

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ỨNG DỤNG LaFeO_3 KÍCH THƯỚC NANOMET ĐỂ HẤP PHỤ SẮT, MANGAN VÀ ASEN

Lưu Minh Đại¹, Đào Ngọc Nhiệm¹, Vũ Thế Ninh¹, Phạm Ngọc Chức¹, Dương Thị Lịm², Đỗ Kiên Trung³

¹ Viện Khoa học Vật liệu – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

² Viện Địa Lý – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³ Trường DHSP Đại học Thái Nguyên

Đề tài Toa soạn 13-01-2009

Abstract

To used nanosized LaFeO_3 for adsorbing iron, manganese and arsenic from aqueous solution. The results showed that nanosized of LaFeO_3 have absorbing ability for AS (III), AS (V), Fe (III), Mn (II) according to isothermar mode langmuir. The adsorption capacity of LaFeO_3 nanosized are 55.09 mg/g for As (III); 60.4 mg/g for As (V); 115.92 mg/g for Fe (III); 78.08 mg/g for Mn (II).

1. MỞ ĐẦU

Những nghiên cứu gần đây cho thấy việc chế tạo ứng dụng các hợp chất chứa oxit đất hiếm để hấp phụ sắt, mangan và arsen ngay càng được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm [1, 2]. Trong bài báo này sử dụng LaFeO_3 kích thước nanomet để hấp phụ đồng thời Fe (III), Mn (II), As (III) và As (V) trong môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất, dụng cụ

Dung dịch $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, As (III), As (V), NH_4OH , axit nitric HNO_3 , Hidrôpeoxit H_2O_2 30%, polyvinyl ancol (PVA), 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, máy so màu, chén nung, tủ sấy, lò nung.

2.2. Phương pháp nghiên cứu.

Xác định hàm lượng mangan và sắt trong các mẫu thí nghiệm bằng phương pháp so màu trên máy Novaspac II (Anh).

Xác định hàm lượng arsen trong các mẫu thí nghiệm bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) trên máy S4800 của hãng Shimadzu (Nhật Bản).

Xác định nồng độ La^{3+} bằng phương pháp chuẩn độ với chỉ thị asenazo (III).

Đánh giá khả năng hấp phụ của LaFeO_3 kích thước nanomet theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.

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:

$$q = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

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 (dm³/mg);

C_e : Nồng độ còn lại (mg/l).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

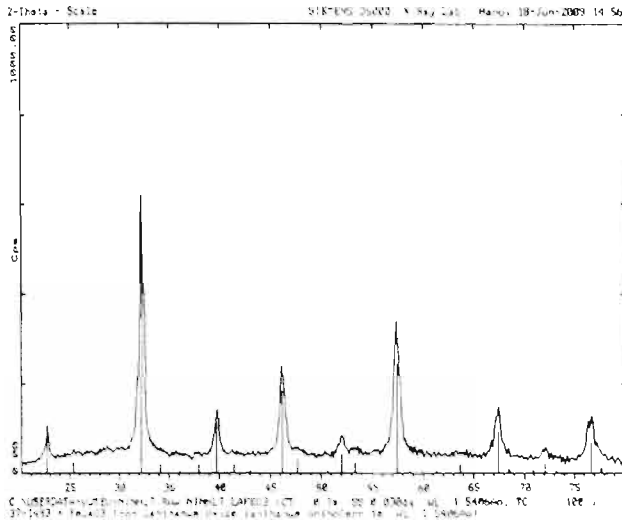
Trong công bố trước đã nghiên cứu: "Tổng hợp LaFeO_3 kích thước nanomet bằng phương pháp đốt chảy gel" [2] và tìm được điều kiện tối ưu để tổng hợp LaFeO_3 đơn pha, có kích thước nanomet: Tỷ lệ La/Fe/PVA là 1/1/3; nhiệt độ tạo gel 80°C; pH = 4; nhiệt độ nung ở 500°C trong 2 giờ. Kết quả được chi ra ở hình 1 và 2.

