

NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ Mn(II) TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU GRAPHENE/BÙN ĐỎ

Nguyễn Thị Khánh Vân¹, Hà Xuân Linh^{2*}, Trần Thị Hương³,
Nguyễn Ánh Tuyết⁴, Hà Xuân Sơn^{4*}, Đặng Văn Thành⁴, Nguyễn Nhật Huy⁵

¹Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên,

²Văn phòng Đại học Thái Nguyên - Đại học Thái Nguyên,

³Chi cục Bảo vệ môi trường - Sở Tài nguyên và Môi trường tỉnh Thái Nguyên,

⁴Trường Đại học Y Dược - ĐH Thái Nguyên, ⁵Trường Đại học Bách Khoa - ĐHQG-HCM

TÓM TẮT

Nghiên cứu này được thực hiện nhằm mục đích loại bỏ mangan trong nước sử dụng vật liệu hấp phụ graphene/bùn đỏ (GR). Khả năng hấp phụ Mn(II) của vật liệu GR được khảo sát bằng phương pháp hấp phụ tĩnh. Ảnh hưởng của các điều kiện như pH (2-12), thời gian (30-180 phút) và nồng độ ban đầu của Mn(II) (5, 10, 15, 25, 50, 75, 100 và 150 mg/L) đã được khảo sát. Kết quả tìm được điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ Mn(II) thời gian đạt cân bằng hấp phụ 120 phút và pH 10. Quá trình hấp phụ Mn(II) phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và dung lượng hấp phụ cực đại đã được xác định là 33,67 mg/g và theo thực nghiệm là 33,12 mg/g. Kết quả hấp phụ Mn(II) trong nước ngầm, nồng độ của Mn(II) giảm từ 8,47 mg/L xuống 0,91 mg/L đạt hiệu suất 89,25%. Kết quả thu được hứa hẹn cho việc sử dụng các vật liệu GR để loại bỏ Mn(II) và các kim loại nặng ra khỏi môi trường nước cũng như việc mở rộng ứng dụng cho xử lý nước thải.

Từ khóa: Hấp phụ, graphene, Mn(II), bùn đỏ

MỞ ĐẦU

Mangan là nguyên tố tương đối phổ biến, đứng hàng thứ 3 trong các kim loại chuyển tiếp. Nếu ở hàm lượng nhỏ dưới 0,1 mg/L thì mangan có lợi cho sức khỏe. Tuy nhiên nếu hàm lượng Mn cao từ 1-5 mg/L sẽ gây ra không ít ảnh hưởng đến một số cơ quan nội tạng của cơ thể như giảm khả năng ngôn ngữ, giảm trí nhớ, giảm khả năng vận động liên quan đến tay và chuyển động của mắt, nếu nhiễm độc Mn lâu ngày có thể dẫn đến triệu chứng thần kinh không bình thường như dáng đi và ngôn ngữ bất thường [1]. Hiện nay, các phương pháp xử lý nước bị ô nhiễm Mn thường sử dụng là phương pháp hóa học, phương pháp hóa lý (phương pháp keo tụ, phương pháp hấp phụ, phương pháp trung hòa...), phương pháp sinh học (phương pháp hiếu khí và kỵ khí). Trong các phương pháp trên, phương pháp hấp phụ thường hay được lựa chọn do các vật liệu sử dụng làm chất hấp phụ tương đối phong phú, dễ điều chế, không đắt tiền, thân thiện với môi trường. Việc tận dụng lại chất thải công nghiệp sử dụng làm

vật liệu hấp phụ là xu hướng thu hút được nhiều quan tâm do ưu thế chi phí thấp [1, 2]. Tuy nhiên, nghiên cứu sử dụng vật liệu tổ hợp graphene/bùn đỏ làm chất hấp phụ Mn(II) trong môi trường nước hiện chưa có các công bố.

Bùn đỏ là chất thải sinh ra trong quá trình sản xuất oxit nhôm từ quặng bauxite theo công nghệ Bayer là nguy cơ gây ô nhiễm nguồn nước và môi trường nên khi chảy ra ngoài môi trường sẽ phá hủy hoặc làm nguy hại đến các sinh vật khi tiếp xúc với chúng, làm suy giảm chất lượng nước mặt và nước ngầm [2,3]. Tuy nhiên, bùn đỏ sau khi xử lý lại có thể sử dụng làm vật liệu hấp phụ để xử lý nước thải ô nhiễm [3,4]. Bên cạnh đó, hướng sử dụng graphene làm vật liệu hấp phụ là đề tài thu hút được rất nhiều các nhà khoa học tham gia nghiên cứu.

