

Loại bỏ selen trong nước bằng vật liệu zirconium cố định trên than hoạt tính Trà Bắc theo phương pháp thủy nhiệt trong môi trường NH₃

Đào Thị Phương Thảo^{1*}, Bùi Văn Dương²

¹Học viện Kỹ thuật Quân sự

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội

Đến Tòa soạn 01-9-2016; Chấp nhận đăng 26-6-2017

Abstract

In this study, a zirconium based activated carbon was synthesized by hydrothermal method in NH₃ medium (Zr/AC/N), it creates a very good adsorbent for selenic. It is shown that the sorbent has a specific surface area of 548.944 m²/g, and a pH_{pzc} of 5.4, the sorption equilibrium can be reached within 6h and the optimal pH is 2 at room temperature. The maximum adsorption capacity of 50.25 mg Se/g was achieved. This material was characterized by using analytical techniques such as TA, XRD, SEM, TEM and BET.

Keywords. Adsorbent, Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀, selenic.

1. GIỚI THIỆU

Selen là một nguyên tố có cả tính chất của kim loại và phi kim [15]. Nó là nguyên tố dinh dưỡng cần thiết cho sự sống, tạo thành các enzym chống lại sự oxy hóa glutathion peroxidase bảo vệ các thành phần của tế bào không bị phá hủy bởi các chất oxy hóa [11]. Theo tổ chức Y tế Thế giới (WHO), hàm lượng selen trong máu người trung bình phải đạt trên 0,15 µg/ml thì mới đủ lượng chất cần thiết cho cơ thể. Những kết quả nghiên cứu của WHO khẳng định selen có vai trò sinh học rất lớn với sức khỏe con người. Tuy vậy, việc sử dụng selen vượt quá giới hạn 400 µg/ngày có thể dẫn tới ngộ độc selen gây rối loạn tiêu hóa, rụng tóc, bong, tróc móng, mệt mỏi, tổn thương thần kinh, xơ gan, phù phổi và tử vong.

Trong những năm gần đây, ở Việt Nam và trên thế giới đã có nhiều công trình nghiên cứu về vật liệu hấp phụ selen như: than hoạt tính [1], xenlulozơ [3], composite của chitosan với đất sét [2], silica biến tính [20], Fe₃O₄/AC [13], nano FeO [6, 18], tinh thể nano Al₂O₃ [9], TiO₂ [10, 14, 16], nano CuO [4], CeO₂ [12], oxit kim loại [17], sắt cố định trên than hoạt tính dạng hạt [5, 19], nano sắt (III) oxit/hydroxit [7]. Trong đó, vật liệu hấp phụ nano oxit kim loại được tổng hợp nhiều và ứng dụng rộng rãi trong hấp phụ selen, vì có diện tích bề mặt lớn, ái lực hấp phụ chọn lọc cao. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu cố định Zr(IV) trên than hoạt tính (AC) theo phương pháp thủy nhiệt trong môi trường NH₃ và khảo sát khả năng xử lý selen trong nước của vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và phương pháp phân tích

Zirconium(IV) oxit clorua octahydrat ZrOCl₂.8H₂O (PA, India, 99 %), As₂O₃ tinh khiết phân tích (Merk), selen đioxit (PA, Merck), hydrazin dihydrochlorua, metyl dacam, kali bromat, glixin, NH₃, HCl, C₂H₅OH (Trung Quốc, 99,7 %), than hoạt tính Trà Bắc

Nồng độ selen xác định theo phương pháp trắc quang với chất chỉ thị màu metyl dacam ở bước sóng 508 nm.

2.2. Tổng hợp vật liệu

Cho than hoạt tính Trà Bắc vào bình đựng dung dịch Zr(IV) 0,4 M, nhỏ từ từ dung dịch NH₃ 28 % và tiến hành thủy nhiệt trong 60 giờ ở 180 °C (áp suất tự sinh). Thu được vật liệu kí hiệu là Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀.

2.3. Nghiên cứu khả năng hấp phụ selen của vật liệu

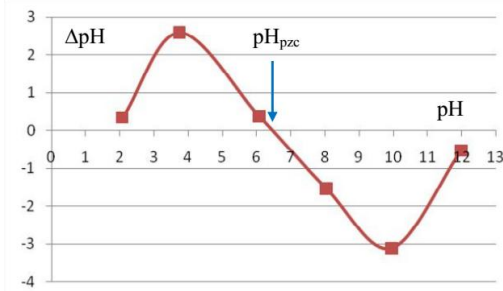
Cho vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀ vào 50 ml dung dịch selen 10 ppm (C₀). Tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ selen: thời gian, pH và xác định dung lượng hấp phụ cực đại.

