

Dung lượng hấp phụ cực đại của γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe₂O₃ và α -Fe₂O₃ dạng nano đối với As(V) và As(III)

- Nguyễn Đình Trung
Trường Đại học Đà Lạt
Email: trungnd@dlu.edu.vn

(Bài nhận ngày 03 tháng 06 năm 2017, nhận đăng ngày 16 tháng 08 năm 2017)

TÓM TẮT

γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe₂O₃ và α -Fe₂O₃ dạng nano sử dụng làm vật liệu hấp phụ As(V) và As(III) đã được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa. Từ phổ XRD và ảnh chụp SEM đã xác định được các dạng γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe₂O₃ và α -Fe₂O₃, và là vật liệu nano có kích thước từ 15-30 nm. Tại pH = 6,0 dung lượng hấp phụ cực đại của α -FeOOH đối với As(V) và As(III) lần lượt là 77, 28 và 78,65 mg/g, còn của γ -FeOOH lần lượt

Từ khóa: Arsen; hấp phụ; γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃ nano

MỞ ĐẦU

Ngày nay do biến đổi khí hậu, tại một số vùng của tỉnh Lâm Đồng mùa nắng thường kéo dài dẫn đến mùa khô một số vùng thiếu nước. Để đáp ứng nhu cầu nước sinh hoạt, dân tại một số vùng thiếu nước tự khoan giếng khai thác nước ngầm. Trong tự nhiên, ô nhiễm arsen trong nước ngầm có thể đe dọa nghiêm trọng đến sức khỏe cộng đồng. Arsen được chứng minh là có liên quan tới sự gia tăng tỉ lệ các bệnh ung thư ở da, bàng quang, gan và phổi tại các khu vực có ô nhiễm [1-3]

Arsen tồn tại trong nước ngầm phổ biến ở 2 dạng vô cơ và hữu cơ, dạng vô cơ của arsen có độc tính cao hơn dạng hữu cơ [4]. Ngoài ra, As(III) có độc tính cao hơn As(V) đồng thời nó cũng khó bị loại bỏ hoàn toàn khỏi nước ngầm [5, 6]. Khi nước ngầm bị ô nhiễm arsen là vấn đề phổ biến, để xử lý và loại bỏ arsen ra khỏi nước ngầm, ngày nay có nhiều phương pháp được nghiên cứu như hấp phụ [7, 8], trao đổi ion [9, 10], thẩm thấu ngược [11,12], keo tụ [13, 14] và xử lý sinh học [15, 16].

là 63,75 và 88,99 mg/g, cao hơn so với γ -Fe₂O₃ và α -Fe₂O₃. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich phù hợp mô tả quá trình hấp phụ As(V) và As(III) bởi các dạng vật liệu nano oxide sắt. Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu, cũng như việc điều chế dễ dàng, giá thành thấp của FeOOH, làm cho nó trở thành chất hấp phụ hấp dẫn và đầy hứa hẹn trong việc xử lý arsen trong nước ngầm.

Trong số đó, phương pháp hấp phụ được cho là phương pháp hiệu quả và kinh tế nhất. Ngày nay nhiều loại vật liệu hấp phụ đã được nghiên cứu để loại bỏ arsen như các vật liệu hấp phụ sinh học, các khoáng oxide, than hoạt tính và các loại nhựa polymer [17-19].

Tính chất hấp phụ của vật liệu nano được ứng dụng để xử lý môi trường, ngày nay rất được chú ý nghiên cứu sử dụng. Trong đó các công trình đã công bố tập trung chủ yếu vào việc làm sạch arsen [20, 21]. Cả hai dạng As(III) và As(V) bị hấp phụ rất mạnh bởi các vật liệu nano (là các oxide của kim loại) do hấp dung lớn của các vật liệu nano đối với arsen. Nano oxide sắt là vật liệu dễ điều chế đồng thời nó có tính năng hấp phụ arsen rất tốt, theo các công trình nghiên cứu như của Tang và các cộng sự (2011) thì hấp dung tối đa của α -Fe₂O₃ đối với As(III) là 95mg/g, đối với As(V) là 47mg/g. Theo công trình nghiên cứu của S. R. Chowdhury và cộng sự (2010) hấp dung của hỗn hợp nano (Fe₃O₄- α -Fe₂O₃) đối với As(III) và

As(V) là 80 $\mu\text{mol/g}$ [22]. Công trình nghiên cứu của Mohammad Mosaferi và các cộng sự (2014) cho thấy hấp dung của nano sắt kim loại đối với As(III) là 12,2 mg/g và đối với As(V) là 14 mg/g [23]. Hiện tại, trong nước có một vài công trình của nhóm tác giả Lưu Minh Đại công bố ứng dụng nano oxide sắt dạng nano để hấp phụ arsen [24-26]. Tuy nhiên, nhóm công trình này tổng hợp nano oxide sắt bằng công nghệ đốt cháy gel. Trong khuôn khổ bài báo này, bổ sung thêm phương pháp tổng hợp các dạng nano oxide sắt bằng phương pháp kết tủa-đồng kết tủa hóa học. Đây là phương pháp đơn giản, chi phí thấp, dễ tiến hành và đồng thời cũng so sánh dung lượng hấp phụ cực đại của các dạng nano oxide kim loại tổng hợp được đối với arsen.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP



