

## NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ ANION PHOTPHAT ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) TỪ DUNG DỊCH BẰNG OXIT HỖN HỢP $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Đào Ngọc Nhiệm\*, Nguyễn Thị Hà Chi, Đoàn Trung Dũng, Nguyễn Đức Văn, Dương Thị Lịm

*Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Đến Tòa soạn 12-10-2014; Chấp nhận đăng 10-6-2016

### Abstract

The nanostructure mixed oxides powder  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  has been synthesized by the combustion of gel from Polyvinyl Alcohol (PVA) as polymer basic and mixture metal nitrate. The optimum conditions of synthesis method:  $(\text{Ce}^{4+}+\text{Al}^{3+})/\text{PVA}$  molar ratio = 1/3,  $\text{Ce}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  molar ratio = 1/1, pH = 4, gel formation temperature at 80°C. The phosphate ion sorption of nanostructured  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  mixed oxides was presented in this paper. The results showed that the optimized conditions for obtaining the maximum adsorption capacity are: pH ~ 7-9, adsorption equilibrium time of 1h,  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio of 1/1, calcination temperature of 500 °C, the maximum adsorption capacity,  $Q_{\text{max}}$  of 125.42 mg/g with regression coefficient of 0.997 were found.

**Keywords.**  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  mixed oxide, phosphate anion ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), anionic adsorption.

### 1. GIỚI THIỆU

Phốt pho là nguyên tố thiết yếu của sự sống. Do có tác động hóa học cao với oxi đơn chất và trong hợp chất nên phốt pho ở tự nhiên là dạng hợp chất với oxi và một số nguyên tố khác (Na, K, Ca, Mg...) [1, 2]. Phốt phát là dạng phổ biến nhất của phốt pho trong tự nhiên và cũng là hợp chất quan trọng, đóng vai trò quan trọng thiết yếu trong cơ thể sống như: là nguyên liệu di truyền trong DNA và RNA; các tế bào sống sử dụng để vận chuyển năng lượng thông qua ATP; hay ở màng tế bào và trong xương sống và răng của động vật [1, 2]. Song phốt phát cũng là một chất độc gây nguy hiểm cho cơ thể sống nếu dư thừa phốt phát gây ra loãng xương (do phốt phát tác dụng với canxi), tắc mạch máu dẫn tới tai biến mạch máu não hoặc đau tim dẫn tới suy tim [1-4]. Việc thừa phốt phát dẫn đến hiện tượng phú dưỡng, làm tăng nhanh quá trình phát triển của tảo rồi chết gây ra màu nước xanh của tảo, tạo mùi khó chịu và giải phóng một số chất độc gây chết cá và làm ô nhiễm nguồn nước [1, 2]. Nguồn nước ô nhiễm phốt phát chủ yếu do hoạt động sản xuất nông nghiệp của con người, hàng năm lượng phốt phát thải ra tự nhiên là rất lớn. Vì vậy, việc xử lý phốt phát trong nước là rất cần thiết nhằm giảm ô nhiễm môi trường và thu hồi lại lượng lớn phốt phát thất thoát.

Gần đây, phương pháp hấp phụ phốt phát được cũng đã được nghiên cứu [7, 8]. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ phốt phát từ dung dịch

bằng vật liệu oxit hỗn hợp  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CA) cấu trúc nano được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel PVA.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Hóa chất dụng cụ

- Các muối khan amoni molipdat  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , amoni vanadat  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , dung dịch HCl đặc, KOH.

- Oxit hỗn hợp  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  cấu trúc nano được chế tạo theo [5, 6].

- Cốc thủy tinh 250 ml, bình định mức, máy khuấy từ IRE (Ý), máy đo pH (Tây Ban Nha), thiết bị ổn nhiệt (Tây Ban Nha), máy đo UV-VIS 1800 (Nhật Bản), máy li tâm và một số dụng cụ khác.

#### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Phân tích hàm lượng  $\text{PO}_4^{3-}$  bằng phương pháp trắc quang so màu, sử dụng thuốc thử amonimolipdat/vanadat theo TCVN 5815:2001 [9].

- Đánh giá khả năng hấp phụ  $\text{PO}_4^{3-}$  từ dung dịch theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số đẳng nhiệt được xác định bằng phương pháp hồi quy. Mỗi tương quan các số liệu thực nghiệm giữa nồng độ  $\text{PO}_4^{3-}$  còn lại trong dung dịch ( $C_t$ , mg/l) theo dung lượng hấp phụ bão hòa ( $q$ , mg/g) được xử lý trên phần mềm tính toán Table Curves.

- Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir được áp dụng thành công vào nhiều quá trình hấp phụ các chất ô nhiễm và được sử dụng rộng rãi nhất trong việc mô tả quá trình hấp phụ các chất tan từ dung dịch theo phương trình Langmuir có dạng:

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

Trong đó:  $Q_{\max}$  là dung lượng hấp phụ cực đại trên bề mặt đơn lớp (mg/g);  $q$  là dung lượng hấp phụ (mg/g);  $b$  là hằng số đẳng nhiệt của phương trình ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ );  $C_f$  là nồng độ asen còn lại trong dung dịch (mg/l).

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Ảnh hưởng của thời gian cân bằng hấp phụ $\text{PO}_4^{3-}$ bằng oxit hỗn hợp $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian cân bằng hấp phụ  $\text{PO}_4^{3-}$  bằng oxit hỗn hợp  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  cấu trúc nano, các thí nghiệm sau: cho 0,05 g vật liệu oxit hỗn hợp  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  vào trong 100 ml dung dịch  $\text{PO}_4^{3-}$  có nồng độ 5 mg/l, khuấy liên tục trên máy khuấy từ với thời gian thay đổi cứ 30 phút lấy mẫu ra phân tích. Các kết quả phân tích, tính toán được ghi lại ở trong bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng thời gian cân bằng hấp phụ  $\text{PO}_4^{3-}$  bằng vật liệu oxit hỗn hợp  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

t (phút)	$C_0$ (mg/l)	$C_f$ (mg/l)	q (mg/g)	Hiệu suất hấp phụ H (%)
30	5	3,19	3,62	36,17
60	5	2,66	4,68	46,81
90	5	2,79	4,41	44,15
120	5	2,66	4,68	46,81

Từ kết quả thực nghiệm thấy rằng thời gian hấp phụ  $\text{PO}_4^{3-}$  bão hòa của vật liệu oxit hỗn hợp  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  là 60 phút ( $q = 4,68$  mg/g) với hiệu suất hấp phụ là 46,61 %. 60 phút là thời gian được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

#### 3.2. Đẳng nhiệt hấp phụ $\text{PO}_4^{3-}$ bằng oxit hỗn hợp $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

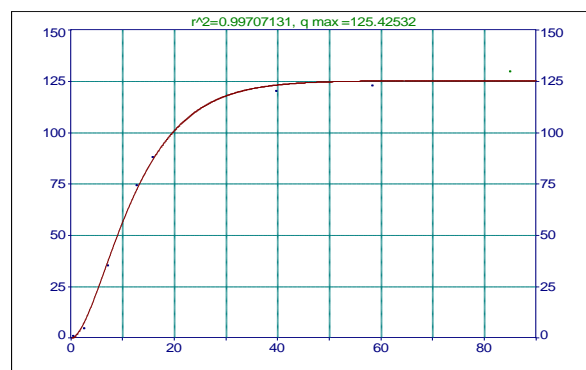
Cho 0,05 g vật liệu hấp phụ trong 100 ml dung dịch  $\text{PO}_4^{3-}$  có nồng độ thay đổi từ 1 đến 150 mg/l

khuấy liên tục trên máy khuấy từ trong 1 giờ. Sau đó, phân tích nồng độ  $\text{PO}_4^{3-}$  trước và sau hấp phụ. Kết quả phân tích, tính toán được ghi lại ở bảng 2.

Bảng 2: Dung lượng hấp phụ photphat của vật liệu  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

$C_0$ (mg/l)	$C_f$ (mg/l)	q (mg/g)
1	0,60	0,80
5	2,66	4,68
25	7,31	35,37
50	12,77	74,47
60	15,96	88,09
100	39,89	120,21
120	58,51	122,98
150	85,11	129,79

Từ bảng số liệu, dựa vào phần mềm tính toán Table – Curve chúng tôi tính toán hồi qui các kết quả thực nghiệm hấp phụ photphat của vật liệu oxit hỗn hợp  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Kết quả được ghi lại ở hình 1.



Hình 1: Đường đẳng nhiệt hấp phụ photphat của vật liệu oxit hỗn hợp  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Hình 1 cho thấy dung lượng hấp phụ photphat cực đại của vật liệu oxit hỗn hợp  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  đạt giá trị lớn ( $Q_{\max} = 125,42$  mg/l), với hệ số hồi quy  $r^2 = 0,997$ .

