

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ CROM (VI) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ SỬ DỤNG VẬT LIỆU MnO_2

Đến tòa soạn 13-06-2023

Hoàng Thu Hà¹, Trần Thị Duyên², Phạm Tiến Đức^{2*}

¹Trường Đại học Giáo dục, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

*Email: tienducpham@hus.edu.vn; tienduchphn@gmail.com

SUMMARY

STUDY ON ADSORPTIVE REMOVAL OF HEXAVALENT CHROMIUM Cr (VI) IN WATER ENVIRONMENT USING MnO_2

The present study investigated adsorptive removal of toxic hexavalent chromium Cr(VI) from aqueous solution using manganese dioxide (MnO_2). The MnO_2 particles were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Some effective conditions for removal of Cr(VI) using MnO_2 were optimized and found to be adsorption time 120 min, adsorbent mass 0.075 g, and pH 4. Under optimum conditions, maximum removal of about 100 % was achieved. Adsorption capacity of Cr(VI) increased with increasing ionic strength while adsorption capacity reached to 72.46 mg/g. Adsorption of Cr(VI) on MnO_2 in the absence and in the presence of antibiotic ciprofloxacin (CFX) decreased with increasing ionic strengths and adsorption isotherms fit agreed well with Freundlich model, suggesting that adsorption was mainly governed by electrostatic interaction.

Keywords: Adsorption, Cr(VI), Water treatment, MnO_2 .

1. MỞ ĐẦU

Xử lý nước chứa ion kim loại nặng độc hại có ý nghĩa quan trọng đối với môi trường [1]. Các ion kim loại nặng ở trong môi trường nước có thể gây ra ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người, gây ra các bệnh nguy hiểm như suy thận, ung thư,... Hexavalent chromium, Cr(VI) tồn tại ở dạng anion có độc tính rất cao vì ít tích lũy sinh học, hấp thụ yếu và dễ bị đào thải khỏi cơ thể [2]. Tồn dư Cr(VI) trong môi trường nước gây ra nhiều bệnh tật như dị ứng da, các vấn đề về dạ dày, ruột, gây suy hô hấp, hoại tử da, và gây tổn thương hệ sinh sản nam. Ngoài ra, Cr(VI) được chứng minh có thể gây ung thư [3]. Vì vậy, loại bỏ Cr(VI) trong môi trường nước được nhiều nhà khoa học nghiên cứu.

Hiện nay, có nhiều phương pháp được nghiên cứu để loại bỏ Cr(VI) trong môi trường nước như phương pháp xúc tác quang, keo tụ, oxy hóa điện

hóa, trao đổi ion và hấp phụ [4-6]. Trong đó, hấp phụ là một trong các phương pháp phổ biến được nghiên cứu để loại bỏ Cr(VI) với hiệu suất cao bằng việc sử dụng các vật liệu hấp phụ có hoạt tính bề mặt cao. Trong số nhiều oxit kim loại có trong thành phần của khoáng sét hay đất tự nhiên, mangan dioxit (MnO_2) với diện tích bề mặt riêng lớn đã được ứng dụng làm chất hấp phụ xử lý nước và nước thải [7].

Trong nước thải công nghiệp có chứa lượng lớn các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong đó có dư lượng kháng sinh. Trong số nhiều loại kháng sinh được sử dụng để điều trị chống nhiễm khuẩn, kháng sinh ciprofloxacin (CFX) thuộc họ kháng sinh fluoroquinolon được sử dụng phổ biến [8]. Tồn dư kháng sinh CFX trong môi trường nước ở mức cao do khả năng phân hủy sinh học kém. Các nghiên cứu hấp phụ ion kim loại nặng khi có mặt

của các kháng sinh có ý nghĩa thực tiễn lớn do trong nhiều nguồn nước có đồng thời kim loại nặng tồn dư của các kháng sinh khó phân hủy. Nghiên cứu về hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu MnO₂ và ảnh hưởng khi có mặt kháng sinh CFX chưa được công bố trong nước và quốc tế.

