

## TỔNG HỢP VẬT LIỆU $Fe_xMn_yO_z$ /TRO TRÁU VỚI HẠM LƯỢNG SẮT TÂM CAO HẤP PHỤ ASENI TRONG NƯỚC NGẦM

Nguyễn Trung Thành<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Khoa Kỹ thuật - Công nghệ - Môi trường, Trường Đại học An Giang

### Thông tin chung:

Ngày nhận: 20/11/2014

Ngày chấp nhận: 24/04/2015

### Title:

Synthesis of  $Fe_xMn_yO_z$ /activated rice husk ash material for arsenic adsorption from groundwater

### Từ khóa:

Hấp phụ asen, Nano oxit sắt-mangan, Nước ngầm, Tro trấu

### Keywords:

Arsenic adsorption, Iron-manganese oxide nanoparticles, Groundwater, Activated rice husk ash

### ABSTRACT

It has been well known that the arsenic ions can exist as arsenate ( $H_2AsO_4^-$  and  $H_2AsO_4^{2-}$ ) or arsenite ( $H_3AsO_3^0$  and  $H_3AsO_3^-$ ) species depending on the characteristics of water environment; and the iron oxide materials show very good capacity for arsenic adsorption. In this study,  $Fe_7Mn_3O_x$ /activated rice husk ash (RHA) material is synthesized and characterized.  $Fe_7Mn_3O_x$ /RHA material is introduced as a novel adsorbent with high potential and many advantages, compared to  $Fe_xO_y$ /RHA material, towards arsenic removal from groundwater by chemical absorption technique. The experimental results showed that 10 wt.% ( $FeCl_3+MnCl_2$ ) loading of  $Fe_xMn_yO_z$  on RHA surface had very high arsenic adsorption capacity which is respectively  $\sim 1.1$ ,  $\sim 1.3$  folds higher than those of 10 wt.% ( $FeCl_3$ )  $Fe_xO_y$ /RHA and 10 wt.% ( $MnCl_2$ )  $Mn_xO_y$ /RHA adsorbents, for the same amount of adsorbent. The high arsenic absorption capacity of 10 wt.% ( $FeCl_3+MnCl_2$ )  $Fe_7Mn_3O_x$ /RHA adsorbent can be due to the strong interaction of oxide adsorbent and support; and the added manganese oxides into the iron oxide nanostructure for enhancing the positive charge onto nano iron oxide surface.

### TÓM TẮT

Như đã biết, tùy vào đặc tính của môi trường nước các ion asen có thể tồn tại dưới dạng arsenate ( $H_2AsO_4^-$  và  $H_2AsO_4^{2-}$ ) hoặc arsenite ( $H_3AsO_3^0$  và  $H_3AsO_3^-$ ); và các vật liệu oxit sắt có khả năng hấp phụ tốt asen. Trong nghiên cứu này, vật liệu  $Fe_xMn_yO_z$ /tro trấu (RHA) được giới thiệu như một loại vật liệu hấp phụ mới đầy tiềm năng và có nhiều ưu điểm so với vật liệu  $Fe_xO_y$ /RHA trong xử lý asen trong nước ngầm bằng kỹ thuật hấp phụ; cụ thể là vật liệu 10 KL.% ( $FeCl_3 + MnCl_2$ )  $Fe_7Mn_3O_x$ /RHA cho hiệu quả hấp phụ asen cao gấp  $\sim 1,1$  và  $\sim 1,3$  lần so sánh tương ứng với vật liệu 10 KL.%  $Fe_xO_y$ /RHA và 10 KL.% ( $MnCl_2$ )  $MnO_x$ /RHA tính trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ. Việc nâng cao hiệu quả hấp phụ asen của vật liệu  $Fe_xMn_yO_z$ /tro trấu (RHA) có thể là sự hiện diện đồng thời của mangan oxit và silic oxit (trong chất mang) có thể làm tăng điện tích dương trên bề mặt oxit sắt.

## 1 GIỚI THIỆU

Ô nhiễm asen đã được phát hiện ở nhiều nơi trên thế giới như miền Bắc nước Mỹ và các nước Châu Á (Chatterjee, 1995; Dhar, 1997; Mondal, 2006). Gần đây, nước sinh hoạt nhiễm asen cũng được xem là một vấn đề nóng bỏng không những ở các khu vực nông thôn mà còn ở các thành phố lớn của Việt Nam (như Thủ đô Hà Nội và Tp. Hồ Chí Minh) (Dang Ngoc Chanh, 2010). Các ảnh hưởng của asen đến sức khỏe con người được ghi nhận trong nhiều báo cáo trước đây như là sảy thai (Richardson, 2006), bệnh tiểu đường (Navas Acien, 2008) và sùng hóa da (Dang Ngoc Chanh, 2010)... Theo tổ chức y tế thế giới-WHO (World Health Organization) qui định giới hạn tối đa cho phép (MCL-Maximum Concentration Limit) đối với nồng độ asen trong nước là 10  $\mu\text{g/L}$  (Gupta, Yunus *et al.*, 2013). Do đó, việc loại bỏ asen trong nước là rất cần thiết để bảo vệ sức khỏe cho người sử dụng.

Để loại bỏ asen trong môi trường nước, các kỹ thuật hóa học, hóa lý và hóa sinh thường được áp dụng như: oxi hóa/kết tủa; đông tụ/kết tủa; lọc nano (nanofiltration) thẩm thấu ngược, điện phân, hấp phụ, trao đổi ion, tuyền nổi; chiết dung môi và xử lý sinh học (Gupta, Yunus *et al.*, 2013, Cao, Qu *et al.*, 2012; Lê Hoàng Việt, 2013; Nguyễn Trung Thành, 2014). Hầu hết các kỹ thuật cho thấy khả năng loại bỏ lượng asen nhất định. Trong đó, phương pháp hấp phụ được đánh giá cao và sử dụng phổ biến để loại bỏ asen; bởi chi phí thực hiện thấp (bao gồm chi phí đầu tư và vận hành), có khả năng loại bỏ asen ở nồng độ cao (tùy thuộc vào kỹ thuật chế tạo vật liệu hấp phụ), chất hấp phụ có thể tái sử dụng nhiều lần và ít tạo ra chất độc hại sau quá trình xử lý (Addo Ntim and Mitra, 2011; Nguyễn Trung Thành, 2014). Tuy nhiên, đối với phương pháp hấp phụ asen, hiệu quả của quá trình phụ thuộc rất lớn vào kỹ thuật chế tạo vật liệu và kinh nghiệm của người tổng hợp vật liệu. Ngoài ra, thời gian cho quá trình hấp phụ hóa học asen đạt cân bằng được diễn ra rất chậm (Cao, Qu *et al.*, 2012). Do đó, tìm kiếm vật liệu tiên tiến trong hấp phụ asen vẫn còn là một thách lớn đối với nhân loại.