Phổ nhiễu xạ cho biết pha tạo thành là LaFeO_3 và phương pháp BET cho biết diện tích bề mặt riêng

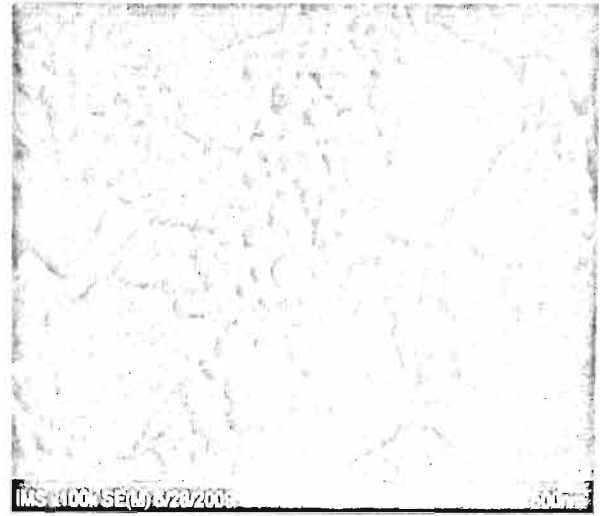
của LaFeO_3 là $39,70 \text{ m}^2/\text{g}$.

Để đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu nào đó có nhiều yếu tố cần phải nghiên cứu khảo sát như thời gian đạt cân bằng hấp phụ, ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ, ảnh hưởng của pH môi trường

hấp phụ, ảnh hưởng của các cation, anion đi kèm,.... Trong bài báo này tập chung nghiên cứu khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ và dung lượng hấp phụ Fe^{3+} , Mn^{2+} , As^{3+} và As^{5+} của vật liệu LaFeO_3 kích thước nanomet.



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của LaFeO_3



Hình 2: Ảnh SEM của LaFeO_3

3.1. Hấp phụ As của vật liệu LaFeO_3 kích thước nanomet

3.1.1. Xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ: cân

0,05 g mẫu vào bình tam giác 250 ml, 100 ml dung dịch asen có nồng độ 1 mg lấy mẫu theo thời gian khi đạt đến cân bằng. Kết quả được chỉ ra ở bảng 1.

Qua bảng 1 thấy rằng thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu LaFeO_3 cấu trúc nano đối với asen là 120 phút.

Bảng 1: Thời gian đạt cân bằng hấp phụ của LaFeO_3 kích thước nanomet đối với As

Thời gian, min	30	60	90	120	150
Nồng độ asen còn lại, mg/l	0,85	0,65	0,15	0,10	0,10

3.1.2. Đánh giá khả năng hấp phụ asen theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

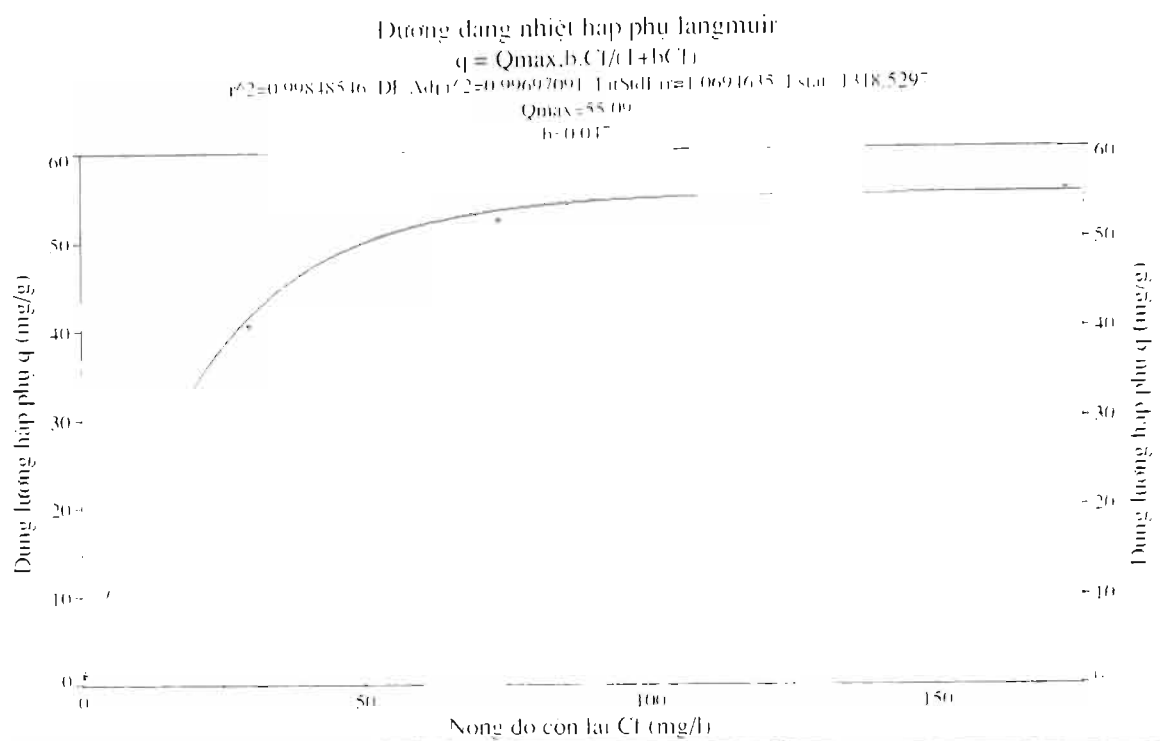
Trong các thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ được tiến hành như sau: 100 ml dung dịch nồng độ