Hình 1. Thiết bị điều chế nano oxide sắt

1. Máy đo pH với điện cực thủy tinh để kiểm soát pH;
2. Bình phản ứng;
3. Máy khuấy từ gia nhiệt;
4. Thiết bị nhỏ giọt để điều chỉnh pH;
5. Thiết bị sục không khí (với tốc độ sục khí điều chỉnh được)
6. Bình rửa khí dung dịch rửa khí NaOH 40%

Điều chế $\gamma\text{-FeOOH}$: Hòa tan 12g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ trong 300 mL nước cất (lọc qua giấy lọc nếu có kết tủa), sục khí nitrogen 10 phút để đuổi sạch oxygen không khí có trong dung dịch, chỉnh pH của hệ phản ứng đến giá trị 6,5–6,8 có kết tủa màu xanh đen.

Dùng NH_4OH hay NaOH (1N) từ thiết bị nhỏ giọt để ổn định pH của hệ thống 6,5–6,8 trong suốt quá trình vừa sục khí tốc độ dòng 2 L/phút, vừa

Dung dịch chuẩn gốc As(V) và As(III) 1000 mg/L (Merck), dung dịch dùng cho nghiên cứu As(V) và As(III) được điều chế từ muối $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và As_2O_3 (Merk), HNO_3 (0,01–0,5 N) và NaOH (0,01–1N) được dùng để chỉnh pH khi cần thiết. Na_2CO_3 , NH_4OH , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (P.A) Trung Quốc.

Xác định arsen trong dung dịch bằng thiết bị AA 7000 - HVG1 Shimadzu, phân tích, xử lý số liệu, vẽ đồ thị bằng phần mềm Originlab 8.5.1

Điều chế các oxide kim loại dạng nano ($\gamma\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bằng hệ thiết bị được mô tả như Hình 1.

Trong suốt quá trình điều chế $\gamma\text{-FeOOH}$ và $\gamma\text{-FeOOH}$ nhiệt độ phản ứng duy trì ở 25 °C, tốc độ khuấy 1200 vòng/phút, duy trì pH bằng dung dịch tùy theo quy trình điều chế.

khuấy tốc độ 1200 vòng/phút nhiệt phản ứng 25 °C. Tủa màu xanh đen trong bình phản ứng chuyển sang màu vàng cam sau thời gian phản ứng, kết thúc quá trình phản ứng trong khoảng 20 phút, ly tâm 10 phút tốc độ 10.000 vòng/phút, rửa sản phẩm ($\gamma\text{-FeOOH}$) dùng cho nghiên cứu tiếp theo.

Điều chế $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: vẫn sử dụng quy trình trên đến giai đoạn kết thúc phản ứng (sau 20 phút) bổ

sung vào bình phản ứng 50 mL CH₃CH₂OH sau đó chỉnh pH đến 7 khuấy thêm 15 phút, và chỉnh nhiệt độ của bình phản ứng lên 90 °C vẫn tiếp tục khuấy trong vòng 4 h. Lúc này, trong bình phản ứng, hỗn hợp phản ứng chuyển từ màu vàng cam sang màu đen, kết thúc phản ứng, ly tâm với thời gian 10 phút tốc độ 10.000 vòng/phút, rửa sản phẩm (γ -Fe₂O₃) dùng cho nghiên cứu tiếp theo.

Điều chế α -FeOOH: Hòa tan 3g FeCl₂ 4H₂O trong 300 mL nước cất (lọc qua giấy lọc nếu có kết tủa) sau đó thêm vào bình phản ứng 33 mL dung dịch NaHCO₃ 1N, pH 7,5 trong hệ phản ứng được duy trì trong suốt quá trình vừa sục khí với tốc độ dòng 2L/phút, vừa khuấy tốc độ 1.200 vòng/phút nhiệt độ phản ứng 25 °C, phản ứng kết thúc sau 30 phút kết tủa màu xanh đen chuyển thành màu vàng lợt, ly tâm 10 phút tốc độ 10.000 vòng/phút, rửa sản phẩm α -FeOOH sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.

Điều chế α -Fe₂O₃: Theo phương pháp Điều chế α -FeOOH tuy nhiên, đến khi kết thúc quá trình (30 phút) bổ sung 50 mL CH₃CH₂OH vừa khuấy vừa đun hỗn hợp trên đồng thời tiếp tục sục khí 4 h nhiệt độ 90 °C hỗn hợp phản ứng chuyển từ màu vàng nhạt sang màu đỏ sậm (ly tâm 10 phút tốc độ 10.000 vòng/phút, rửa sản phẩm hỗn hợp sản phẩm α -Fe₂O₃ và Fe₃O₄ sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo. Tách loại Fe₃O₄ ra khỏi hỗn hợp (α -Fe₂O₃ và Fe₃O₄) bằng nam châm.