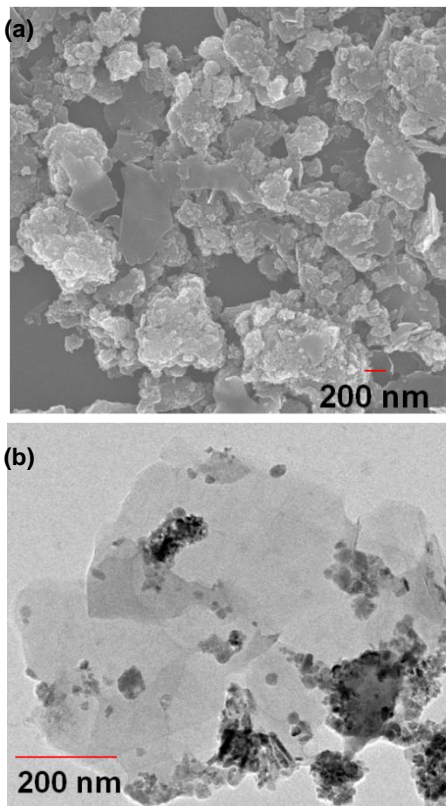
Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành hoạt hóa graphite sử dụng hỗn hợp bùn đỏ ướt và muối $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ thành vật liệu tổ hợp graphene/bùn đỏ (GR) ứng dụng làm chất hấp phụ để loại bỏ Mn(II) trong nước và bước đầu thăm dò xử lý nước ngầm bị ô nhiễm Mn (II) có nguồn gốc từ các hoạt động xả thải của

* Tel: 0914 584886, Email: haxuanlinh@tnu.edu.vn

khu vực sản xuất và sinh hoạt tại xã Hà Thượng, huyện Đại Từ, tỉnh Thái Nguyên.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu hấp phụ tổ hợp graphene/bùn đỏ được chế tạo theo phương pháp bóc tách điện hóa theo công bố trước đây của chúng tôi [9]. Hình 1 là ảnh SEM và TEM của vật liệu GR. Có thể thấy rõ, GR là tổ hợp của các hạt bùn đỏ và tấm graphene hình thành các cụm, có chứa cả các mảnh graphene và hạt nano các hạt bùn đỏ.



Hình 1. Ảnh SEM (a), TEM (b) của vật liệu GR

Các thí nghiệm hấp phụ tiến hành khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch, thời gian, nồng độ Mn(II) ban đầu đến hấp phụ Mn(II). Các thí nghiệm hấp phụ được tiến hành tại nhiệt độ phòng (25 ± 2 °C), nhiệt độ của dung dịch Mn(II) (25 ± 1 °C) sử dụng các bình tam giác 250 mL được lắc (máy lắc ngang HY-5A – Trung Quốc) với tốc độ 200 vòng/phút. Ảnh hưởng của pH ban đầu được tiến hành bằng cách cho 0,05 g GR vào 50,0 ml dung dịch Mn(II) có nồng độ 25 mg/L với các giá trị pH

khác nhau, từ 2,0 đến 12,0 trong 120 phút. Dung dịch pH được điều chỉnh bằng các dung dịch HNO₃ 0,1M và NaOH 0,1M. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ được thực hiện bằng cách cho 0,05 g GR vào 50,0 ml dung dịch Mn(II) có nồng độ ban đầu 25,0 mg/L lắc trong thời gian khác nhau (30-180 phút), thực hiện ở điều kiện pH tối ưu đã xác định được ở thí nghiệm ảnh hưởng của pH. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của Mn(II) được thực hiện bằng cách cho 0,05 g GR vào 50,0 ml dung dịch Mn(II) với nồng độ khác nhau (5, 10, 15, 25, 50, 75, 100 và 150 mg/L), thời gian hấp phụ 120 phút, điều chỉnh pH=10. Tiến hành khảo sát theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được dựa vào kết quả của việc khảo sát nồng độ đầu. Sau các quá trình trên, các mẫu được ly tâm ở tốc độ 4000 rpm trong 5 phút. Nồng độ Mn(II) trước và sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp UV-Vis trên máy Hitachi Shimadzu UH-5300 tại bước sóng 526 nm. Dung lượng hấp phụ tính theo công thức:

$$q = \frac{C_0 - C_{cb}}{m} \times V \quad (1)$$

Trong đó: V là thể tích dung dịch (L), m là khối lượng của chất hấp phụ (g), C₀ là nồng độ Mn(II) ban đầu (mg/L), C_{cb} là nồng độ Mn(II) khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/L), q là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g).

Dung lượng hấp phụ cực đại được xác định theo phương trình hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính:

$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{b \cdot q_{max}} \quad (2)$$

Trong đó: q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g), b là hằng số Langmuir.

Xử lý mẫu nước ngầm chứa Mn(II): Mẫu nước ngầm chứa Mn(II) được lấy tại giếng khoan nhà ông Đỗ Văn Định, thôn 6 - xã Hà Thượng - huyện Đại Từ - Tỉnh Thái Nguyên, thời gian lấy mẫu nước là 8h ngày 16 tháng 12 năm 2017. Nước được lấy và bảo quản

theo đúng QCVN09-MT:2015/BTNMT. Mẫu được xử lý Mn(II) theo phương pháp hấp phụ tĩnh. Cụ thể như sau: Lấy 1 bình tam giác dung tích 250 mL, có chứa 0,05 g GR, cho vào bình 50 mL nước chứa Mn(II). Thực hiện sự hấp phụ ở nhiệt độ phòng (~ 25 °C); thời gian lắc là 120 phút; pH= 6,5. Sau đó xác định nồng độ của ion Mn(II) trước và sau hấp phụ.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

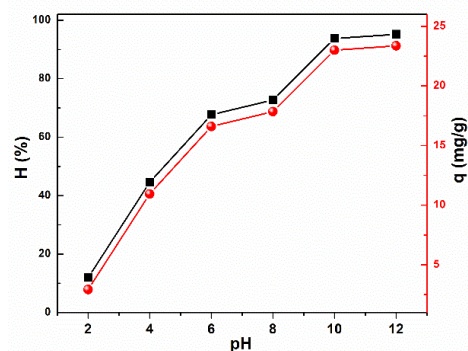
Ảnh hưởng của pH

Quá trình hấp phụ bị ảnh hưởng rất nhiều bởi pH của môi trường. Sự thay đổi pH của môi trường dẫn đến sự thay đổi về bản chất của chất bị hấp phụ, các nhóm chức bề mặt, thế oxy hóa khử, dạng tồn tại của hợp chất đó. Vì vậy, pH luôn là yếu tố đầu tiên và quan trọng ảnh hưởng tới tất cả các quá trình xử lý môi trường nước hiện nay. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ được thể hiện trên Hình 2. Nhận thấy, trong khoảng pH từ 2 ÷ 10 thì hiệu suất hấp phụ của ion Mn(II) tăng nhanh từ 11,89% lên 93,7%, trong khoảng pH từ 10 đến 12 thì hiệu suất hấp phụ tăng rất ít từ 93,7 lên 95,2 %. Sự ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Mn(II) của GR được giải thích như sau: Trong môi trường pH thấp, nồng độ ion H⁺ cao nên có sự cạnh tranh của ion H⁺ và sự tích điện dương trên bề mặt GR nên làm giảm sự hấp phụ Mn(II) của GR. Khi tăng pH thì nồng độ ion H⁺ giảm sự cạnh tranh hấp phụ, dẫn đến tăng hiệu suất hấp phụ Mn(II), bởi vậy quá trình hấp phụ Mn(II) ở đây có thể xảy ra phản ứng trao đổi ion H⁺- M²⁺ (M: kim loại) [1,6]. Vì vậy chúng tôi chọn pH tối ưu là 10 cho các nghiên cứu tiếp theo.

