụ (q_t) và hiệu suất quá trình hấp phụ (H, %) được xác định theo công thức:

$$q_t = \frac{(C_0 - C)V}{m}, mg/g \quad (1)$$

$$H = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100, \% \quad (2)$$

Ảnh hưởng của nhiệt độ và liều dùng của chất hấp phụ đã được khảo sát để tối ưu hóa nhằm đạt dung lượng hấp phụ (q_{max}) cao nhất. Cơ chế quá trình hấp phụ được nghiên cứu bằng cách hai mô hình động học để khảo sát: (i) Phương trình động học bậc 1 của Lagergren và (ii) phương trình động học bậc 2 của Ho có dạng lần lượt như sau:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Các dữ liệu nhiệt động học như hằng số cân bằng K, nhiệt phản ứng ΔH° ($kJ \cdot mol^{-1}$), entropy của quá trình ΔS° ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) và năng lượng tự do Gibbs ΔG° ($kJ \cdot mol^{-1}$) được tính sử dụng các công thức sau:

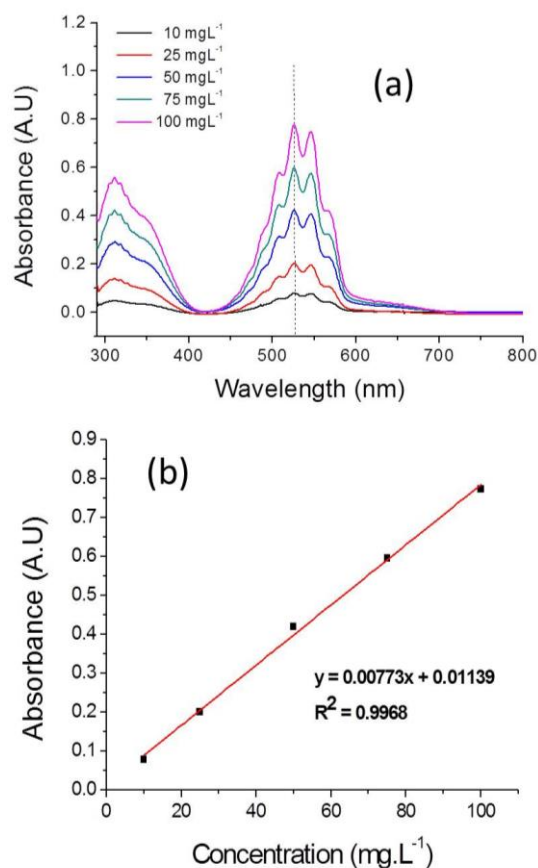
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{q_e}{C_e} \quad (6)$$

$$\ln K = \ln \frac{q_e}{C_e} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (7)$$

Trong các công thức trên, m là khối lượng chất hấp phụ (g), C_0 , C và C_e lần lượt là nồng độ ban đầu, nồng độ tại thời điểm t và nồng độ tại thời điểm bão hòa của dung dịch $KMnO_4$ ($mg \cdot L^{-1}$); V là thể tích dung dịch đem sử dụng cho quá trình hấp phụ (L); q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm bão hòa, k_1 là hằng số tốc độ bậc 1 của quá trình hấp phụ ($gi\ddot{a}^{-1}$) và k_2 hằng số tốc độ bậc 2 của quá trình hấp phụ ($g \cdot mg^{-1} \cdot gi\ddot{a}^{-1}$), R là hằng số khí ($R = 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) và T là nhiệt độ (K).

Xác định nồng độ ion MnO_4^-

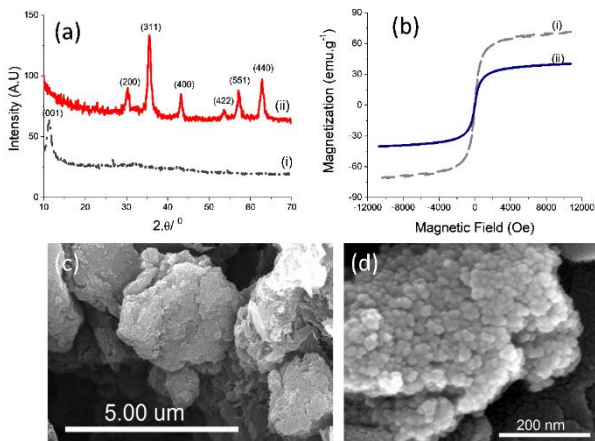


Hình 1: (a) Phổ UV-Vis và (b) Đường chuẩn để xác định các nồng độ khác nhau tại bước sóng 525 nm của dung dịch $KMnO_4$

