

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH ĐİATOMIT PHÚ YÊN LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ LOẠI BỎ ION SẮT TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Trần Vĩnh Thiện*
Bùi Thị Bích Ngọc**

Tóm tắt

Diatomit được biến tính bằng mangan đioxit từ nguồn cung cấp mangan là mangan clorua kết hợp với natri hydroxit. Diatomit tự nhiên và biến tính được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM) và kỹ thuật phân tích bề mặt riêng (BET). Cả hai loại diatomit đều ở dạng hình trụ tròn đường kính 2-3 μm , dài 10-17 μm . Thành phần hóa học được xác định bằng phổ hồng ngoại (FT-IR) và phổ năng lượng tia X (EDX). Diện tích bề mặt riêng của diatomit biến tính (157,667 m^2/g) cao hơn diatomit tự nhiên (88,604 m^2/g). Dung lượng hấp phụ ion sắt cũng được khảo sát. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir được sử dụng để mô tả cân bằng hấp phụ. Dung lượng hấp phụ ion sắt cực đại của diatomit biến tính và diatomit tự nhiên lần lượt là 14,35 và 4,86 mg/g .

Từ khóa: Diatomit, biến tính, bề mặt riêng, hấp phụ, đẳng nhiệt.

I. MỞ ĐẦU

Diatomit là loại khoáng tự nhiên có cấu trúc mao quản với thành phần chủ yếu là oxit silic và nhiều tạp chất khác. Diatomit được sử dụng rộng rãi làm chất trợ lọc, chất mang xúc tác và chất hấp phụ. Đã có nhiều công trình nghiên cứu về khả năng ứng dụng diatomit trên thế giới. Cho đến nay trên thế giới có nhiều phương pháp xử lý ô nhiễm nguồn nước như keo tụ, điện hoá, dùng xúc tác, hấp phụ v.v... đã và đang được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp. Trong đó, hấp phụ là một trong những phương pháp được sử dụng phổ biến nhất do đơn giản dễ vận hành và hiệu suất cao. Yêu cầu lớn nhất đối với chất hấp phụ là giá thành thấp, dễ sử dụng, dung lượng hấp phụ cao và có khả năng tái tạo. Các chất vô cơ như bentonit, zeolit, khoáng sét, diatomit, than hoạt tính là những chất hấp phụ có khả năng đáp ứng các yêu cầu này [1].

Ở nước ta, tỉnh Phú Yên có trữ lượng lớn khoáng diatomit (ước tính khoảng 69 triệu m^3) với hàm lượng SiO_2 cao [2]. Diatomit Phú Yên có thành phần chủ yếu là oxit silic SiO_2 và một số oxit khác chủ yếu là khoáng sắt, là một hợp chất gần như trơ về mặt hoá học. Đến nay các nghiên cứu về diatomit Phú Yên chỉ tập trung vào việc ứng dụng diatomit làm chất hấp phụ xử lý hồ nuôi tôm, sản xuất gạch nhẹ, gạch cách âm...[2]. Đã có vài nghiên cứu về đặc trưng bề mặt của diatomit Phú Yên và sử dụng diatomit Phú Yên làm vật liệu hấp phụ [3]. Tuy nhiên, nói chung việc nghiên cứu về diatomit Phú Yên trên phương diện hóa học chưa nhiều, rất ít công trình

* TS, Trường Đại học Phú Yên

** CN, Trường Đại học Quy Nhơn

nghiên cứu về biến tính diatomit và sử dụng diatomit biến tính làm vật liệu hấp phụ được công bố. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả biến tính diatomit Phú Yên bằng mangan đioxit để làm chất hấp phụ ion sắt trong dung dịch nước nhằm tìm kiếm các hướng đi mới trong thương mại nguồn diatomit Phú Yên..

II. THỰC NGHIỆM

1. Vật liệu hấp phụ

Diatomit thương mại lấy từ Tuy An (Phú Yên) được làm sạch và sấy khô ở 100⁰C.

Biến tính diatomit bằng mangan clorua và natri hidroxit được thực hiện theo các qui trình đã được đưa ra [4,5]. 15g diatomit được ngâm với NaOH 6 M trong 2 giờ ở 90 ⁰C. Đưa về nhiệt độ phòng, điều chỉnh pH đến 1-2 bằng HCl, thêm từ từ 100 ml MnCl₂ 2,5 M và để yên trong 17 giờ. Lọc lấy chất rắn, cho tác dụng với dung dịch NaOH 6 M ở nhiệt độ phòng trong 48 giờ để kết tủa Mn(OH)₂. Rửa sạch kiềm và lọc lấy chất rắn, sấy khô ở 100 ⁰C, và bảo quản trong chai thủy tinh kín, có nút nhám. Diatomit biến tính được gọi là Mn-diatomit.

