

# Loại bỏ arsenic khỏi nước bằng Zr- $\gamma$ -FeOOH dạng nano

Nguyễn Đình Trung, Lê Thị Hà Lan

<sup>1</sup>Trường Đại học Đà Lạt; <sup>2</sup>Trường PTTH Trần Phú, Đà Lạt

**Tóm tắt** – Zr- $\gamma$ -FeOOH dạng nano sử dụng làm vật liệu hấp phụ As(V) và As(III) được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa. So với  $\gamma$ -FeOOH, khả năng hấp phụ của loại vật liệu Zr- $\gamma$ -FeOOH thay đổi đáng kể. Tại pH = 7,0, dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với As(V) và As(III) lần lượt là 69,81 và 94,25 mg/g (tỷ lệ Fe:Zr = 1:0,5). Cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich phù hợp mô tả quá trình hấp phụ As(v) và As(III) bởi Zr- $\gamma$ -FeOOH. Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu này không thay đổi đối với As(v) và As(III) trong dãy pH từ 6,0 đến 8,0. Có sự hấp phụ cạnh tranh của các ion lạ với cả As(V) và As(III) trong quá trình hấp phụ tuân theo trật tự giảm dần từ phosphate, sulfate, ammonium, chloride, magnesium và calcium. Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu, biên độ rộng của pH hấp phụ cũng như việc điều chế dễ dàng, giá thành thấp của  $\gamma$ -FeOOH, làm vật liệu này trở thành chất hấp phụ hấp dẫn và đầy hứa hẹn trong việc xử lý arsenic trong nước ngầm.

**Index Terms** – As(V), As(III), hấp thu, Zr- $\gamma$ -FeOOH nano

## 1 MỞ ĐẦU

Trong tự nhiên, ô nhiễm arsenic trong nước ngầm có thể đe dọa nghiêm trọng đến sức khỏe cộng đồng. Arsenic 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]. Arsenic tồn tại trong nước ngầm phổ biến ở 2 dạng vô cơ của arsenic là As(V) ( $H_3AsO_4$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ ) và As(III) ( $H_3AsO_3$ ,  $H_2AsO_3^-$ ,  $HAsO_3^{2-}$ ) [4, 5]. Ngoài ra, As(III) có độc tính cao hơn As(V) đồng thời nó linh động cho nên khó bị loại bỏ hoàn toàn khỏi nước ngầm [6, 7].

Trong các quy trình xử lý arsenic trong nước, phương pháp hấp phụ được cho là phương pháp hiệu quả và kinh tế nhất so với phương pháp lọc qua màng, trao đổi ion; dễ dàng và an toàn nếu so sánh với phương pháp đồng kết tủa vì phương pháp này sinh ra khối lượng bùn lớn đồng thời không thể làm sạch arsenic trong nước ngầm.

Quy trình xử lý nước ngầm bằng hấp phụ là kỹ thuật đầy hứa hẹn bởi vì hệ thống đơn giản, ít tốn kém [8].

Trong các vật liệu hấp phụ loại bỏ arsenic khỏi nước ngầm, sắt (hydro)oxide (iron(hydro)oxides) bao gồm các dạng oxide sắt vô định hình, ferrihydrite [9], goethite [10] và akaganeite [11], là những chất được biết nhiều về khả năng hấp phụ arsenic của chúng. Tuy nhiên trong nước ngầm tại những vùng bị nhiễm ngoài arsenic ra thì thành phần của nó còn có các hợp phần khác như các  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , các thành phần này có ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ arsenic. Các nguồn nước ngầm tùy theo từng địa tầng hay các vùng khác nhau có pH khác nhau. Zirconium oxide có tính hấp phụ chọn lọc các anion chứa oxy như  $PO_4^{3-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  [12], ngoài ra dạng hydroxide zirconium bền vững trong môi trường kể cả acid, base, môi trường oxygen hóa hay môi trường khử [13]. Vì vậy, việc nghiên cứu phát triển loại vật liệu có khả năng hấp phụ tốt arsenic đồng thời thích ứng với mọi điều kiện môi trường nước ngầm là việc làm hữu ích. Xuất phát từ những vấn đề trên, trong khuôn khổ bài báo này chúng tôi tập trung nghiên cứu tổng hợp Zr- $\gamma$ -FeOOH bằng phương pháp đồng kết tủa đồng thời nghiên cứu khả năng hấp phụ loại bỏ arsenic khỏi dung dịch nước trong các điều kiện khác nhau.