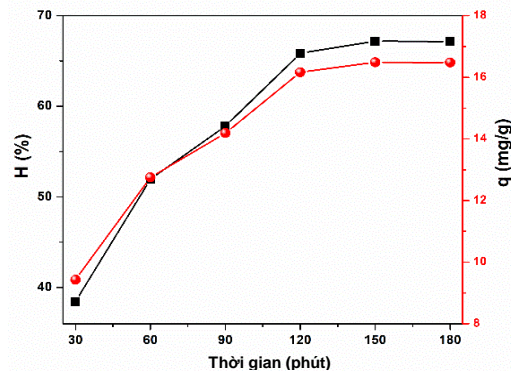
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian tới dung lượng hấp phụ được thể hiện trên Hình 3. Trong khoảng thời gian khảo sát từ 30 ÷ 120 phút, hiệu suất hấp phụ của GR đều tăng theo thời gian, từ 38,5% lên 65%, đó là do cân bằng hấp phụ chưa được thiết lập. Từ 120 ÷ 180 phút hiệu suất hấp phụ tăng chậm từ 65% đến 67% và dần ổn định (quá trình hấp

phụ đã đạt cân bằng). Kết quả này có thể giải thích là do việc sử dụng các vị trí hấp phụ trống trên bề mặt vật liệu hấp phụ. Trong giai đoạn đầu của quá trình hấp phụ, một số lượng lớn các bề mặt trống có sẵn để hấp phụ. Sau một thời gian hấp phụ, các bề mặt trống còn lại bị lấp đầy, do có ảnh hưởng của các phân tử chất tan trên bề mặt chất hấp phụ nên quá trình hấp phụ chậm và đạt cân bằng [7,8]. Do đó chúng tôi chọn thời gian 120 phút để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo đối với sự hấp phụ ion Mn(II).



Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ Mn(II)



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ Mn(II)

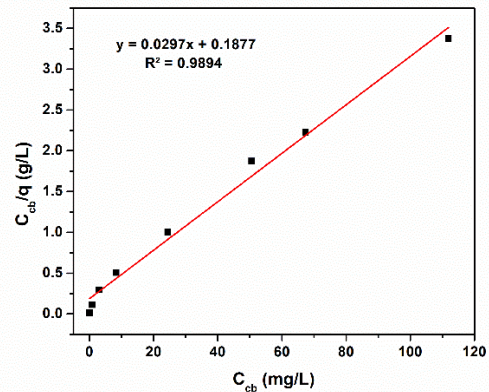
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ

Kết quả từ Bảng 1 cho thấy trong khoảng nồng độ khảo sát, khi tăng nồng độ đầu của dung dịch thì dung lượng hấp phụ tăng, còn hiệu suất hấp phụ của GR đối với Mn(II) giảm. Trong khoảng nồng độ ban đầu khảo sát từ 3,31 đến 144,98 mg/L hiệu suất hấp phụ của VLHP giảm từ 98,85 đến 22,84 % dung lượng hấp phụ tăng từ 3,273 đến 33,116

mg/g. Điều này có thể do thực tế là ở nồng độ thấp hơn cạnh tranh của các ion Mn(II) thấp, mật độ ion M(II) thấp hơn; do đó, tỷ lệ phần trăm hấp phụ cao hơn ở nồng độ thấp hơn. Tại nồng độ cao hơn, nơi độ bão hòa của các vị trí liên kết và sự cạnh tranh giữa các ion đối với các vị trí gắn kết trên bề mặt vật liệu hấp phụ do đó hiệu suất hấp phụ giảm.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ đầu của Mn(II) đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ của GR

C_o (mg/L)	C_{cb} (mg/L)	Q (mg/g)	H%
3,31	0,04	3,27	98,86
8,68	0,89	7,79	89,75
13,24	3,03	10,21	77,13
24,54	8,28	16,27	66,28
48,73	24,45	24,28	49,82
77,63	50,60	27,02	34,81
97,60	67,34	30,27	31,01
144,98	111,86	33,12	22,84



Hình 4. Sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb} đối với Mn(II)

Từ các kết quả thực nghiệm thu được khi khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ, ảnh hưởng của nồng độ đầu đến dung lượng hấp phụ. Chúng tôi tiến hành khảo sát cân bằng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Kết quả được trình bày ở Hình 4. Từ đồ thị Hình 4 biểu diễn sự phụ thuộc của C_{cb}/q (g/L) vào C_{cb} (mg/L) chúng tôi tính được dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} và hằng số Langmuir b như trong Bảng 2.

