

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG VẬT LIỆU NANO Fe⁰-BENTONIT XỬ LÝ NITROBENZEN TRONG NƯỚC

Nguyễn Thị Hiền^{1*}, Hán Thị Phương Nga¹, Hoàng Hiệp¹,
Phùng Thị Vinh¹, Vũ Thị Huyền¹, Vũ Ngọc Doãn², Nguyễn Hải Anh²

¹Khoa Môi trường, Học viện Nông nghiệp Việt Nam
²Học viện Kỹ thuật Quân sự

*Tác giả liên hệ: nguyenthien@vnua.edu.vn

Ngày nhận bài: 24.11.2020

Ngày chấp nhận đăng: 09.06.2021

TÓM TẮT

Nghiên cứu hướng tới tổng hợp vật liệu kết hợp giữa nano sắt hóa trị không và bentonit nhằm phát huy được tính ưu việt của cả hai đối tượng trên, đồng thời tăng khả năng bảo quản của nano sắt. Vật liệu nano sắt hóa trị không - bentonit (B-nZVI) được tổng hợp theo phương pháp khử Fe(II) trong dung dịch bằng NaBH₄. Hình thái bề mặt và cấu trúc của vật liệu được kiểm tra bằng kỹ thuật chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Thử nghiệm nghiên cứu sử dụng vật liệu B-nZVI để xử lý nitrobenzen trong nước với các điều kiện khác nhau về nồng độ (25; 50; 75 và 100ppm), thời gian (30; 60; 90; 120 và 180 phút), khối lượng vật liệu (0,1; 0,2; 0,5 và 1,0 g/100ml dung dịch mẫu) và pH (pH = 3; 5; 7 và 9). Kết quả cho thấy, có thể loại bỏ trên 99% nitro benzen trong dung dịch nồng độ 50ppm, tỉ lệ 0,5 g/100ml dung dịch, pH = 7 và pH = 9, thời gian 120 phút, nhiệt độ phòng. Sự suy giảm nồng độ nitrobenzen phù hợp với phương trình động học bậc nhất và phù hợp với phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với độ hấp phụ cực đại Q_{max} là 156,25 mg/1g vật liệu.

Từ khóa: Bentonit, nano sắt hóa trị không, nitrobenzen, vật liệu nano sắt (0)-bentonit, xử lý nitrobenzen.

Removal of Nitrobenzene from Aqueous Solution using Bentonite-supported Nanoscale Zero-valent Iron

ABSTRACT

This study aimed to synthesize a hybrid material of non-valent iron nanoparticles and bentonite with the purpose to promote the pre-eminence of both materials. Moreover, this combination could form a new material that can preserve non-valent iron nanoparticles in normal conditions. Nano zero-valent iron/Bentonite composite material (B-nZVI) was synthesized via liquid-phase reduction (using NaBH₄). The surface morphology and structure of the materials were examined by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction spectroscopy (XRD). The effect of B-nZVI on nitrobenzene removal was studied at different concentrations (25, 50, 75 and 100ppm), contact time (30, 60, 90; 120 and 180m), ratio of mass of material in 100mL of sample solution (0.1, 0.2, 0.5 and 1.0 g/100 ml of sample solution) and pH (pH = 3, 5, 7 and 9). The results indicated that B-nZVI is effective in the removal of nitrobenzene from aqueous solution, where removal efficiency of 99% of nitrobenzene was achieved after 120 m for initial nitrobenzene concentration 50ppm, the ratio of 0.5 g/100ml solution, pH = 7 and pH = 9, at room temperature. Kinetic studies showed that the removal of nitrobenzene by B-nZVI correlated well with the pseudo-first-order model. The removal is an endothermic adsorption process, and the experimental data fitted well the Langmuir isotherm with Q_{max} being 156.25 mg.g⁻¹ for B-nZVI.

Keywords: Bentonite, nano zero-valent iron, nitrobenzene, Nano zero-valent iron/Bentonite composite material, removal of nitrobenzene.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các hạt nano sắt hóa trị không (nZVI) với diện tích bề mặt lớn, độ dẫn cao, tính khử mạnh

đang được biết đến là một vật liệu rất ưu việt trong xử lý nhiều đối tượng gây ô nhiễm môi trường. Chúng được ứng dụng để xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy (Shih, 2011; Varanasi,

2007; Zhang, 2003), các nguyên tố kim loại nặng Asen, Crom, Chì (Dou, 2010; Mak, 2009; Xi, 2010), và nhiều yếu tố vô cơ như nitrat, photphat, selen... Cơ chế tác động của nZVI là khử được nhiều ion kim loại nặng, hợp chất hữu cơ độc hại thành các chất ít độc hơn hoặc vô hại. Ngoài ra, một số khả năng xử lý chất ô nhiễm của nZVI còn được giải thích dựa trên khả năng hấp phụ bề mặt của nó. Tuy nhiên, các hạt nZVI ở kích thước nano lại có xu hướng kết hợp, bị oxy hóa và làm giảm hiệu quả trong ứng dụng. Do vậy, các hướng nghiên cứu nhằm ổn định khả năng hoạt động của các hạt nZVI đó là tổng hợp các hệ vật liệu trên nền các vật liệu mang khác nhau như hệ chitosan - nZVI (Geng, 2009), hệ montmorillonite - nZVI (Wang, 2015), carboxymethyl cellulose (CMC) ổn định nZVI (Xu, 2007). Bên cạnh đó, bentonit là một khoáng sét tự nhiên rẻ tiền, được sử dụng khá phổ biến làm chất xử lý ô nhiễm nước do khả năng hấp phụ của nó với nhiều ion và phân tử hữu cơ như: dầu hỏa, thuốc nhuộm, ion kim loại nặng, ion photphat... Kết hợp Bentonit với nZVI (B-nZVI) chúng tôi mong muốn sẽ tăng cường khả năng hấp phụ, tăng độ ổn định của vật liệu để phát huy tốt tính ưu việt của cả hai vật liệu này. Một số công trình nghiên cứu tổng hợp vật liệu này theo các hướng khác nhau đã cho thấy chúng có hiệu quả loại bỏ tốt một số ion kim loại nặng trong nước như Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, Cr(VI) (Li, 2017; Liu, 2020; Shahwan, 2010; Shao, 2018; Wang, 2018; Yu, 2020), cũng như một số hợp chất hữu cơ khó phân hủy như bisphenol A, spirinolactone (Bao, 2020; Sulaiman, 2020). Bên cạnh đó, (Zhang, 2010) đã nghiên cứu tổng hợp và sử dụng nZVI trong xử lý trinitrotoluen cho hiệu suất 99% ở nồng độ 80ppm.

