

## **NGHIÊN CỨU CỐ ĐỊNH Zr(IV) TRÊN ỐNG CACBON NANO ĐA LỚP ĐỂ XỬ LÝ ASEN TRONG NƯỚC**

*Đến tòa soạn 15 - 10 - 2013*

**Đào Thị Phương Thảo**

*Bộ môn Hóa – Khoa Hóa lý kỹ thuật – HVKTQS*

**Đỗ Quang Trung, Nguyễn Văn Nội, Nguyễn Thị Hồng, Nguyễn Thị Mai Anh**

*Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội.*

**Nguyễn Mạnh Tường, Nguyễn Trần Hùng**

*Viện Hóa học và Công nghệ vật liệu – 17 Hoàng Sâm Hà Nội*

### **SUMMARY**

#### **INVESTIGATION OF IMMOBILIZING Zr(IV) ON MULTIWALL CARBON NANOTUBES FOR THE TREATMENT OF ARSENIC IN WATER**

*New material Zr(IV) immobilized on cacbon nanotubes for the removal of Arsenic in waters have been investigated and synthesized. The experiental results showed that Zr(IV) compounds were immobilized on cacbon nanotubes at room temperature, pH = 1.6 to 2 in 5 hours. The high adsorbent capacity of synthesized material comparing to Zr(IV) loaded on activated charcoal and original cacbon nanotubes... The effect of amount of Zr(IV) loaded on cacbon nanotubes to remove asennic ions from waters have been examined. The synthesized Zr(IV) immobilized on cacbon nanotubes can be applied to treat contaminated water sources.*

#### **1. MỞ ĐẦU**

Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ để loại bỏ các hợp chất của asen trong các nguồn nước đang rất được quan tâm. Nhiều nghiên cứu cho thấy sử dụng các hợp chất của Zr trong xử lý môi trường rất hiệu quả vì các hợp chất của Zr vừa có trung tâm axit vừa có trung tâm bazơ nên có ái lực rất mạnh với các oxi-anion của

asen và selen [1]. Do đó, chúng tôi nghiên cứu cố định Zr(IV) trên ống cacbon nano đa lớp (MWCNTs) để xử lý Asen trong nước. Kết quả cho thấy vật liệu t-ZrO<sub>2</sub>-f-MWCNTs với hàm lượng 4.548% ZrO<sub>2</sub> cho hiệu quả hấp phụ As(III) tốt nhất và có thể ứng dụng trong thực tế xử lý ô nhiễm asen trong các nguồn nước [4]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các

kết quả nghiên cứu cố định Zr(IV) trên cacbon nano đa lớp và khảo sát khả năng xử lý asen trong môi trường nước.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 1. Hóa chất và Phương pháp nghiên cứu

- Các hóa chất sử dụng trong thực nghiệm:  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , Asen, HCl,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ... tinh khiết phân tích(Merk), ống cacbon nano đa lớp có đường kính từ 30-50 nm và chiều dài 10-30  $\mu\text{m}$ , độ tinh khiết 95% được sản xuất từ viện hóa học và công nghệ vật liệu bộ quốc phòng.
- Hàm lượng  $\text{ZrO}_2$  mang trên vật liệu được xác định bằng phép đo TGA. Nồng độ asen được xác định bằng phương pháp AAS-HVG
- Tải trọng hấp phụ cực đại asen của vật liệu được xác định theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir.
- Tính chất của bề mặt vật liệu được kiểm tra bằng phép đo BET và SEM.
- Kiểm tra sự có mặt và dạng tinh thể của  $\text{ZrO}_2$  bằng X-ray diffraction

- Dung dịch Zr(IV) 0,008M được chuẩn bị bằng cách hòa tan 1.289g  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  trong 500ml cồn 96° tinh khiết.

