ISSN 2354-0575

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ NƯỚC CỦA VẬT LIỆU MnO_2

Nguyễn Thị Nguyệt, Trần Thị Trang, Nguyễn Trọng Quang, Nguyễn Thị Chúc, Đào Thị Nga
Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

Ngày nhận: 09/2/2016
Ngày xét duyệt: 10/3/2016

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, MnO_2 được chế tạo thành công bằng hai phương pháp hóa học và điện hóa. Khả năng hấp phụ của MnO_2 được khảo sát thông qua chỉ số nhu cầu oxy hóa học (chemical oxygen demand – COD) và chỉ số pH tại điểm không tích điện (PZC_{pH}) . Hình thái cấu trúc và kích thước của các hạt MnO_2 được khảo sát thông qua ảnh SEM. Bài báo cũng chỉ ra rằng khả năng hấp phụ có thể đạt tới gần mức bão hòa sau chỉ 1 giờ vào khoảng 91 - 95%. Giá trị pH tại điểm không tích điện đối với dung dịch nghiên cứu xấp xỉ 5,4 – 5,5.

Từ khóa: *MnO_2, COD, PZC_{pH}, xử lý nước sinh hoạt.*

1. Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, hiện tượng ô nhiễm môi trường nước ngày càng trở nên đáng báo động, vấn đề xử lý nước thải luôn là vấn đề được quan tâm hàng đầu của các nhà khoa học và xã hội. Xử lý nước bằng phương pháp hấp phụ được ưu tiên nghiên cứu vì khả năng hấp phụ cao, có thể tái sinh vật liệu. Trong các vật liệu đã nghiên cứu như Fe_2O_3, Fe_3O_4, C hoạt tính, MnO_2…, MnO_2 được chú ý hơn cả vì đặc điểm rẻ, dễ chế tạo và khả năng hấp phụ cao. Lijing Dong và cộng sự đã nghiên cứu khả năng hấp phụ của nhựa MnO_2 làm giảm hàm lượng Cd^{2+}, Pb^{2+} trong môi trường nước. Donglin Zhao và cộng sự cũng tiến hành nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu β-MnO_2 với Pb^{2+}, xác định dung lượng hấp phụ cực đại ở 20°C là 13,57mg/g.... Chính vì vậy, bài báo đưa ra phương pháp chế tạo và khả năng ứng dụng trong xử lý nước của vật liệu MnO_2.[1,5,6,7,8]

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu:

- MnO_2 được nghiên cứu chế tạo bằng phương pháp hóa học từ dung dịch $KMnO_4$ 5% và dung dịch $MnSO_4$ 5% và bằng phương pháp điện hóa từ dung dịch $MnSO_4$ 100 g/l và H_2SO_4 10 g/l.

Phương pháp nghiên cứu:

- Hình thái cấu trúc MnO_2 đã tổng hợp được nghiên cứu thông qua phương pháp hiển vi điện tử quét (scanning electron microscope – SEM). Thành phần tỷ lệ hợp thức của MnO_2 được nghiên cứu qua phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDS) đo được trên Hệ thống kính hiển vi điện tử quét kết hợp phân tích phổ tán xạ năng lượng Model – SU1510 – hãng sản xuất Hitachi High – Technologies, phòng SEM Khoa CNHH & Môi trường.

- Nghiên cứu khả năng hấp phụ trong xử lý nước thông qua thực nghiệm xác định chỉ số COD và PZC_{pH}.

3. Thực nghiệm

Trong nghiên cứu này, MnO_2 được tạo ra bằng hai phương pháp:

Phương pháp hóa học (i - MnO_2 hóa học): Nhỏ từ từ từng giọt $KMnO_4$ 5% vào dung dịch $MnSO_4$ 5%, gia nhiệt, khuấy đều ở 50-60°C trong 2h, sau đó để lắng trong 24h ở nhiệt độ phòng, lọc rửa kết tủa và sấy khô ở 80-90°C trong 8-10h thu được bột MnO_2.

