

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG SỬ DỤNG OXIT HỖN HỢP $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ CẤU TRÚC NANO ĐỂ HẤP PHỤ SẮT, MANGAN, ASEN

Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chức

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đền Tòa soạn 13-01-2010

Abstract

Nanostructured type $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ mixed oxide particles have been prepared by using polyvinyl alcohol gel method without any intermediate phase formation. The crystal structure and particles morphology have been XRD (X-Ray Diffraction) and SEM (Scanning Electron Microscopy) technique has also used to investigate the opitaned $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ samples. To used nanostructured $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ type mixed oxide for removing iron, manganese, arsenic from water. The results showed that nanostructured of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ type mixed oxide have absorbing ability for AS(III), AS(V), Fe(III), Mn(II) according to isothermar mode Langmuir. The adsorption capaciate of nanostructured $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ type mixed oxide are 41.20 mg/g for AS(III), 48.02 mg/g for AS(V), 111.4 mg/g for Fe (III), 98.09 mg/g for Mn(II).

1. MỞ ĐẦU

Những nghiên cứu gần đây cho thấy việc chế tạo ứng dụng các hợp chất của sắt, mangan để hấp phụ sắt, mangan, asen ngày càng được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm [1 - 4]. Trong bài báo này chúng tôi muốn sử dụng oxit hỗn hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ cấu trúc nano để hấp phụ đồng thời Fe (III), Mn(II), As(III) và As(V) trong môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, dụng cụ

Dung dịch $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, As(III), As(V), NH_4OH , axit nitric HNO_3 , hiđrôpeoxit H_2O_2 30%, polyvinyl ancol (PVA), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$, Na_2AsO_5 , As_2O_3 , dung dịch NaOH đều có độ sạch phân tích

Cốc chịu nhiệt 100 ml, 200 ml, 500 ml, bình định mức 25 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml, pipet, máy khuấy từ, con khuấy từ, máy đo hấp thụ quang, chén nung, tủ sấy, lò nung.

2.2. Tổng hợp vật liệu

Cho PVA vào cốc 100 ml, thêm nước cất thích hợp và khuấy liên tục trên máy khuấy từ cho đến khi tan hết PVA. Thêm một lượng dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Mn}(\text{NO}_3)_4$, (tỉ lệ mol của Fe / Mn / PVA là 1 / 1 / 6, pH tạo gel là 4). Dung dịch được khuấy cho đến khi hệ gel đồng nhất được tạo thành. Gel được sấy ở 120°C . Sau khi xử lý nhiệt mẫu được đưa đi phân tích nhiệt, phân tích X-Ray xác định cấu

trúc, kích thước hạt và hình thái học.

3.3. Phương pháp nghiên cứu.

Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy Siemens D-5000 (CHLB Đức), bức xạ CuK_α .

Chụp ảnh vi cấu trúc và hình thái học bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) S-4800 (Nhật Bản).

Diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp BET (Bruauer-Emmet-Teller) trên máy SA-3100 của hãng Coulter (Mỹ).

Máy so màu quang học (Anh) để xác định hàm lượng mangan và sắt trong các mẫu thí nghiệm.

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) của hãng Shimadzu (Nhật Bản) để xác định hàm lượng asen trong các mẫu thí nghiệm.

Đánh giá khả năng hấp phụ của oxit hỗn hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ cấu trúc nano theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir [6].

Đường hấp phụ đẳng nhiệt langmuir được áp dụng thành công vào nhiều quá trình hấp phụ các chất ô nhiễm và sử dụng rộng rãi nhất trong việc mô tả quá trình hấp phụ chất tan từ môi trường lỏng. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir có dạng:

$$q = \frac{Q_{\max} \times b \times C_f}{1 + b \times C_f}$$

Trong đó:

Q_{\max} : Dung lượng hấp phụ cực đại trên bề mặt đơn lớp (mg/g).

q : Dung lượng hấp phụ (mg/g).

