# KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ASEN TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU LATERIT BIẾN TÍNH NHIỆT KẾT HỢP PHỦ NANO ${\rm Fe_3O_4}$

Trần Thị Minh Hà<sup>1</sup>, Đặng Thị Thùy My<sup>1</sup>, Lê Thị Thúy Loan<sup>1</sup>, Võ Hoài Nam<sup>2</sup>

Ngày nhận bài: 26/10/2023; Ngày phản biện thông qua: 14/12/2023; Ngày duyệt đăng: 15/12/2023

#### TÓM TẮT

Nghiên cứu đã tổng hợp vật liệu Laterit biến tính nhiệt kết hợp phủ nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trên nền Laterit đá ong tự nhiên thu thập tại xã Nam Dong, tỉnh Đắk Nông bằng phương pháp nhiệt và phương pháp đồng kết tủa hỗn hợp dung dịch các muối FeSO<sub>4</sub> và FeCl<sub>3</sub>. Vật liệu sau khi tổng hợp được xác định cấu trúc đặc trưng, kết quả chụp SEM cho thấy bề mặt của vật liệu không có sự đồng nhất về hình dạng, có nhiều khe rỗng với kích thước khác nhau tạo ra các vi mao quản hấp phụ; diện tích bề mặt riêng của vật liệu ở kích thước cỡ hạt ≤0,25mm là 30,712 m²/g; vật liệu Laterit biến tính cho thấy sự xuất hiện các pick đặc trưng chính tại góc 20 là 35,5<sup>0</sup>; 42,3<sup>0</sup>; 57,3<sup>0</sup> và 62,8<sup>0</sup> thuộc cấu trúc spinel đảo của tinh thể Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Đồng thời, giá trị pH = 7 được xác định là điểm điện tích không của vật liệu. Khả năng hấp phụ Asen bằng vật liệu Laterit biến tính cho hiệu quả hấp phụ cao nhất ở pH = 4 với hiệu suất hấp phụ đạt 94,9%; thời gian tiếp xúc để quá trình hấp phụ đạt cân bằng là 120 phút. Nhìn chung, ở các mẫu có nồng độ Asen ban đầu khác nhau thì dung lượng hấp phụ của vật liệu Laterit biến tính cao hơn so với vật liệu laterit chưa biến tính (mẫu đối chứng).

**Từ khóa:** Hấp phụ, Laterit, vật liệu biến tính, nano  $Fe_{3}O_{4}$ , Asen (As).

### 1. MỞ ĐẦU

Ô nhiễm Asen (As) trong nước gây ảnh hưởng nghiêm trong đến sức khỏe con người. Nhiễm Asen có thể gây nhiều bệnh nguy hiểm như ung thư da, bàng quang, thận, phổi và nhiều bệnh khác. Tổ chức y tế thế giới (WHO) và QCVN 01-1:2018/ BYT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống đã quy định mức giới hạn cho phép của As trong nước ăn uống không được vượt quá 0,01 mg/l. Tại một số nước trên Thế giới và một số khu vực ở Việt Nam (Hà Nội, Hà Tây, Hưng Yên, Nam Định, Đồng Tháp, An Giang,...), hàm lương As trong nước đến mức báo đông (Vũ Minh Thắng, 2012; Yacouba Sanou và cs, 2017). Việc xử lý không đảm bảo dẫn đến hấp thụ một lượng lớn As trong thời gian dài, có thể dẫn tới ngô độc As. Vì vậy, việc nghiên cứu và phát triển các phương pháp xử lý As trong nước là cần thiết.