Gần đây, các vật liệu nano trên cơ sở oxit sắt (ví dụ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; nano oxit sắt trên carbon nanotube, chitosan và hỗn hợp của oxit sắt với oxit khác...) cho thấy hiệu quả hấp phụ asen rất tốt (Addo Ntim and Mitra, 2011; Cao, Qu *et al.*, 2012; Gupta, Yunus *et al.*, 2013) và đã có những triển khai thực tế tại các nước tiên tiến trên thế giới

(Anjali Gupta, 2013). Tuy nhiên, ở Việt Nam các vật liệu này vẫn chưa được nghiên cứu và áp dụng rộng rãi trong thực tế. Nhìn chung, các vật liệu hấp phụ thường được chế tạo thành các hạt có kích thước nano hoặc các hạt nano được gắn trên bề mặt của chất mang; và đòi hỏi chất mang phải có diện tích bề mặt lớn và tương tác mạnh với các hạt này. Mục đích của việc này là làm tăng diện tích tiếp xúc và tăng độ bền của các hạt hấp phụ. Kết quả của việc này là hiệu quả hấp phụ asen của vật liệu tăng lên đáng kể.

Gần đây, nhóm nghiên cứu chúng tôi phát triển vật liệu hấp phụ  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ /tro trấu như một loại vật liệu mới cho xử lý asen trong nước. Trong nghiên cứu, vật liệu tro trấu sau hoạt hóa được đánh giá như một chất mang có nhiều ưu điểm hỗ trợ nâng cao hoạt tính hấp phụ asen đối với các hạt nano oxit sắt như: diện tích bề mặt riêng lớn, tích điện dương trên bề mặt của các hạt nano oxit sắt nhờ vào tương tác mạnh giữa chất hấp phụ và chất mang. Tuy nhiên, nghiên cứu cũng nhận thấy rằng hoạt tính hấp phụ của  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ /RHA sẽ giảm khi hàm lượng  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  tăng cao. Nguyên nhân chính dẫn đến sự giảm hoạt tính này đối với các mẫu có hàm lượng tăng cao có thể là giảm diện tích tiếp xúc và giảm sự tương tác giữa các hạt nano oxit sắt và chất mang (Francesco Arena, 2005). Như đã biết, quá trình hấp phụ asen bởi các hạt oxit sắt là quá trình hấp phụ hóa học. Đối với quá trình hấp phụ hóa học, quá trình hấp phụ thường được diễn ra đơn lớp vì vậy việc tăng hàm lượng tăng là tương đương với việc tăng số lượng tâm hấp phụ hóa học. Do đó, tăng các chất có hoạt tính hấp phụ ở nồng độ thấp; hoặc giảm tương tác giữa chất hấp phụ và chất mang là hoàn toàn bất lợi đối các quá trình hấp phụ hóa học.

Vì thế, trong nghiên cứu này, vật liệu  $\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ /RHA với hàm lượng sắt được tăng cao được xem như một giải pháp để khắc phục các nhược điểm khi hàm lượng chất hấp phụ được tăng với hàm lượng cao trên bề mặt chất mang.

## 2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1 Hóa chất

Axit clohydric ( $\text{HCl}$ -36 vol.% - xuất xứ Trung Quốc); axit flohydric,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{MnCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$  - (được cung cấp bởi công ty Merk); và nước khử ion (DI water) được sử dụng trong quá trình tổng hợp chất hấp phụ.  $\text{KBr}$ , các dung dịch chuẩn asen và sắt (được cung cấp bởi công ty Merk) được sử dụng trong các phân tích đặc trưng

của vật liệu; và đánh giá hàm lượng asen trong các mẫu thí nghiệm.

## 2.2 Mẫu nước ngầm

Trong các thí nghiệm, các mẫu nước ngầm nhiễm asen được lấy từ các giếng khoan có các độ sâu ~ 20 m tại Chợ Vàm-Phủ Tân, tỉnh An Giang-Việt Nam. Phương pháp lấy mẫu nước ngầm được thực hiện theo hướng dẫn của TCVN 5993-1995 và TCVN 6000-1995. Cụ thể là 3 mL dung dịch HNO<sub>3</sub> 63% (Sản xuất tại Trung Quốc) cho vào các mẫu nước ngầm (1 lít) để đạt pH = 3 và sau đó là mẫu nước ngầm được bảo quản ở điều kiện 5°C.

## 2.3 Tổng hợp vật liệu Fe<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/RHA

### 2.3.1 Điều chế chất mang từ tro trấu

Tro trấu thô (có màu đen) thu từ các lò đốt (sản xuất gạch-Huyện Chợ Mới, tỉnh An Giang), được xử lý bằng cách rửa vài lần với nước DI và sấy khô ở nhiệt độ 110°C qua đêm. Sau đó được hoạt hóa bằng phương pháp ăn mòn hóa học với dung dịch HF 10% thể tích. Cụ thể là một hỗn hợp gồm 20 g tro đã qua xử lý và 800 mL dung dịch HF 10% thể tích được khuấy trộn liên tục ở nhiệt độ phòng. Sau 30 phút khuấy trộn, chất rắn ngâm nước được tách ra bằng cách lọc và rửa nhiều lần với nước khử ion. Tro trấu đã hoạt hóa (RHA) thu được bằng cách sấy ở nhiệt độ 110°C qua đêm.