Xác định phổ XRD của vật liệu được chụp trên thiết bị nhiễu xạ Scintag-XDS-2000 với bước sóng Cu K α ($\lambda=1.54059$) và góc độ quét 2θ ở 44,9°C. Hình thái của vật liệu (SEM) được chụp trên máy Hitachi H-7500.

Nghiên cứu hấp phụ cực đại của từng vật liệu: Để xác định dung lượng hấp phụ cực đại của từng loại vật liệu nghiên cứu trong điều kiện pH 6.0 đối với arsen (vì nguồn nước ngầm tại Lâm Đồng nằm trong dãy 5,8–7,5) được tiến hành như sau:

Cân 0,1g chất hấp phụ cho vào bình tam giác 250 mL thêm vào đó 100 mL dung dịch As(V) hay As(III) với dãy nồng độ từ 40 đến 1000 mg/L tùy

theo điều kiện nghiên cứu. Nồng độ các ion trong thiết bị nghiên cứu không được điều chỉnh trong suốt quá trình hấp phụ. Bình hấp phụ được đậy kín và lắc trên máy lắc (IKA HS 260 basic USA) với tốc độ 180 vòng/ phút, liên tục 24 giờ để đảm bảo quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng, nhiệt độ thực hiện quá trình hấp phụ ở nhiệt độ phòng (25 °C), pH được duy trì ở pH= 6.0.

pH ban đầu đã được điều chỉnh đến giá trị pH=6.0 bằng dung dịch HNO₃ và NaOH (0,01 N) và sau đó được kiểm tra và điều chỉnh sau một khoảng thời gian là 2 giờ. Sau 24 h phản ứng, tất cả các mẫu được ly tâm 5 phút (universal 320-Germany) ở 10.000 vòng/ phút sau đó được lọc qua màng lọc 0,45 μ m và dịch lọc được phân tích arsen bằng AA 7000 - HVG1 Shimadzu. Quy trình này được thực hiện để nghiên cứu hấp phụ cực đại của các vật liệu hấp phụ nghiên cứu. Hàm lượng arsen hấp phụ được tính bởi sự thay đổi nồng độ ban đầu và hàm lượng còn lại của arsen trong dung dịch trên khối lượng của vật liệu hấp phụ.

Hàm lượng arsen bị hấp phụ được tính theo công thức sau:

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{B}$$

Trong đó q là hàm lượng arsen bị hấp phụ, hay dung lượng hấp phụ của vật liệu (mg/g chất hấp phụ); C_i và C_e là nồng độ kim loại trước và sau khi hấp phụ tương ứng, V thể tích dung dịch, B là khối lượng của vật liệu hấp phụ được sử dụng.

Nghiên cứu mô hình hấp phụ

Để nghiên cứu mô hình hấp phụ đẳng nhiệt của các vật liệu hấp phụ, điều kiện được thực hiện ở 25 °C và pH=6.0 và một dãy nồng độ đầu của As(III) và As(V) (40–1000 mg/L) theo quy trình mô tả ở trên.

Phương trình hấp phụ Langmuir

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Trong đó q_e là lượng As(V) và As(III) bị hấp phụ bởi vật liệu (mg/g), q_m dung lượng hấp phụ

cực đại của As(V) và As(III) C_e nồng độ đầu của 1 quá trình hấp phụ đạt cân bằng (mg/L) b hằng số tỷ lệ: hấp phụ/giải hấp.

Phương trình hấp phụ Freunlich

$$q_e = KC_e^{1/n}$$

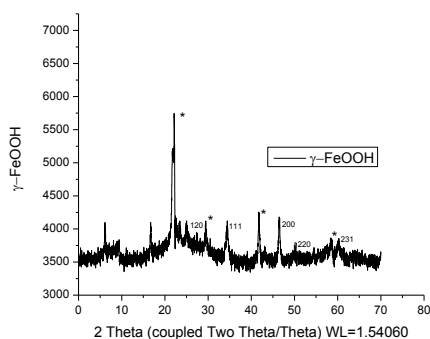
Với q_e là lượng As(V) và As(III) bị hấp phụ bởi vật liệu (mg/g), K, n là hằng số hấp phụ khi đạt trạng thái cân bằng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất của vật liệu hấp phụ

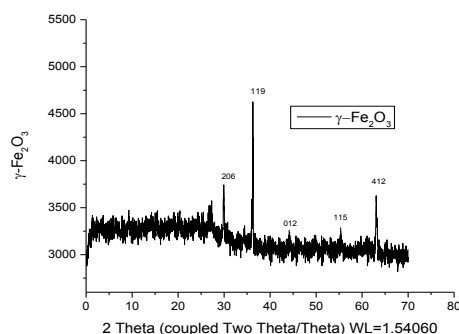
Để xác định tính chất vật liệu sử dụng cho nghiên cứu các phổ XRD và SEM của các loại vật liệu được thể hiện ở các hình sau:

