

# Bước đầu nghiên cứu sự hấp phụ As(V) trên nano MnO<sub>2</sub>/chitosan composite

Nguyễn Văn Đông, Võ Thái Bình, Đinh Văn Phúc

**Tóm tắt**—Khả năng lưu giữ arsenate trên vật liệu MnO<sub>2</sub>/Chitosan được nghiên cứu theo các mô hình hấp phụ tĩnh và động. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ như pH, thời gian, nồng độ đầu As(V), tốc độ khuấy trộn và các ion cản trở đã được khảo sát. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu này tính từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir là 3,33 mg As(V)/g kém hơn so với nguyên liệu chitosan (12,5 mg As(V)/g). Tuy nhiên ở nồng độ đầu As(V) thấp (300 ppb) hiệu quả hấp phụ của vật liệu này (>99%) cao hơn so với nguyên liệu chitosan (81%). Vật liệu có khả năng hấp phụ As(V) trong khoảng 3,06 – 9,13 nhưng hiệu quả nhất tại các pH 3-4. Các anion chloride, nitrate và sulfate ở hàm lượng 8000–10000 mg/L làm giảm 20% hiệu suất hấp phụ As(V). Vật liệu này có thể được sử dụng nhằm để loại bỏ As(V) trong mẫu nước ô nhiễm.

**Từ khóa**—vật liệu hấp phụ, arsenic

## 1. MỞ ĐẦU

Chitosan là một dẫn xuất của chitin. Chitin là thành phần cấu trúc chính trong vỏ (bộ xương ngoài) của các động vật không xương sống trong đó có loài giáp xác như tôm, cua. Khi chế biến những loại hải sản giáp xác, lượng chất thải chứa chitin chiếm tới 50% khối lượng và con số này tính trên toàn thế giới là 5,11 triệu tấn/năm [1]. Chitin phân hủy sinh học rất chậm nên việc xử lý một lượng chất thải lớn như thế sẽ gặp nhiều khó khăn. Vì vậy sử dụng những phụ phẩm này cũng góp phần tiết kiệm chi phí xử lý và bảo vệ môi trường.

*Ngày nhận bản thảo: 20-3-2017, ngày chấp nhận đăng: 20-4-2017, ngày đăng: 12-9-2018*

Nguyễn Văn Đông, Võ Thái Bình - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Đinh Văn Phúc – Trường Đại học Đồng Nai, Email: dongvan@hcmus.edu.vn

Chitosan có những đặc tính như thân thiện với môi trường, không độc hại, có hoạt tính sinh học cao và khả năng hấp phụ vì vậy chúng được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực như sinh học, y học, dược phẩm và xử lý nước [2].

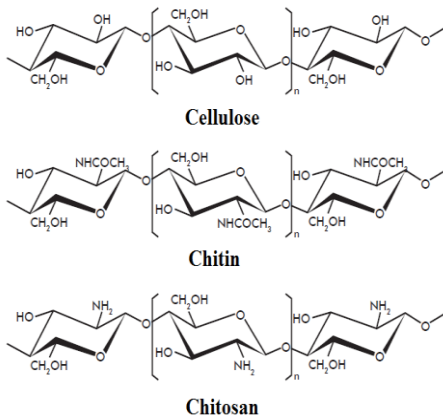
Sự hấp phụ được xem như là như một tuyến phòng thủ đối với độc chất. Mặc dù than hoạt tính vẫn là một chất được sử dụng phổ biến nhất cho việc loại bỏ kim loại nặng trong nước, các nhà khoa học trên thế giới vẫn không ngừng nghiên cứu các loại vật liệu hấp phụ khác đa dạng hơn, có khả năng tái sử dụng và thân thiện với môi trường. Trong số chúng, chitosan và các dẫn xuất của nó được nghiên cứu rất nhiều. Chitosan là một trong những polymer có chi phí điều chế thấp, có rất nhiều trên trái đất và sở hữu một số khả năng như một chất hấp phụ lý tưởng để loại bỏ các chất ô nhiễm từ nước [3]. Với sự hiện diện của nhóm amino và hydroxy, chitosan dễ hình thành chelate với hầu hết các ion kim loại, vì vậy chitosan thường được nghiên cứu hấp phụ các kim loại nặng.

