

Nghiên cứu chế tạo vermiculite giãn nở sử dụng tác nhân H₂O₂ và vi sóng ứng dụng cho hấp phụ Asen trong nước

Khuất Hoàng Bình^{1*}, Nguyễn Văn Huy¹, Nguyễn Minh Việt², Lê Đức Dương¹

¹Viện Hóa học – Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, 17 Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam;

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Đ. Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam.

*Tác giả liên hệ: hbinhkh@gmail.com

Nhận bài: 10/9/2024; Hoàn thiện: 06/11/2024; Chấp nhận đăng: 12/12/2024; Xuất bản: 25/12/2024.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.100.2024.77-82>

TÓM TẮT

Trong số các công nghệ đã được nghiên cứu để loại bỏ các anion gây ra do ô nhiễm Arsen, phương pháp hấp phụ đã nhận được sự quan tâm đáng kể. Vermiculite (VER) là loại khoáng sét có trữ lượng dồi dào, giá thành thấp, thân thiện với môi trường và được đánh giá là vật liệu hấp phụ tiềm năng để loại bỏ Arsen khỏi môi trường nước. Trong công trình này, VER giãn nở được nghiên cứu để hấp phụ Arsen(V) trong nước. Ảnh hưởng của nồng độ, thời gian tới hiệu suất hấp phụ được khảo sát chi tiết và đầy đủ. Khả năng hấp phụ tối đa của VER giãn nở đối với As(V) là 17,123 mg.g⁻¹, thời gian hấp phụ bão hòa trong khoảng 120 phút. Các kết quả mô hình động học cho thấy các quá trình hấp phụ tuân theo động học bậc hai.

Từ khóa: Vermiculite giãn nở; Hấp phụ; H₂O₂.

1. GIỚI THIỆU

Asen và các hợp chất của chúng là những chất có độc tính cao, có thể tích lũy và gây ung thư gây nguy hiểm cho con người và động vật [1]. Ô nhiễm As có thể do tự nhiên hay do sự gia tăng nhanh chóng của các hoạt động đô thị hóa và công nghiệp hóa. Mỗi năm, hơn 60.000 tấn As được phát thải vào môi trường [2]. Vì vậy, việc xử lý các nguồn ô nhiễm asen đang được sự quan tâm lớn của các nhà khoa học. Có nhiều phương pháp xử lý đã được nghiên cứu như oxy hóa, keo tụ, kết tủa, lọc màng, chiết, xử lý sinh học,... [3-5]. Tuy nhiên, mỗi phương pháp đều có hạn chế như chi phí cao, quy trình phức tạp, hiệu quả thấp hoặc yêu cầu hóa chất và năng lượng cao. Phương pháp hấp phụ được sử dụng phổ biến do có một số ưu điểm là mang lại hiệu quả cao, đơn giản, kinh tế [1, 6].

Khoáng Vermiculite (VER) có trữ lượng dồi dào, giá thành thấp, thân thiện với môi trường. Chúng được sử dụng như một vật liệu hấp phụ trong xử lý môi trường do có diện tích bề mặt riêng lớn, tích điện âm, khả năng trao đổi cation cao [7]. Tuy nhiên, hiệu quả hấp phụ đối với As của VER tự nhiên là tương đối thấp [8]. Khi VER ở trạng thái giãn nở sẽ tạo thành vật liệu xốp có diện tích bề mặt riêng lớn hơn, khả năng trao đổi ion mạnh mẽ hơn. Trong nghiên cứu này sẽ sử dụng VER giãn nở để tăng hiệu quả hấp phụ As trong môi trường nước. Vật liệu VER giãn nở được tổng hợp khi sử dụng tác nhân H₂O₂ kết hợp với vi sóng.

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Hóa chất, thiết bị

- Hóa chất: Khoáng Vermiculite (4-8 mm, Việt Nam), H₂O₂ (30%, Trung Quốc), Na₂HAsO₄.7H₂O (Ấn Độ).

- Thiết bị:

Tủ sấy; thiết bị vi sóng, cân phân tích HR 200, thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS, thiết bị phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), kính hiển vi điện tử quét (SEM), thiết bị đo diện tích bề mặt riêng (BET).

