

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ PHOSPHAT TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU NANO ZnO

Đến tòa soạn 20-11-2019

Đỗ Trà Hương

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

Nguyễn Văn Tú

Viện Hóa học - Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

Lê Quốc Khánh, Doãn Văn Kiệt

Đại học Tây Bắc

SUMMARY

REMOVAL OF PHOSPHATE FROM AQUEOUS SOLUTION BY USING NANOPARTICLES ZnO

In this study, ZnO nanoparticles made by hydrothermal method for adsorption of phosphate from water. These ZnO nanorods are characterized by a powder X-ray diffraction spectroscopy (XRD), scanning electron microscope (SEM), specific surface area (BET), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The ZnO materials were applied for adsorption of phosphate from water using batch experiments. The effects of pH (4 - 10), adsorption time (30 - 240 min), the amount of adsorbent (0.005 - 0.035 g), and initial concentration of phosphate (147.637 - 466.209 mg/L) on the adsorption were investigated. The optimum condition was found at pH = 5, at adsorption time of 150 min. The adsorption was fitted well with Langmuir isotherm and the maximum adsorption capacity was calculated to be 769.23mg/g. These results show that ZnO material would be a very promising material for adsorption of phosphate from water.

Keywords: ZnO, nanoparticles, hydrothermal method for, phosphate, Aqueous solution.

1. MỞ ĐẦU

Phospho là nguyên tố thiết yếu của sự sống. Do có tác động hóa học cao với oxi đơn chất và trong hợp chất nên photpho ở tự nhiên là dạng hợp chất với oxi và một số nguyên tố khác (Na, K, Ca, Mg...) [1, 2]. Phosphat là dạng phổ biến nhất của phospho 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 phosphat cũng là một chất độc gây nguy hiểm cho cơ thể sống nếu dư thừa photphat gây ra

loãng xương (do photphat 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 phosphat 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 photphat chủ yếu do hoạt động sản xuất nông nghiệp của con người, hàng năm lượng phosphat thải ra tự nhiên là rất lớn. Vì vậy, việc xử lý photphat trong nước là rất cần thiết nhằm giảm ô nhiễm môi trường và thu hồi lại lượng lớn phosphat thất thoát. Bên cạnh đó, sử dụng vật liệu ZnO làm vật liệu hấp phụ

thuộc nhuộm hoặc các ion kim loại độc hại trong môi trường nước nhận được các kết quả rất khả quan [5-10]. Trong bài báo này chúng tôi trình bày các kết quả xử lý phosphat (PO_4^{3-})

trong môi trường nước của vật liệu nano ZnO chế tạo bằng phương pháp thủy luyện

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo vật liệu

Vật liệu nano kẽm ôxít được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt từ hỗn hợp dung dịch 25 mL $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M + NaOH 0,1M + 20 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (tỉ lệ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$), pH=11, trong thời gian 24 giờ ở 90°C đến 200°C trong bình chịu áp suất (autoclave) [5, 6]. Sau khi thu được nano ZnO, mẫu được nung trong môi trường không khí ở 350°C , trong 10 giờ để loại bỏ các tạp chất hữu cơ. Vật liệu sau đó được bảo quản trong bình hút ẩm trước khi hấp phụ.

2.2. Phương pháp nghiên cứu vật liệu

Vật liệu nano ZnO sau khi chế tạo được xác định đặc điểm bề mặt, cấu trúc, thành phần bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán năng lượng (EDS) (trên máy SEM-EDS, JSM 6610 LA - Jeol, Nhật Bản), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) (trên máy Bruker, D5000), đo diện tích bề mặt riêng theo phương pháp BET.

2.3. Nghiên cứu khả năng hấp phụ PO_4^{3-}

Các thí nghiệm hấp phụ được tiến hành khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch, thời gian, khối lượng ZnO, nồng độ PO_4^{3-} ban đầu ở nhiệt độ phòng và các bình tam giác được lắc ở tốc độ 200 vòng/phút. Ảnh hưởng của pH ban đầu được tiến hành bằng cách cho 0,025g ZnO vào 50,0 mL dung dịch PO_4^{3-} có nồng độ 146,2637mg/L với các giá trị pH khác nhau thay đổi từ 1 đến 10, lắc trong vòng 150 phút. Dung dịch pH được điều chỉnh bằng các dung dịch HNO_3 và NaOH 0,1M. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ được thực hiện bằng cách cho 0,025 g ZnO vào 50,0 mL dung dịch PO_4^{3-} có nồng độ ban đầu 142,4176 mg/L, trong thời gian thay đổi từ 30 đến 240 phút, điều chỉnh pH=5. Ảnh hưởng của khối lượng ZnO được

