

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ As(III) CỦA VẬT LIỆU DIATOMITE ĐƯỢC BIẾN TÍNH BẰNG LƯỠNG OXIDE SẮT VÀ MANGAN

Huỳnh Trường Ngọ¹, Trần Thị Anh Thư², Trần Thanh Tâm Toàn³,
Mai Xuân Tịnh³, Đinh Quang Khiếu^{3*}

¹ Chi cục An toàn vệ sinh thực phẩm tỉnh Thừa Thiên Huế

² Trường THPT Chuyên Hùng Vương, tỉnh Gia Lai

³ Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

* Email: dinhquangkhiếu@gmail.com

Ngày nhận bài: 17/4/2018; ngày hoàn thành phản biện: 14/5/2018; ngày duyệt đăng: 8/6/2018

TÓM TẮT

Trong bài báo này, trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp và khả năng hấp phụ As(III) của vật liệu diatomite biến tính bằng các oxide sắt và mangan (Fe-Mn/diatomite). Kết quả cho thấy vật liệu này có khả năng hấp phụ/oxy hóa As(III) rất cao. Ảnh hưởng của pH và lực ion Na₂CO₃ và Na₃PO₄ cũng đã được khảo sát. Đây là một loại vật liệu tiềm năng để xử lý arsen trong môi trường nước.

Từ khóa: Asen, As(III), diatomite, biến tính.

1. MỞ ĐẦU

Ô nhiễm arsen là vấn đề môi trường được nhiều nhà khoa học quan tâm bởi độc tính và khả năng gây ung thư của chúng. Tổ chức Y tế thế giới đã công bố tình trạng ô nhiễm arsen ở một số quốc gia như Trung Quốc, Mỹ, Bangladesh, Mexico, Đài Loan, Chile, Argentina, Việt Nam... [1]. Arsen có thể được tìm thấy trong nước dưới dạng oxo-anion ở hai trạng thái oxy hóa của nó là As(III) và As(V) hoặc dạng kết hợp của chúng (arsen hữu cơ). Độc tính của arsen phụ thuộc rất lớn vào thành phần hóa học của chúng và theo chuỗi: arsen hữu cơ < As(V) < As(III) [2-4].

Các phương pháp xử lý các kim loại nặng trong nước bao gồm: phương pháp kết tủa, các phương pháp động học điện hóa (electrokinetic methods), phương pháp trao đổi ion và một vài kỹ thuật khác đã được nghiên cứu chi tiết [5]. Mỗi phương pháp có ưu điểm cũng như nhược điểm về hiệu quả cũng như chi phí. Phương pháp kết tủa có hiệu quả loại bỏ kim loại cao, nhưng nó tỏ ra không hiệu quả khi loại bỏ kim loại ở nồng độ thấp. Các phương pháp điện hóa có hiệu quả khi loại bỏ các kim loại nặng ở nồng độ thấp nhưng không hiệu quả về chi phí. Phương pháp hấp phụ được

Nghiên cứu khả năng hấp phụ As(III) của vật liệu diatomite được biến tính bằng lưỡng oxide ...

cho là một phương pháp đầy hứa hẹn với hiệu quả xử lý cao, dễ vận hành và chi phí thấp. Do đó, việc tìm ra một chất hấp phụ phù hợp đang được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm. Những yêu cầu cần thiết đối với một chất hấp phụ là giá thành thấp, dễ sử dụng, dung lượng hấp phụ cao và có khả năng tái tạo.

Các vật liệu sử dụng để hấp phụ bao gồm các khoáng chất vô cơ: đất sét, zeolit, đá ong, than hoạt tính, diatomit; các chất hữu cơ: chitin/chitosan, alginat; các oxit vô cơ hoạt tính: nano oxit sắt, nano oxit silic, nano bay... [6-7]. Các nghiên cứu về tìm kiếm, biến tính các vật liệu tự nhiên làm chất hấp phụ kim loại nặng đã và đang được các nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm [8-10].

Trong nghiên cứu này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu biến tính vật liệu diatomite bằng lưỡng oxit sắt và mangan (Fe/Mn-diatomite) và khả năng hấp phụ As(III) của vật liệu này. Ảnh hưởng các loại muối thường gặp trong môi trường đến khả năng hấp phụ của vật liệu cũng được thảo luận.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và thiết bị phân tích

Bột diatomit tự nhiên (Mỏ Tuy An, Tuy Hòa, tỉnh Phú Yên, Việt Nam). Các dung dịch As(V), As(III) nồng độ 1000 ppm được pha từ dung dịch gốc (Merck, Đức).

Phổ XPS được đo trên máy Shimadzu Kratos AXISULTRA DLD spectrometer. Sử dụng nguồn phát tia X với bia Al, ống phát làm việc ở 15 kV - 10 mA. Các dải năng lượng liên kết được hiệu chỉnh bằng cách chuẩn nội với pic C 1s (ở 284,6 eV) và sử dụng phần mềm phân tích phổ CasaXPS. Asen được đo bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) trên máy AA6800, Shimadzu, Nhật Bản.

2.2. Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp vật liệu diatomite biến tính bằng oxit sắt (Fe/diatomite)

Biến tính diatomit bằng muối Fe(II) được thực hiện theo quy trình đơn giản sử dụng diatomit với dung dịch FeSO₄ như sau: khuấy 2,5 gam diatomit trong 500 mL dung dịch FeSO₄ 0,025 M ở nhiệt độ phòng cho tiếp xúc với không khí trong 8 giờ. Mẫu sau đó được lọc, rửa bằng nước cất và sấy khô qua đêm ở 60 °C, bảo quản và sử dụng.