2.2. Phương pháp

2.2.1. Phương pháp tổng hợp Vermiculite giãn nở

Trước đó, chúng tôi đã nghiên cứu quy trình tổng hợp VER giãn nở bằng phương pháp hóa học (sử dụng tác nhân H_2O_2) kết hợp với vi sóng [9] và sẽ áp dụng các điều kiện đã khảo sát được vào trong trong nghiên cứu này. Quy trình tổng hợp vật liệu:

Cân 1g Vermiculite (VER) cho vào đĩa petri (d=120 mm) có chứa 6ml H_2O_2 (30%), để yên ở nhiệt độ phòng, sau 60 phút mang đi ủ nhiệt ở $60^\circ C$ trong 90 phút. Tiếp theo, vật liệu được đem đi vi sóng 5 lần, mỗi lần 1 phút sau đó sấy khô ở $120^\circ C$ trong 60 phút.

2.2.2. Khảo sát quá trình hấp phụ

a. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ As(V)

Thêm 0,1 g VER giãn nở vào các bình nón chứa 50 mL dung dịch As(V) có nồng độ lần lượt là 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 mg/L. Hỗn hợp được đậy kín để tránh bay hơi, lắc ở tốc độ 150 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong 300 phút. Dung dịch sau hấp phụ được lọc qua màng lọc kích thước $0,45 \mu m$ và mang đi kiểm tra nồng độ As bằng thiết bị AAS. Các số liệu thu được làm cơ sở để nghiên cứu xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ.

b. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Thêm 0,1 g VER giãn nở vào bình nón có chứa 50 mL dung dịch As(V) nồng độ 10 mg/L. Tiến hành thí nghiệm như mục trên với các khoảng thời gian hấp phụ là 10, 20, 40, 60, 90, 120, 180 phút. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ theo thời gian được dùng để làm dữ liệu nghiên cứu động học của quá trình.

c. Khảo sát động học hấp phụ

Đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ As(V) được đánh giá qua hai mô hình:

$$\text{Langmuir: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich: } \log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Động học quá trình hấp phụ đánh giá thông qua 2 mô hình động học biểu kiến:

$$\text{Mô hình bậc 1: } \log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\text{Mô hình bậc 2: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

d. Khảo sát khả năng tái sử dụng vật liệu

Thêm 0,1 g VER giãn nở vào bình nón có chứa 50 mL dung dịch As(V) nồng độ 10 mg/L. Hỗn hợp được đậy kín, lắc ở tốc độ 150 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Sau 90 phút, lọc dung dịch qua màng lọc kích thước $0,45 \mu m$ và mang đi kiểm tra nồng độ As bằng thiết bị AAS. Sau mỗi lần hấp phụ, thu hồi vật liệu hấp phụ, giải hấp bằng dung dịch NaOH 1M, rửa lại nhiều lần bằng nước cất và sấy khô, tái sử dụng cho thí nghiệm sau.

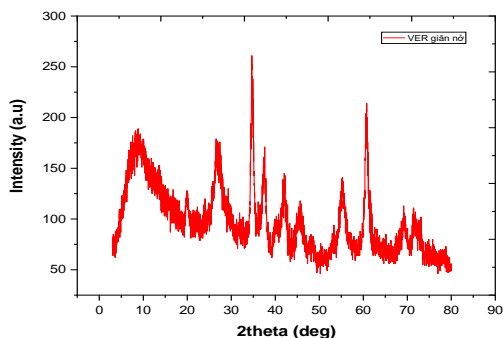
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu Vermiculite giãn nở