Nồng độ KMnO_4 còn lại trong dung dịch sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp UV-Vis thông qua xây dựng đường chuẩn. Để xây dựng đường chuẩn, chuẩn bị 1 dung dịch gốc chứa 0.2655 g KMnO_4 trong bình định mức 100 mL nhằm thu được dung dịch chứa $200 \text{ mg.L}^{-1} \text{ MnO}_4^-$. Pha loãng dung dịch gốc bằng nước cất tới các nồng độ mong muốn khác nhau rồi đo độ hấp thụ A tại bước sóng 525 nm trên máy đo quang phổ Aligent (hình 1a), mỗi mẫu được đo tối thiểu 2 lần để kiểm tra độ ổn định. Hình 1b thể hiện đường chuẩn của dung dịch chứa ion MnO_4^- có dạng $y = 0.00773x + 0.01139$ với hệ số tương quan $R^2 = 0.9968$ cao chứng tỏ đường chuẩn có độ chính xác tốt (hình 1).

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu GO/PVA/ Fe_3O_4 composite



Hình 2: (a) Phổ XRD của (i) GO và (ii) GO/PVA/ Fe_3O_4 composite; (b) Phổ VSM của (i) nano Fe_3O_4 và (ii) GO/PVA/ Fe_3O_4 composite; (c, d) Ảnh SEM của vật liệu (ii) GO/PVA/ Fe_3O_4 composite

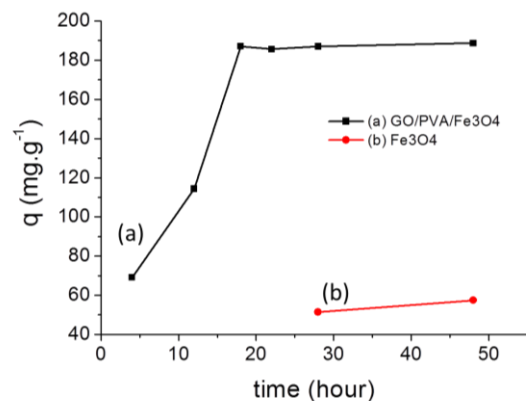
Trên giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu GO/PVA/ Fe_3O_4 (đường ii) có đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của ferit spinel Fe_3O_4 là (220), (311), (222),(440), (442), (511), (440) rõ ràng sắc nét, không có các pic lạ chứng tỏ Fe_3O_4 được kết tinh tốt và đơn pha. Sự hiện diện của GO với pic đặc trưng (001) (đường i) không quan sát thấy trên đường (ii) có thể do hàm lượng GO trong mẫu quá thấp và các tấm GO bị che phủ bởi các hạt nano Fe_3O_4 . Hình 2b thể hiện phổ từ kế mẫu rung (VSM) của vật liệu GO/PVA/ Fe_3O_4 (đường ii) cho thấy đây là vật liệu siêu thuận từ như tính chất của hạt nano Fe_3O_4 (đường i). Hạt nano Fe_3O_4 có độ bão hòa $M_s \approx 80 \text{ emu.g}^{-1}$ nhưng với có mặt của GO và PVA đã làm cho M_s của vật liệu GO/PVA/ Fe_3O_4 giảm xuống chỉ còn $\sim 40 \text{ emu.g}^{-1}$, tuy nhiên giá trị vẫn là rất cao nên vật

liệu GO/PVA/ Fe_3O_4 hoàn toàn có thể thu hồi lại bằng từ trường ngoài sau khi hấp phụ (ví dụ dùng nam châm). Ảnh SEM (hình 2c và 2d) cho thấy các hạt nano Fe_3O_4 dính lên các tấm GO thông qua chất kết dính PVA. Các dữ liệu này đã cho thấy đã tổng hợp thành công vật liệu GO/PVA/ Fe_3O_4 composite.