### 2. Qui trình cố định Zr(IV) trên ống cacbon nano đa lớp

- Hoạt hóa MWCNT trong môi trường axit: Lấy 2g MWCNTs cho vào hỗn hợp gồm 70ml dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc và 30ml dung dịch  $\text{HNO}_3$  đặc, đun hồi lưu trong 3 giờ ở  $90^\circ\text{C}$ , để nguội sau 8 giờ đem lọc hút chân không, rửa về trung tính [2,3]. Sấy sản phẩm ở  $90^\circ\text{C}$  trong 1 giờ, thu được sản phẩm (f-MWCNTs), hiệu suất đạt từ 50% - 70%.
- Chuẩn bị các mẫu như bảng 1, rồi đem các mẫu lắc trong 5 giờ. Thêm vào mỗi mẫu 1ml dung dịch  $\text{NH}_3$  28%. Điều chỉnh dung dịch đạt pH ~ 4, rồi lắc trong 5 giờ. Sau khi ly tâm 16 phút đem sấy sản phẩm ở  $80^\circ\text{C}$  trong 12 giờ. Nung mẫu ở  $400^\circ\text{C}$  trong 12 giờ thu được dạng t- $\text{ZrO}_2$  -f-MWCNTs; ở  $800^\circ\text{C}$  trong 12 giờ thu được dạng m- $\text{ZrO}_2$ -f-MWCNTs.

Bảng 1. Chuẩn bị các mẫu vật liệu

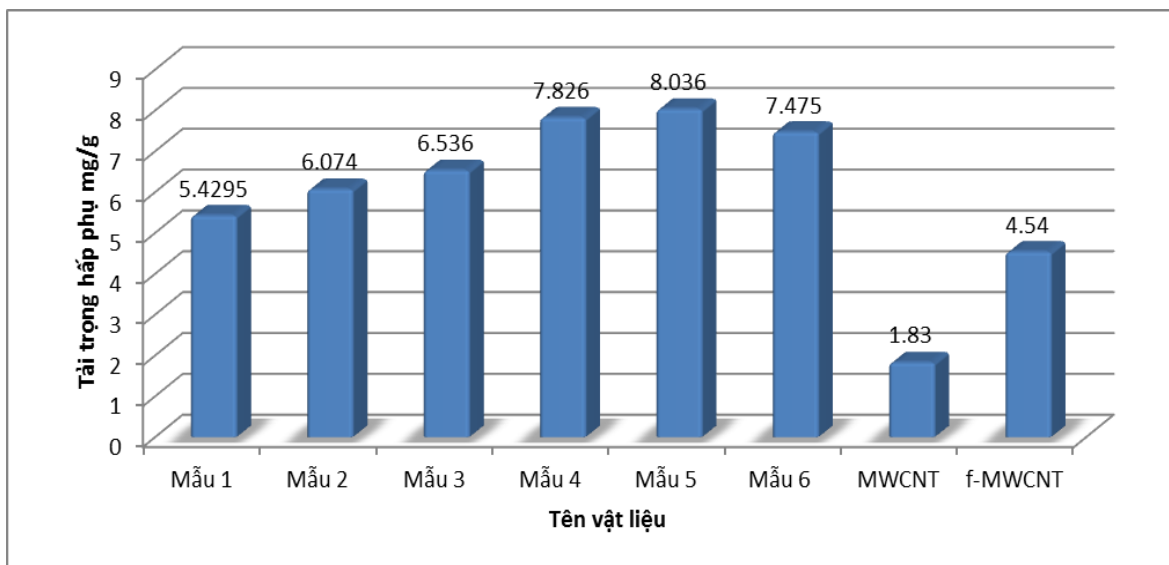
| Mẫu                     | M <sub>1</sub> | M <sub>2</sub> | M <sub>3</sub> | M <sub>4</sub> | M <sub>5</sub> | M <sub>6</sub> |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                         | 0,4g CNT       | 0,4g CNT       | 0,4g CNT       | 0,4g CNT       | 0,4g CNT       | 0,4g CNT       |
| Dung dịch Zr(IV) 0,008M | 20ml           | 25ml           | 40ml           | 60ml           | 80ml           | 100ml          |

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. So sánh khả năng hấp phụ Asen của các loại vật liệu

Lấy 0.2g mỗi loại vật liệu như ở bảng 1

đem lắc với 50 ml dung dịch As(III) 50 ppm trong 5 giờ rồi đem phân tích lượng Asen còn lại trong dung dịch, từ đó tính tải trọng hấp phụ của các vật liệu, thu được kết quả như hình 1.



