

## NGHIÊN CỨU SỰ HẤP PHỤ As(V) TRONG DUNG DỊCH NƯỚC TRÊN VẬT LIỆU Fe-BENTONIT

Nguyễn Lê Mỹ Linh<sup>1\*</sup>, Nguyễn Thị Thanh Lai<sup>2</sup>, Dương Tuấn Quang<sup>1</sup>,  
Đình Quang Khiếu<sup>3</sup>, Nguyễn Hữu Phú<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

<sup>2</sup>Trường THPT Tân Lâm, Quảng Trị

<sup>3</sup>Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

<sup>4</sup>Hội Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam

Đến Tòa soạn 30-8-2014; Chấp nhận đăng 20-6-2015

### Abstract

Adsorption of arsenate [As(V)] from aqueous solution onto Fe-bentonite was studied. Batch adsorption studies were carried out on the adsorption of As(V) as a function of contact time, pH, and initial metal concentration. X-ray diffraction (XRD) analysis, thermal analysis (TG - DTA), and surface area analysis indicated that poly-hydroxy-Fe or polyoxo-Fe cations were intercalated into layers of montmorillonite, resulting in an increase of  $d_{001}$  value and of the specific surface area compared with those of raw bentonite. The results indicated that the maximum adsorption of Fe-bentonite was obtained at the pH 3.0 for As(V). The adsorption data was analyzed by both Freundlich and Langmuir isotherm models and the data was well fit by the Langmuir isotherm model. Kinetic data correlated well with the pseudo-second-order kinetic model. Thermodynamic studies showed that the adsorption process was endothermic and spontaneous in nature.

**Keywords.** Arsenate, Fe-bentonite, adsorption, isotherm.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Asen là chất độc cực mạnh đối với cơ thể con người và sinh vật, có thể gây ra nhiều căn bệnh khác nhau trong đó phổ biến là ung thư da và phổi. Do đó, ô nhiễm asen đang là một vấn nạn của toàn thế giới. Để giải quyết cấp bách vấn đề ô nhiễm asen, các nhà khoa học đã sử dụng nhiều phương pháp, trong đó phương pháp hấp phụ là phương pháp đơn giản, dễ áp dụng và cho hiệu quả tốt [1]. Nhiều chất hấp phụ asen được các nhà khoa học quan tâm như khoáng dolomit [2], vật liệu nano oxit sắt từ [3], than non, bentonit [4], than hoạt tính, Al<sub>10</sub>SBA-15, Fe/NN-MCM-41 [5], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CTAB [6], ximăng phủ oxit sắt [7], sét hữu cơ [8], ....

Trong nghiên cứu này chúng tôi quan tâm đến khoáng sét bentonit. Với thành phần chủ yếu là sét smectit với cấu trúc lớp 2:1, có cấu trúc mao quản, bề mặt riêng, dung lượng trao đổi ion lớn, độ bền cơ học và hóa học cao, bentonit thường được sử dụng làm chất hấp phụ. Để cải thiện chất lượng của bentonit nhằm tăng khả năng hấp phụ của nó, chúng tôi biến tính bentonit bằng cách chèn cation polyme Fe vào khoảng giữa các lớp của bentonit. Vật liệu

tổng hợp hứa hẹn là một chất hấp phụ asen tốt. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày ảnh hưởng của pH, nhiệt độ đến quá trình hấp phụ As(V) trên vật liệu bentonit biến tính, cũng như động học và nhiệt động học của quá trình hấp phụ này.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Tổng hợp vật liệu Fe-bentonit

Nguồn bentonit lấy từ Cổ Định - Thanh Hoá. Để tinh chế bentonit, dung dịch huyền phù 2 % theo khối lượng bentonit trong nước được chuẩn bị. Hỗn hợp huyền phù được siêu âm trong 20 phút, sau đó khuấy trong 24 giờ, rồi siêu âm lần thứ hai trong 20 phút. Để yên 24 giờ, gạn lấy phần lỏng. Dịch lỏng để sa lắng tự nhiên trong 36 giờ, gạn lấy phần lỏng đem ly tâm, bentonit thu được sấy khô ở 100 °C trong 10 giờ. Mẫu bentonit đã tinh chế được ký hiệu là M.

