

Khảo sát khả năng hấp phụ amoni của oxit phức hợp LaFeO_3 kích thước nanomet

Nguyễn Thị Hà Chi¹, Đoàn Trung Dũng¹, Phạm Ngọc Chức¹, Nguyễn Quang Bắc¹,
Dương Thị Lịm², Đào Ngọc Nhiệm^{1*}

¹Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Địa lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 11-8-2016; Chấp nhận đăng 26-6-2017

Abstract

Base on gel combustion method using polyvinyl alcohol under optimum condition such as gel-formation temperature of 80 °C, pH 4, molar ratio metal/PVA of 1/1, molar ratio La/Fe of 1/1, and calcination temperature of 550 °C for 2 hours, the nano-mixed oxide LaFeO_3 was successful synthesized with average size of 100 nm. The prepared material was characterized by X-ray diffraction and scanning emission microscope. An investigation on the ammonium adsorption was illustrated with maximum adsorption ability of 19.88 gN/g at time equilibrium of 90 min. The adsorption capacity of the material did not depend on pH, Mn(II) and Fe(III).

Keywords. LaFeO_3 , combustion method, polyvinyl alcohol, ammonium adsorption.

1. GIỚI THIỆU

Tình trạng ô nhiễm amoni trong nước ngầm ngày càng nghiêm trọng, đặc biệt là khu vực đồng bằng Bắc Bộ. Theo các kết quả khảo sát nghiên cứu, nồng độ amoni trong nước ngầm ở các tỉnh như Hà Tây, Hà Nam, Nam Định, Ninh Bình, Hải Dương, Hưng Yên, Thái Bình đều cao hơn nồng độ tiêu chuẩn nước sinh hoạt (3 mg/l) khoảng 70 % đến 80 %. Một số mẫu nước tại Hà Nam có hàm lượng amoni lớn gấp hàng chục lần so với tiêu chuẩn Việt Nam [1, 2].

Hàm lượng amoni trong nước ngầm tăng cao chủ yếu do sử dụng tràn lan phân bón hữu cơ, thuốc trừ sâu, hóa chất thực vật trong hoạt động nông nghiệp và quá trình phân hủy của các hợp chất hữu cơ ngay trong tầng chứa nước sinh ra amoni cũng làm ô nhiễm nguồn nước ngầm.

Amoni thực chất không quá độc đối với cơ thể người khi ở nồng độ thấp (1,5 mg/l), nhưng khi nồng độ amoni vượt ngưỡng nó chuyển hóa thành nitrit và nitrat. Hai chất này khi tồn tại trong cơ thể sẽ chuyển hóa thành nitrosamine, chất này có thể gây tổn thương di truyền tế bào là một nguyên nhân gây ung thư. Do đó amoni được coi như là tiền chất độc [3,4].

Có nhiều phương pháp xử lý amoni trong nước, như trao đổi ion, phương pháp oxi hóa và phương pháp hấp phụ [5-8]. Nhóm nghiên cứu Phòng Vật

liệu Vô cơ, Viện Khoa học Vật liệu với truyền thống chế tạo các vật liệu oxit phức hợp có kích thước nano và ứng dụng chúng trong việc xử lý các chất gây ô nhiễm môi trường nước như arsen... trong bài báo này sẽ sử dụng vật liệu LaFeO_3 kích thước nano được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel để hấp phụ amoni trong môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và dụng cụ

- Oxit phức hợp LaFeO_3 cấu trúc perovskite, kích thước nanomet được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel polyvinyl alcohol (PVA) ở điều kiện tối ưu như pH tạo gel 3, tỉ lệ mol kim loại/PVA = 1/1, tỉ lệ kim loại La/Fe = 1/1, nhiệt độ tạo gel 800°C và nhiệt độ nung ở 550 °C [9].

- Dung dịch NH_4^+ 1000 ppm (Merck), axit HNO_3 (PA), NaOH (PA), dung dịch Fe(III), Mn(II) và nước cất đều có độ sạch phân tích.

- Các dung dịch phân tích NH_4^+ như: phenol, Natri nitroperside 0,5 %, kali xitrat, NaClO 5 %, NH_4Cl đều có độ sạch phân tích.

- Dụng cụ và thiết bị thí nghiệm gồm: máy đo pH (Ý), máy khuấy từ gia nhiệt IRE (Ý), máy ly tâm, cân phân tích, máy đo UV-Vis Shimadzu 1800 (Nhật Bản) và một số dụng cụ trong phòng thí nghiệm.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Nồng độ của dung dịch NH_4^+ được xác định bằng phương pháp trắc quang so màu trên máy đo UV-Vis ở bước sóng $\lambda = 640 \text{ nm}$. Ion NH_4^+ phản ứng với hypoclorit và phenol tạo phức màu xanh đậm trong môi trường kiềm với sự có mặt của xúc tác natri nitroprusside.