## 2 VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Nguyên vật liệu

Dung dịch chuẩn gốc As(V) và As(III) 1000 mg/L (Merck), dung dịch sử dụng cho nghiên cứu As(V) và As(III) được điều chế từ muối  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  và  $As_2O_3$  (Merck).

Dung dịch gốc amonium (500 mg  $NH_4^+/L$ ), dung dịch chloride (500 mg  $Cl^-/L$ ), dung dịch

Ngày nhận bản thảo: 06-05-2017, ngày chấp nhận đăng: 15-05-2018, ngày đăng: 10-08-2018

Tác giả: Nguyễn Đình Trung-Trường Đại học Đà Lạt (e-mail: [trungnd@dlu.edu.vn](mailto:trungnd@dlu.edu.vn)) Lê Thị Hà Lan-Trường PTTH Trần Phú

sulfate (500 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ ), dung dịch phosphat (500 mg  $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ ), dung dịch calcium (500 mg  $\text{Ca}^{2+}/\text{L}$ ), dung dịch magnesium (500 mg  $\text{Mg}^{2+}/\text{L}$ ) được pha từ các muối  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  (Fisher, certified A.C.S.). Các dung dịch này sử dụng cho nghiên cứu tính hấp phụ cạnh tranh.

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  (0,01–0,5 N) và  $\text{NaOH}$  (0,01–1 N)  $\text{NH}_4\text{OH}$  được sử dụng để chỉnh pH khi cần thiết (P.A) Trung Quốc.

Xác định arsenic 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 Zr- $\gamma$ -FeOOH

Hòa tan hỗn hợp muối  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  theo chuỗi 1:1; 1:0,5; 1:0,25; 1:0 theo đơn vị mol (sao cho tổng lượng  $\text{Fe}^{2+}$  và  $\text{Zr}^{4+}$  là 0,3 mol/L) trong 300 mL nước cất 2 lần (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 bằng  $\text{NH}_4\text{OH}$  dung dịch phản ứng chuyển thành màu xanh đen, có kết tủa.

Sử dụng  $\text{NH}_4\text{OH}$  (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 (trong suốt quá trình sục khí pH của hỗn hợp phản ứng có chiều hướng giảm), vừa khuấy tốc độ 1200 vòng/phút nhiệt phản ứng 25°C. Dung dịch màu xanh đen trong bình phản ứng chuyển sang màu vàng cam nhạt sau thời gian phản ứng, kết thúc quá trình phản ứng trong khoảng 40 phút, ly tâm 10 phút với tốc độ 10000 vòng/phút, rửa sản phẩm để sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo [14, 15].

### Nghiên cứu quá trình hấp phụ arsenic của vật liệu Zr- $\gamma$ -FeOOH

Xác định khả năng hấp phụ của vật liệu Zr- $\gamma$ -FeOOH với tỷ lệ Zr:Fe khác nhau thu được sau khi điều chế. Cân 0,1 g 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), duy trì ở pH=7,0.

pH ban đầu đã được điều chỉnh đến giá trị pH=7,0 bằng dung dịch  $\text{HNO}_3$  và  $\text{NaOH}$  (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  $\mu\text{m}$  và dịch lọc được phân tích arsenic bằng AA 7000 - HVG1 Shimadzu, quy trình này được thực hiện trong suốt quá trình nghiên cứu. Hàm lượng arsenic hấp phụ được tính bởi sự thay đổi nồng độ ban đầu và hàm lượng còn lại của arsenic trong dung dịch trên khối lượng của vật liệu hấp phụ.

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

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

Trong đó q là hàm lượng arsenic 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= 7,0 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 tại thời điểm mà quá trình hấp phụ đạt cân bằng (mg/L), b hằng số tỷ lệ: hấp phụ/giải hấp.

### Phương trình hấp phụ Freundlich

$$q_e = K C_e^{1/n}$$

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.

Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu: Cân 0,1 g 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 200 mg/L dãy dung dịch được điều chỉnh pH ban đầu từ 4,0 đến 10,0. 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).

Khảo sát ảnh hưởng của một số các ion lạ lên quá trình hấp phụ cạnh tranh: Cân 0,1 g chất hấp phụ cho vào bình tam giác 250 mL thêm vào đó

100 mL dung dịch As(V) hay As(III) với nồng độ ban đầu là 200 mg/L đồng thời thêm các ion cần nghiên cứu như (Ca<sup>2+</sup>), (Mg<sup>2+</sup>), (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), (Cl<sup>-</sup>), (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) và (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) sao cho nồng độ các ion lạ trong dung dịch là 0, 5, 10, 15, 20, 30 mg/L. Quá trình hấp phụ được thực hiện tại pH=7,0 như mô tả ở trên.

