

THỬ NGHIỆM VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CỦA ASEN BẰNG MnO_2 CÓ KÍCH THƯỚC CỖ NANO TRÊN LATERITE BIẾN TÍNH NHIỆT

ThS. **Lê Thu Thủy** - Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà nội

Trần Hồng Côn - Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học quốc gia Hà Nội

Ứng dụng công nghệ nano là một hướng đi mới trong công nghệ xử lý nước hiện nay. Ở nghiên cứu này, chúng tôi đã tạo ra được vật liệu mangan dioxit (MnO_2) có kích thước nanomet được cố định trên laterite đã biến tính nhiệt làm vật liệu hấp phụ xử lý asen. Khi xử lý nước bị nhiễm asen bằng vật liệu này đã cho kết quả khá tốt, giảm được nồng độ asen xuống dưới tiêu chuẩn cho phép và có khả năng ứng dụng thực tế cao.

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, xử lý nước bị nhiễm asen trong các hộ gia đình đang là vấn đề môi trường rất được quan tâm bởi độc tính của nó đối với sức khỏe con người.

Có nhiều câu hỏi đặt ra và nhiều nhà khoa học trên thế giới đang tìm cách loại bỏ asen một cách an toàn ra khỏi nước ăn uống và sinh hoạt.

Công nghệ chế tạo vật liệu nano là một hướng đi đầy triển vọng đang được tập trung nghiên cứu, và là vật liệu kỹ thuật cao được ứng dụng hiện nay. Chính vì vậy mà trong nghiên cứu này, mục tiêu của chúng tôi là dùng laterite biến tính nhiệt làm chất mang để cố định MnO_2 vô định hình có kích thước nano làm vật liệu xử lý asen trong nước sinh hoạt.

2. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là nghiên cứu tạo mangan dioxit vô định hình có kích thước nanomet ứng dụng làm vật liệu hấp phụ asen và khảo sát khả năng loại bỏ asen trong nước bằng laterit đã biến tính và laterit mang MnO_2 vô định hình kích thước nanomet.

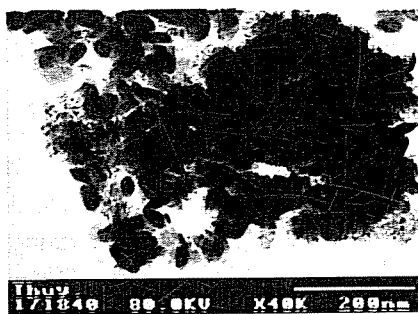
3. Phương pháp nghiên cứu

Các phương pháp thực nghiệm bao gồm:

- Tạo MnO_2 vô định hình có kích thước nanomet
- Tạo vật liệu hấp phụ
- Xác định cấu trúc vật liệu đã chế tạo được bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).
- Nghiên cứu việc loại bỏ asen trong nước ra khỏi các vật liệu đã chế tạo.

a. Nghiên cứu khả năng tạo MnO_2 vô định hình có kích thước nanomet

Thực hiện phản ứng giữa $KMnO_4$ dư và $MnSO_4$ với sự có mặt của etanol, sau phản ứng lấy kết tủa MnO_2 dạng huyền phù, sấy đến khối lượng không đổi, đo kích thước trên kính hiển vi điện tử quét, Kết quả hình ảnh cho thấy đã tạo ra được các hạt MnO_2 vô định hình có kích thước nanomet, hạt rất rõ nét với kích thước trung bình 30x70nm.



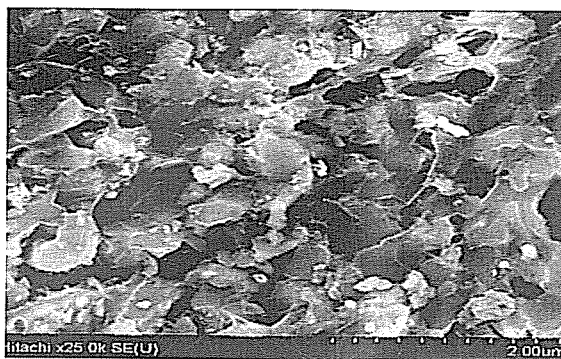
Hình 1. Hạt MnO_2 vô định hình, độ phóng đại 80000 lần

NGHIÊN CỨU & TRAO ĐỔI

b. Cố định MnO_2 vô định hình có kích thước nanomét lên vật liệu laterite biến tính nhiệt

Laterite đã biến tính nhiệt (được làm sạch) và sử

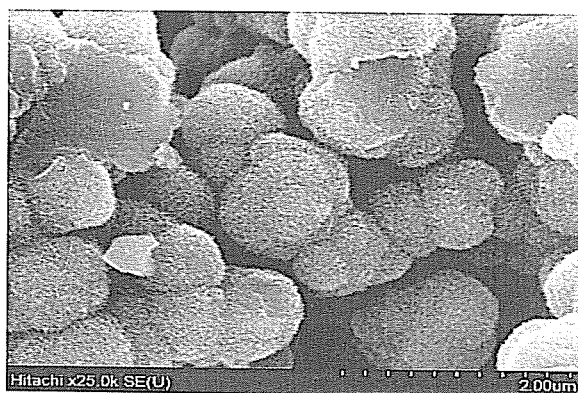
dụng làm chất màng để đưa mangan dioxit có kích thước cỡ nm cố định lên bề mặt. Xác định cấu trúc vật liệu trên TEM. Trước tiên chúng tôi chụp kích thước của laterite đã biến tính.