#### 3.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ và nhiệt độ nung đến khả năng dung lượng hấp phụ $\text{PO}_4^{3-}$

Thí nghiệm được tiến hành tương tự như phần trên với nồng độ  $\text{PO}_4^{3-}$  là 60 mg/l, thành phần của oxit hỗn hợp C/A thay đổi lần lượt là: 1/9; 2/8; 3/7; 4/6; 5/5. Các mẫu được nung ở 500 °C và 850 °C trong 2 giờ. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ C/A và nhiệt độ nung được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3: Ảnh hưởng của tỉ lệ  $CeO_2/Al_2O_3$  và nhiệt độ nung đến khả năng dung lượng hấp phụ  $PO_3^-$

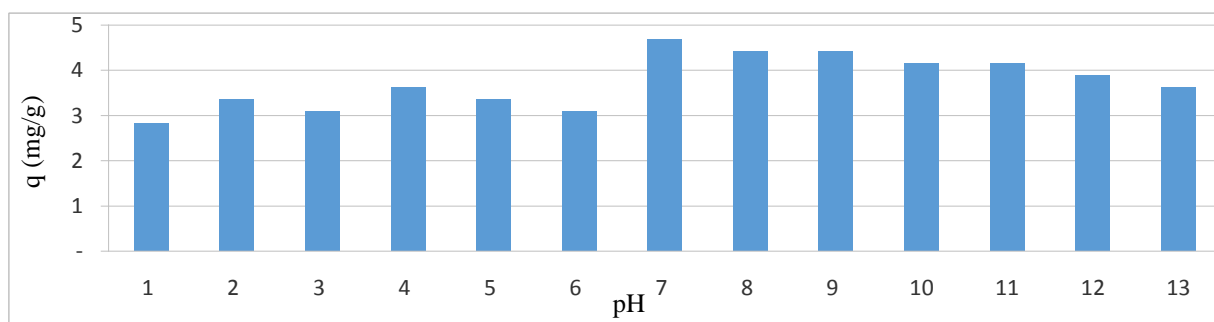
mẫu	$C_0$ (mg/l)	$C_f$ (mg/l)	q (mg/g)
CA19 500	60	35,90	48,19
CA28 500	60	25,27	69,47
CA37 500	60	22,61	74,79
CA46 500	60	19,95	80,11
CA55 500	60	15,96	88,09
CA19 850	60	33,24	48,19
CA28 850	60	31,91	53,51
CA37 850	60	35,90	56,17
CA46 850	60	25,27	69,47
CA55 850	60	21,28	77,45

Với kết quả thực nghiệm (bảng 3) cho thấy ở cùng điều kiện thí nghiệm khi tỉ lệ oxit  $CeO_2$  trong

oxit hỗn hợp càng tăng thì dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với ion  $PO_4^{3-}$  cũng tăng. Dung lượng hấp phụ photphat tăng dần theo thứ tự sau: CA19 > CA28 > CA37 > CA46 > CA55. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ C/A đến cấu trúc đã được chúng tôi nghiên cứu kỹ ở [5, 6]. Vì vậy, tỉ lệ CA55 là tỉ lệ tối ưu để cho các nghiên cứu hấp phụ anion photphat tiếp theo.

#### 3.4. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ $PO_3^-$ của vật liệu oxit hỗn hợp $CeO_2-Al_2O_3$

Để nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ  $PO_3^-$  bằng vật liệu oxit hỗn hợp  $CeO_2-Al_2O_3$ . Các thí nghiệm tiến hành như trên với pH thay đổi lần lượt từ 1÷13. Các số liệu thực nghiệm được đưa ra trong hình 2. Qua đó thấy rằng khi pH của dung dịch thay đổi thì dung lượng hấp phụ q cũng thay đổi. Với pH trong khoảng 1-6 thì q giảm và tăng khi pH ở khoảng 7-13. Dung lượng hấp phụ lớn nhất ở khoảng pH 7-9 với giá trị q = 4,68-4,41 mg/g.