Tuy nhiên số lượng các tâm hoạt tính có sẵn trên bề mặt rất ít, chưa tương xứng với số lượng nhóm chức của chitosan (CS) và cấu trúc thiếu ổn định nên CS thô ít khi được nghiên cứu thay vì các dạng biến tính của nó [4]. Các biến tính đó bao gồm tạo các liên kết mới, phủ kim loại hoặc oxide kim loại nhằm thay đổi cấu trúc vật lý của CS với mục đích:

- Thay đổi khoảng pH làm việc của CS (CS thô không ổn định ở pH thấp) [5].
- Tăng số lượng tâm hoạt tính trên CS, tăng khả năng tiếp cận của As với các tâm hoạt tính [6].
- Tăng khả năng hấp phụ với các dạng As khác nhau [7].
- Thay đổi cấu trúc CS phù hợp cho mô hình xử lý dòng chảy liên tục [4].
- Cung cấp khả năng tương tác cho vật liệu [8].

Nghiên cứu này thực hiện trên vật liệu manganese dioxide nano/chitosan composite ( $MnO_2/CS$ ) (Hình 1a). Chitosan và  $MnO_2$  thể hiện đặc tính hấp phụ khác nhau đáp ứng tốt cho các đối tượng cần hấp phụ có tính chất khác nhau (Hình 1b). Sự kết hợp hai loại vật liệu này được mong đợi cho phép mở rộng phạm vi áp dụng. Các quảng chứa  $MnO_2$  là một trong những tác nhân xử lý arsenic trong tự nhiên. Theo đó As(III) bị oxy hóa thành As(V) ít độc hơn, đồng thời As(V) lại được hấp phụ vào  $MnO_2$  [9].

Hiện nay, ô nhiễm kim loại nặng trong đó có As đang là vấn đề gây lo ngại rất lớn của người dân. Việc xử lý As trong nước là nhiệm vụ và cũng là vấn đề thử thách của các nhà khoa học. Trong các công bố trước, chúng tôi đã điều chế được vật liệu



Hình 1a. Cấu trúc của Cellulose, Chitin và Chitosan

Bảng 1. Một vài dẫn xuất của chitosan dùng xử lý arsen trong nước [4].

Vật liệu hấp phụ	As(V) ( $mg \cdot g^{-1}$ )	As(V) ( $mg \cdot g^{-1}$ )
Chitosan khâu mạng (CS)	14,16	-
Chitosan hạt thấm molybdate (MICB)	93,95	69
Chitosan hạt thấm titan dioxide (TICB)	4,9	6,4
Chitosan hạt thấm sắt (FICB)	22,6	6,48
Chitosan vẩy phủ sắt (ICF)	16,5	22,5
Khâu mạng chitosan bằng sắt (F-CS)	-	13,4
Chitosan phủ ceramic alum (CS-CA)	96,46	56,5
Chitosan phủ cát gangetic (CS-GS)	23	17

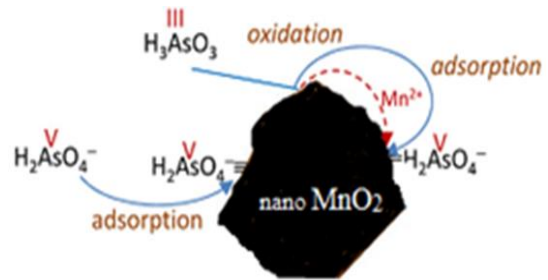
## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Hóa chất và thuốc thử

Photassium permanganate ( $KMnO_4$ , Merck), chitosan dạng vẩy đã khâu mạng, ethanol (EtOH, Merck), Sodium hydrogen arsenate heptahydrate ( $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ , Sigma Aldrich), chlorohidride

hấp phụ  $MnO_2$ /Chitosan và đã ứng dụng thành công trong việc làm giàu một số nguyên tố như chì [10] và kẽm [11] trong nước với dung lượng hấp phụ cực đại lần lượt là 129,8  $mg/g$  và 24,21  $mg/g$  ở  $pH=4$ .

Trong nghiên cứu này, chúng tôi muốn thăm dò khả năng lưu giữ As trong nước của loại vật liệu này qua các nội dung khảo sát: (i) Điều kiện sử dụng của vật liệu:  $pH$ , thời gian cân bằng hấp phụ; (ii) Tính toán dung lượng hấp phụ cực đại bằng mô hình Langmuir tuyến tính; (iii) Ảnh hưởng của các anion đến sự hấp phụ As(V); (iv) Đề nghị cơ chế hấp phụ của vật liệu đối với As(V); (v) Kết hợp so sánh với vật liệu chitosan nhằm làm rõ ưu thế của vật liệu mới.