Vật liệu Fe-bentonit được tổng hợp bằng cách chèn cation Fe-polyme (viết tắt là Fe<sub>13</sub>) vào bentonit. Cho từ từ dung dịch NaOH 0,1 M chuẩn vào dung dịch Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> theo tỉ lệ mol  $n_{\text{OH}^-}/n_{\text{Fe}^{3+}} = 0,3$ , tiến

hành khuấy 2 giờ, làm già 24 giờ thu được dung dịch màu nâu đậm. Cho dung dịch này vào dung dịch huyền phù bentonit 1 % trong nước, khuấy 24 giờ ở điều kiện thường. Sản phẩm thu được đem rửa, ly tâm nhiều lần và sấy ở 100 °C trong 10 giờ. Mẫu Fe-bentonit tổng hợp được ký hiệu 0,3FeM.

Thành phần pha của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 Advanced Buckler, Đức) với tia phát xạ  $\text{CuK}_\alpha$ . Sự thay đổi vật liệu theo nhiệt độ được nghiên cứu bằng phép phân tích nhiệt TG-DTA trên thiết bị DTG-60H (Shimadzu). Đặc trưng xấp của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ nitơ trên thiết bị Tri Star 3000 ở 77 K.

## 2.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ As(V) trên vật liệu Fe-bentonit

Dung dịch As(V) trong nước với các nồng độ khác nhau được pha từ dung dịch axit  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  gốc (Merck). pH của dung dịch được điều chỉnh bằng HCl 0,1 M và NaOH 0,1 M. Nồng độ As(V) trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp AAS ở bước sóng 193,7 nm, trên máy Shimadzu-6800.

Lượng As(V) bị hấp phụ tại thời điểm t được

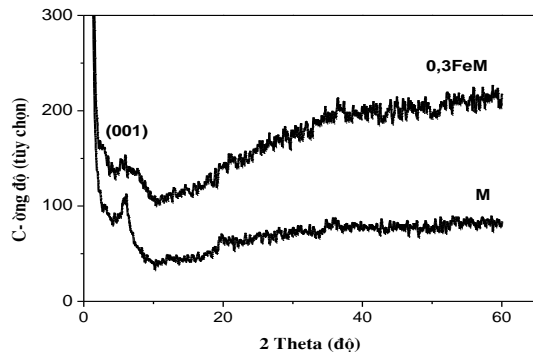
$$\text{xác định như sau: } q_t = \frac{C_i - C_t}{m_s}$$

Trong đó  $C_i$ ,  $C_t$  và  $C_e$  lần lượt là nồng độ As(V) ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) tại thời điểm ban đầu, thời điểm t và thời điểm cân bằng; V là thể tích dung dịch As(V) nghiên cứu (l);  $m_s$  là lượng Fe-bentonit sử dụng (g).

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Đặc trưng vật liệu Fe-bentonit

Hình 1 là giản đồ XRD của các mẫu M và 0,3FeM.



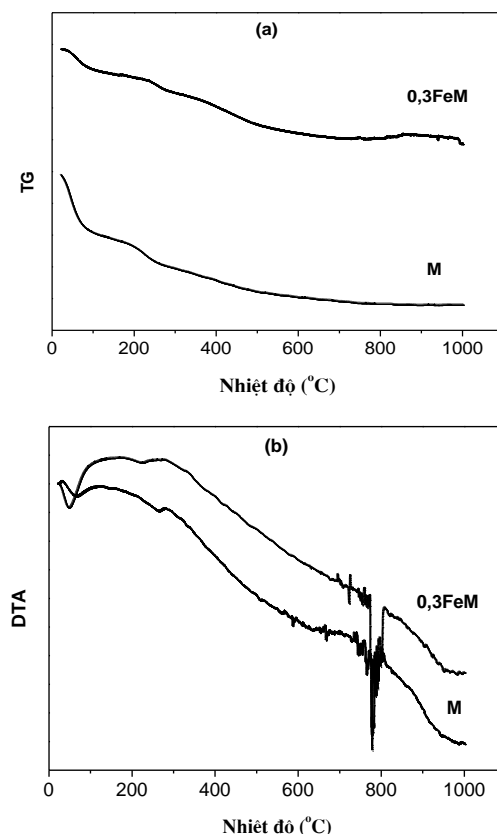
Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu M và 0,3FeM

Từ hình 1 nhận thấy đối với mẫu 0,3FeM, cường độ pic ở mặt phản xạ (001) giảm, khoảng cách

không gian  $d_{001}$  tăng nhẹ từ 14,4 Å (mẫu M) đến 14,8 Å (mẫu 0,3FeM).