Phương pháp điện hóa (ii- MnO_2 điện hóa): Điện phân dung dịch $MnSO_4$ 100 g/l và H_2SO_4 10 g/l ở mật độ dòng điện 5 A/dm^2. Nguồn cấp một chiều (Direct Current – DC). Sản phẩm thu được trên điện cực anot là MnO2 [3,6]

Khảo sát khả năng xử lý nước của MnO_2 chế tạo được thông qua chỉ số COD: Cân 1g mỗi loại vật liệu MnO_2 sau khi chế tạo cho vào 100ml mẫu nước lấy từ cùng một vị trí của ao phía sau trường ĐHSP Kỹ thuật Hưng Yên, lắc trong 1h, 3h, 5h sau đó lọc bỏ bột MnO_2, lấy dung dịch để tiến hành phân tích COD.

Đo chỉ số PZC_{pH}: Cân 0,1g vật liệu mỗi loại vào các cốc chứa 25ml KCl 0,1M đã được điều chỉnh pH về 2, 4, 6, 7, 8,10, 12 đậy kín, lắc đều để ổn định rồi đo lại các giá trị pH sau 1h gọi là pH_f: $\Delta pH = pH_f - pH_i$.

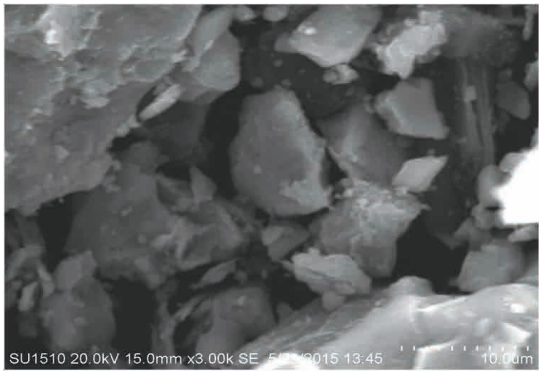
Tiến hành tương tự với dung dịch KCl 0,01M đã được chỉnh về pH_i 2, 4, 6, 7, 8, 10, 12.

Chỉ số PZC_{pH} được xác định chính là giá trị pH mà tại đó đồ thị mối quan hệ ΔpH – pH giao với trục hoành.

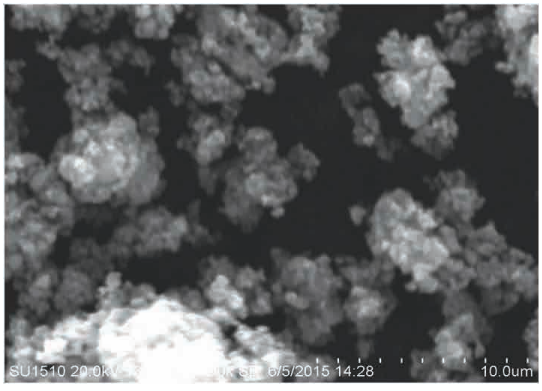
4. Kết quả và thảo luận

Hình thái bề mặt của MnO_2 chế tạo theo hai phương pháp được kiểm tra bởi phương pháp hiển vi điện tử quét (Hình 1).

Ảnh SEM cho thấy, MnO_2 hóa học có kích thước hạt khoảng 2÷4 µm, lớn hơn nhiều so với MnO_2 điện hóa có kích thước 0,5÷0,8 µm (gấp từ 2.5 đến 8 lần). Vật liệu có kích thước hạt càng nhỏ thì diện tích bề mặt càng lớn, khả năng hấp phụ càng cao. Như vậy có thể dự đoán MnO_2 điện hóa sẽ có khả năng hấp phụ tốt hơn.



a)

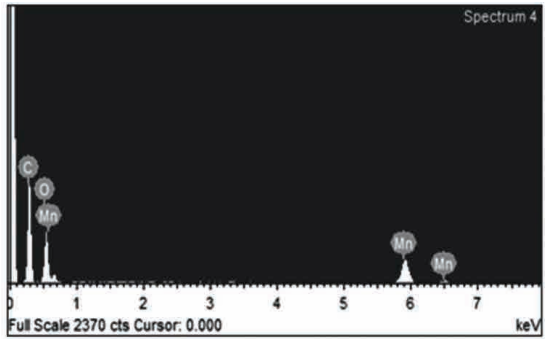


b)