Tổng hợp vật liệu diatomite biến tính bằng oxit mangan (Mn/diatomite)

Cân hỗn hợp gồm: 2,1 gam diatomit, 2,212 gam (NH₄)₂S₂O₈ và 1,85 gam KMnO₄ cho vào cốc 100 mL. Thêm vào hỗn hợp trên 30 mL nước cất, lắc đều. Cho hỗn hợp vào bình teflon đặt trong bình thủy nhiệt (bình thép không gỉ để bảo vệ). Thực hiện quá trình thủy nhiệt trong tủ sấy ở nhiệt độ 90 °C trong thời gian 12 giờ.

Sau đó lấy ra, để nguội đến nhiệt độ phòng. Lọc rửa kết tủa cẩn thận nhiều lần bằng nước cất. Mẫu sau lọc được sấy ở 60 °C trong 24 giờ, bảo quản mẫu và sử dụng (ký hiệu là Mn-diatomite)

Tổng hợp vật liệu diatomite biến tính bằng oxit sắt và mangan (Fe/Mn-diatomite)

Vật liệu Fe/Mn-diatomite) được tổng hợp với tỷ lệ nồng độ mol dung dịch hai muối $\text{FeSO}_4:\text{KMnO}_4 = 5:1$, cố định pH của dung dịch phản ứng ở pH = 6 (dùng dung dịch NaOH 0,1 M hoặc HCl 0,01 M để điều chỉnh).

Chuẩn bị các dung dịch FeSO_4 nồng độ 0,125 M và dung dịch KMnO_4 0,025 M trong NaOH (0,1 M): (i) lấy 7,5 mL dung dịch của FeSO_4 lần lượt đã chuẩn bị trên cho vào các bình nón có sẵn 2,0 gam diatomit khô, khuấy hỗn hợp bằng máy khuấy từ trong 30 phút. (ii) từ buret thêm từ từ 7,5 mL dung dịch KMnO_4 (0,025 M) trong NaOH (0,1 M) vào hỗn hợp trên, điều chỉnh pH hỗn hợp đến pH = 6 bằng dung dịch HCl và dung dịch NaOH, tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 30 phút. (iii) gạn lọc hỗn hợp lấy chất rắn (dung dịch sau rửa có môi trường trung tính), sấy khô chất rắn ở 60 °C trong 12 giờ, nung mẫu ở 350 °C trong 3 giờ.

2.3. Nghiên cứu hấp phụ As(III)

Trong nghiên cứu, chúng tôi sử dụng hai mô hình phổ biến để nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ đó là Langmuir và Freundlich. Ngoài ra, mô hình Freundlich biến đổi (modified Freundlich) dạng phi tuyến cũng được sử dụng để tính toán.

$$\text{Phương trình đẳng nhiệt Langmuir phi tuyến có dạng: } q_e = \frac{q_m K_L}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$\text{và dạng tuyến tính [11]: } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (2)$$

trong đó, q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); C_e là nồng độ của chất bị hấp phụ trong dung dịch tại thời điểm cân bằng (mg/L); q_m là dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp (mg/g); K_L là hằng số hấp phụ Langmuir.

Hồi qui tuyến tính $1/q_e$ với $1/C_e$ từ phương trình tuyến tính, từ các giá trị độ dốc và đoạn cắt với trục tung ta có thể tính được q_m và K_L .

$$\text{Phương trình đẳng nhiệt Freundlich phi tuyến có dạng: } q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$\text{và tuyến tính có dạng [11]: } \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

trong đó, n là hệ số dị thể và K_F là hằng số Freundlich, n và K_F phụ thuộc nhiệt độ. Hồi qui tuyến tính $\ln q_e$ theo $\ln C_e$ theo phương trình trên từ giá trị của độ dốc và đoạn cắt với trục tung ta tính được các giá trị n và K_F .

Nghiên cứu khả năng hấp phụ As(III) của vật liệu diatomite được biến tính bằng lưỡng oxide ...

$$\text{Mô hình Freundlich biến đổi phi tuyến có dạng [12]: } q_e = K_F C_e^{\left(\frac{1}{n}-1\right)} \quad (5)$$

Đẳng nhiệt hấp phụ As(III) và As(V) được thực hiện ở các pH khác nhau (từ 3,5 đến 9). Chuẩn bị 10 bình nón có khối lượng vật liệu hấp phụ tăng dần từ 0,01; 0,025; 0,04;... 0,13; 0,145 gam, thêm vào mỗi bình dung dịch asen có nồng độ và pH xác định. Lắc hỗn hợp trong 24 giờ ở tốc độ 240 vòng/phút để đảm bảo sự hấp phụ đạt cân bằng. Dung dịch sau khi lắc được ly tâm loại bỏ phần rắn và xác định nồng độ của asen. Để nghiên cứu ảnh hưởng của lực ion: Chuẩn bị dãy dung dịch có thể tích 50 mL, chứa các muối cần khảo sát ảnh hưởng có nồng độ từ 0 đến 100 mg/L và nồng độ xác định của asen. Cho vào mỗi bình 0,1 gam vật liệu, lắc hỗn hợp trong 24 giờ với tốc độ 240 vòng/phút. Dung dịch sau khi lắc được ly tâm loại bỏ phần rắn và xác định nồng độ của asen.