Kết quả này phù hợp với các công trình đã công bố [9, 10], việc chen các cation Fe (III) vào bentonit có thể làm tăng  $d_{001}$  hoặc làm sụp đổ cấu trúc của bentonit tùy điều kiện tổng hợp. Với mẫu 0,3FeM, sự tăng khoảng cách không gian  $d_{001}$  là do các cation  $\text{Fe}^{3+}$  polyme  $[\text{Fe}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  hay cation Fe-poly-hydroxyl chen vào khoảng giữa các lớp bentonit [11].

Hình 2 trình bày giản đồ phân tích nhiệt của các mẫu M và 0,3FeM.

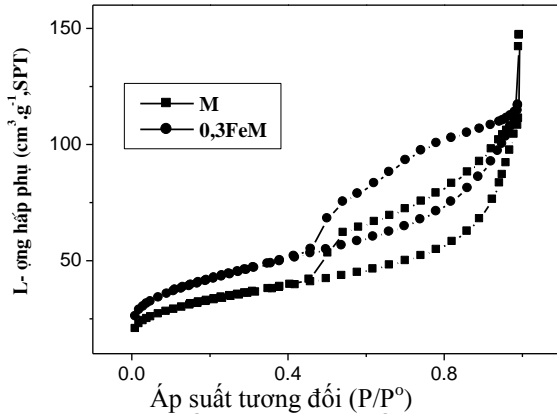


Hình 2: Giản đồ TG (a) và DTA (b) của các mẫu M và 0,3FeM

Đối với mẫu M, đường cong TG có giai đoạn mất khối lượng 3,5 % dưới 200 °C ứng với pic thu nhiệt ở 66,0 °C, quy cho quá trình giải hấp nước hấp phụ vật lý trên bề mặt lớp sét, giai đoạn mất khối lượng từ 200 °C đến 600 °C được quy cho quá trình tách nước giữa các lớp bentonit, giai đoạn mất khối lượng trên 600 °C ứng với pic thu nhiệt mạnh ở 778 °C quy cho quá trình tách nhóm -OH của lớp aluminosilicat. Đối với các mẫu 0,3FeM, đường cong TG có các giai đoạn mất khối lượng tương tự như mẫu M. Tổng độ giảm khối lượng ở giai đoạn trên 100 °C đối với mẫu 0,3FeM là 11,2 % lớn hơn so với mẫu M (8,1 %), chứng tỏ giai đoạn lớn hơn 100 °C còn bao gồm quá trình tách nước của các

cation sắt.

Sự thay đổi rõ nét nhất của mẫu 0,3FeM so với mẫu M được quan sát từ đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub> (hình 3), diện tích bề mặt ( $S_{BET}$ ) tăng đáng kể, thể tích mao quản và đường kính mao quản đều giảm sau khi biến tính bentonit (bảng 1).



Hình 3: Đường hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub> của M và 0,3FeM

Bảng 1: Các thông số đặc trưng cho tính chất xốp của M và 0,3FeM

Mẫu	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)
M	114,44	0,187	8,49
0,3FeM	146,07	0,159	5,55

$S_{BET}$ : Diện tích bề mặt theo BET;  $V_p$ : Thể tích mao quản;  $D_p$ : Đường kính mao quản.

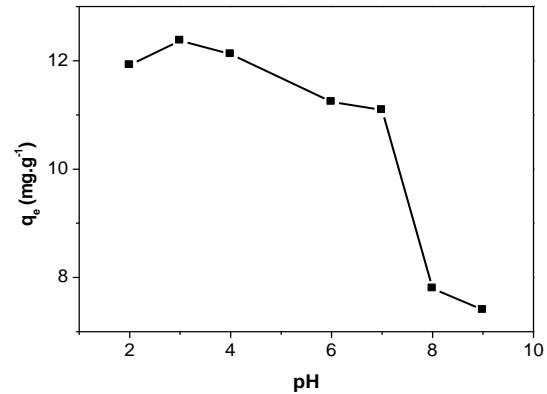
Từ hình 3 nhận thấy ở vùng áp suất tương đối  $P/P^0 = 0,4-0,9$ , đường đẳng nhiệt hấp phụ của mẫu M và 0,3FeM đều có vòng trễ, điều này cho thấy vật liệu có mao quản trung bình. Bảng 1 cho thấy  $S_{BET}$  tăng khi chèn ion Fe(III) vào bentonit, từ 114,44 đến 146,07 m<sup>2</sup>/g, kết quả này tương tự như các công bố khác [9, 10]. Sự tăng diện tích này chủ yếu là do diện tích bề mặt ngoài tăng, còn diện tích các vi mao quản hầu như không đổi. Diện tích bề mặt ngoài của Fe-bentonit tăng có thể là do có mặt các cụm nano oxit sắt phân bố ở bề mặt ngoài của các hạt sét. Sự giảm thể tích mao quản và đường kính mao quản có thể do các cụm oxit hình thành chiếm chỗ hoặc khóa một số mao quản trong vật liệu.