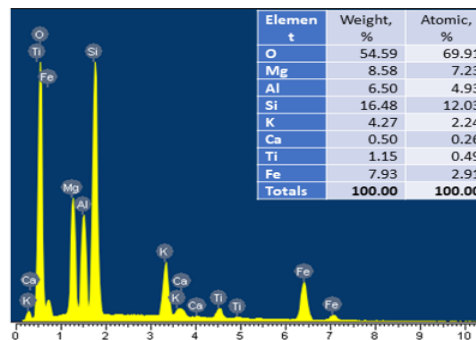
Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X được hiển thị trong hình 1. Mẫu XRD có dạng tương tự như các công trình đã được công bố trước đây về VER giãn nở, với các đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta=8.82^\circ$, $27,2^\circ$ và $34,32^\circ$ tương ứng với khoảng cách d là $14,5\text{\AA}$, $3,3\text{\AA}$, $2,6\text{\AA}$ [10]. Các đỉnh nhiễu xạ khác được mô tả cho các tạp chất khác nhau như talc, cordierite và các loại đất sét khác có trong vật liệu.

Phổ EDX của VER giãn nở được thể hiện trong hình 2. Thành phần hóa học của VER chủ yếu bao gồm SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , K_2O và TiO_2 . Có thể thấy, thành phần hóa học và, tỷ lệ của các nguyên tố này dưới dạng oxit phù hợp với các tài liệu công bố trước đó [11].

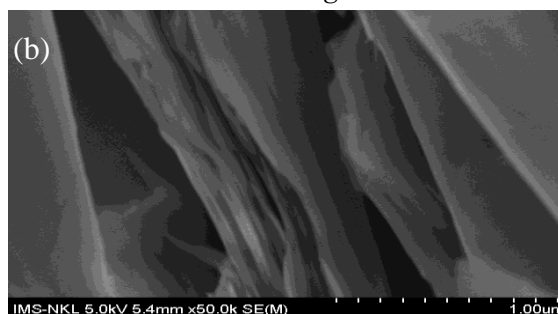
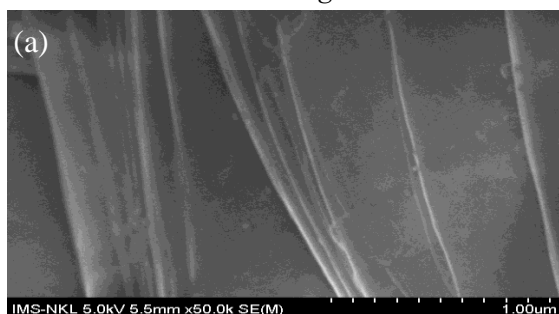
Hình ảnh SEM cho thấy hình thái của Vermiculite ở trạng thái tự nhiên và giãn nở đều có cấu trúc dạng tấm (hình 3). Quan sát VER ở trạng thái giãn nở cho thấy chúng đã bị tách lớp tạo thành vật liệu xốp. Sau khi các phân tử hydro peroxide được thêm vào không gian giữa các lớp của VER, với sự có mặt phân tử nước cùng với chất xúc tác của Fe^{2+} và một số cation hydrat khác sẽ bị phân hủy tạo thành khí nên có thể tạo ra áp suất trong không gian giữa các lớp của VER làm tăng khoảng cách giữa các lớp và gây ra sự giãn nở VER [11]. Hơn nữa, khi kết hợp với vi sóng làm cho quá trình giãn nở diễn ra hiệu quả hơn và tạo ra VER “xốp” với tốc độ giãn nở cao hơn.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của VER giãn nở.



Hình 2. Phổ tán xạ năng lượng tia X của VER giãn nở.



Hình 3. Ảnh SEM của VER tự nhiên (a) và giãn nở (b).

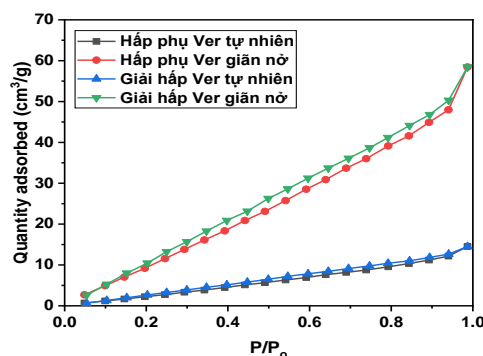
Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của VER ở hai trạng thái cũng cho thấy VER ở trạng thái giãn nở có diện tích bề mặt riêng (42,5013 m^2/g) lớn hơn khi ở trạng thái tự nhiên (0,9929 m^2/g). VMT giãn nở không chỉ sở hữu cấu trúc lỗ xốp và diện tích bề mặt riêng lớn được xem như vật liệu khung cho các chất hấp phụ bề mặt, mà còn chứa các điểm hoạt hóa bề mặt có thể liên kết và hấp phụ một số các chất đặc trưng.

