# NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ NH4<sup>+</sup>, Mn(II), PHOTPHAT CỦA Vật Liệu MnO<sub>2</sub> NANO TRÊN LATERIT

Đến tòa soạn 17 - 08 - 2016

#### Lê Mạnh Cường

Khoa Vật liệu Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng **Nguyễn Trọng Uyển, Nghiêm Xuân Thung** Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

#### SUMMARY

#### INVESTIGATION OF ADSORPTION CAPACITY OF NH4<sup>+</sup>, Mn(II), PHOSPHATE BY NANO-SIZED MnO2 ON LATERITE

In this article, we will introduce some results on the study of  $MnO_2$  adsorption ability with  $NH_4^+$ , Mn(II),  $PO_4^{3-}$  in nanometer sized on laterite. Maximum absorption capacity is calculated by the Langmuir isotherm. Maximum absorption capacity of materials to  $NH_4^+$ , Mn(II),  $PO_4^{3-}$  are 22,72 mg/g; 41,67 mg/g; 50 mg/g, respectively.

**Keywords.** Mangan dioxide, ammonia, mangan, phosphate, nano-sized, material, laterite.

#### 1. MỞ ĐẦU

Mangan dioxit là một trong những oxit kim loại chuyển tiếp sử dụng phổ biến nhất nhờ có nhiều đặc tính hóa lý quan trọng như điện hóa, hấp phụ, xúc tác oxi hóa... Là vật liệu tạo màu trong công nghiệp sản xuất thủy tinh, gốm... Ngày nay, mangan dioxit được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng như là vật liệu catot trong các loại pin hiện đại; làm tác nhân oxi hóa, xúc tác hóa hoặc là chất hấp phụ trong các ngành công nghiệp và xử lý môi trường[4,5,7,8].

Trong lĩnh vực hấp phụ và xác tác, hiện nay các hệ thống tổ hợp như kim loại/oxit, oxit/oxit, các hợp chất cơ kim mang trên nền chất mang thường được quan tâm và sử dụng nhiều, do hệ có thể tạo ra những biến tính, hoặc cộng hợp tính chất dẫn đến các hoạt tính tốt hơn. Gần đây,  $MnO_2$  cũng đã được nghiên cứu chế tạo trên các chất khác nhau nhằm tạo ra những tổ hợp có hoạt tính cao hơn, chẳng hạn:  $MnO_2/Al_2O_3$ ,  $MnO_2/SiO_2$ ,  $MnO_2/C$ ,  $MnO_2/nhựa$  trao đổi ion...[1,2,4,5]

Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu một số kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ  $NH_4^+$ , Mn(II),  $PO_4^{3-}$  của  $MnO_2$  kích thước nanomet trên laterit.

## 2. THỰC NGHIỆM

# 2.1. Hóa chất và thiết bị

2.1.1. Hóa chất

Hóa chất dùng cho nghiên cứu là loại tinh khiết PA:  $MnSO_4.H_2O$ ,  $NH_4Cl$ , FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O,  $Na_3PO_4$  các loại hóa chất, thuốc thử để phân tích (Merck)..

# 2.1.2. Thiết bị

Máy khuấy cơ, máy lắc và một số các thiết bị khác.

## 2.2. Chế tạo vật liệu hấp phụ

Laterit là loại khoáng được hình thành do quá trình phong hóa và tích tụ của sắt hydroxit/oxohydroxit trong tự nhiên. Laterit thông thường được tạo bởi hai phần chính trong cấu trúc đó là phần "xương cứng" là khung sắt hydoxit/oxit kết vón và phần mềm xen kẽ chủ yếu là sắt hydroxit và sét. Laterit phân bố nhiều tại những vùng giáp ranh giữa vùng đồi núi và đồng bằng có sự phong hóa quặng chứa sắt và các dòng nước ngầm có oxi hòa tan. Ở nước ta, laterit có ở các tỉnh Bắc Bộ như Hà Tây, Vĩnh Phúc, Bắc Giang, Bắc Ninh Thanh Hóa, Nghệ An, Ninh Bình,[2,3,10]...

