

# TỔNG HỢP OXIT HỖN HỢP KÍCH THƯỚC NANOMET HỆ LA(Ce)-Mn VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CỦA CHÚNG ĐỐI VỚI AMONI, ASEN, SẮT, MANGAN

<sup>1</sup>Lưu Minh Đại, <sup>1</sup>Đào Ngọc Nhiệm, <sup>1</sup>Phạm Ngọc Chức, <sup>2</sup>Dương Thị Lịm

<sup>1</sup>Viện Khoa học Vật liệu, <sup>2</sup> Viện Địa lý

18 - hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Email: [dnnhiem05@yahoo.com](mailto:dnnhiem05@yahoo.com)

## Tóm tắt:

Hấp phụ là một kỹ thuật thích hợp để xử lý amoni, asen, sắt, mangan [1-5]. Vật liệu nano chứa các nguyên tố đất hiếm chưa được nghiên cứu nhiều. Vật liệu ô xít hỗn hợp kích thước nanomet  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  được tổng hợp ở nhiệt độ thấp bằng quá trình đốt cháy gel của polyvinyl ancol với muối nitrat kim loại. Tính chất đặc trưng của  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, phương pháp hiển vi điện tử quét và phương pháp hấp phụ vật lý.  $\text{LaMnO}_3$  đơn pha có kích thước hạt trung bình  $< 50\text{nm}$  với diện tích bề mặt riêng  $27,6 \text{ m}^2/\text{g}$  được nung ở  $600^\circ\text{C}$  trong 2 giờ và ô xít hỗn hợp  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  với diện tích bề mặt riêng  $65,3 \text{ m}^2/\text{g}$  được nung ở  $350^\circ\text{C}$  trong 2 giờ.

Đã tiến hành đánh giá khả năng hấp phụ của  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  kích thước nanomet đối với amoni, asen, sắt, mangan trong dung dịch nước. Đánh giá khả năng hấp phụ của  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  kích thước nanomet đối với amoni, asen, sắt, mangan theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Dung lượng hấp phụ cực đại của  $\text{LaMnO}_3$  kích thước nanomet là  $52,48 \text{ mg As (III) /g}$ ;  $56,08 \text{ mg As(V) /g}$ ;  $104,88 \text{ mg Fe (III) /g}$ ;  $98,09 \text{ mg Mn(II) /g}$ ;  $87,51 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$  và dung lượng hấp phụ cực đại của  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  kích thước nanomet là  $7,09 \text{ mg As(V)/g}$ ;  $154,54 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ ;  $72,45 \text{ mg Fe(III)/g}$ ;  $60,27 \text{ Mn(II)/g}$ .

## Abstract:

$\text{LaMnO}_3$ , mixed oxide  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  have been synthesised at low temperature by the combustion of gel prepared from polyvinyl alcohol (PVA),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  and  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$ .  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  characterizations were examined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and BET (Brunaure-Emmet-Teller) measurements. The single phase  $\text{LaMnO}_3$  with average primary size  $< 50 \text{ nm}$ , specific surface area  $27.6 \text{ m}^2/\text{g}$  was obtained at  $600^\circ\text{C}$  in 2h and  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  with large specific surface area  $65,3 \text{ m}^2/\text{g}$  was obtained at  $350^\circ\text{C}$  in 2h.

The nanosized  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  have been investigated for removing iron, manganese, arsenic and ammoniac from water. The sorption characteristic of nanosized  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  for  $\text{AS(III)}$ ,  $\text{AS(V)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{NH}_4^+$  is according to the langmuir isotherm. The sorption capacities of nanosized  $\text{LaMnO}_3$  are  $52,48 \text{ mg/g}$  for  $\text{As (III)}$ ;  $56,08 \text{ mg/g}$  for  $\text{As(V)}$ ;  $104,88 \text{ mg/g}$  for  $\text{Fe (III)}$ ;  $98,09 \text{ mg/g}$  for  $\text{Mn(II)}$ ;  $87,51 \text{ mg/g}$  for  $\text{NH}_4^+$  and the sorption capacities of nanosized  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  are  $7,09 \text{ mg As(V)/g}$ ;  $72,45 \text{ mg Fe(III)/g}$ ;  $60,27 \text{ Mn(II)/g}$ ;  $154,54 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ .

## 1. THỰC NGHIỆM

### 1.1 Hoá chất, dụng cụ

Dung dịch  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , As(III), As(V),  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Polyvinyl ancol (PVA),  $\text{Na}_2\text{AsO}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dung dịch NaOH đều có độ sạch phân tích.