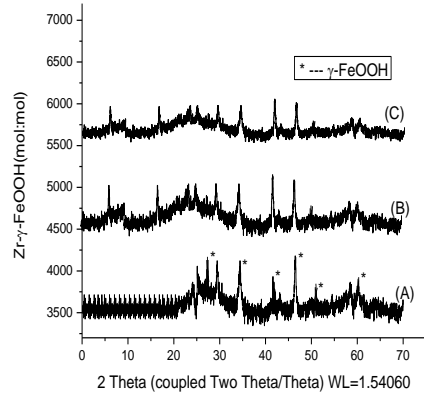
3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất của vật liệu hấp phụ

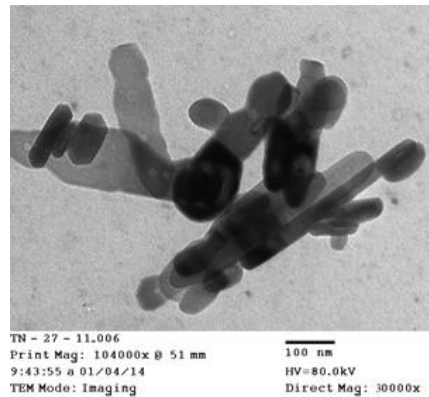
Để xác định tính chất vật liệu sử dụng cho nghiên cứu thông qua các phổ XRD và TEM của các loại vật liệu. Nghiên cứu phổ XRD của Zr-γ-FeOOH (Hình 1) cho thấy khi tỷ lệ Fe:Zr là 1:0 thì phổ đồ XRD của γ-FeOOH (A) tương đối rõ ràng khi so sánh với phổ γ-FeOOH tiêu chuẩn, khi tỷ lệ Fe:Zr là 1:0,5 (B), và 1:0,75 (C) thì tại vùng từ 0 đến 25 (2 theta) trên phổ đồ xuất hiện một số pick lạ. Đồng thời, cũng cùng một điều kiện chụp phổ như nhau tuy nhiên chiều cao của các pick đặt trung của γ-FeOOH giảm đi đáng kể khi lượng Zr tăng lên. Khi tỷ lệ Fe:Zr là 1:1 thì cấu trúc nano chuyển theo dạng hoàn toàn khác (Hình 2, phổ XRD không thể hiện tại bài báo này). Trong quá trình tổng hợp Zr-γ-FeOOH tránh sự chuyển hóa của γ-FeOOH sang các dạng khác của oxide sắt thì khí sục vào bình phản ứng nhất định phải được lọc qua bình rửa khí để loại bỏ CO<sub>2</sub>.

Hình 2 cho thấy dạng của vật liệu γ-FeOOH là hình que, có kích thước nano. Khi phóng to ảnh TEM của hình (A) thì thấy cấu trúc nano của γ-FeOOH có dạng hình trụ bát diện. Trong cùng một điều kiện chụp, kích thước dạng nano của Zr-γ-FeOOH khi tỷ lệ Fe:Zr là 1:0,5 (B) là dạng hình que chiều dài của dạng nano này lớn hơn so γ-FeOOH, tuy nhiên kích thước chiều rộng thì lại hẹp hơn. Kết cấu từng tinh thể Zr-γ-FeOOH có dạng tứ diện không rõ ràng. Khi tăng tỉ lệ Fe:Zr là 1:0,75 (C) thì kích thước từng que nano nhỏ lại tuy nhiên mạng lưới kết nối giữa các cấu trúc nano phức tạp hơn.

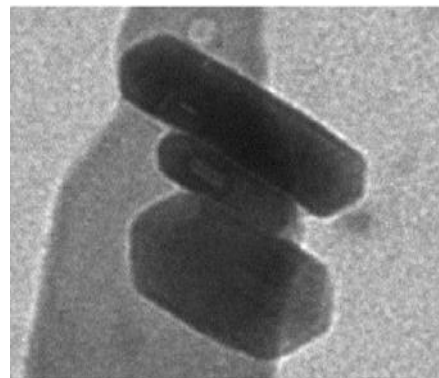
Kết quả nghiên cứu cho thấy khi tỉ lệ Fe:Zr là 1:0,75 (C) thì kích thước nano của Zr-γ-FeOOH nhỏ nhất nghĩa là diện tích bề mặt của loại vật liệu này là lớn nhất khi so sánh với 2 dạng kia. Có khả năng diện tích bề mặt tăng do cấu trúc đường hầm của cấu trúc nano mở rộng khi thêm Zr<sup>4+</sup> [15]. Khi tỉ lệ Fe:Zr là 1:1 thì hình thái của dạng nano hoàn toàn khác (Hình 2D).