### 2.3.2 Tổng hợp vật liệu Fe<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/RHA

Các hạt nano oxit sắt được gắn lên bề mặt của RHA (hoặc AC) bằng phương pháp tẩm. Ở đây, các hóa chất FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O và MnCl<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O được sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp các hạt nano oxit sắt và mangan. Phương pháp có thể được mô tả cơ bản như sau: 100 mL hỗn hợp huyền phù, được tổng hợp từ dung dịch FeCl<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub> (với tỷ lệ mol Fe:Mn khác nhau; cụ thể như 10:0; 7:3 và 0:10) và RHA (hoặc AC), được khuấy trộn liên tục ở nhiệt độ 70°C. Dung môi (nước) của hỗn hợp huyền phù này sẽ từ từ bốc hơi sau vài giờ khuấy trộn chậm ở 70°C. Sản phẩm rắn thu được ở cuối quá trình bốc hơi nước này. Tiếp theo, mẫu rắn này được sấy ở 110°C qua đêm. Cuối cùng vật liệu Fe<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/RHA thu được sau quá trình nung 4 giờ ở 450°C. Các vật liệu Fe<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/RHA được lưu giữ trong bình hút ẩm và chuẩn bị cho các phân tích vật liệu sau này.

## 2.4 Thực nghiệm hấp phụ asen từ nước ngầm

Đối với các thí nghiệm nghiên cứu khả năng loại bỏ asen từ nước ngầm, các mẫu vật liệu Fe<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/RHA được khảo sát trên mẫu nước ngầm thực tế (có nồng độ ban đầu ~100 µg/L) ở

các điều kiện cố định như: thể tích nước ngầm 50 mL và lượng chất hấp phụ là 50 mg (đối với các thí nghiệm xác định điều kiện pH và thời gian lấy mẫu thích hợp) hoặc 10 mg (đối với các thí nghiệm xác định dung lượng hấp phụ asen). Sau thời gian hấp phụ asen, chất hấp phụ được tách ra bằng cách lọc với giấy lọc Whatman 41 và dung dịch chiết sau lọc được tiến hành phân tích hàm lượng asen để đánh giá hiệu quả hấp phụ.

## 2.5 Xác định hàm lượng asen, sắt và mangan

Nồng độ asen trong các thí nghiệm hấp phụ asen và hàm lượng sắt, mangan trong các mẫu Fe<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/RHA được xác định bằng phương pháp phát xạ ngọn lửa với máy ICP (Industively coupled plasma; iCap-6000, Thermal). Các dung dịch chuẩn asen, sắt và mangan được pha chế từ các dung dịch chuẩn asen, sắt và mangan từ công ty Merk để xây dựng các đường chuẩn asen, sắt và mangan phục vụ cho việc xác định hàm lượng asen, sắt và mangan.

## 2.6 Phân tích đặc trưng của mẫu

Các phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu được thực hiện với máy D2 Phaser XRD 300W, bước góc quay là 0,05°, bước thời gian 30s sử dụng nguồn phát xạ là Cu Kα (λ= 1,5406 Å). Đặc trưng hình dạng của RHA được chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Đặc trưng thành phần hóa học bề mặt của các mẫu được thực hiện bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại (FTIR) với máy Alpha –Bruker. Cấu trúc điện tử của mẫu được xác định bằng phương pháp XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ở trung tâm Shinchu-Taiwan (National synchrotron radiation research center) với hệ thống Beamline 17A.

## 2.7 Tính toán hiệu quả hấp phụ asen của chất hấp phụ

Hiệu quả xử lý asen trong nước ngầm được tính toán dựa vào công thức sau:

$$H\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100$$

Xác định khả năng hấp phụ asen từ nước ngầm của vật liệu:

$$q = \frac{C_o - C_e}{m} \times V$$

Trong đó, C<sub>o</sub> và C<sub>e</sub> lần lượt là nồng độ asen ban đầu và sau khi tiếp xúc với một khoảng thời gian thích hợp đối với Fe<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/RHA; V là thể tích của nước ngầm được sử dụng trong nghiên cứu hấp

phụ (50 mL); m là khối lượng của vật liệu hấp phụ được sử dụng (10 mg).

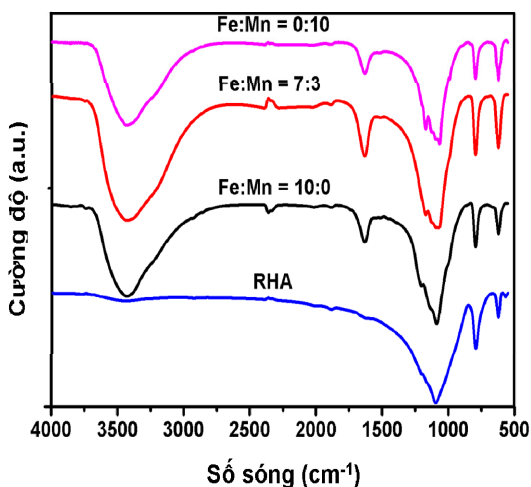
### 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1 Các đặc trưng của vật liệu

##### $Fe_xMn_yO_z/RHA$

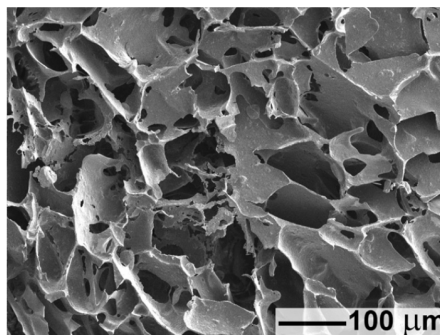
##### 3.1.1 Đặc trưng FTIR của vật liệu

Tro trấu tươi được thu gom từ các lò đốt trấu (lò đốt sản xuất gạch thủ công) làm nguyên liệu cho quá trình sản xuất chất hấp phụ. Ở đây chất hấp phụ được sản xuất bằng phương pháp ăn mòn hóa học dựa vào phản ứng cơ bản giữa HF-10% và  $SiO_2$  như đã được trình bày trong nghiên cứu trước đây của chúng tôi (Nguyễn Trung Thành, 2010).