Bài báo khoa học này nghiên cứu hấp phụ xử lý Cr(VI) bằng vật liệu MnO₂. Một số yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu MnO₂ đã được nghiên cứu tối ưu. Hấp phụ đẳng nhiệt Cr(VI) được nghiên cứu bằng thực nghiệm và mô hình. Ảnh hưởng của CFX tới quá trình hấp phụ đẳng nhiệt Cr(VI) cũng được nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ, hoá chất

Vật liệu MnO₂ kích thước khoảng 10µm, độ tinh khiết 90 % được mua từ hãng Sigma-Aldrich. Dung dịch chuẩn Cr(VI) nồng độ 1000ppm của hãng Merck. Muối Kali dicromat K₂Cr₂O₇, độ tinh khiết >99,8%. Chuẩn sắc ký kháng sinh Ciprofloxacin (CFX) độ tinh khiết 98% được cung cấp bởi hãng TCI, Nhật Bản. Các hóa chất khác được sử dụng đều có độ tinh khiết phân tích (p.A, Merck) hoặc tương đương.

Thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử AA-6800 (Shimadzu, Nhật Bản) sử dụng kỹ thuật đo ngọn lửa (F-AAS) tại bước sóng 357,9 nm, khe đo 0,5 nm được để phân tích Cr(VI) trong các dung dịch mẫu. Nồng độ CFX được phân tích bằng thiết bị quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis (UV-1650PC, Shimadzu, Nhật Bản).

2.2. Hấp phụ xử lý Cr(VI) bằng vật liệu MnO₂

Hấp phụ Cr(VI) được tiến hành bằng phương pháp tĩnh. Cân chính xác các lượng vật liệu MnO₂ được cho vào các ống falcon 15 mL, sau đó thêm dung dịch Cr(VI) và được chỉnh pH bằng dung dịch HCl 0,1 M và NaOH 0,1M. Tiến hành lắc trong các thời gian khác nhau để nghiên cứu thời gian cân bằng.

Hiệu suất xử lý Cr(VI) bằng vật liệu MnO₂ được tính theo công thức

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

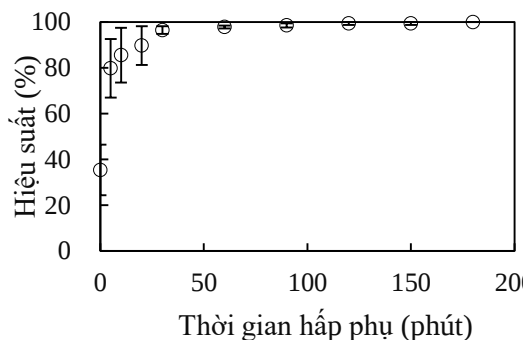
Trong đó H% là hiệu suất xử lý Cr (VI); C₀ và C_e lần lượt là nồng độ CFX ban đầu (ppm) còn lại sau hấp phụ (ppm).

Hấp phụ đẳng nhiệt được tiến hành bằng cách thay đổi nồng độ đầu của dung dịch Cr (VI). Đường đẳng nhiệt hấp phụ ở ba nồng độ muối 1, 10, 50 mM trong các điều kiện tối ưu. Hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được sử dụng để mô tả sự hấp phụ của Cr(VI) trên vật liệu MnO₂.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ xử lý Cr(VI) trên vật liệu MnO₂

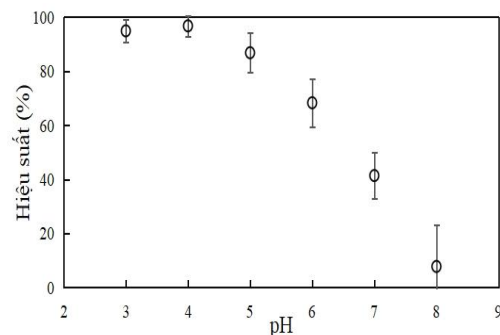
Hấp phụ ion Cr(VI) trên vật liệu oxit kim loại MnO₂ chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố như thời gian hấp phụ, pH của dung dịch, và lực ion.



Hình 1. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu suất xử lý Cr(VI) bằng vật liệu MnO₂.

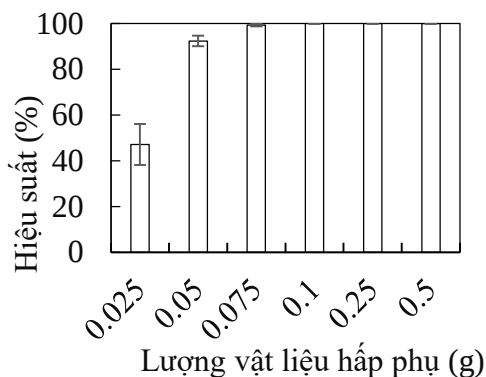
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố như thời gian hấp phụ, pH của dung dịch và lượng vật liệu được thể hiện trong Hình 1 đến Hình 3 trong khi ảnh hưởng của lực ion được thể hiện bằng nghiên cứu hấp phụ đẳng nhiệt.