### 3.2. Nghiên cứu sự hấp phụ As(V) trên vật liệu Fe-bentonit

#### 3.2.1. Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ As(V) trên mẫu 0,3FeM với nồng độ đầu As(V) 12,98 mg/l, hàm lượng 0,3FeM 1,0 g/l được giới thiệu ở hình 4.

Từ kết quả này chúng tôi xác định được pH tối ưu cho sự hấp phụ As(V) trong nước của mẫu 0,3FeM là 3,0. Trong môi trường nước, As(V) tồn tại ở các dạng anion khác nhau phụ thuộc vào pH của dung dịch: H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> (pH < 2), H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> (pH = 2-7), HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (pH = 7-11) và AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (pH > 12). Từ đó cho thấy mẫu 0,3FeM hấp phụ chủ yếu cấu từ H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

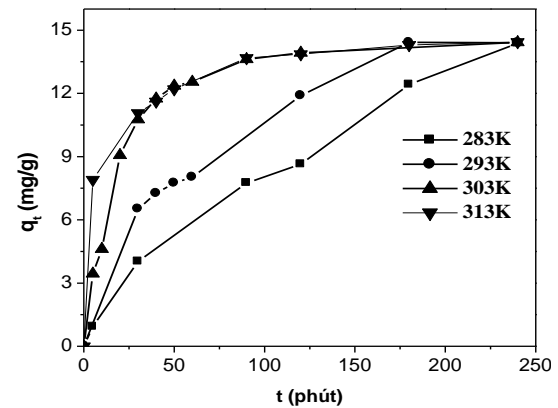


Hình 4: Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ As(V) trên mẫu 0,3FeM ( $C_{o(As)} = 12,98$  ppm, 303 K)

#### 3.2.2. Động học của quá trình hấp phụ As(V) trên vật liệu Fe-bentonit

##### 3.2.2.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Hình 5 biểu diễn sự biến thiên  $q_t$  theo thời gian tiếp xúc ở 283, 293, 303 và 313 K.



Hình 5: Hấp phụ As(V) trên vật liệu 0,3FeM ở 283, 293, 303 và 313 K ( $C_{o(As)} = 11,95$  ppm, pH = 3,0)

Ở nhiệt độ 283 và 293 K, quá trình hấp phụ As(V) diễn ra từ từ, trong khi đó ở nhiệt độ 303 và 313 K quá trình hấp phụ xảy ra nhanh ở 60 phút đầu, sau đó cân bằng được thiết lập sau 240 phút ở mọi nhiệt độ nghiên cứu.

##### 3.2.2.2. Mô hình động học quá trình hấp phụ As(V)

Để xác định phương trình động học mô tả quá

trình hấp phụ As(V) trên vật liệu Fe-bentonit, chúng tôi sử dụng hai phương trình:

- Phương trình động học biểu kiến bậc nhất:

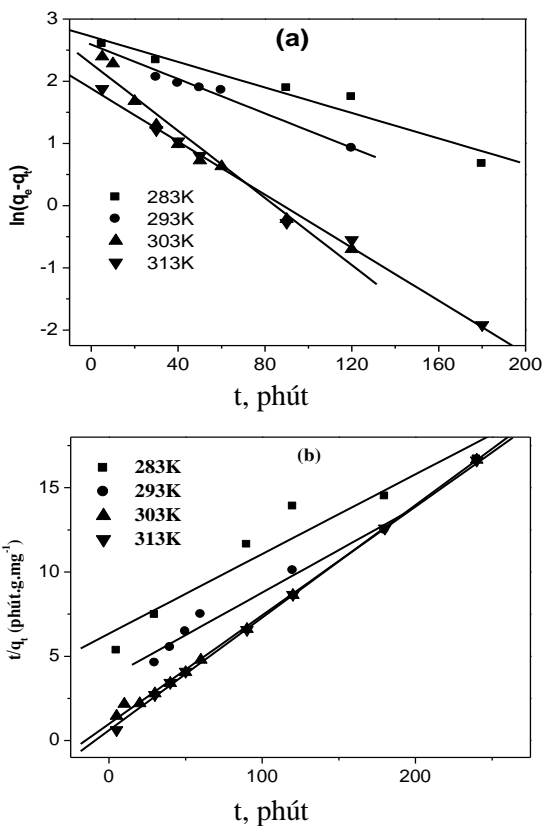
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$$

- Phương trình động học biểu kiến bậc hai:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

Trong đó,  $q_e$  và  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) là dung lượng hấp phụ (ký hiệu DLHP) ở thời điểm cân bằng và thời điểm  $t$  bất kỳ,  $k_1$  ( $\text{phút}^{-1}$ ),  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$ ) là các hằng số.