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

### 1.2 Phương pháp nghiên cứu

Để đánh giá một số đặc trưng của vật liệu đã sử dụng một số thiết bị hiện đại: Máy Siemens D-5000(CHLB Đức) với bức xạ  $\text{CuK}_\alpha$  bước sóng  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ; kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL - 5300 (Nhật Bản); máy SA của hãng CUOLTER (Mỹ); máy so màu quang học (Anh).

Nồng độ Mn, Fe,  $\text{NH}_4^+$  được xác định bằng phương pháp so màu ở các bước sóng khác nhau: Mn với persulfate ở bước sóng  $\lambda=525\text{nm}$ ; Fe bằng phương pháp phenanthroline ở bước sóng  $\lambda=510\text{nm}$ ;  $\text{NH}_4^+$  bằng phương pháp phenol ở bước sóng  $\lambda=640\text{nm}$ . Hàm lượng asen trong các mẫu thí nghiệm được xác định trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) của hãng Shimadzu (Nhật Bản) để xác định.

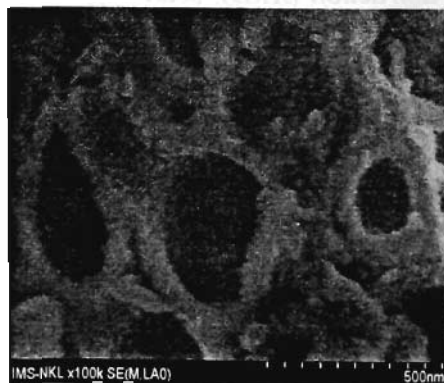
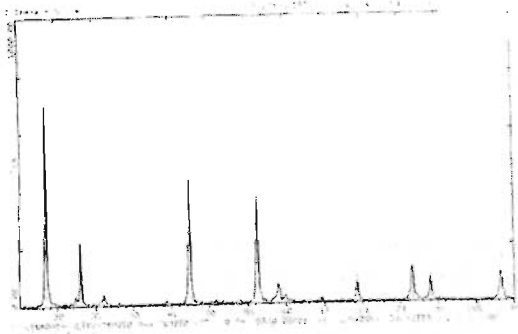
Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.

## 2. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 2.1 Tổng hợp vật liệu perovskit $\text{LaMnO}_3$ , $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$

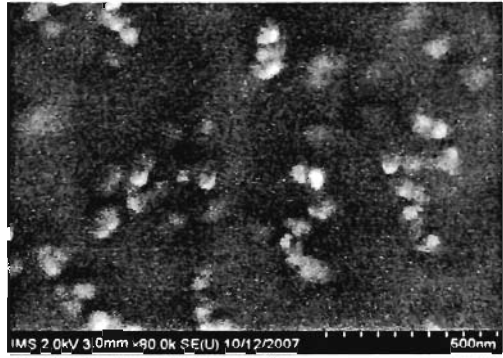
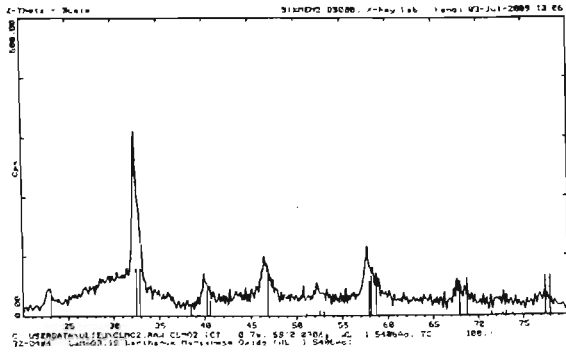
Tổng hợp vật liệu oxit hỗn hợp perovskit kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel PVA theo quy trình như sau: Dung dịch muối nitrat đất hiếm,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  được tạo gel với PVA tan trong nước ở  $80^\circ\text{C}$  với pH =4 theo tỷ lệ mol kim loại/PVA = 1:3. Dung dịch được khuấy trộn và gia nhiệt liên tục cho tới khi một gel trong đồng nhất được hình thành. Gel được làm già trong tủ sấy ở  $120^\circ\text{C}$ , sau đó được nung ở  $600^\circ\text{C}$  trong 2 giờ đối với vật liệu  $\text{LaMnO}_3$  và  $350^\circ\text{C}$  đối với vật liệu  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Giản đồ nhiễu xạ tia X và ảnh SEM được đưa ra ở hình 1(a,b),2(a,b). Diện tích bề mặt được xác định bằng phương pháp BET có giá trị  $27,6\text{m}^2/\text{g}$  đối với vật liệu  $\text{LaMnO}_3$  và  $65,3\text{m}^2/\text{g}$  đối với vật liệu  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ .

Vật liệu  $\text{LaMnO}_3$  thu được đơn pha, có kích thước đồng nhất  $< 30\text{nm}$ .



Hình 2 (a): Giản đồ nhiễu xạ tia X

Hình 2 (b): Hình SEM của  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$



Hình 1 (a): Giảm đồ nhiễu xạ tia X

Hình 1 (b): Hình SEM của LaMnO<sub>3</sub>

Vật liệu CeO<sub>2</sub>- Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thu được có cấu trúc nano với nhiều khoang trống đồng nhất.

## 2.2 Nghiên cứu khả năng sử dụng LaMnO<sub>3</sub> kích thước nanomet để hấp phụ sắt, mangan, asen và amoni

Thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu LaMnO<sub>3</sub> đối với Fe, Mn được xác định là 60 phút của As là 150 phút và của amoni là 120 phút. Để đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu chúng tôi sử dụng mô hình đẳng nhiệt Langmuir [6].

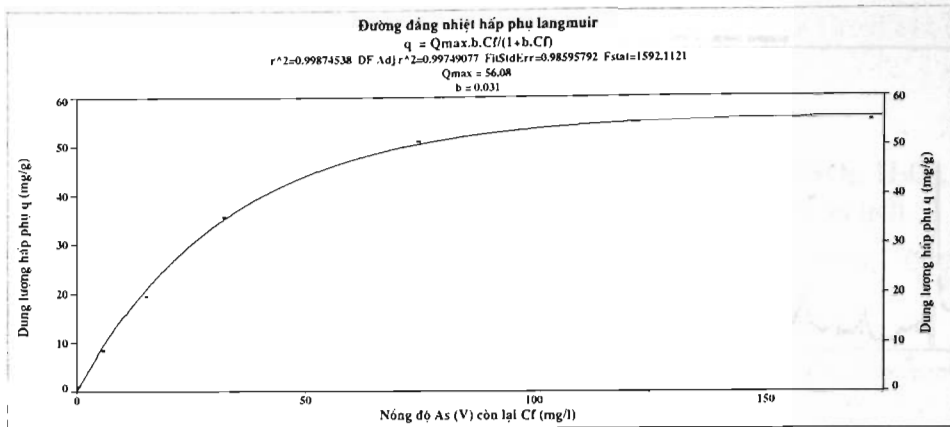
### 2.2.1 Hấp phụ As

#### a) Hấp phụ As<sup>5+</sup>

Kết quả nghiên cứu hấp phụ As(V) trên vật liệu LaMnO<sub>3</sub> được đưa ra trong bảng 1 và được thể hiện trên đường cong hấp phụ trên hình 3:

Bảng 1: Dung lượng hấp phụ As(V) của vật liệu LaMnO<sub>3</sub>

Nồng độ đầu C <sub>i</sub> (mg/l)	Nồng độ cuối C <sub>f</sub> (mg/l)	Dung lượng hấp phụ q (mg/g)
1.05	0.01	1.98
10.00	5.75	8.50
25.05	15.25	19.65
50.15	32.15	35.89
100.05	74.45	51.1
1500.15	122.55	54.98
200.00	172.45	55.10



Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ  $As(V)$  của vật liệu  $LaMnO_3$

Dung lượng hấp phụ cực đại đối với  $As^{5+}$  là  $Q_{max} = 56.08 \text{ mg/g}$ .

b) Hấp phụ  $As^{3+}$

Tương tự như nghiên cứu hấp phụ  $As(V)$ , các kết quả hấp phụ  $As(III)$  cho thấy giá trị dung lượng hấp phụ cực đại đối với  $As^{5+}$  là  $Q_{max} = 52.48 \text{ mg/g}$ .

**2.2.2 Hấp phụ  $NH_4^+$ :** Đã tiến hành hấp phụ amoni trên  $LaMnO_3$ , kết quả dung lượng hấp phụ cực đại đối với  $NH_4^+$  là:  $Q_{max} = 87.51 \text{ mg/g}$ .

