



Nghiên cứu tổng hợp vật liệu oxit hỗn hợp sắt – mangan trên nền diatomite Phú Yên và khả năng ứng dụng làm chất hấp phụ loại bỏ arsen trong môi trường nước

Study on the modification of Phu Yen diatomite by mixed Fe-Mn oxide and the use of the modified material as an arsenic removal adsorbent in water environment

Trần Vĩnh Thiện<sup>1\*</sup>, Nguyễn Thị Thanh Tú<sup>2</sup>, Bùi Hải Đăng Sơn<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Khoa Môi trường, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Khoa Công nghệ, Trường Đại học Văn Lang Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>3</sup>Công ty cổ phần Frit Phú Xuân, Khu công nghiệp Phong Điền, Thừa Thiên Huế

\*Email: tvthien@hcmunre.edu.vn

Hội thảo khoa học "Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong xúc tác Hấp phụ và năng lượng" – Huế 2020

#### ARTICLE INFO

Received: 06/9/2020

Accepted: 10/12/2020

#### Keywords:

Diatomite, modification, Fe-Mn oxide, arsen, adsorption.

#### ABSTRACT

The paper presents the modification of Phu Yen diatomite by oxidation-reduction reaction between Fe (II) and  $\text{KMnO}_4$  salts in solution pH = 6 on the diatomite surface. Characteristics of modified materials and the influence of research factors on these characteristics were investigated using techniques XRD, EDX, XPS, SEM, TEM, BET. Arsenic adsorption capacity of modified materials, the influence of environmental factors on the adsorption capacity were also investigated and evaluated. The results showed that mixed oxide-modified diatomite has higher arsenic adsorption capacity than natural diatomite and modified diatomite by individual oxides.

#### Giới thiệu chung

Tỉnh Phú Yên, Việt Nam có trữ lượng lớn khoáng diatomit (ước tính khoảng 69 triệu  $\text{m}^3$ ) với chất lượng cao (hàm lượng  $\text{SiO}_2$  trên 50%) [1]. Diatomit có thành phần chủ yếu là silic oxit  $\text{SiO}_2$  và một số oxit khác chủ yếu là khoáng sắt. Cấu trúc diatomit bao gồm các hệ thống vi mao quản xen lẫn với đại mao quản là một chất hấp phụ hay chất mang xúc tác lý tưởng. Nhiều nghiên cứu cho thấy việc biến tính bề mặt của diatomit bằng cách gắn thêm lên bề mặt của nó các tâm hoạt tính tạo thành các dạng chất hấp phụ có tác dụng hấp phụ chọn lọc và sâu trở nên một vấn đề hấp dẫn các nhà nghiên cứu [2].

Gần đây, việc biến tính các oxit kim loại lên chất mang (cát, bentonit, diatomite, đất sét...) để hấp phụ các kim loại nặng đang được các nhà nghiên cứu quan tâm. Các nghiên cứu cũng chỉ ra việc biến tính oxit sắt trên diatomite [3], oxit mangan trên diatomite [4] hoặc hỗn hợp lưỡng oxit sắt-mangan trên diatomite [5] mang lại hiệu quả cao trong hấp phụ arsen góp phần xử lý ô nhiễm môi trường nước.

Bài viết này trình bày việc nghiên cứu biến tính oxit hỗn hợp sắt-mangan trên nền diatomite Phú Yên và khảo sát khả năng hấp phụ arsen của vật liệu biến tính này.

#### Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

**Biến tính diatomite Phú Yên bằng oxit hỗn hợp sắt-mangan trên nền diatomite (Fe-Mn/D)**

KMnO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Merck, 99%), NaOH, HCl (Aldrich), được sử dụng trong nghiên cứu này. Các dung dịch As(III) và As(V) được chuẩn bị bằng cách hòa tan vào nước để ion hóa lần lượt các muối AsNaO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (PA, Merck). Diatomite được lấy từ mỏ Hòa Lộc thuộc huyện Tuy An tỉnh Phú Yên. Sau khi loại bỏ các tạp chất hữu cơ bằng phương pháp sa lắng nhiều lần lặp lại. Sản phẩm được sấy khô ở 100 °C bảo quản bằng chai thủy tinh nút nhám trong tủ sấy 60 °C.

Tổng hợp oxit hỗn hợp sắt/mangan trên nền diatomite Phú Yên (Fe-Mn/D) dựa trên cơ sở phản ứng oxy hóa khử của FeSO<sub>4</sub> và KMnO<sub>4</sub> theo tài liệu [5] (i) Cho 2,0 g diatomite vào 7,5 mL dung dịch FeSO<sub>4</sub> (0,125 M). (ii) Thêm từ từ 7,5 mL dung dịch KMnO<sub>4</sub> (0,025 M) trong NaOH (0,1 M) vào hỗn hợp trên rồi tiếp tục khuấy 30 phút ở pH = 6,0. (iii) gạn lọc hỗn hợp lấy chất rắn, sấy khô chất rắn ở 60 °C trong 12 giờ, nung mẫu ở 350 °C trong 3 giờ. Trong các thí nghiệm, tốc độ khuấy được giữ cố định.