Thành phần hóa học và cấu trúc bề mặt của diatomit và Mn-diatomit được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy-SEM) và phân tích năng lượng tán xạ tia X (Energy Dispersive X-ray EDX), phương pháp phổ hồng ngoại FT-IR, phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp đo đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ (BET)

2. Hấp phụ ion sắt

Chuẩn bị dung dịch ion sắt chuẩn, hòa tan (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O có nhỏ thêm vài giọt H₂SO₄ đặc, sau đó thêm dung dịch KMnO₄, định mức đến 1000 ml để được nồng độ Fe³⁺ là 1 g/l.

Hấp phụ ion Fe³⁺ : Cân 0,01g vật liệu hấp phụ (diatomit hoặc Mn-diatomit) trong 100 ml dung dịch sắt chuẩn 500 mg/l. Ở từng thời gian nhất định dung dịch được lấy ra lọc bỏ chất rắn, nồng độ ion sắt được xác định bằng phương pháp đo quang trên máy UV-VIS RS spectrophotometer ở bước sóng hấp phụ cực đại λ_{max} = 550 nm.

Dung lượng hấp phụ, q_t (mg/g) được tính theo phương trình:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

Mức độ hấp phụ F (%) được tính theo phương trình:

$$F = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0}$$

trong đó C_0 và C_t (mg/l) lần lượt là nồng độ ion sắt ở thời điểm ban đầu và thời điểm t . V và m lần lượt là thể tích dung dịch sắt chuẩn (l) và lượng diatomit hoặc Mn-diatomit (g) dùng cho mỗi lần hấp phụ.

Để nghiên cứu động học quá trình hấp phụ, mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc nhất (*pseudo first order equation*) và biểu kiến bậc hai (*pseudo second order equation*) được áp dụng. Sự trùng khớp nhất giữa số liệu thực nghiệm và mô hình động học nào đó sẽ cung cấp những thông tin về mô hình động học của quá trình hấp phụ này. Mô hình động học biểu kiến bậc nhất có dạng tích phân là:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

trong đó k_1 (phút⁻¹) là hằng số tốc độ bậc nhất; q_e và q_t lần lượt là dung lượng hấp phụ (mg/g) ở thời điểm cân bằng và ở thời điểm t . Giá trị q_e được tính như q_t ở thời điểm cân bằng. Dạng tích phân của mô hình động học biểu kiến bậc 2 tại phương trình (3)[1]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

trong đó k_2 (g.mg⁻¹phút⁻¹) là hằng số tốc độ bậc hai.

Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến nhất là Langmuir và Freundlich [6] được dùng để nghiên cứu cân bằng hấp phụ. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir có dạng tuyến tính:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

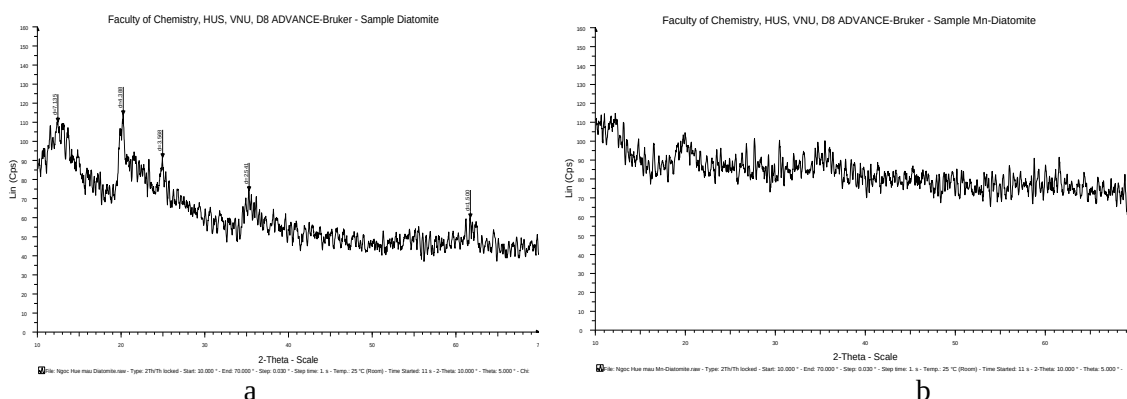
trong đó q_m (mg/g) là dung lượng hấp phụ đơn lớp cực đại; b là tham số phương trình Langmuir. Đẳng nhiệt Freundlich có dạng tuyến tính là:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} C_e \quad (5)$$