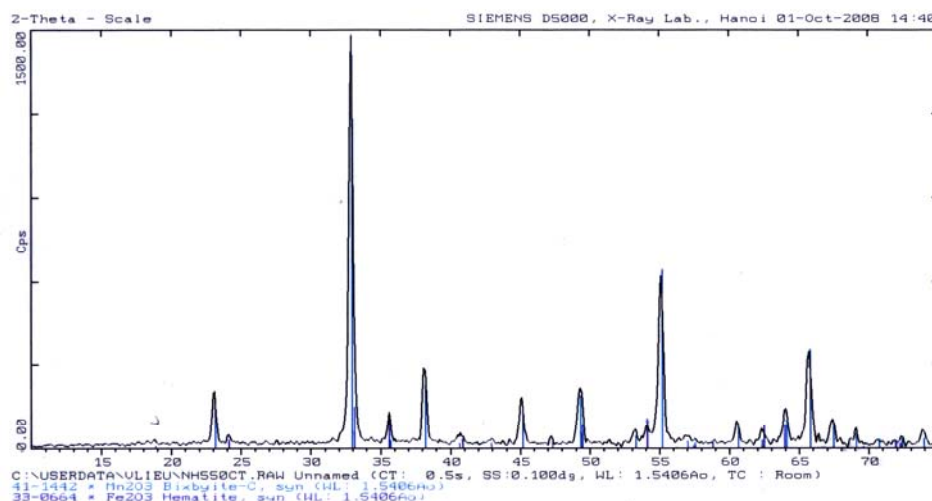
b : Hằng số đẳng nhiệt (dm^3/mg).

C_f : Nồng độ asen còn lại trong dung dịch (mg/l).

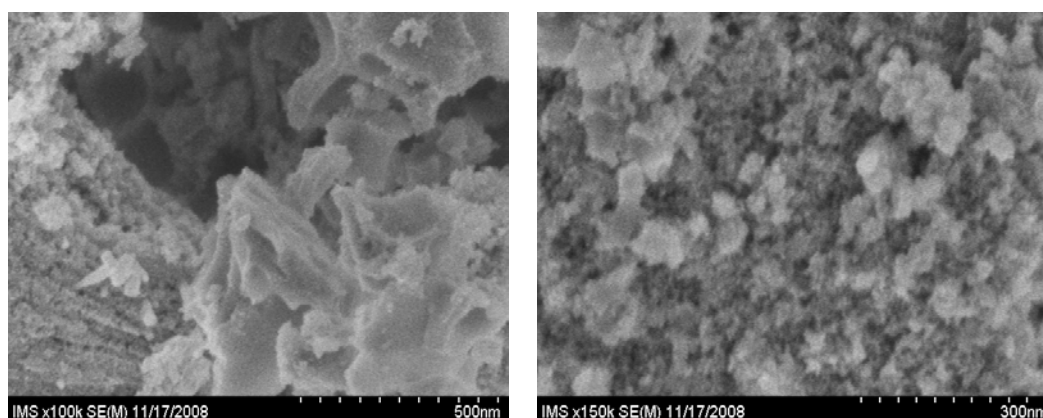
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Oxit hỗn hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ có cấu trúc nano với diện tích bề mặt riêng $68,5 \text{ m}^2/\text{g}$ được điều chế ở pH

= 4, nhiệt độ tạo gel 80°C , tỷ lệ mol kim loại/PVA là 1/3, nung ở 550°C trong 2 giờ. Kết quả được chỉ ra ở hình 1 và 2.