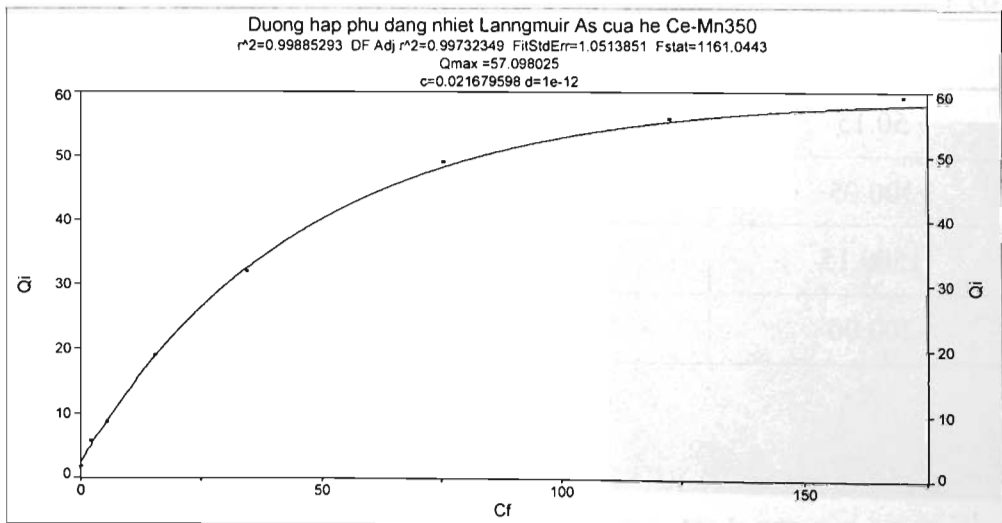
**2.2.3 Hấp phụ  $Fe^{3+}$ :** Kết quả nghiên cứu hấp phụ  $Fe(III)$  cho thấy, dung lượng hấp phụ cực đại đối với  $Fe^{3+}$  là  $104,88 \text{ mg/g}$ .

**2.2.4 Hấp phụ  $Mn^{2+}$ :** Kết quả nghiên cứu hấp phụ  $Fe(III)$  cho thấy, dung lượng hấp phụ cực đại đối với  $Fe^{3+}$  là  $98,09 \text{ mg/g}$ .

**2.3 Nghiên cứu khả năng sử dụng  $CeO_2-Mn_2O_3$  kích thước nanomet để hấp phụ sắt, mangan, arsen và amoni**

**2.3.1 Đánh giá khả năng hấp phụ  $As(V)$  của vật liệu  $CeO_2 - Mn_2O_3$**

Thí nghiệm được tiến hành như sau: 100ml dung dịch nồng độ từ 1mg/l đến 200 mg/l pha từ dung dịch  $As(V)$  chuẩn được khuấy liên tục với 0.05g mẫu trên máy khuấy từ. Sau 120 phút lấy mẫu ra xác định nồng độ  $As$  còn lại. Kết quả được đưa ra trong hình 4.

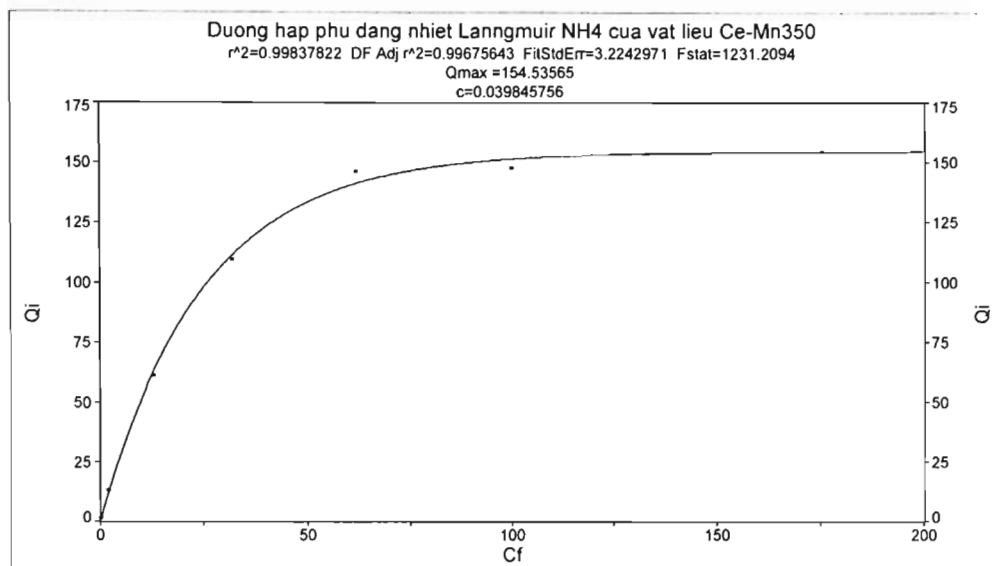


Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ  $As(V)$  trên vật liệu  $CeO_2-Mn_2O_3$ .