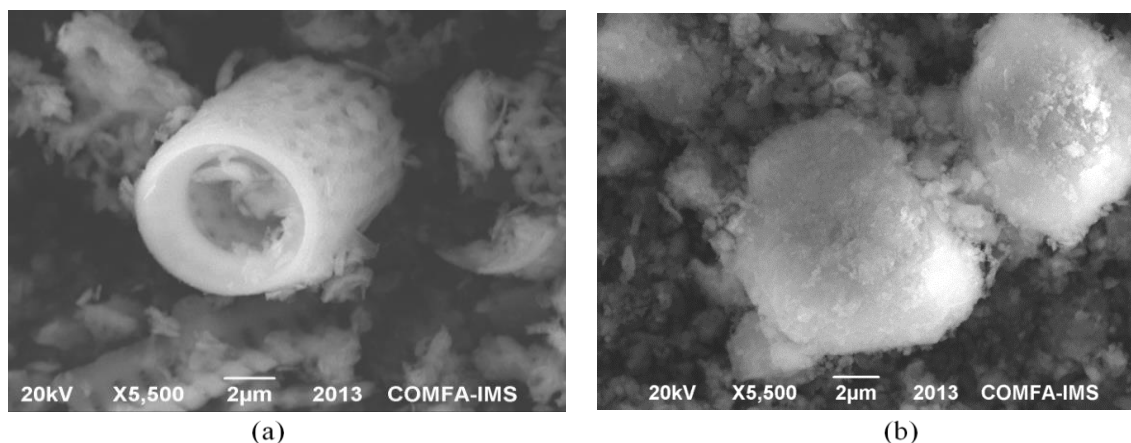
trong đó K_F và n là các tham số của phương trình Freundlich.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

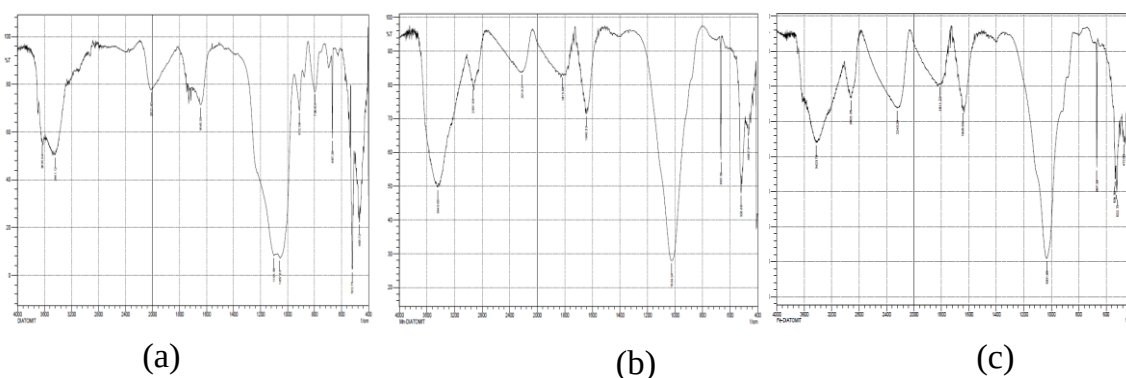
1. Đặc trưng cấu trúc, thành phần hoá học của diatomit và Mn-diatomit



Hình 1a chỉ ra các peak nhiễu xạ đặc trưng của SiO_2 kết tinh ở dạng quartz, trong khi đó tại hình 1b, các peak nhiễu xạ dạng tù cho thấy Mn-điatomit gần như vô định hình hoặc ở dạng nano. Điều này chứng tỏ có MnO_2 có kích thước rất nhỏ đã phân tán lên bề mặt diatomit. Nhận định này phù hợp với kết quả thu được từ ảnh SEM ở hình 2.



Hình 2. Ảnh SEM của diatomit tự nhiên (a) và Mn-điatomit (b)



Hình 3. Phổ IR của diatomit tự nhiên (a), Mn-điatomit (b) và Mn-điatomit đã hấp phụ ion sắt

Phổ FT-IR của diatomit, Mn-điatomit và Mn-điatomit đã hấp phụ ion sắt được đưa ra ở hình 3, kết quả phân tích các tín hiệu đặc trưng dựa trên các tài liệu tham khảo [5,6,7] được thể hiện ở bảng 1.