Laterit là sản phẩm cuối cùng trong quá trình phong hóa hóa học ở vùng nhiệt đới ẩm, Laterit có khả năng ngấm nước thấp, tỷ diện bề mặt hạt lớn, có chứa thành phần sắt, nhôm và silic, do đó, Laterit có khả năng hấp phụ một số các ion hóa học gây ô nhiễm nước. Tuy nhiên, Laterit đá ong tự nhiên chứa một lượng sét khá lớn và một vài thành phần khác dễ tan trong nước, tính cơ lý kém, dễ bị vỡ hạt và bị thôi sét nên khi tiến hành hấp phụ hoặc sử dụng làm chất mang sẽ làm đục chính nước cần xử lý. Mặt khác, đá ong tự nhiên qua quá trình hình thành thì sắt hydroxit, sét và một số thành phần khác là những chất hấp phu, công kết rất tốt nên dễ bi nhiễm bấn. Vì thế, Laterit đá ong muốn sử dụng làm chất hấp phụ tốt thì cần phải biến tính (Nguyễn Thị Ngọc, 2011; Abhijit Maiti và cs, 2007). Môt số nghiên cứu đã thực hiên và cho thây khi biến tính vật liệu Laterit sẽ làm tăng hiệu quả hấp phu đối với các kim loai năng cũng như các ion ô nhiễm có trong nước như: xử lý amoni trong nước bằng nano MnO2 - FeOOH mang trên Laterit đá ong biến tính (Nguyễn Thi Ngoc, 2011); xử lý As trong nước ngầm bằng vật liệu nano composite TiO<sub>2</sub>.Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/đá ong (Nguyễn Hoàng Nam, 2014); hập phu As bằng vật liệu Mangan dioxit kích cỡ nanomet trên chất mang Laterit (Nguyễn Thị Kim Dung và cs, 2011); hấp phụ Asen bằng MnO<sub>2</sub> có kích thước cỡ nano trên Laterit biến tính nhiệt (Lê Thu Thủy và cs, 2012).

Hiện nay, công nghệ nano đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là trong xử lý môi trường, và Laterit đá ong tự nhiên là một trong những chất mang phổ biến.  $Fe_3O_4$  là oxit sắt từ có khả năng hấp phụ cao do diện tích bề mặt lớn (hạt có kích thước nano) và cấu trúc bề mặt có tính linh hoạt, dễ dàng tương tác với các vật liệu khác. Các tinh thể  $Fe_3O_4$  khi phân tán vào lỗ rỗng của vật liệu mang sẽ làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu, đồng thời các tinh thể chứa sắt oxit sẽ đóng vai trò là các tâm hấp phụ, thúc đẩy quá trình và làm tăng hiệu quả hấp phụ (Vũ Thị Duyên và cs, 2019; Nguyễn Hoàng Phương Thảo,

<sup>1</sup>Khoa KHTN&CN, Trường Đại học Tây Nguyên.

<sup>2</sup>SV., Khoa KHTN&CN, Trường Đại học Tây Nguyên.

Tác giả liên hệ: Trần Thị Minh Hà, ĐT: 0946959247, Email:ttmha@ttn.edu.vn.

2016). Bên cạnh đó, việc phân tán các hạt nano từ tính lên vật liệu hấp phụ còn nhằm mục đích thu hồi vật liệu một cách dễ dàng hơn.

Ngoài việc tạo ra một vật liệu mới được tổng hợp trên nền Laterit đá ong - nguồn nguyên liệu tự nhiên sẵn có ở địa phương, thân thiện với môi trường và có hoạt tính cao, kết quả nghiên cứu sẽ góp phần bổ sung thêm phương án để lựa chọn công nghệ xử lý các nguồn nước bị ô nhiễm As với nồng độ cao, tránh gây độc ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Ngoài khía cạnh xử lý Asen, nghiên cứu còn hướng đến mục đích tạo ra loại vật liệu hấp phụ dễ thu hồi, có thể tái sinh và tái sử dụng, nhằm giảm thiểu ô nhiễm môi trường thứ cấp.

### 2. NỘI DUNG VÀ PHƯỜNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### 2.1. Nội dung nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu Laterit biến tính nhiệt kết hợp phủ nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (gọi chung là vật liệu Laterit biến tính).

Thử nghiệm xử lý Asen bằng vật liệu Laterit biến tính.

#### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

Vật liệu Laterit đá ong tự nhiên được lấy tại thôn 13, xã Nam Dong, huyện Cư Jút, tỉnh Đắk Nông. Vật liệu sau khi thu thập sẽ được rửa để loại bỏ các tạp chất và phơi khô. Sau đó nghiền nát thành dạng hạt với kích thước khoảng 0,1 - 0,5 mm và rây lấy cỡ hạt  $\leq$  0,25 mm đồng nhất về kích thước (Abhijit Maiti và cs, 2007; Yacouba Sanou và cs, 2017). Mẫu Laterit thô cũng được phân tích nhiệt và xác định thành phần nguyên tố (EDX) ban đầu.

#### 2.2.1. Phương pháp tổng hợp vật liệu

Tiến hành tổng hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kích thước nano bằng cách sử dụng phương pháp đồng kết tủa hỗn hợp dung dịch các muối  $\text{FeSO}_4$  và  $\text{FeCl}_3$ : cân 2,78 gam  $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$  và 5,41 gam  $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$  lần lượt hòa tan vào 25 ml nước cất (tỉ lệ  $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ và  $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$  tương ứng là 0,01 mol: 0,02 mol). Hòa trộn hai dung dịch với nhau, dùng giấy nhựa bịt kín cốc chứa hỗn hợp hai dung dịch. Tiến hành khuấy trộn ở 50°C bằng máy khuấy từ gia nhiệt, thêm từng giọt dung dịch NH<sub>4</sub>OH 3,5M vào dung dịch cho đến khi pH đạt 11, lúc này hình thành kết tủa màu đen trong dung dịch là  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Xác định được khối lượng  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (m<sub>1</sub> gam).

Cân  $m_2$  gam Laterit đã được biến tính nhiệt (tỉ lệ  $m_1:m_2$  tương ứng 1:50) cho vào dung dịch trên, tiếp tục khuẩy ở 50°C trong 90 phút để ngâm tẩm và già hóa sản phẩm. Sau đó, làm nguội hỗn hợp

đến nhiệt độ phòng và lọc rửa nhiều lần đến pH đạt trung tính (sử dụng phễu lọc và bơm hút chân không). Cuối cùng đem sấy khô chất rắn, thu được vật liệu Laterit phủ nano  $Fe_3O_4$  (hình 1).



Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu

#### 2.2.2. Phương pháp xác định đặc tính của vật liệu

Vật liệu sau khi tổng hợp được xác định đặc tính bằng các phương pháp: xác định hình thái bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), xác định diện tích bề mặt riêng (BET) và phân tích nhiễu xạ tia X (XRD). Đồng thời, vật liệu cũng được xác định điểm điện tích không (pH<sub>PZC</sub>) trong dung dịch muối KCl bằng máy đo pH.

# 2.2.3. Phương pháp thử nghiệm hấp phụ As trong nước bằng vật liệu Laterit biến tính

Để xác định khả năng hấp phụ As của vật liệu Laterit biến tính, nghiên cứu đã thực hiện khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ As, bao gồm: pH, thời gian tiếp xúc và nồng độ As. Thí nghiệm được thực hiện song song đối với vật liệu Laterit biến tính và vật liệu Laterit đá ong tự nhiên (mẫu đối chứng).

#### Thí nghiệm 1 (TN1): Khảo sát ảnh hưởng của pH

Sử dụng 6 bình tam giác, mỗi bình chứa 100 ml dung dịch As (III) có nồng độ ban đầu là 0,1ppm và 1 gam vật liệu, điều chỉnh pH của dung dịch lần lượt theo các giá trị khác nhau (2,4,6,8,10,12). Sau đó lắc dung dịch trong 150 phút rồi để lắng, lọc và đem dung dịch sau lọc đi phân tích nồng độ As còn lại sau khi hấp phụ. Mẫu có giá trị As thấp nhất cho phép xác định giá trị pH tối ưu.

# *Thí nghiệm 2 (TN2): Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc*

Thực hiện các bước tương tự như TN1, cố định giá trị pH tối ưu đã xác định được, tiến hành lắc trong khoảng thời gian khác nhau lần lượt là: 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 phút. Các mẫu tương ứng được lắng, lọc và phân tích nồng độ As còn lại sau khi hấp phụ.