**Hình 1: Phổ FTIR của chất mang RHA;  $Fe_7Mn_3O_z/RHA$ ;  $Fe_{10}Mn_{10}O_z/RHA$  (hay  $Fe_xO_y/RHA$ );  $Fe_0Mn_{10}O_z/RHA$  (hay  $MnO_x/RHA$ )**

Thành phần hóa học trên bề mặt của chất mang ảnh hưởng rất lớn đến hoạt tính hấp phụ và xúc tác của vật liệu (Comotti, Li *et al.*, 2005). Thành phần bề mặt của RHA được xác định với kỹ thuật FTIR. Phổ FTIR của RHA được thể hiện trong Hình 1. Từ Hình 1 tro trấu sau quá trình hoạt hóa (RHA) có thành phần hóa học đơn giản gồm các peak dao động của Si-H (520, 610, 780  $cm^{-1}$ ); Si-O-Si (1100  $cm^{-1}$ ); C=C (1600  $cm^{-1}$ ); C=O (1730  $cm^{-1}$ ); -OH (3450  $cm^{-1}$ ) (Ibrahim, El-Hemaly *et al.*, 1980). Diện tích bề mặt riêng của tro trấu sau hoạt hóa là vào khoảng 430  $m^2/g$  và có cấu trúc rỗng như Hình 2.



**Hình 2: Hình SEM của tro trấu sau hoạt hóa-RHA**

Các hạt nano hỗn hợp oxit sắt-oxit mangan được kết tủa lên trên bề mặt của RHA bằng phương pháp tẩm. Quy trình tổng hợp vật liệu 10 KL.% ( $FeCl_3$  và  $MnCl_2$ )-  $Fe_xMn_yO_z/RHA$  được mô tả chi tiết trong phần thực nghiệm. Các mẫu có tỷ lệ mol Fe:Mn khác nhau được bảo quản trong bình hút ẩm (vật liệu hút ẩm là silicagel) để chuẩn bị cho các bước phân tích mẫu tiếp theo.

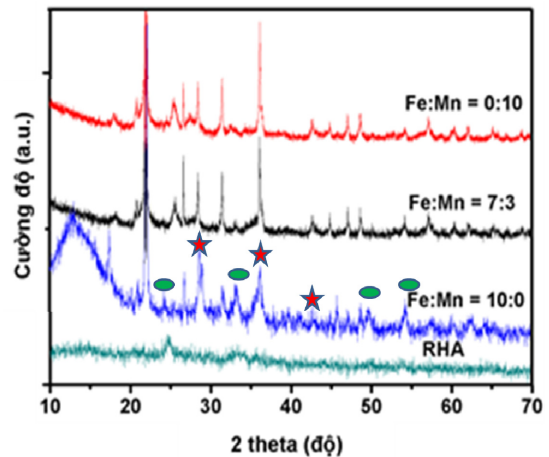
Các phổ FTIR của các vật liệu  $Fe_xMn_yO_z/RHA$  được thể hiện trong Hình 1. Đối với mẫu  $Fe_{10}Mn_{10}O_z/RHA$  kết quả cho thấy có sự thay đổi đáng kể của các peak ở các vị trí số sóng 630; 1000; 1188; 1700  $cm^{-1}$ . Đối với peak ở số sóng 630  $cm^{-1}$  tương ứng với dao động Fe-O-Fe (Shen, Cai *et al.*, 2012) và các peak ở số sóng 1000 và 1188  $cm^{-1}$ -tương ứng với dao động của  $SiO_2$  (Shen, Cai *et al.*, 2012). Đối với peak ở số sóng 1700  $cm^{-1}$ -tương ứng với dao động -OH (Sharma và Jeevanandam, 2013); điều này có thể do quá trình hydroxit hóa các hạt oxit sắt trên bề mặt RHA. Đối với các mẫu  $Fe_7Mn_3O_z/RHA$  và  $Fe_0Mn_{10}O_z/RHA$  khó nhận thấy rằng mũi dao động đặc trưng cho dao động của Mn-O. Việc xác nhận sự hiện diện của các oxit mangan và cấu trúc tinh thể của các mẫu  $Fe_xMn_yO_z/RHA$  có thể được đặc trưng bởi phương pháp nhiễu xạ tia X.

##### 3.1.2 Đặc trưng XRD của vật liệu

Các phổ nhiễu xạ tia X của RHA và các mẫu  $Fe_xMn_yO_z/RHA$  với các tỷ lệ mol Fe:Mn khác nhau được thể hiện trong Hình 3. Phổ XRD của mẫu RHA được đặc trưng peak ở khoảng 2 theta ( $2\theta$ ) - 25°; đây là nhiễu xạ của cacbon. Kết quả này rất giống các kết quả trước đây khi nghiên cứu về than hoạt tính (Zhang, Lastra *et al.*, 1996). Thêm vào

đó, phổ XRD của mẫu  $Fe_{10}Mn_0O_z/RHA$  cho thấy rằng các oxit sắt trên chất mang RHA thu được là hỗn hợp của các oxit sắt (II) (tại các peak có hình ngôi sao theo JCPDS-No.2:01-0862316) và oxit sắt (III) (tại các peak có hình elip theo JCPDS-No.2:00-043-1312). Tuy nhiên, mẫu oxit sắt thu được cũng không phải là  $Fe_3O_4$  (khi so sánh với phổ XRD chuẩn của  $Fe_3O_4$ -JCP2:03-065-3107). Điều này cho thấy rằng mẫu tổng hợp có  $FeO$  và  $Fe_2O_3$ . Do đó, trong nghiên cứu này sản phẩm thu được có tên gọi là  $Fe_xO_y$ . Lưu ý rằng, trong nghiên cứu này  $FeCl_3$  được sử dụng là nguồn nguyên liệu để tổng hợp oxit sắt. Như vậy, trong quá trình dính kết các oxit sắt lên bề mặt của RHA các ion  $Fe^{3+}$  đã bị khử thành các ion  $Fe^{2+}$ . Điều này có thể là ở nhiệt độ cao ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ -được sử dụng trong quá trình nung để tạo oxit sắt) dẫn đến sự đứt gãy các nhóm Si-H, trên bề mặt tro trấu sau khi hoạt hóa, và tiến hành khử các oxit sắt (III) thành các oxit sắt (II) (Chanéac, Tronc *et al.*, 1995); đồng thời kết quả XRD cũng xác nhận sự tồn tại của hợp chất  $Fe_2SiO_4$ . Đây là một dạng spinel của hỗn hợp hai oxit sắt (II) và  $SiO_2$ . Vị trí peak XRD của  $Fe_2SiO_4$  được xác nhận ở vị trí  $2\theta$ - $32^\circ$  (Chanéac, Tronc *et al.*, 1995). Điều này có thể là các ion sắt (III) khuếch tán và thay thế các vị trí silic trong nút mạng phân tử (do các silic đã phản ứng với HF); và cuối cùng bị khử bởi sự đứt gãy liên kết Si-H ở nhiệt độ cao.