Tại bảng 1, có thể thấy phổ của Mn-điatomit có tín hiệu của các nhóm Mn-O và nhóm Mn-OH mà không có nhóm Si-O-Si như phổ của diatomit, điều này chứng tỏ quá trình biến tính diatomit đã dẫn đến việc thay thế Si trong liên kết với O bằng Mn và tăng hàm lượng nhóm OH (liên kết Mn-OH) làm tăng khả năng hấp phụ. Sự giảm cường độ các vân phổ của nhóm Mn-OH (ở 1643 cm^{-1}) trong phổ của Mn-điatomit đã hấp phụ ion sắt so với phổ của Mn-điatomit cho thấy ion sắt đã bị hấp phụ bởi các tâm hấp phụ Mn-O làm giảm cường độ các vân phổ.

Bảng 1. Kết quả phân tích phổ FT-IR của diatomit, Mn-diatomit và Mn-diatomit đã hấp phụ ion sắt

Tín hiệu (cm⁻¹)	Phổ của diatomit	Phổ của Mn-diatomit	Phổ của Mn-diatomit đã hấp phụ ion sắt
3635,94 3441,12	$\nu_{\text{O-H}}$ gắn với nhóm silanol tự do (Si-O-H)	$\nu_{\text{O-H}} = 3443,05 \text{ cm}^{-1}$ gắn với nhóm silanol tự do (Si-O-H)	$\nu_{\text{O-H}} = 3423,76 \text{ cm}^{-1}$ gắn với nhóm silanol tự do (Si-O-H)
1101,39 1057,03	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$ nhóm siloxan	Không có dao động hóa trị của nhóm siloxan và silanol, mà xuất hiện	Không có dao động hóa trị của nhóm siloxan và silanol, mà xuất hiện
912,36	$\nu_{\text{Si-O}}$ gắn với nhóm silanol	$\delta_{\text{Mn-OH}} = 1024,24 \text{ cm}^{-1}$ vân nhọn, mạnh	$\delta_{\text{Mn-OH}} = 1031,95 \text{ cm}^{-1}$ vân nhọn, mạnh
796,63 667,39	$\nu_{\text{SiO-H}}$	Có $\nu_{\text{SiO-H}}$ nhưng chỉ xuất hiện ở tần số $667,39 \text{ cm}^{-1}$	Có $\nu_{\text{SiO-H}}$ nhưng chỉ xuất hiện ở tần số $667,39 \text{ cm}^{-1}$
1645,33	$\nu_{\text{O-H}}$ lượng hydrat hóa trên bề mặt hay trong các mao quản của cấu trúc.	$\delta_{\text{O-H}}$ nhóm OH kết hợp với nguyên tử Mn hoặc $\nu_{\text{O-H}}$ lượng hydrat hóa trên bề mặt hay trong các mao quản của cấu trúc.	$\delta_{\text{O-H}}$ nhóm OH kết hợp với nguyên tử Mn hoặc $\nu_{\text{O-H}}$ lượng hydrat hóa trên bề mặt hay trong các mao quản của cấu trúc.
522,73 466,72	$\delta_{\text{Si-O-Si}}$	Không có tín hiệu	Không có tín hiệu
520,80 468,72		$\nu_{\text{Mn-O}}$	$\nu_{\text{Mn-O}} = 522,73 \text{ cm}^{-1}$ và $472,58 \text{ cm}^{-1}$