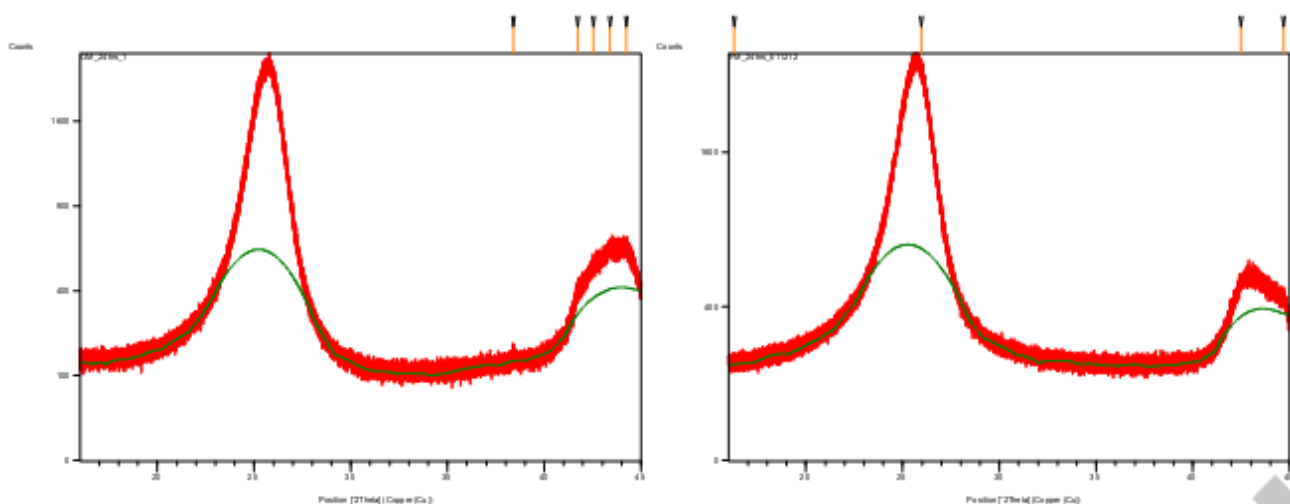
Hình 1: Tải trọng hấp phụ arsen của các vật liệu

Từ đồ thị cho thấy MWCNTs có khả năng hấp phụ Asen thấp nhất. Mẫu t-ZrO<sub>2</sub>-f-MWCNTs với hàm lượng 4,858% cho hiệu suất hấp phụ Asen cao nhất. Các mẫu f-MWCNTs có khả năng hấp phụ Asen thấp hơn so với các mẫu f-

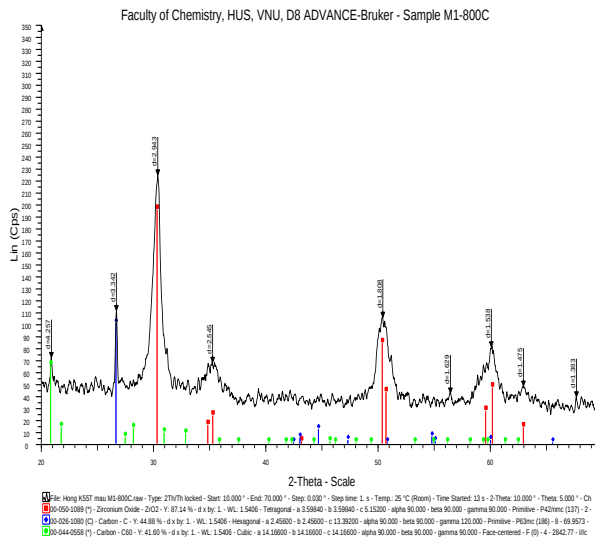
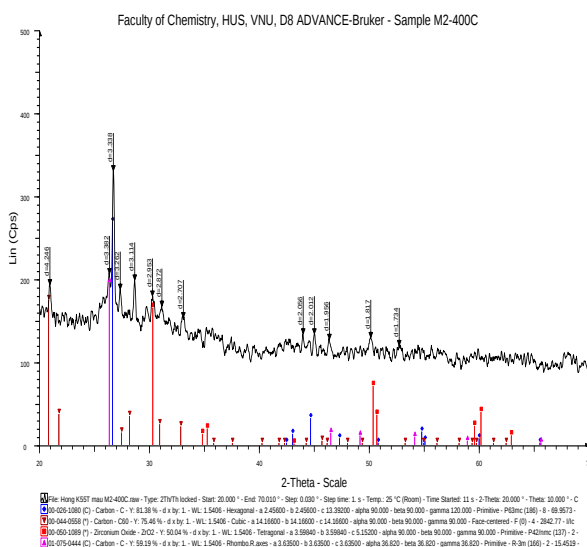
MWCNTs-t-ZrO<sub>2</sub> khác.