Hình 1. *Ảnh SEM của bột MnO_2,*
(a) MnO_2 hóa học; (b) MnO_2 điện hóa

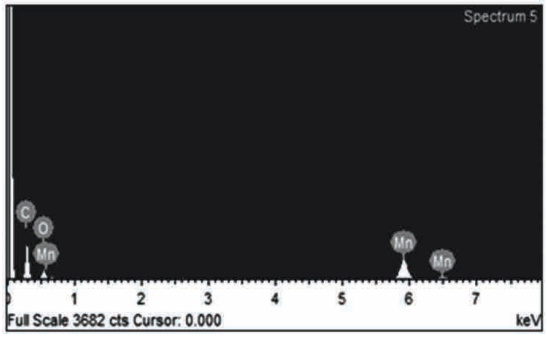
Thành phần nguyên tố của vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (Hình 2).

Element	Weight%	Atomic%
C K	38.42	60.58
O K	21.67	25.65
Mn K	39.92	13.76
Totals	100.00	



a)

Element	Weight%	Atomic%
C K	53.24	72.05
O K	19.61	19.92
Mn K	27.15	8.03
Totals	100.00	



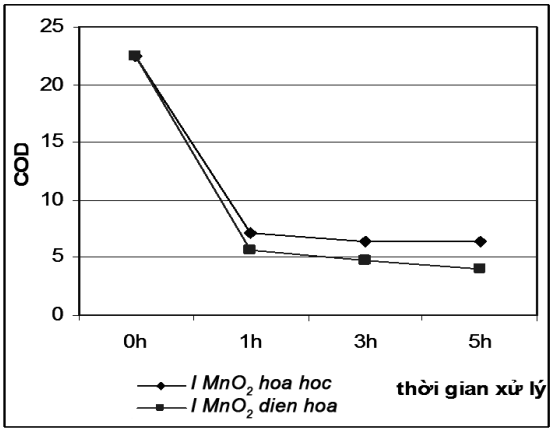
b)

Hình 2. *Phổ EDS các mẫu MnO_2,*
a) MnO_2 hóa học; b) MnO_2 điện hóa

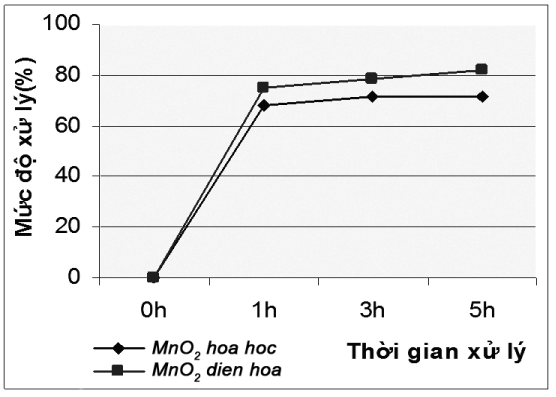
Phổ EDS ở Hình 2 cho thấy, dải píc chỉ gồm có các píc của Mn, O và C. Như vậy cả hai mẫu bột MnO_2 đều tinh khiết. Sự có mặt của nguyên tử C có thể được giải thích do vật liệu MnO_2 được dính lên băng dính cacbon trong quá trình chụp mẫu. Tỉ lệ thành phần của hai nguyên tố Mn và O trong cả hai mẫu gần tương đương tỉ lệ 1:2, đảm bảo tương ứng với công thức cấu tạo phân tử MnO_2.

Trong đánh giá môi trường nước có rất nhiều chỉ số được xác định, và COD là một chỉ số rất quan trọng. COD là nhu cầu (lượng) oxy cần thiết để oxy hoá các hợp chất hoá học trong nước bao gồm cả vô cơ và hữu cơ. Chỉ số COD càng nhỏ thì là lượng oxy cần để oxy hóa toàn bộ các chất trong nước càng nhỏ, nghĩa là hàm lượng các chất có trong nước càng nhỏ. Kết quả phân tích chỉ số COD của nước

trước và sau xử lý với hai dạng vật liệu MnO_2 được chỉ ra ở Hình 3.