Tối ưu hóa điều kiện cho quá trình hấp phụ MnO_4^- lên vật liệu GO/PVA/ Fe_3O_4

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

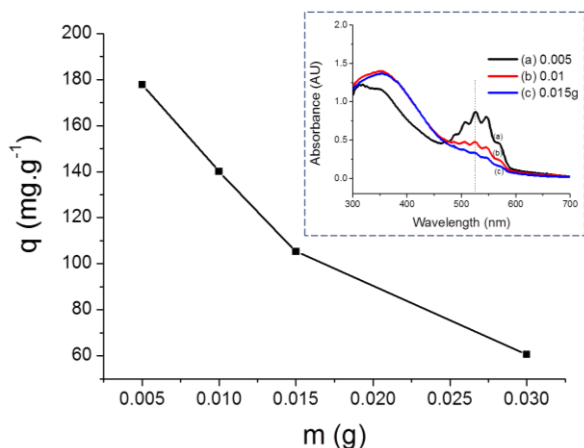
Dung lượng hấp phụ cân bằng (q_e) của vật liệu GO/PVA/ Fe_3O_4 đối với ion MnO_4^- theo thời gian tiếp xúc khác nhau được chỉ ra trên hình 3 (đường a). Theo đó, từ 3h đến 18h, dung lượng hấp phụ tăng nhanh theo thời gian với hiệu suất hấp phụ 50%. Sau khoảng thời gian trên, dung lượng hấp phụ có xu hướng bão hòa. Điều này có thể được giải thích là do trong thời gian đầu, số lượng các tâm hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ nhiều tạo động lực cho quá trình hấp phụ diễn ra nhanh. Theo thời gian, số tâm hấp phụ bị ít dần đi do đã bị chiếm bởi các ion MnO_4^- nên quá trình hấp phụ chậm hơn và dần đạt đến cân bằng. Kết quả cho thấy khi cân bằng thì $q_e = 180 \text{ mg.g}^{-1}$. So sánh với vật liệu nano sắt từ (Fe_3O_4) (hình 3, đường b) thì sau 48h dung lượng hấp phụ thu được nhỏ $q_e \sim 60 \text{ mg.g}^{-1}$; các kết quả khảo sát ở thời gian tiếp xúc lâu hơn (sau 7 ngày tiếp xúc, không thể hiện trên hình) cho thấy dung lượng hấp phụ thay đổi không đáng kể. Điều này chứng tỏ thành phần Fe_3O_4 có khả năng hấp phụ kém với ion MnO_4^- , vì thế thành phần chính quyết định đến khả năng hấp phụ ion MnO_4^- tốt của vật liệu GO/PVA/ Fe_3O_4 là GO và PVA.



Hình 3: Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến độ hấp phụ ion MnO_4^- trên vật liệu GO/PVA/ Fe_3O_4 và khảo sát ảnh hưởng của thành phần sắt từ đến khả năng phản ứng/ hấp phụ ion MnO_4^-

Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.037>

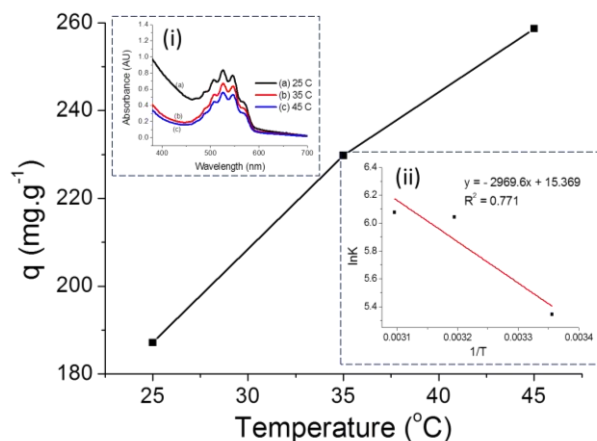


Hình 4: Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ ion MnO_4^- trên vật liệu $\text{GO/PVA/Fe}_3\text{O}_4$ composite. Hình chèn: phổ UV-Vis các dung dịch sau hấp phụ

Để khảo sát ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ nhằm tìm ra liều lượng chất hấp phụ tối ưu cho quá trình hấp phụ ion MnO_4^- lên vật liệu composite $\text{GO/PVA/Fe}_3\text{O}_4$, lượng chất hấp phụ được dùng từ 0.005 g đến 0.03 g chất hấp phụ $\text{GO/PVA/Fe}_3\text{O}_4$ cho 10 mL dung dịch chứa ion MnO_4^- nồng độ 200 mg.L^{-1} . Sau 18h, đo độ hấp thụ A và tính dung lượng hấp phụ của các mẫu, ta thấy (hình 4), cùng với sự tăng lượng chất hấp phụ, trong cùng một điều kiện đo thì dung lượng hấp phụ có xu hướng giảm dần. Điều này được giải thích là do với lượng chất hấp phụ lớn, các tâm hấp phụ có thể đã bị che lẫn nhau nên quá trình hấp phụ diễn ra khó khăn hơn so với lượng chất hấp phụ ít. Vậy, lượng chất hấp phụ tối ưu cho quá trình là 0.005 g cho 10 mL dung dịch chứa ion ion MnO_4^- .