Nitrobenzen là một dẫn xuất thơm có nhiều ứng dụng quan trọng trong nhiều ngành công nghiệp. Khoảng 97% sản lượng nitrobenzen được dùng làm tiền chất để sản xuất anilin, chất này lại dùng làm tiền chất để sản xuất các hóa chất xử lý cao su, thuốc trừ sâu, thuốc nhuộm, thuốc nổ, và dược phẩm. Nitrobenzen có thể được chuyển hóa dễ dàng thành anilin và các dẫn xuất khác như azobenzen, nitrosobenzen, phenyl hidroxylamin,... nhưng khó phân hủy

trong nước. Do đó, chúng có thể tồn tại rất lâu trong nước và gây ô nhiễm nguồn nước. Nitrobenzen có tính độc cao và dễ dàng hấp thụ qua da, hô hấp và đường miệng; là một chất có thể gây ung thư, tiếp xúc kéo dài với nitrobenzen gây ra những ảnh hưởng nghiêm trọng đến hệ thống thần kinh trung ương, gan, thận, phổi và hệ tuần hoàn, đặc biệt gây ra chứng thiếu máu và gây đột biến gen (WHO, 2009). Các nghiên cứu để xử lý nitrobenzen trong nước thải chủ yếu là sử dụng công nghệ oxy hóa nâng cao bằng ozon kết hợp H₂O₂ cho hiệu quả loại bỏ cao (Guo, 2014; Jiao, 2016), tuy nhiên kết quả này đạt được trong môi trường bazơ pH = 10,5. Theo QCVN 07: 2009/BTNMT, nitrobenzen được xếp vào nhóm chất thải đặc biệt nguy hại, là chất cực độc có nguy cơ gây ung thư và đột biến rất cao với hàm lượng tuyệt đối là 40ppm và nồng độ ngâm chiết là 2 mg/lít. Nghiên cứu này sử dụng vật liệu B-nZVI để nghiên cứu khả năng loại bỏ nitrobenzen trong nước. Dung dịch nitrobenzen được xử lý bởi vật liệu B-nZVI trong các điều kiện khảo sát khác nhau về nồng độ, thời gian và pH nhằm xác định được điều kiện xử lý tốt nhất cho đối tượng nguy hại này.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và thiết bị

Hóa chất tinh khiết phân tích: FeSO₄.6H₂O (tinh khiết > 95%), NaBH₄ (tinh khiết > 95%), natri bentonit, etanol (tinh khiết > 95%), nitrobenzen (tinh khiết > 95%) được cung cấp bởi hãng Macklin, Trung Quốc.

Dung dịch nitrobenzen được pha từ nitrobenzen nguyên chất dạng lỏng. 1g nitrobenzen được hòa tan hoàn toàn trong nước cất và định mức tới 1l được dung dịch 1.000ppm. Từ dung dịch 1.000ppm có thể pha loãng thành các dung dịch làm việc có nồng độ nhỏ hơn.

Thiết bị: máy UV-Vis Agilent Cary 60 (Mỹ), dải bước sóng đo 215-800nm; máy Nhiễu xạ tia X Bruker-D8 Advance (Đức); máy chụp SEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản); máy TEM JEOL 1010 (Nhật Bản); máy khuấy từ; máy lắc; cân phân tích.

2.2. Quy trình điều chế vật liệu B-nZVI

Vật liệu B-nZVI được điều chế bằng phương pháp khử muối $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bởi natri borohydrua (NaBH_4) được mô phỏng theo phương pháp của Bao (2020).

Quy trình điều chế:

Hòa tan 7,8g $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 10,8g Bentonit trong 500ml nước cất và rượu etylic theo tỉ lệ thể tích 1:4 trong bình cầu 3 cổ. Khuấy hỗn hợp với tốc độ 600 vòng/phút trong khoảng 3 phút đến khi được hỗn hợp đồng nhất, ta được dung dịch A (nồng độ Fe^{2+} 0,06M). Tiếp theo, nhỏ từ từ đến hết dung dịch NaBH_4 (11,4g NaBH_4 hòa tan vào trong 500ml nước cất lạnh) vào hỗn hợp trên (duy trì trong khí trơ N_2) với tốc độ nhỏ giọt khoảng 0,5 giọt/giây và khuấy mạnh (tốc độ khuấy là 250 vòng/phút). Kết thúc quá trình chất rắn được tách ra bằng ly tâm, được rửa nhanh bằng rượu etylic 3 lần, sấy khô sản phẩm trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 60°C trong 2 giờ. Sau đó vật liệu nano B-nZVI được bảo quản trong các bình có nắp kín.

2.3. Xác định đặc trưng hình thái bề mặt và cấu trúc của vật liệu

Phổ nhiễu xạ tia X đo trên máy nhiễu xạ tia X D8 Advanced Brucker, Khoa Hóa học, Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Ống phát tia CuK α cường độ ống phóng 0,01A, góc quét từ $0,5-60^\circ$.

Ảnh SEM của các mẫu vật liệu được chụp trên máy Hitachi S-4800 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam. Ảnh SEM được chụp ở các cấp độ phóng đại khác nhau ở điện áp hoạt động 15kV.