Hình 1: Phổ nhiễu xạ Ronghen của mẫu nung ở 550°C



Hình 2: Ảnh SEM của mẫu nung ở 550°C

Hấp phụ arsen trên oxit hỗn hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ cấu trúc nano

Trong các thí nghiệm hấp phụ được tiến hành như sau: 100 ml dung dịch nồng độ arsen từ 1 mg/l đến 120 mg/l pha từ dung dịch arsen chuẩn được khuấy liên tục với 0,05 g oxit hỗn hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ trên máy khuấy từ. Sau thời gian quá trình hấp phụ đạt cân bằng, lấy mẫu để xác định nồng độ arsen bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử (AAS) [7]. Các kết quả thực nghiệm được chỉ ra ở bảng 1. Các hằng số đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ arsen trên vật liệu oxit hỗn hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ cấu trúc nano được xác định từ kết quả hồi qui các số liệu thực nghiệm trên phần mềm tính toán Table Curve. Đường hấp phụ theo phương trình Langmuir được trình bày ở hình 3 và 4.

Hấp phụ As(III), As(V) bằng oxit hỗn hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ có cấu trúc nano được mô tả khá tốt bằng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với hệ số hồi qui tương ứng là 99,91% đối với As(III); 99,88% đối với As(V). Theo kết quả hồi qui các số liệu thực nghiệm trên phần mềm tính toán Table Curve tải trọng hấp phụ cực đại đối với As(III) là 41,2 mg/g; đối với As(V) là 48,02 mg/g.

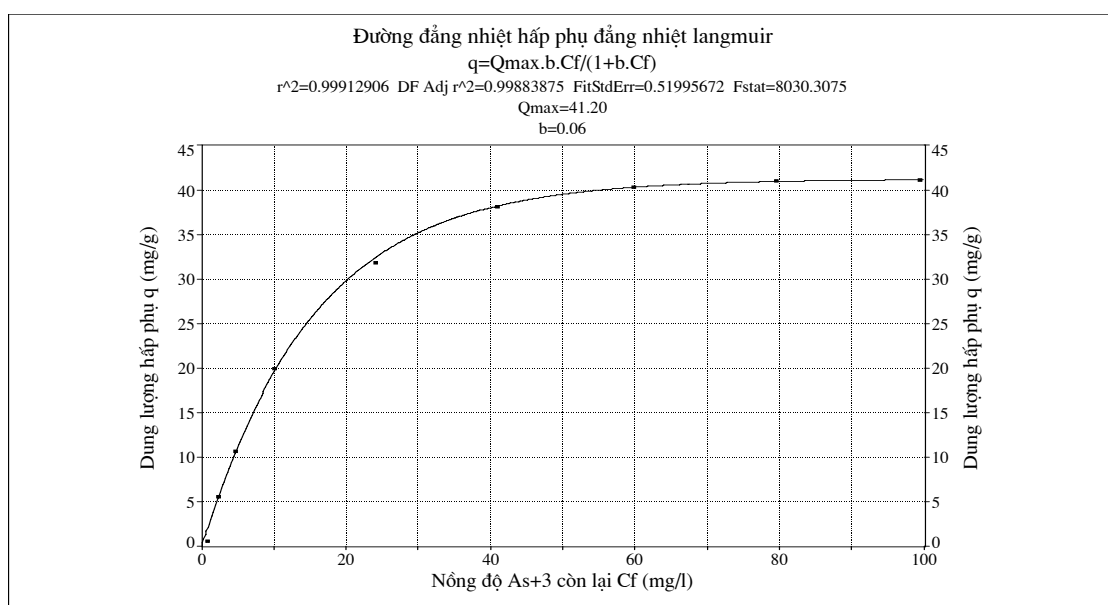
Hấp phụ Fe^{3+} , Mn^{2+} trên oxit hỗn hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ cấu trúc nano

Các thí nghiệm được tiến hành tương tự như đối với arsen. Nồng độ sắt, mangan được thay đổi từ 1 mg/l đến 200 mg/l. Hàm lượng sắt, mangan được xác định bằng phương pháp so màu ở bước sóng $\lambda = 510 \text{ nm}$ và $\lambda = 525 \text{ nm}$ [7].