Xử lý mẫu biến tính nhiệt laterit:

laterit được biến tính nhiệt theo sơ đồ sau:



Cân 100g laterit cho vào bình thủy tinh dung tích 250ml. Thêm 40ml HCl (1:2) ngâm 2h, chất bỏ axit, rửa sạch laterit bằng nước cất, đem sấy khô. Ta thu được vật liệu nền. Kí hiệu là  $M_1$ .

Chế tạo vật liệu M<sub>2</sub>:

Cho 50g laterit kích thước hạt 0.2 - 0.5 mm vào cốc chứa hệ keo  $MnO_2$  đã được tổng hợp trước đó[1], ngâm tẩm 3 lần, để khô ở  $80^{0}$ C trong vòng 12h, rửa sạch muối trong vật liệu bằng nước cất ta thu được vật liệu  $M_2$ .

Để xác định hình dạng, thành phần pha cũng như kích thước hạt và sự phân bố hạt trên vật liệu chúng tôi sử dụng phương pháp chụp ảnh SEM, XRD. Phương pháp SEM, XRD cho phép xác định được kích thước trung bình và hình dạng, thành phần pha của các hạt các vật liệu.

# 2.3. Nghiên cứu khả năng hấp phụ NH4<sup>+</sup>, Mn(II), PO4<sup>3-</sup> của vật liệu

Xác định dung lượng hấp phụ cực đại  $NH_4^+$ , Mn(II),  $PO_4^{3^-}$  trên vật liệu được tiến hành theo phương pháp tĩnh, dùng máy lắc, nồng độ ban đầu của  $NH_4^+$ , Mn(II),  $PO_4^{3^-}$  thay đổi từ 1mg/l đến 200mg/l, khối lượng vật liệu là 1g, ở nhiệt độ phòng khoảng 25°C. Nồng độ  $NH_4^+$  được xác định theo tiêu chuẩn EPA 350.2. Nồng độ Mn(II) được xác định theo SMEWW 3500.Mn.B:2012. Nồng độ  $PO_4^{3^-}$  được xác định theo TCVN 6202:2008. Đánh giá khả năng phấp phụ của vật liệu bằng phương trình đẳng nhiệt Langmua:

$$\frac{\mathbf{C}_{1}}{\mathbf{C}_{r}} = \frac{1}{\mathbf{b} \cdot \mathbf{C}_{m}} + \frac{\mathbf{C}_{1}}{\mathbf{C}_{m}}$$

Trong đó:

C<sub>m</sub>: dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g)

C<sub>r</sub>, C<sub>l</sub>: dung lượng hấp phụ và nồng độ dung dịch tại thời điểm cân bằng

b: hệ số của phương trình Langmua (được xác định từ thực nghiệm)

Đường biểu diễn  $C_l/C_r$  phụ thuộc vào  $C_l$  là đường thẳng có độ dốc  $1/C_m$  và cắt truc tung tại  $1/b.C_m$ 

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

## 3.1. Khảo sát đặc tính và cấu trúc vật liệu

Ảnh SEM của vật liệu

Ånh chụp SEM của vật liệu trên chất mang được chụp kính hiển vi điện tử quét phân giải cao tại Viện vệ sinh dịch tễ trung ương – Số 1 Yec Xanh – Hai Bà Trưng – Hà Nội.







Hình 1 cho thấy bề mặt vật liệu đã được phủ lớp  $MnO_2$  phân bố đều cấu trúc vật liệu là khá xốp, có kích cỡ nanomét phân tán đều trên nền laterit làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu. Khi ta cố dịnh  $MnO_2$  trên vật liệu nền thì hoàn toàn không có sự keo tụ lại. Điều này sẽ làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu.