thực hiện bằng cách cho tăng dần khối lượng của ZnO từ 0,005 đến 0,035g vào 50,0 mL dung dịch PO_4^{3-} có nồng độ ban đầu 162,1978 mg/L, trong 120 phút, điều chỉnh pH=5. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của PO_4^{3-} được

thực hiện bằng cách cho 0,025 g ZnO vào 50,0 mL dung dịch PO_4^{3-} với nồng độ thay đổi từ 147,637 đến 466,209 mg/L, trong 150 phút, điều chỉnh pH=5. Ảnh hưởng của nhiệt độ được thực hiện bằng cách cho 0,02g vật liệu vào mỗi bình và hút vào đó 50 mL dung dịch photphat có nồng độ 144,0293 mg/L, đã điều chỉnh về pH= 5 sau đó tiến hành lắc trong máy lắc với thời gian là 150 phút ở nhiệt độ 298; 303; 313; 323 (K) với tốc độ lắc 200 vòng/phút. Sau các quá trình trên, các mẫu được ly tâm ở tốc độ 4000 vòng/phút trong 10 phút. Nồng độ PO_4^{3-} trước và sau hấp phụ

được xác định bằng phương pháp UV-Vis trên máy Hitachi UH5300 tại Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên.

Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức [5]:

$$q = \frac{(C_0 - C_{cb})V}{M}$$

$$H \% = \frac{(C_0 - C_{cb})}{C_0} \times 100\%$$

Trong đó: V là thể tích dung dịch (L), M là khối lượng của chất hấp phụ (g), C_0 là nồng độ dung dịch ban đầu (mg/L), C_{cb} là nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/L), q là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g), H là hiệu suất hấp phụ (%).

Tiến hành khảo sát quá trình hấp phụ PO_4^{3-} theo

mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir dựa vào kết quả của việc khảo sát nồng độ đầu. Dung lượng hấp phụ cực đại được xác định theo phương trình hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính:

$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{b \cdot q_{\max} C_0}$$

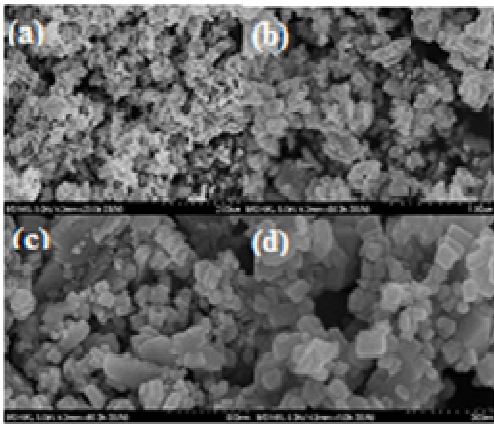
Trong đó: q_{\max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g), b là hằng số Langmuir.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới hình thái, cấu trúc bề mặt.

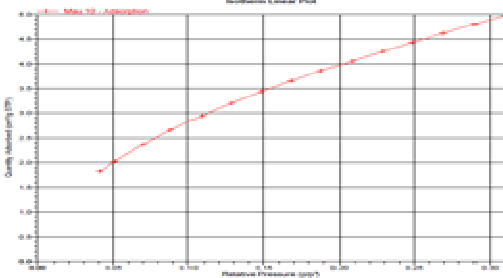
3.1.1. Phân tích ảnh SEM

Kết quả phân tích ảnh SEM được chỉ ra ở trên hình 1. Trên hình 1(a, b, c, d), cho thấy vật liệu nano ZnO có kích thước hạt giảm dần, theo điều kiện nhiệt độ tổng hợp. Nghĩa là quá trình tổng hợp, điều kiện nhiệt độ có ảnh hưởng lớn tới quá trình tạo thành kích thước ZnO. Trong điều kiện thủy nhiệt ở nhiệt độ thấp 120°C, hình thành các sợi ZnO có kích thước lớn, từ 5 µm đến 0,1 µm. Trên hình 1(d) cho thấy mẫu ZnO có cấu trúc nano dạng sợi, chiều dài khoảng 100 nm, đường kính khoảng 50 nm. Tuy nhiên khi nhiệt độ tăng quá 180°C, kích thước hạt lại tăng [hình 1(c)]. Do vậy chúng tôi lựa chọn ở nhiệt độ 180°C là điều kiện tổng hợp cho các nghiên cứu tiếp theo.