Tất cả các thí nghiệm được làm lặp lại 3 lần, kết quả lấy giá trị trung bình.

2.4. Xác định pH_{pzc} của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀

Chuẩn bị các bình chứa 50 ml dung dịch KCl 0,1 M, điều chỉnh pH dung dịch bằng axit HCl 0,1 M hoặc KOH 0,1 M để thu được các giá trị pH từ 2 đến 12. Cho 0,5 g vật liệu $Zr_4/AC/N_{3-180-60}$ vào các bình đậy kín, lắc trong 6 giờ. Để lắng, lọc và đo giá trị pH_f .

Lập đồ thị sự phụ thuộc $\Delta pH = pH_f - pH$ vào pH, cắt trục hoành tại điểm $\Delta pH = 0$, hoành độ chính là giá trị pH tại điểm điện tích không của vật liệu.



Hình 1: Đồ thị xác định pH_{pzc} của vật liệu

2.5. Đánh giá đặc trưng cấu trúc vật liệu

Phân tích tính chất nhiệt (TA) trên máy Labsys TG – DSC 1600. Xác định thành phần pha bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8-Advance 5005. Xác định hình dạng và cấu trúc bề mặt của vật liệu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và truyền qua (TEM) trên thiết bị Hitachi S-4800 (Nhật Bản) và JEOL JEM-1010 Electron Microsc-ope. Xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu bằng phương pháp BET trên máy TriStar 3000 V6.07A.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

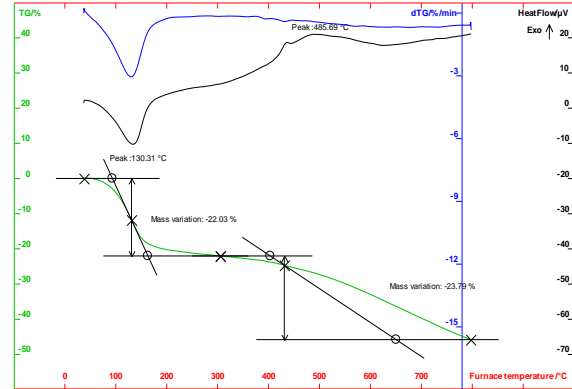
3.1. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu

Đánh giá đặc trưng cấu trúc vật liệu $Zr_4/AC/N_{3-180-60}$ bằng các phương pháp như: DTA-TGA, XRD, SEM, TEM và BET.

3.1.1. Kết quả phân tích nhiệt vi sai

Kết quả phân tích nhiệt của vật liệu $Zr_4/AC/N_{3-180-60}$ được biểu diễn trên hình 2.

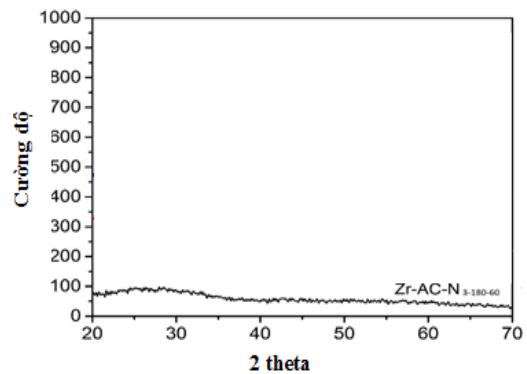
Giản đồ phân tích nhiệt trên hình 2 của vật liệu $Zr_4/AC/N_{3-180-60}$ nhận thấy, trên đường TGA có hiệu ứng giảm khối lượng -22,03 % trong khoảng nhiệt độ 60-160 °C, ứng với hiệu ứng thu nhiệt ở 130,31 °C, đây là sự giảm khối lượng do mất nước bề mặt. Trong khoảng nhiệt độ 250-350 °C, có hiệu ứng tỏa nhiệt ở 485,69 °C, ứng với giảm khối lượng 23,79 % có thể là do sự mất H_2O liên kết của Zr và sự cháy của cacbon.



Hình 2: Giản đồ phân tích nhiệt của vật liệu $Zr_4/AC/N_{3-180-60}$

3.1.2. Kết quả phân tích XRD của vật liệu $Zr_4/AC/N_{3-180-60}$

Kết quả phân tích XRD của vật liệu $Zr_4/AC/N_{3-180-60}$ được biểu diễn trên hình 3.