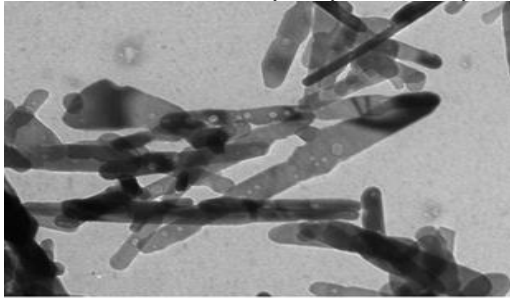
Hình 1. Phổ XRD của Zr-γ-FeOOH theo tỷ lệ (mol:mol)



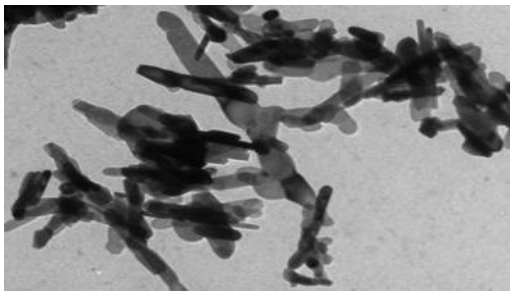
(A) γ-FeOOH



Hình phóng lớn γ-FeOOH



(B) Zr- $\gamma$ -FeOOH theo tỷ lệ (1:0,5)



(C) Zr- $\gamma$ -FeOOH theo tỷ lệ (1:0,75)



(D) Zr- $\gamma$ -FeOOH theo tỷ lệ (Fe: Zr = 1:1)

Hình 2. Ảnh TEM của Zr- $\gamma$ -FeOOH theo tỷ lệ (Fe: Zr = mol:mol)

### Quá trình hấp phụ arsenic của vật liệu Zr- $\gamma$ -FeOOH kích thước nano

Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu Zr- $\gamma$ -FeOOH theo tỷ lệ (Fe:Zr = mol:mol), khi tỷ lệ Fe:Zr thay đổi, lượng Zr<sup>4+</sup> tăng lên thì dung lượng hấp phụ đối với As(III) tăng đến tỷ lệ Fe:Zr = 1:0,75; khi tỷ lệ này là 1:1 thì dung lượng hấp phụ cực đại không tăng nữa. Nghiên cứu cấu trúc vật liệu tại (Hình D) cho thấy lúc này cấu trúc chuyển sang dạng khác. Đối với As(V) khi tăng hàm lượng Zr<sup>4+</sup> thì dung lượng hấp phụ tăng đáng kể.

Khi nghiên cứu mô hình hấp phụ, từ kết quả thực nghiệm được phân tích bằng phần mềm Originlab 8.5.1 các kết quả cho thấy hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich phù hợp với các quá trình hấp phụ. Khi tỷ lệ Fe:Zr = 1:0,75 thì dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu Zr- $\gamma$ -FeOOH là cao nhất đối với As(III) và As(V) lúc đó dung lượng hấp phụ đạt đối với As(V) là 69,92 mg/g R<sup>2</sup> là 0,92; đối với As(III) là 95,45 mg/g R<sup>2</sup> là 0,94. Khi so sánh độ tương thích của hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt đối với vật liệu Zr- $\gamma$ -FeOOH thì mô hình hấp phụ Freundlich có giá trị R<sup>2</sup> luôn lớn hơn R<sup>2</sup> của mô hình Langmuir với bất kỳ tỷ lệ Fe:Zr nào.

Kết quả nghiên cứu dung lượng hấp phụ cực đại đối với As(V) và As(III) của vật liệu Zr- $\gamma$ -FeOOH theo tỷ lệ (Fe:Zr = mol:mol) ở pH=7,0 (Từ Bảng 1 và Hình 3 và Hình 4B) cho thấy, khi tỷ lệ Fe:Zr = 1:0,5 thì hấp dung cực đại của cả hai dạng arsenic gần như đạt trạng thái cân bằng. Nếu xét về hiệu quả kinh tế để lựa chọn vật liệu hấp phụ thì tổng hợp vật liệu Zr- $\gamma$ -FeOOH nên chọn tỷ lệ Fe:Zr = 1:0,5 là hợp lý vì Fe luôn rẻ hơn Zr nhiều lần.