asen từ 1 mg/l đến 200 mg/l pha từ dung dịch asen chuẩn được khuấy liên tục với 0,05 g mẫu trên máy khuấy từ. Sau 2 giờ lấy mẫu xác định nồng độ asen còn lại. Các kết quả chỉ ra ở bảng 2.

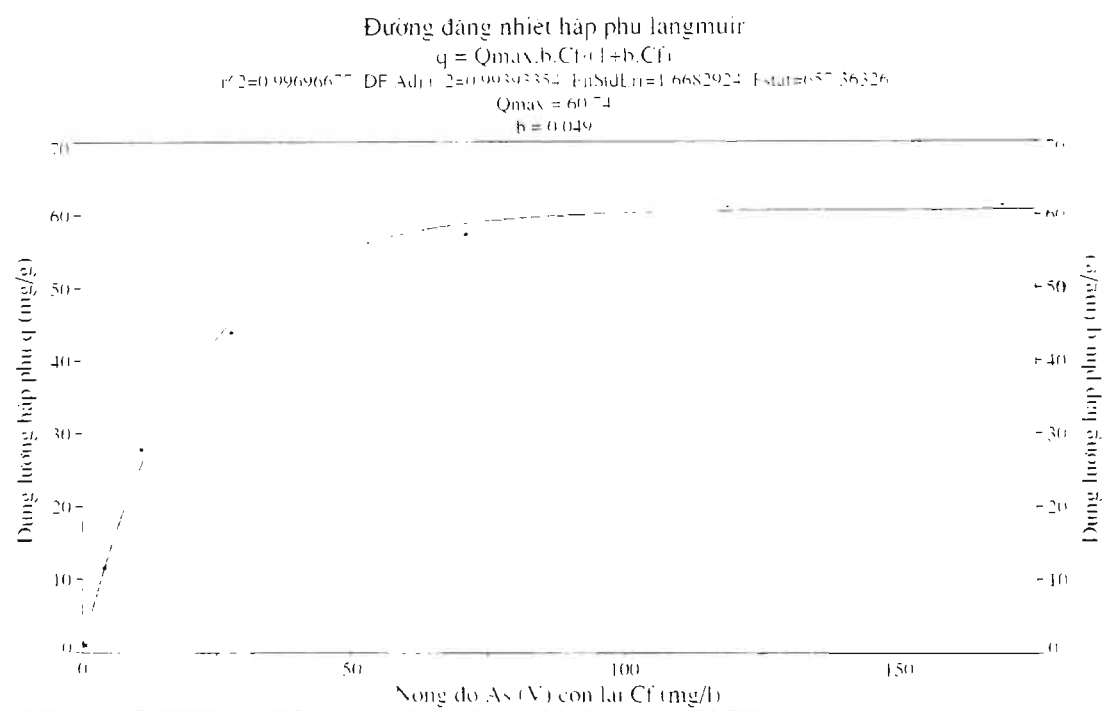
Bảng 2: Dung lượng hấp phụ As (III) và As (V) của vật liệu LaFeO_3 kích thước nanomet

Nồng độ As^{3+} và 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
1,05	0,54	1,09	0,45	1,12
10,01	4,72	10,51	4,15	11,73
25,08	12,26	25,55	11,05	27,97
50,10	29,67	40,77	28,04	43,92
100,03	73,83	52,34	71,25	57,52
150,12	122,22	55,58	119,3	61,47
200,05	172,21	55,61	169,25	61,59

Các hằng số đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ arsen trên vật liệu $LaFeO_3$ kích thước nanomet được xác định từ kết quả hồi qui các số liệu thực nghiệm trên phần mềm tính toán Table Curve. Kết quả được chỉ ra ở hình 3 và 4.



Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(III) của $LaFeO_3$ kích thước nanomet



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) của $LaFeO_3$ kích thước nanomet

Hấp phụ As (III) và As (V) bằng vật liệu $LaFeO_3$ kích thước nanomet được mô tả khá tốt bằng mô hình đẳng nhiệt hấp phụ langmuir với hệ số hồi qui tương ứng là 99.69 đối với As (III); 99.397 đối với As (V). Theo kết quả hồi qui các số liệu thực nghiệm trên phần mềm Table Curve tải trọng hấp phụ cực đại đối với As (III) là 55,09 mg/g; đối với As (V) là 60,74 mg/g.

3.2. Hấp phụ Fe^{3+} của vật liệu $LaFeO_3$ kích thước nanomet

Các thí nghiệm được tiến hành tương tự như đối với arsen. Xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ và đánh giá khả năng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ langmuir. Hàm lượng sắt được xác định bằng phương pháp so màu ở bước sóng $\lambda = 510$ nm.

3.2.1. Xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ: cân 0.05 g mẫu vào bình tam giác 250 ml. 100 ml dung dịch sắt có nồng độ 1 mg/l lấy mẫu theo thời gian thay đổi từ 15 đến 90 phút. Kết quả được đưa ra ở bảng 3.

Qua kết quả bảng 3 thấy rằng sự hấp phụ sắt (III) bằng vật liệu LaFeO_3 kích thước nanomet thời gian

đạt cân bằng hấp phụ là 60 phút

3.2.2. Đánh giá khả năng hấp phụ sắt theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Cân 0.05 g mẫu vào bình tam giác 250 ml cho 100 ml mẫu chứa dung dịch sắt có nồng độ xác định. khuấy trong 1h. sau đó xác định nồng độ sắt còn lại. Kết quả được đưa ra ở bảng 4.

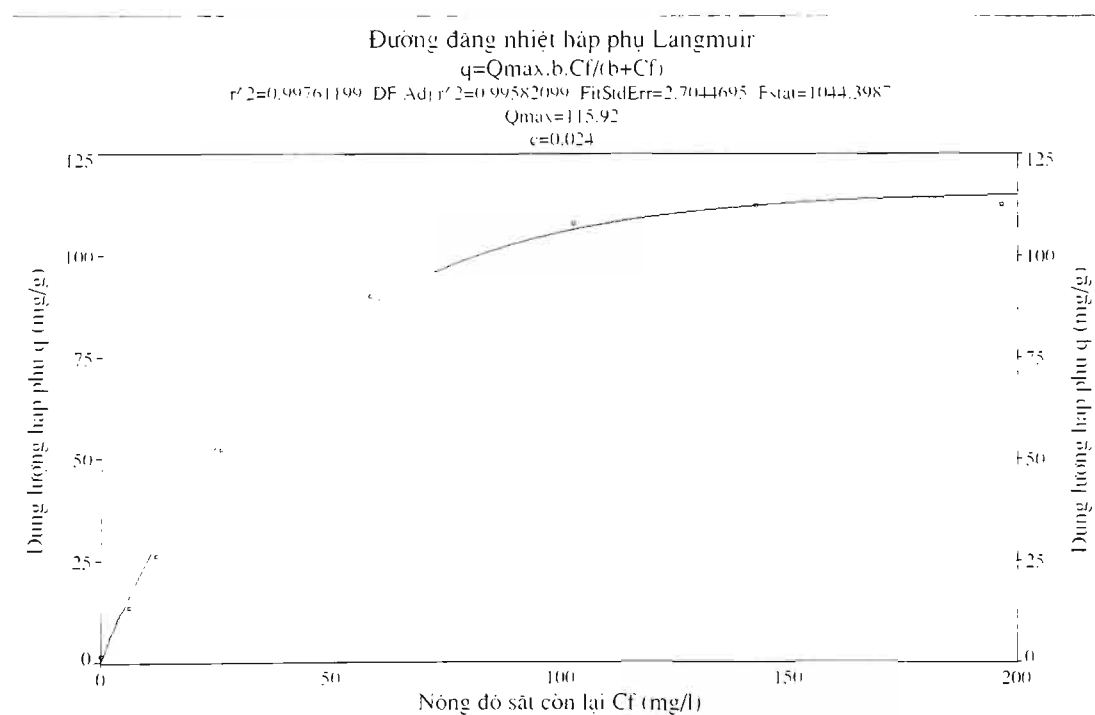
Bảng 3: Thời gian đạt cân bằng hấp phụ Fe (III) của LaFeO_3 kích thước nanomet