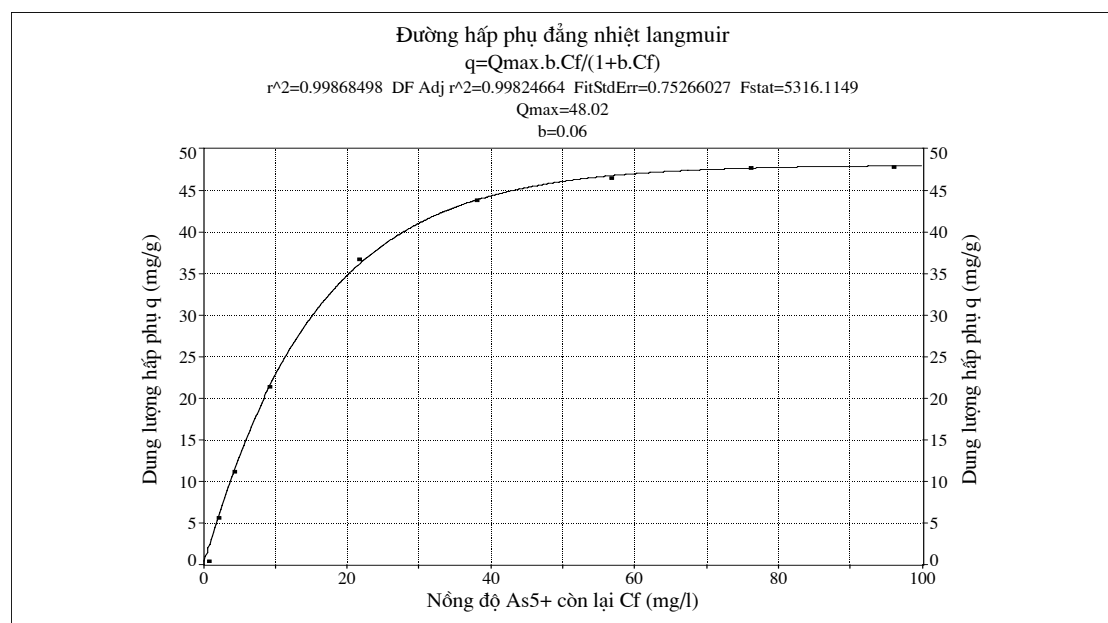
Các kết quả đánh giá khả năng hấp phụ Fe^{3+} , Mn^{2+} bằng phương trình đẳng nhiệt Langmuir được

Bảng 1: Dung lượng hấp phụ As(III) và As(V) của oxit hỗn hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ cấu trúc nano

Nồng độ As^{3+} , As^{5+} ban đầu C_i , mg/l	Nồng độ As^{3+} còn lại C_f , mg/l	Dung lượng hấp phụ As^{3+} q , mg/g	Nồng độ As^{5+} còn lại C_f , mg/l	Dung lượng hấp phụ As^{5+} q , mg/g
1	0,69	0,62	0,75	0,5
5	2,2	5,6	2,15	5,7
10	4,63	10,74	4,35	11,3
20	10,02	19,96	9,25	21,5
40	24,06	31,88	21,65	36,7
60	40,94	38,12	38,07	43,86
80	59,81	40,38	56,73	46,54
100	79,45	41,1	76,15	47,7
120	99,43	41,14	96,1	47,8