Ảnh TEM của các mẫu vật liệu được chụp bởi thiết bị JEOL 1010 ở hiệu điện thế 80 kV tại Phòng hiển vi điện tử, Viện Vệ sinh dịch tễ TW.

2.4. Bố trí thí nghiệm xử lý nitrobenzen

Các thí nghiệm dưới đây đều được lặp lại 3 lần. Phương pháp định lượng nitrobenzen: sử dụng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử để xác định nồng độ nitrobenzen tại bước sóng $\lambda_{\text{max}} = 265\text{nm}$. Thang chuẩn được sử dụng có

nồng độ chuẩn nitrobenzen là 0; 2; 4; 6; 8; 10ppm. Các dung dịch phân tích sau mỗi thí nghiệm được lọc bằng giấy lọc băng xanh để loại bỏ vật liệu trước khi đo.

Thí nghiệm 1: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới khả năng xử lý: Các bình phản ứng chứa 100ml dung dịch tiêu chuẩn nitrobenzen có nồng độ tương ứng 25; 50; 75 và 100ppm, thêm 0,5g vật liệu vào mỗi bình, lắc đều trên máy lắc với tần số 120 vòng/phút ở nhiệt độ phòng sau thời gian 30; 60; 120; 150 và 180 phút. Xác định nồng độ nitrobenzen còn lại, từ đó xác định được thời gian cân bằng T phút và nồng độ xử lý hiệu quả nhất C ppm.

Thí nghiệm 2: Ảnh hưởng của lượng vật liệu tới khả năng xử lý: Cho vào 4 bình phản ứng mỗi bình 100ml dung dịch tiêu chuẩn mẫu nitrobenzen nồng độ Cppm, cân khối lượng vật liệu lần lượt là 0,1; 0,2; 0,5 và 1,0g vào mỗi bình phản ứng. Lắc đều bằng máy lắc với tần số 120 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong thời gian T. Xác định nồng độ nitrobenzen còn lại, từ đó xác định được khối lượng vật liệu cần thiết cho thí nghiệm (M).

Thí nghiệm 3: Ảnh hưởng của pH tới khả năng xử lý: Cho vào 4 bình phản ứng, mỗi bình 100ml dung dịch tiêu chuẩn nitrobenzen nồng độ Cppm, điều chỉnh pH của dung dịch trong các bình lần lượt là pH = 3; 5; 7; 9; cân M gram vật liệu vào mỗi bình phản ứng. Lắc đều bằng máy với tần số 120 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong T phút. Xác định nồng độ nitrobenzen còn lại, từ đó tìm được pH phù hợp cho thí nghiệm xử lý (pHc).

Thí nghiệm 4: Ảnh hưởng của thời gian bảo quản vật liệu tới khả năng xử lý nitrobenzen: Thí nghiệm được tiến hành với mẫu vật liệu sau khi tổng hợp và sau thời gian bảo quản trong bình có nắp kín ở điều kiện thường 1; 2; 3 và 4 tuần. Bố trí như nhau theo công thức: 100ml dung dịch chuẩn nitrobenzen Cppm; pH = pHc; M gram vật liệu, thời gian lắc phản ứng T phút.

2.5. Xử lý số liệu

Xử lý thống kê số liệu thực nghiệm được tiến hành bằng phần mềm MS Office Excel 2016 và phần mềm Minitab 16.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

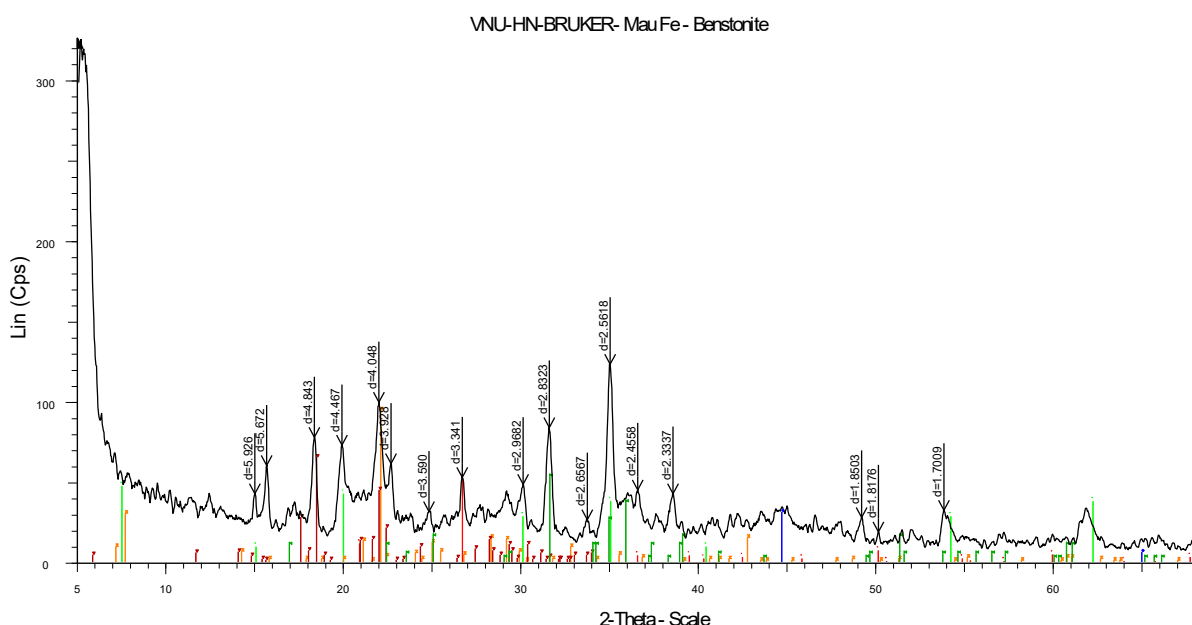
3.1. Đặc trưng của vật liệu nano B-nZVI

Vật liệu nano B-nZVI sau khi đem sấy có màu đen, mịn, xốp và nhẹ. Mẫu vật liệu khô được đo đặc trưng X-RD, SEM, TEM để xác định hình thái bề mặt và cấu trúc.