Các vật liệu được đặc trưng bằng XRD (đo trên máy D8 advance, Bruker-Germany với tia phát xạ CuKα, λ = 1,5406 Å), EDX (được ghi trên máy JED-2300 JEOL), XPS (đo trên máy Shimadzu Kratos XISULTRA DLD spectrometer, sử dụng nguồn phát tia X với bia Al, ống phát làm việc ở 15 kV - 10 mA. Các dải năng lượng liên kết được hiệu chỉnh bằng cách chuẩn nội với peak C1s level ở 284,6 eV, sử dụng phần mềm phân tích phổ CasaXPS), SEM (đo trên máy JSM - 5300), TEM (ghi trên máy JEOL JEM - 2100F), BET (thực hiện trên máy Micromeritics Tristar 3000 (Mỹ) với các mẫu được xử lý bằng cách loại khí ở 200 °C trong 2 giờ trước khi đo).

**Nghiên cứu quá trình hấp phụ arsen bằng vật liệu Fe-Mn/D**

Đẳng nhiệt hấp phụ As(III) và As(V) được thực hiện ở các pH khác nhau (từ 3,5- 9). Chuẩn bị 10 bình nón có khối lượng vật liệu hấp phụ tăng dần từ 0,01; 0,025; 0,04; 0,13; 0,145 gam, thêm vào mỗi bình dung dịch arsen có nồng độ và pH xác định. Lắc hỗn hợp trong 24 giờ ở tốc độ 240 vòng/phút để đảm bảo sự hấp phụ đạt cân bằng. Dung dịch sau khi lắc được ly tâm loại bỏ phần rắn và xác định nồng độ của arsen của dung dịch sau khi hấp phụ bằng phương pháp AAS (đo trên máy 6800, Shimadzu). Dung lượng hấp phụ cân bằng được tính theo phương trình (1).

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \tag{1}$$

Trong đó, V là thể tích dung dịch (mL); C<sub>0</sub> và C<sub>e</sub> là nồng độ (mol/L) arsen ban đầu và lúc đạt đến cân bằng; m là khối lượng vật liệu (g).

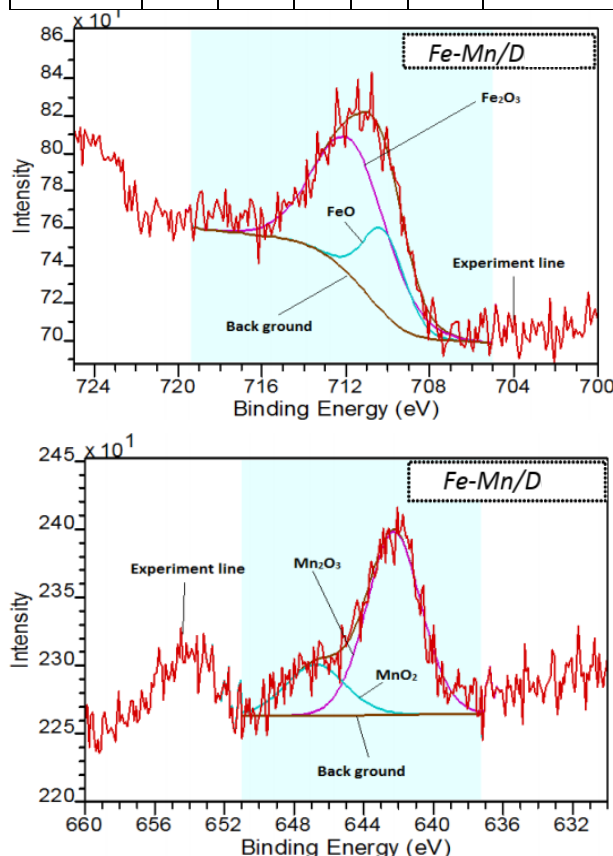
**Kết quả và thảo luận**

**Đặc trưng vật liệu Fe-Mn/D**

Bảng 1 trình bày kết quả phân tích thành phần hoá học của vật liệu Fe-Mn/D bằng phương pháp EDX. Có thể thấy thành phần chủ yếu của vật liệu là silic > 75%. Ngoài ra một số oxit khác như sắt và nhôm cũng chiếm một hàm lượng khá cao. Tỷ lệ mol Mn : Fe trên bề mặt vật liệu xấp xỉ bằng 0,1.

Bảng 1: Kết quả phân tích nguyên tố vật liệu Fe-Mn/D bằng phương pháp EDX

Nguyên tố	Al	Si	Ti	Mn	Fe	Tỷ lệ mol Mn : Fe
Khối lượng (%)	9,33	75,41	0,37	0,95	12,38	0,08 ± 0,01

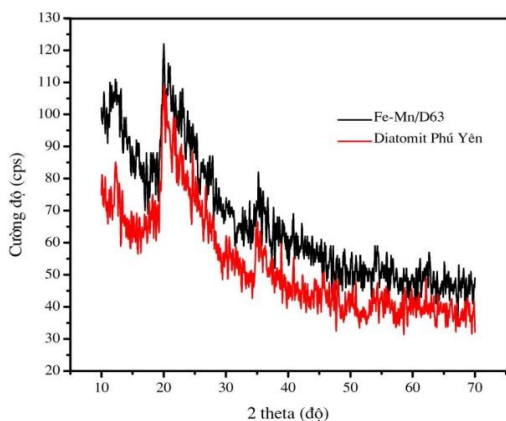


Hình 1: Phổ XPS lõi của Fe2p<sub>3/2</sub> và Mn2p<sub>3/2</sub> vật liệu Fe-Mn/D