## 2. Đặc tính hấp phụ của vật liệu

Kết quả XRD của các vật liệu: MWCNTs và f-MWCNTs, t-ZrO<sub>2</sub>-f-MWCNTs, m-ZrO<sub>2</sub>-f-MWCNTs



Hình 2. Kết quả đo XRD của a. MWCNTs; b. f-MWCNTs



Hình 3. Kết quả đo XRD của c.  $t\text{-ZrO}_2\text{-f-MWCNTs}$ ; d.  $m\text{-ZrO}_2\text{-f-MWCNTs}$

Kết quả đo BET cho thấy diện tích bề mặt hấp thụ của MWCNTs; f-MWCNTs;  $t\text{-ZrO}_2\text{-f-MWCNTs}$  lần lượt là  $114 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $165 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $155.9 \text{ m}^2/\text{g}$ . Diện tích bề mặt của f-MWCNTs tăng lên khoảng 40% so với vật liệu MWCNTs nên hiệu quả hấp phụ arsen của mẫu f-MWCNTs tốt hơn so với mẫu MWCNT. Mẫu  $t\text{-ZrO}_2\text{-f-MWCNTs}$  (chứa 4.858 %  $\text{ZrO}_2$ ) có diện tích bề mặt lớn hơn 30 % so với f-MWCNTs.

Đó là do quá trình xử lý axit đã làm hụt bề mặt của f-MWCNTs. Diện tích bề mặt của  $m\text{-ZrO}_2\text{-f-MWCNTs}$  là  $91 \text{ g/m}^2$ , tăng ít khi lai tạo với các vật liệu khác. Tính axit của ống cacbon nano đa lớp là do các

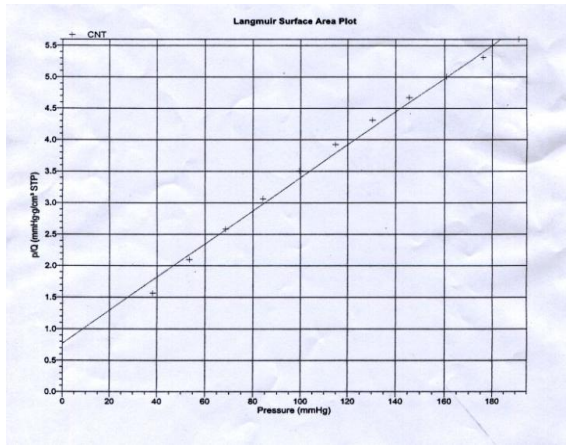
nhóm cacboxylic trên bề mặt làm tăng khả năng cố định  $\text{ZrO}_2$ .

Sự tăng diện tích bề mặt là do sự xuất hiện các hạt  $\text{ZrO}_2$  gắn trên bề mặt của f-MWCNTs.

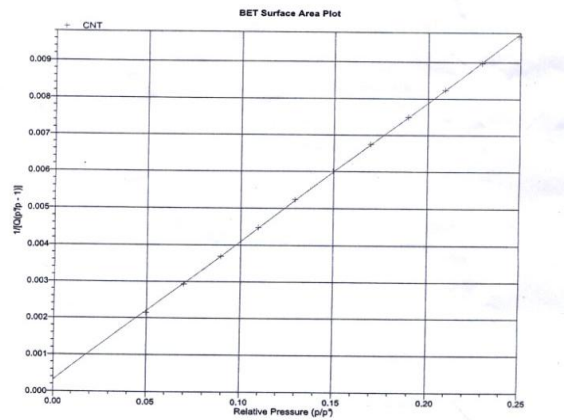
pH tại điểm không (pH<sub>zpc</sub>) của MWCNTs, f-MWCNTs và  $t\text{-ZrO}_2\text{-f-MWCNTs}$  là 0,8; 3,91; 6,9

Tại điểm này tải trọng bề mặt của ống cacbon nano không phụ thuộc vào nồng độ chất hấp thụ.