Dung lượng hấp phụ cực đại  $Q_{max} = 57.09$  (mg/g)

### 2.3.2 Hấp phụ $NH_4^+$ của vật liệu $CeO_2-Mn_2O_3$ kích thước nanomet theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Thí nghiệm được tiến hành như sau: 100ml dung dịch nồng độ từ 1mg/l đến 200 mg/l pha từ dung dịch  $NH_4^+$  1000 mg/l được khuấy liên tục với 0.05g mẫu trên máy khuấy từ. Sau 90 phút lấy mẫu ra xác định nồng độ  $NH_4^+$  còn lại và kết quả thể hiện ở hình 5.



Hình 5: Đường đẳng nhiệt hấp phụ amoni trên vật liệu  $CeO_2-Mn_2O_3$

Dung lượng hấp phụ cực đại  $Q_{max} = 154.5$  (mg/g).

**2.3.3 Hấp phụ  $Fe^{3+}$ :** Kết quả nghiên cứu hấp phụ Fe(III) cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại đối với  $Fe^{3+}$  là 72,4mg/g.

**2.3.4 Hấp phụ  $Mn^{2+}$ :** Kết quả nghiên cứu hấp phụ Fe(III) cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại đối với  $Fe^{3+}$  là 60,2 mg/g.

## 3. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp oxit hỗn hợp hệ đất hiếm mangan có kích thước nanomet (<50nm), với diện tích bề mặt riêng lớn (27,60m<sup>2</sup>/g đối với LaMnO<sub>3</sub>, 65,31m<sup>2</sup>/g đối với CeO<sub>2</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bằng phương pháp đốt cháy gel PVA ở điều kiện: Nhiệt độ tạo gel 80<sup>0</sup>C, pH = 4, tỷ lệ kim loại/PVA = 1/3, nung ở 350<sup>0</sup>C (đối với CeO<sub>2</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 600<sup>0</sup>C (đối với LaMnO<sub>3</sub>) trong 2 giờ.

Đã nghiên cứu ứng dụng vật liệu LaMnO<sub>3</sub> kích thước nanomet và vật liệu oxit hỗn hợp Ce-Mn có cấu trúc nano để hấp phụ As(III), As(V), Fe(III), Mn(II) và  $NH_4^+$  xác định được:

- Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu LaMnO<sub>3</sub> kích thước nanomet tuân thủ theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir đối với As(III); As(V); Fe(III); Mn(II);  $NH_4^+$  lần lượt là 52,48; 56,08; 104,88; 98,09; 87,51mg/g.
- Dung lượng hấp phụ cực đại của oxit hỗn hợp Ce-Mn có cấu trúc nano đối với As(V); Fe(III); Mn(II); amoni, lần lượt là 57,09; 72,40; 60,20; 154,5mg/g.

## LỜI CẢM ƠN

Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Ban tổ chức Hội nghị Khoa học 35 năm Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã công bố báo cáo trong tuyển tập báo cáo của Hội nghị.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Nguyễn Thị Tô Loan, “*Tổng hợp  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel và sử dụng để hấp phụ asen*”, Tuyển tập báo cáo Khoa học Hội xúc tác và hấp phụ toàn quốc lần thứ V, Tr 341-346 (2009).
2. Phạm Văn Lâm, Phan Thị Ngọc Bích, Đào Quốc Hương, “*Chế tạo, khảo sát các đặc trưng và hiệu ứng hấp phụ asen của vật liệu oxit sắt từ kích thước nano*”, Tạp chí Hóa học, T45, số 2 - 2007, Tr. 11 - 15.
3. Lê Bá Thuận và cộng sự, “*Removov arsenic from water using rare earth based materials*”, Journal of Chemitry, vol- 46(2A)- 2008,, pp 459-462.
4. Chang Y.Y., Kim K.S., Jung J.H., Yang J.K., Lee S.M., “*Application of iron - coated sand and manganese - coated sand on the treatment of both As(III) and As(V)*”, Water Science & Technology, Vol 55 N<sub>0</sub> 1 - 2 (2007), PP 69 - 75.
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).