Hình 6 biểu diễn đồ thị của mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 sự hấp phụ As(V) trên vật liệu 0,3FeM ở các nhiệt độ khác nhau. Các tham số động học của phương trình được tóm tắt ở bảng 2.



Hình 6: Động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (a) và bậc 2 (b) của sự hấp phụ As(V) trên vật liệu 0,3FeM ở các nhiệt độ khác nhau

Dựa vào giá trị  $R^2$  và sự sai khác giữa giá trị  $q_e$  thực nghiệm và  $q_e$  tính toán, chúng tôi nhận thấy mô hình động học biểu kiến bậc 2 phù hợp khá tốt với các số liệu thực nghiệm. Giá trị  $k_2$  tăng theo nhiệt độ khảo sát từ  $0,353 \times 10^{-3}$  đến  $7,301 \times 10^{-3} \text{ g.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$ . Tuy nhiên giá trị  $q_e$  tính toán có sự sai khác so với giá trị thực nghiệm ở nhiệt độ thấp, còn ở nhiệt độ cao hơn (303 và 313 K) quá trình hấp phụ mới tuân theo triệt để mô hình động học bậc 2. Điều này có thể được giải thích là do ở nhiệt độ cao hơn, quá

trình chuyển các ion As(V) trên bề mặt và trong các mao quản của vật liệu 0,3FeM nhanh hơn, do vậy tốc độ hấp phụ tăng lên.

Bảng 2: Các tham số của phương trình động học biểu kiến bậc 1 (a) và bậc 2 (b) của sự hấp phụ As(V) trên vật liệu 0,3FeM ở các nhiệt độ khác nhau

T(K)	$q_e$ (exp) ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	Động học bậc 1 (a)		
		$k_1$ , $\text{phút}^{-1}$	$q_e$ (cal) ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$
283	14,38	0,0102	15,19	0,9422
293	14,42	0,0130	12,44	0,9765
303	14,42	0,0270	9,80	0,9620
313	14,44	0,0213	6,57	0,9916

T (K)	$q_e$ (exp) ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	Động học bậc 2 (b)		
		$k_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$ )	$q_e$ (cal) ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$
283	14,38	$0,353 \times 10^{-3}$	21,14	0,9237
293	14,42	$0,683 \times 10^{-3}$	19,80	0,9725
303	14,42	$4,200 \times 10^{-3}$	15,53	0,9992
313	14,44	$7,301 \times 10^{-3}$	14,97	0,9975

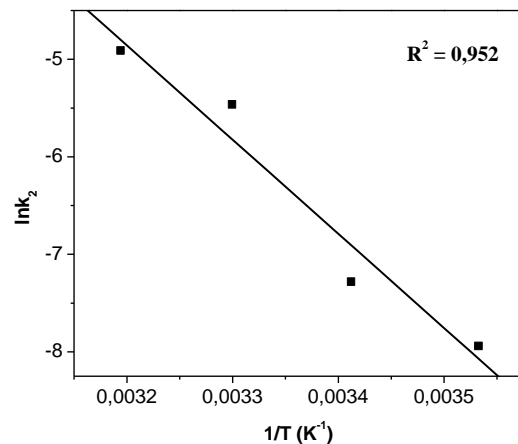
$q_e$  (exp) là DLHP cân bằng tính theo nồng độ đầu và nồng độ cân bằng.  $q_e$  (cal) là DLHP cân bằng tính theo phương trình động học.

### 3.2.2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Từ bảng 2 nhận thấy, khi tăng nhiệt độ, hằng số tốc độ hấp phụ  $k_2$  tăng. Cho rằng sự phụ thuộc của  $k_2$  vào nhiệt độ tuân theo phương trình Arrhenius, ta tính được năng lượng hoạt hóa của quá trình hấp phụ

dựa vào biểu thức:  $\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$ .

Trong đó  $E_a$  là năng lượng hoạt hóa;  $k_2$  là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc 2;  $A$  là thừa số tần số. Năng lượng hoạt hóa của quá trình hấp phụ tính được là  $19,19 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .



Hình 7: Sự phụ thuộc  $\ln k_2$  vào  $1/T$

### 3.2.3. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ và xác định các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ

#### 3.2.3.1. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Cân bằng hấp phụ đẳng nhiệt của As(V) trên vật liệu 0,3FeM được mô phỏng theo hai mô hình Langmuir và Freundlich.

- Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir:

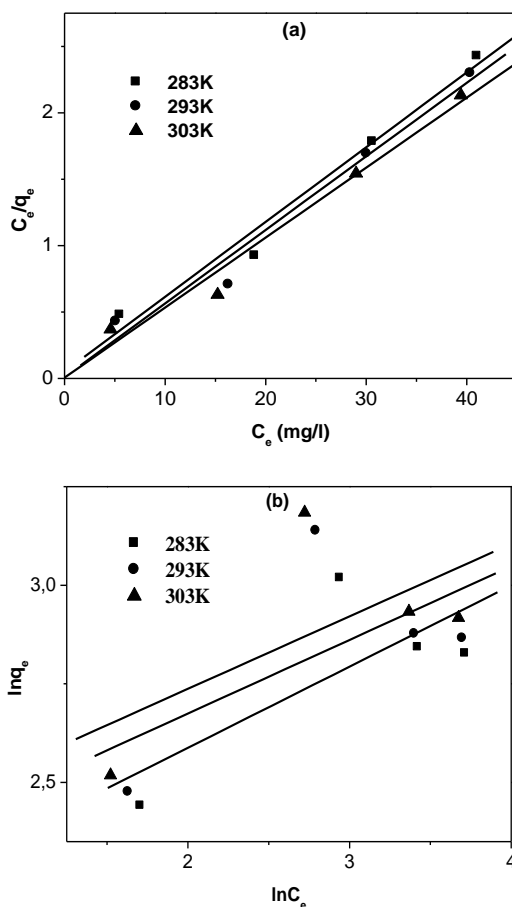
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}}$$

- Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e$$

Trong đó,  $q_e$  là DLHP ở thời điểm cân bằng;  $q_{\max}$  là DLHP cực đại;  $K_L$  ( $l \cdot mg^{-1}$ ) là hằng số cân bằng hấp phụ theo Langmuir;  $C_e$  là nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng; ( $mg \cdot g^{-1}$ ),  $K_F$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) và  $n$  là các hằng số Freundlich.

Hình 8 trình bày đường đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich dạng tuyến tính hấp phụ As(V) trên vật liệu 0,3FeM ở các nhiệt độ khác nhau.



Hình 8: Đường đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich dạng tuyến tính hấp phụ As(V) trên 0,3FeM ở các nhiệt độ khác nhau

Các tham số của hai phương trình cùng với hệ số tương quan  $R^2$  được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3: Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ của Langmuir và Freundlich

T(K)	Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
	$q_{\max}$ , $mg \cdot g^{-1}$	$K_L$ , $l \cdot mg^{-1}$	$R^2$	$K_F$ , $mg \cdot g^{-1}$	$n$	$R^2$
283	17,76	1,08	0,9757	8,81	4,86	0,5613
293	18,05	5,18	0,9715	9,99	5,36	0,3914
303	18,98	7,87	0,9755	10,69	5,44	0,4051

Từ bảng 3 nhận thấy hệ số tương quan của mô hình Freundlich nhỏ, trong khi đó hệ số tương quan của mô hình Langmuir lớn với  $R^2 > 0,97$  ở tất cả các nhiệt độ khảo sát nên mô hình Langmuir có sự phù hợp tốt hơn với hấp phụ đẳng nhiệt của As(V) trên 0,3FeM. Khi tăng nhiệt độ từ 283 đến 303 K,  $q_{\max}$  tăng từ 17,76 đến 18,98  $mg \cdot g^{-1}$  còn  $K_L$  tăng từ 1,08 đến 7,87  $l \cdot mg^{-1}$ . Sự thay đổi khả năng hấp phụ As(V) trên vật liệu 0,3FeM theo nhiệt độ có thể là do tính chất bề mặt chất hấp phụ thay đổi hay do bản chất của quá trình hấp phụ là thu hay tỏa nhiệt.

So với kết quả công bố của các nghiên cứu khác, vật liệu 0,3FeM có khả năng hấp phụ As(V) khá tốt.