Dung lượng hấp phụ amoni được xác định theo công thức:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_f}{1 + b \cdot C_f}$$

Trong đó: q là dung lượng hấp phụ của vật liệu (mgN/g); q_{\max} là dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu (mgN/g); C_f là nồng độ sau hấp phụ của dung dịch NH_4^+ (ppm); b là hằng số đẳng nhiệt của phương trình (dm^3/mg).

Khả năng hấp phụ amoni của oxit phức hợp LaFeO_3 được thực hiện như sau: Cân chính xác một lượng oxit LaFeO_3 , cho hấp phụ 100 ml dung dịch NH_4^+ trong một khoảng thời gian xác định. Nồng độ NH_4^+ được xác định trước và sau khi hấp phụ. Một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu được nghiên cứu như: thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu, ảnh hưởng của pH, ảnh hưởng của các cation Fe(III) , Mn(II) đến khả năng hấp phụ của vật liệu.

Dung lượng hấp phụ tối đa q_{\max} (mgN/g) của vật liệu được xác định bằng phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với phần mềm tính toán Table – curve.

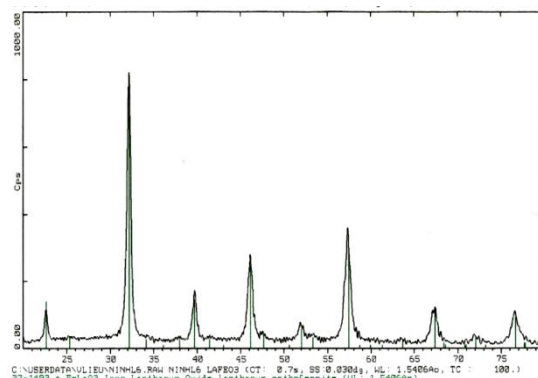
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Vật liệu LaFeO_3 đơn pha có cấu trúc perovskit, kích thước nanomet được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel PVA ở các điều kiện pH = 3, nhiệt độ tạo gel 80°C , tỷ lệ kim loại/ PVA = 1/1, tỉ lệ kim loại La/Fe = 1/1. nung ở 550°C trong 2 giờ. Kết quả phân tích cấu trúc vật liệu trên máy Siemens D - 5000 (Đức) và hình thái học trên kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM) JEOL - S.4800 (Nhật Bản) được chỉ ra ở hình 1 và 2.

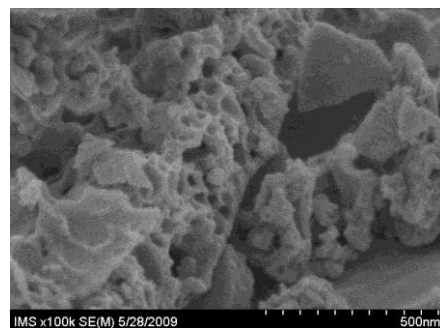
3.1. Thời gian cân bằng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3

Để khảo sát khoảng thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu đã tiến hành các thí nghiệm như sau: cho 0,05 g vật liệu LaFeO_3 hấp phụ trong 100 ml dung dịch NH_4^+ có nồng độ 1 ppm khuấy liên tục

trên máy khuấy từ đến khi đạt cân bằng. Các kết quả phân tích được đưa ra trong bảng 1.



Hình 1: Giải đồ XRD của vật liệu LaFeO_3 [9]



Hình 2: Ảnh FE-SEM của vật liệu LaFeO_3 [9]

Bảng 1: Thời gian cân bằng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3

t (phút)	C_i (ppm)	C_f (ppm)	q (mgN/g)
30	1,00	0,37	0,63
60	1,00	0,26	0,74
90	1,00	0,24	0,76
120	1,00	0,24	0,76

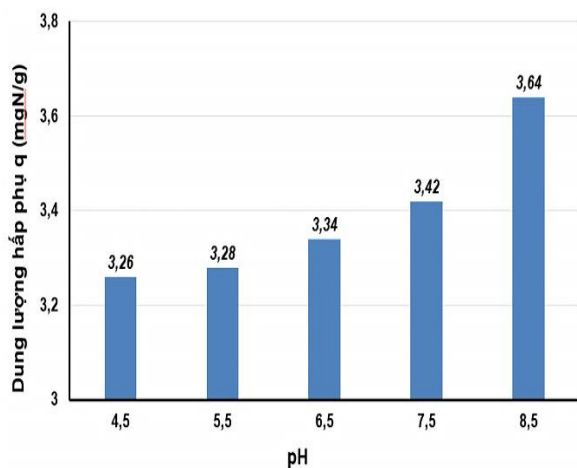
Kết quả chỉ ra trên bảng 1 cho thấy dung lượng hấp phụ amoni của vật liệu tăng nhanh theo thời gian đến 60 phút và đạt cân bằng ở 90 phút với dung lượng hấp phụ có giá trị $q = 0,76 \text{ mgN/g}$. Do đó thời gian 90 phút được lựa chọn làm thời gian đạt cân bằng cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3 được tiến hành như sau: cân chính xác 0,05 g vật liệu LaFeO_3 cho vào 100 ml dung dịch amoni có nồng độ 5 ppm ở các pH khác nhau từ 4,5 đến 8,5

khuấy liên tục trong 90 phút. Các kết quả phân tích và tính toán được đưa biểu diễn ở hình 3.