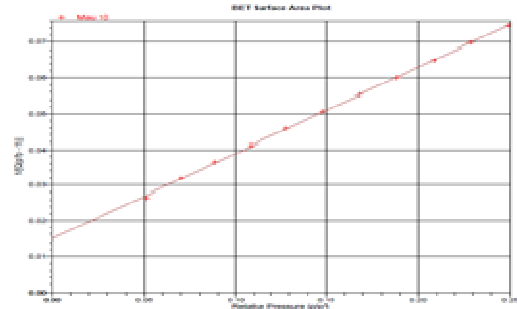
Hình 1: Ảnh SEM của mẫu nano ZnO tổng hợp có thành phần 25 ml $Zn(NO_3)_2$ 0,1M + NaOH 0,1M + 20 mL C_2H_5OH (tỉ lệ C_2H_5OH : H_2O = 1:1), pH=11 nhưng có nhiệt độ khác nhau. (a) Ở nhiệt độ 120°C; (b) Ở nhiệt độ 150°C; (c) Ở nhiệt độ 200°C; (d) Ở nhiệt độ 180°C.

3.1.2. Phân tích diện tích bề mặt (BET)



Hình 2: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 của nano ZnO, điều kiện tổng hợp ở nhiệt độ 180°C

Kết quả đo đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 ở nhiệt độ -196°C của mẫu nano ZnO được đo tại Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Đường đẳng nhiệt hấp phụ, giải hấp phụ N_2 được thể hiện trên sắc đồ ở các hình 2. Từ đường đẳng nhiệt hấp phụ, thiết bị tự động xây dựng đồ thị đường BET thể hiện trên hình 3.

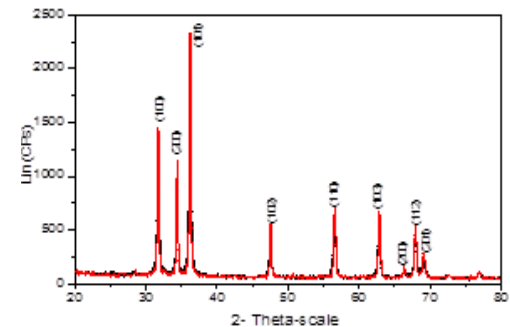


Hình 3: Đồ thị đường BET của vật liệu nano ZnO, điều kiện tổng hợp ở nhiệt độ 180°C

Kết quả đo diện tích bề mặt của mẫu ZnO ở các điều kiện tổng hợp khác nhau được các kết quả như sau: 4,75 m^2/g (nhiệt độ 120°C), 15,12 m^2/g (nhiệt độ 150°C) và 17,05 m^2/g (nhiệt độ 180°C). Kết quả phân tích cho thấy vật liệu ZnO chế tạo được có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng lớn (15,12 đến 17,05 m^2/g), có kích thước các hạt cỡ nano. Từ kết quả phân tích diện tích bề mặt riêng của nano ZnO, có thể dự đoán có ảnh hưởng lớn tính chất cơ lý, độ xốp, khả năng hấp phụ của vật liệu nano ZnO.

3.2. Phân tích cấu trúc nano ZnO

3.2.1. Phân tích XRD



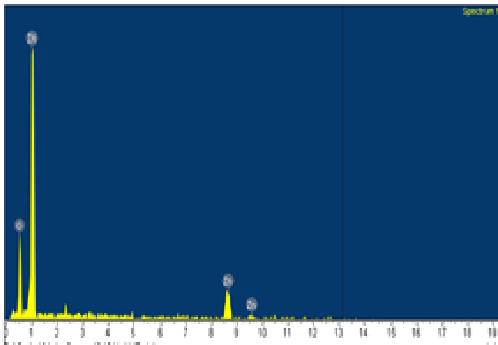
Hình 4: Giản đồ XRD của nano ZnO tổng hợp

Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu vật liệu nano ZnO được chỉ ra trên hình 4. Trên hình 4 có thể chỉ rõ được các vạch đặc trưng (100); (002);

(101); (102); (110); (103); (112); (201) tương ứng gián đều nhiễu xạ ZnO (cấu trúc wurtzite).

3.2.2. Phân tích EDS

Mẫu nano ZnO sau khi điều chế và nung, thành phần hóa học bề mặt được phân tích theo phương pháp EDS. Kết quả được chỉ ra trên hình 5 và bảng 1. Từ kết quả trên chỉ ra, thành phần bề mặt vật liệu nano ZnO thu được rất tinh khiết, đạt 99,99 %, tạp chất cacbon bị lẫn ở đây có thể là do bị hấp thụ khí CO₂ từ không khí hoặc quá trình phân hủy các chất hữu cơ chưa hoàn toàn.