Bảng 4: Dung lượng hấp phụ As(V) cực đại ( $q_m$ ) của vật liệu tổng hợp và so sánh với một số kết quả của các tác giả khác

Chất hấp phụ	DLHP As(V), $mg \cdot g^{-1}$	TL tham khảo
Chitosan-Mont	9,0	[1]
Chitosan-Clay-Magnetite	6,5	[1]
$Ti_xO_y$	3,0	[5]
Polymeric Al/Fe-Mont	21,23	[12]
$Fe_x(OH)_y$ -Mont	4,0	[13]
Fe-Mont	15,15	[13]
Fe-bentonit	18,98	Công trình này

#### 3.2.3.2. Xác định các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ

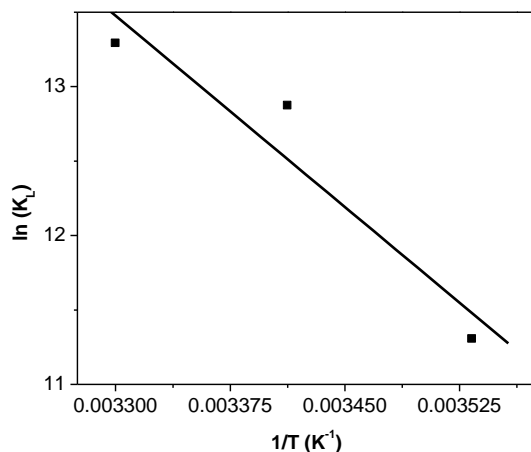
Các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ như biến thiên năng lượng tự do  $\Delta G^0$ , biến thiên entanpy  $\Delta H^0$ , biến thiên entropy  $\Delta S^0$  được tính toán theo phương trình do Gupta đề nghị [14]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Trong đó  $K_L$  là hằng số đẳng nhiệt Langmuir ( $\text{l.mol}^{-1}$ ) ở nhiệt độ  $T(\text{K})$ ,  $R$  là hằng số khí ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $\Delta G^0$  ( $\text{J.mol}^{-1}$ ),  $\Delta H^0$  ( $\text{J.mol}^{-1}$ ),  $\Delta S^0$  ( $\text{J.mol}^{-1}.$

Xây dựng đồ thị  $\ln K_L = f(1/T)$ , từ đó tính được giá trị  $\Delta H^0$  và  $\Delta S^0$  của quá trình hấp phụ. Các thông số nhiệt động tính toán được trình bày ở bảng 4. Hình 9 là đồ thị  $\ln(K_L)$  theo  $1/T$  để xác định các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ ion As(V) trên vật liệu 0,3FeM.



Hình 9: Đồ thị  $\ln(K_L)$  theo  $1/T$  xác định các thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ As(V) trên vật liệu 0,3FeM

Bảng 5: Các thông số nhiệt động tính toán từ hằng số đẳng nhiệt Langmuir ( $K_L$ ) đối với quá trình hấp phụ ion As(V) trên vật liệu 0,3FeM

T, K	$K_L$ , $\text{l.mol}^{-1}$	$\Delta G^0$ , $\text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H^0$ , $\text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta S^0$ , $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
283	80913,6	-26,59	71,234	0,3471
293	388085,6	-31,35		
303	589620,4	-33,47		

Từ bảng 5 nhận thấy quá trình hấp phụ As(V) trên 0,3FeM là quá trình tự diễn biến ( $\Delta G^0 < 0$ ) trong khoảng nhiệt độ khảo sát. Giá trị  $\Delta H^0 > 0$  chứng tỏ quá trình hấp phụ là thu nhiệt và  $\Delta S^0 > 0$  cho thấy độ hỗn độn tăng khi hấp phụ As(V) trên 0,3FeM.

Nếu quá trình hấp phụ vật lý thì giá trị  $\Delta G^0$  nằm trong khoảng -20 và 0 kJ/mol, còn hấp phụ hóa học  $\Delta G^0$  nằm trong khoảng -80 đến 400 kJ/mol. Trong nghiên cứu này, giá trị  $\Delta G^0$  lại nằm trong khoảng

-26,59 và -33,47 kJ/mol cho thấy trong khoảng nhiệt độ khảo sát, quá trình hấp phụ As(V) trên 0,3FeM vừa có bản chất vật lý, vừa có bản chất hóa học.