3. Kết quả và thảo luận

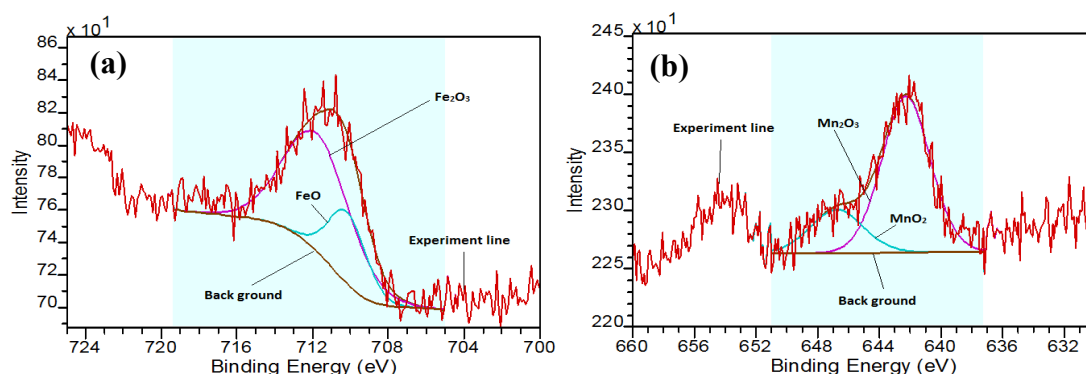
3.1. Đặc trưng thành phần vật liệu Fe-Mn/diatomite

Kết quả đo EDX của Fe-Mn/diatomite tổng hợp trong điều kiện tỷ lệ mol Fe/Mn = 5 và pH = 6 cho thấy tỷ lệ mol Mn/Fe = 0,08.

Bảng 1. Phân tích nguyên tố bằng EDX của Fe-Mn/diatomite tổng hợp trong điều kiện pH = 6 và tỷ lệ mol Mn/Fe khác nhau

Ký hiệu mẫu	Al (%)	Si (%)	Ti (%)	Mn (%)	Fe (%)	Tỷ lệ mol Mn:Fe
Fe-Mn/D65	9,33	75,41	0,37	0,95	12,38	0,08 ± 0,0

Trạng thái oxy hóa của các oxit biến tính được nghiên cứu bằng phổ XPS (hình 1 và Bảng 2). Kết quả cho thấy một hỗn hợp các axit Fe³⁺/Fe²⁺ và Mn⁴⁺/Mn³⁺ được hình thành trên bề mặt diatomite.



Hình 1. Phổ XPS lõi Fe_{2p3/2} (a) và Mn_{2p3/2} (b) của mẫu Fe-Mn/D tổng hợp ở tỷ lệ mol Fe/Mn = 5 và pH = 6.

Bảng 2. Thành phần trạng thái oxy hoá của sắt và mangan trong Fe-Mn/diatomite tổng hợp ở các tỷ lệ mol Fe/Mn = 5 và pH = 6

Tỷ lệ mol Fe/Mn	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}
Fe-Mn/diatomite	25,64	74,36	23,64	76,36

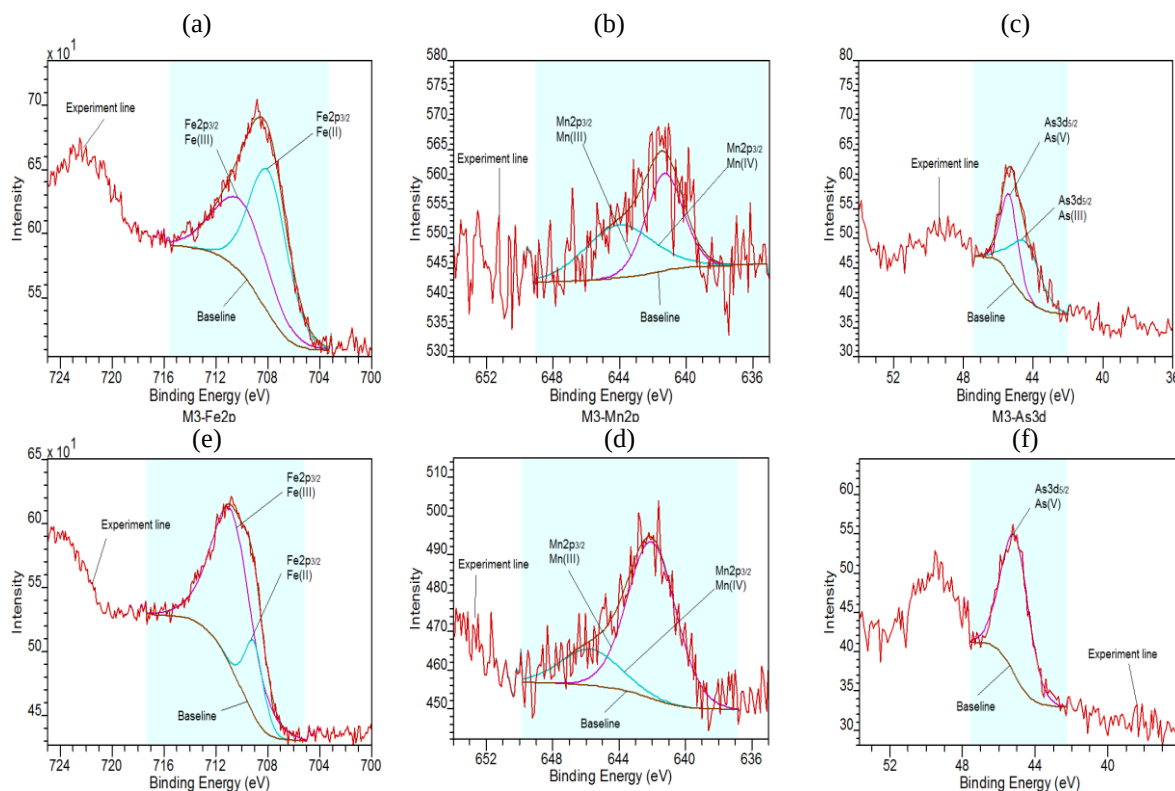
3.1. Sự hấp phụ/oxy hóa As(III) thành As(V) trên vật liệu Fe-Mn/diatomite