3.2. Khảo sát quá trình hấp phụ

3.2.1. Khảo sát động học hấp phụ

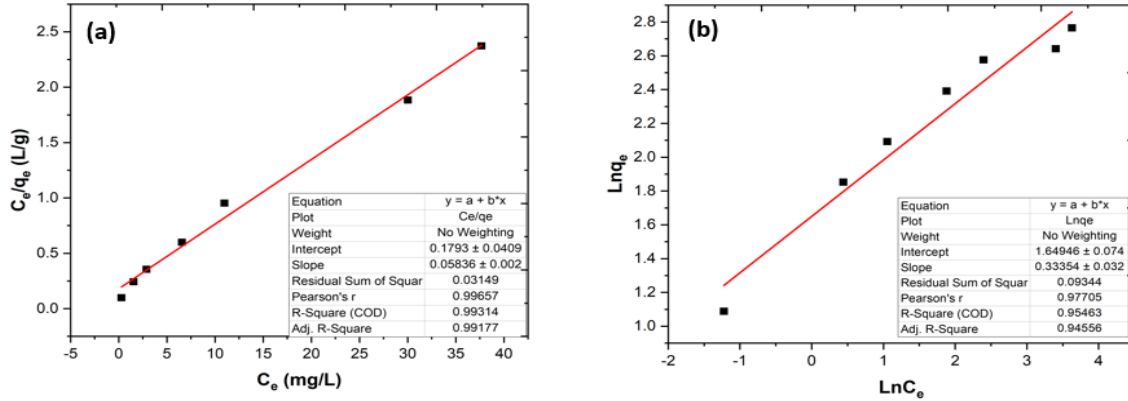
a. Khảo sát mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Một trong những đặc điểm quan trọng nhất để đánh giá hiệu suất của chất hấp phụ là dung lượng tối đa của chất hấp phụ mà một chất hấp



Hình 4. Đồ thị hấp phụ và giải hấp VER tự nhiên và giãn nở.

phụ có thể hấp phụ được. Các số liệu thu được sẽ làm cơ sở để xây dựng theo các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich được tính toán dựa vào phương trình (1), (2) thu được như sau:



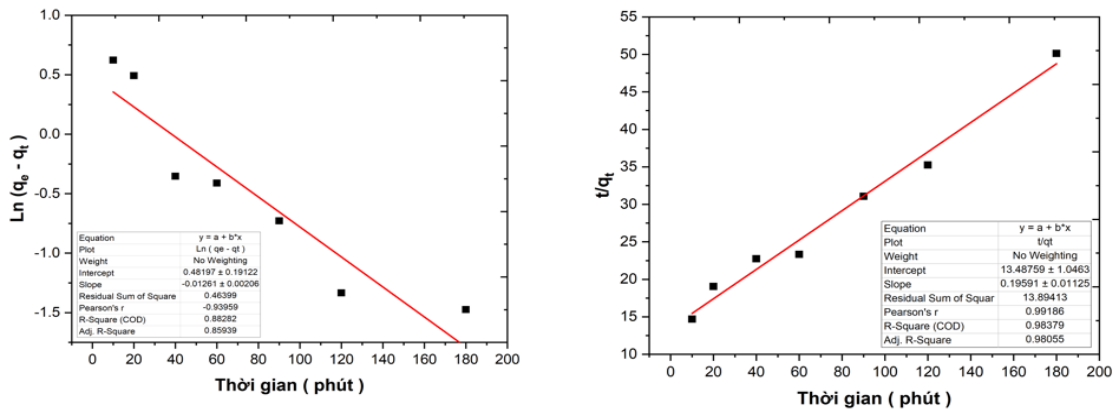
Hình 5. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir (a), Freundlich (b).