Kết quả trình bày trên Hình 1 cho thấy khi tăng thời gian hấp phụ từ 0 đến 120 phút thì khả năng xử lý Cr (VI) tăng, hiệu suất xử lý Cr(VI) tăng từ 35,4 đến 99,5 %, sau đó hiệu suất xử lý thay đổi không đáng kể. Vì vậy, thời gian tối ưu để hấp phụ Cr(VI) là 120 phút với hiệu suất đạt 99,5 %.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH dung dịch tới hiệu suất xử lý Cr(VI) bằng vật liệu MnO₂

Kết quả thể hiện trên Hình 2 cho thấy tại pH thấp, Cr(VI) tồn tại ở hai dạng là hydrochromate (HCrO_4^-) và dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), bề mặt của MnO_2 mang điện dương thích hợp cho sự hấp phụ do lực hút tĩnh điện. Khi pH tăng, nồng độ OH^- lớn, Cr(VI) tồn tại chủ yếu ở dạng CrO_4^{2-} và điện tích bề mặt MnO_2 chuyển dần sang điện âm nên hấp phụ giảm mạnh. Do vậy, pH = 4 là điều kiện tối ưu để hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu MnO_2 .



Hình 3. Ảnh hưởng của lượng vật liệu tới hiệu suất xử lý Cr(VI) bằng vật liệu MnO_2

Kết quả trình bày trên Hình 3 cho thấy khi tăng lượng vật liệu hấp phụ từ 0,025 đến 0,075 g thì khả năng xử lý Cr (VI) tăng, hiệu suất xử lý Cr(VI) tăng từ 47,1 đến 99,4 %, sau đó hiệu suất xử lý Cr(VI) ít thay đổi. Do đó, lượng vật liệu tối ưu là 0,075 g. Lượng vật liệu này được giữ cố định cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Hấp phụ đẳng nhiệt Cr(VI) trên vật liệu MnO_2 khi không có và khi có kháng sinh CFX

Ảnh hưởng của lực ion tới sự hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu MnO_2 tại ba nồng độ muối 1, 10, 50 mM ở pH=4 khi không có CFX và khi có CFX được thể hiện ở Bảng 1 và Bảng 2.

Bảng 1. Hấp phụ đẳng nhiệt Cr(VI) trên vật liệu MnO_2 khi không có CFX mô tả bằng mô hình Langmuir và Freundlich

Mô hình	Thông số	Nồng độ muối NaCl (mM)		
		1	10	50
Langmuir	q max (mg/g)	10,09	4,26	3,97
	K_L (L/g)	0,02	0,07	0,03
	R^2	0,7121	0,9346	0,9481
Freundlich	K_F	0,71	1,05	0,41

	n	2,31	3,85	2,41
	R^2	0,959	0,972	0,918
		6	4	2

Kết quả thể hiện trong Bảng 1 cho thấy hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu MnO_2 tại ba nồng độ muối NaCl 1, 10, và 50 mM phù hợp hơn với mô hình nhiệt Freundlich hơn mô hình Langmuir với hệ số R^2 đều lớn hơn 0,91. Tại nồng độ muối cao, mô hình Langmuir có thể mô tả quá trình hấp phụ do hấp phụ là đơn lớp trên bề mặt vật liệu MnO_2 nhưng tại nồng độ muối thấp lực tương tác tĩnh điện mạnh giữa Cr(VI) mang điện âm trên bề mặt MnO_2 mang điện dương quá lớn thúc đẩy quá trình hấp phụ đa lớp.

Kết quả thể hiện trong Bảng 2 cho thấy sự hấp phụ của Cr(VI) khi có CFX trên vật liệu MnO_2 tại ba nồng độ muối NaCl 1, 10, và 50mM hoàn toàn phù hợp mô hình Freundlich với hệ số R^2 lớn hơn 0,96 trong khi hệ số tương quan của mô hình Langmuir đều rất thấp. Ngoài ra, dung lượng hấp phụ cực đại của Cr(VI) trên vật liệu MnO_2 tăng lên gấp nhiều lần khi có mặt kháng sinh CFX. Điều đó chứng tỏ Cr(VI) mang điện âm đã tạo phức cặp ion với CFX mang điện dương ở pH < pKa1[8]. Hiện tượng này tương tự hấp phụ của ion Cu và dược phẩm diclofenac trên vật liệu tự nhiên [9], [10]. Do quá trình tạo phức nên hấp phụ tạo thành đa lớp tương tác giữa các phân tử phức Cr-CFX trên bề mặt vật liệu MnO_2 .