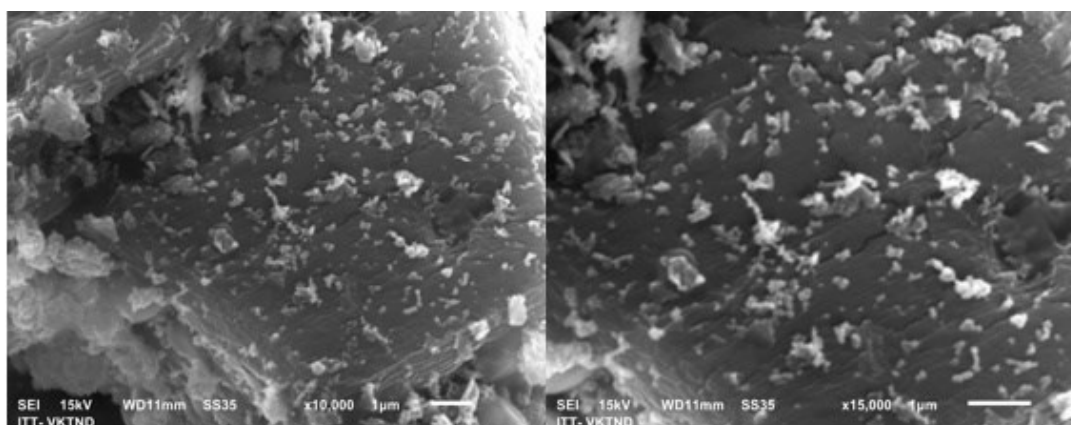
Trên phổ XRD của vật liệu B-nZVI ngoài các tín hiệu đặc trưng của bentonit còn thấy xuất hiện tín hiệu đặc trưng của Fe hóa trị 0 ứng với góc quét là $2\theta = 44,7^\circ$. Như vậy, kết quả tổng hợp vật liệu cho thấy đã có sự tạo thành các hạt sắt (0) phân tán trên bề mặt hoặc bên trong giữa các lớp của bentonit. Để xác định kích thước

tương đối của các hạt Fe hóa trị 0, phương pháp chụp ảnh SEM và TEM đã được sử dụng.

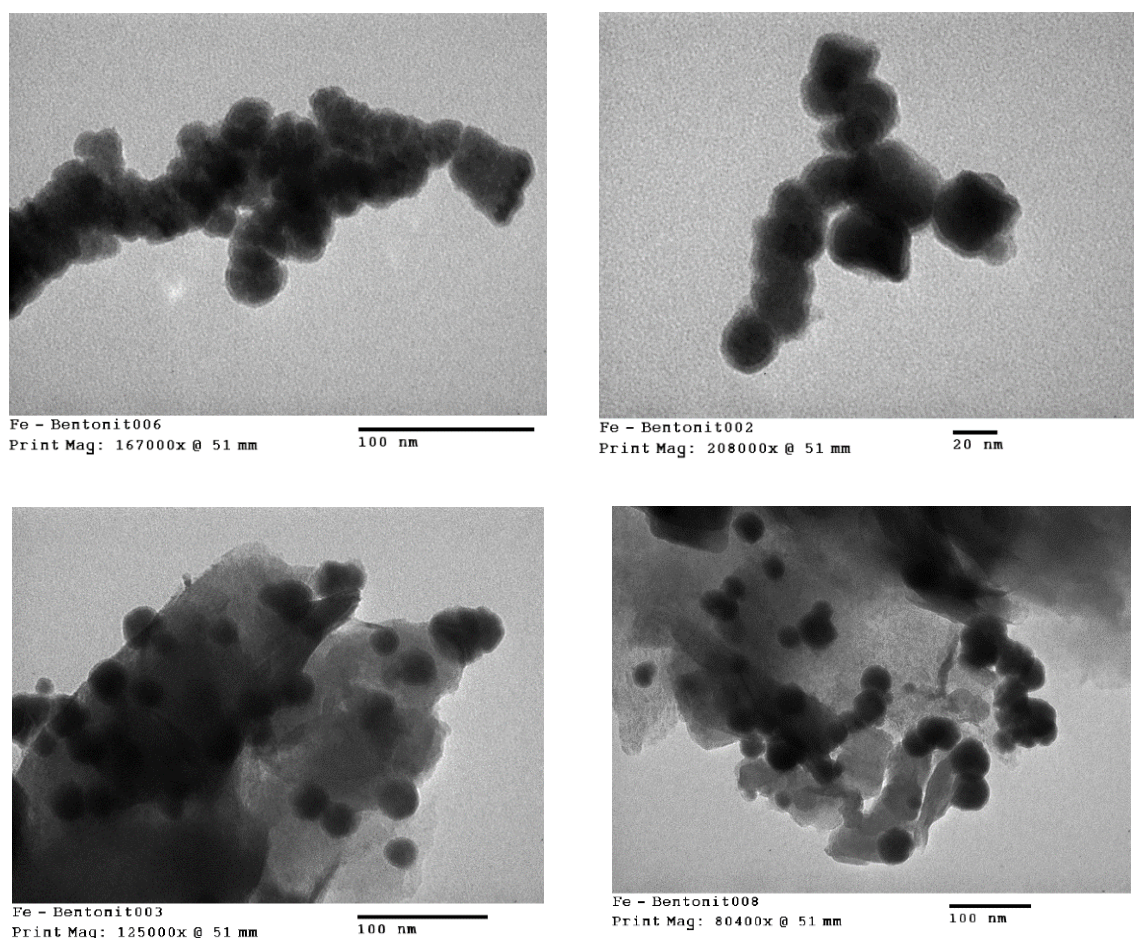
Kết quả từ ảnh SEM (Hình 2) cho thấy, các hạt nZVI tạo thành các đám hoặc chuỗi màu trắng bám trên bề mặt bentonit màu đen. Bên cạnh đó, quan sát trên ảnh TEM (Hình 3) thấy hình ảnh khá rõ của các hạt nZVI. Chúng có dạng hình cầu khá đồng đều, kích thước khoảng 10-30nm và nối với nhau thành chuỗi. Các hạt sắt có hình ảnh đậm và bentonit có hình ảnh mờ. Các hạt nano Fe bám trên bề mặt hoặc có thể nằm trong các khe, lỗ trống giữa các lớp của vật liệu bentonit. Kích thước trung bình của Fe⁰ riêng lẻ phân bố trên cấu trúc bentonit dường như khác nhau trong phạm vi 10-30nm.