Thời gian, min	15	30	45	60	75	90
Nồng độ Fe^{3+} còn lại, mg/l	0.72	0.52	0.27	0.15	0.14	0.14

Bảng 4: Dung lượng hấp phụ Fe (III) của LaFeO_3 kích thước nanomet

Nồng độ Fe^{3+} ban đầu C_0 , mg/l	Nồng độ Fe^{3+} còn lại C_f , mg/l	Dung lượng hấp phụ Fe^{3+} q, mg/g
1.02	0.14	1.72
12.96	6.12	13.68
25.27	12.11	26.32
52.26	26.02	52.48
103.24	58.12	90.24
156.5	102.43	108.14
198.76	142.58	112.36
253.07	196.68	112.78

Các hằng số đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ sắt trên vật liệu LaFeO_3 kích thước nanomet (tương tự như của asen). Kết quả được đưa ra ở hình 5.



Hình 5: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Fe^{3+} của LaFeO_3 kích thước nanomet

Hấp phụ Fe^{3+} bằng vật liệu LaFeO_3 kích thước nanomet được mô tả khá tốt bằng mô hình đẳng

nhất hấp phụ langmuir với hệ số hồi qui tương ứng là 99.76% đối với Fe^{3+} . Theo kết quả hồi

qui các số liệu thực nghiệm trên phần mềm Table Curve tải trọng hấp phụ cực đại đối với Fe³⁺ là 115,92 mg/g.

3.3. Hấp phụ Mn²⁺ của vật liệu LaFeO₃ kích thước nanomet

Các thí nghiệm được tiến hành tương tự như đối với asen. Xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ và đánh giá khả năng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt

hấp phụ Langmuir. Hàm lượng mangan được xác định bằng phương pháp so màu ở bước sóng λ = 525 nm.

3.3.1. Xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ: cân 0,05 g mẫu vào bình tam giác 250 ml, 100 ml dung dịch mangan có nồng độ 1 mg/l lấy mẫu theo thời gian thay đổi từ 15 phút đến 90 phút. Kết quả được đưa ra ở bảng 5.

Bảng 5: Thời gian đạt cân bằng hấp phụ Mn (II) của LaFeO₃ kích thước nanomet

Thời gian, min	15	30	45	60	75	90
Nồng độ Mn ²⁺ còn lại, mg/l	0,75	0,54	0,31	0,17	0,16	0,16

Tương tự như sự hấp phụ sắt thời gian đạt cân bằng hấp phụ mangan bằng vật liệu LaFeO₃ kích thước nanomet là 60 phút.

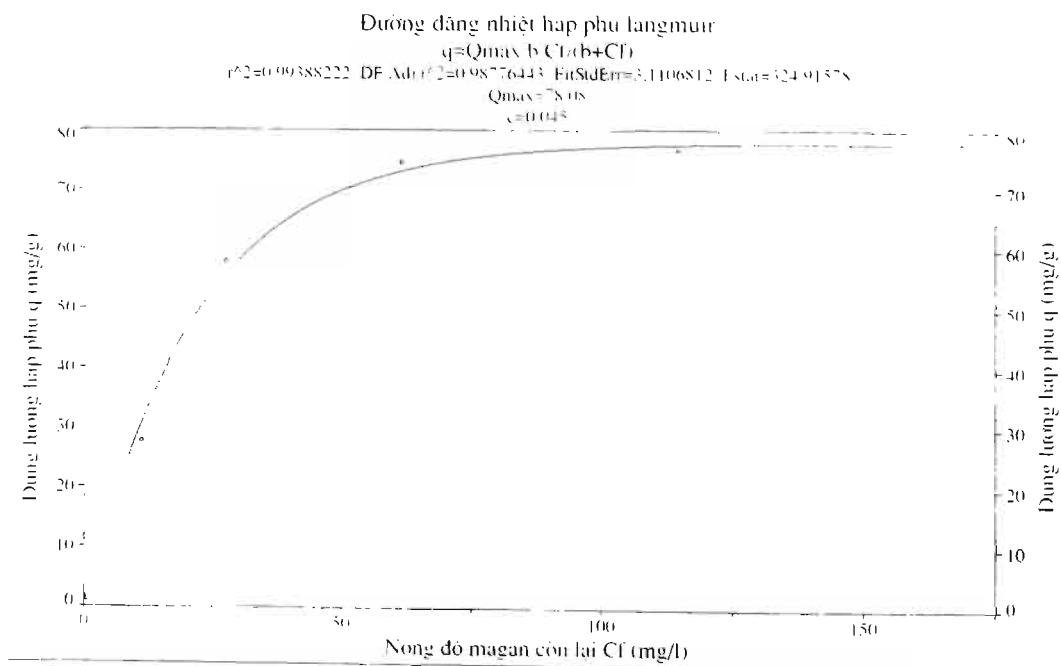
3.3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ mangan theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Cân 0,05 g mẫu vào bình tam giác 250 ml cho 100 ml mẫu chứa dung dịch mangan có nồng độ thay đổi từ 1 mg/l đến 250 mg/l, khuấy trong 30 phút, sau đó xác định nồng độ mangan còn lại. Kết quả được đưa ra ở bảng 6.