Bảng 2. Hấp phụ đẳng nhiệt Cr(VI) trên vật liệu MnO_2 khi có CFX mô tả bằng mô hình Langmuir và Freundlich

Mô hình	Thông số	Nồng độ muối NaCl (mM)		
		1	10	50
Langmuir	q max (mg/g)	72,46	67,57	54,95
	K_L (L/g)	0,0019	0,0015	0,0017
	R^2	0,3470	0,3768	0,3235
Freundlich	K_F	0,411	0,276	0,345
	n	1,449	1,379	1,524
	R^2	0,9733	0,9775	0,9605

4. KẾT LUẬN

Bài báo đã nghiên cứu hấp phụ xử lý Cr(VI) trên vật liệu MnO_2 . Thời gian hấp phụ, lượng vật liệu

hấp phụ và pH tối ưu để xử lý Cr(VI) bằng MnO₂ là 120 phút, lượng vật liệu hấp phụ 0,075 g và pH= 4. Khi áp dụng các điều kiện hấp phụ tối ưu, hiệu suất hấp phụ Cr (VI) đạt gần 100%. Khi có mặt của kháng sinh CFX, dung lượng hấp phụ Cr (VI) trên MnO₂ tăng lên nhiều lần do quá trình tạo phức cặp ion của Cr(VI) mang điện âm và CFX mang điện dương trên bề mặt của vật liệu MnO₂. Hấp phụ đẳng nhiệt của Cr(VI) trên vật liệu MnO₂ phù hợp với mô hình hấp phụ Freundlich hơn mô hình Langmuir.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T.M.T. Nguyen, T.P.T. Do, T.S. Hoang, N.V. Nguyen, H.D. Pham, T.D. Nguyen, T.N.M. Pham, T.S. Le, T.D. Pham, (2018). Adsorption of Anionic Surfactants onto Alumina: Characteristics, Mechanisms, and Application for Heavy Metal Removal. *International Journal of Polymer Science*, **2018**, 11.
- [2] A. Sharma, K.K. Thakur, P. Mehta, D.J.S.C. Pathania, (2018). Efficient adsorption of chlorpheniramine and hexavalent chromium (Cr (VI)) from water system using agronomic waste material. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, **9**, 1-11.
- [3] S.-S. Wu, C.-Y. Chein, Y.-H.J.J.o.c.s. Wen, (2008). Analysis of ciprofloxacin by a simple high-performance liquid chromatography method. *Journal of Chromatographic Science*, **46(6)**, 490-495.
- [4] O. Enya, N. Heaney, G. Iniama, C. Lin, (2020). Effects of heavy metals on organic matter decomposition in inundated soils: Microcosm experiment and field examination. *Science of The Total Environment*, **724(24)**, 138223.
- [5] B. S., K.T. A., (2004). Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, **54(7)**, 951.
- [6] N. Thi Huong, N.N. Son, V.H. Phuong, C.T. Dung, P.T.M. Huong, L.T. Son, (2020). Synthesis Fe₃O₄/Talc nanocomposite by coprecipitation-ultrasonication method and advances in hexavalent chromium removal from aqueous solution. *Adsorption Science & Technology*, **38(9-10)**, 483-501.
- [7] X. Wen, Y. Jia, J. Li, (2010). Enzymatic degradation of tetracycline and oxytetracycline by crude manganese peroxidase prepared from *Phanerochaete chrysosporium*. *Journal of Hazardous Materials*, **177(1-3)**, 924-928.
- [8] N.T. Nguyen, T.H. Dao, T.T. Truong, T.M.T. Nguyen, T.D. Pham, (2020). Adsorption characteristic of ciprofloxacin antibiotic onto synthesized alpha alumina nanoparticles with surface modification by polyanion. *Journal of Molecular Liquids*, **309(6)**, 113150.
- [9] M. Graouer-Bacart, S. Sayen, E. Guillon, (2016). Adsorption and co-adsorption of diclofenac and Cu(II) on calcareous soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **124**, 386-392.
- [10] Phạm Tiến Đức, Phạm Luận, Trần Tứ Hiếu, Ngô Thị Mai Việt, Chu Đình Bình, (2009). Khảo sát dung lượng hấp phụ các ion kim loại nặng của vật liệu hấp phụ đá ong biến tính có gia thêm đất hiếm. *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **14(2)**, 103-109.