#### 4. KẾT LUẬN

Vật liệu Fe-bentonit đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp chèn cation polyme Fe vào khoảng giữa các lớp bentonit. Kết quả đặc trưng XRD, TG-DTA, BET cho thấy vật liệu thu được có  $d_{001}$  tăng, cấu trúc mao quản, đặc tính xốp, bền với nhiệt, có diện tích bề mặt lớn, tuy nhiên thể tích mao quản và đường kính mao quản bé hơn so với bentonit ban đầu. Vật liệu Fe-bentonit có khả năng hấp phụ tốt As(V) trong nước ở pH 3,0 với dung lượng hấp phụ cao. Sự hấp phụ tuân theo mô hình Langmuir ở các nhiệt độ khác nhau. Việc tính toán các thông số nhiệt động cho thấy quá trình hấp phụ As(V) trên Fe-bentonit là quá trình thu nhiệt ( $\Delta H^0 > 0$ ) và tự diễn biến ( $\Delta G^0 < 0$ ). Hấp phụ As(V) trên Fe-bentonit tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc 2 ở các nhiệt độ khác nhau. Từ các kết quả đó cho thấy vật liệu Fe-bentonit có triển vọng trong hấp phụ và xử lý As(V) trong môi trường nước.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. -W Cho, B. -H. Jeon, C. -M Chon, Y. Kim, F. W. Schwartz, E. -S. Lee, H. Song. *A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V)*, Chemical Engineering Journal, **200-202**, 654-662 (2012).
2. Y. Salameh, N. Al-Lagtah, M. N. M. Ahmad, S. J. Allen, G. M. Walker. *Kinetic and thermodynamic investigations on arsenic adsorption onto dolomitic sorbents*, Chemical Engineering Journal, **160**, 440-446 (2010).
3. M. Rossier, A. Schaetz, E. K. Athanassiou, R. N. Grass, W. J. Stark. *Reversible As(V) adsorption on magnetic nanoparticles and pH dependent desorption concentrates dilute solutions and realizes true moving bed reactor systems*, Chemical Engineering Journal, **175**, 244-250 (2011).
4. K. K. Mar, D. Karnawati, Sartob, D. P. E. Putra, T. Igarashi, C. B. Tabelinc. *Comparison of arsenic adsorption on lignite, bentonite, shale, and iron sand from Indonesia*, Procedia Earth and Planetary Science, **6**, 242-250 (2013).
5. D. Mohan, C. U. Pittman Jr. *Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review*, Journal of Hazardous Materials, **142**, 1-53 (2007).
6. Y. Jin, F. Liu, M. Tong, Y. Hou. *Removal of arsenate by cetyltrimethylammonium bromide modified magnetic nanoparticles*, Journal of Hazardous Materials, **227-228**, 461-468 (2012).
7. S. Kundu, A. K. Gupta. *Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of*

- equilibrium data with several isotherm models and their optimization*, Chemical Engineering Journal, **122**, 93-106 (2006).
8. J. Sua, H. -G. Huang, X. -Y. Jin, X. -Q. Lu, Z. -L. Chen. *Synthesis, characterization and kinetic of a surfactant-modified bentonite used to remove As(III) and As(V) from aqueous solution*, Journal of Hazardous Materials, **185**, 63-70 (2011).
  9. L. Borgnino, M. J. Avena, C. P. De Pauli. *Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **341**, 46-52 (2009).
  10. Mei-Fang H., Cai-Xia Ma, Wei-De Z., Xiao-Yan T., Yan-Ning F., Hong-Fu W. *Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite*, Journal of Hazardous Materials, **186**, 1118-1123 (2011).
  11. S. M. Bradley, R. A. Kydd. *Comparison of the species formed upon base hydrolyses of gallium(III) and iron (III) aqueous solutions: the possibility of existence of an  $[FeO_4Fe_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  polyoxocation*, Journal of Chemical Society, Dalton Trans, **15**, 2407-2413 (1993).
  12. A. Ramesh., H. Hasegawa, T. Maki, K. Ueda. *Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite*, Separation and Purification Technology, **56**, 90-100 (2007).
  13. X. Ren, Z. Zhang, H. Luo, B. Hu, Z. Dang, C. Yang, L. Li. *Adsorption of arsenic on modified montmorillonite*, Applied Clay Science, **97-98**, 17-23 (2014).
  14. A. Ozcan, C. Omeroglu, Y. Erdogan, A. S. Ozcan. *Modification of bentonite with a cation surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19*, Journal of Hazardous Materials, **140**, 173-179 (2007).

**Liên hệ: Nguyễn Lê Mỹ Linh**

Khoa Hóa học, Trường Đại học sư phạm – Đại học Huế

Số 34, Lê Lợi, Huế

E-mail: linhsohie309@yahoo.fr; Điện thoại: 0914 488 430.