# Thí nghiệm 3 (TN3): Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ As

Cố định khối lượng của vật liệu (1 gam), pH tối ưu (TN1) và thời gian tiếp xúc với vật liệu (TN2). Thay đổi nồng độ As trong các mẫu từ 0,05ppm; 0,1ppm; 0,3ppm; 0,5ppm; 0,7ppm; 1ppm và 2ppm. Sau khi lắc, tiến hành lắng và lọc để xác định nồng độ As còn lại ở các mẫu.

Ở các TN1, TN2, TN3 thì hiệu suất và dung lượng hấp phụ As được tính toán theo công thức (1) và (2) như sau:

$$H = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$
$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \times V \quad (2)$$

Trong đó:

H: Hiệu suất hấp phụ (%)

C<sub>0</sub>: Nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ (mg/l)

C<sub>1</sub>: Nồng độ còn lại của chất bị hấp phụ (mg/l)

q.: Dung lượng hấp phụ (mg/kg).

C<sub>e</sub>: Nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch tại thời điểm cân bằng (mg/l).

V: Thể tích dung dịch của chất bị hấp phụ (ml).m: Khối lương chất hấp phu đã sử dung (g).

2.4. Dhanna a h'a a h în c'a h Anna

### 2.2.4. Phương pháp phân tích Asen

Hàm lượng As trong dung dịch sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử (UV- VIS) với thuốc thử bạc dietylditiocacbamat (AgDDC) trong cloroform.

Nguyên tắc của phương pháp là toàn bộ lượng As có trong mẫu sẽ chuyển về asenat bằng dung dịch KI hoặc NaI, dưới tác dụng của dòng hiđro mới sinh do phản ứng của Zn với axit HCl, asenat bị khử thành asin (AsH<sub>3</sub>). Khí asin tạo thành đi qua ống hấp thụ chứa bạc dietylditio-cacbamat trong dung dịch cloroform tạo thành một phức chất màu đỏ, sau đó tiến hành đo độ hấp thụ quang ở bước sóng ở 526,5nm (Lê Thị Mùi, 2009).

# 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Đặc tính của vật liệu Laterit ban đầu



Hình 2. Mẫu Laterit đá ong thô

Mẫu Laterit thô được thu thập tại tầng đất mặt ở xã Nam Dong, tỉnh Đắk Nông, có màu vàng nâu, dễ vụn vỡ, bên trong có những lỗ rỗng xen kẽ giống hình dạng tổ ong.

3.1.1. Kết quả phân tích thành phần nguyên tố (EDX) của vật liệu Laterit



#### Hình 3. Kết quả phân tích EDX của Laterit

Kết quả phân tích EDX của vật liệu Laterit (hình 3) cho thấy ở điện thế từ 0 đến 5 kV thì tần số tia X phát ra tương ứng với số hiệu nguyên tử của các nguyên tố là O, Si, Al, Fe, Mg, Na, Ca, K, Ti, C, trong đó Fe là một trong số các nguyên tố có điện tử tương tác tạo bước sóng thấp. Ở các hiệu điện thế cao hơn thì tương tác giữa chùm điện tử phát ra với lớp điện tử của các nguyên tố giảm nhưng vẫn xuất hiện tương tác tạo tia X đối với nguyên tố Fe.

Bång	1.	Thành	phần	các	nguyên	tố	hóa	học
của Laterit								

Thành phần	%	%
nguyên tố	khối lượng	nguyên tử
С	3,79±0,12	6,26±0,2
0	52,78±0,4	65,45±0,49
Na	0,96±0,06	0,83±0,05
Mg	$0,85\pm0,05$	$0,69{\pm}0,05$
Al	13,17±0,17	9,68±0,12
Si	18,7±0,21	13,21±0,15
Р	0,29±0,03	0,18±0,02
K	$0,8\pm0,05$	0,4±0,03
Ca	$1,14\pm0,07$	0,56±0,03
Ti	$0,84{\pm}0,07$	0,35±0,03
Fe	6,7±0,27	2,38±0,09
Tổng	100	100