Việc biến tính đã nâng cao đáng kể khả năng hấp phụ As(III) của diatomite. Trong cùng một điều kiện thí nghiệm, kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu Fe-Mn/diatomite có hiệu suất hấp phụ (64%) lớn hơn 10 lần so với diatomit Phú Yên chưa biến tính (6,0%) và cao hơn nhiều so với các diatomit biến tính khác Fe-diatomite (8,8%), Mn-diatomite (12,6%).

Vật liệu Fe-Mn/diatomite sau khi hấp phụ As(III) (để loại bỏ khả năng oxy hóa của oxy không khí, các mẫu thí nghiệm được được sục khí nitơ liên tục trong quá trình hấp phụ) được phân tích thành phần bề mặt bằng phổ XPS để xác định trạng thái oxy hóa của asen trước và sau khi hấp phụ. Hình 2 trình bày kết quả phổ XPS lõi của các nguyên tố Fe, Mn và As.

Kết quả ở bảng 3 cho thấy bề mặt Fe-Mn/diatomite sau khi hấp phụ As(III) tạo ra hai dạng As(V) và As(III) với tỷ lệ tương đương nhau, trong khi đó, thành phần của các trạng thái của oxy hóa của $Fe2p_{3/2}$ và $Mn2p_{3/2}$ thay đổi so với ban đầu. Trong khi bề mặt Fe-Mn/diatomite sau khi hấp phụ As(V) dạng As(V) tồn tại chủ yếu. Điều này cho thấy, As(III) đã bị oxy hóa thành As(V) trên vật liệu Fe-Mn/diatomite. Hiện tượng hấp phụ/oxy hóa As(III) cũng đã được quan sát bởi một số tác giả khi nghiên cứu sự hấp phụ As(III) bằng MnO_2 [13], Fe_2O_3 - MnO_2 /diatomit [14], Fe_2O_3 - MnO_2 /Zeolit [15].

Nghiên cứu khả năng hấp phụ As(III) của vật liệu diatomite được biến tính bằng lưỡng oxide ...

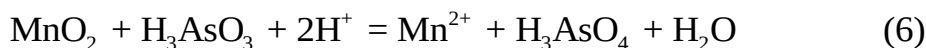


Hình 2. Phổ XPS lõi Fe2p, Mn2p và As3d của vật liệu Fe-Mn/diatomite sau khi hấp phụ As(III) và As(V), Điều kiện thí nghiệm (ĐKTN): m = 0,1 g, V_{dd} = 50 mL, thời gian lắc: 24 h, [As(V)] = 30 mg/L; [As(III)] = 30 mg/L, nhiệt độ = 25 °C.

Bảng 3. Phổ XPS lõi Fe2p và Mn2p As3d của vật liệu sau khi hấp phụ As(III), As(V)

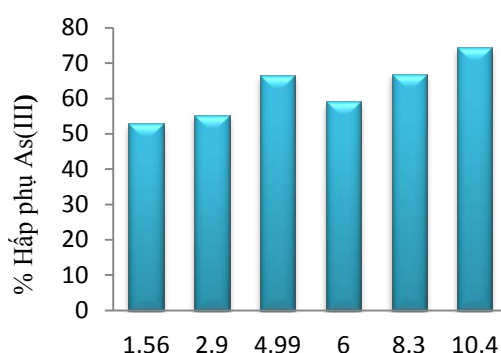
Trạng thái oxy hóa	Fe2p _{3/2}		Mn2p _{3/2}		As3d _{5/2}	
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	As ³⁺	As ⁵⁺
Fe-Mn/diatomite sau khi hấp phụ As(V)	709,04 eV (17,78%)	710,78 eV (82,22%)	642,03 eV (78,14%)	645,74 eV (21,86%)	-	45,10 eV (100%)
Fe-Mn/diatomite sau khi hấp As(III)	708,00 eV (58,25%)	710,04 eV (41,75%)	641,30 eV (49,98%)	644,04 eV (50,02%)	44,41 eV (54,31%)	45,36 eV (45,69%)

Một điều thú vị là As(III) có độc tính hơn As(V) rất nhiều và thông thường sự hấp phụ As(V) dễ dàng hơn sự hấp phụ As(III) trên các vật liệu [9], [14]. Sự tự oxy hóa As(III) thành As(V) có thể đóng góp một phần đến khả năng hấp phụ As(III) của vật liệu này. Tác nhân oxy hóa As(III) được cho là MnO₂ [15], [16]. Các phản ứng tương tự có thể xảy ra trên bề mặt Fe-Mn/diatomite theo đề nghị của các tác giả [15], [16] như sau:



3.2 Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ As(III) của vật liệu Fe-Mn/diatomite

Không những điện tích bề mặt và số lượng tâm hấp phụ đóng vai trò quan trọng mà pH của dung dịch cũng ảnh hưởng đáng kể vào khả năng hấp phụ As(III) và As(V) như trình bày trong hình 3. Kết quả cho thấy rằng hiệu suất hấp phụ As(III) tăng khi pH tăng.



Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ As(III). ĐKTN: $m = 0,1$ g, $V_{dd} = 50$ mL, $[\text{As(III)}] = 30$ mg/L, thời gian lắc: 24 h, nhiệt độ = 25 °C.

Điểm đẳng điện của vật liệu Fe-Mn/diatomite trong môi trường có chất điện ly nền NaCl 0,1 M là ở pH = 4,5. Dạng tồn tại As(III) ở pH = 0 đến 9 chủ yếu là H_3AsO_3 , trong khi đó ở pH > 9 thì các dạng anion như H_2AsO_3^- chiếm ưu thế. Nghiên cứu gần đây của Knoerr [20] cho thấy sự hấp phụ As(III) trên sắt (III) hydroxyt xảy ra do sự tạo thành phức cầu nội thông qua quá trình trao đổi phối tử liên quan đến nhóm $-\text{OH}^-$ và $-\text{OH}_2$. Trên cơ sở dữ kiện nhiệt động học, Clifford và cộng sự [17] đã tính toán hằng số phản ứng K_r của các phức tạo thành $\equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_3$ và $\equiv\text{FeHAsO}_3^-$ lần lượt là 10^4 và $2,2 \times 10^4$. Các phản ứng như sau:



Hằng số phản ứng cao giải thích cho ái lực lớn của dạng anion As(III) với bề mặt âm bất kể lực đẩy tĩnh điện. Lý do này giải thích cho vật liệu Fe-Mn/diatomite có khả năng hấp phụ As(III) tăng khi pH của môi trường tăng. Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ As(III) khác nhau tùy thuộc vào từng loại vật liệu. Xu và cộng sự [18] đã nghiên cứu khả năng hấp phụ As(III) trên các loại đất sét khác nhau. Kết quả cho thấy

Nghiên cứu khả năng hấp phụ As(III) của vật liệu diatomite được biến tính bằng lưỡng oxide ...

dung lượng hấp phụ tăng, khi pH tăng từ 2 đến 7. Trong khi đó, trên vật liệu lai zirconium polyacryamide [19], thì dung lượng hấp phụ giảm khi pH tăng. Đối với oxit sắt vô định hình và goethit, dung lượng hấp phụ As(III) tăng đến pH = 8 sau đó giảm khi pH tiếp tục tăng. Trong khi đó dung lượng hấp phụ As(III) lại tăng mạnh khi pH tăng từ 2 đến 10.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Ảnh hưởng của nhiệt độ được nghiên cứu ở nhiệt độ phòng và ở các pH khác nhau. Ba mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich, Freundlich biến đổi ở dạng phi tuyến được sử dụng nghiên cứu. pH ảnh hưởng rất lớn đến khả năng hấp phụ asen, do vậy nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ được thực hiện ở các pH khác nhau từ 3,5-9,5. Kết quả trình bày ở Bảng 4 cho thấy mô hình Freundlich biến đổi có hệ số xác định R^2 cao, mô hình này mô tả tốt kết quả thực nghiệm. Số liệu thực nghiệm tuân theo mô hình Freundlich chỉ ra rằng bề mặt vật liệu Fe-Mn/diatomite gồ ghề, và có những tâm năng lượng bề mặt khác nhau.

Bảng 4. Các tham số của các mô hình hấp phụ As(III) khác nhau theo pH

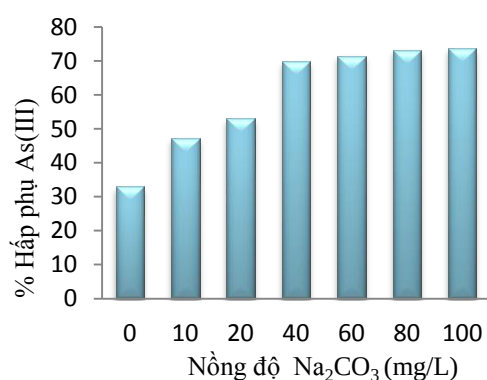
Langmuir phi tuyến				
Thông số	As(III)			
pH	3,5	5,0	6,8	9,5
q_m (mg/g)	6,31	20,69	21,04	29,30
K_L	0,506	0,027	0,064	0,029
SSE	5,636	2,520	13,717	15,45
R^2	0,846	0,809	0,802	0,636
Freundlich phi tuyến				
Thông số	As(III)			
pH	3,5	5,0	6,8	9,5
K_F	0,025	0,175	2,756	0,082
N	0,537	0,784	2,078	0,574
q_m (mg/g)	11,42	12,15	13,44	25,18
SSE	7,332	0,138	10,697	1,052
R^2	0,800	0,990	0,802	0,975
Freundlich biến đổi				
Thông số	As(III)			
pH	3,5	5,0	6,8	9,5
K_F	0,025	0,170	2,756	0,021
N	0,349	0,437	0,675	0,310
q_m (mg/g)	11,42	12,22	14,87	31,40
SSE	7,332	0,139	10,697	8,001
R^2	0,800	0,996	0,960	0,973

Các công bố nghiên cứu về đẳng nhiệt theo pH không nhiều. Jeppu và cộng sự [21] đã sử dụng mô hình đẳng nhiệt Langmuir-Freundlich biến đổi để nghiên cứu sự ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ As(V). Chúng tôi thử vận dụng mô hình này, nhưng số liệu thực nghiệm của nghiên cứu này không tương thích với mô hình Langmuir-Freundlich ($R^2 < 0,4$). Tuy vậy, kết quả thực nghiệm khá phù hợp với nghiên cứu của Jeppu [21], trong đó đối với trường hợp As(III) khi pH tăng thì dung lượng hấp phụ cũng tăng. Điều này do này đã được giải thích trong phần nghiên cứu ảnh hưởng của pH.