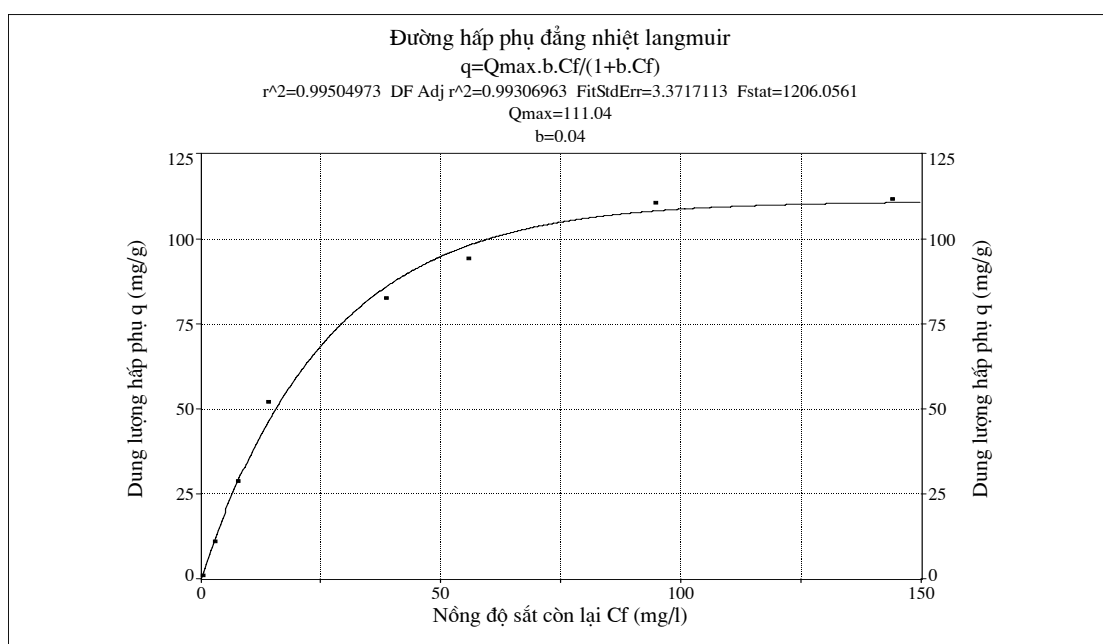
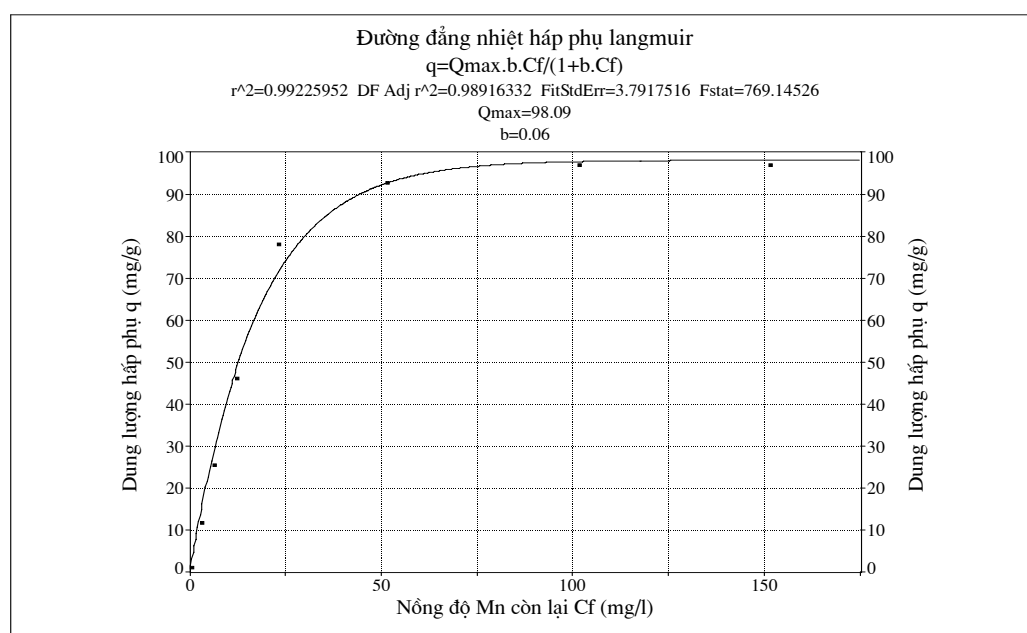
Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(III) của oxit hỗn hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ cấu trúc nano