Khi nghiên cứu phổ XRD của γ -FeOOH

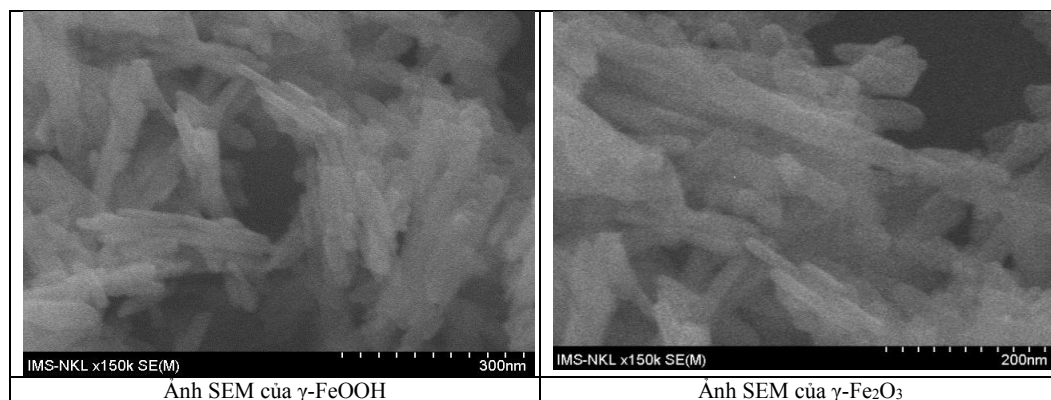


(Hình 2) thì thấy có xuất hiện những pick (*) đó là những pick tạp của γ -Fe₂O₃, khi đối chiếu với phổ XRD của γ -Fe₂O₃. Trong quá trình tổng hợp γ -FeOOH thì có sự chuyển hóa từ dạng γ -FeOOH sang dạng γ -Fe₂O₃ với hàm lượng rất nhỏ. Từ Hình 3 cho thấy dạng nano hình que (nano-rod) của γ -FeOOH và γ -Fe₂O₃ trong cùng 1 điều kiện chụp, kích thước dạng nano của γ -Fe₂O₃ nhỏ hơn γ -FeOOH có thể do bán kính phân tử của γ -FeOOH lớn hơn. Dạng nano hình que được tổng hợp khi sử dụng NH₄OH để tổng hợp, nếu như trong dung dịch phản ứng bổ sung 0,1N dung dịch NaCl và điều chỉnh pH bằng NaOH thì chúng có dạng hình lập phương.

Để điều chế dạng γ -FeOOH tinh khiết, khí sục vào bình phản ứng nhất định phải được lọc qua bình rửa khí để loại bỏ CO₂.



Hình 2. Phổ XRD của γ -FeOOH và γ -Fe₂O₃

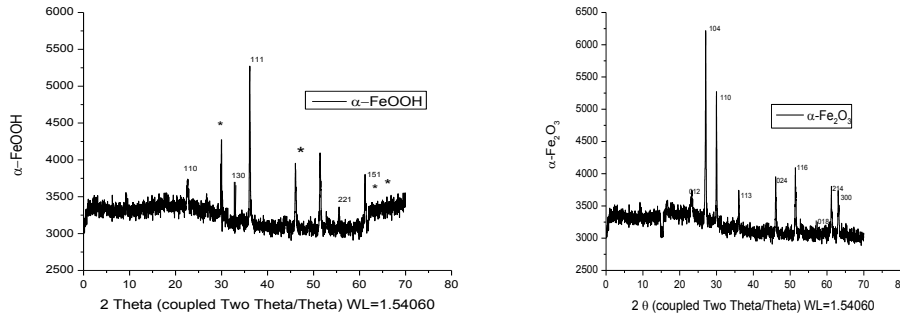


Hình 3. Ảnh SEM của γ -FeOOH và γ -Fe₂O₃

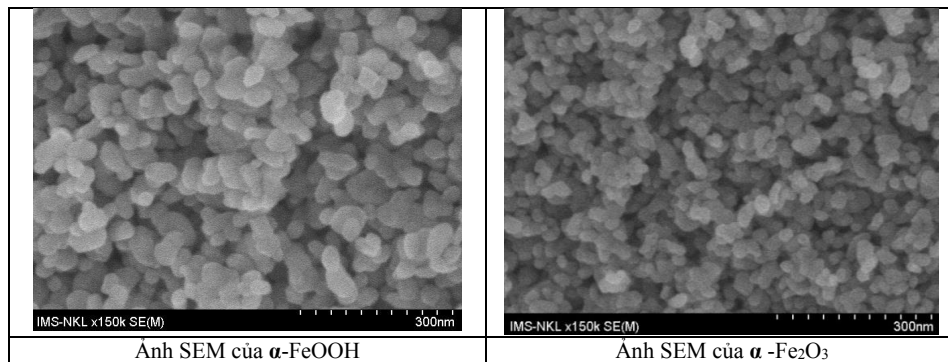
Khi nghiên cứu phổ XRD của α -FeOOH (Hình 4) thì thấy có xuất hiện những pick (*) đó là những pick tạp của α -Fe₂O₃, khi đối chiếu với phổ XRD của α -Fe₂O₃. Trong quá trình tổng hợp α -FeOOH thì có sự chuyển hóa từ dạng α -FeOOH sang dạng α -Fe₂O₃ trong quá trình oxy hóa với hàm lượng rất nhỏ. Từ Hình 5 cho thấy dạng nano

của α -FeOOH và α -Fe₂O₃ trong cùng 1 điều kiện chụp, kích thước của vật liệu là kích thước nano. Kích thước của α -Fe₂O₃ nhỏ hơn α -FeOOH.