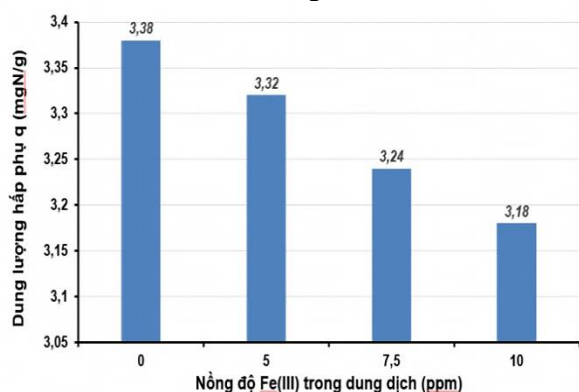
Từ đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3 thấy rằng, khi pH dung dịch tăng từ 4,5 đến 8,5 thì dung lượng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3 cũng tăng không đáng kể từ 3,26 mg/g đến 3,64 mg/g.



Hình 3: Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3

3.3. Ảnh hưởng của ion Fe(III) đến khả năng hấp phụ của vật liệu LaFeO_3

Các thí nghiệm được tiến hành như phần trên chỉ thay đổi nồng độ Fe(III) từ 0 đến 10 ppm. Kết quả phân tích và tính toán được ghi lại ở hình 4.

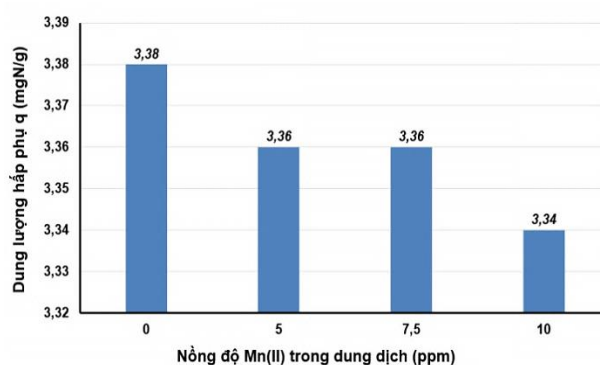


Hình 4: Ảnh hưởng của ion Fe(III) đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3

Từ đồ thị ảnh hưởng của ion Fe(III) đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3 thấy rằng, khi nồng độ ion Fe(III) trong dung dịch tăng từ 0 ppm đến 10 ppm thì dung lượng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3 giảm từ 3,38 mg/g đến 3,18 mg/g. Dung lượng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3 trong điều kiện khảo sát gần như ít bị ảnh hưởng bởi sự có mặt của ion Fe(III) .

3.4. Ảnh hưởng của ion Mn(II) đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3

Các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của ion Mn(II) được thực hiện tương tự với ion Fe(III) . Kết quả thí nghiệm được biểu diễn ở hình 5. Từ hình 5 cho thấy dung lượng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3 cũng ít bị ảnh hưởng bởi sự có mặt của ion Mn(II) . Khi nồng độ ion Mn(II) tăng từ 0 ppm đến 10 ppm trong dung dịch thì dung lượng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3 giảm từ 3,38 mg/g đến 3,34 mg/g. Ở đây, không xảy ra quá trình hấp phụ cạnh tranh của vật liệu giữa amoni và ion Mn(II) .



Hình 5: Ảnh hưởng của ion Mn(II) đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3

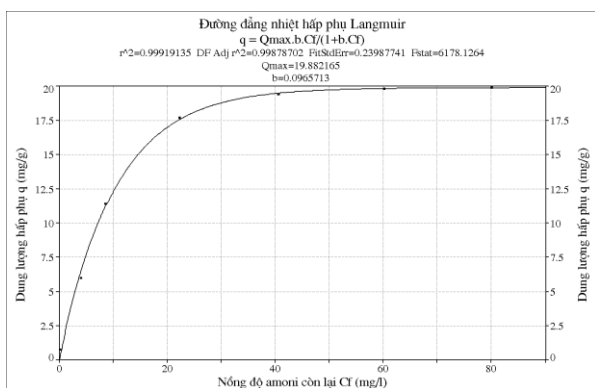
3.5. Dung lượng hấp phụ cực đại amoni trong dung dịch của vật liệu LaFeO_3

Dung lượng hấp phụ cực đại (q_{\max}) được xác định như sau: cho cố định 0,05 g LaFeO_3 vào 100 ml dung dịch amoni với các nồng độ tăng dần từ 0 đến 100 ppm khuấy đều liên tục trên máy khuấy từ trong 90 phút ở 25 °C. Nồng độ dung dịch amoni trước, sau quá trình hấp phụ được phân tích và tính toán dung lượng hấp phụ (q) theo công thức ở mục 2.2. Kết quả thực nghiệm được tính toán và ghi lại ở bảng 2.