Hình 1b. Các quá trình hóa lý diễn ra trên vật liệu  $MnO_2$ /chitosan

acid (HCl, Merck), Sodium hydroxide (NaOH, Merck), Sodium borohydride ( $NaBH_4$ , Merck)

### Thiết bị và dụng cụ

Thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử Vario 6 (Analytik Jena, Germany) để phân tích As ở bước sóng 193,7 nm bằng kỹ thuật tạo hơi hydride. Thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa AA 6650 (Shimadzu, Japan) phân tích Mn ở bước sóng 297,5 nm. Bơm nhu động HVG-1 (Shimadzu, Japan) có thể điều chỉnh tốc độ dòng từ 0,5 đến 5 mL/phút. Máy đo  $pH$  Seven Compact S210 (Mettler Toledo, Switzerland). Cân phân tích (Mettler Toledo Switzerland), máy khuấy từ đa điểm, giấy lọc và những dụng cụ thí nghiệm thông thường khác.

### Điều chế vật liệu $MnO_2$ /Chitosan từ chitosan

$MnO_2/CS$  được tổng hợp bằng cách cho từ từ dung dịch  $KMnO_4$  bão hòa vào hỗn hợp gồm

chitosan, ethanol và nước tại nhiệt độ phòng trong 5 giờ với tốc độ khuấy 1200 vòng/phút. Sau khi phản ứng hoàn tất, kết tủa  $MnO_2/CS$  được rửa sạch với nước cất sau đó sấy khô ở  $60^\circ C - 70^\circ C$  trong 12 giờ.

### Khảo sát hấp phụ tĩnh

Khảo sát hấp phụ tĩnh nhằm khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ nhằm tìm ra điều kiện vận hành tối ưu. Các thí nghiệm được tiến hành qua các bước như sau:

Pha chuẩn As(V) khảo sát từ chuẩn gốc 1000 ppm bằng bình định mức. Thể tích pha phải đảm bảo đủ để thực hiện hết một khảo sát. Nồng độ chính xác được xác định lại bằng phép đo HG-AAS.

Đối với khảo sát anion cạnh tranh, các anion  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  được thêm vào bằng dung dịch pha sẵn các muối của sodium rắn pH các dung dịch được điều chỉnh bằng cách cho thêm HCl và NaOH, có nồng độ 0,01; 0,1 và 1,0 M, các ion  $Cl^-$  và  $Na^+$  có khả năng cạnh tranh hấp phụ, tuy nhiên ở nồng độ nhỏ hơn 50 ppm các ion hầu như không ảnh hưởng [6, 12].

Rút lấy 50 mL dung dịch chuẩn cho vào becker dung tích 100 mL.

Thêm lượng vật liệu hấp phụ vào và tiến hành khuấy trên máy khuấy từ.

Lọc vật liệu bằng giấy lọc thông thường. Dung dịch sau lọc đem đo As trên hệ HG-AAS. Lượng As(V) bị hấp phụ được tính bằng cách lấy nồng độ đầu trừ nồng độ sau hấp phụ.

Riêng đối với mẫu xác định manganese thôi ra, dung dịch sau lọc được acid hóa với 1 mL HCl để chuyển các dạng Mn về  $Mn^{2+}$ . Lượng manganese của vật liệu được xác định bằng cách cân chính xác 0,1 g  $MnO_2/CS$  rồi acid hóa với 2 mL HCl đậm đặc. Sau đó, mẫu được pha loãng và đo bằng F-AAS.

### Khảo sát hấp phụ động

Bên cạnh khảo sát hấp phụ tĩnh cho nhiều thông tin về điều kiện làm việc của vật liệu, khảo sát hấp phụ động lại gần gũi hơn với khả năng ứng dụng thực tế của vật liệu. Trong phần này, vật liệu được nhồi lên cột rồi cho dòng dung dịch hấp phụ chảy

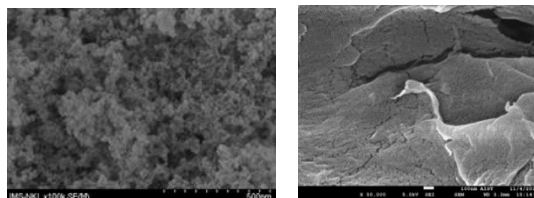
qua. Thu được kết quả bằng cách đo lượng As còn lại.