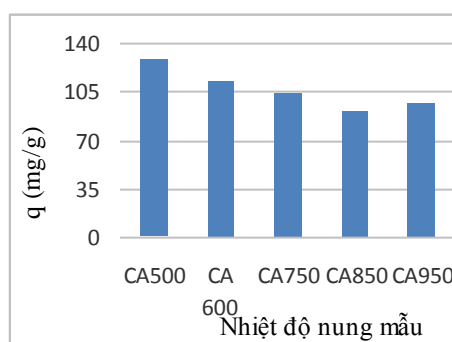


Hình 2: Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ  $PO_3^-$  của vật liệu oxit hỗn hợp  $CeO_2-Al_2O_3$

#### 3.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung oxit hỗn hợp $CeO_2/Al_2O_3$ đến dung lượng hấp phụ $PO_3^-$

Hỗn hợp oxit khi nung ở điều kiện nhiệt độ khác nhau thu được sản phẩm có tính chất khác nhau về kích thước hạt, diện tích bề mặt, dạng thù hình. Các tính chất này làm ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Thí nghiệm tương tự như các phần trên kết quả nghiên cứu được biểu diễn ở hình 3.

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy khi nhiệt độ nung mẫu tăng dần từ 500, 600, 750, 850 và 950 °C thì dung lượng hấp phụ photphat của vật liệu  $CeO_2-Al_2O_3$  giảm dần theo thứ tự lần lượt là 122,98 mg/g; 112,34 mg/g; 104,36 mg/g; 91,06 mg/g; 93,30 mg/g. Khi tăng nhiệt độ nung mẫu thì kích thước hạt oxit hỗn hợp cũng tăng lên làm cho diện tích bề mặt riêng của mẫu giảm dẫn đến khả năng hấp phụ photphat của vật liệu giảm. Điều này hoàn toàn phù hợp với lý thuyết và đã được khảo ở [5, 6].



Hình 3: Sự phụ thuộc của nhiệt độ nung vật liệu  $CeO_2-Al_2O_3$  đến dung lượng hấp phụ  $PO_3^-$

#### 4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu sự hấp phụ anion photphat bằng vật liệu oxit hỗn hợp  $CeO_2-Al_2O_3$  được điều chế bằng phương pháp đốt cháy gel PVA và khảo sát

một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ phốt phát của vật liệu  $CeO_2-Al_2O_3$  tự chế tạo. Kết quả cho thấy, khả năng hấp phụ anion  $PO_4^{3-}$  của vật liệu là khá tốt, trong điều kiện tối ưu là nhiệt độ nung ở  $500^\circ C$ , tỉ lệ thành phần C/A = 5/5, pH dung dịch khoảng 7-8 và thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 1 giờ thì dung lượng hấp phụ đạt giá trị  $q_{max} = 125,42$  mg/g.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Tứ Hiếu, Nguyễn Văn Nội, Phạm Hùng Việt. *Hóa học môi trường*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (1999).
2. Đặng Kim Chi. *Hóa học Môi trường*, Nxb. Xây dựng (2006).
3. Trần Tứ Hiếu. *Hóa học phân tích*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (2000).
4. Trần Tứ Hiếu, Từ Vọng Nghi, Nguyễn Văn Ri, Nguyễn Xuân Trung. *Hóa học phân tích, phần 2, Các phương pháp phân tích công cụ*, Nxb. ĐHQG Hà Nội (2003).
5. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Nguyễn Văn Phú, Dương Thị Lịm. *Tổng hợp oxit hỗn hợp  $CeO_2-Al_2O_3$  cấu trúc nano bằng phương pháp đốt cháy gel*, Tạp chí Hóa học, **49(4)**, 405-408 (2011).
6. Đào Ngọc Nhiệm, Lưu Minh Đại, Nguyễn Đức Văn, Dương Thị Lịm. *Catalytic oxidation of carbon monoxide over nanostructured  $CeO_2-Al_2O_3$  prepared by combustion method using polyvinyl alcohol*, J. Ceramics International, **39**, 3381-3385 (2013).
7. Lê Bá Thuận, Bùi Văn Thắng, Trần Văn Sơn. *Nghiên cứu điều chế tính chất của vật liệu La/Al chống bentonit và ứng dụng hấp phụ photphat trong nước*, Tạp chí Hóa học, **49(3AB)**, 302-312 (2013).
8. Bùi Văn Thắng, Lê Bá Thuận. *Khảo sát khả năng hấp phụ phốt phát của bentonit biến tính: ảnh hưởng của pH, anion lạ và cơ chế hấp phụ*, Tạp chí Hóa học, **51(3AB)**, 407-412 (2013).
9. TCVN 5815:2001. *Phân hỗn hợp NPK-Phương pháp thử* (2008).

#### Liên hệ: Đào Ngọc Nhiệm

Viện Khoa học vật liệu

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: nhiemdn@ims.vast.ac.vn; Điện thoại: 0466747816.