Vì các nguồn nước ngầm tùy theo từng địa tầng hay các vùng khác nhau có pH khác nhau, việc khảo sát hấp dung cực đại của vật liệu hấp phụ Zr- $\gamma$ -FeOOH ở tỷ lệ Fe:Zr = 1:0,5 đối với As(V) và As(III) theo dãy pH từ 4–10 (Hình 4A). Kết quả nghiên cứu cho thấy đối với loại vật liệu Zr- $\gamma$ -FeOOH, khả năng hấp phụ đối với As(III) khi pH<5, dung lượng hấp phụ cực đại thấp, nhưng khi pH từ 6–8 thì dung lượng hấp phụ cực đại ổn định và đạt giá trị cao nhất, nhưng khi pH>8 dung lượng hấp phụ cực đại giảm đáng kể. Đối với As(V), quá trình hấp phụ không ảnh hưởng nhiều trong dãy pH từ 5–8, khi pH>8 dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu cũng giảm đáng kể. Kết quả nghiên cứu này cũng tương đồng với một số công trình nghiên cứu khác. Từ kết quả nghiên cứu cho thấy loại vật liệu Zr- $\gamma$ -FeOOH hấp phụ As(III) trong biên độ pH từ 6–8 và As(V) là 5–8 đạt đến dung lượng hấp phụ cực đại, đối với loại vật liệu hấp phụ mà có biên độ pH ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của chúng rộng thì rất dễ áp dụng trong kỹ thuật xử lý nước ô nhiễm arsenic.

Arsenic tồn tại trong các nguồn nước tự nhiên chủ yếu với các trạng thái oxide hóa +3 hay As(III) và +5 hay As(V). Các dạng thủy phân vô cơ của asen gồm: H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> và H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Các hằng số phân ly của As(III) là pK<sub>A1</sub>=9,22; pK<sub>A2</sub>=12,10; pK<sub>A3</sub>=13,40. Ở khoảng pH (0–8,5) của nước tự

nhiên  $Eh > 0$ , hầu hết As(III) tồn tại ở dạng phân tử trung hòa  $H_3AsO_3$ . Các hằng số phân ly của As(V) là  $pK_{A1}=2,22$ ;  $pK_{A2}=6,96$ ;  $pK_{A3} = 11,5$ . Do đó, ở khoảng pH (0–8) khi  $Eh > 0$ , As(V) tồn tại ở dạng  $H_3AsO_4$  và dạng anion  $H_2AsO_4^-$  và dạng  $HAsO_4^{2-}$  [4]. Kết quả nghiên cứu cho thấy đối với vật liệu hấp phụ Zr-  $\gamma$ -FeOOH khoảng pH từ 6,0 đến 8,0 trong điều kiện  $Eh > 0$ , 3 dạng tồn tại của arsen đó là  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ ,  $H_3AsO_3$  bị hấp phụ. Tại các giá trị  $pH < 4$  và  $pH > 8$ , năng lực hấp phụ của vật liệu đối với cả hai dạng arsenic đều kém.

Nghiên cứu quá trình hấp phụ As(III) hay As(V) khi có các ion ( $Ca^{2+}$ ), ( $Mg^{2+}$ ), ( $NH_4^+$ ), ( $Cl^-$ ), ( $SO_4^{2-}$ ) và ( $PO_4^{3-}$ ) trên chất hấp phụ Zr-  $\gamma$ -FeOOH với (Fe:Zr = 1:0,5) ở  $pH=7,0$  kết quả thể hiện tại Hình 5.

Kết quả ở Hình 5 cho thấy đối với quá trình hấp phụ, khi trong hệ dung dịch tồn tại ( $Ca^{2+}$ ), ( $Mg^{2+}$ ) dung lượng hấp phụ cực đại của cả hai dạng As(III) hay As(V) không thay đổi.

Khi trong hệ dung dịch tồn tại ( $NH_4^+$ ), ( $Cl^-$ ) quá trình hấp phụ As(III) bị ảnh hưởng, tuy nhiên dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với As(III) không bị giảm nhiều. Riêng đối với As(V) thì khi nồng độ của ( $NH_4^+$ ), ( $Cl^-$ ) trong dung dịch cao mới ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ.

Đối với quá trình hấp phụ, khi trong hệ dung dịch tồn tại ( $SO_4^{2-}$ ) và ( $PO_4^{3-}$ ) dung lượng hấp phụ cực đại của cả hai dạng As(III) hay As(V) giảm đáng kể. Vì trong cấu trúc của vật liệu có thành tố là  $Zr^{4+}$ , hấp phụ các anion chứa oxygen [12].