Ngoài nguyên tử O và Si chiếm tỷ trọng lớn (65,45% và 13,21%) thì trong mẫu Laterit còn chứa Al (9,68%), Fe (2,38%) và các tạp chất khác lần lượt là Na (0,83%), Mg (0,69%), K (0,4%), Ca

(0,56%), Ti (0,35%), P (0,18%). Nếu so sánh với các mẫu Laterit thu thập ở các khu vực khác (Hà Tây, Thanh Hóa, Lâm Đồng,...) đã được xác định thành phần nguyên tố thì mẫu Laterit thu thập tại xã Nam Dong, Đắk Nông có hàm lượng nguyên tố Fe thấp hơn nhiều (bảng 1). Trong khi đó, Fe là tác nhân chính quyết định đến khả năng hấp phụ As của vật liệu (Phạm Thị Mai Hương và cs, 2017; Nguyễn Hoàng Phương Thảo, 2016).

#### 3.1.2. Kết quả phân tích nhiệt quét vi sai (DSC)

Phân tích nhiệt quét vi sai cho biết sự thay đổi khối lượng của vật liệu theo nhiệt độ. Kết quả phân tích ở hình 4 cho thấy khối lượng của vật liệu thay đổi chủ yếu ở 4 mức nhiệt: 100°C, 325°C, 730°C, 910°C tương ứng với sự giảm khối lượng lần lượt là: 1,295%, 1,849%, 4,188% và 1,07%.



Hình 4. Kết quả phân tích nhiệt quét vi sai (DSC)

Đối với mẫu Laterit, khối lượng giảm khi nung chủ yếu do quá trình biến đổi goethite thành haematite, tức phân hủy sắt oxyhyroxit FeO(OH) thành sắt oxit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) và một phần khối lượng giảm do loại bỏ các chất dễ bay hơi trong quá trình nung ở nhiệt độ 350-700°C (E. Keskinkilic và cs, 2012). Như vậy, để ổn định về khối lượng của vật liệu, đề tài thực hiện nung mẫu vật liệu Laterit ở nhiệt độ 650°C.

#### 3.2. Kết quả tổng hợp vật liệu Laterit biến tính

Hình 5 là hình ảnh so sánh mẫu vật liệu Laterit trước và sau khi biến tính nhiệt kết hợp phủ  $Fe_3O_4$ .



Mẫu Laterit trước khi biến tính kích thước < 0,5 mm và < 0,25 mm Mẫu Laterit sau khi biến tính (Laterit –  $Fe_3O_4$ )

Hình 5. Mẫu vật liệu Laterit trước và sau khi biến tính

3.2.1. Hình thái học bề mặt vật liệu



Hình 6. Hình thái học bề mặt vật liệu (SEM)

Ghi chú: Độ phóng đại 10.000 lần (a), 30.000 lần (b), 60.000 lần (c) và 80.000 lần (d)

Hình ảnh ở các độ phóng đại 10.000 lần, 30.000 lần, 60.000 lần và 80.000 lần (hình 6) đều cho thấy bề mặt của vật liệu không có sự đồng nhất, các tinh thể dạng hình hạt, hình que, hình thoi, hình gai trên bề mặt làm tăng độ xốp của vật liệu. Ở độ phóng đại 80.000 lần, hình ảnh biểu thị rõ khoảng không gian, gọi là các khe rỗng với kích thước khác nhau, nhờ đó mà tạo ra được các vi mao quản cho vật liệu hấp phụ.

#### 3.2.2. Diện tích bề mặt riêng

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu Laterit biến tính trước khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp đo BET thực hiện bằng thiết bị NOVA 1000e của Quantachrome NovaWin tại Viện Công nghệ hóa học TP.HCM. Qua kết quả chụp BET cho thấy diện tích bề mặt riêng của vật liệu Laterit biến tính ở kích thước cỡ hạt  $\leq 0,25$  mm là tương đối lớn (30,712 m²/g), thích hợp làm vật liệu hấp phụ. Kết quả này lớn hơn nhiều so với một số nghiên cứu khác như nghiên cứu vật liệu Laterit của Sanjoy K. Maji ở kích thước hạt 0,164 mm có diện tích bề mặt riêng là 15,365 m²/g (Sanjoy K. Maji và cs, 2008) và nghiên cứu của Abhijit Maiti ở kích thước hạt 0,55 mm - 0,36 mm có diện tích bề mặt riêng là 18,05 m²/g (Maiti, A. và cs, 2007).