Chuẩn bị dung dịch chứa chính xác 2  $\mu g/L$  As(V), pH được cân chỉnh bằng HCl hoặc NaOH có nồng độ 0,01; 0,1 và 1 M. Dung dịch này sau đó được bơm bằng một bơm nhu động qua cột đã được nhồi 0,10g vật liệu  $MnO_2/CS$ . Sau đó được hứng lọc lấy 50 mL đầu, đem đo As rồi tính hiệu suất với những tốc độ dòng khác nhau.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

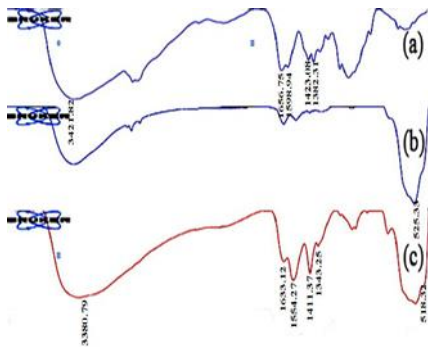
### Xác định đặc tính của vật liệu $MnO_2/CS$

Thuộc tính bề mặt của chitosan và chitosan phủ  $MnO_2$  được nghiên cứu bằng phương pháp kính hiển vi điện tử. Hình 2 cho thấy ảnh SEM của vật liệu chitosan chưa phủ  $MnO_2$  (Hình 2a) và vật liệu đã phủ  $MnO_2$  (Hình 2b). Kết quả cho thấy, vật liệu chitosan chưa biến tính với  $MnO_2$  có bề mặt nhẵn trong khi đó vật liệu  $MnO_2/CS$  điều chế được có bề mặt xốp do được phủ bởi những hạt  $MnO_2$  có kích thước  $< 18$  nm.



Hình 2. Hình chụp SEM cho (a) chitosan và (b)  $MnO_2/CS$

Kết quả chụp phổ FTIR của chitosan,  $MnO_2$  và  $MnO_2/CS$  được thể hiện trên Hình 3. Kết quả cho thấy, không có sự hình thành peak mới, chứng tỏ không có sự tạo thành liên kết với  $MnO_2$  và Chitosan. Tuy nhiên, so sánh phổ FTIR cho thấy, các peak dao động đặc trưng của nhóm amide I ( $1656\text{ cm}^{-1}$ ), amide II ( $1598\text{ cm}^{-1}$ ) và nhóm OH ( $1423$  và  $1382\text{ cm}^{-1}$ ) của chitosan cũng như dao động của liên kết Mn-O ( $525\text{ cm}^{-1}$ ) của  $MnO_2$  đã bị dịch chuyển thành các peak tương ứng như  $1633$ ;  $1554$ ;  $1411$ ;  $1343$ ;  $518\text{ cm}^{-1}$  khi tạo thành vật liệu  $MnO_2/CS$ . Điều này chứng tỏ rằng  $MnO_2$  đã được gắn thành công trên chitosan bằng các tương tác vật lý [10].

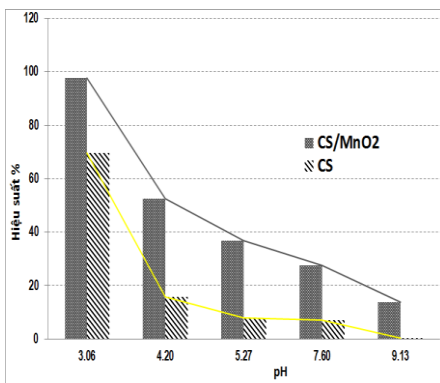


Hình 3. Phổ FT-IR của (a) chitosan, (b) MnO<sub>2</sub> và (c) MnO<sub>2</sub>/CS

Diện tích bề mặt (m<sup>2</sup>/g) và kích thước lỗ trống được xác định bởi phương pháp phân tích BET và BJH. Theo phân loại của IUPAC, các vật liệu có kích thước lỗ xốp  $d > 50$  nm là vật liệu mao quản lớn, vật liệu mao quản trung bình ( $2 < d < 50$  nm) và vật liệu mao quản nhỏ ( $d < 2$  nm). Kết quả cho thấy, vật liệu MnO<sub>2</sub>/CS là vật liệu có kích thước lỗ xốp trung bình với kích thước lỗ xốp trung bình là 23,3 nm. Diện tích bề mặt của MnO<sub>2</sub>/CS (trung bình 15,75 m<sup>2</sup>/g) cao hơn CS (0,23 m<sup>2</sup>/g).