Thành phần và trạng thái oxi hóa của các nguyên tố trên bề mặt vật liệu được đặc trưng bằng phổ quang

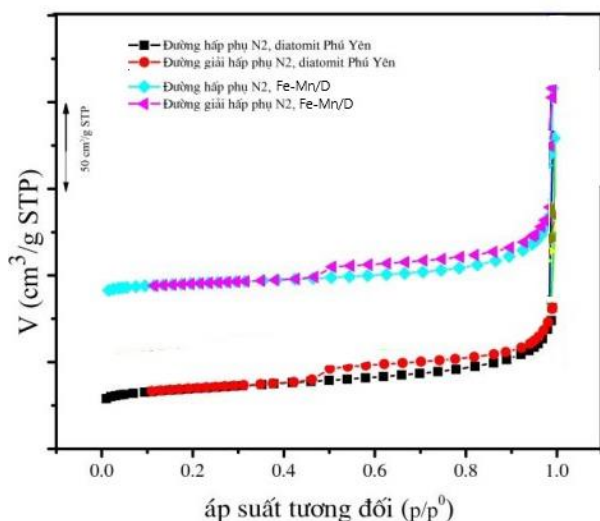
điện tử XPS. Kết quả trình bày ở hình 1. Kết quả cho thấy trên bề mặt vật liệu tồn tại các dạng oxy hóa của sắt và mangan với thành phần  $Fe^{2+}$ : 25,64%;  $Fe^{3+}$ : 74,36%;  $Mn^{3+}$ : 76,36%;  $Mn^{4+}$ : 23,64%.

XRD đặc trưng cho thành phần pha của vật liệu Fe-Mn/D và của diatomite Phú Yên được trình bày ở hình 2.



Hình 2: Giải đồ XRD của diatomite Phú Yên và Fe-Mn/D

Kết quả cho thấy cả hai vật liệu chủ yếu ở dạng vô định hình. Kết quả này phù hợp với diện tích bề mặt cao của chúng được tính từ kết quả nghiên cứu giải đồ đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp nitơ (BET) được đưa ra ở hình 3. Kết quả thu được là tương đối cao so với diatomite tự nhiên của một số công bố về diatomite [4]. Kết quả cũng cho thấy việc biến tính không làm thay đổi đáng kể diện tích bề mặt của diatomite tự nhiên.

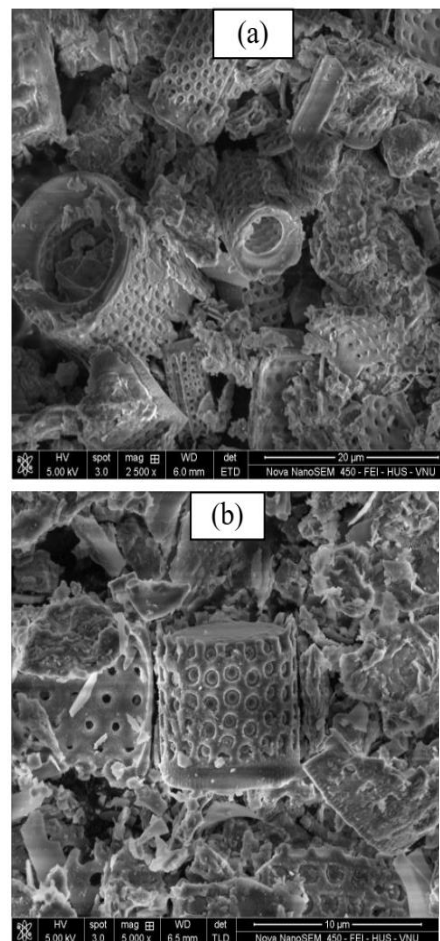


Hình 3. Đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ của diatomite Phú Yên và vật liệu Fe-Mn/D

Tính chất xốp vật liệu cũng được đặc trưng bằng phương pháp đo đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ. Giải đồ ở hình 3 cho thấy các đường đẳng nhiệt này thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC. Đường

đẳng nhiệt có đường trễ ở áp suất tương đối cao từ 0,4 – 1 và không có bước ngưng tụ nên mao quản trung bình được hình thành ở đây chủ yếu là mao quản giữa các hạt với nhau. Diện tích bề mặt của Fe-Mn/D theo mô hình BET đo được xấp xỉ 58,15 m<sup>2</sup>/g và của diatomite xấp xỉ 51,80 m<sup>2</sup>/g.

Ảnh SEM quan sát được của diatomite Phú Yên, và Fe-Trong đó,  $S_D$  là diện tích BET của diatomite Phú Yên;  $S_{Fe-Mn/D}$  là diện tích BET của Fe-Mn/D;  $x$  là thành phần theo khối lượng các oxit. Rõ ràng rằng, khi  $N \gg 1$  thì diện tích bề mặt của Fe-Mn/D lớn hơn diện tích bề mặt của diatomite. Mn/D trên hình 4 cho thấy rằng trên bề mặt diatomite xuất hiện nhiều lỗ xốp. Vật liệu sau khi được phủ bằng oxit hỗn hợp sắt và mangan vẫn còn có thể quan sát được cấu trúc các lỗ xốp và không bị che lấp bởi các oxit đưa vào.