Bảng 2. Dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} và hằng số Langmuir b

q_{max} (mg/g) theo thực nghiệm	33,12
q_{max} (mg/g) theo mô hình	33,67
Hằng số Langmuir b	0,15

Bảng 3. Kết quả xử lý mẫu nước ngầm chứa Mn(II) theo phương pháp hấp phụ tĩnh

Ion	C^0 (mg/L)	C_{cb} (mg/L)	H%	Q (mg/g)
Mn(II)	8,47	0,91	89,25	7,56

Từ các kết quả thực nghiệm cho thấy mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả khá tốt sự hấp phụ Mn(II) của GR, điều này được thể hiện qua hệ số hồi quy của phương trình lớn hơn 0,989 cho thấy mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir là trùng hợp với các số liệu thực nghiệm và quá trình hấp phụ là đơn lớp. Kết quả này cũng khá phù hợp so với kết quả của một số nhóm nghiên cứu khác [7,8]. Kết quả xử lý mẫu nước ngầm chứa Mn(II) từ Bảng 3 cho thấy GR có khả năng tách loại ion Mn(II) khỏi mẫu nước ngầm tương đối tốt. Mẫu nước ngầm chứa ion Mn(II) với nồng độ là 8,47 mg/L, sau khi hấp phụ, hiệu suất hấp phụ cao lên tới 89,25%, nồng độ ion Mn(II) đã gần đạt mức tiêu chuẩn cho phép đối với nước cung cấp cho sinh hoạt theo QCVN09-MT:2015/BTNMT. Kết quả xử lý mẫu nước ngầm cho thấy, sau khi hấp phụ lần một nồng độ Mn(II) giảm từ 8,47 mg/L xuống 0,91 mg/L, hiệu suất đạt tới 89,25 % sau hấp phụ, gần đạt mức tiêu chuẩn cho phép đối với nước cung cấp cho sinh hoạt theo QCVN09-MT:2015/BTNMT. Kết quả này có thể giải thích như sau: Thứ nhất, nồng độ Mn(II) trong mẫu nước ngầm tương đối cao (gấp 85 lần so với tiêu chuẩn Việt Nam). Thứ hai, nước ngầm có chứa thêm các ion khác như As, Cd [9,11] nên sẽ dẫn đến sự hấp phụ cạnh tranh giữa các ion làm cho sự hấp phụ Mn(II) không đạt được hiệu suất tốt nhất. Do đó, chúng tôi tiến hành chạy cột để khắc phục [11]. Kết quả cho thấy, khi được chạy cột, GR có khả năng loại bỏ Mn(II) tốt hơn rất nhiều. Các mẫu nước chứa Mn(II) giảm xuống còn 0,249 mg/L đạt tiêu chuẩn QCVN09-MT:2015/BTNMT.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã ứng dụng thành công vật liệu GR hấp phụ Mn(II) trong nước và khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ bằng phương pháp hấp phụ tĩnh. Kết quả thu được như sau: Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 120 phút, pH hấp phụ tốt nhất là 10. Quá trình hấp phụ Mn(II) tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại theo mô hình $q_{\max} = 33,67$ mg/g và theo thực nghiệm là 33,12 mg/g.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài 03-B2017-TNA-47 và DH2017-TN01-04.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Emilia Grygo-Szymanko, Anna Tobiasz, Stanisław Walas (2016), "Speciation analysis and fractionation of manganese: A review", *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 80, pp. 112–124.
2. M. Gräfe, and C. Klauber (2011), "Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation", *Hydrometallurgy*, 108, pp. 46-59.
3. Sara J. Palmer, Mitchell Nothling, Kathleen H. Bakon, Ray L. Frost (2010), "Thermally activated seawater neutralised red mud used for the removal of arsenate, vanadate and molybdate from aqueous solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(1), pp. 147-154.
4. Eliane Cristina de Resende, Iara do Rosario Guimaraes Carvalho, Marcel Schlaf, Mario Cesar Guerreiro (2014), "Red Mud waste from the Bayer process as a catalyst for the desulfurization of hydrocarbon fuels", *RSC Advances*, 4(88), pp. 47287-47296.
5. Đặng Văn Minh, Nguyễn Duy Hải (2011), "Nghiên cứu khả năng sinh trưởng và hấp thu kim loại nặng của cây cỏ Vetiver, Dương xỉ và Sậy trên đất sau khai thác thiếc tại huyện Đại Từ, tỉnh Thái Nguyên" *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Thái Nguyên*, Tập 85, số 09/(1); tr 13 - 16.
6. Đỗ Trà Hương, Đặng Thị Thanh Xuân, Đào Việt Hùng (2013), "Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr(VI), Ni(II), Mn(II) của vật liệu cát phủ oxit nano Fe₂O₃", *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ*, 2(3), tr. 76-81.
7. Nguyễn Thị Tố Loan, Nguyễn Quang Hải và Lê Thị Bích Ngọc (2016), "Tổng hợp, nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và khả năng hấp phụ ion Mn²⁺ của oxit nano ZnO có pha tạp Fe³⁺", *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 21(2), tr. 36 – 41.
8. Ngô Thị Mai Việt (2015), "Nghiên cứu khả năng hấp phụ Mn(II), Ni(II) của vật liệu chế tạo từ sắt (III) nitrat, natri silicat và photphat", *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 20(4), tr. 269 – 276.
9. Ha Xuan Linh, Hoang Ngan Hanh, Nguyen Thi Trang Nhung, Nguyen Thi Thuy, Nguyen Thanh Hai, Dang Van Thanh, Nguyen Nhat Huy (2017), "Removal of Cd(II) from Aqueous Solutions Using Red Mud/Graphene Composite", *Proceedings of the 4th Congrès International de Géotechnique-Ouvrages -Structures*, ISBN 978-981-10-6712-9, pp. 1044-1050.
10. Abideen Idowu Adeogun, Mopelola Abidemi Idowu, Andrew Edwin Ofudje, Sarafadeen Olateju Kareem, Sikiru Akinyeye Ahmed (2013), "Comparative biosorption of Mn(II) and Pb(II) ions on raw and oxalic acid modified maize husk: kinetic, thermodynamic and isothermal studies", *Applied Water Science*, 3(1), pp. 167-179.
11. Hoàng Đức Thuận (2018), *Nghiên cứu khả năng xử lý ô nhiễm As và Mn trong môi trường nước của vật liệu tổ hợp graphen – bùn đỏ*, Luận văn thạc sĩ khoa học môi trường, Đại học Nông Lâm – Đại học Thái Nguyên.