Hình 3: Giản đồ XRD của vật liệu $Zr_4/AC/N_{3-180-60}$

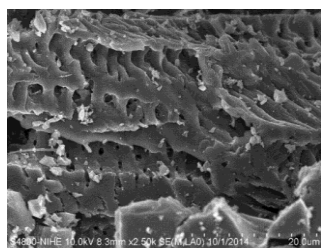
Giản đồ XRD trên hình 3 cho thấy, vật liệu tồn tại ở dạng vô định hình.

3.1.3. Kết quả chụp ảnh SEM

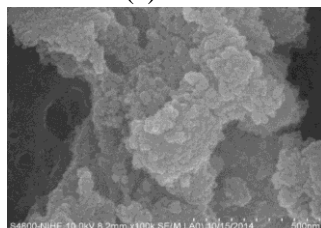
Kết quả chụp ảnh SEM của vật liệu AC, $Zr_4/AC/N_{3-180-60}$ được biểu diễn trên hình 4.

Ảnh SEM trên hình 4a cho thấy, bề mặt của AC có nhiều khe rãnh, lỗ xốp thuận lợi cho quá trình phân tán các các ion Zr^{4+} và sự xâm nhập của các oxo anion của asen vào sâu cấu trúc bên trong của AC.

Ảnh SEM hình 4b cho thấy, đã có sự phủ đều ZrO_2 trên bề mặt vật liệu AC. Kết quả này có thể được giải thích do AC được biến tính bằng HNO_3 sẽ giúp AC có thêm nhiều nhóm hydroxylic và nhóm chức axit trên bề mặt. Những nhóm này sẽ liên kết với những nhóm OH^- , H^+ ,... ở trên bề mặt của ZrO_2 và giúp cho ZrO_2 có thể gắn lên AC.



(a) AC



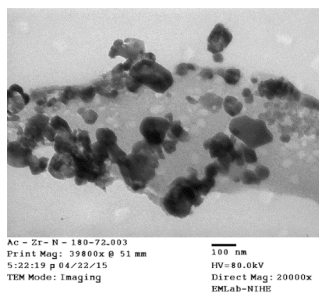
(b) Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀

Hình 4: Kết quả chụp SEM các vật liệu AC và Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀

3.1.4. Kết quả TEM

Kết quả chụp TEM của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀ được biểu diễn trên hình 5.

Ảnh TEM trên hình 5 của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀ cho thấy sự xen kẽ một cách đồng đều của ZrO₂ trên than hoạt tính, chứng tỏ sự gắn kết ZrO₂ lên AC dựa trên những hạt màu đen được phủ bởi những hạt hình cầu của ZrO₂. Điều này phù hợp với kết quả quan sát được từ ảnh SEM (hình 4).

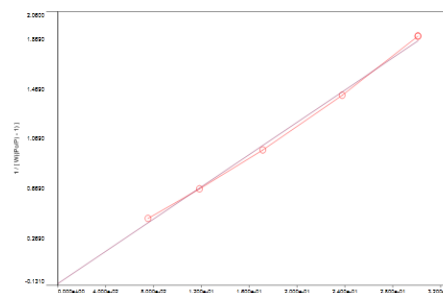


Hình 5: Ảnh TEM của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀ và Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀/As

3.1.5. Kết quả đo BET

Diện tích bề mặt của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀ nhỏ hơn so với vật liệu AC ban đầu. Có thể là do sự kết tụ của zirconium oxit và sự kết tủa của zirconium hydroxit trong các lỗ xốp lớn của AC.

Thêm vào đó, bề mặt AC có nhiều nhóm hydroxyl và nhiều nhóm chức axit mạnh. Các nhóm chức này sẽ liên kết với các nhóm OH⁻, H⁺ ở trên bề mặt của ZrO₂, giúp cho ZrO₂ có thể gắn kết với than mạnh hơn. Vì vậy, hiệu quả hấp phụ arsen của vật liệu tăng.