Bảng 2: Dung lượng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3

C_0 (ppm)	C_f (ppm)	q (mgN/g)
0	0	0
1	0,24	0,76
10	5,26	4,74
20,06	10,98	9,08
40,29	24,72	15,57
60,17	41,42	18,75
81,04	61,53	19,51
100,05	80,12	19,93

Từ kết quả thực nghiệm hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3 (bảng 2) làm cơ sở để sử dụng tính toán phần mềm Table-curve. Kết quả tính toán được đưa ra ở hình 6. Kết quả dung lượng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3 theo thực nghiệm ($q_{\max} = 19,93 \text{ mg/g}$) và được mô tả khá tốt với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir qua phần mềm tính toán Table-curve dung lượng hấp phụ amoni cực đại của vật liệu LaFeO_3 theo tính toán ($q_{\max} = 19,88 \text{ mg/g}$) với hệ số hồi quy $r^2 = 99,92 \%$.



Hình 6: Đường đẳng nhiệt hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3

Từ kết quả nghiên cứu thấy rằng khả năng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3 có kích thước nano tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel PVA là rất tốt. Đây chính là điều thú vị để có thể nghiên cứu xử lý triệt để amoni trong nước bị ô nhiễm bằng vật liệu nano LaFeO_3 . Nhằm mục đích ứng dụng vật liệu này trong việc xử lý triệt để amoni từ dung dịch các nghiên cứu khảo sát tỷ mỉ về một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3 kích thước nano trên chất mang sẽ được quan tâm nghiên cứu và công bố tiếp theo.

4. KẾT LUẬN

Đã sử dụng vật liệu LaFeO_3 cấu trúc perovskit,

Liên hệ: **Đào Ngọc Nhiệm**

Viện Khoa học vật liệu

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: nhiemdn@ims.vast.ac.vn; Điện thoại: 0915417696.

kích thước nanomet được tổng hợp bằng phương pháp PVA để hấp phụ amoni trong môi trường nước. Dung lượng hấp phụ amoni cực đại trong 90 phút đạt giá trị ($q_{\max} = 19,88 \text{ mgN/g}$) với hệ số hồi quy $r^2 = 99,92 \%$.

Đã nghiên cứu khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng như pH, ion Fe(III), Mn(II) đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3 . Trong điều kiện khảo sát thấy rằng khả năng hấp phụ amoni của vật liệu LaFeO_3 gần như không ảnh hưởng nhiều.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Văn Khoa. *Môi trường và ô nhiễm*, Nxb. Giáo dục (1995).
2. Trần Tứ Hiếu, Nguyễn Văn Nội, Phạm Hùng Việt. *Hóa học môi trường*, Nxb. ĐHQG Hà Nội (1999).
3. Đặng Kim Chi. *Hóa học Môi trường*, Nxb. Xây dựng (2006).
4. Trần Tứ Hiếu. *Hóa học phân tích*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (2000).
5. Bùi Văn Mật và cộng sự. *Xử lý amoni bằng công nghệ vi sinh*, Công ty kinh doanh nước sạch Hà Nội, (2007).
6. Cao Thế Hà và cộng sự. *Dự án Xử lý amoni trong nước ngầm quy mô pilot tại Nhà máy nước Pháp Vân*, Công ty Kinh doanh nước sạch Hà Nội, Sở Giao thông Công chính Hà Nội (8/2004).
7. Nguyễn Việt Anh và cộng sự. *Nghiên cứu xử lý nước ngầm nhiễm amoni bằng phương pháp sinh học kết hợp nitrat hóa và khử nitrat với giá thể vi sinh là sợi acrylic*, Tuyển tập các báo cáo Khoa học Hội nghị Môi trường Toàn quốc 898-911 (2005).
8. Nguyen Viet Anh, Nguyen Van Tin, Tran Hieu Nhue, Leu Tho Bach, Furukawa K. *First results from experiments on nitrification of ammonia in ground water of Hanoi City*, July 14-15 Osaka, Japan, (4) 206-210 (2003).
9. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Vũ Thế Ninh, Phạm Ngọc Chức, Dương Thị Lịm. *Tổng hợp perovskit LaFeO_3 cấu trúc nano bằng phương pháp đốt cháy gel*, Tạp chí Hóa học, **52(1)**, 130-133 (2014).