Đối với mẫu  $Fe_0Mn_{10}O_z/RHA$ , các peak nhiễu xạ của  $MnO_x$  hầu hết trùng với các peak nhiễu xạ của  $FeO_x$  như được thể hiện trong Hình 3. Tuy nhiên, có sự khác biệt phổ nhiễu xạ tia X của oxit sắt và oxit mangan được thể hiện ở vùng từ  $2\theta$ - $37^\circ$  đến  $43^\circ$  (như được thể hiện trong Hình 3). Một điều thú vị được quan sát là vị trí  $2\theta$ - $26^\circ$  và  $33^\circ$  của phổ nhiễu xạ  $Fe_7Mn_3O_z/RHA$  nằm tương ứng giữa hai peak có vị trí  $2\theta$ - $25^\circ$  (của  $Fe_xO_y/RHA$ ) và  $27^\circ$  (của  $MnO_x/RHA$ ); và hai peak có vị trí  $2\theta$ - $32^\circ$  (của  $MnO_x/RHA$ ) và  $34^\circ$  (của  $Fe_xO_y/RHA$ ). Điều này có thể là do sự tạo thành của một hỗn hợp dung dịch rắn của hai oxit sắt và oxit mangan. Từ những kết quả trên có thể nói rằng trên bề mặt của mẫu  $Fe_7Mn_3O_z/RHA$  có sự tồn tại đồng thời oxit sắt và oxit mangan. Điều này đúng theo ý tưởng thiết kế cấu trúc vật liệu như đã đặt ra ban đầu; và mong đợi đây là một vật liệu có hiệu quả cao trong ứng dụng vật liệu trong hấp phụ các cấu tử điện ly có điện tích âm. Cơ sở của sự mong đợi này có thể được dựa trên kết quả phân tích XANES như đã được thể hiện trong Hình 4.

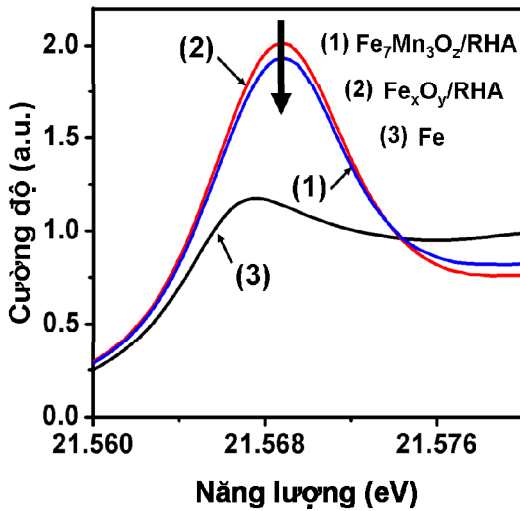


**Hình 3: Phổ XRD của chất mang RHA;  $Fe_7Mn_3O_z/RHA$ ;  $Fe_xO_y/RHA$ ;  $MnO_x/RHA$**

### 3.1.3 Đặc trưng phổ XANES của vật liệu

Kỹ thuật XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) có thể cho thấy được cấu trúc điện tử của vật liệu. Kỹ thuật thực hiện xác định phổ XANES được mô tả trong phần thực nghiệm (xin xem thêm phần thực nghiệm để biết thêm chi tiết). Các phổ XANES của mẫu  $Fe_7Mn_3O_z/RHA$ ;  $Fe_xO_y/RHA$  và sắt kim loại được biểu diễn trong Hình 4. Ở đây thanh sắt kim loại được sử dụng như một vật chuẩn để so sánh với các mẫu vật liệu oxit sắt. Như đã được thể hiện trong Hình 3, đặc trưng của sắt tại mức năng lượng  $\sim 21.569\text{ eV}$ ; điều này hoàn toàn phù hợp so với nghiên cứu trước đây (Jiao, Jumas *et al.*, 2006).

So sánh mức năng lượng sắt ở vị trí white line của các mẫu nhận thấy rằng "white line" của các mẫu  $Fe_7Mn_3O_z/RHA$ ;  $Fe_xO_y/RHA$  có mức năng lượng cao hơn so với mức năng lượng "white line" của mẫu sắt kim loại. Điều này có thể giải thích là sắt trong mẫu  $Fe_7Mn_3O_z/RHA$ ;  $Fe_xO_y/RHA$  tồn tại ở dạng oxit. Đặc biệt mức năng lượng "white line" của mẫu  $Fe_7Mn_3O_z/RHA$  thấp hơn mức năng lượng "white line" của mẫu  $Fe_xO_y/RHA$ ; điều này có thể do sự hiện diện của mangan trong mẫu  $Fe_7Mn_3O_z/RHA$ . Sự hiện diện của mangan trong cấu trúc oxit sắt đã làm thay đổi cấu trúc điện tử của oxit sắt; cụ thể là electron từ sắt sẽ dịch chuyển sang mangan. Do đó, mức năng lượng của sắt trong mẫu  $Fe_7Mn_3O_z/RHA$  sẽ thấp hơn so với mức năng lượng của sắt trong mẫu  $Fe_xO_y/RHA$ . Chính sự dịch chuyển electron này làm sắt trong mẫu  $Fe_7Mn_3O_z/RHA$  tích một phần điện tích dương và dễ dàng hấp phụ các cấu tử tích điện âm.



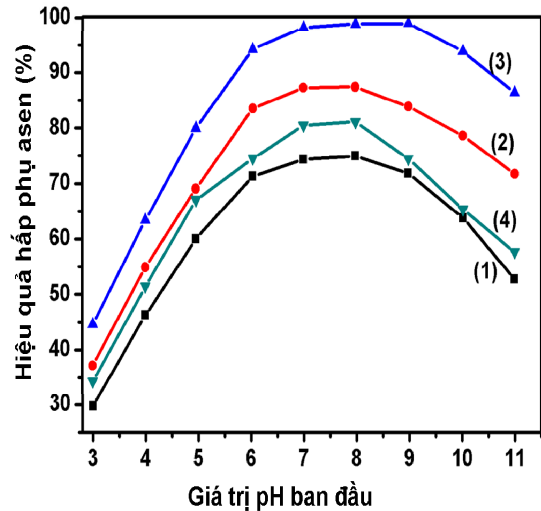
Hình 4: Phổ XANES của  $Fe_7Mn_3O_z/RHA$ ;  $Fe_xO_y/RHA$  và sắt kim loại (chất so sánh)

3.2 Hoạt tính hấp phụ arsen của vật liệu

Tiếp theo các vật liệu được kiểm tra hoạt tính hấp phụ arsen từ nước ngầm. Các điều kiện ảnh hưởng như pH, thời gian và loại chất hấp phụ sẽ được khảo sát, cũng như xác định hàm lượng arsen được hấp phụ; điều này sẽ giúp đánh giá khả năng thật sự của vật liệu và đây là tiền đề có ý nghĩa rất lớn khi triển khai ứng dụng vật liệu trong thực tiễn. Thực nghiệm khảo sát hoạt tính hấp phụ arsen từ nước ngầm được tiến hành trong điều kiện tĩnh.