Hình 6: Kết quả BET của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀

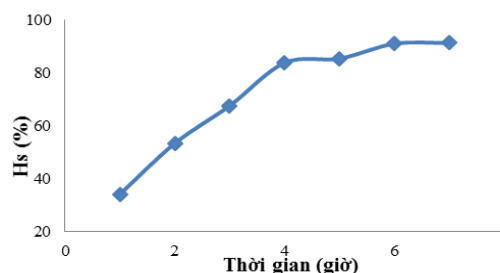
Bảng 1: Kết quả BET của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀ và than hoạt tính Trà Bắc

Vật liệu	BET (m ² /g)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)
AC	809,069	0,305
Zr ₄ /AC/N ₃₋₁₈₀₋₆₀	548,944	0,264

3.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ selen của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ selen của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀

Hiệu suất hấp phụ selen của vật liệu theo thời gian được trình bày trên hình 7. Kết quả thực nghiệm đã xác định được thời gian đạt cân bằng hấp phụ selen của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀ là 6 giờ.



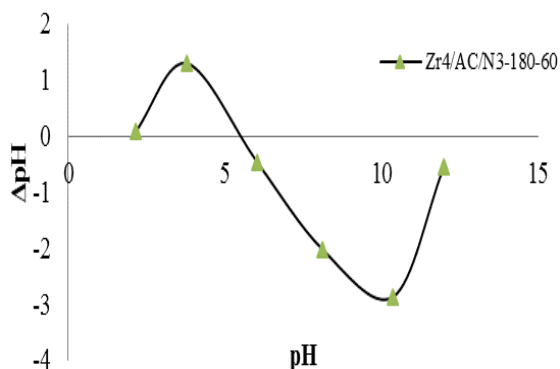
Hình 7: Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ selen của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀

3.2.2. Ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ selen của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀

Quá trình hấp phụ phụ thuộc vào sự tích điện bề mặt của vật liệu. Do vậy, trước khi nghiên cứu ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ arsen của vật liệu, cần xác định pH_{pzc} vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀ bằng thực nghiệm.

Vật liệu mang điện tích dương khi pH < pH_{pzc}, mang điện tích âm khi pH > pH_{pzc}.

Kết quả xác định pH_{pzc} của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀ được biểu diễn trên hình 8.

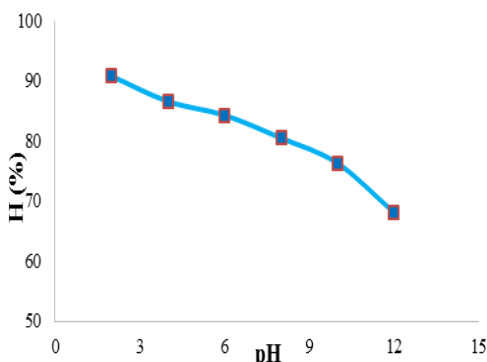


Hình 8: Đồ thị xác định pH_{pzc} của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀

Từ hình 8 cho thấy, pH_{pzc} của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀ là 5,4.

* *Xác định pH hấp phụ tối ưu của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀*

Điều chỉnh pH dung dịch từ 2 đến 10 bằng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ selen của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀ được biểu diễn trên hình 9.



Hình 9: Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ selen của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀

Hình 9 cho thấy, pH hấp phụ selen tối ưu của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀ là 2

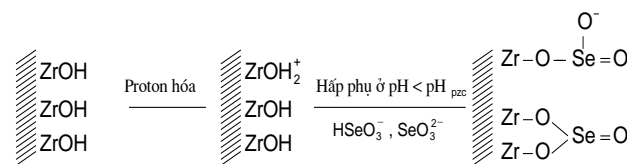
Trong khoảng pH nghiên cứu từ 2 đến giá trị 5,4 pH_{pzc} của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀, hiệu suất hấp phụ selen đạt cực đại ở pH 2. Sau đó, khi pH > pH_{pzc} của vật liệu thì hiệu suất hấp phụ selen giảm.

Các giá trị pH_{max} (là pH mà ở đó hiệu suất hấp phụ selen của các vật liệu đạt cực đại) thấp hơn các giá trị pH_{pzc} của các vật liệu tương ứng. Do bề mặt vật liệu tích điện dương, làm tăng lực hút tĩnh điện giữa các phân tử điện tích âm, thuận lợi cho quá trình hấp phụ các oxo anion của selen, kết quả làm tăng hiệu suất hấp phụ selen của vật liệu.

Các kết quả trên có thể được giải thích như sau:

Trong khoảng pH nghiên cứu từ pH 2 đến pH < pH_{pzc}, vật liệu tích điện dương thuận lợi cho việc hấp phụ các dạng oxo anion của selen.