Ảnh hưởng của nhiệt độ

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ ion MnO_4^- trên vật liệu composite $\text{GO/PVA/Fe}_3\text{O}_4$ được chỉ ra trên hình 5. Theo đó, cùng với sự tăng nhiệt độ thì dung lượng hấp phụ của vật liệu với ion MnO_4^- tăng lên. Điều này có thể được giải thích là do, ở nhiệt độ cao, tốc độ phản ứng tăng nhanh, các tâm hấp phụ trở nên hoạt động hơn tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ (dung lượng hấp phụ tăng từ 187 mg.g^{-1} ở 25°C lên 264 mg.g^{-1} ở 45°C). Như vậy có thể quá trình hấp phụ ion MnO_4^- lên vật liệu $\text{GO/PVA/Fe}_3\text{O}_4$ được dự đoán là quá trình thu nhiệt.



Hình 5: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ ion MnO_4^- trên vật liệu $\text{GO/PVA/Fe}_3\text{O}_4$. Hình chèn (i) phổ UV-Vis của các dung dịch sau hấp phụ và (ii) đồ thị $\ln K - 1/T$. Điều kiện phản ứng: $\text{pH} = 7$, m hấp phụ = 0.005 g , $t = 18 \text{ giờ}$

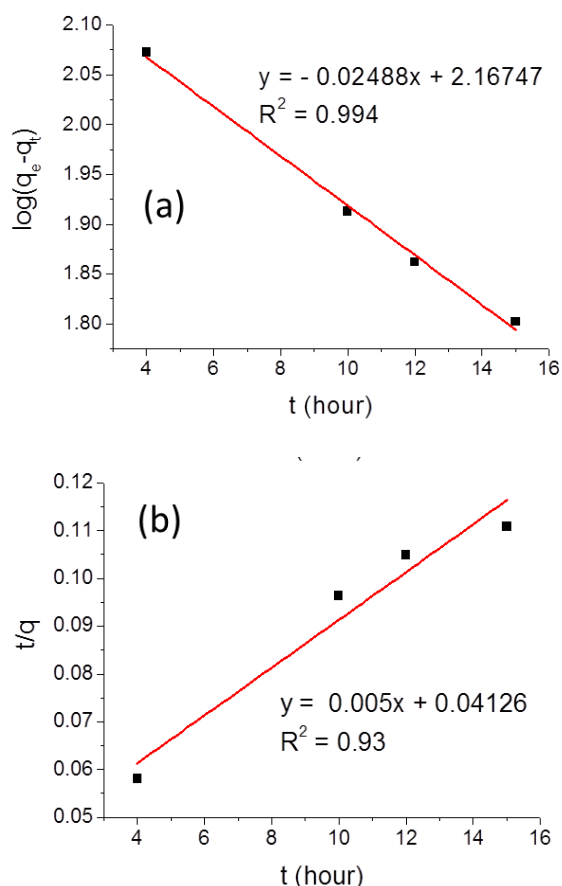
Xây dựng đồ thị $\ln K - 1/T$ (hình 5, hình chèn ii) nhằm xác định các thông số nhiệt động học cần thiết như: ΔH° tính được từ độ dốc của phương trình và ΔS° được tính từ hệ số chặn (các kết quả cụ thể được chỉ ra trong bảng 1). Theo đó, ΔG° tính theo công thức (5) có kết quả âm chứng tỏ quá trình hấp phụ ion MnO_4^- trên vật liệu là quá trình tự diễn biến. Các giá trị dương của ΔH° và ΔS° tương ứng chỉ ra quá trình trên là thu nhiệt và hệ là tăng độ hỗn loạn. Kết quả này phù hợp với các dự đoán nêu trên.