## Phổ XRD của vật liệu

Giản đồ XRD được chụp tại Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Hình 2.



Hình 2: Ảnh XRD của vật liệu M<sub>2</sub>

Kết quả XRD của vật liệu  $M_2$  cho thấy vị trí các pic  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  của vật liệu nền. Không thấy xuất hiện các pic của  $MnO_2$ , như vậy  $MnO_2$  được tạo bởi phương pháp này ở trạng thái vô định hình.

## 3.2. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ NH4<sup>+</sup>, Mn(II), PO4<sup>3-</sup> của vật liệu

Kết quả khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ  $NH_4^+$ , Mn(II),  $PO_4^{3-}$  được chỉ ra ở hình 3. Từ kết quả hình 3a, 3b, 3c cho thấy trong khoảng thời gian từ 0,5 giờ đến 4 giờ hiệu suất quá trình hấp phụ tăng nhanh, đến 6 giờ hiệu suất tăng chậm và dần ổn định. Do đó chúng tôi chọn thời gian 6 giờ để tiến hành các nghiên cứu hấp phụ  $NH_4^+$ , Mn(II),  $PO_4^{3-}$ .



Hình 3: Thời gian cân bằng hấp phụ  $NH_4^+$  (a) và Mn(II) (b),  $PO_4^{3-}$  (c). **3.3 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu** 

Cách tiến hành : Lấy 25ml dung dịch KCl 0,1 M vào 6 bình nón. Điều chỉnh pH lần lượt là 2, 4, 6, 8, 10, 12 bằng dung dịch HCl 0,1 M và KOH 0,1M. Sau đó cho vào mỗi bình 3,5g vật liệu, lắc trong 3 giờ. Đo lại pH của dung dịch trong mỗi bình nón ta được pH sau.



Hình 4: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH

Từ đồ thị xác định được điểm pHpzc = 6. Do đó, khi khảo sát khả năng hấp phụ các cation  $NH_4^+$ , Mn(II) chúng tôi lựa chọn pH dung dịch là 7, khi hấp phụ photphat lựa chọn pH dung dịch là 5 để tăng quá trình hấp phụ các ion.

### 3.4. Khảo sát ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ được đưa ra ở hình 5 cho thấy hiệu quả xử lý Mn(II) tăng khi tăng khối lượng chất hấp phụ. Nhưng tăng nhanh trong khoảng 0,5 đến 1 g. Như vậy trong quá trình khảo sát tiếp theo chúng tôi tiến hành chọn khối lượng chất hấp phụ là 1 g.



Hình 5: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

## 3.5. Nghiên cứu khả năng hấp phụ $NH_4^+$ của vật liệu

Đường cong đẳng nhiệt hấp phụ  $NH_4^+$  của vật liệu được trình bày ở hình 6.





Từ đồ thị trên cho thấy ở vùng nồng độ thấp khi  $C_1$  thì  $C_s$  tăng rất nhanh, ở vùng nồng độ cao thì  $C_s$  bắt đầu chậm lại và không thay đổi, phù hợp với đồ thị hấp phụ theo Langmua.

Dung lượng hấp phụ cực đại NH4<sup>+</sup> của vật liệu là 22,72 mg/g.

## 3.6. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Mn(II) của vật liệu

Đường cong đẳng nhiệt hấp phụ Mn(II) của vật liệu được đưa ở hình 7.



Hình 7: Đường cong hấp phụ Mn(II) của VL (a) và sự phụ thuộc Cl/Cs vào Cl (b). Dung lượng hấp phụ cực đại Mn(II) của vật liệu là 41,67 mg/g

### 3.7. Nghiên cứu khả năng hấp phụ photphat của vật liệu

Đường cong đẳng nhiệt hấp phụ photphat của vật liệu được đưa ở hình 8.