Vì axit H₂SeO₃ có pKa₁ = 2,55 và pKa₂ = 8,15 [8] do Se(IV) tồn tại chủ yếu ở dạng anion HSeO₃⁻ và một phần nhỏ ở dạng SeO₃²⁻. Do đó, Se(IV) bị hấp phụ do sự tạo thành các phức chất giữa ion Zr⁴⁺ với các phối tử là các dạng anion của Se(IV) theo sơ đồ sau:



Hình 10: Cơ chế tạo phức chất giữa ion Zr⁴⁺ với Se(IV)

3.2.3. Dung lượng hấp phụ selen cực đại của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀

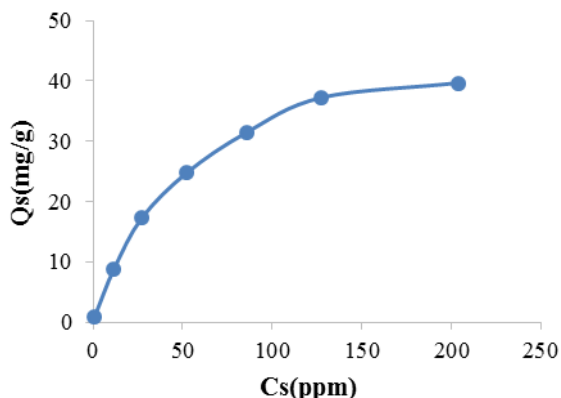
Xác định dung lượng hấp phụ selen cực đại được tiến hành như sau: cho 0,5 g vật liệu vào trong dung dịch selen 10-600 ppm, lắc trong 6 giờ. Kết quả xác định dung lượng hấp phụ selen cực đại của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀ được biểu diễn trên hình 11a và 11b.

Đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich thường được sử dụng trong mô tả hiệu quả hấp phụ. Cả hai đường đẳng nhiệt được sử dụng cho dữ liệu thực nghiệm. Từ các dữ liệu thí nghiệm phù hợp hơn với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir có phương trình:

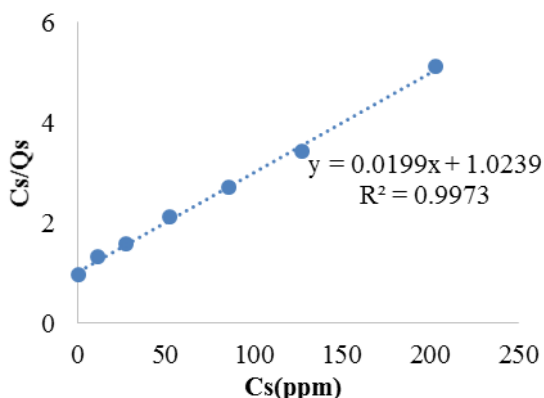
$$\frac{C_{\text{eq}}}{q} = \frac{C_{\text{eq}}}{q_{\text{max}}} + \frac{1}{q_{\text{max}} \cdot b}$$

Trong đó: q_{max} là khả năng hấp phụ cực đại (mg-As/g) của chất hấp phụ, C_{eq} là nồng độ cân bằng (mg/l) của asen trong dung dịch và b là ái lực hấp phụ khô đối có liên quan đến năng lượng liên kết

Từ đồ thị hình 11a và 11b cho thấy, sự hấp phụ selen bằng vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀ phù hợp với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với hệ số hồi quy là 99,73%. Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀ là: $Q_{\text{max}}^{\text{Se}} = \frac{1}{0,0199} = 50,25 \text{ mg/g}$.



Hình 11a: Đường đẳng nhiệt hấp phụ selen trên Zr₄/AC/N₃₋₁₈₀₋₆₀



Hình 11b: Đường thẳng xác định hệ số phương trình Langmuir của vật liệu $Zr_4/AC/N_{3-180-60}$ hấp phụ selen