3.4. Ảnh hưởng của lực ion

Trong nghiên cứu này các muối điện ly phổ biến có thể cùng tồn tại với As(III) và As(V) trong dung dịch nghiên cứu bao gồm Na_2CO_3 và Na_3PO_4 sẽ được nghiên cứu.

-- Ảnh hưởng của lực ion Na_2CO_3



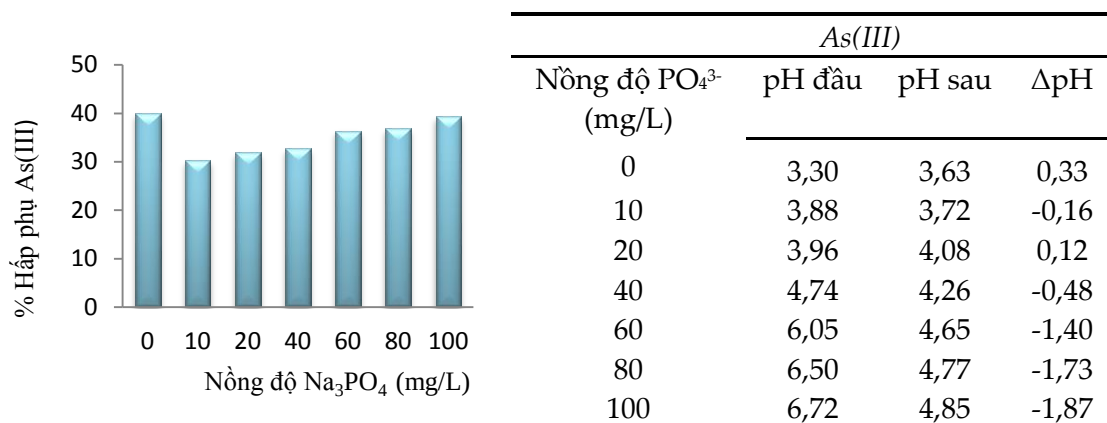
<i>As(III)</i>			
Nồng độ CO_3^{2-} (mg/L)	pH đầu	pH sau	ΔpH
0	4,65	3,92	0,73
10	6,90	4,43	2,47
20	8,38	4,99	3,39
40	9,14	6,58	2,56
60	9,36	7,27	2,09
80	9,66	7,80	1,86
100	9,81	7,99	1,82

Hình 4. Ảnh hưởng của lực ion Na_2CO_3 đến quá trình hấp phụ As(III).

Lực ion của Na_2CO_3 ảnh hưởng nhiều đến độ chuyển hóa hấp phụ asen. Độ chuyển hóa hấp phụ As(III) tăng từ 31% đến 71% khi nồng độ Na_2CO_3 tăng từ 0 đến 100 mg/L như trình bày ở hình 4. Trong trường hợp này, lực ion có tác động mạnh đến khả năng hấp phụ. Ion CO_3^{2-} có thể sự hấp phụ cạnh tranh và thay đổi đáng kể pH khi nồng độ Na_2CO_3 thay đổi (Hình 4). Khi tăng nồng độ CO_3^{2-} từ 0 đến 100 mg/L, pH tăng từ 4,65 đến 9,81 (bảng 4) và khuynh hướng hấp phụ xảy ra như trường hợp ảnh hưởng của pH. Trong trường hợp này có thể việc tăng lực ion dẫn đến tăng pH của môi trường và sự tăng khả năng hấp phụ có thể do sự tạo phức cầu nội như phương trình (9 và 10).

- Ảnh hưởng của lực ion Na_3PO_4

Lực ion Na_3PO_4 ít ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ As(III), độ chuyển hóa hấp phụ chỉ tăng từ 30% đến 39% khi hàm lượng phosphat tăng từ 0 đến 100 mg/L (Hình 5).



Hình 5. Ảnh hưởng của lực ion Na_3PO_4 đến quá trình hấp phụ asen.

Khi nồng độ muối Na_3PO_4 tăng thì pH cũng tăng do ion PO_4^{3-} có tính kiềm (Hình 5). Đa số các trường hợp pH của dung dịch giảm sau khi hấp phụ. Lý do tại sao lực ion Na_3PO_4 và Na_2CO_3 ảnh hưởng và có tác động tăng khả năng hấp phụ đối với As(III), chúng tôi vẫn chưa rõ. Tuy nhiên, chúng tôi đồng ý với các tác giả [22-23], cho rằng có thể có nhiều tâm $\equiv\text{Fe-OH}$ và $\equiv\text{Mn-OH}$ có sự chọn lọc hấp phụ khác nhau. Như vậy, có thể hiểu trong trường hợp này các tâm hấp phụ không chọn lọc đối với các ion (As(III)) đang nghiên cứu. Theo mô hình này sự hấp phụ chọn lọc một loại anion (specific adsorption) được cho là xảy ra trên một mặt phẳng hấp phụ (adsorption plane) nằm giữa lớp Stern và lớp khuếch tán trên bề mặt vật liệu. Sự biến đổi số ion trên bề mặt khuếch tán sẽ ảnh hưởng đến thế của bề mặt hấp phụ và vì thế ảnh hưởng đến sự hấp phụ của anion. Khi tăng pH, thì bề mặt điện tích âm và thế bề mặt cũng như thế trong mặt phẳng hấp phụ sẽ tích điện âm. Điện tích bề mặt của Fe-Mn/diatomite sẽ tăng khi ion âm tăng, trong điều kiện này ion đối trong lớp khuếch tán (ion Na^+) và cation sẽ tăng theo sự giảm khoảng cách giữa bề mặt vật liệu và tăng nồng độ chất điện ly. Do số cation trong mặt phẳng hấp phụ tăng nên thế tại bề mặt hấp phụ ít âm và vì thế tăng khả năng hấp phụ As(III).