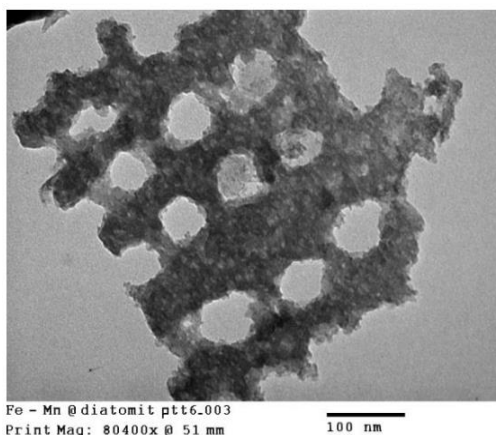
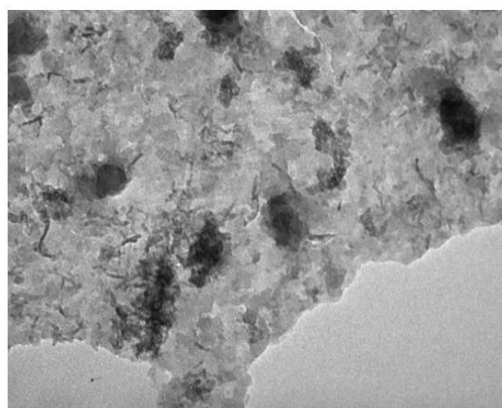
Hình 4: Ảnh SEM của diatomite Phú Yên (a) và Fe-Mn/D (b)

Trên ảnh TEM của Fe-Mn/D63 ở độ phân giải cao (hình 5) có thể thấy những “vàng” sáng (light inclusion) phủ lên bề mặt mao quản diatomite. Các nguyên tố mangan, sắt có nguyên tử khối lớn hơn so với nguyên tử khối của silic, do hiện tượng tán xạ điện tử các nguyên tố có nguyên tử khối cao sẽ cho hình ảnh sáng

hơn các nguyên tố có nguyên tử khối thấp. Do đó có thể dự đoán các “vàng” sáng phủ trên diatomite là màng oxit hỗn hợp sắt và mangan [6].

Sự phân tán oxit hỗn hợp trên bề mặt còn được nghiên cứu bằng hệ số chuẩn hoá. Hệ số chuẩn hoá  $N$  được tính bằng công thức (2) sau [7]:

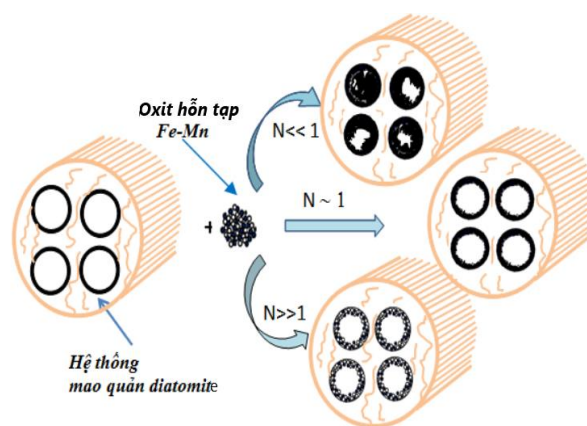
$$N = \frac{S_{Fe-Mn/D}}{(1-x)S_D} \quad (2)$$



Hình 5. Ảnh TEM của Fe-Mn/D

Sự tăng bề mặt này có thể do sự đóng góp của oxit hỗn hợp ở dạng mao quản hay ở kích thước nano. Khi  $N << 1$  thì diện tích bề mặt của Fe-Mn/D nhỏ hơn diện tích bề mặt của diatomite. Kết quả này là do các oxit hình thành che lấp các mao quản làm giảm đáng kể diện tích bề mặt. Khi  $N$  xấp xỉ 1, diện tích bề mặt của Fe-Mn/D không khác nhiều so với diện tích bề mặt của diatomite chưa biến tính, nghĩa là oxit hỗn hợp phân tán thành màng mỏng lên các mao quản, không gây ra sự tắt mao quản, nên ít làm thay đổi diện tích bề mặt sau khi biến tính. Lập luận này được minh hoạ ở hình 6.

Kết quả tính toán các hệ số  $N$  của hai mẫu Fe-Mn/D1 và Fe-Mn/D2 tổng hợp ở điều kiện pH lần lượt là 4 và 6, được trình bày ở bảng 2 cho thấy  $N$  rất gần với đơn vị.