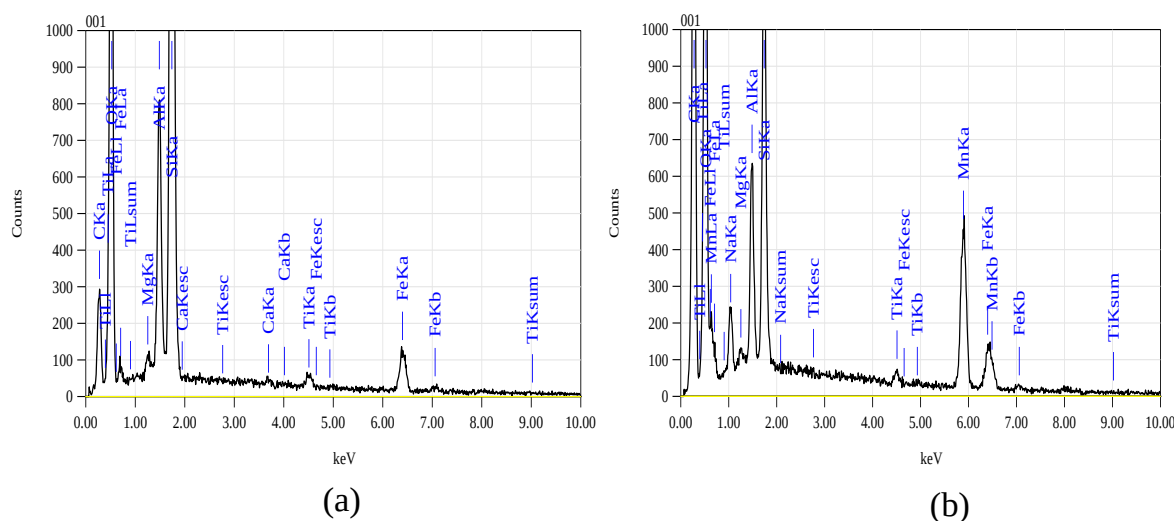
Thành phần hoá học của diatomite được phân tích bằng phương pháp phổ năng lượng tán xạ tia X (EDX) được đưa ra ở hình 4. Tỷ lệ thành phần của Mn/Si của mẫu Mn-diatomit xác định tại 5 vị trí khác nhau của mẫu là có giá trị như nhau chứng tỏ việc phân bố MnO_2 trên bề mặt diatomit là khá đồng đều.

Theo phổ EDX, thành phần hóa học của diatomit tự nhiên và của Mn-diatomit được đưa ra tại bảng 2, theo đó, SiO_2 là thành phần chính của diatomit Phú Yên (42,54%) và việc biến tính đã đưa vào diatomit một lượng đáng kể MnO_2 (15,75%) dẫn đến làm gia tăng số tâm hấp phụ và kết quả là làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu Mn-diatomit so với diatomit tự nhiên.

Bảng 2. Thành phần các oxit trong diatomit và Mn-diatomit

Thành phần	Hàm lượng (%)								
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO ₂	Na ₂ O	MgO	C	CCK
Diatomit	42,54	7,54	14,7	0,67	0	0	0,58	23,39	21,57
Mn-diatomit	15,75	8,2	10,03	0,68	16,97	4,88	0,45	30,67	12,4

Trong đó CCK: thành phần khác.

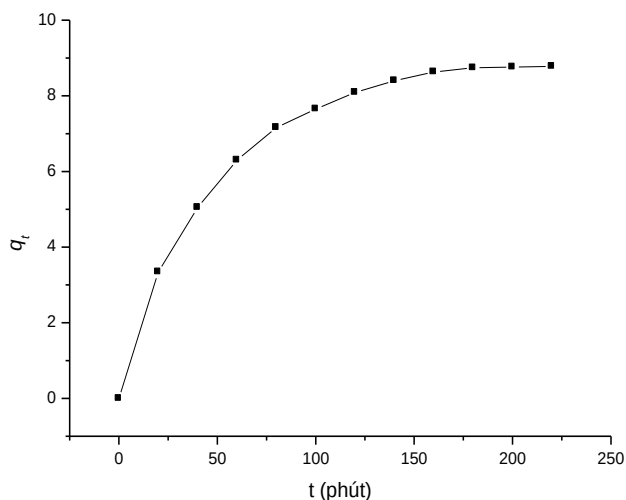


Hình 4. Phổ EDX của diatomit tự nhiên (a) và Mn-diatomit (b)

2. Nghiên cứu động học [3,8,9]

Hình 5 biểu diễn sự biến đổi của dung lượng hấp phụ q_t theo thời gian. Có thể thấy quá trình hấp phụ xảy ra hai giai đoạn. Giai đoạn đầu (trong khoảng 3 giờ) tốc độ hấp phụ xảy rất nhanh chiếm khoảng 70-80 % còn giai đoạn 2 xảy ra chậm và tiến tới đạt cân bằng. Có thể nói sau 3 giờ tiếp xúc, quá trình hấp phụ đã đạt trạng thái cân bằng.