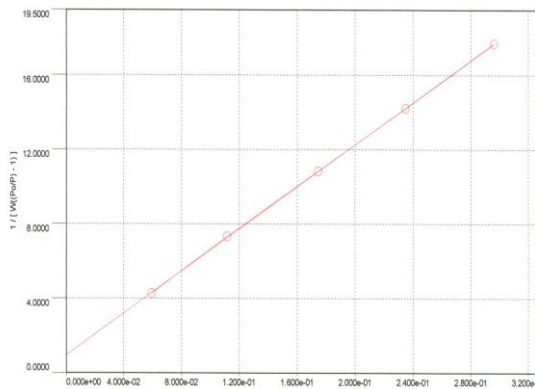
Các kết quả thu được chứng tỏ rằng các nhóm axit cacboxylic trên bề mặt của f-MWCNTs đã bị thay thế trong  $t\text{-ZrO}_2\text{-f-MWCNTs}$ .



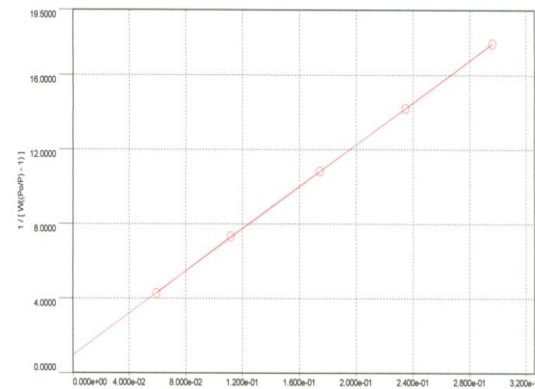
Hình 4: Đồ thị BET của MWCNs



Hình 5: Đồ thị BET của f-MWCNTs



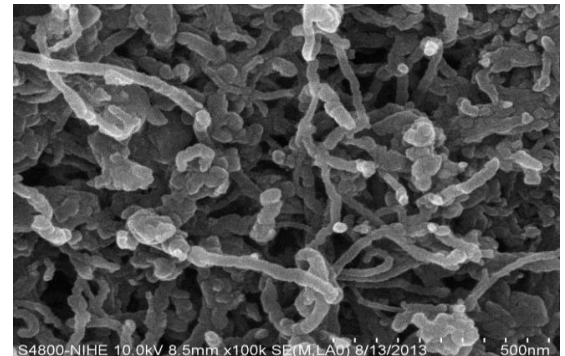
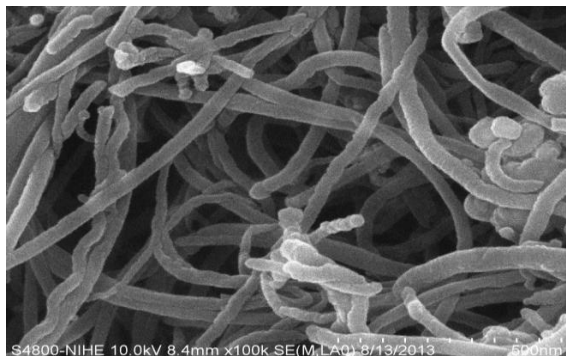
Hình 6: Đồ thị BET của t-ZrO<sub>2</sub>-f-MWCNTs