Hình 5: Phổ EDS của vật liệu nano ZnO sau khi nung ở 350⁰C, thời gian 10 giờ

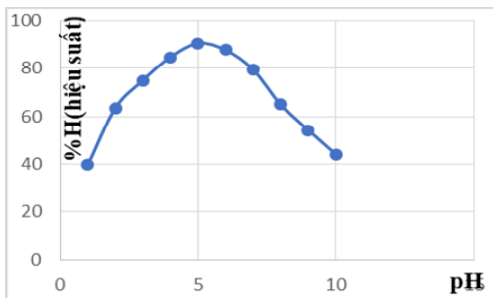
Bảng 1: Kết quả phân tích EDS

Nguyên tố	Lý thuyết	Kết quả
Zn	80,34	80,32
O	19,66	19,67
Tổng	100,00	99,99

3.3. Hấp phụ PO₄³⁻ của vật liệu ZnO

3.3.1. Ảnh hưởng của pH

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ phosphat của vật liệu nano ZnO được thể hiện trên hình 6.



Hình 6: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ PO₄³⁻

Hình 6 là kết quả khảo sát sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào pH. Có thể nhận thấy, hiệu suất hấp thụ phụ thuộc nhiều vào giá trị pH, và khả năng hấp phụ giảm với giá trị pH tăng, cụ thể hiệu suất hấp phụ đạt 90,5% ở pH = 5,0 và giảm xuống còn 44,1% ở pH = 10,0. Sự suy giảm khả năng hấp phụ PO₄³⁻ ở pH cao

này có thể là khi tăng giá trị pH, nồng độ OH⁻ trong dung dịch tăng, như vậy sẽ xuất hiện sự hấp phụ cạnh tranh với các ion âm (H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ và PO₄³⁻) vào các vị trí hấp phụ của

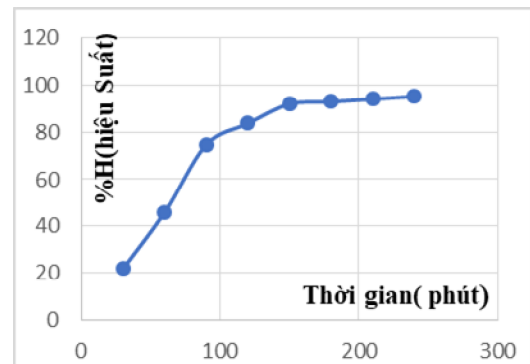
ZnO. Cơ chế hấp phụ phát phát trên các hạt ZnO có thể được biểu diễn theo phương trình sau [9,10]:



Do pH 5,0 - 6,0 thường xảy ra trong môi trường thực tế, giá trị pH = 5 được chọn làm giá trị tối ưu cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Kết quả được chỉ ra ở hình 7.



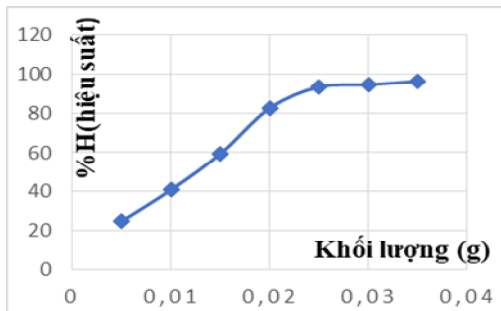
Hình 7: Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ PO₄³⁻

Kết quả thí nghiệm cho thấy thời gian khuấy càng lâu thì hiệu suất hấp phụ càng tăng. Trong đó, quá trình hấp phụ diễn ra chủ yếu trong 150 phút đầu, hiệu suất hấp phụ PO₄³⁻ trên bề mặt vật liệu ZnO tăng rất nhanh, sau đó hiệu suất hấp phụ tăng không đáng kể trong khoảng thời gian còn lại. Điều này là do trong giai đoạn đầu, số lượng lỗ trống khá lớn trên bề mặt vật liệu ZnO nên PO₄³⁻ dễ dàng bị hấp phụ trên vật liệu. Quá trình hấp phụ diễn ra liên tục, kết quả

là các ion PO_4^{3-} dần lấp đầy các khoảng trống trên vật liệu nên càng về sau hiệu suất hấp phụ không tăng hoặc tăng rất ít, quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng. Do đó, thời gian đạt cân bằng hấp phụ được chọn là 150 phút cho các thí nghiệm tiếp theo.