Khi tổng hợp α -FeOOH trong suốt quá trình sấy khô không cần phải rửa khí để loại bỏ CO₂.



Hình 4. Phổ XRD của α -FeOOH và α -Fe₂O₃



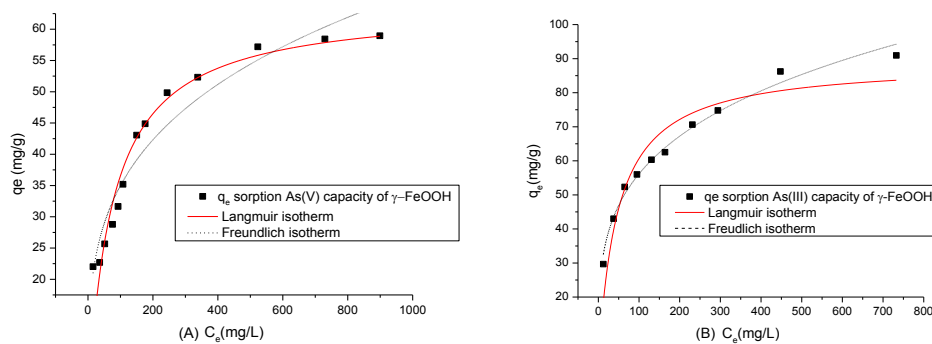
Hình 5. Ảnh SEM của α -FeOOH và α -Fe₂O₃

Qua kết quả nghiên cứu cho thấy các sản phẩm tổng hợp được là dạng vật liệu có kích thước nano (Hình 3 và Hình 5), kích thước trung bình 30nm, riêng với hai dạng γ -Fe₂O₃ và α -Fe₂O₃ có kích thước nhỏ hơn từ 15–20 nm. Từ các phổ XRD cho thấy khi tổng hợp các dạng FeOOH có lẫn tạp chất xuất hiện các pick tạp của γ -Fe₂O₃ khi tổng hợp γ -FeOOH và lẫn tạp α -Fe₂O₃ khi tổng hợp α -FeOOH, nguyên nhân do trong quá trình tổng hợp pH trong dung dịch có xu hướng giảm trong suốt quá trình cho nên phải có sự điều chỉnh pH liên tục, trong thời điểm thêm dung dịch kiềm vào để

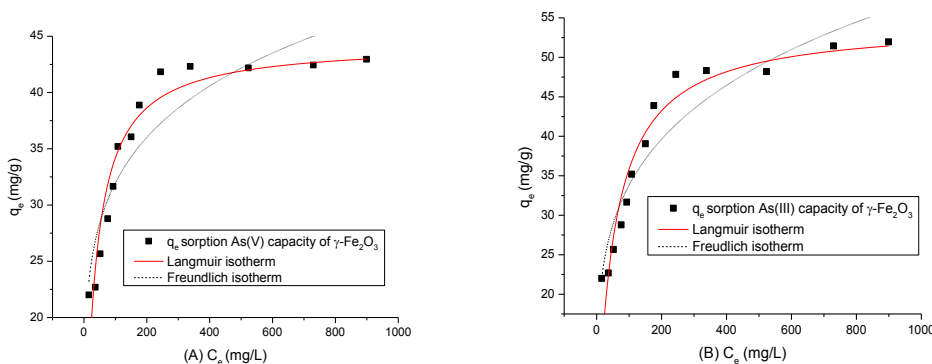
ổn định pH của dung dịch thì điều kiện phản ứng có thay đổi cục bộ tại bề mặt tiếp xúc, từ phổ XRD cho thấy γ -Fe₂O₃ và α -Fe₂O₃ sản phẩm tương đối tinh khiết.

Hấp dung cực đại của các vật liệu

Từ số liệu thực nghiệm, sử dụng phần mềm Originlab 8.5.1 xử lý, phân tích số liệu, xây dựng đồ thị. Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt của các vật liệu hấp phụ γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃ đối với As(V) và As(III) được thể hiện theo các Hình 6 và 7.



Hình 6. Mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich của As(V) (A) và của As(III) (B) lên chất hấp phụ γ -FeOOH



Hình 7. Mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich của As(V) (A) và của As(III) (B) lên chất hấp phụ γ -Fe₂O₃

Thông qua các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt được mô tả tại Hình 6 và 7 từ dữ liệu phân tích thông qua các mô hình thực nghiệm, các thông số của quá trình hấp phụ theo mô hình Langmuir và Freundlich đối với As(V) và As(III) trên vật liệu hấp phụ γ -FeOOH và γ -Fe₂O₃ ở pH= 6,0 được thể hiện ở Bảng 1.