3.2.1 Ảnh hưởng giá trị pH ban đầu đến hiệu quả hấp phụ của vật liệu

Kết quả cho thấy ảnh hưởng của giá trị pH ban đầu của nước ngầm đến hiệu quả xử lý arsen từ nước ngầm của vật liệu sau 30 phút tiếp xúc với nước ngầm được thể hiện trong Hình 5. Lưu ý rằng các điều kiện thí nghiệm như nồng độ arsen trong nước ngầm, thể tích nước ngầm, khối lượng chất hấp phụ được giữ không đổi (xin xem thêm phần thực nghiệm). Ở đây, giá trị pH của nước ngầm được điều chỉnh từ 3-11 bằng các dung dịch  $H_2SO_4$  (2M) và  $NaOH$  (2M). Từ Hình 5 cho thấy rằng tất cả các vật liệu đều cho khả năng hấp phụ cao đối với các ion arsen trong nước ngầm; trong đó, khoảng pH cho hiệu quả hấp phụ arsen cao nhất là  $6 \div 9$ . Điều này rất thuận lợi cho quá trình triển khai ứng dụng vật liệu vào thực tiễn trong quá trình xử lý nước nhiễm arsen. Vì vậy, trong nghiên cứu này, giá trị pH đầu vào (pH~7) của các mẫu nước ngầm được giữ nguyên như ban đầu.

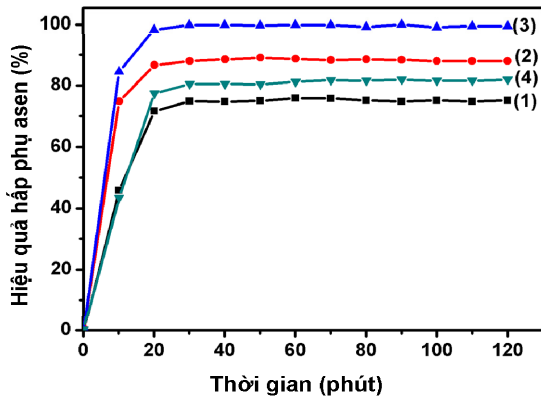


Hình 5: Ảnh hưởng của giá trị pH ban đầu đến hiệu quả hấp phụ arsen của các vật liệu. Trong đó (1) -RHA; (2)-  $Fe_7Mn_3O_z/RHA$ ; (3)-  $Fe_xO_y/RHA$ ; (4)-  $MnO_x/RHA$

3.2.2 Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu quả xử lý

Hình 6 cho thấy ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc giữa vật liệu hấp phụ và nước ngầm. Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng các vật liệu hấp phụ đạt đến trạng thái cân bằng trong một khoảng thời gian rất ngắn (khoảng 20 phút). Khi so sánh với các vật liệu nano oxit sắt hấp phụ arsen trước đây (Wu, Li *et al.*, 2012), vật liệu hấp phụ  $Fe_xMn_yO_z/RHA$  cho thấy khả năng đạt trạng thái cân bằng hấp phụ nhanh; hay nói một cách khác sự cải tiến về tốc độ truyền vận đã được quan sát đối với vật liệu này. Sự tiến nhanh đến trạng thái cân bằng cho quá trình hấp phụ hóa học arsen lên bề mặt nano oxit sắt có thể là do sự hỗ trợ qua lại giữa các tâm hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học nằm gần nhau và tồn tại đồng thời trong cùng một vật liệu. Ngoài ra, sự tiến nhanh đến trạng thái cân bằng cũng có thể do tích điện tích dương trên bề mặt oxit sắt, được tạo ra từ tương tác mạnh giữa RHA và oxit sắt; oxit mangan và oxit sắt, điều này đã được thảo luận trong phần đặc trưng XANES. Tóm lại, sự tiến nhanh đến trạng thái cân bằng có thể là do sự kết hợp các tác động hỗ trợ của sự tồn tại các tâm hấp phụ vật lý-hóa học gần kề nhau và tích điện tích dương trên bề mặt tâm hấp phụ oxit sắt bởi tương tác mạnh giữa RHA và oxit sắt; oxit sắt và oxit mangan (Hình 9). Sự tiến nhanh đến trạng thái hấp phụ cân bằng có thể rút ngắn thời gian lưu nước và tăng lưu lượng nước xử lý (hoặc tăng hiệu suất xử lý) điều này có nghĩa rất lớn khi triển khai ứng dụng vật

liệu vào thực tiễn. Do đó, các thí nghiệm so sánh/đánh giá hiệu quả hấp phụ arsen cho các vật liệu khác sẽ được thực hiện tại mốc thời gian lưu 20 phút.