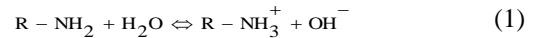
### Khảo sát pH

Giá trị pH có ảnh hưởng khá lớn đến sự hấp phụ do nó ảnh hưởng đến trạng thái ion hóa của vật liệu cũng như cân bằng ion trong dung dịch. Kết quả thử nghiệm cho thấy vật liệu CS và MnO<sub>2</sub>/CS tan ra nhiều ở các pH < 3,0. Điều này phù hợp với các công bố về vật liệu có nguồn gốc từ chitosan do ở pH thấp chitosan bị depolymer hóa [5]. Tuy vậy kết quả khảo sát khả năng hấp phụ As(V) (Hình 4) cho thấy cả hai loại vật liệu CS và MnO<sub>2</sub>/CS đều thể hiện hiệu năng hấp phụ As(V) tốt ở pH = 3,06 với khả năng loại bỏ 99,4% ứng với MnO<sub>2</sub>/CS và 81,4% ứng với CS.

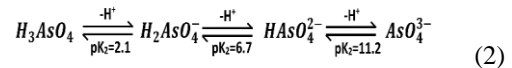


Hình 4. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến sự hấp phụ As(V).As(V) 2000 ng/mL; 0,10g vật liệu/50 mL dung dịch; khuấy 120 phút

Điều này có thể giải thích rằng, trong dung dịch nước, các nhóm amin tự do của chitosan ( $pK_a = 6,2-7$ ) có thể tự proton hóa theo trạng thái cân bằng proton như sau:



Các ion arsenate mang điện tích âm chủ yếu được gắn vào các nhóm amin proton có sẵn. Tại các giá trị pH khác nhau, nhóm R-NH<sub>2</sub> của chitosan có thể nhận thêm một proton để tạo thành R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> theo mức độ khác nhau. pH thấp làm tăng mức độ của proton của nhóm amine trên chitosan qua ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng phương trình thể hiện trong phương trình (1). Do đó, số tâm hấp phụ tăng lên, khả năng hấp phụ arsenate tăng lên. Đồng thời pH cũng làm ảnh hưởng đến dạng tồn tại của các ion arsenate trong nước.



Với lực hóa trị, nên mỗi trung tâm chỉ giữ một phân tử chất bị hấp phụ và trên bề mặt tạo ra một lớp đơn phân tử chất bị hấp phụ. Các phân tử chất bị hấp phụ này chỉ tương tác với bề mặt chất hấp phụ mà không tương tác và ảnh hưởng đến các phân tử khác.

Phương trình tuyến tính Langmuir có dạng như sau:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \times K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$$

Trong đó:

C<sub>i</sub> : nồng độ ban đầu của dung dịch hấp phụ.

C<sub>e</sub> : nồng độ cân bằng trong dung dịch.

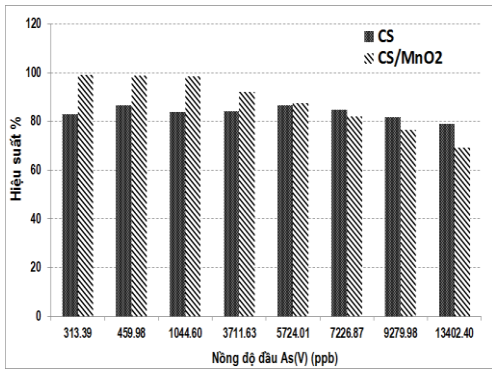
q<sub>e</sub> : dung lượng hấp phụ được tính theo công thức.