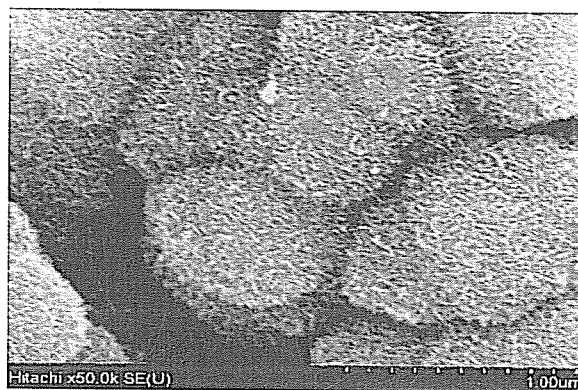
Hình 2 Hình ảnh bề mặt Laterite đã biến tính nhiệt, phóng đại 25000 và 10000 lần

Laterite đã biến tính nhiệt rất xốp giòn, có nhiều lỗ xốp (khe hổng). Lỗ xốp của các hạt Laterite đã biến tính nhiệt trung bình từ 200 – 600 nm. Do vậy, các hạt MnO_2 kích thước cỡ nanomet sẽ dễ dàng chui vào trong các khe hổng của các hạt biến tính. Cũng từ ảnh SEM của laterit qua biến tính nhiệt, cũng có thể thấy rằng vật liệu rất xốp, bề mặt là những hạt laterite bị thiêu kết nhẵn, bóng và các lỗ xốp xen kẽ. Chính vì vậy mà vật liệu này tuy có khả năng hấp phụ nhưng kém.

Nhưng trên bề mặt vật liệu laterit đã được phủ một lớp MnO_2 vô định hình, đây chính là những hạt MnO_2 được gắn khá đều đặn trên bề mặt các hạt laterite sau thiêu kết. Lớp màng nano MnO_2 trên bề mặt laterite bám rất chắc; qua các quá trình rửa, lắc trong dung dịch, chúng vẫn có hình dạng như cũ. Điều này rất quan trọng đối với yêu cầu của một vật liệu hấp phụ trong môi trường nước.



Phóng đại 25000 lần



Phóng đại 50000 lần

Hình 3. MnO_2 kích thước nano được cố định trên Laterit biến tính nhiệt

So sánh các hình ảnh vật liệu laterite chỉ biến tính nhiệt và vật liệu laterite biến tính nhiệt đã được phủ MnO_2 vô định hình kích thước nanomet thì thấy các hạt MnO_2 kích thước nanomet đã phủ một lớp trên bề mặt của vật liệu.

c. Nghiên cứu khả năng hấp phụ của laterite biến

tính nhiệt

Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ của laterite chỉ biến tính nhiệt được tiến hành hấp phụ với 100 ml dung dịch Asen(V) có nồng độ ban đầu 200ppb và 500ppb trong thời gian 8 giờ. Kết quả thu được trình bày trong bảng sau.

Bảng 1. Khả năng hấp phụ của laterite chỉ biến tính nhiệt

| C_0 (ppb) | C_i (ppb) | C_r (ppb) | Hiệu suất % |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 500 | 220,66 | 279,34 | 55,87 |
| 300 | 150,20 | 149,80 | 49,93 |
| 200 | 111,25 | 88,75 | 43,37 |
| 100 | 51,40 | 48,60 | 48,60 |

C_0 : Nồng độ Asen ban đầu trước khi hấp phụ;

C_i : Nồng độ cân bằng trong pha lỏng;

C_i : Nồng độ asen cân bằng trong pha lỏng;

C_r : Nồng độ asen cân bằng trong pha rắn.

Tải trọng hấp phụ cực đại của laterit biến tính nhiệt là 0,472 mg/g. Kết quả này tương đương với các

kết quả đã công bố của nhiều tác giả (xung quanh giá trị 0,5 mg/g).

Nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu phủ MnO_2 nm

Để xác định khả năng hấp phụ của vật liệu chúng tôi đã tiến hành khảo sát với các dung dịch asen(V) có các nồng độ ban đầu khác nhau.