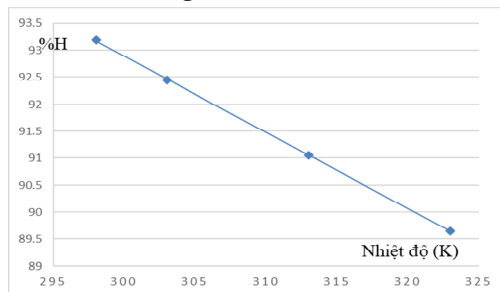
3.3.3. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ

Hình 8 cho thấy sự ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đối với hấp phụ PO_4^{3-} . Có thể quan sát thấy việc loại bỏ PO_4^{3-} dần dần tăng lên khi tăng lượng chất hấp phụ đến 0,035 g. Điều này có giải thích là do khi tăng khối lượng vật liệu thì các vị trí trung tâm hấp phụ cũng tăng lên và do đó hiệu suất hấp phụ sẽ tăng. Trong khoảng khối lượng vật liệu tăng từ 0,025 đến 0,035 g thì hiệu suất hấp phụ tăng chậm từ 93-96%. Tuy nhiên lượng PO_4^{3-} hấp phụ trên 1 đơn vị khối lượng chất hấp phụ sẽ giảm khi khối lượng chất hấp phụ tăng. Do đó, khối lượng vật liệu được chúng tôi chọn tiến hành trong nghiên cứu tiếp theo là 0,025 g ZnO.



Hình 8: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến hiệu suất hấp phụ PO_4^{3-}

3.3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ



Hình 9: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hấp phụ PO_4^{3-}

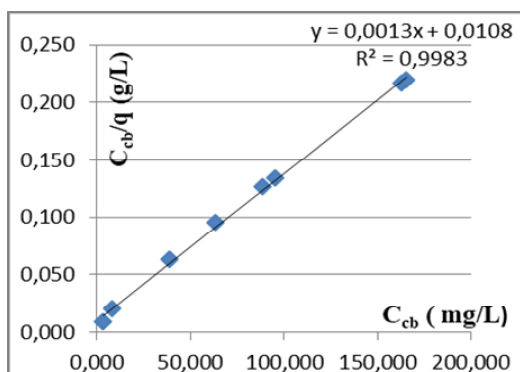
Hình 9 cho thấy sự ảnh hưởng của nhiệt độ đối với hấp phụ PO_4^{3-} . Có thể quan sát thấy việc loại bỏ PO_4^{3-} dần dần tăng lên khi tăng nhiệt độ từ 298 đến 323K. Điều này có giải thích là do khi tăng nhiệt độ vật liệu thì các vị trí trung tâm hấp phụ cũng giảm đi và do đó hiệu suất hấp phụ sẽ giảm. Trong khoảng nhiệt độ tăng từ 298 đến 323K thì hiệu suất hấp phụ giảm chậm từ 93 -89%. Tuy nhiên lượng PO_4^{3-} hấp phụ trên 1 đơn vị khối lượng chất hấp phụ sẽ giảm khi nhiệt độ tăng. Điều này cũng chứng tỏ quá trình hấp phụ photphat của vật liệu nano ZnO là quá trình tỏa nhiệt.

3.3.5. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu

Bảng 2 trình bày kết quả khảo sát sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào nồng độ đầu. Nhận thấy rõ, trong khoảng nồng độ khảo sát, khi tăng nồng độ đầu của dung dịch thì hiệu suất hấp phụ của ZnO đối với PO_4^{3-} giảm, dung lượng hấp phụ tăng. Điều này được cho rằng cùng với một số lượng vị trí tâm hấp phụ nhất định, thì các vị trí tâm hấp phụ che kín/lấp đầy khi nồng độ PO_4^{3-} tăng lên. Phân tích đẳng nhiệt hấp phụ đóng vai trò rất quan trọng cho mục đích thiết kế thí nghiệm và chế tạo vật liệu hấp phụ. Các số liệu thực nghiệm được phân tích với mô hình đẳng nhiệt Langmuir vì chúng là cổ điển và đơn giản mô tả cân bằng giữa các ion hấp phụ trên chất hấp phụ và các ion trong dung dịch tại một nhiệt độ không đổi. Kết quả được trình bày ở hình 10.