Hình 6, 7, trình bày động học quá trình hấp phụ được biểu diễn theo các mô hình biểu kiến bậc 1 và bậc 2. Kết quả tính toán các tham số của các phương trình tương ứng được đưa ra ở bảng 3 cho thấy mô hình động học hấp phụ hoá học bậc hai biểu kiến cho mỗi quan hệ tuyến tính với hệ số tương quan

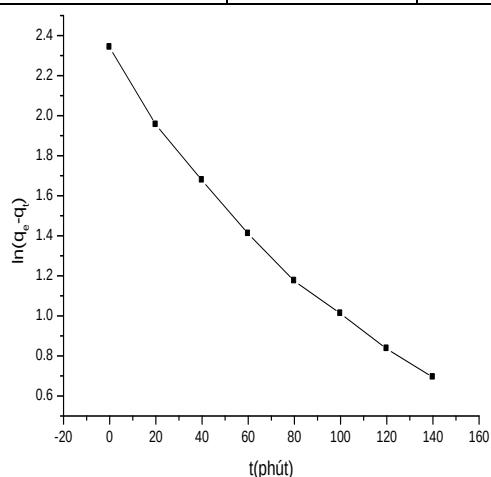


Hình 5. Đồ thị biểu diễn quá trình hấp phụ ion sắt vào Mn-diatomit

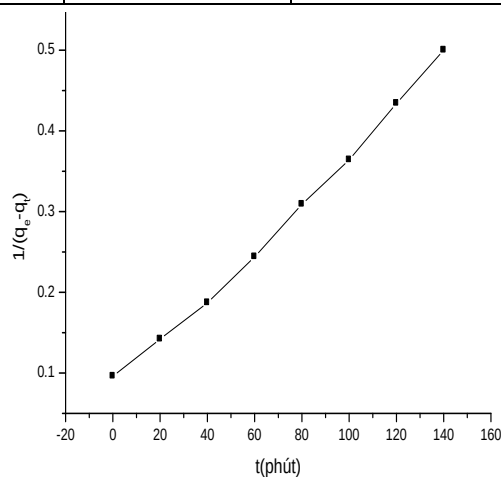
cao ($R_2 > 0,99$) đối với tất cả các nồng độ khảo sát. Các tham số như q_e tính toán từ mô hình gần với q_e thực nghiệm hơn nên có thể kết luận rằng mô hình hấp phụ bậc hai biểu kiến là mô tả tốt nhất cho quá trình hấp phụ ion sắt lên vật liệu điatomit.

Bảng 3. Các tham số động học của các mô hình động học

Mô hình	R^2	k	q_e (tính toán)	q_e (thực nghiệm)
Biểu kiến bậc 1	0,9699	$k_1 = 0,015$	9,69	10,4
Biểu kiến bậc 2	0.9954	$k_2 = 0,003$	10,39	10.4



Hình 6. Động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 của Fe(III) trên Mn-điatomit ($m_{\text{Mn-điatomit}} = 0,01 \text{ g}$; $V_{\text{Fe(III)}} 500 \text{ mg/l} = 100 \text{ ml}$)

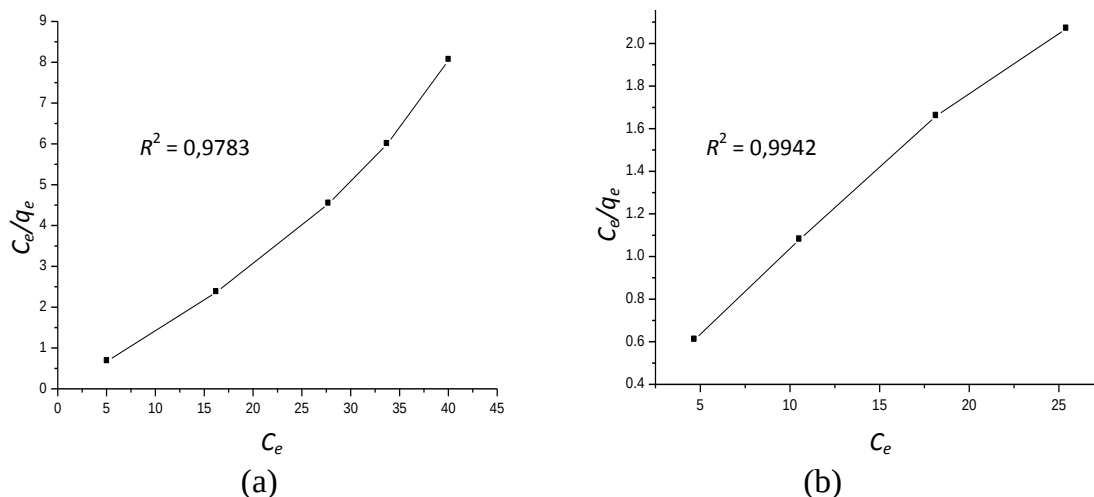


Hình 7. Động học hấp phụ biểu kiến bậc 2 của Fe(III) trên Mn-điatomit ($m_{\text{Mn-điatomit}} = 0,01 \text{ g}$; $V_{\text{Fe(III)}} 500 \text{ mg/l} = 100 \text{ ml}$)