	Langmuir		Freundlich		
q_m (mg/g)	b	R^2	n	k_f	R^2
17,1232	0,3257	0,9931	2,9985	44,6169	0,9546

Mô hình Langmuir (hình 5a) có hệ số hồi quy $R^2 = 0,9931$ gần tới giá trị chuẩn 1 hơn so với $R^2 = 0,9546$ của mô hình Freundlich (hình 5b). Như vậy, có thể thấy mô hình Langmuir là phù hợp hơn, quá trình hấp phụ là đơn lớp. Khả năng hấp phụ tối đa của vật liệu được tính toán từ mô hình Langmuir là 17,123 mg/g. Khả năng hấp phụ của VER giãn nở đối với As(V) có thể được giải thích bằng việc khi giãn nở lên thì diện tích bề mặt riêng, độ xốp và kích thước hạt tăng.

b. Khảo sát động học hấp phụ

Động học hấp phụ là những đặc tính rất quan trọng giúp dự đoán hiệu suất hấp phụ của chất hấp phụ. Ở đây, các mô hình động học giả định bậc 1 (hình 6a) và bậc 2 (hình 6b) đã được sử dụng để nghiên cứu sự hấp phụ As(V) của vật liệu.



Hình 6. Mô hình giả định động học bậc 1 (a), bậc 2 (b).

Các thông số động học được tính toán dựa vào các phương trình (3), (4):

	Mô hình động học bậc 1			Mô hình động học bậc 2		
q_e (mg/g)	k_1 (phút ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.phút)	R^2	
3,0338	0,029	0,8828	5,1046	$2,845 \times 10^{-3}$	0,9837	

Có thể thấy, các hệ số tin cậy của mô hình động học biểu kiến bậc hai lớn hơn nhiều so với của

mô hình bậc nhất. Dung lượng hấp phụ cân bằng tính toán được từ phương trình động học bậc 2 đều gần so với giá trị thực nghiệm ($q_e=5,5502$ mg/g) hơn phương trình động học bậc 1. Hệ số tương quan của mô hình động học giả định bậc một là thấp ($R^2 = 0,8828$), với sự khác biệt đáng kể giữa giá trị q_e thực nghiệm và giá trị q_e tính toán (3,0338 mg/g). Như vậy, mô hình động học bậc 2 phù hợp, điều này có thể suy đoán hấp phụ hóa học chiếm vai trò chủ đạo.

3.2.2. Khả năng tái sử dụng vật liệu

Vật liệu hấp phụ VER giãn nở sau mỗi lần hấp phụ được thu hồi và giải hấp. Kết quả khảo sát khả năng tái sử dụng vật liệu được thể hiện trong hình 7. Có thể thấy, hiệu suất loại bỏ As giảm khoảng 20% sau 4 chu kì sử dụng vật liệu.

4. KẾT LUẬN

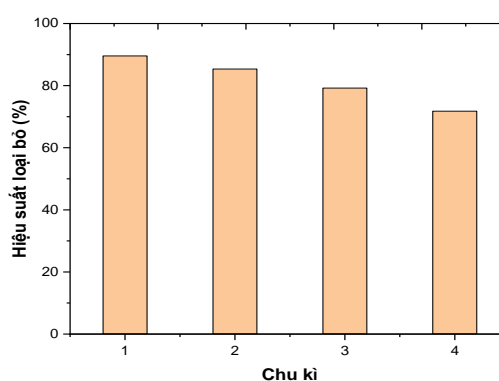
Vermiculite giãn nở đã được chế tạo thành công bằng cách sử dụng tác nhân H_2O_2 (30%) với sự hỗ trợ của lò vi sóng. Vật liệu chế tạo có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt khoảng $42,5013$ m²/g, có khả năng hấp phụ As(V) tốt. Khảo sát quá trình hấp phụ của As với vật liệu VER giãn nở cho thấy mô hình Langmuir phù hợp với các dữ liệu thực nghiệm cao hơn so với mô hình Freundlich, dung lượng hấp phụ cực đại As là $17,12$ mg/g. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình động học bậc 2. VER giãn nở được xem là một chất hấp phụ đầy tiềm năng cho việc xử lý môi trường trong ứng dụng thực tiễn.