So sánh khả năng hấp phụ asen của vật liệu đang nghiên cứu với một số vật liệu đã công bố trước đây [24-25] cho thấy vật liệu Fe-Mn/diatomite có khả năng hấp phụ cao As(III), đặc biệt khả năng hấp phụ/oxy hóa chuyển hóa đối với As(III) có độc tính cao thành As(V) có độc tính thấp hơn, làm cho vật liệu này có nhiều tiềm năng ứng dụng trong công nghệ xử lý nước.

4. KẾT LUẬN

Tóm lại, vật liệu Fe-Mn/diatomite có khả năng hấp phụ cao đối với As(III). Trong quá trình hấp phụ As(III) xảy ra sự oxy hóa As(III) thành As(V) do Mn(IV). Khả năng hấp phụ asen tuân theo cả hai cơ chế tạo phức cầu nội và cầu ngoại giữa các anion và các nhóm hydroxyl (Mn-OH, Fe-OH). Khả năng hấp phụ As(III) tăng khi pH

dung dịch tăng, ngược lại khả năng hấp phụ As(V) lại giảm khi pH dung dịch tăng. Lực ion Na_2CO_3 và Na_3PO_4 tăng khả năng hấp phụ As(III) .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Mandal B.K., Suzuki K.T. (2002), Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58, pp. 201-235.
- [2]. Cullen W.R., Reimer K.J. (1989), Arsenic speciation in the environment, *Chem. Rev*, 89, pp. 713-764.
- [3]. Kartinen E.O., Jr, Martin C.J. (1995), An overview of arsenic removal processes, *Desalination*, 103, pp. 79-88.
- [4]. Raven K.P., Jain A., Loeppert R.H. (1998), Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes, *Environ. Sci. Technol.*, 32, pp. 344-349.
- [5]. Barakat M.A. (2011), New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, 4 (4), pp. 361-377.
- [6]. Fogg A.G. (1994), Adsorptive stripping voltammetry or cathodic stripping voltammetry methods of accumulation and determination in stripping voltammetry, *Analytical Proceeding Including Analytical Communication*, 31, pp. 313-317.
- [7]. Jang J.H., Dempsey B.A. (2008), Coadsorption of arsenic (III) and arsenic (V) onto hydrous ferric oxide: effects on abiotic oxidation of arsenic (III), extraction efficiency, and model accuracy, *Environmental Science & Technology*, 42 (8), pp. 2893-2898.
- [8]. Bakr H.E.G.M.M. (2010), Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications, *Asian Journal of Materials Science*, 2 (3), pp. 121-136.
- [9]. Chang F., Qu J., Liu H., Liu R., Zhao X. (2009), Fe-Mn binary oxide incorporated into diatomite as an adsorbent for arsenite removal: Preparation and evaluation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 338, pp. 353-358.
- [10]. Wu C.-C., Wang Y.-C., Lin T.-F., Tsao H.-L., Chen P.-C. (2005), Removal of arsenic from waste water using surface modified diatomite, *Chin. Inst. Environ. Eng.*, 15 (4), pp. 255-261.
- [11]. Tosun I. (2012), Ammonium removal from aqueous solutions by clinoptilolite: determination of isotherm and thermodynamic parameters and comparison of kinetics by the double exponential model and conventional kinetic models, *Int J Environ Res Public Health*, 9 (3), pp. 970-84.
- [12]. A.S., Sakaria P.L., Vasudevan M., Pawar R.R., Sudheesh N., Bajaj H.C., Mody H.M. (2012), Adsorption of an anionic dye from aqueous medium by organoclays: equilibrium modeling, kinetic and thermodynamic exploration, *RSC Advances*, 2 (23), pp. 8663.
- [13]. Du Y., Zheng G., Wang J., Wang L., Wu J., Dai H. (2014), MnO_2 nanowires in situ grown on diatomite: Highly efficient absorbents for the removal of Cr(VI) and As(V), *Microporous and Mesoporous Materials*, 200, pp. 27-34.

Nghiên cứu khả năng hấp phụ As(III) của vật liệu diatomite được biến tính bằng lưỡng oxide ...