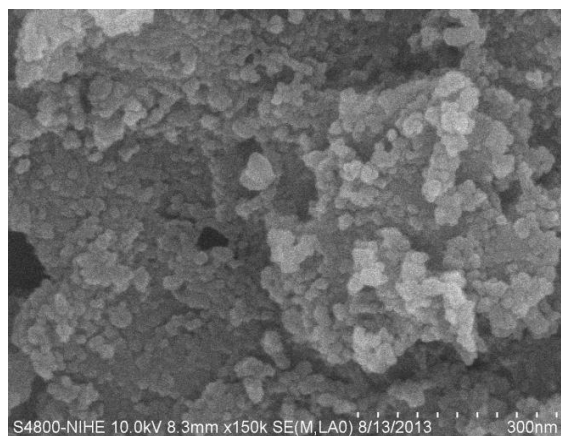
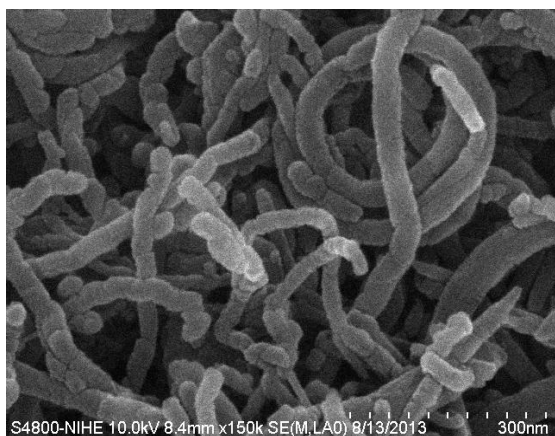
Hình 7: Đồ thị BET của m-ZrO<sub>2</sub>-f-MWCNTs

Kết quả chụp SEM của MWCNTs, f-MWCNTs, t-ZrO<sub>2</sub>-f-MWCNTs, m-ZrO<sub>2</sub>-f-MWCNTs ở hình số 8 và 9 cho thấy không có sự thay đổi hình thái dạng ống

sau khi hoạt hóa axit và cố định ZrO<sub>2</sub> lên ống cacbon nano, hạn chế tới mức thấp nhất sự phá hủy cấu trúc dạng ống.

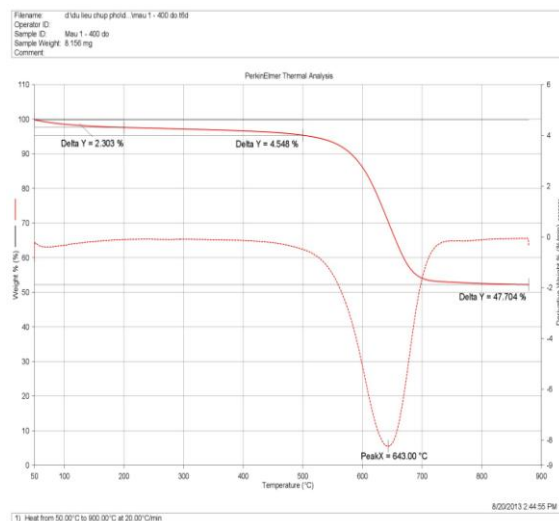


Hình 8 : Ảnh SEM của các vật liệu (a) MWCNTs , (b) f-MWCNTs



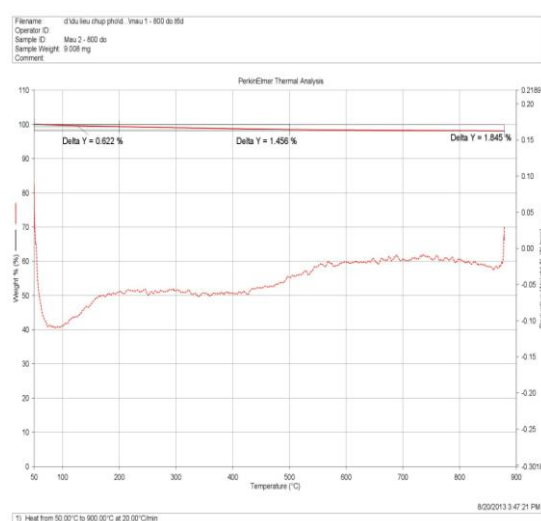
Hình 9: Ảnh SEM của các vật liệu (c)  $t\text{-ZrO}_2\text{-f-MWCNTs}$ , (d)  $m\text{-ZrO}_2\text{-f-MWCNTs}$

Kết quả chụp SEM, phép đo XRD của vật liệu  $\text{ZrO}_2\text{-f-MWCNTs}$  cho thấy trên bề mặt của MWCNTs được phủ bởi  $\text{ZrO}_2$ .