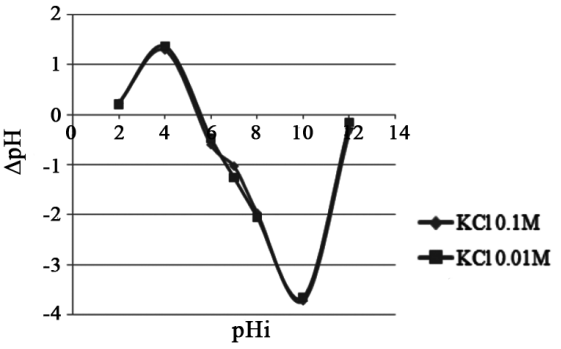
a)



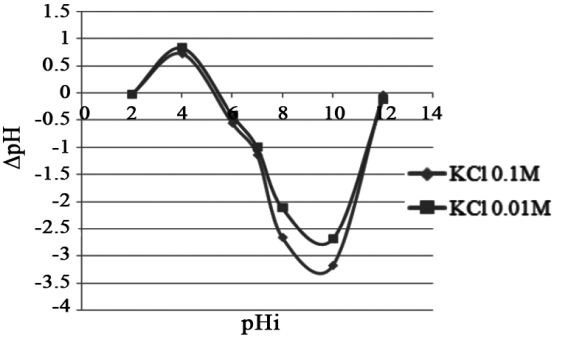
b)

Hình 3. *Đồ thị phân tích chỉ số COD của nước trước và sau xử lý với hai mẫu MnO_2, a) độ giảm chỉ số COD theo thời gian, b) Mức độ xử lý theo thời gian*

Nếu như lấy tỷ số giữa chỉ số COD sau khi xử lý và trước khi xử lý để đặc trưng cho mức độ xử lý của vật liệu thì đồ thị ở Hình 3 cho thấy khả năng xử lý nước của cả hai vật liệu MnO_2 đều rất lớn, đạt trên 60%. Tuy nhiên trong cùng một thời gian, mức độ xử lý của MnO_2 điện hóa cao hơn MnO_2 hóa học. Chẳng hạn, sau 3h mức độ xử lý của MnO_2 hóa học đạt tối đa 71,43%. MnO_2 điện hóa có mức độ xử lý cao đạt trên 80%. Điều đáng nói là cả hai dạng MnO_2 được tổng hợp đều gần như đạt mức hấp phụ bão hòa xấp xỉ 95% (MnO_2 hóa học) và 91.3% (MnO_2 điện hóa) so với mức hấp phụ cực đại chỉ sau 1 giờ hấp phụ. Trong nghiên cứu xử lý nước bằng các vật liệu hấp phụ như MnO_2 thì pH của nước (dung dịch) cũng ảnh hưởng đến cơ chế và khả năng hấp phụ. Do đó, chúng tôi đã tiến hành xác định điểm PZC_{pH} của vật liệu, kết quả này được thể hiện trên đồ thị Hình 4.



a)



b)

Hình 4. *Đồ thị xác định điểm đẳng điện của hai mẫu MnO_2 trong dung dịch KCl 0,1M và KCl 0,01M, a) MnO_2 hóa học, b) MnO_2 điện hóa*

Như đã nói, chỉ số PZC_{pH} được xác định chính là giá trị pH mà tại đó đồ thị mối quan hệ ΔpH – pH giao với trục hoành. So sánh 2 đồ thị Hình 4 cho thấy, chỉ số PZC_{pH} của cả hai mẫu MnO_2 trong các dung dịch KCl 0,1M và KCl 0,01M là gần như nhau. Chỉ số PZC_{pH} của MnO_2 hóa học là 5,5 và MnO_2 điện hóa là 5,4.

Khi pH của môi trường nhỏ hơn giá trị pH điểm không tích điện, bề mặt vật liệu sẽ tích điện dương làm tăng khả năng hấp phụ các anion như Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}….Và ngược lại, khi pH của môi trường lớn hơn giá trị pH điểm không tích điện, bề mặt vật liệu sẽ tích điện âm làm giảm khả năng hấp phụ các anion, tăng khả năng hấp phụ cation như As^{3+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}….[2,4]. Do vậy ta có:

+ Môi trường pH PZC_{pH} thì sẽ tăng khả năng hấp phụ các anion lên bề mặt vật liệu.