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) của oxit hỗn hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ cấu trúc nano

Bảng 2: Dung lượng hấp phụ Fe(III) và Mn(II) của oxit hỗn hợp Fe₂O₃-Mn₂O₃ cấu trúc nano

Nồng độ Fe ³⁺ , Mn ²⁺ ban đầu C _i , mg/l	Nồng độ Fe ³⁺ còn lại C _f , mg/l	Dung lượng hấp phụ Fe ³⁺ q, mg/g	Nồng độ Mn ²⁺ còn lại C _f , mg/l	Dung lượng hấp phụ Mn ²⁺ q, mg/g
1	0,42	1,16	0,47	1,06
10	2,80	11,10	4,14	11,72
20	7,82	29,10	8,49	23,04
40	14,03	52,20	25,70	49,70
80	38,70	82,60	43,40	73,20
100	55,79	94,30	57,30	86,01
150	94,70	110,60	99,80	98,04
200	144,10	111,80	147,07	98,71

Hình 5: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Fe(III) của oxit hỗn hợp Fe₂O₃- Mn₂O₃ cấu trúc nanoHình 6: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Mn(II) của oxit hỗn hợp Fe₂O₃- Mn₂O₃ cấu trúc nano

Hấp phụ Fe^{3+} , Mn^{2+} bằng oxit hỗn hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ có cấu trúc nano được mô tả khá tốt bằng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với hệ số hồi qui tương ứng là 99,50% đối với Fe(III) ; 99,22% đối với Mn(II) . Theo kết quả hồi qui các số liệu thực nghiệm trên phần mềm tính toán Table Curve tải trọng hấp phụ cực đại đối với Fe^{3+} là 111,02 mg/g; đối với Mn^{2+} là 98,09 mg/g.

4. KẾT LUẬN

Đã sử dụng oxit hỗn hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ có cấu trúc nano để hấp phụ đồng thời As(III) ; As(V) , Fe(III) và Mn(II) theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và xác định được tải trọng hấp phụ cực đại của oxit hỗn hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ có cấu trúc nano đối với As(III) là 41,20 mg/g; đối với As(V) là 48,02 mg/g; đối với Fe(III) là 111,04 mg/g và đối với Mn(II) là 98,08 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Trọng Uyển, Trần Hồng Côn, Phạm Hùng Việt, Hoàng Văn Hà. Tạp chí Hóa học, T. 38(4), 72 - 76, (2000).
2. Phạm Văn Lâm, Phan thị Ngọc Bích, Đào Quốc hương. Tạp chí Hóa học, T. 45, 11 - 15 (2007).
3. Y. Y. Chang, K. S. Kim, J. H. Jung, J. K. Yang and S. M. Lee. Water Science & Technology, Vol. 55(1,2), 69 - 75 (2007).
4. Dinesh Mohan, Charles U. Pittman Jr. Arsenic removal from water/ wastewater using adsorbents – A critical review. Department of Chemistry, Mississippi State University, Mississippi State, MS 39762, USA (2007).
5. Nguyễn Đình Bảng. Các phương pháp xử lý nước, nước thải, Khoa Hóa, ĐHKHTN - Hà Nội (2004).
6. Nguyễn Hữu Phú. Xúc tác trong hóa học, Viện Hóa học, Viện KH&CN Việt Nam - Hà Nội (2006).
7. Lâm Minh Triết, Diệp Ngọc Sương. Các phương pháp phân tích kim loại trong nước và nước thải, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2000).
8. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chức, Vũ Thế Ninh. Tạp chí Hóa học, T. 46(6), 675 - 680 (2008).
9. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chức, Vũ Thế Ninh, Nguyễn Thị Tố Loan. Tạp chí Hóa học, T. 46(4), 451 - 455 (2008).

Liên hệ: Lưu Minh Đại

Viện Khoa học Vật liệu- Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.