Bảng 6: Dung lượng hấp phụ Mn(II) của LaFeO₃ kích thước nanomet

Nồng độ Mn ²⁺ ban đầu C _i , mg/l	Nồng độ Mn ²⁺ còn lại C _f , mg/l	Dung lượng hấp phụ Mn ²⁺ q, mg/g
1,07	0,16	1,20
11,54	5,28	12,52
25,09	11,19	27,8
56,42	27,38	58,08
98,67	61,27	74,80
153,17	114,78	76,78
202,45	164,04	76,82
250,56	212,16	76,83

Các hằng số đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ mangan bằng vật liệu LaFeO₃ kích thước nanomet (tương tự như của asen). Kết quả được đưa ra ở hình 6.



Hình 6: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Mn²⁺ của LaFeO₃ kích thước nanomet

Hấp phụ Mn²⁺ bằng vật liệu LaFeO₃ kích thước nanomet được mô tả khá tốt bằng mô hình đẳng

nhệt hấp phụ Langmuir với hệ số hồi qui tương ứng là 99,38%. Theo kết quả hồi qui các số

liệu thực nghiệm trên phần mềm Table Curve tại trọng hấp phụ cực đại đối với Mn^{2+} là 78,08 mg/g.

4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ asen, sắt, mangan của vật liệu $LaFeO_3$ kích thước nanomet (< 50 nm) với diện tích bề mặt riêng 39,70 m^2/g . Thời gian đạt cân bằng hấp phụ đối với asen là 120 phút, đối với sắt là 60 phút và đối với mangan là 60 phút.

Đã ứng dụng vật liệu $LaFeO_3$ kích thước nanomet 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 tại trọng hấp phụ cực đại của vật liệu $LaFeO_3$ có kích thước nanomet đối với As (III) là 55,09 mg/g; đối với As (V) là 60,74 mg/g; đối với Fe (III) là 115,92 mg/g và đối với Mn (II) là 78,08 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. <http://www.apec-vc.or.jp/e/modules>.
2. Luu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Vũ Thế Ninh, Phạm Ngọc Chúc, Dương Thị Lịm. Tổng hợp $LaFeO_3$ cấu trúc nano bằng phương pháp đốt cháy gel. Tạp chí Hoá học (đã nhận đăng).
3. Phạm Văn Lâm, Phan Thị Ngọc Bích, Đào Quốc Hương. Tạp chí Hóa học, T. 45, 11 - 15 (2007).
4. 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).
5. 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.
6. Nguyễn Trọng Uyên, Trần Hồng Côn, Phạm Hùng Việt, Hoàng Văn Hà. Tạp chí Hóa học, T. 38(4), 72 - 76 (2000).
7. Nguyễn Đình Bang. Các phương pháp xử lý nước, nước thải, Khoa Hoá học, ĐHKHTN, Hà Nội (2004).
8. Nguyễn Hữu Phú. Xúc tác trong hoá học. Viện Hoá học, Viện KH và CNVN Hà Nội, 2006.
9. 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).
10. Luu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chúc, Vũ Thế Ninh. Tạp chí hóa học, T. 46(6), 675 - 680 (2008).
11. Luu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chúc, Vũ Thế Ninh, Nguyễn Thị Tố Loan. Tạp chí Hóa học, T. 46(4), 451 - 455 (2008).

Liên hệ: **Luu Minh Đại**

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