#### 3.2.3. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (X-Ray):

Phổ XRD được quét trên mẫu vật liệu ghi lại từ 10<sup>0</sup> đến 90<sup>0</sup> (trong 20). Kết quả được trình bày trong hình 7, phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu Laterit biến tính cho thấy ngoài các thành phần chính của Laterit như hematit, oxit sắt/ hydroxit, goethite, sắt silic, oxit nhôm,... có xuất hiện các pick đặc trưng chính tại góc 20 là  $35,5^{\circ}$ ;  $42,3^{\circ}$ ;  $57,3^{\circ}$  và  $62,8^{\circ}$  thuộc cấu trúc spinel đảo của tinh thể Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Kết quả này có sự tương đồng với kết quả nghiên cứu của Vũ Thị Duyên và cs (2019) và Triastuti Sulistyaningsih và cs (2013).



Hình 7. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu Laterit biến tính

3.2.4. Điểm điện tích không p $H_{PZC}$  của vật liệu



Hình 8. Xác định pH<sub>PZC</sub> của vật liệu bằng dung dịch KCl 0,1M

Hình 8 biểu diễn kết quả thí nghiệm xác định điểm điện tích không (pH<sub>PZC</sub>) của vật liệu Laterit biến tính trong dung dịch muối KCl. Tại pH trong khoảng 7±0,2 xuất hiện sự chênh lệch giá trị pH không quá lớn ( $\Delta$ pH = -0,12), cho phép dự đoán pH<sub>PZC</sub> của vật liệu. Do đó, nghiên cứu không thực hiện chia nhỏ khoảng cách giá trị pH i của dung dịch, đồng thời lấy giá trị pH 7 là điểm điện tích không của vật liệu.

#### 3.3. Khả năng hấp phụ As (III) của vật liệu Laterit biến tính

Thông qua kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ cho thấy quá trình hấp phụ As (III) bằng vật liệu Laterit biến tính có hiệu quả hấp phụ cao nhất ở pH = 4 với hiệu suất hấp phụ (H%) đạt 94,9%, trong khi đó, mẫu đối chứng đạt giá trị pH tối ưu ở pH = 6 (H% = 84,5%) (hình 9); thời gian tiếp xúc để quá trình hấp phụ đạt cân bằng là 120 phút (hình 10), kết quả này có sự tương đồng với một số nghiên cứu khác liên quan đến quá trình hấp phụ Asen bằng vật liệu hấp

#### phụ (Maiti. A, 2007; Vũ Thị Duyên, 2019).



Hình 9. Khả năng hấp phụ As ở các giá trị pH khác nhau



#### Hình 10. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ As

Sự hấp phụ As bằng vật liệu Laterit biến tính trong các dung dịch có nồng độ As thay đổi thì khác nhau, ở các mẫu có nồng độ As ban đầu thấp từ 0,05 đến 0,7 ppm thì hiệu quả hấp phụ tăng nhanh nhưng không đều. Sau đó, sự hấp phụ tiếp tục thay đổi không theo quy luật ở những mẫu có nồng độ As cao hơn. Đồng thời, ở các mẫu có nồng độ As ban đầu khác nhau thì dung lượng hấp phụ của vật liệu Laterit biến tính cao hơn so với vật liệu Laterit chưa biến tính (hình 11).