$$q_e = \frac{V \times (C_i - C_e)}{m}$$

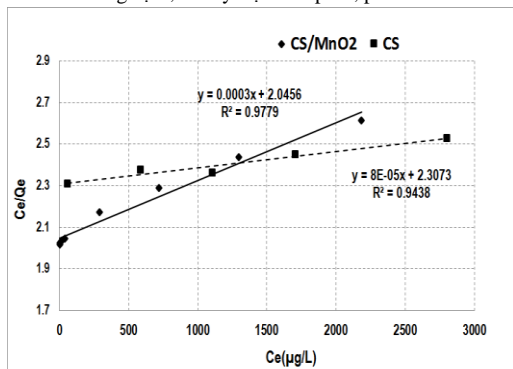
m : Khối lượng vật liệu hấp phụ

K<sub>L</sub> là hằng số

Đồ thị của mô hình Langmuir dạng tuyến tính được thể hiện trên Hình 6. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ của vật liệu này (3,33 mg As(V)/g) kém hơn so với nguyên liệu chitosan (12,5 mg As(V)/g) tuy nhiên ở nồng độ đầu As(V) thấp (300 ppb) hiệu quả hấp phụ của vật liệu này (>99%) cao hơn so với nguyên liệu chitosan (81%) (Hình 5) .



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ đầu, 0,10g vật liệu /50 mL dung dịch; khuấy trộn 120 phút; pH=3.06



Hình 6. Mô hình Langmuir tuyến tính trên hai loại vật liệu chitosan và MnO<sub>2</sub>/chitosan

**Ảnh hưởng của các anion: Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**

Trong thực tế, trong môi trường nước tự nhiên không bao giờ có ion nào tồn tại đơn lẻ. Đặc biệt, nước bị nhiễm As luôn đi kèm với những ion khác. Điều này làm hạn chế rất nhiều khả năng của vật liệu trao đổi ion bởi sự cạnh tranh trao đổi. Sự hấp phụ cũng không ngoại lệ. Vì vậy, đặt ra yêu cầu phải khảo sát hấp phụ trong hệ thống đa ion để đánh giá ảnh hưởng. Các ion chất điện ly được hấp phụ ưu tiên theo những tính chất sau:

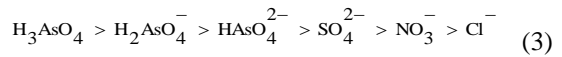
Phần bề mặt có điện tích xác định, nên chỉ hấp phụ các ion có điện tích trái dấu với nó và khả năng hấp phụ thì phụ thuộc vào bản chất của các ion.

- Đối với ion có cùng hóa trị, ion nào có bán kính lớn nhất sẽ có khả năng hấp phụ cao nhất, do các ion có bán kính lớn thì độ phân cực lớn, đồng thời lớp vỏ solvate hóa mỏng hơn dễ tiến vào bề mặt chất hấp phụ hơn.

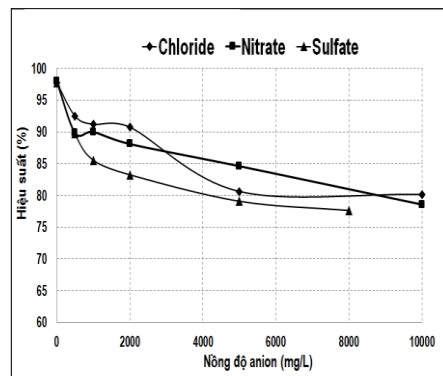
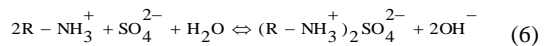
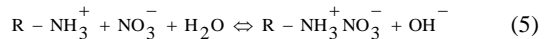
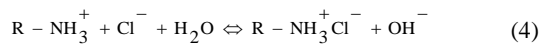
- Trong các hấp phụ ion có hóa trị khác nhau thì hóa trị càng cao (điện tích lớn) thì càng dễ hấp phụ.

Trong các nghiên cứu trước đó về vật liệu tương tự, năm 2013, Kwok và các cộng sự [6] đã chứng minh các anion như Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>... cạnh tranh hấp phụ với As(V). Cũng trong nghiên cứu này, các nhà khoa học cho rằng chính điện tích và kích thước ion đã làm cho ảnh hưởng của các anion lên sự hấp phụ là khác nhau. Dựa trên nghiên cứu này chúng tôi thực hiện khảo sát ảnh hưởng của các anion bằng cách cố định nồng độ As(V) ở 2000 ng/mL và thay đổi nồng độ các ion Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> từ 0 - 10000 mg/L ở pH=3,0 để đánh giá ảnh hưởng. Kết quả được thể hiện trên Hình 7.