Bảng 2. Khả năng hấp phụ của vật liệu

| C_0 (ppm) | C_0 thực tế (ppm) | pH trước | pH sau | C_i (ppm) | C_r (mg/g) | C_i/C_r |
|-------------|---------------------|----------|--------|-------------|--------------|-----------|
| 5 | 4,96 | 6,59 | 7,01 | 0,53 | 0,496 | 1,069 |
| 20 | 19,38 | 6,34 | 7,25 | 1,34 | 1,938 | 0,691 |
| 40 | 39,34 | 6,54 | 7,21 | 2,35 | 3,934 | 0,597 |
| 100 | 106,962 | 6,89 | 7,14 | 8,65 | 10,6962 | 0,809 |
| 500 | 508,317 | 6,72 | 6,69 | 54,67 | 50,8317 | 1,076 |

Vậy khả năng hấp phụ của các vật liệu laterit được phủ MnO_2 kích thước nanomet tăng đột biến từ khoảng 0,5 mg/g lên đến trên 100 mg/g. Điều này chỉ có thể xảy ra dưới tác động của hiệu ứng kích thước nanomet.

So sánh kết quả thu được với khả năng hấp phụ asen của các chất hấp phụ được tạo ra trước chúng tôi có nhận xét: từ laterite chỉ biến tính nhiệt có khả năng hấp phụ asen không cao, qua quá trình chế tạo vật liệu như trên chúng tôi đã tạo ra được vật liệu có khả năng hấp phụ asen cao hơn hẳn.

Như vậy khả năng hấp phụ asen cao đột biến của các loại vật liệu càng khẳng định tính ưu việt của vật liệu nano mà các vật liệu dạng khác không có.

d. Nghiên cứu khả năng ứng dụng của vật liệu phủ nano MnO_2

Khi nghiên cứu khả năng xử lý Asen trong phòng thí nghiệm với 1 gam vật liệu, tốc độ dòng 2 ml/phút, đường kính cột là 1cm, mẫu nước nghiên cứu được lấy tại hộ gia đình có nồng độ asen là 120,6 ppb đã thu được kết quả trong bảng dưới đây.

Bảng 3. Khả năng hấp phụ của vật liệu (nồng độ Asen đầu vào 120 (ppb))

| T.gian (ngày) | 1 | 2 | 3 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 27 | 29 | 31 | 33 | 35 | 37 | 39 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| Thể tích (lit) | 2.88 | 5.67 | 8.64 | 20.1 | 28.8 | 43.2 | 57.6 | 72 | 77.7 | 83.5 | 89.2 | 95 | 100 | 106 | 120 |
| Nồng độ (ppb) | - | - | - | - | - | - | 4.2 | 5.3 | 6.5 | 8.2 | 11.8 | 35.4 | 65.3 | 72.4 | 76.5 |

NGHIÊN CỨU & TRAO ĐỔI

Kết quả cho thấy, với 1 g vật liệu dùng để xử lý mà đã xử lý được và hàm lượng Asen giảm xuống dưới mức cho phép của TCVN và Tổ chức Y tế thế giới (0,01 mg/l)

4. Kết luận

Đã tạo ra được vật liệu MnO_2 có kích thước nanomet và chứng minh được điều này qua ảnh chụp SEM.

Đã cố định được các hạt MnO_2 kích thước nano lên laterit đã biến tính nhiệt

Tạo được vật liệu có tải trọng hấp phụ asen cao và khi xử lý nước bị nhiễm asen bằng vật liệu này đã cho kết quả khá tốt, giảm được nồng độ asen xuống dưới tiêu chuẩn cho phép.

Sản phẩm có khả năng ứng dụng thực tế cao.

Tài liệu tham khảo

1. Dạ Trạch (12/12/2005), *Vật liệu nano*, Vietsciencev
2. Con H. Tran, Hanh T. Nguyen, et al. *Investigation of Arsenic Releasing from Solid Phase into Water in the Earth's Crust (2000)*, *The Proceeding of the Fifth Inter. Conf. on Arsenic Exposure and Health Effects*, San Diego, CA, USA, July 2000.
3. Dang Van Can(2001), *Preliminary assessment of the distribution, removal and accumulation of arsenic in hydrothermal depond bearing high arsenic content*, *Scientific Technical Communication on Geology*. Department of Geology and Minerals of Vietnam, Hanoi 2001 (53-57).
4. Michael Berg, Walter Giger, Hong Con Tran, Hung Viet Pham, Pham Thi Kim Trang, Roland Schertenleib (2006), *Managing Arsenic in the Environment- from soil to human health*, pp.495-509, Chapter 29, CSIRO publishing, Australia
5. Nguyen Trong Uyen, Tran Hong Con, Pham Hung Viet, Hoang Van Ha (2000), *Investigation of Iron ore (Limonite) as a sobent for Arsenic removal from supplied water*. *Journal of Chemistry*, Vol. 38, No. 4, 2000.
6. Tran Hong Con et al (2000). *Arsenic contamination in sediment and groundwater of Red River Delta*. The 26th WEDC Conference: *Water, Sanitation and Hygiene: Challenges of the Millennium*. Dhaka, Bangladesh, 2000 (Oral Report).