Bảng 2: Ảnh hưởng của nồng độ đầu của PO_4^{3-} đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ

C_0 (mg/L)	C_{cb} (mg/L)	q (mg/g)	H (%)	C_{cb}/q (g/L)
147,637	3,132	361,264	97,879	0,009
160,110	7,912	380,495	95,058	0,021
283,736	38,681	612,637	86,367	0,063
330,440	63,407	667,582	80,811	0,095
366,374	88,352	695,055	75,885	0,127
379,670	95,330	710,852	74,891	0,134
462,088	162,637	748,626	64,804	0,217
466,209	165,385	752,060	64,526	0,220



Hình 10: Sự phụ thuộc của của C_{cb}/q vào C_{cb}

Từ đồ thị hình 10, dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} và hằng số Langmuir b được tính toán (bảng 3).

Từ các kết quả thực nghiệm cho thấy mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả khá tốt sự hấp phụ PO_4^{3-} của ZnO thể hiện qua hệ số hồi

qui của phương trình lớn hơn 0,9983 cho thấy rằng quá trình hấp phụ là đơn lớp và hấp phụ hoá học. Kết quả của nhóm lớn hơn so với với kết quả của các nghiên cứu đã công bố [9], [10].

Bảng 3: Dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} và hằng số Langmuir b

Dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} (mg/g)	769,23
Hằng số b (L/g)	0,12

4. KẾT LUẬN

Đã điều chế được vật liệu ZnO có cấu trúc nano dạng sợi đường kính khoảng 50 nm, chiều dài 100-200 nm, theo phương pháp thủy nhiệt. Kết quả phân tích XRD, EDS, BET chỉ ra ZnO có cấu trúc dạng wurtzite, độ tinh khiết đạt 99,99%, diện tích bề mặt riêng là 17,05 m^2/g .

Vật liệu ZnO chế tạo được ứng dụng hấp phụ PO_4^{3-} trong nước. Mô hình hấp phụ được mô tả tốt với phương trình đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại là 769,23 mg/g. Cơ chế hấp phụ được cho là do lực tương tác tĩnh điện của vật liệu mang điện tích dương và ion âm photphat. Các kết quả nhận được cho thấy tiềm năng sử dụng các hạt nano ZnO chế

tạo được để loại bỏ chất thải trong môi trường nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Tứ Hiếu, Nguyễn Văn Nội, Phạm Hùng Việt. Hoá học môi trường, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (1999).
2. Đặng Kim Chi. Hóa học Môi trường, Nxb. Xây dựng (2006).
3. Đào Ngọc Nhiệm, Nguyễn Thị Hà Chi, Đoàn Trung Dũng, Nguyễn Đức Văn, Dương Thị Lịm. “Nghiên cứu hấp phụ anion photphat PO_4^{3-} từ dung dịch bằng oxit hỗn hợp $CeO_2-Al_2O_3$ ”, *Tạp chí Hóa học*, **2016**, 54(3) 387-390.
4. Vũ Đức Lợi, Dương Tuấn Hưng, Nguyễn Thị Vân. “Nghiên cứu xử lý ion phosphat trong nước bằng bùn đỏ biến tính”, *Tạp chí phân tích Hóa, lý, Sinh*, **2015**, tập 28, số 3, tr 173-184
5. M. F. Elkady and H. Shokry Hassan, “Equilibrium and dynamic profiles of azo dye sorption onto innovative nano-zinc oxide biocomposite,” *Curr. Nanosci.*, **2015**, 11, 805–814.
6. K. G. Chandrappa, T. V Venkatesha, K. Vathsala, and C. Shivakumara, “A hybrid electrochemical-thermal method for the preparation of large ZnO nanoparticles,” *J. Nanoparticle Res.*, **2010**, 12, 2667–2678.
7. Y. Yao, F. Xu, M. Chen, Z. Xu, and Z. Zhu, “Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes,” *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101, 3040–3046.
8. R. Cusco *et al.*, “Temperature dependence of Raman scattering in ZnO,” *Phys. Rev. B*, **2007**, 75, 165202.
9. M. F. Elkady, H. Shokry Hassan, and E. Salama, “Sorption profile of phosphorus ions onto ZnO nanorods synthesized via sonic technique,” *J. Eng.*, **2016**, <http://dx.doi.org/10.1155/2016/2308560>
10. Z. Luo, S. Zhu, Z. Liu, J. Liu, M. Huo, and W. Yang, “Study of phosphate removal from aqueous solution by zinc oxide,” *J. Water Health*, **2015**, 13, 704-713.