Từ kết quả phân tích tại Bảng 1 cho thấy hai mô hình Langmuir và Freundlich phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ As(V) và As(III) trên vật liệu hấp phụ γ -FeOOH và γ -Fe₂O₃, giá trị R² của mô hình Langmuir từ 0,88 đến 0,92. Khi đạt trạng thái cân bằng, giá trị (b) là tỷ lệ hấp phụ/giải hấp của quá trình rất nhỏ từ 0,02–0,03 chứng tỏ quá trình đã đạt trạng thái cân bằng, dung lượng hấp phụ cực

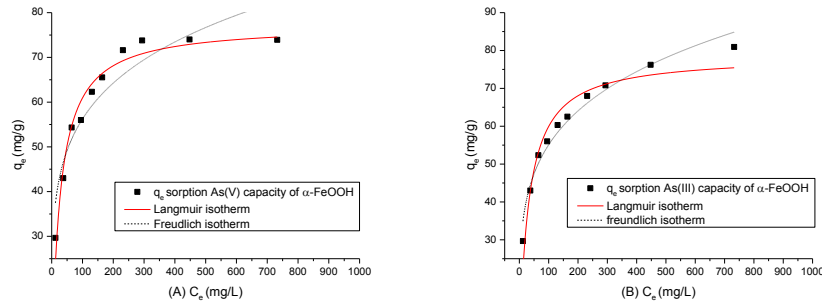
đại của γ -FeOOH ở pH= 6,0 đối với As(V) và As(III) là 63,75 và 88,99 mg/g và của γ -Fe₂O₃ đối với As(V) và As(III) là 44,41 và 54,39 mg/g một cách tương ứng. Giá trị R² của mô hình Freundlich từ 0,85 đến 0,98, giá trị 1/n trong mô hình Freundlich luôn nhỏ hơn 1 là phù hợp (Bảng 1).

Hình thái của γ -FeOOH và γ -Fe₂O₃ đều ở dạng hình que (Hình 3) và có kích thước nano. Kích thước của γ -Fe₂O₃ nhỏ hơn γ -FeOOH tuy nhiên hấp dung cực đại đối với cả hai dạng As(V) và As(III) của vật liệu γ -FeOOH cao hơn γ -Fe₂O₃, đồng thời dung lượng hấp phụ cực đại của γ -FeOOH đối với As(III) cao hơn so với As(V).

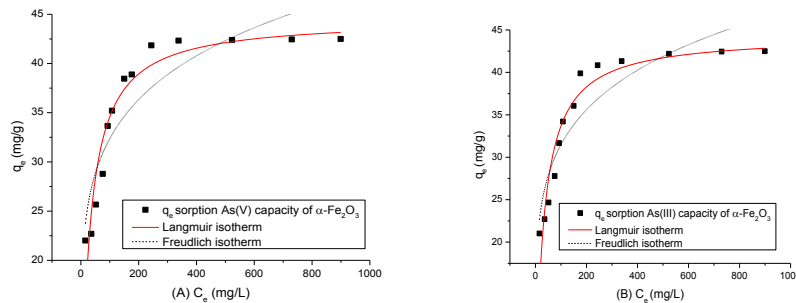
Bảng 1. Các thông số của phương trình hấp phụ Langmuir và Freundlich đối với As(V) và As(III) trên vật liệu hấp phụ γ -FeOOH và γ -Fe₂O₃ ở pH= 6,0

Vật liệu hấp phụ γ -FeOOH ở pH= 6,0			
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir			
Dạng arsen	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
As(V)	63,75	0,02	0,92
As(III)	88,99	0,02	0,89
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich			
Dạng arsen	K_F (L/mg)	$1/n$	R^2
As(V)	9,88	0,27	0,93
As(III)	16,95	0,26	0,98
Vật liệu hấp phụ γ -Fe ₂ O ₃ ở pH= 6,0			
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir			
Dạng arsen	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
As(V)	44,41	0,03	0,88
As(III)	54,39	0,02	0,91
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich			
Dạng arsen	K_F (L/mg)	$1/n$	R^2
As(V)	14,48	0,17	0,85
As(III)	11,75	0,23	0,89

Quá trình hấp phụ đẳng nhiệt của chất hấp phụ là α -FeOOH, α -Fe₂O₃ đối với As(V) và As(III) ở pH=6,0 được thể hiện qua Hình 8A, 8B, 9A và 9B



Hình 8. Mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich của As(V) (A) và của As(III) (B) lên chất hấp phụ α -FeOOH



Hình 9. Mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich của As(V) (A) và của As(III) (B) lên chất hấp phụ α -Fe₂O₃

Từ các thông số của quá trình hấp phụ theo mô hình Langmuir và Freundlich đối với As(V) và As(III) trên vật liệu hấp phụ α -FeOOH và α -Fe₂O₃ ở pH= 6,0 được thể hiện ở Bảng 2.

Thông qua các số liệu phân tích tại thể hiện tại Bảng 2, hai mô hình Langmuir và Freundlich phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ As(V) và As(III) trên vật liệu hấp phụ α -FeOOH và α -Fe₂O₃.