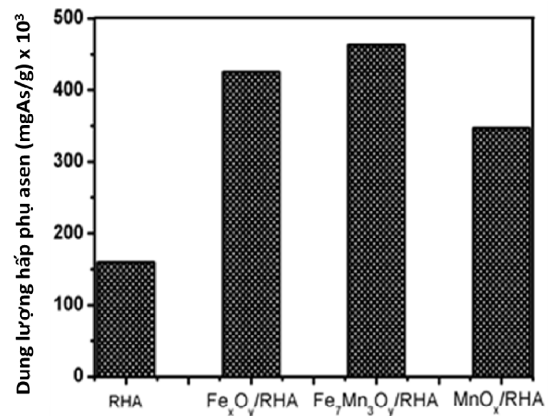


**Hình 6: Ảnh hưởng thời gian hấp phụ đến hiệu quả hấp phụ arsen của các vật liệu. Trong đó (1) -RHA; (2)- Fe<sub>7</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>x</sub>/RHA;(3)- Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/RHA; (4)- MnO<sub>x</sub>/RHA**

### 3.2.3 Dung lượng hấp phụ arsen của vật liệu

Trong quá trình sản xuất chất hấp phụ, việc xác định tỷ lệ Fe:Mn thích hợp được tâm trên bề mặt chất mang RHA là rất quan trọng và ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả hấp phụ arsen trong nước. Trong những nghiên cứu sơ bộ, thực nghiệm đã xác nhận tỷ lệ mol Fe:Mn = 7:3 sẽ cho hiệu quả hấp phụ arsen cao hơn so với các tỷ lệ Fe:Mn khác. Tuy nhiên, trong báo cáo này, các mẫu RHA; Fe<sub>7</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>x</sub>/RHA; Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/RHA; MnO<sub>x</sub>/RHA được chọn cho thực nghiệm với mục đích thấy ảnh hưởng của oxit mangan trong cấu trúc oxit sắt đến khả năng hấp phụ hoá học đối với arsen của oxit sắt.

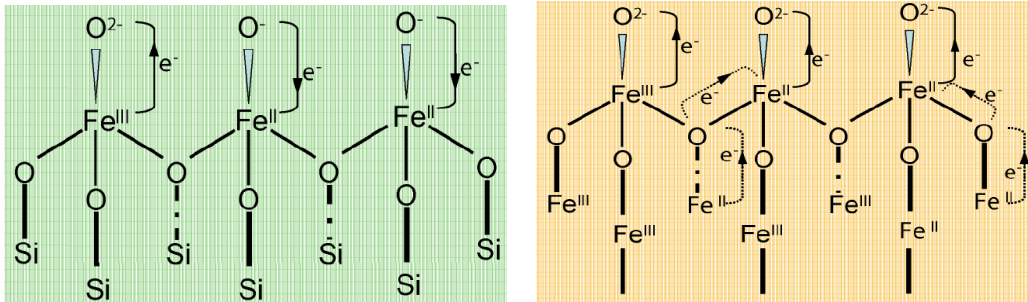
Trong nghiên cứu này, khái niệm "dung lượng hấp phụ arsen" được sử dụng để thể hiện hàm lượng arsen bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng vật liệu. Ngoài ra, để xác định dung lượng arsen bị hấp phụ, các thí nghiệm được tiến hành với điều kiện sử dụng lượng vật liệu hấp phụ nhỏ (trong đây lượng vật liệu được sử dụng 10 mg) để hàm lượng As bị loại bỏ khỏi dung dịch < 90% và cố định các thông số khác (thời gian hấp phụ là 20 phút và pH trung tính). Cách tính dung lượng hấp phụ arsen của vật liệu được trình bày chi tiết trong phần thực nghiệm.



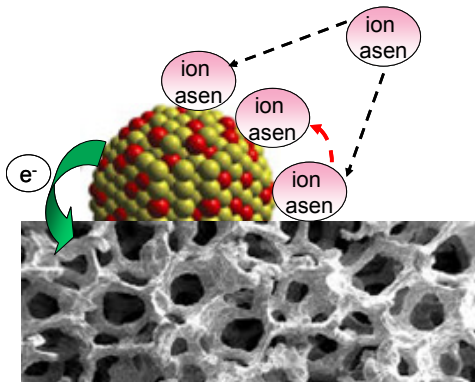
**Hình 7: Dung lượng hấp phụ arsen của các vật liệu**

Kết quả tính toán dung lượng hấp phụ arsen của các vật liệu được thể hiện trong Hình 7. Trật tự dung lượng hấp phụ có thể thu được như sau: Fe<sub>7</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>x</sub>/RHA > Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/RHA > MnO<sub>x</sub>/RHA > RHA. Trong trật tự dung lượng này thì vật liệu Fe<sub>7</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>x</sub>/RHA cho hoạt tính hấp phụ arsen cao nhất và cao hơn gấp ~ 1,1 lần so với Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/RHA và cao ~ 1,3 lần so với MnO<sub>x</sub>/RHA. Ngoài ra, vật liệu RHA (đóng vai trò là chất mang trong nghiên cứu này) cũng cho hoạt tính hấp phụ arsen tương đối tốt; điều này sẽ hỗ trợ rất nhiều cho hấp phụ arsen của các vật liệu Fe<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/RHA. Dung lượng hấp phụ của vật liệu Fe<sub>7</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>x</sub>/RHA cao nhất có thể là do sự tồn tại đồng thời và liền kề các tâm hấp phụ vật lý và tâm hấp phụ hoá học (điều này do sử dụng RHA (có cấu trúc composite) mang lại); và sự tương tác điện tử giữa oxit sắt-chất mang RHA và oxit sắt-oxit mangan.

Sự tương tác giữa oxit sắt-chất mang RHA được hình thành từ lực tương tác mạnh giữa chất mang oxit (SiO<sub>2</sub> trong tro trấu) và oxit sắt (Durnesic, 1981). Nhờ có tương tác giữa SiO<sub>2</sub> (chất mang) - Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> đã tích điện dương trên bề mặt các oxit sắt (các electron dịch chuyển từ các hạt oxit sắt về SiO<sub>2</sub> chất mang) như được minh họa trong Hình 8. Sự chuyển điện tử này có thể là do sự chênh lệch độ âm điện giữa sắt và silic. Điều này cũng xảy ra đối với sắt và mangan. Tổ hợp các tương tác có thể hỗ trợ khả năng hấp phụ arsen đối với vật liệu Fe<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/RHA được mô tả trong Hình 9.



Hình 8: Mô tả tương tác mạnh giữa chất mang oxit và oxit sắt (Francesco Arena, 2005)



Hình 9: Tổ hợp các tương tác có thể hỗ trợ quá trình hấp phụ arsen đối với vật liệu  $Fe_xMn_yO_z/RHA$

#### 4 KẾT LUẬN

Các vật liệu  $Fe_xMn_yO_z/RHA$  đã tổng hợp thành công và cũng được đặc trưng bằng các phân tích hiện đại như FTIR, XRD và XANES. Các vật liệu  $Fe_xMn_yO_z/RHA$  cho hiệu quả hấp phụ cao đối với arsen từ nước ngầm; trong đó mẫu 10 KL.%  $Fe_7Mn_3O_x/RHA$  cho hiệu quả hấp phụ arsen cao nhất. Ở đây, dung lượng hấp phụ của vật liệu  $Fe_7Mn_3O_x/RHA$  cao nhất có thể là do sự tồn tại đồng thời và liên kết các tâm hấp phụ vật lý và tâm hấp phụ hoá học (điều này do sử dụng RHA (có cấu trúc composite) mang lại); và sự tương tác điện từ giữa oxit sắt-chất mang RHA và oxit sắt-oxit mangan.

#### LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi chân thành cảm ơn Trường Đại học An Giang đã hỗ trợ tài chính và thiết bị để hoàn thành nghiên cứu này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Addo Ntim, S. and S. Mitra, 2011. Removal of Trace Arsenic To Meet Drinking Water Standards Using Iron Oxide Coated

Multiwall Carbon Nanotubes. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56 (5): 2077-2083.

2. Anjali Gupta, M. Y., and Nalini Sankararamakrishnan, 2013. Chitosan- and Iron-Chitosan-Coated Sand Filters: A Cost-Effective Approach for Enhanced Arsenic Removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52: 2066-2072.
3. Cao, C.-Y., J. Qu, et al., 2012. Low-Cost Synthesis of Flowerlike  $\alpha-Fe_2O_3$  Nanostructures for Heavy Metal Ion Removal: Adsorption Property and Mechanism. *Langmuir*, 28 (9): 4573-4579.
4. Chanéac, C., E. Tronc, et al., 1995. Thermal behavior of spinel iron oxide-silica composites. *Nanostructured Materials*, 6 (5-8): 715-718.
5. Chatterjee, A. D., B. K. Mandal, T. R. Chowdhury, G. Samanta and D. Chakraborty, 1995. Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part I. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people. *Analyst*, 120: 643-656.
6. Comotti, M., W.-C. Li, et al., 2005. Support Effect in High Activity Gold Catalysts for CO Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 128 (3): 917-924.
7. Dang Ngoc Chanh, V. T. T., Dang Minh Ngoc, Nguyen Qui Hoa, 2010. Investigating arsenicosis cases in An Giang Province. *Journal of Medicine-Ho Chi Minh City*, 14 (2): 140-146.
8. Dhar, R. K. B., B. K.; Samanta, G.; Madal. B. K.; Chakraborti, D.; Roy, S., 1997. Groundwater arsenic calamity in Bangladesh. *Curr. Sci.*, 1 (73): 48-59.
9. Durnesic, C. R. F. L. a. J. A., 1981. Strong Oxide-Oxide Interactions in Silica-



- Supported Magnetite Catalysts. 1. X-ray Diffraction and Miissbauer Spectroscopy Evidence for Interaction. *The Journal of Physical Chemistry*, 85 (21): 3175-3180.
10. Francesco Arena, G. G., Gianmario Martrab, Salvatore Colucciab, Lorenzo Stievanoc, Lorenzo Spadarod, Pio Famularia, Adolfo Parmalianaa, 2005. Structure and reactivity in the selective oxidation of methane to formaldehyde of low-loaded FeOx/SiO2 catalysts. *Journal of Catalysis*, 231: 365-380.
  11. Gupta, A., M. Yunus, *et al.*, 2013. Chitosan- and Iron-Chitosan-Coated Sand Filters: A Cost-Effective Approach for Enhanced Arsenic Removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (5): 2066-2072.
  12. Ibrahim, D. M., S. A. El-Hemaly, *et al.*, 1980. Study of rice-husk ash silica by infrared spectroscopy. *Thermochimica Acta*, 37 (3): 307-314.
  13. Jiao, F., J.-C. Jumas, *et al.*, 2006. Synthesis of Ordered Mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Crystalline Walls Using Post-Template Reduction/Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 128 (39): 12905-12909.
  14. Lê Hoàng Việt, N. H. C., Huỳnh Long Toàn và Phan Thanh Thuận, 2013. Xử lý nước dưới đất ô nhiễm arsenic qui mô hộ gia đình. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, 25 (Phần A: Khoa học Tự nhiên, Công nghệ và Môi trường): 36-43.
  15. Mondal, P. M., C. B.; Mohanty, B., 2006. Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments. *j. Hazard. Mater.*, 1 (137): 464-479.
  16. Navas Acien, A. S., E. K.; Pastor-Barriuso, R.; Guallar, E., 2008. Arsenic exposure and prevalence of type 2 diabetes in US adults. *j. Am. Med. Assoc.*, 7 (300): 814-822.
  17. Nguyễn Trung Thành, N. T. T., Lâm Thành Trí, Hồ Nguyễn Thy Thy và Lê Ngọc Hằng, 2010. Nghiên cứu ứng dụng tro trấu từ lò đốt gạch thủ công làm chất hấp phụ metyl da cam. *Hội thảo quốc tế Giáo dục và Môi trường*.
  18. Nguyễn Trung Thành, Võ Đan Thanh và Phan Phước Toàn, 2014. Giải pháp thích hợp để loại bỏ asen trong nước ngầm tại các vùng nông thôn Việt Nam. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, 33 (Phần A: Khoa học tự nhiên, công nghệ và môi trường): 101-108.
  19. Richardson, S. D., 2006. Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues. *Anal. Chem.*, 12 (78): 4021-4045.
  20. Sharma, G. and P. Jeevanandam, 2013. Synthesis of self-assembled prismatic iron oxide nanoparticles by a novel thermal decomposition route. *RSC Advances*, 3 (1): 189-200.
  21. Shen, M., H. Cai, *et al.*, 2012. Facile one-pot preparation, surface functionalization, and toxicity assay of APTS-coated iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology*, 23 (10): 105601.
  22. Smedley, P. L. K., D. G., 2002. A review of the source, distribution and behaviour of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, 17: 517-568.
  23. Wu, Z., W. Li, *et al.*, 2012. General and Controllable Synthesis of Novel Mesoporous Magnetic Iron Oxide@Carbon Encapsulates for Efficient Arsenic Removal. *Advanced Materials*, 24 (4): 485-491.
  24. Zhang, M. H., R. Lastra, *et al.*, 1996. Rice-husk ash paste and concrete: Some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste. *Cement and Concrete Research*, 26 (6): 963-977.