Kết quả cho thấy các anion như Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> đều có ảnh hưởng lên sự hấp phụ As(V) do cạnh tranh hấp phụ. Trong đó Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ảnh hưởng gần như tương đương nhau, còn SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ảnh hưởng mạnh hơn. Bán kính các ion cũng ảnh hưởng mạnh đến sự hấp phụ



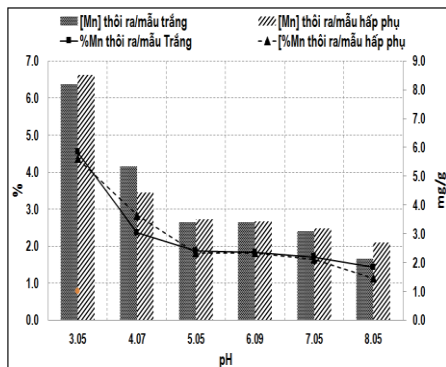
Với phương trình cân bằng proton của nhóm amine trên chitosan, các nhóm chức amine mang một điện tích dương ở mỗi tâm hoạt tính. Do đó tỉ lệ của ion chloride và nitrate gắn vào proton amine trên chitosan là 1:1 trong khi tỉ lệ này với ion sulfate là 1:2 cho thấy sulfate chiếm tới 2 vị trí hấp phụ.



Hình 7. Ảnh hưởng của anion đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu. As(V) 2µg/mL; khối lượng vật liệu 0,1g; thể tích dung dịch 50 mL; Thời gian tiếp xúc 120 phút; pH=3,05

### Lượng mangan thối ra

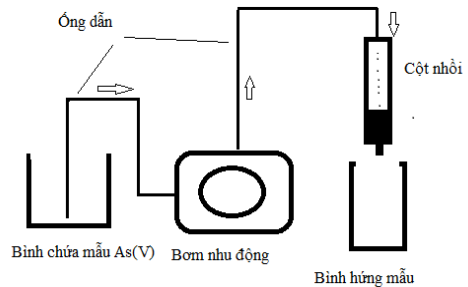
Kết quả phân tích hàm lượng manganese thối ra theo pH được thể hiện trên Hình 8. Kết quả cho thấy, phần trăm manganese thối ra phụ thuộc vào pH và giảm dần khi tăng pH, hoàn toàn phù hợp với giả thuyết đưa ra trước đó. Tuy nhiên, điều này lại dẫn đến một vấn đề lớn trong quá trình xử lý nước nếu vật liệu được đưa vào sử dụng thực tế. Nồng độ Mn quá cao so với mức quy định 0,5 ppm khiến nước xử lý qua vật liệu không đáp ứng được nhu cầu xử lý. Sự thối ra của manganese chủ yếu do nano MnO<sub>2</sub> liên kết với CS theo kiểu vật lý nên ở pH thấp CS tan dần đến nano MnO<sub>2</sub> đi vào dung dịch.



**Hình 8.** Lượng Mn tan ra từ vật liệu trong quá trình hấp phụ As(V) ở các pH khác nhau. [As(V)]: 2000 ng/mL; m<sub>vật liệu</sub>: 0,1g; V<sub>dung dịch</sub>: 50 mL; t<sub>khuấy</sub>: 120 phút

### Khảo sát động: tốc độ dòng

Trong khảo sát hấp phụ tĩnh, các yếu tố ảnh hưởng như pH, nồng độ, ion ảnh hưởng... đã được làm sáng tỏ. Tuy nhiên, trong thực tế các mô hình xử lý nước thường nhồi vật liệu hấp phụ qua cột rồi cho dòng nước cần xử lý chảy qua. Việc dùng chitosan làm pha rắn trong cột gặp nhiều khó khăn vì chitosan dạng bột rất dễ thấm ướt và nhẹ hơn nước, trong khi đó việc dùng vật liệu MnO<sub>2</sub>/CS lại dễ dàng hơn vì vật liệu này rất dễ thấm ướt và nặng hơn nước. Do đó, chúng tôi tiến hành các khảo sát hấp phụ động nhằm mô hình hóa cách xử lý nước thực tế trong phòng thí nghiệm (Hình 9).



**Hình 9.** Mô hình khảo sát động

Kết quả phân tích cho thấy ở 0,46 mL/phút cho hiệu suất hấp phụ cao nhất (91,96%) và giảm dần khi tăng tốc độ dòng. Ở tốc độ 2,04 mL/phút cũng cho hiệu suất hấp phụ rất cao (91,02%). Điều này cho thấy MnO<sub>2</sub>/chitosan có thể được áp dụng để xử lý nước theo phương pháp cột.