Bảng 1: Các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ ion MnO_4^- trên vật liệu $\text{GO/PVA/Fe}_3\text{O}_4$

ΔG° (kJ/mol)			ΔH°	ΔS°
			(kJ/mol)	(J/mol.K)
298K	308K	318K	24,69	127,8
-13,394	-14,67	-15,95		

Động học của quá trình hấp phụ

Kết quả tính toán động học hấp phụ ion MnO_4^- trên vật liệu composite $\text{GO/PVA/Fe}_3\text{O}_4$ theo mô hình động học bậc 1 và bậc 2 được trình bày trên hình 6a và 6b tương ứng. Theo đó, quá trình hấp phụ ion MnO_4^- tuân theo phương trình động học bậc 1 do có hệ số tương quan R^2 lớn hơn ($R^2 = 0.994 > R^2 = 0.93$). Vậy, hằng số tốc độ bậc 1 là $k_1 = 0.0573 \text{ giờ}^{-1}$.



Hình 6: Đồ thị biểu diễn phương trình động học (a) bậc 1 và (b) bậc 2 của quá trình hấp phụ ion MnO_4^- trên vật liệu $GO/PVA/Fe_3O_4$

So sánh với một số các kết quả nghiên cứu về hấp phụ ion MnO_4^- (bảng 2) cho thấy, vật liệu $GO/PVA/Fe_3O_4$ cho kết quả hấp phụ khá rất tốt. Do vậy, đây hứa hẹn là một vật liệu thích hợp cho quá trình hấp phụ ion kim loại nặng kiểu anion chứa oxi (như CrO_4^- , AsO_4^{3-}) trong xử lý nước thải.

Bảng 2: Một số kết quả về khả năng hấp phụ ion MnO_4^- trên các vật liệu hấp phụ khác nhau

Chất hấp phụ	q_{max} (- $mg.g^{-1}$)	Thời gian bão hòa	Tài liệu tham khảo
Pinus insularis	4.5	-	[8]
Mesopo silica MCM 41	23.2	12 giờ	[2]
Smectit đã hoạt hóa bề mặt	111.4	45 phút	[9]
NH ₂ /MCM- 41/NTAA	164	12 giờ	[2]
GO/PVA/Fe ₃ O ₄	264	18 giờ	Trong nghiên cứu này

Kết luận

Ion MnO_4^- đã được hấp phụ thành công trên vật liệu composite $GO/PVA/Fe_3O_4$ với dung lượng hấp phụ đạt $187 mg.g^{-1}$ ở $25^\circ C$ và đạt $264 mg.g^{-1}$ ở $45^\circ C$, pH dung dịch là 7. Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng để quá trình hấp phụ ion MnO_4^- lên vật liệu composite $GO/PVA/Fe_3O_4$ được tốt nhất thì nên tiến hành ở nhiệt độ cao, lượng chất hấp phụ tối ưu là $0.005g$ cho $10mL$ dung dịch $KMnO_4$ $200 mg.L^{-1}$, thời gian hấp phụ là 18h. Lượng chất hấp phụ càng cao thì dung lượng hấp phụ giảm đi. Các dữ liệu động học và nhiệt động học chỉ ra quá trình hấp phụ tuân theo phương trình động học bậc 1 đồng thời quá trình hấp phụ trên là thu nhiệt, tăng độ hỗn loạn của hệ và hệ là tự diễn biến.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2020-BKA-15.

Tài liệu tham khảo

1. D. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption process, Wiley, 1984, 1 – 7.
2. F. Chen, M. Hong, W. You, C. Li, Y. Yu, Applied Surface Science 357 (2015), 856 – 865. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.069>
3. H. Patel, Scientific Report (2020), 16895. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72583-6>
4. Y. Geng, J. Zhang, J. Zhou, J. Lei, Royal Society of Chemistry 8(2018), 32799 – 32807. <https://doi.org/10.1039/C8RA05946B>
5. Y. Duan, A. Freyburger, W. Kunz, C. Zollfrank, ACS Publication 6(5) (2018), 6965 – 6973. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00805>
6. C. Zhao, X. Wang, S. Zhang, N. Sun, H. Zhou, G. Wang, Y. Zhang, H. Zhang, H. Zhao, Water Research and Technology 6 (2020), 331 – 340. <https://doi.org/10.1039/C9EW00472F>
7. D. Chen, T. Awut, B. Liu, Y. Ma, T. Wang, I. Nurulla, e-Polymer 16(4) (2016), 313–322. <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0043>
8. A D Nieva, B T Doma Jr and H-P Chao, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 191 (2018), 012034. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/191/1/012034>
9. N. Mahadevaiah, B. Vijayakumar, K. Hemalatha, B.J. Prakash, Bulletin of Materials Science 34 (2011), 1675- 1681. <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0376-x>