Hình 6: Mô hình định xứ của oxit Fe-Mn trên bề mặt diatomite biến tính

Bảng 2: Hệ số chuẩn hoá  $N$  của các mẫu Fe-Mn/D

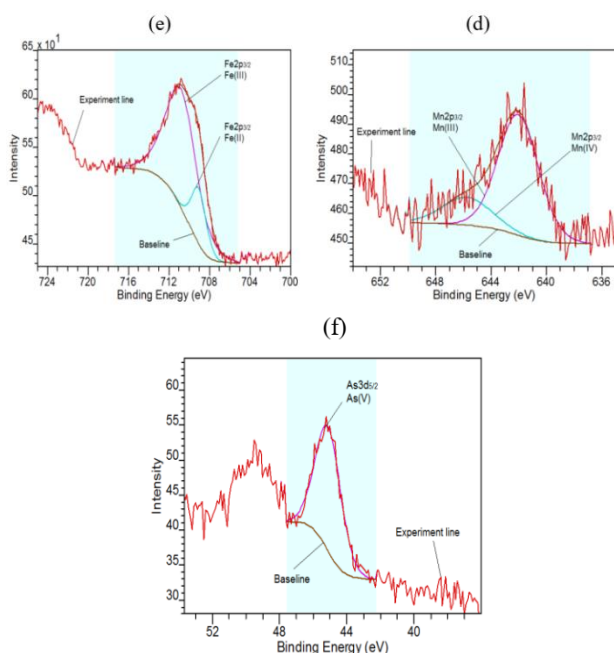
Ký hiệu mẫu	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	% oxit	Hệ số $N$
Fe-Mn/D1	51,88	2,87	1,03
Fe-Mn/D2	58,15	2,91	1,16

Từ các kết quả phân tích SEM, EDX và XRD, BET có thể khẳng định rằng oxit hỗn hợp phân tán lớp mỏng lên bề mặt diatomite rất đồng đều ở kích thước nano. Sự phân tán này không làm ảnh hưởng đến cấu trúc và diện tích bề mặt mao quản của diatomite.

#### Khảo sát quá trình hấp phụ arsen trên vật liệu Fe-Mn/D

Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ cho thấy việc biến tính đã nâng cao đáng kể khả năng hấp phụ As(III) của diatomite. Trong cùng một điều kiện thí nghiệm, vật liệu Fe-Mn/D có hiệu suất hấp phụ (64%) lớn hơn 10 lần so với diatomite Phú Yên (6,0%) và cao hơn nhiều so với các diatomite biến tính khác Fe-D (8,8%), Mn-D (12,6%), trong đó Fe-D và Mn-D lần lượt là các vật liệu biến tính diatomite Phú Yên bằng oxit sắt và mangan.

Vật liệu Fe-Mn/D sau khi hấp phụ As(III) và As(V) (để loại bỏ khả năng oxy hóa của oxy không khí, các mẫu thí nghiệm được được sục khí nitơ liên tục trong quá trình hấp phụ) được phân tích thành phần bề mặt bằng phổ XPS để xác định trạng thái oxy hóa của arsen trước và sau khi hấp phụ. Hình 7 trình bày kết quả phổ XPS lõi của các nguyên tố Fe, Mn và As. Bảng 3 trình bày các kết quả tính toán tương ứng ĐKTN:  $m = 0,1$  g,  $V_{dd} = 50$  mL, thời gian lắc: 24 h, pH = 5, [As(V)] = 30 mg/L; [As(III)] = 30 mg/L, nhiệt độ = 25 °C



Hình 7: Phổ XPS lõi Fe<sub>2p</sub>, Mn<sub>2p</sub> và As<sub>3d</sub> của vật liệu Fe-Mn/D sau khi hấp phụ As(III) (a, b, c) và As(V) (d, e, f)

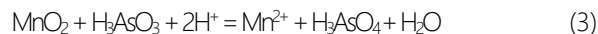
Kết quả ở bảng 3 cho thấy bề mặt Fe-Mn/D sau khi hấp phụ As(III) tồn tại hai dạng As(V) và As(III) với tỷ lệ gần tương đương nhau, trong khi đó, thành phần của các trạng thái của oxy hóa của Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> và Mn<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> thay đổi so với ban đầu. Điều này cho thấy, trong quá trình hấp phụ đã có sự oxy hóa As(III) thành As(V) trên vật liệu Fe-Mn/D. Hiện tượng hấp phụ/oxy hóa As(III) cũng đã được quan sát bởi một số tác giả khi nghiên cứu sự hấp phụ As(III) bằng MnO<sub>2</sub> [4], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub>/diatomite [5], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub>/Zeolite [8].

Bảng 3: Dữ liệu phổ XPS lõi Fe<sub>2p</sub>, Mn<sub>2p</sub> và As<sub>3d</sub> của vật liệu Fe-Mn/D sau khi hấp phụ As(III) và As(V)

Trạng thái oxy hóa	Fe <sub>2p<sub>3/2</sub></sub>		Mn <sub>2p<sub>3/2</sub></sub>		As <sub>3d<sub>5/2</sub></sub>	
	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>	As <sup>3+</sup>	As <sup>5+</sup>
Fe-Mn/D sau khi hấp phụ As(V)	709,04 eV (17,78%)	710,78 eV (82,22%)	642,03 eV (78,14%)	645,74 eV (21,86%)	-	45,10 eV (100%)
Fe-Mn/D sau khi hấp phụ As(III)	708,00 eV (58,25%)	710,04 eV (41,75%)	641,30 eV (49,98%)	644,04 eV (50,02%)	44,41 eV (54,31%)	45,36 eV (45,69%)