Vậy nếu như trong quá trình hấp phụ As(III) hay As(V) hoặc trong dung dịch hấp phụ mà tồn tại 2 ion ( $SO_4^{2-}$ ) và ( $PO_4^{3-}$ ) thì dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu Zr-  $\gamma$ -FeOOH giảm đi đáng kể. Kết quả nghiên cứu này cũng có sự tương đồng với kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả (X. F Sun và CS 2013) [15].

Từ phổ XRD, hình SEM xác định được vật liệu tổng hợp được là Zr- $\gamma$ -FeOOH với tỷ lệ (Fe:Zr mol:mol), có kích thước nano mét. Dung lượng hấp phụ cực đại của dạng vật liệu này đối với hai dạng As(III) và As(V) cao hơn so với  $\gamma$ -FeOOH. Quá trình hấp phụ hai dạng arsenic tuân theo mô hình hấp phụ Langmuir và Freudlich. Dạng vật liệu Zr- $\gamma$ -FeOOH có hấp phụ cực đại đối với arsenic ở dãy pH từ 6,0 đến 8,0. Với biên độ dao động của pH rộng như vậy đây là loại vật liệu đầy hứa hẹn trong việc xử lý nước ngầm ô nhiễm arsenic. Trong môi trường hấp phụ cạnh tranh thì 2 ion ( $SO_4^{2-}$ ) và ( $PO_4^{3-}$ ) ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ arsenic, vấn đề này gợi mở ra một hướng nghiên cứu đối với loại vật liệu này khi xử lý đồng thời arsenic và hai dạng anion ( $SO_4^{2-}$ ), ( $PO_4^{3-}$ ) thường có trong nước thải của làng nghề.

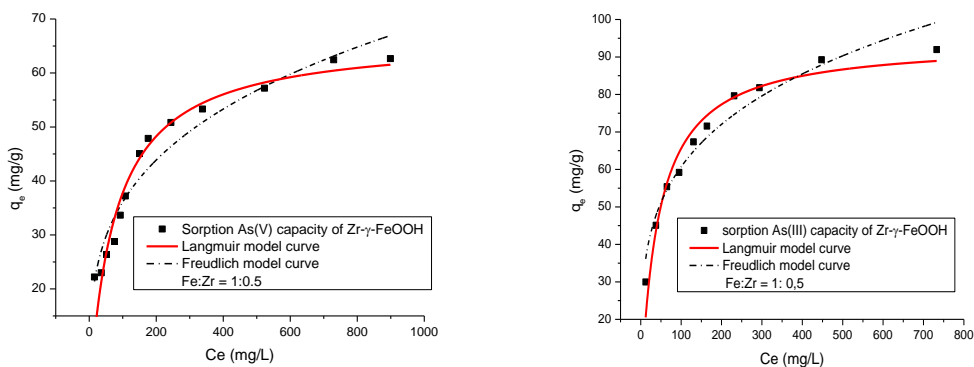
#### 4 KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được vật liệu Zr- $\gamma$ -FeOOH có kích thước nano mét. Quá trình hấp phụ As(III) và As(V) của vật liệu này tuân theo mô hình hấp phụ Langmuir và Freudlich. Dạng vật liệu tổng hợp được khi tỷ lệ (Fe:Zr = 1:0,5(mol)), có hấp phụ cực đại đối với As(III) là 94,25 mg/g còn đối với As(V) là 69,81 mg/g ở điều kiện  $pH=7,0$ . Hấp phụ cực đại của quá trình đạt giá trị cực đại và ổn định với biên độ của pH từ 6,0 đến 8,0, trong môi trường hấp phụ cạnh tranh thì 2 ion ( $SO_4^{2-}$ ) và ( $PO_4^{3-}$ ) ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ arsenic. Đây là dạng vật liệu đầy hứa hẹn dùng trong việc xử lý nước ngầm hay nước thải công nghiệp ô nhiễm arsenic đồng thời với ( $SO_4^{2-}$ ) và ( $PO_4^{3-}$ ).