Hình 11. Dung lượng hấp phụ As ở các nồng độ As ban đầu khác nhau

#### 4. KÊT LUÂN

Bằng phương pháp nhiệt và phương pháp đồng

kết tủa tạo nano oxit sắt từ, nghiên cứu đã tổng hợp vật liệu Laterit biến tính trên nền Laterit đá ong tự nhiên có khả năng hấp phụ As. Bề mặt của vật liệu không có sự đồng nhất về hình dạng, có nhiều khe rỗng với kích thước khác nhau tạo ra các vi mao quản hấp phụ; diện tích bề mặt riêng của vật liệu ở kích thước cõ hạt  $\leq 0,25$  mm là  $30,712 \text{ m}^2/\text{g}$ ; vật liệu Laterit biến tính cho thấy sự xuất hiện các pick đặc trưng chính tại góc 20 là  $35,5^{\circ}$ ;  $42,3^{\circ}$ ;  $57,3^{\circ}$  và  $62,8^{\circ}$  thuộc cấu trúc spinel đảo của tinh thể Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Đặc trưng của vật liệu cho phép dự đoán khả năng hấp phụ của vật liệu, sự phân tán Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trên nền bề mặt vật liệu làm tăng khả năng hấp phụ và có thể thu hồi vật liệu sau hấp phụ.

Kết quả thăm dò khả năng hấp phụ As (III) cho thấy hiệu quả hấp phụ của vật liệu Laterit biến tính cao hơn so với mẫu đối chứng (Laterit đá ong tự

nhiên), hiệu quả hấp phụ của vật liệu Laterit biến tính và Laterit đá ong tự nhiên ở điều kiện pH tối ưu lần lượt là 94,9% và 84,5%. Thời gian đạt cân bằng hấp phu là 120 phút. Ở các mẫu có nồng đô As ban đầu khác nhau thì dung lượng hấp phụ của vật liêu Laterit biến tính cao hơn so với vật liêu Laterit chưa biến tính. Kết quả nghiên cứu cho thấy tiềm năng hấp phụ của vật liệu Laterit biến tính nhiệt kết hợp phủ Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đối với As trong nước ở các nồng độ cao hơn. Tuy nhiên, cần thiết tối ưu hóa quy trình chế tạo vật liệu, đặc biệt là giai đoạn phủ Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> lên bề mặt Laterit và khảo sát hiệu quả hấp phụ tối đa của vật liệu. Nhóm tác giả kỳ vọng đây cũng là loại vật liệu có thể tiếp tục nghiên cứu để có thể thu hồi và tái sử dung, hướng đến giảm thiểu ô nhiễm môi trường thứ cấp.

# THE ADSORPTION CAPACITY OF ARSENIC (As) IN WATER USING THERMALLY MODIFIED COMBINED WITH COATING OF NANO Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> LATERITE MATERIAL

**Tran Thi Minh Ha<sup>1</sup>, Dang Thi Thuy My<sup>1</sup>, Le Thi Thuy Loan<sup>1</sup>, Vo Hoai Nam<sup>2</sup>** Received Date: 26/10/2023; Revised Date: 14/12/2023; Accepted for Publication: 15/12/2023

#### ABSTRACT

Research has synthesized thermally modified Laterite materials combined with nano  $Fe_3O_4$  coating on natural Laterite collected in Nam Dong commune, Dak Nong province using the heat and Coprecipitation method with a mixed solution of  $FeSO_4$  and  $FeCl_3$  salts. The synthesized material's characteristic was determined, the results showed that the material's surface was not uniformly shaped, with multiple voids of different sizes creating adsorption micro-pores. The specific surface area of the material with particle size  $\leq 0.25$ mm was determined to be  $30.712 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . The modified Laterite material exhibited the presence of characteristic peaks at 20 angles of  $35.5^{\circ}$ ,  $42.3^{\circ}$ ,  $57.3^{\circ}$  and  $62.8^{\circ}$ , belonging to the inverse spinel structure of  $Fe_3O_4$  crystals. Additionally, the value of pH 7 was identified as the material's point of zero charge. The adsorption capacity of arsenic by the modified Laterite material showed the highest adsorption efficiency at pH 4, with an adsorption efficiency of 94.9%. The contact time for the adsorption process to reach equilibrium was 120 minutes. In general, for samples with different initial arsenic concentrations, the adsorption capacity of the modified Laterite material was higher than that of the unmodified Laterite material (control sample).