3. Nghiên cứu cân bằng hấp phụ

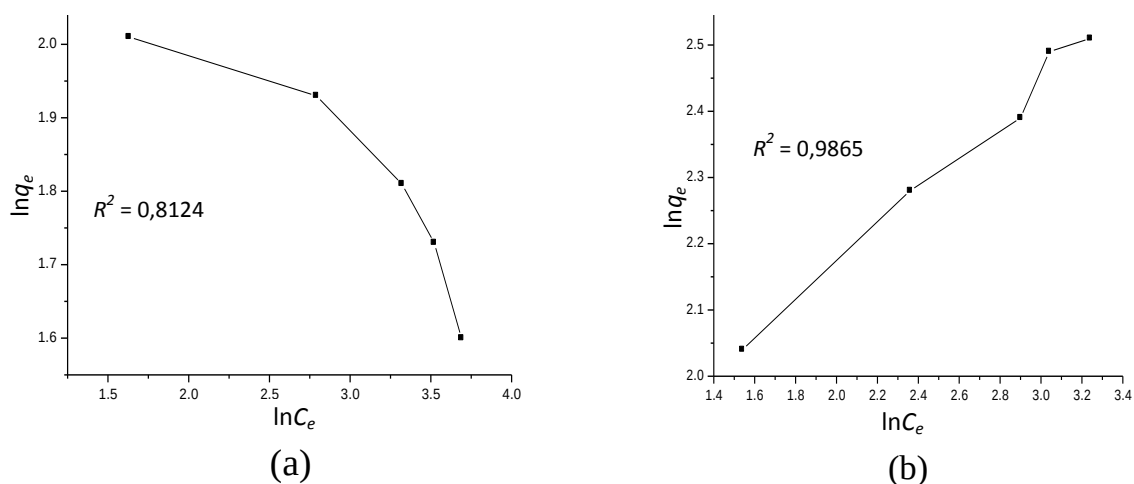
Kết quả khảo sát cân bằng hấp phụ ion sắt trên điatomit và Mn-điatomit sử dụng các mô hình Langmuir và Freundlich được trình bày ở hình 8 và hình 9. Đối với điatomit thì hệ số tương quan R của đường cong cân bằng hấp phụ đẳng nhiệt theo Langmuir cao hơn Freundlich, chứng tỏ quá trình hấp phụ ion sắt lên điatomit phù hợp với thuyết hấp phụ Langmuir hơn, tức chủ yếu hình thành lớp hấp phụ đơn trên điatomit.

Với Mn-điatomit hệ số tương quan R của đường cong cân bằng hấp phụ đẳng nhiệt theo Langmuir và Freundlich đều cao, chứng tỏ trên bề mặt Mn-điatomit hình thành lớp hấp phụ đơn lớp đồng thời với việc có mặt các tâm hấp phụ khác nhau về số lượng và năng lượng hấp phụ.



Hình 8. Đường cong cân bằng hấp phụ đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir của điatomit(a) và Mn-điatomit (b)

Dung lượng hấp phụ cực đại ion sắt được tính theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho thấy, đối với điatomit: $q_m(\text{điatomit}) = 4,859 \text{ mg/g}$, thấp hơn dung lượng hấp phụ cực đại đối với Mn-điatomit: $q_m(\text{Mn-điatomit}) = 14,347 \text{ mg/g}$. Như vậy bằng việc biến tính vật liệu điatomit, chúng tôi đã tạo ra vật liệu Mn-điatomit có khả năng hấp phụ ion sắt tăng đáng kể so với điatomit tự nhiên.