Giá trị R² của mô hình Langmuir từ 0,89 đến 0,95, khi đạt trạng thái cân bằng, giá trị (b) là tỷ lệ hấp phụ/giải hấp của quá trình rất nhỏ từ 0,03–0,04 chứng tỏ quá trình đã đạt trạng thái cân bằng. Dung lượng hấp phụ cực đại của α -FeOOH ở pH= 6,0 đối

với As(V) và As(III) là 77,28 và 78,65 mg/g và của γ -Fe₂O₃ đối với As(V) và As(III) lần lượt là 44,54 và 44,35 mg/g. Giá trị R² của mô hình Freundlich từ 0,82 đến 0,93, giá trị 1/n trong mô hình Freundlich luôn nhỏ hơn 1 là phù hợp (Bảng 2).

Hình thái của α -FeOOH và α -Fe₂O₃ đều ở dạng lập phương (Hình 5) và có kích thước nano. Kích thước của α -Fe₂O₃ nhỏ hơn α -FeOOH tuy nhiên hấp phụ cực đại đối với cả hai dạng As(V) và As(III) của vật liệu α -FeOOH cao hơn α -Fe₂O₃, dung lượng hấp phụ cực đại của α -FeOOH đối với As(III) và As(V) không khác biệt nhiều.

Bảng 2. Các thông số của phương trình hấp phụ Langmuir và Freundlich đối với As(V) và As(III) trên vật liệu hấp phụ α -FeOOH và α -Fe₂O₃ ở pH= 6,0

Vật liệu hấp phụ α -FeOOH ở pH= 6.0			
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir			
Dạng arsen	q _m (mg/g)	b (L/mg)	R ²
As(V)	77,28	0,04	0,95
As(III)	78,65	0,03	0,93
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich			
Dạng arsen	K _F (L/mg)	1/n	R ²
As(V)	23,15	0,19	0,87
As(III)	20,29	0,22	0,93
Vật liệu hấp phụ α -Fe ₂ O ₃ ở pH= 6.0			
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir			
Dạng arsen	q _m (mg/g)	b (L/mg)	R ²
As(V)	44,54	0,03	0,89
As(III)	44,35	0,03	0,90
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich			
Dạng arsen	K _F (L/mg)	1/n	R ²
As(V)	15,02	0,17	0,82
As(III)	13,90	0,18	0,84

Qua kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ của các vật liệu hấp phụ γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe₂O₃ và α -Fe₂O₃ đối với As(V) và As(III), quá trình hấp phụ tuân theo mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich.

Dung lượng hấp phụ cực đại đối với As(V) và As(III) của dạng FeOOH cao hơn so với dạng Fe₂O₃ trong cùng điều kiện nghiên cứu, dung lượng hấp phụ cực đại đối với As(III) của dạng γ -FeOOH cao hơn α -FeOOH.

KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe₂O₃ và α -Fe₂O₃ với kích thước từ 15-30nm làm vật liệu hấp phụ. Quá trình hấp phụ As(V) và As(III) trên 4 loại vật liệu, tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Dung lượng hấp phụ cực đại đối với As(V) và As(III) của các dạng FeOOH cao hơn so với dạng Fe₂O₃ trong cùng điều kiện nghiên cứu. Dung lượng hấp phụ cực đại của α -FeOOH đối với As(V) và As(III) là 77,28 và 78,65 mg/g; còn của γ -FeOOH lần lượt là 63,75 và 88,99 mg/g. Vậy loại vật liệu nano dạng FeOOH là loại vật liệu rất tiềm năng trong việc xử lý nước bị nhiễm bản arsen.

Lời cảm ơn: Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Bộ GD&ĐT cấp kinh phí cho nghiên cứu này, cảm ơn lãnh đạo Trường Đại học Đà Lạt tạo điều kiện để chúng tôi thực hiện đề tài nghiên cứu.

The maximum absorption capacities of γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ nanoparticles for As(V) and As(III)

• **Nguyen Dinh Trung**
Da Lat University

ABSTRACT

γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ nanoparticle adsorbents for As(V) and As(III) removal were prepared by a chemical co-precipitation method. In the XRD diagrams the oxides appeared in the form of γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃. These typical SEM images of the prepared samples were shown, which reveal that the nanoparticles were about 15–30 nm. The maximum adsorption capacities of α -

Keywords: arsenic; sorption; γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃ nano

FeOOH for As(V) and As(III) were 77.28 and 78.65 mg/g; and γ -FeOOH were 63.75 and 88.99 mg/g respectively and higher than those of γ -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ at pH= 6.0. The adsorption data accorded with Langmuir and Freundlich isotherms. The high adsorption capability and good performance on other aspects make the FeOOH nano particles being a promising adsorbent for the removal of As(V) and As(III) from groundwater.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S.Y. Tsai, H.Y. Chou, H.W. The, C.M. Chen, C.J. Chen, The effects of chronic arsenic exposure from drinking water on the neurobehavioral development in adolescence, *Neuro Toxicology*, 24, 747–753(2003).
- [2]. C.H. Tseng, C.K. Chong, C.P. Tseng, Y.M. Hues, H.Y. Chiou, C.C. Tseng, C.J. Chen, Long term arsenic exposure and ischemic heart disease in arseniasis hyperendemic villages in Taiwan, *Toxicology Letters*, 137, 15–21(2003).
- [3]. C.H. Tseng, T.Y. Tai, C. K. Chong, C.P. Tseng, M.S. Lai, B.J. Lin, H.Y. Chiou, Y.M. Hsueh, K.H. Hsu, C.J. Chen, Long term arsenic exposure and incidence of non-insulin-dependent diabetes mellitus: a cohort study in arseniasis-hyperendemic villages in Taiwan, *Environmental Health Perspectives*, 108, 847–851(2000).
- [4]. R.A. Yokel, S.M. Lasley, D.C. Dorman, The speciation of metals in mammals influences their toxico kinetics and toxico dynamics and therefore human health risk assessment, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, Critical Reviews*, 9, 1, 63–85 (2006).
- [5]. F.C. Knowles, A.A. Benson, The Biochemistry of Arsenic, *Trends in Biochemical Sciences*, 8, 5, 178–180 (1983).
- [6]. N.E. Korte, Q. Fernando, A review of arsenic (III) in groundwater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 21, 1, 1–39 (1991).
- [7]. H. Zhu, Y. Jia, X. Xu, H. Wang, Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 2–3, 1591–1596 (2009).
- [8]. A. Sperlich, A. Werner, A. Genz, G. Amy, E. Worch, M. Jekel, Breakthrough behavior of granular ferric hydroxide (GFH) fixed-bed adsorption filters: modeling and experimental

- approaches, *Water Research*, 39, 6, 1190–1198 (2005).
- [9]. X.L. Wu, L. Wang, C.L. Chen, A.W. Xu, X.K. Wang, Water-dispersible magnetite–graphene–LDH composites for efficient arsenate removal, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 43, 17353–17359 (2011).
- [10]. J. Kim, M.M. Benjamin, Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal, *Water Research*, 38, 8, 2053–2062 (2004).
- [11]. I. Akin, G. Arslan, A. Tor, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, Removal of arsenate [As(V)] and arsenite [As(III)] from water by SWHR and BW-30 reverse osmosis, *Desalination*, 281, 88–92 (2011).
- [12]. R.Y. Ning, Arsenic removal by reverse osmosis, *Desalination*, 143, 3, 237–241 (2002).
- [13]. A. Zouboulis, I. Katsoyiannis, Removal of arsenates from contaminated water by coagulation-direct filtration, *Separation Science and Technology*, 37, 12, 2859–2873 (2002).
- [14]. M.B. Baskan, A. Pala, A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate, *Desalination*, 254, 1–3, 42–48 (2010).
- [15]. T.M. Gihring, G.K. Druschel, R.B. McCleskey, R.J. Hamers, J.F. Banfield, Rapid arsenite oxidation by *Thermus aquaticus* and *Thermus thermophilus*: field and laboratory investigations, *Environmental Science and Technology*, 35, 19, 3857–3862 (2001).
- [16]. E.O. Omoregie, R.M. Couture, P. Van Cappellen, C.L. Corkhill, J.M. Charnock, Arsenic bioremediation by biogenic iron oxides and sulfides, *Applied and Environmental Microbiology*, 79, 14 (2013).
- [17]. M.M. Benjamin, R.S. Sletten, R.P. Bailey, T. Bennett, Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand, *Water Research*, 30, 11, 2609–2620 (1996).
- [18]. L. Dambies, T. Vincent, E. Guibal, Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances, *Water Research*, 36, 15, 3699–3710 (2002).
- [19]. D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents, critical review, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1–2, 1–53 (2007).
- [20]. H.J. Bates, D. Heil, Removal of arsenic from ground water by manganese dioxide-coated sand, *J. Environ. Envi.*, 126, 12, 1160–1172 (2000).
- [21]. J.G. Hering, P. Y. Chen, Arsenic removal from drinking water during coagulation, *J. Environ. Eng.*, 123, 8, 800–807 (1997).
- [22]. S.R. Chowdhury, Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and effect of phosphate on removal, *Journal of Environmental Management*, 91, 11, 2238–2247 (2010).
- [23]. M. Mohammad, N. Sepide, K. Alireza, N. Simin and A. H. Ahmad, Removal of Arsenic (III, V) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron stabilized with starch and carboxymethyl cellulose, *J. Environmental Health Science & Engineering*, 12, 74, 2–10 (2014).
- [24]. Lư Minh Đại, Nguyễn Thị Tố Loan, Tổng hợp γ - Fe_2O_3 kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel và nghiên cứu khả năng hấp phụ sắt, mangan, arsen, *Tạp chí Hóa học*, T.47, 6A, 260–264 (2009).
- [25]. Lư Minh Đại, Nguyễn Thị Tố Loan, Nghiên cứu khả năng hấp phụ arsen của vật liệu nano γ - Fe_2O_3 , *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T.14, 4, 155–159 (2010).
- [26]. Lư Minh Đại, Nguyễn Thị Tố Loan, Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano γ - Fe_2O_3 hấp phụ arsen, sắt và mangan, *Tạp chí Hóa học*, T.48, 4A, 180–184 (2010).