## 4. KẾT LUẬN

Đề tài đã bước đầu khảo sát thành công sự hấp phụ As(V) trong nước bằng vật liệu MnO<sub>2</sub>/chitosan. Qua đó biết được khoảng pH làm việc, dung lượng hấp phụ, ảnh hưởng của các anion thông thường và những biến đổi của môi trường và vật liệu. Ngoài ra còn xác định khả năng xử lý bằng dòng chảy của MnO<sub>2</sub>/chitosan. Những thành quả đạt được là cơ sở cho những nghiên cứu tiếp theo về phát triển vật liệu và xử lý arsenic trong nước.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Y.I. Hajji, S. Frache, Chitin extraction from shrimp shell using enzymatic treatment. Antitumor, antioxidant and antimicrobial activities of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules* 69, 489, 2014.
- [2]. M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*, 96, 1518, 2005.
- [3]. G. McKay, J. F. Porter, G. R. Prasad, The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water, Air, and Soil Pollution* 114, 423.
- [4]. L. Pontoni, M. Fabbicino, Use of chitosan and chitosan-derivatives to remove arsenic from aqueous solutions—a mini review. *Carbohydrate Research* 356, 86, 2012.
- [5]. V. Dhanapal, K. Subramanian, Modified chitosan for the collection of reactive blue 4, arsenic and mercury from aqueous media. *Carbohydrate Polymers*, 117, 123 (2015).
- [6]. K.C.M. Kwok, L.F. Koong, G. Chen, G. McKay, Mechanism of arsenic removal using chitosan and nanochitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 416, 1, 2014.
- [7]. D. Mohan, C.U. Pittman, Jr., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J Hazard Mater*, 142, 1, 2007.

- [8]. K.Z. Elwakeel, E. Guibal, Arsenic(V) sorption using chitosan/Cu(OH)<sub>2</sub> and chitosan/CuO composite sorbents. *Carbohydrate Polymers* 134, 190, 2015.
- [9]. D. Ociński, I.J. Sobala, P. Mazur, J. Raczyk, E. Kociotek-Balawejder, Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water—Characterization of physicochemical properties and adsorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 294, 210, 2016.
- [10]. C.L. Ngoc, P.D. Van, T.N. Ngoc, Synthesis and characterization of MnO<sub>2</sub> nanoparticles loaded Chitosan and its application in Pb<sup>2+</sup> adsorption. *Proceedings of the Third Int. Conf. on Advances in Applied Science and Environmental Engineering - ASEE 2015*, 2015.
- [11]. V.P. Dinh, N.C. Le, V.D. Nguyen, N.T. Nguyen, Adsorption of Zinc (II) onto MnO<sub>2</sub>/chitosan composite: Equilibrium and kinetic studies, *Desalination and Water Treatment (Accepted)*, 2016.
- [12]. C.M. Elson, D.H. Davies, E.R. Hayes, Removal of arsenic from contaminated drinking water by a chitosan/chitin mixture. *Water Research*, 14, 1307, 1980.

# Initial study on the adsorption of As(V) on nano MnO<sub>2</sub>/chitosan composite

Nguyen Van Dong<sup>1</sup>, Vo Thai Binh<sup>1</sup>, Dinh Van Phuc<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Science, VNU-HCM ; <sup>2</sup>Dong Nai University

Corresponding author: dongvan@hcmus.edu.vn

Received: 20-3-2017, accepted: 20-4-2017; published: 12-9-2018

**Abstract**—The capability of chitosan-based MnO<sub>2</sub> material for retention of arsenate in water was investigated for static and dynamic models. Several factors that influence the retention capacity of the material for As(V) such as pH, adsorption time, initial concentration of As(V), mixing speed (static) and competitive anions were studied. The results showed that the maximum adsorption capacity calculated from Langmuir model of As(V) on MnO<sub>2</sub>/chitosan was lower than that of chitosan (3.33 mg As/g compared to 12.5 mgAs/g). However, the retention efficiency for As(V) at low concentration

(300 ppb) of MnO<sub>2</sub>/chitosan was much better than chitosan (>99% compared to 81%). MnO<sub>2</sub>/chitosan material worked with As(V) within pH range of 3.06 – 9.13 with best efficiency within pH range of 3–4. Chloride, nitrate and sulfate anions at concentrations of 8000–10000 mg/L reduced 20% retention efficiency of As(V). The studied material showed its great promise to be useful for As(V) removal from water

**Index Terms**—chitosan-based MnO<sub>2</sub>, arsenic removal