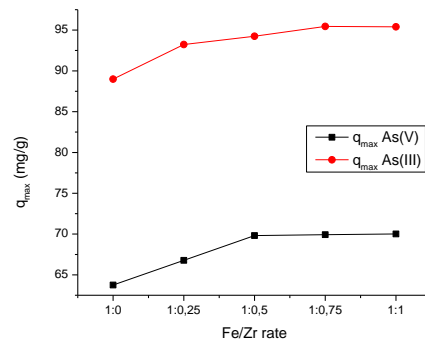
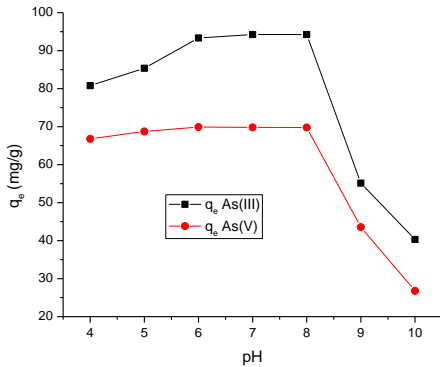
*Lời cảm ơn: Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Sở KH&CN tỉnh Lâm đồng cấp kinh phí giai đoạn 2014-2016 và Bộ GD&ĐT cấp kinh phí giai đoạn 2016-2017 cho nghiên cứu này. Cảm ơn Trường Đại Học Đà Lạt tạo điều kiện để chúng tôi thực hiện đề tài nghiên cứu.*

Bảng 1. Các thông số của phương trình hấp phụ Langmuir và Freundlich đối với As(V), As(III) trên vật liệu hấp phụ

Vật liệu hấp phụ Zr- $\gamma$ -FeOOH (Fe:Zr = 1:0)			
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir</b>			
Dạng arsenic	$q_m$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$
As(V)	63,75	0,021	0,92
As(III)	88,99	0,02	0,89
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich</b>			
Dạng arsenic	$K_F$ (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 Zr- $\gamma$ -FeOOH (Fe:Zr = 1:0,25)			
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir</b>			
Dạng arsenic	$q_m$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$
As(V)	66,78	0,013	0,93
As(III)	93,23	0,023	0,94
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich</b>			
Dạng arsenic	$K_F$ (L/mg)	1/n	$R^2$
As(V)	9,89	0,28	0,93
As(III)	19,41	0,23	0,96
Vật liệu hấp phụ Zr- $\gamma$ -FeOOH (Fe:Zr = 1:0,5)			
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir</b>			
Dạng arsenic	$q_m$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$
As(V)	69,81	0,013	0,91
As(III)	94,25	0,022	0,94
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich</b>			
Dạng arsenic	$K_F$ (L/mg)	1/n	$R^2$
As(V)	10,82	0,27	0,91
As(III)	19,48	0,24	0,95
Vật liệu hấp phụ Zr- $\gamma$ -FeOOH (Fe:Zr = 1:0,75)			
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir model</b>			
Dạng arsenic	$q_m$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$
As(V)	69,92	0,012	0,92
As(III)	95,45	0,022	0,94
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich model</b>			
Dạng arsenic	$K_F$ (L/mg)	1/n	$R^2$
As(V)	10,32	0,28	0,92
As(III)	19,17	0,25	0,95
Vật liệu hấp phụ Zr- $\gamma$ -FeOOH (Fe:Zr = 1:1)			
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir</b>			
Dạng arsenic	$q_m$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$
As(V)	70,01	0,013	0,92
As(III)	95,40	0,022	0,94
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich</b>			
Dạng arsenic	$K_F$ (L/mg)	1/n	$R^2$
As(V)	10,50	0,28	0,92
As(III)	19,17	0,25	0,95



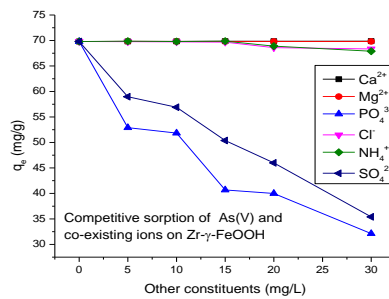
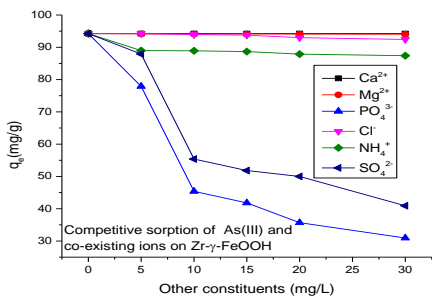
Hình 3. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt của Zr- $\gamma$ -FeOOH ở tỷ lệ Fe:Zr = 1:0,5 đối với As(V) và As(III)



(A) Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của Zr-  $\gamma$ -FeOOH đối với As(V) và As(III)

(B) Hấp phụ cực đại đối với as(V) và As(III) của vật liệu Zr-  $\gamma$ -FeOOH theo tỷ lệ (Fe:Zr = mol:mol) ở pH=7,0

Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Hấp phụ cực đại của vật liệu Zr-  $\gamma$ -FeOOH theo tỷ lệ (Fe:Zr = mol:mol) ở pH=7,0