Bài báo này đã được báo cáo tại Hội thảo khoa học Quốc gia “Ứng dụng Công nghệ cao vào thực tiễn” năm 2024.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn sự tài trợ kinh phí từ đề tài cấp Bộ TNMT.2024.05.09.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Bakshi, S.; Banik, C.; Rathke, S.J.; Laird, D.A, “Arsenic sorption on zero-valent iron-biochar complexes”, *Water Res*, Vol.137, 153-163 (2018).
- [2]. Sarkar, A.; Paul, B, “The global menace of arsenic and its conventional remediation-A critical review”, *Chemosphere*, Vol.158, 37-49 (2016).
- [3]. Ali, I, “The Quest for Active Carbon Adsorbent Substitutes: Inexpensive Adsorbents for Toxic Metal Ions Removal from Wastewater”, *Sep. Purif. Rev*, Vol. 39, 95–171, (2010).
- [4]. Yu, Y.; Zhao, C.W.; Wang, Y.G.; Fan, W.H.; Luan, Z.K, “Effects of ion concentration and natural organic matter on arsenic(V) removal by nanofiltration under different transmembrane pressures”, *J. Environ. Sci*, Vol.25, 302–307, (2013).
- [5]. Wang, Y.X.; Duan, J.M.; Liu, S.X.; Li, W.; van Leeuwen, J.; Mulcahy, D, “Removal of As(III) and As(V) by ferric salts coagulation-Implications of particle size and zeta potential of precipitates”, *Sep. Purif. Technol*, Vol.135, 64-71, (2014).
- [6]. Wang, S.S.; Gao, B.; Zimmerman, A.R.; Li, Y.C.; Ma, L.; Harris, W.G.; Migliaccio, K.W, “Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite”, *Bioresour. Technol*, Vol. 175, 391–395, (2015).
- [7]. Martynkova, G.S.; Valaskova, M.; Capkova, P.; Matejka, V, “Structural ordering of organovermiculite: Experiments and modeling”, *J. Colloid Interface Sci*, Vol. 313, 281-287, (2007).
- [8]. Su, X.L.; Ma, L.Y.; Wei, J.M.; Zhu, R.L, “Structure and thermal stability of organo-vermiculite”, *Appl. Clay Sci*, Vol.132, 261-266, (2016).
- [9]. N.V Huy, K.H Bình, T.V Chinh, N.T.H Phương, V.T Thiện, Đ.T Trang, N.T.H Phương, V.T Hàng, T.V Hoài, L.Đ Dương, “Nghiên cứu chế tạo vật liệu vermiculite giãn nở sử dụng vi sóng và tác nhân H_2O_2 ứng dụng làm vật liệu hấp phụ”, *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam*, Vol.13, 95-99, (2024).



Hình 7. Khả năng tái sử dụng vật liệu VER giãn nở.

- [10]. Barczewski M et al, “Comprehensive Analysis of the Influence of Expanded Vermiculite on the Foaming Process and Selected Properties of Composite Rigid Polyurethane Foams”, Polym (Basel), Vol. 14, 22, (2022).
- [11]. Vašina M et al, “Sound absorption study of raw and expanded particulate vermiculites”, Appl Phys A, Vol. 122, 12, (2016).

ABSTRACT

Fabrication of expanded vermiculite using the mixed methods of microwave and H₂O₂ agents for arsenic adsorption in water

Among the technologies that have been studied to remove anions caused by Arsenic pollution, adsorption has received considerable attention. Vermiculite (VER) is a clay mineral that is abundant, low cost, environmentally friendly and is considered a potential adsorbent material for removing Arsenic from aqueous environments. In this work, expanded VER was studied for the adsorption of Arsenic(V) in water. The effects of concentration and time on adsorption efficiency were investigated in detail and fully. The maximum adsorption capacity of expanded VER for As(V) was 17.123 mg.g⁻¹, and the saturation adsorption time was about 120 minutes. The kinetic model results showed that the adsorption processes followed second-order kinetics.

Keywords: Expanded Vermiculite; Adsorption; H₂O₂.