4. KẾT LUẬN

Vật liệu $Zr_4/AC/N_{3-180-60}$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường NH_3 ở các điều kiện tối ưu. Vật liệu cho khả năng hấp phụ selen cao. Đã đánh giá được đặc trưng cấu trúc vật liệu bằng các phương pháp phân tích hiện đại như DTA-TGA, XRD, SEM, TEM, và BET. Vật liệu có diện tích bề mặt $548,944 \text{ m}^2/\text{g}$ và pH_{pzc} là 5,4. Các kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu có dung lượng hấp phụ selen đạt cực đại $50,25 \text{ mg/g}$, thời gian cân bằng hấp phụ 6 giờ và pH hấp phụ selen tối ưu là 2.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Afkhami A., Madrakian T. *Kinetic-spectrophotometric determination of selenium in natural water after preconcentration of elemental selenium on activated carbon*, Talanta, **58(2)**, 311-317 (2002).
- Bleiman N., Mishael Y. G. *Selenium removal from drinking water by adsorption to chitosan-clay composites and oxides: Batch and columns tests*, J. Hazard. Mater., **183(1-3)**, 590-595 (2010).
- Chen M., Yang T., Wang J. *Precipitate coating on cellulose fibre as sorption medium for selenium preconcentration and speciation with hydride generation atomic fluorescence spectrometry*, Anal. Chim. Acta, **631**, 74-79 (2009).
- Cao A. M., Monnell J. D., Matranga C., Wu J. M., Cao L. L., Gao D. *Hierarchical nanostructured copper oxide and its application in arsenic removal*, Journal of Physical Chemistry C, **111(50)**, 18624-18628 (2007).
- Ferguson J. F., Gavis J. *A review of arsenic cycle in natural waters*, Water Res., **6(11)**, 1259-1274 (1972).
- Gonzalez C. M., Hernandez J., Peralta-Videa J. R., Botez C. E., Parsons J. G., Gardea T. J. L. *Sorption kinetic study of selenite and selenate onto a high and low pressure aged iron oxide nanomaterial*, J. Hazard. Mater., **211-212**, 138-145 (2012).
- Grigori Z., Raphael S. *Selenium removal from water and its recovery using iron (Fe^{3+}) oxide/hydroxide-based nanoparticles sol (NanoFe) as an adsorbent*, Separation and Purification Technology, **103**, 167-172 (2013).
- Jacobs L. W. *Selenium in Agriculture and the Environment*, American Society of Agronomy, Inc., Madison (1989).
- Jamila S. Y., Amanda W. L., Julie B. Z. *Adsorption of selenite and selenate by nanocrystalline aluminum oxide, neat and impregnated in chitosan beads*, Water Research, **50**, 373-381 (2014).
- Jiaqi F., Xu Z., Shahua Q., Lin Z. *Preconcentration and speciation of ultra-trace Se(IV) and Se(VI) in environmental water samples with nano-sized TiO_2 colloid and determination by HG-AFS*, Talanta, **94**, 167-171 (2012).
- Lippard S. J., Berg J. M. *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books: Mill Valley, CA (1994).
- Li R. H., Li Q., Gao S. A., Shang J. K. *Exceptional arsenic adsorption performance of hydrous cerium oxide nanoparticles: Part A. Adsorption capacity and mechanism*, Chemical Engineering Journal, **185-186**, 127-135 (2012).
- Liu Z. G., Zhang F. S., Sasai R. *Arsenate removal from water using Fe_3O_4 -loaded activated carbon prepared from waste biomass*, Chemical Engineering Journal, **160**, 57-62 (2010).
- Pena M., Meng X. G., Korfiatis G. P., Jing C. Y. *Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide*, Environmental Science & Technology, **40**, 1257-1262 (2006).
- Sheha R. R., El-Shazly E. A. *Kinetics and equilibrium modeling of Se(IV) removal from aqueous solutions using metal oxides*, Chemical Engineering Journal, **160**, 63-71 (2010).
- Shi K., Wang X., Guo Z., Wang S., Wu W. *Se(IV) sorption on TiO_2 : sorption kinetics and surface complexation modeling*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., **349**, 90-95 (2009).
- Sheha R. R., El-Shazly E. A. *Kinetics and equilibrium modeling of Se(IV) removal from aqueous solutions using metal oxides*, Chemical Engineering Journal, **160**, 63-71 (2010).
- Su C. M., Suarez D. L. *Selenate and selenite sorption on iron oxides*, Soil. Sci. Soc. Am. J., **64**, 101-111 (2000).

19. Vishwanath G. D., Yusuf G. A. *Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO₂): Effects of different process parameters*, Microporous and Mesoporous Materials, **148**, 88-100 (2012).
20. Xiong C., He M., Hu B. *On-line separation and preconcentration of inorganic arsenic and selenium species in natural water samples with CTAB-modified alkyl silica microcolumn and determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry*, Talanta, **76**, 772-779 (2008).

Liên hệ: Đào Thị Phương Thảo

Học viện Kỹ thuật Quân sự

Số 236, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: thaodpa@gmail.com; Điện thoại: 0983602185.