- [14]. Kong S., Wang Y., Zhan H., Yuan S., Yu M., Liu M. (2014), Adsorption/Oxidation of Arsenic in Groundwater by Nanoscale Fe-Mn Binary Oxides Loaded on Zeolite, *Water Environment Research*, 86 (2), pp. 147-155.
- [15]. Manning B.A., Fendorf S.E., Bostick B., Suarez D.L. (2002), Arsenic(III) Oxidation and Arsenic(V) Adsorption Reactions on Synthetic Birnessite, *Environ. Sci. Technol.*, 36, pp. 976-981.
- [16]. Nesbitt H.W., Canning G.W., Bancroft G.M. (1998), XPS study of reductive dissolution of 7Å-birnessite by H_3AsO_3 , with constraints on reaction mechanism, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 (12), pp. 2097-2110.
- [17]. Clifford D.A., Lin C.C. (1991), Arsenic (III) and arsenic(V) Removal from drinking water in San Ysidro, New Mexico, USEPA Project Summary, EPA/600/S2-91/011.
- [18]. Xu R., Wang Y., Tiwari D., Wang H. (2009), Effect of ionic strength on adsorption of As(III) and As(V) on variable charge soils, *Journal of Environmental Sciences*, 21 (7), pp. 927-932.
- [19]. Mandal S., Sahu M.K., Patel R.K. (2013), Adsorption studies of arsenic(III) removal from water by zirconium polyacrylamide hybrid material (ZrPACM-43), *Water Resources and Industry*, 4, pp. 51-67.
- [20]. Knoerr R., Brendlé J., Lebeau B., Demais H. (2013), Preparation of ferric oxide modified diatomite and its application in the remediation of As(III) species from solution, *Microporous and Mesoporous Materials*, 169, pp. 185-191.
- [21]. Jeppu G.P., Clement T.P. (2012), A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects, *J Contam Hydrol*, 129-130, pp. 46-53.
- [22]. Hiemstra H., Van Riemsdijk W.H. (1999), Surface Structural Ion Adsorption Modeling of Competitive Binding of Oxyanions by Metal (Hydr)oxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, 210, pp. 182-193.
- [23]. Zeng H., Fisher B., Giammar D.E. (2008), Individual and Competitive Adsorption of Arsenate and Phosphate To a High-Surface-Area Iron Oxide-Based Sorbent, *Environ. Sci. Technol.*, 42, pp. 147-152.
- [24]. Chammui Y., Sooksamiti P., Naksata W., Thiansem S., Arqueropanyo O.-a. (2014), Removal of arsenic from aqueous solution by adsorption on Leonardite, *Chemical Engineering Journal*, 240, pp. 202-210.
- [25]. Samsuri A.W., Sadegh-Zadeh F., Seh-Bardan B.J. (2013), Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (4), pp. 981-988.

THE REMOVAL OF ARSENITE FROM AQUEOUS SOLUTION USING IRON AND MANGANESE BINARY OXIDE MODIFIED DIATOMITE

Huynh Truong Ngo¹, Tran Thi Anh Thu², Tran Thanh Tam Toan³,
Mai Xuan Tinh³, Dinh Quang Khieu^{3*}

¹ Sub-Department of Food Hygiene and Safety, Thua Thien Hue province

² Hùng Vương Gifted High School, Gia Lai Province

³ Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University

* Email: dinhquangkhieu@gmail.com

ABSTRACT

In the present paper, the synthesis and the arsenite adsorption onto the iron and manganese binary oxide modified diatomite (Fe-Mn/diatomite) were demonstrated. The results showed that these materials exhibited the high oxidation/adsorption efficiency of arsenite. The effect of ion strength such as Na_2CO_3 and Na_3PO_4 , and pH on the arsenite adsorption was addressed. Fe-Mn/diatomite is as a potential adsorbent for removal of arsenite from aqueous solution.

Keywords: Aarsenite, As(III), diatomite, modified.



Huỳnh Trường Ngô sinh ngày 01/6/1978 tại Thành phố Huế. Năm 2000, ông tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Năm 2005, tốt nghiệp cử nhân tiếng Anh (hệ tại chức bằng thứ hai) tại Trường Đại học sư phạm, Đại học Huế. Năm 2008, tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Hóa học tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Từ năm 2009 đến nay, công tác tại Chi cục An toàn vệ sinh thực phẩm Thừa Thiên Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: vệ sinh an toàn thực phẩm, hóa học.



Trần Thị Anh Thu sinh ngày 08/12/1982 tại Thành phố Huế. Bà tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học tại Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế; tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Hiện nay, bà công tác tại Trường Trung học Phổ thông Chuyên Hùng Vương, tỉnh Gia Lai.

Nghiên cứu khả năng hấp phụ As(III) của vật liệu diatomite được biến tính bằng lưỡng oxide ...



Trần Thanh Tâm Toàn sinh ngày 25/04/1991 tại tỉnh Thừa Thiên Huế. Năm 2013, ông tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Năm 2015, tốt nghiệp Thạc sĩ Hóa học tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Từ năm 2016, ông là Nghiên cứu sinh ngành Hóa học tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.



Mai Xuân Tịnh sinh ngày 27/07/1963 tại Thành phố Hà Tĩnh. Ông tốt nghiệp Cử nhân – Kỹ Sư – Công nghệ chuyên ngành Hóa học năm 1987 tại Trường Đại học Hóa Công nghệ Tinh vi Lomonosov, Maxcova, Liên Bang Nga, tốt nghiệp Thạc sĩ chuyên ngành Hóa học năm 1997 tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội. Hiện ông là Giảng viên tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: sản phẩm thiên nhiên & vật liệu chức năng.



Đinh Quang Khiếu hiện đang giảng dạy và nghiên cứu tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Ông được phong học hàm Phó giáo sư năm 2015.

Lĩnh vực nghiên cứu: tổng hợp vật liệu tiên tiến và ứng dụng trong xúc tác, hấp phụ, cảm biến khí và cảm biến điện hóa.