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu B-nZVI



Hình 2. Ảnh chụp SEM vật liệu B-nZVI



Hình 3. Ảnh chụp TEM vật liệu B-nZVI

Như vậy, qua kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) chứng tỏ việc tổng hợp vật liệu B-nZVI đã thành công.

3.2. Kết quả khảo sát xử lý nitrobenzen trong nước và các yếu tố ảnh hưởng

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian xử lý

Thí nghiệm tiến hành với bốn dung dịch chuẩn nitrobenzen có nồng độ lần lượt 25, 50, 75 và 100ppm. Kết quả (Hình 4) cho thấy hiệu suất xử lý đạt cân bằng sau thời gian 120 phút. Trước thời điểm đó, hiệu suất xử lý tăng rất nhanh và từ 120 phút đến 180 phút thì hiệu suất xử lý hầu như không thay đổi. Kết quả cũng chỉ ra khi nồng độ nitrobenzen tăng, hiệu suất xử lý cực đại giảm. Sau 120 phút, nồng độ

dung dịch 25ppm và 50ppm gần như đã xử lý được hoàn toàn (99,8% và 99,5% tương ứng), trong khi đó dung dịch 75ppm đã loại bỏ được 85,9% và tương ứng là 80,1% với dung dịch 100ppm. Do vậy, nồng độ dung dịch chuẩn nitrobenzen 50ppm được lựa chọn để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo và thời gian xử lý là 120 phút.

3.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu tới hiệu quả xử lý

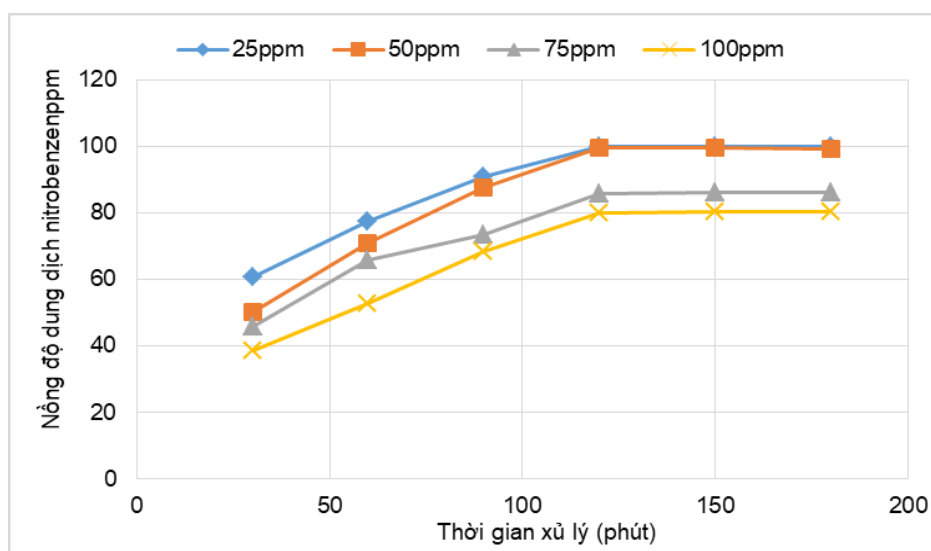
Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi khối lượng vật liệu tăng từ 0,1 g/100ml dung dịch đến 0,5 g/100ml hiệu suất xử lý nitrobenzen tăng từ 67% đến 99,5% sau 120 phút (Hình 5), khi khối lượng vật liệu tăng đến 1 g/100ml thì hiệu suất xử lý đạt 100%. Tương ứng với hiệu suất xử lý như trên, nồng độ nitrobenzen còn dư trong dung dịch tương ứng là 16,5ppm; 9ppm; 0,25ppm;

0ppm. Như vậy, theo QCVN 07: 2009/BTNMT, dùng 0,5g vật liệu trở lên cho 100ml dung dịch đã đưa nồng độ nitrobenzen từ 50ppm về dưới ngưỡng nồng độ ngấm chiết tối đa (< 2ppm). Việc tăng hàm lượng vật liệu làm tăng hiệu suất xử lý hoàn toàn hợp lý do khi lượng vật liệu tăng, tổng diện tích bề mặt riêng và các trung tâm hoạt động là các hạt nano sắt đều tăng, vì vậy khả năng loại bỏ nitrobenzen theo cơ chế khử hay hấp phụ đều tăng. Việc tăng khối lượng vật liệu lên sẽ gây tốn kém cho quá trình xử lý, vì vậy với nồng độ nitrobenzen dưới 50ppm, khối lượng vật liệu sẽ sử dụng là 0,5 g/100ml.