+ Môi trường pH PZC_{pH} thì sẽ tăng khả năng hấp phụ các cation kim loại nặng lên bề mặt vật liệu.

5. Kết luận

Bài báo này đã chỉ ra sự thành công trong việc chế tạo vật liệu MnO_2 theo cả phương pháp hóa học lẫn điện hóa. Khả năng xử lý nước của vật liệu này được chứng minh thông qua sự giảm chỉ số oxy hóa học COD. Trong hai phương pháp chế tạo thì

phương pháp hóa học tỏ ra là phương pháp chế tạo đơn giản dễ làm và kinh tế hơn, nhưng sản phẩm thu được lại có hiệu suất xử lý nước thấp hơn với phương pháp điện hóa. Do vậy trong thực tế ứng dụng chúng ta cần dựa trên yêu cầu chất lượng nước đầu ra và dựa vào tiềm lực kinh tế để lựa chọn phương pháp điều chế mẫu vật liệu sao cho thích hợp.

Bài báo cũng đã xác định được chỉ số PZC_{pH} của vật liệu (MnO_2) điều chế theo phương pháp hóa học và phương pháp điện hóa lần lượt là 5,4 và 5,5. Đây chính là căn cứ để chúng ta điều chỉnh pH của môi trường sao cho phù hợp với mục tiêu cần làm sạch là các anion hay là các cation như bài đã nêu ở trên.

Tài liệu tham khảo

[1]. Lưu Đức Hải, Đỗ Văn Ái, Võ Công nghiệp, Trần Mạnh Liễu, *Chiến lược quản lý và giảm thiểu tác động ô nhiễm asen tới môi trường và sức khỏe con người*, Tuyển tập hội thảo quốc tế "Ô nhiễm As: Hiện trạng tác động đến sức khỏe con người và giải pháp phòng ngừa", Hà Nội, tháng 9/2005.

[2]. Bùi Thị Kim Loan, *Điều chế và khảo sát đặc tính của MnO_2 đơn và MnO_2 trên chất mang TiO_2 từ phản ứng ozon hóa dung dịch $MnSO_4$.*

[3]. Lê Mậu Quyền, *Hóa học vô cơ*, NXB Khoa học Kỹ thuật, 2000.

[4]. David B. Vance (2001), "*Arsenic – Chemical Behavior and Treatment*", The Enviromental Technology.

[5]. Kenji Okitsu, Masaki Iwatani, et al…(2009), "*Sonochemical Reduction of Permanganate to Manganese Dioxide: The efects of H_2O_2 Formed in the Sonolysis of Water on the Rates of Reduction*", Elsevier.

[6]. Louis Theodore, Robert G. Kunz, et al…(2005), "*Nanotechnology Enviromental Implication and Solution*", A John Wiley & Sons, inc Publication.

[7]. Lijing Dong, Zhiliang Zhu, Hongmei Ma, YanlingQiu, Jianfu Zhao, (2010), "*Simultaneous adsorption of lead and cadmium on MnO_2 - loaded resin*", Journal of Environmental Sciences, Vol 22(2), pp 225-229.

[8]. Donglin Zhao, Xin Yang, Changlun Chen, Xiangke Wang, (2010), "*Effect of Environmental Conditions on Pb(II) Adsorption - MnO_2*", Chemical Engineering Journal, pp 1-7.

RESEARCH FABRICATION AND APPLICATION OF MnO_2 FOR WATER TREATMENT

Abstract:

In this work, MnO_2 were prepared successfully by chemical and electrochemical methods. The adsorption of the MnO_2 oxides were investigated by using the changes in COD index and PZC_{pH}. The Structural mophology and size of the MnO_2 oxide particles were study by SEM. It was revealed that the adsorption is reached to the quasi saturated state after only 1 hour, of about 95% the pH value at point of zero charge (PZC_{pH} value) of the obtained MnO_2 for the invesetigated solution, is considered as equal of about 5.4 ÷ 5.5.

Keywords: *MnO_2, COD, PZC_{pH}, water treatment.*