ABSTRACT
**STUDY ON ADSORPTION OF Mn(II) IN WATER
USING GRAPHENE/RED MUD MATERIAL**

**Nguyen Thi Khanh Van¹, Ha Xuan Linh^{2,*}, Tran Thi Huong³,
Nguyen Anh Tuyen⁴, Ha Xuan Son^{4,*}, Dang Van Thanh⁴, Nguyen Nhat Huy⁵**

¹University of Science – TNU, ²Thai Nguyen University,

³Department of Natural Resources and Environment of Thai Nguyen province,

⁴University of Medicine and Pharmacy, ⁵Ho Chi Minh City University of Technology

This study aimed to remove Mn(II) from water using graphene/red mud material (GR) as an adsorbent. The adsorption of Mn(II) in water using GR material was investigated by batch adsorption experiments at room temperature. The effect of factors such as pH (2 – 12), contact time (30 – 180 min), and initial concentration of Mn(II) (5, 10, 15, 25, 50, 75, 100, and 150 mg/L) on the Mn(II) removal efficiency by GR material were investigated. Results showed that the time to reach adsorption equilibrium and the optimal pH value for adsorption of Mn(II) are 120 min and pH 10, respectively. The maximum monolayer adsorption capacity of GR calculated from Langmuir isotherms was found to be 33.67 mg/g and experimental adsorption capacity was found to be 33.12 mg/g at optimum conditions. The removal of Mn(II) in groundwater, sample was also tested and result showed nearly 90% removal efficiency. Therefore, GR acts as a promising adsorbent for the removal of heavy metals ion from wastewater.

Keyword: Adsorption, graphene, Mn(II), red mud.

Ngày nhận bài: 14/11/2018; Ngày hoàn thiện: 24/11/2018; Ngày duyệt đăng: 15/12/2018

* Tel: 0914 584886, Email: haxuanlinh@tmu.edu.vn