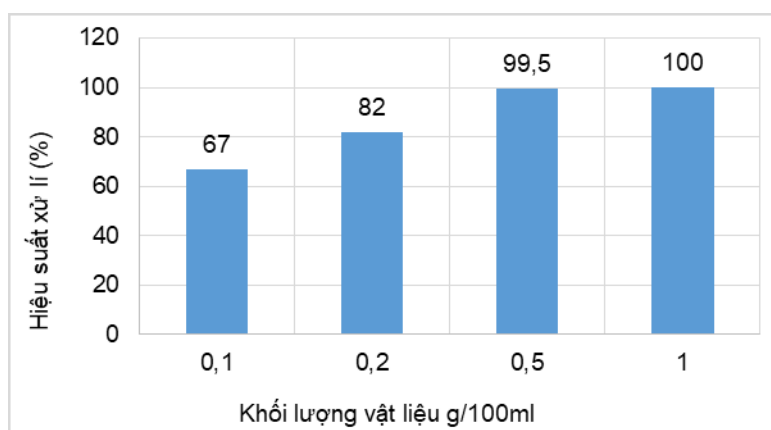
3.2.3. Ảnh hưởng của pH tới hiệu quả xử lý

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng xử lý nitrobenzen của vật liệu được

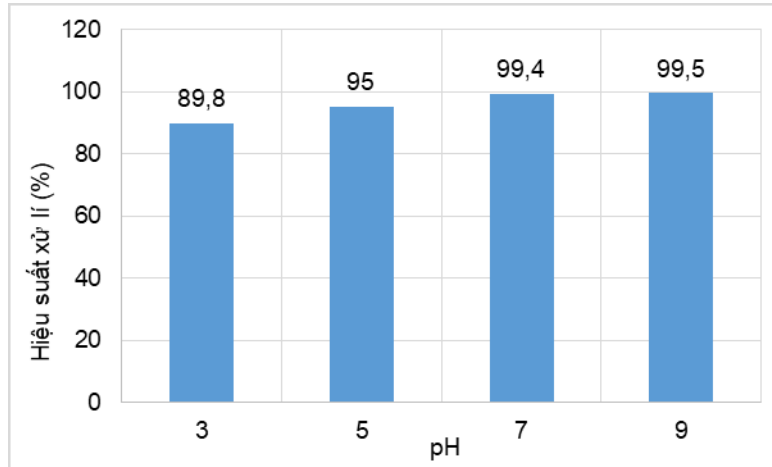
tiến hành với các dung dịch chuẩn nitrobenzen 50ppm, pH ban đầu được điều chỉnh lần lượt là 3; 5; 7 và 9 bằng dung dịch HCl 0,05M và NaOH 0,05M. Kết quả (Hình 6) cho thấy, trong môi trường axit khả năng xử lý thấp hơn so với môi trường trung tính (pH = 7) và môi trường kiềm (pH = 9). Tuy nhiên, sự khác nhau về hiệu suất xử lý nitrobenzen của vật liệu ở pH 5; 7 và 9 không nhiều. Đây là một kết quả khả quan cho phép dùng vật liệu để xử lý nước thải có nitrobenzen ở dải pH từ axit yếu tới kiềm (pH từ 5 đến 9) mà không cần phải điều chỉnh pH của nước thải. Đây là kết quả ưu việt hơn so với vật liệu là nano sắt (0), thường có hiệu quả xử lý tốt hơn trong môi trường axit với pH = 4-6 (Zhang & cs. 2010).



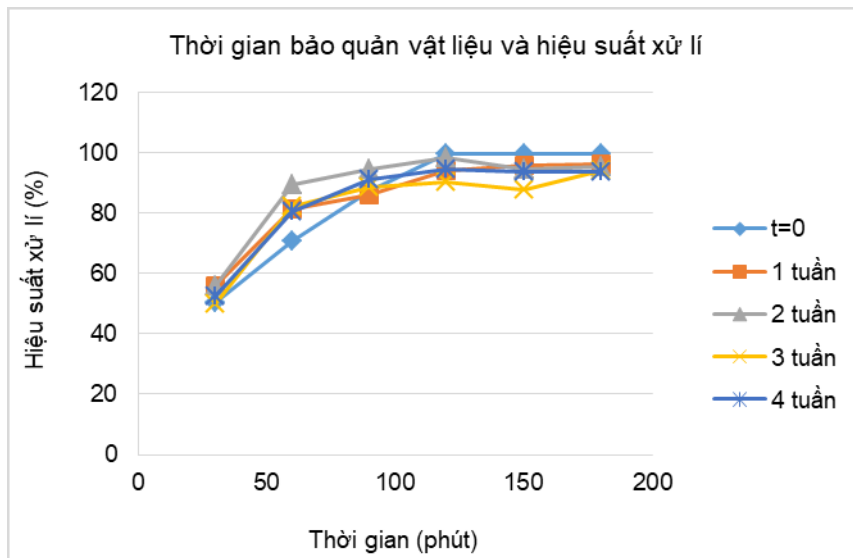
Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian xử lý tới nồng độ dung dịch nitrobenzen



Hình 5. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu tới hiệu suất xử lý



Hình 6. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lí



Hình 7. Hiệu suất xử lý nitrobenzen của vật liệu sau các tuần bảo quản

3.2.4. Khảo sát hiệu quả của vật liệu sau khi bảo quản

Theo kết quả công bố của nhiều công trình nghiên cứu về nZVI cho thấy đây là một vật liệu xanh, có hiệu quả xử lý cao đối với nhiều loại chất gây ô nhiễm nước như chất hữu cơ, kim loại nặng (Zang, 2003; Xi, 2020; Shih, 2011; Mak, 2009)... Tuy nhiên, do kích thước vô cùng nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn và khả năng hoạt động mạnh nên các hạt nZVI rất dễ bị oxy hóa bởi oxy không khí chuyển sang các dạng mất hoạt tính. Vì vậy luôn cần phải bảo quản chúng trong môi trường chân không. Vật liệu kết hợp nZVI và bentonit sau khi tổng hợp được bảo

quản trong các bình có nút kín ở điều kiện thường và khảo sát khả năng xử lý của chúng sau mỗi tuần. Hiệu suất xử lý nitrobenzen của vật liệu sau 4 tuần được bảo quản hầu như không có sự thay đổi so với vật liệu mới điều chế (Hình 7). Quá trình xử lý đạt cân bằng sau 120 phút và hiệu suất xử lý tối đa từ 94,3% đến 99,6%. Như vậy, có thể bảo quản vật liệu ở điều kiện thường trong các bình có nút kín mà không cần tạo môi trường chân không.