Hình 8: Đường cong hấp phụ photphat của VL (a) và sự phụ thuộc Cl/Cs vào Cl (b). Dung lượng hấp phụ cực đại photphat của vật liệu là 50 mg/g

#### 4. KẾT LUẬN

2. Đã tạo ra được vật liệu mangan đi<br/>ôxit phủ trên laterit có kích thước nanomet từ 50 - 80 nm.

2. Đã xác định được giá trị pHpzc của vật liệu là 6. Thời gian cân bằng hấp phụ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mn(II), photphat là 6 giờ.

3. Tải trọng hấp phụ  $\rm NH_4^+,$  Mn(II), phot<br/>phat lần lượt là 22,72 mg/g; 41,67 mg/g; 50 mg/g.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Lê Mạnh Cường, Nguyễn Trọng Uyển, Nguyễn Thi Thu Phương, (2013), Tổng hợp và đánh giá khả năng xử lý Asen(III) của vật liệu MnO<sub>2</sub> kích thước nanomet trên silicagen, pyroluzit. Tạp chí hóa học, T.51(3AB), 311-314.
- 2. Lê Mạnh Cường, Nguyễn Trọng Uyển, Trần Hồng Côn, (2014), Tổng hợp hỗn hợp đồng kết tủa FeOOH, MnOOH kích thước nanomet trên laterit để đánh giá khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hóa xanh metylen. Tạp chí hóa học, tập 5A, số 52, 204-207.
- 3. Nguyễn Trọng Uyển, Trần Hồng Côn, Phạm Hùng Việt, Hoàng Văn Hà, (2000), Nghiên cứu sử dụng quặng sắt (limonit) làm tác nhân hấp phụ loại bỏ an toàn asen ra khỏi nước sinh hoạt. Tạp chí hoá học, No4, tr. 72-76.
- 4. Bùi Thị Kim Loan (2007), Điều chế và khảo sát đặc tính MnO<sub>2</sub> và MnO<sub>2</sub> trên chất mang TiO<sub>2</sub> từ phản ứng ozon hóa dung dịch MnSO<sub>4</sub>, Luận văn Thạc sĩ, Đại học khoa học tự nhiên -ĐHQG TPHCM.
- 5. Lưu Minh Đại (2009), Nghiên cứu hoàn thiện công nghệ chế tạo vật liệu xúc tác chứa mangan oxit, sắt oxit kích thước nanomet sử dụng để tách sắt, mangan, asen từ nước sinh hoạt ở quy mô hộ gia đình, Báo cáo đề tài Viện khoa học vật liệu Viện khoa học và công nghệ Việt Nam, Hà Nội.
- 6. Ngô Thị Mai Việt, (2015), Nghiên cứu khả năng hấp phụ Mn(II), Ni(II) của vật liệu chế tạo

*từ sắt (III) nitorat, natri silicat và photphat.* Tạp chí phân tích Lý, Hóa và Sinh học, Tập 20, số 4/2015.

- 7. Đinh Văn Phúc và cộng sự, (2015), Sự hấp phụ Pb<sup>2+</sup> từ dung dịch nước trên vật liệu chitosan có gắn các phân tử nano MnO<sub>2</sub>: Nghiên cứu các mô hình cân bằng đẳng nhiệt, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học Tập 20, số 4/2015
- R. Ramprasath, G. Kalpana &T. Pandiselvi, (2016), Synthesis and Adsorption Study of Manganese Dioxide Nanoparticles, Imperial Journal of Interdisciplinary Research (IJIR), Vol-2, Issue-6, 2016
- 9. A. Gomez-Caminero, P. Howe, M. Hughes, E. Kenyon, D.R. Lewis, M. Moore, (2001), *Arsenic and arsenic compounds*, Inorganic chemistry.
- 10. Genç-Fuhrman, H., Tjell, J.C. and McConchie, D, (2004), Adsorption of arsenic from water using activated neutralised red mud. Environ.Sci. Technol, 38:2428-2434.