Hình 10. Kết quả TGA của mẫu M5 ở  $400^\circ\text{C}$

Kết quả đo TGA cho thấy thành phần của  $\text{ZrO}_2$  trong vật liệu là 4.858% ở khoảng  $400\text{-}500^\circ\text{C}$ .

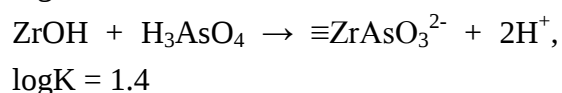
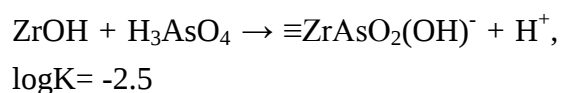


Hình 11. Kết quả đo TGA của mẫu M5 ở  $800^\circ\text{C}$

### 3. Nghiên cứu hấp phụ arsen bằng $t\text{-ZrO}_2\text{-f-MWCNTs}$

Kết quả thực nghiệm cho thấy MWCNTs và f-MWCNTs hấp phụ As(III) kém hơn  $t\text{-ZrO}_2\text{-f-MWCNTs}$ . Điều này xảy ra do sự kết hợp hấp phụ vật lý và hóa học lên Zr(IV) cố định trên f-MWNCTs. Đó cũng là do Zr có tính chất bề mặt đặc biệt nên

có ái lực mạnh với sự hấp phụ arsen hình thành hai bề mặt phức hợp biểu diễn theo phương trình sau:



Ion tích điện và liên kết phối trí xuất hiện trong quá trình xử lý arsen kích thích sự tạo thành nhóm  $\text{OH}^{2+}$  trên bề mặt chất hấp phụ ở pH thấp và những dạng đặc biệt của arsen được loại bỏ bởi các liên kết phối trí với nhóm  $\text{OH}^-$  và  $\text{OH}^{2+}$ .

## KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu cho thấy t-ZrO<sub>2</sub>-f-MWCNTs là vật liệu hấp phụ hiệu quả nhất để xử lý arsen trong các nguồn nước. Ưu điểm của vật liệu này là tải trọng hấp phụ không phụ thuộc vào pH và gấp từ hai đến năm lần so với vật liệu khác. Vật liệu t-ZrO<sub>2</sub>-f-MWCNTs chứa 4,858% hàm lượng ZrO<sub>2</sub> cho hiệu quả xử lý arsen là tốt nhất. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ As(III) là 5 giờ.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Susana AddoNtim and Somenath Mitra. Adsorption of Arsenic on Multiwall Carbon Nanotube-Zirconia Nanohybrid for Potential Drinking Water Purification. *Journal of Colloid and Interface Science* (2012)
2. Nguyen Tran Hung, Nguyen Manh Tuong, And E.G.Rakov. Acid Functionalization of Carbon Nanofibers. *Inorganic Materials*, Vol.46, No.10, pp. 1077-1083 (2010).
3. Toshishige M. Suzuki, Jonh O. Bomani, Hideyuki Matsunaga, Toshi Yokoyama. Preparation of porous resin loaded with crystalline hydrous zirconium oxide and its application to the removal of arsenic. *Reactive & Functional Polymers* 43 165-172 (2000).
4. Tawfik A. Saleh<sup>a</sup>, M.A. Gondal<sup>b</sup>, Z.H.Yamni<sup>b</sup>, A.AL, yamani<sup>c</sup>. Enhancement in photocatalytic activity for acetaldehyde removal by embedding ZrO<sub>2</sub> nano particles on multiwall carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 166 407-412 (2011).
5. Gong- Yi Guo, Yi- Li Chen, Wei- Jiang Ying. Thermal, spectroscopic and X-ray diffractational analyses of zirconium hydroxides precipitated at low pH values. *Materials Chemistry and Physics* 308 – 314 (2004).
6. Nguyen Chan Hung, I.V. Anoshkin, and E.G. Rakov. Chemical Activation of Carbon Nanofibers and Nanotubes. ISSN 1070-4272, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol, No.3, pp. 443-447 (2007).
7. Chien-Wei Chen, Xiu-Sheng Yang, Anthony S.T. Chiang . An aqueous process for the production of fully dispersible t-ZrO<sub>2</sub> nanocrystals. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 40 296-301 (2009).