Ngoài ra, vật liệu sau xử lý có thể được tách ra khỏi dung dịch phản ứng bằng phương pháp lắng trọng lực, lọc hoặc phương pháp tách từ tính.

3.3. Động học hấp phụ quá trình xử lý nitrobenzen của vật liệu

Dựa trên kết quả sự thay đổi nồng độ của dung dịch nitrobenzen theo thời gian khi khảo sát hiệu quả xử lý của vật liệu thì logarit của tỉ lệ nồng độ nitrobenzen còn lại theo thời gian so với nồng độ ban đầu tuyến tính theo thời gian xử lý. Như vậy phương trình động học của quá trình xử lý được mô tả theo phương trình động học bậc nhất theo thời gian bằng phương trình dưới đây, với hằng số tốc độ xử lý được tính theo phương trình hồi quy tuyến tính là $k = 0,0241 \text{ phút}^{-1}$.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k.t$$

Dựa trên kết quả khảo sát khả năng xử lý nitrobenzen ở các nồng độ khác nhau, với thời gian đạt cân bằng là 120 phút, dựa trên sự thay đổi nồng độ của dung dịch xử lý có thể xác định

được hằng số của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir như sau:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} \cdot C_e + \frac{1}{b \cdot Q_{\max}}$$

Trong đó:

Q_e : dung lượng hấp phụ tại thời điểm đạt cân bằng (mg/g);

$Q_{\max}$: dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g);

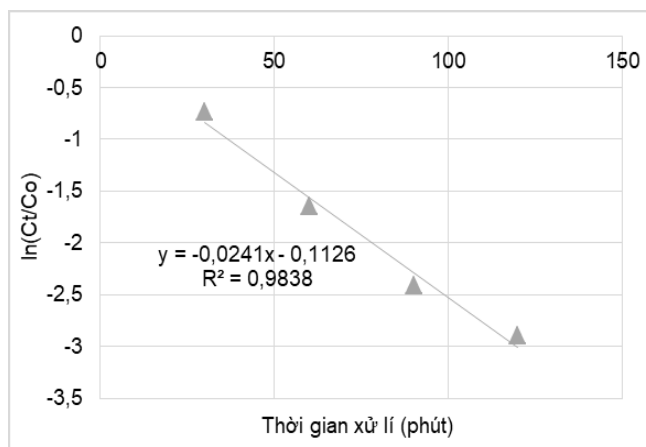
C_e : nồng độ lúc cân bằng (mg/l);

b : hằng số đặc trưng cho tương tác của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

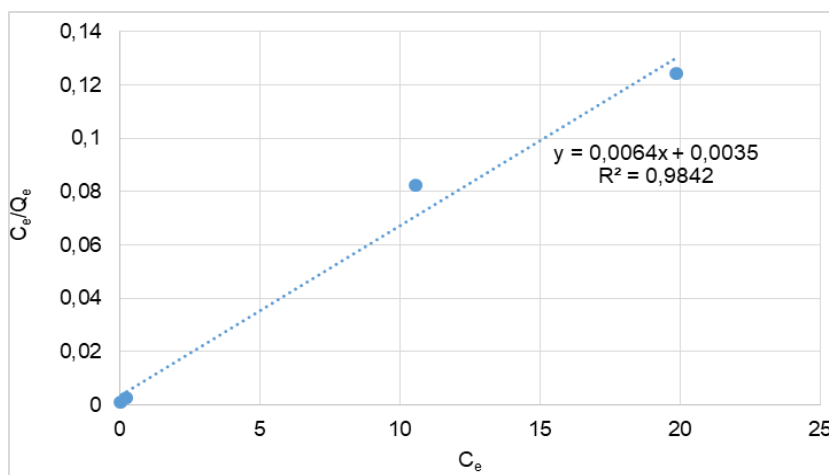
Xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của C_e/Q_e (hàm y) vào C_e (biến x) từ số liệu phần 3.2.1 trên phần mềm excel được kết quả:

$$y = 0,0064x + 0,0035$$

Từ kết quả trên tính được dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu B-nZVI là 156,25 mg/g.



Hình 8. Mối quan hệ giữa $\ln(C_t/C_0)$ và thời gian



Hình 9. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của nitrobenzen bởi vật liệu B-nZVI