Hình 9. Đường cong cân bằng hấp phụ đẳng nhiệt theo Freundlich của điatomit(a) và Mn-điatomit (b)

III. KẾT LUẬN

Đã biến tính thành công điatomit bằng MnCl_2 và NaOH tạo ra vật liệu Mn-điatomit. Các đặc trưng cấu trúc vật liệu trước và sau khi biến tính đã được khảo sát bằng các phương pháp XRD, SEM, FT-IR, EDX, BET. Kết quả cho thấy việc biến tính đã tạo ra vật liệu Mn-điatomit có bề mặt được bao phủ đồng đều bởi các hạt

nano MnO₂, có diện tích bề mặt riêng đáng kể. Khả năng hấp phụ ion sắt được đánh giá về phương diện động học và đẳng nhiệt hấp phụ. Kết quả cho thấy động học hấp phụ tuân theo mô hình biểu kiến bậc hai, quá trình hấp phụ phù hợp tốt với mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Mn-điatomit có khả năng hấp phụ tốt hơn nhiều so với diatomit, thể hiện qua dung lượng hấp phụ cực đại của Mn-điatomit (14,347 mg/g) cao hơn diatomit (4,859 mg/g). Các kết quả thu được bước đầu mở ra khả năng áp dụng phương pháp biến tính diatomit bằng MnO₂ để tạo ra vật liệu hấp phụ có giá trị từ diatomit để xử lý, loại bỏ các ion kim loại nặng trong môi trường nước□

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Hossam Elden Galal Morsy Mohamed Bakr (2010), “Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications”, *Asian Journal of Materials Science* 2 (3): 121-136, 2010
- [2] Phạm Cẩm Nam, Nguyễn Xuân Hoàng, Nguyễn Bảo Vân, Trần Thanh Tuấn (2008), “Nghiên cứu sử dụng diatomit Phú yên làm phụ gia sản xuất xi măng và bê tông nhẹ”, *Tuyển tập Báo cáo “Hội nghị Sinh viên Nghiên cứu Khoa học lần thứ 6, Đại học Đà Nẵng*.
- [3] Đinh Quang Khiếu, Trần Thái Hòa, Trần Vĩnh Thiện (2010), “Nghiên cứu quá trình hấp phụ chất màu xanh metylen bằng diatomit Phú Yên : động học, nhiệt động học và đẳng nhiệt hấp phụ”, *Tạp chí Hóa học*, T.48 (2), tr. 163 – 168.
- [4] Majeda A.M Khraisheh, Yehya S. Al-degs, Wendy A.M.Mcminn (2003), “Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite”, *Chemical Engineering Journal*, 99, 177-184.
- [5] Paunkan S. Vassileva, Madlena S. Apostolova, Albena K. Detcheva, Elisaveta H. Ivanova, “Bulgarian natural diatomites: modification and characterization”, *Chemical papers* 67 (3) 342-349.
- [6] Phạm Cẩm Nam, Trần Thanh Tuấn, Lâm Đại Tú – Võ Đình Vũ (2009), “Xác định các đặc tính của nguyên liệu Diatomite Phú Yên bằng FT-IR, XRF, XRD kết hợp với phương pháp tính toán lý thuyết DFT”, *Tạp chí khoa học và công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, số 2 (31).
- [7] Yuan P., Daqing W., Zhongyu L. (2004), "The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study", *Applied Surface Science* 227, 30 -39.
- [8] Pusit Pookmanee, Pilaiporn Thippraphan, Sukon Phanichphant (2010), “Manganese chloride modification of Natural diatomite by using hydrothermal method”, *Journal of the Microscopy Society of Thailand* 24 (2), 99-102.
- [9] Pusit Pookmanee, Pilaiporn Thippraphan, Sukon Phanichphant (2011), “Removal of heavy metals from aqueous solution bay Natural and Modified Diatomite”, *Journal of the Microscopy Society of Thailand* 4 (2), 103-107.

Abstract**A study on the modification of Phu Yen diatomite to prepare an adsorbent for the removal of iron ions in water environment**

Natural diatomite was modified by manganese chloride. The characterization of natural and modified diatomite was investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and specific surface area (BET) analysis techniques. The morphology of both types of diatomite was generally cylindrical in shape with the range of particle size of 2-3 μm in width and 10-17 μm in length. The chemical compositions of natural and modified diatomite were determined by Fourier transform infrared (FT-IR) and energy-dispersive X-ray analysis (EDX). The surface area of modified diatomite (157.667 m^2/g) was higher than the surface area of nature diatomite (88.604 m^2/g). The capacity of adsorbing Fe^{3+} ion onto natural and modified diatomite was determined by UV-VIS spectrometry. Langmuir isotherm was employed to describe adsorption equilibrium. The saturation capacities were 14.35 mg/g modified diatomite for iron ion, respectively, while value of 4.86 mg/g is obtained for natural diatomite.

Key words: Diatomite, modified, surface area, adsorption, isotherm.