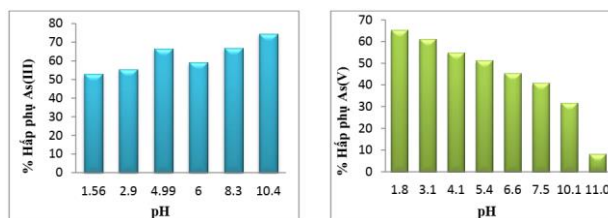
Một điều thú vị là As(III) có độc tính hơn As(V) rất nhiều và thông thường sự hấp phụ As(V) dễ dàng hơn sự hấp phụ As(III) trên các vật liệu [5], [7]. Sự tự oxy hóa As(III) thành As(V) có thể đóng góp một phần đến khả năng hấp phụ As(III) của vật liệu này. Tác nhân oxy

hóa As(III) được cho là MnO<sub>2</sub>. Các phản ứng tương tự có thể xảy ra trên bề mặt Fe-Mn/D theo đề nghị của các tác giả [9], [10] như sau:



### Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ As(III) và As(V) của vật liệu Fe-Mn/D

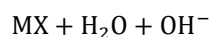
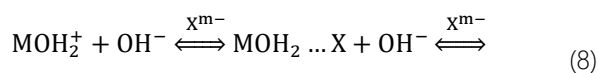
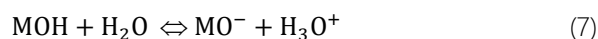
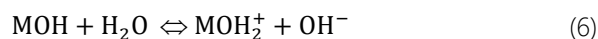
pH của dung dịch cũng ảnh hưởng đáng kể vào khả năng hấp phụ As(III) và As(V) như trình bày trong hình 8. Kết quả cho thấy rằng hiệu suất hấp phụ As(III) tăng, ngược lại hiệu suất hấp phụ As(V) giảm đáng kể khi pH tăng.



Hình 8: Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ As(III) và As(V)

ĐKTN: m = 0,1 g, V<sub>dd</sub> = 50 mL, pH = 5, [As(III)] = 30 mg/L, [As(V)] = 30 mg/L, thời gian lắc: 24 h, nhiệt độ = 25 °C

Kết quả xác định điểm đẳng điện của vật liệu Fe-Mn/D trong môi trường có chất điện ly nền NaCl 0,1 M là pHPZC = 4,5. Dạng ổn định của As(V) là H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> với pH = 0-2; H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> với pH = 2-7; HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> với pH = 7-12; AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> với pH = 12-14 [11]. Nhóm hydroxyl bao gồm Fe-OH, Mn-OH trên bề mặt diatomite có thể nhận hoặc cho proton tùy theo pH dung dịch tạo nên bề mặt tích điện khác nhau. Ở pH thấp (< pHPZC), diễn ra quá trình (6) làm cho bề mặt tích điện dương và tương tác tĩnh điện làm gia tăng khả năng hấp phụ anion trên bề mặt diatomite bị biến tính như phương trình (8). Các anion liên kết với bề mặt diatomite theo dạng phức cầu ngoại (outer sphere complex) [12].

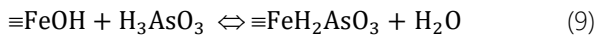


Trong khi đó tại pH cao (> pHPZC). Sự giải phóng proton (deprotonation) sẽ gia tăng tạo nên bề mặt tích điện âm (MO<sup>-</sup>) (phản ứng (7)), tạo nên lực đẩy tĩnh điện với các anion arsen. Ngoài ra, một lượng lớn nhóm hydroxyl có thể tạo ra sự hấp phụ cạnh tranh với

As(V) làm giảm khả năng hấp phụ. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu trước đây của Mohapatra và cộng sự [13].

Dạng tồn tại As(III) ở pH = 0-9 chủ yếu là H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, trong khi đó ở pH > 9 thì các dạng anion như H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup> chiếm ưu thế. Nghiên cứu gần đây của Knoerr [3] cho thấy sự hấp phụ As(III) trên sắt (III) hydroxyt xảy ra do sự tạo thành phức cầu nội thông qua quá trình trao đổi phối tử liên quan đến nhóm -OH<sup>-</sup> và -OH<sub>2</sub> Trên cơ sở

dữ kiện nhiệt động học, Clifford và cộng sự [14] đã tính toán hằng số tốc độ phản ứng K<sub>r</sub> của các phức tạo thành ≡FeH<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub> và ≡FeHAsO<sub>3</sub><sup>-</sup> lần lượt là 10<sup>4</sup> và 2,2x10<sup>4</sup>. Các phương trình phản ứng như sau:



Hằng số tốc độ phản ứng cao giải thích cho ái lực lớn của các dạng anion As(III) với bề mặt âm bất kể lực đẩy tĩnh điện. Lý do này giải thích cho vật liệu Fe-Mn/D có khả năng hấp phụ As(III) tăng khi pH của môi trường tăng. Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ As(III) khác nhau tùy thuộc vào từng loại vật liệu. Xu và cộng sự [15] đã nghiên cứu khả năng hấp phụ As(III) trên các loại đất sét khác nhau. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ tăng, khi pH tăng từ 2-7. Trong khi đó, trên vật liệu lai zirconium polyacryamide [16], thì dung lượng hấp phụ giảm khi pH tăng. Đối với oxit sắt vô định hình và goethit, dung lượng hấp phụ As(III) tăng đến pH = 8 sau đó giảm khi pH tiếp tục tăng. Trong khi đó dung lượng hấp phụ As(III) lại tăng mạnh khi pH tăng từ 2 đến 10.

**Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ**

Đẳng nhiệt hấp phụ được nghiên cứu ở nhiệt độ phòng và ở các pH khác nhau. Ba mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich, Freundlich biến đổi ở dạng phi tuyến được sử dụng nghiên cứu.

Mô hình Langmuir  $q_e = \frac{q_m K_L}{1 + K C_e}$  (11)

Mô hình Freundlich  $q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$  (12)

Mô hình Freundlich biến đổi  $q_e = K_F C_e^{\left(\frac{1}{n}-1\right)}$  (13)

Trong đó, q<sub>m</sub> là dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp; K<sub>L</sub> là hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir. K<sub>F</sub> và n là các hằng số Freundlich. Trong mô hình Freundlich biến đổi, dung lượng hấp phụ cực đại q<sub>max</sub> có thể tính theo

phương trình Hasley [9] dẫn xuất từ phương trình Freundlich:

$$q_m = \lim_{C_e \rightarrow C_0} K_F C_e^{\frac{1}{n}}, \text{ hay } q_m = \lim_{C_e \rightarrow C_0} K_F C_e^{\left(\frac{1}{n}-1\right)} \quad (14)$$

Độ tương thích của mô hình được đánh giá bằng hệ số R<sup>2</sup>

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (15)$$

Trong đó SSE là tổng bình phương của sai số mô hình; SST là tổng bình phương sai số tổng. SSE càng gần đến 0 hay R<sup>2</sup> càng gần đơn vị thì sự tương thích của mô hình với thực nghiệm càng cao. Các tham số của các phương trình trên được xác định bằng công cụ Solver add-in của Microsoft Excel.

Bảng 4: Giá trị các tham số của các mô hình hấp phụ arsen ở các giá trị pH khác nhau

a. Mô hình Langmuir				
Thông số	As(III)			
pH	3,5	5,0	6,8	9,5
q <sub>m</sub> (mg/g)	6,31	20,69	21,04	29,30
K <sub>L</sub>	0,506	0,027	0,064	0,029
SSE	5,636	2,520	13,72	15,45
R <sup>2</sup>	0,846	0,809	0,802	0,636

b. Mô hình Freundlich				
Thông số	As(III)			
pH	3,5	5,0	6,8	9,5
q <sub>m</sub> (mg/g)	11,42	12,15	13,44	25,18
K <sub>F</sub>	0,025	0,175	2,756	0,082
n	0,537	0,784	2,078	0,574
R <sup>2</sup>	0,800	0,990	0,802	0,975

c. Mô hình Freundlich biến đổi				
Thông số	As(III)			
pH	3,5	5,0	6,8	9,5
K <sub>F</sub>	0,025	0,170	2,756	0,021
n	0,349	0,437	0,675	0,310
q <sub>m</sub> (mg/g)	11,42	12,22	14,87	31,40

SSE	7,332	0,139	10,697	8,001
R <sup>2</sup>	0,800	0,996	0,960	0,973

Như đã trình bày, pH ảnh hưởng rất lớn đến khả năng hấp phụ các dạng oxi hóa của arsen, do vậy nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ được thực hiện ở các giá trị pH khác nhau từ 3,5-9,5. Kết quả được trình bày ở bảng 4 cho thấy, vật liệu Fe-Mn/D thể hiện khả năng hấp phụ tốt As(III) (dạng Arsenite) và mô hình Freundlich biến đổi mô tả tốt kết quả thực nghiệm với hệ số R<sup>2</sup> cao. Số liệu thực nghiệm tuân theo mô hình Freundlich

chỉ ra rằng bề mặt vật liệu Fe-Mn/D gồ ghề, và có những tâm năng lượng bề mặt khác nhau.

Cũng từ bảng 4, có thể thấy kết quả tính toán dung lượng hấp phụ As(III)  $q_m$  của vật liệu Fe-Mn/D từ mô hình Freundlich biến đổi cũng cho thấy vật liệu Fe-Mn/D có khả năng hấp phụ As(III) với  $q_m$  ở các giá trị pH 3,5; 5;0; 6,8; 9,5 lần lượt: 11,42; 12,22; 14,87; và 31,40 mg/g là khá cao so với các vật liệu đã được công bố [17], [18], [19], [20]. đặc biệt khả năng hấp phụ/oxy hóa chuyển hóa arsenite có độc tính cao thành arsenate có độc tính thấp hơn, làm cho vật liệu này có nhiều tiềm năng ứng dụng trong công nghiệp để loại bỏ nhanh chóng và hiệu quả arsen trong nước.

## Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu Fe-Mn/D bằng cách biến tính diatomite Phú Yên bằng oxit hỗn hợp. Vật liệu biến tính đã được đặc trưng về cấu trúc bề mặt, thành phần pha, thành phần nguyên tố và trạng thái oxi hóa của chúng trong vật liệu.

Đã khảo sát khả năng hấp phụ và ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ các dạng As(III) và As(V) trong nước của vật liệu Fe-Mn/D. Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ As(V) tăng khi pH giảm và ngược lại khả năng hấp phụ As(III) tăng khi pH tăng. Kết quả nghiên cứu cũng cho phép góp phần làm rõ cơ chế của quá trình hấp phụ vào vật liệu Fe-Mn/D. Với As(V) là do lực hút tĩnh điện giữa các anion arsenate với bề mặt tích điện dương của vật liệu và với As(III) là do sự tạo thành phức cầu nội thông qua quá trình trao đổi phối tử liên quan đến nhóm -OH<sup>-</sup> và -OH<sub>2</sub>. Việc khảo sát cũng đã chỉ ra trong quá trình hấp phụ As(III) xảy ra sự oxy hóa As(III) thành As(V) bởi tác nhân MnO<sub>2</sub>.

Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ chỉ ra mô hình Freundlich biến đổi mô tả tốt nhất quá trình hấp phụ

As(III) từ dung dịch nước vào vật liệu biến tính Fe-Mn/D. Từ mô hình này, có thể tính được dung lượng hấp phụ là khá cao so với các vật liệu đã được nghiên cứu.

## Tài liệu tham khảo

1. Phan Đông Pha, Lê Thị Nghinh, Kiều Quý Nam, Nguyễn Xuân Huyền (2007), Tạp chí Địa chất, loạt A, số 299, 3-4, 50-59
2. Hossam Elden Galal Morsy Mohamed Bakr, Asian J. Mater. Sci. 2 (3) (2010) 121-136, <https://doi.org/10.3923/ajmskr.2010.121.136>
3. R. Knoerr, J. Brendlé, B. Lebeau, H. Demais, Micro. Meso. Mater., 169 (2013) 185-191. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.036>
4. Y. Du, G. Zheng, J. Wang, L. Wang, J. Wu, H. Dai, Micro. Meso. Mater., 200 (2014) 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.07.043>
5. F. Chang, J. Qu, H. Liu, R. Liu, X. Zhao, J. Col. Interf. Sci. 338 (2009) 353-358. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.049>
6. Andrew T. Young, Appl. Optics 20 (4) (1981), 533-535, <https://doi.org/10.1364/AO.20.000533>
7. V. Ramaswamy, P. Shah, K. Lazar, A.V. Ramaswamy, Catal. Surv. Asia 12 (2008), 283 – 309 <https://doi.org/10.1007/s10563-008-9060-6>
8. S. Kong, Y. Wang, H. Zhan, S. Yuan, M. Yu, M. Liu, Water Environ. Res. 86(2) (2014) 147-155. <https://doi.org/10.2175/106143013x13807328849170>
9. Bruce A. Manning, Scott E. Fendorf, Bostick, Benjamin; and Donald L. Suarez, Environ. Sci. Technol. 36(5) (2002) 976-981. <https://doi.org/10.1021/es0110170>
10. H.W.Nesbitt, G.W.Canning, G.M.Bancroft. Geo. et Cosmo. Acta 62 (12) (2009) 2097-2110. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00146-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00146-X)
11. F. Sh. Zhang, H. Itoh Chemosphere 60(3) (2005) 319-325. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.019>
12. D. Kang, X. Yu, S. Tong, M. Ge, J. Zuo, C. Cao, W. Song, Chem. Eng. J., 228 (2013), 731-740, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.041>
13. M. Mohapatra, D. Hariprasad, L. Mohapatra, S. Anand, B.K. Mishra, Appl. Surf. Sci., 258 (10) (2012), 4228-4236. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.047>
14. D.A. Clifford, C.C. Lin, Arsenic (III) and arsenic(V) Removal from drinking water in San Ysidro, New Mexico, USEPA Project Summary, 1991, EPA/600/S2-91/011
15. R. Xu, Y. Wang, D. Tiwari, H. Wang, J. Environ. Sciences (China), 21 (7) (2009)

- 927-932. [https://doi.org/10.1016/S1001-742\(08\)62363-3](https://doi.org/10.1016/S1001-742(08)62363-3)
16. S. Mandal , M.K. Sahu, R.K. Patel, Water Res. Ind., 4 (2013) 51-67  
<https://doi.org/10.1016/j.wri.2013.09.003>
17. Y. Chammui, P. Sooksamiti, W. Naksata, S. Thiansem, O. A. Arqueropanyo, Chem. Eng. J., 240 (2014) 202-210.
- <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.083>
18. W. Samsuri, F. Sadegh-Zadeh, B. J. Seh-Bardan, J. Environ. Chem. Eng., 1 (2013) 981-988.  
<https://doi.org/10.1007/s13762-013-0291-3>
19. T. F. Lin, J. K. Wu, Wat. Res., 35(2001) 2049-2057.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00467-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00467-X)
20. H. Zhu, J. Jia, X. Wu, H. Wang , J.Hazard. Mater., 172 (2009) 1591–1596.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.031>