4. KẾT LUẬN

Vật liệu B-nZVI được tổng hợp thành công với các hạt nano sắt kích thước cỡ 10-30nm bám trên bề mặt của bentonit. Kết quả nghiên cứu dùng vật liệu tổng hợp được để loại bỏ nitrobenzen trong dung dịch nước cho thấy, điều kiện tối ưu cho xử lý nitrobenzen trong nước là 0,5 g/100ml, pH = 7 đến 9, thời gian 120 phút cho nồng độ ban đầu của nitrobenzen là 50ppm. Trong điều kiện đó trên 99,4% lượng nitrobenzen trong dung dịch đã bị loại bỏ khỏi dung dịch, làm cho nồng độ nitrobenzen giảm xuống dưới ngưỡng cho phép theo QCVN 07: 2009/BTNMT. Hoạt tính này của vật liệu hầu như không thay đổi sau khi bảo quản được 4 tuần trong các lọ có nắp kín ở điều kiện thường. Nghiên cứu động học cho thấy, sự suy giảm nồng độ nitrobenzen tuân theo phương trình động học bậc nhất với hằng số tốc độ $k = 0,0241 \text{ phút}^{-1}$ và tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại là 156,25 mg/g.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn Học viện Nông nghiệp Việt Nam đã hỗ trợ kinh phí cho đề tài nghiên cứu khoa học cấp Học viện mã số T2020-04-19.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bao Teng, Mekdimu Mezemir Damtie, Ahmad Hosseinzadeh, Wei Wei, Jie Jin, Hoang Nhat Phong Vo, Jing Song Ye, Yiwen Liu, Xiao Fei Wang, Zhi Min Yu, Zhi Jie Chen, Ke Wu, Ray L. Frost & Bing Jie Ni (2020). Bentonite-Supported Nano Zero-Valent Iron Composite as a Green Catalyst for Bisphenol A Degradation: Preparation, Performance & Mechanism of Action. *Journal of Environmental Management*. 260-(January).
- Dou Xiaomin, Rui Li, Bei Zhao & Wenyan Liang (2010). Arsenate Removal from Water by Zero-Valent Iron/Activated Carbon Galvanic Couples. *Journal of Hazardous Materials*. 182(1-3): 108-14.
- Geng Bing, Zhaohui Jin, Tielong Li & Xinhua Qi (2009). Preparation of Chitosan-Stabilized Fe⁰ Nanoparticles for Removal of Hexavalent Chromium in Water. *Science of the Total Environment*. 407(18): 4994-5000.
- Guo Liang, Wei Zhou Jiao, You Zhi Liu, Cheng Cheng Xu, Wen Li Liu & Jing Li (2014). Treatment of Nitrobenzene-Containing Wastewater Using Different Combined Processes with Ozone. *Hanneng Cailiao/Chinese Journal of Energetic Materials*. 22(5): 702-8.
- Jiao Weizhou, Lisheng Yu, Zhirong Feng, Liang Guo, Yonghong Wang & Youzhi Liu (2016). Optimization of Nitrobenzene Wastewater Treatment with O₃/H₂O₂ in a Rotating Packed Bed Using Response Surface Methodology. *Desalination and Water Treatment*. 57(42): 19996-4.
- Li Zhanfeng, Huaping Dong, Yuling Zhang, Jianfa Li & Yimin Li (2017). Enhanced Removal of Ni(II) by Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Na-Saturated Bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 497(Ii): 43-49.
- Liu Shichao, Hongjun Gao, Rui Cheng, Yujun Wang, Xiulan Ma, Chang Peng & Zhonglei Xie (2020). Study on Influencing Factors and Mechanism of Removal of Cr(VI) from Soil Suspended Liquid by Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron. *Scientific Reports*. 10(1): 1-12.
- Mak Mark S.H., Pinhua Rao & Irene M.C.Lo. (2009). Effects of Hardness and Alkalinity on the Removal of Arsenic(V) from Humic Acid-Deficient and Humic Acid-Rich Groundwater by Zero-Valent Iron. *Water Research*. 43(17): 4296-4304.
- Shahwan T., Üzümlü Ç., Eroğlu A.E. & Lieberwirth I. (2010). Synthesis and Characterization of Bentonite/Iron Nanoparticles and Their Application as Adsorbent of Cobalt Ions. *Applied Clay Science*. 47(3-4): 257-62.
- Shao Jicheng, Xiaoniu Yu, Min Zhou, Xiaoqing Cai & Chuang Yu (2018). Nanoscale Zero-Valent Iron Decorated on Bentonite/Graphene Oxide for Removal of Copper Ions from Aqueous Solution. *Materials*. 11(6): 1-14.
- Shih Yang Hsin, Chung Yu Hsu & Yuh Fan Su (2011). Reduction of Hexachlorobenzene by Nanoscale Zero-Valent Iron: Kinetics, PH Effect & Degradation Mechanism. *Separation and Purification Technology*. 76(3): 268-74.
- Sulaiman Saleh & Mohammed Al-Jabari (2020). Removal of Spironolactone from Aqueous Solution Using Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron and Activated Charcoal. *Desalination and Water Treatment*. 173: 283-93.
- Varanasi Patanjali, Andres Fullana & Sukh Sidhu (2007). Remediation of PCB Contaminated Soils Using Iron Nano-Particles. *Chemosphere*. 66(6): 1031-38.
- Wang Fayuan, Weiwei Yang, Fangyuan Zheng & Yuhuan Sun. (2018). Removal of Cr (VI) from

- Simulated and Leachate Wastewaters by Bentonite-Supported Zero-Valent Iron Nanoparticles. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 15(10).
- Wang Jiao, Guijian Liu, Tanfu Li & Chuncai Zhou (2015). Physicochemical Studies toward the Removal of Zn(II) and Pb(II) Ions through Adsorption on Montmorillonite-Supported Zero-Valent Iron Nanoparticles. *RSC Advances*. 5(38): 29859-71.
- World Health Organization (2009). Nitrobenzene in Drinking-water. Retrieved from https://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/nitrobenzene-background.pdf?ua=1 on May 6, 2021
- Xi Yunfei, Megharaj Mallavarapu & Ravendra Naidu (2010). Reduction and Adsorption of Pb²⁺ in Aqueous Solution by Nano-Zero-Valent Iron - A SEM, TEM and XPS Study. *Materials Research Bulletin*. 45(10): 1361-67.
- Xu Yinhuai & Dongye Zhao (2007). Reductive Immobilization of Chromate in Water and Soil Using Stabilized Iron Nanoparticles. *Water Research*. 41(10): 2101-8.
- Yu Chuang, Yang Xu, JiCheng Shao, XiaoQing Cai & XiaoNiu Yu (2020). Treatment of Pb (II) and Cu (II) Using Na-Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environmental Geotechnics*. (Ii): 1-9.
- Zhang Wei Xian (2003). Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *Journal of Nanoparticle Research*. 5(3-4): 323-32.
- Zhang Xin, Yu man Lin, Xiaio quan Shan & Zu liang Chen (2010). Degradation of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) from Explosive Wastewater Using Nanoscale Zero-Valent Iron. *Chemical Engineering Journal*. 158(3): 566-70.