**Keywords:** Adsorption, Laterite, modified materials, nano  $Fe_3O_4$  Arsenic (As).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Faculty of Natural Sciences & Technology, Tay Nguyen University;

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Student, Faculty of Natural Sciences & Technology, Tay Nguyen University;

Corresponding author: Tran Thi Minh Ha, Tel: 0946959247, Email: ttmha@ttn.edu.vn.

# TÀI LIỆU THAM KHẢO

# Tài liệu tiếng Việt

- Nguyễn Thị Kim Dung, Nguyễn Thị Như Ngọc, Đoàn Hà Huyên (2011). Tổng hợp vật liệu Mangan dioxit kích cỡ nanomet trên chất mang Laterit và nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu đối với Asen. *Tạp chí Khoa học Công nghệ Hàng hải*, Số 25 1/2011.
- Vũ Thị Duyên, Nguyễn Thị Ni Na, Đinh Văn Tạc (2019). Chế tạo vật liệu nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phân tán trên xơ dừa để hấp phụ ion kim loại nặng trên môi trường nước. UED Journal of Social Sciences, Humanities & Education.
- Phạm Thị Mai Hương, Trần Hồng Côn, Trần Thị Dung (2017). Nghiên cứu khả năng hấp phụ As(V) trong môi trường nước bằng bã bùn đỏ Tây Nguyên sau tách loại hoàn toàn nhôm và các thành phần tan trong kiềm. *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN*: Các Khoa học Trái đất và Môi trường, Tập 33, Số 1 (2017) 26-35.
- Lê Thị Mùi (2009). Xây dựng phương pháp xác định tổng Asen trong một số nguồn nước bề mặt ở thành phố Đà Nẵng bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-VIS. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, Đại học Đà Nẵng, số 4(33).
- Nguyễn Hoàng Nam (2014). Creating nano composite TiO2.Fe2O3/Laterite material applying to treat arsenic compound in groundwater. Journal of Vietnamese. Environment, 2014, Vol. 6, No. 1, pp. 52-57, DOI: 10.13141/jve.vol6.no1.pp52-57.
- Nguyễn Thị Ngọc (2011). Nghiên cứu khả năng xử lý amoni trong nước bằng nano MnO2 FeOOH mang trên Laterit (đá ong) biến tính, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- Nguyễn Hoàng Phương Thảo, Nguyễn Thị Hoàng Hà, Phạm Thị Thuý, Nguyễn Mạnh Khải, Trần Thị Huyền Nga (2016). Nghiên cứu khả năng hấp phụ kim loại nặng và Asen của Laterit đá ong huyện Tam Dương, tỉnh Vĩnh Phúc. *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN:* Các Khoa học Trái đất và Môi trường, Tập 32, Số 1S (2016) 321-326.
- Vũ Minh Thắng (2012). Nghiên cứu xử lý Asen trong nước ngầm bằng vật liệu zeolit biến tính đioxít mangan (MnO2), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- Lê Thu Thủy, Trần Hồng Côn (2012). Thử nghiệm và đánh giá khả nâng hấp phụ của Asen bằng MnO<sub>2</sub> có kích thước cỡ nano trên Laterit biến tính nhiệt. *Tạp chí Khí tượng thủy văn*, tập 623, số 11 (2012).

# Tài liệu tiếng Anh

- Yacouba Sanou, Dương Thị Kiều Trang (2017). Nghiên cứu khả năng hấp phụ As trong nước bằng vật liệu Laterit dưới dạng mô hình cột, Viện môi trường và Tài Nguyên, Đại học Quốc gia Tp Hồ Chí Minh.
- Maiti, A., DasGupta, S., Basu, J. K., & De, S. (2007). Adsorption of arsenite using natural Laterite as adsorbent. Separation and Purification Technology, 55(3), 350-359.
- E. Keskinkilic, S. Pournaderi, A. Geveci, Y.A. Topkaya (2012). Calcination characteristics of Laterite ores from the central region of Anatolia. The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, vol. 112, page 877-882.
- Sanjoy K. Maji, Anjali Pal & Tarasankar Pal (2008). Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on Laterite soil. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 42:4, 453-462.