Hình 5. Hấp phụ cạnh tranh giữa As(III) hay As(V) với các ion khác nhau

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* vol. 137, pp.15–21, 2003.
- [3]. C.H. Tseng, T.Y. Tai, C.K. Chong, C.P. Tseng, M. 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*, vol. 108, pp. 847–851, 2000.
- [4]. J.F. Ferguson, J. Gavis, “A review of the arsenic cycle in natural waters”, *Water Research* vol. 6, no. 11, pp. 1259-1274, 1972.
- [5]. B.A. Manning, M.L. Hunt, C. Amrhein, J.A. Yarmoff, “Arsenic (III) and Arsenic (V) reactions with zerovalent iron corrosion products, *Environmental Science and Technology*, vol. 36, no. 24, pp. 5455–5461, 2002.
- [6]. F.C. Knowles, A.A. Benson, *The Biochemistry of Arsenic, Trends in Biochemical Sciences*, vol. 8, no. 5, pp. 178–180, 1983.
- [7]. N.E. Korte, Q. Fernando, “A review of arsenic (III) in groundwater”, *Critical Reviews Environmental Science and Technology*, vol. 21, no. 1, pp. 1–39, 1991.
- [8]. M. Jang, S.H. Min, T.H. Kim, J.K. Park, “Removal of arsenite and arsenate using hydrous ferric oxide incorporated into naturally occurring porous diatomite”, *Environmental Science and Technology*, vol. 40, no. 5, pp.1636–1643, 2006.
- [9]. Y. Jia, G.P. Demopoulos, “Adsorption of arsenate onto ferrihydrite from aqueous solution: influence of media (sulfate vs nitrate), added gypsum, and pH alteration”, *Environmental Science and Technology*, vol. 39, no. 24, pp. 9523–9527, 2005.
- [10]. S. Fendorf, M.J. Eick, P. Grossl, D. Sparks, “Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. surface structure”, *Environmental Science and Technology*, vol. 31, no. 2, pp. 315–320, 1997.
- [11]. E.A. Deliyanni, D.N. Bakoyannakis, A.I. Zouboulis, K. A. Matis, “Sorptions of As(V) ions by akaganeite-type

- nanocrystals”, *Chemosphere*, vol. 50, no.1, pp.155–163, 2003.
- [12]. B.K. Biswas, J.I. Inoue, K. Inoue, K.N. Ghimire, H. Harada, K. Ohto, H. Kawakita, “Adsorptive removal of As(V) and As(III) from water by a Zr(IV)-loaded orange waste gel”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, pp. 1066–1074, 2008.
- [13]. T.M. Suzuki, J.O. Bomani, H. Matsunaga, T. Yokoyama, “Preparation of porous resin loaded with crystalline hydrous zirconium oxide and its application to the removal of arsenic”, *Reactive and Functional Polymers*, vol.43, pp. 165–172, 2000.
- [14]. U. Schwertmann, R.M. Cornell, “The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses”. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [15]. X.F Sun, C. Hu, J.H. Qu, “Preparation and evaluation of Zr- $\beta$ -FeOOH for efficient arsenic removal”, *Environmental Science*, vol. 25, no. 4, pp. 815–822, 2013.



# Arsenic removal from water by Zr- $\gamma$ - FeOOH nanoparticles

Nguyen Dinh Trung<sup>1</sup>, Le Thi Ha Lan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Da Lat University

<sup>2</sup>Tran Phu Hight School-DaLat

Corresponding author: trungnd@dlu.edu.vn

Received: 06-05-2017, Accepted: 15-05-2018, Published:10-08-2018

**Abstract** – Zr- $\gamma$ -FeOOH nanoparticle adsorbent for As(V) and As(III) removal was prepared by a chemical co-precipitation method. Compared with  $\gamma$ -FeOOH, the addition of Zr enhanced the adsorptive capacities of As(V) and As(III). The maximum adsorptive capacities for As(V) and As(III) were 69.81 and 94.25 mg/g, respectively (rate Fe:Zr =1:0.5) at pH= 7.0. The adsorption data accorded with Langmuir and Freundlich isotherms.

The adsorption of As(III) by Zr-  $\gamma$ -FeOOH was found to be effective in wide pH range of 6–8. Competitive ions hindered the adsorption according to the decreasing sequence phosphate, sulfate, ammonium, chloride, magnesium and calcium. The high adsorptive capability and good performance on other aspects make the Zr- $\gamma$ -FeOOH nanorods a promising adsorbent for the removal of As(V) and As(III) from groundwater.

**Index Terms** – As(v), As(III), adsorption, Zr- $\gamma$ -FeOOH nanoparticle