

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ METYLEN XANH, PHỐT PHÁT CỦA DIATOMITE VÀ DIATOMITE BIẾN TÍNH

Nguyễn Thị Hiền¹, Hà Văn Tú¹,

Nguyễn Thành Trung¹, Nguyễn Thu Hà^{1,*}

TÓM TẮT

Mục tiêu của nghiên cứu là đánh giá khả năng hấp phụ của diatomite và diatomite biến tính với metylen xanh (MB) và phốt phát (PO_4^{3-}), hướng tới các nghiên cứu ứng dụng trong nông nghiệp và xử lý môi trường. Diatomite tự nhiên được biến tính bằng dung dịch FeSO_4 cùng với nhiệt. Khả năng hấp phụ MB và phốt phát của vật liệu trước và sau biến tính được xác định ở những nồng độ dung dịch và thời gian khác nhau. Hàm lượng MB và phốt phát được xác định bằng phương pháp so màu. Kết quả cho thấy, quá trình biến tính diatomite tạo ra vật liệu mới có màu đỏ nâu, bề mặt xù xì, có nhiều tinh thể hình hạt dài và các lỗ trống trên khung tảo diatom bị bao phủ kín. So với diatomite, giá trị pH, CEC và độ xốp của diatomite biến tính đều giảm trong khi khối lượng riêng tăng. Vật liệu diatomite biến tính có khả năng hấp phụ MB kém hơn so với diatomite (dung lượng hấp phụ cực đại $Q_{\max}$ tương ứng là 82,2 và 113,8 mg/g) nhưng lại thể hiện khả năng hấp phụ ion PO_4^{3-} vượt trội so với vật liệu ban đầu, với dung lượng hấp phụ cực đại $Q_{\max}$ đạt 26,8 mg/g, tăng 21,4 lần, so với giá trị của diatomite tự nhiên. Kết quả nghiên cứu chứng tỏ diatomite biến tính được hứa hẹn là vật liệu tiềm năng trong xử lý ô nhiễm phốt phát trong môi trường nước.

Từ khóa: *Diatomite, biến tính, hấp phụ, phốt phát, metylen xanh.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Diatomite là một loại khoáng tự nhiên có trữ lượng khá lớn ở Việt Nam [1, 2], được hình thành từ các mảnh vỏ tảo cát, chiếm từ 50% trở lên với số lượng mảnh từ 5-7 triệu đến 100 triệu mảnh vỏ trong 1 gam quặng [3]. Tùy theo vị trí địa lý và điều kiện hình thành, các loại diatomite có cấu trúc và thành phần khác nhau [4, 5], nhưng về cơ bản đều có cấu trúc xốp do đó, diatomite được sử dụng trong rất nhiều lĩnh vực khác nhau như vật liệu xây dựng, làm chất tẩy lọc trong các ngành công nghiệp, làm chất độn. Bên cạnh đó, diatomite được nghiên cứu sử dụng trong nông nghiệp như làm chất mang thuốc trừ sâu hoặc các khoáng chất vi lượng trong phân bón, chất cải tạo đất trồng, làm tăng độ xốp, giữ độ ẩm cho đất [6-10]; trong xử lý môi trường nhờ khả năng hấp phụ các cation, chất hữu cơ, kim loại nặng [11-14].

Biến tính để nâng cao khả năng ứng dụng của diatomite đang được các nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm. Việc biến tính liên quan đến hóa lý bề mặt của diatomite chủ yếu dựa vào các nhóm silanol, trong đó bao gồm nhóm (SiOH) tự do,

nhóm silanol tự do kép $(\text{Si}(\text{OH})_2)$ và nhóm siloxan Si-O-Si [15-17]. Trên thế giới, các nghiên cứu biến tính diatomite bằng các oxit kim loại tạo ra hoạt tính xúc tác và hấp phụ vô cùng phong phú [17], như các nghiên cứu biến tính diatomite bằng hydroxit sắt, oxit sắt, oxit mangan hay oxit hỗn tạp Fe-Mn để ứng dụng hấp phụ arsen [18-21].

Tại Việt Nam, việc nghiên cứu biến tính và sử dụng diatomite chủ yếu tập trung vào lĩnh vực xử lý kim loại nặng trong nước thải và làm xúc tác [13, 14, 23]. Trong nghiên cứu này, để khảo sát đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu biến tính đối với chất hữu cơ, đã sử dụng mẫu nước chứa MB và dùng dung dịch KH_2PO_4 để đánh giá khả năng hấp phụ ion nhằm hướng tới các nghiên cứu ứng dụng trong nông nghiệp và xử lý môi trường. Trong đó, MB có trong nước thải khi đi vào môi trường nước tự nhiên sẽ cản trở quá trình hấp thụ oxy và ánh sáng mặt trời của các sinh vật thủy sinh; gây bệnh về da, hô hấp cho con người [24, 25]. Việc xử lý MB cũng như các phẩm nhuộm màu nói chung thường sử dụng phương pháp hấp phụ [26, 27], phương pháp oxy hóa [28], hoặc kết hợp cả hai phương pháp hấp phụ và oxy hóa. Phốt phát dư thừa trong nguồn nước mặt thúc đẩy quá trình phú dưỡng, làm tăng nhanh quá trình phát triển của tảo, làm cho nước có màu xanh, tạo mùi khó chịu, giải phóng một số chất độc làm chết cá và các vi sinh vật [29, 30]. Phương pháp hấp

¹ Khoa Tài nguyên và Môi trường, Học viện Nông nghiệp Việt Nam

*Email: ntha@vnua.edu.vn

phụ được đánh giá là một trong các phương pháp hiệu quả để xử lý phát thải do có chi phí đầu tư và vận hành thấp, vật liệu sau hấp phụ có thể tái sử dụng hoặc nghiền cứu dùng làm phân bón [31, 32]. Các vật liệu hấp phụ phát thải thường có thành phần là oxit nhôm hoặc oxit sắt trên nền các chất có nguồn gốc tự nhiên như tro bay, bùn đỏ, bùn phen nhôm... [33-37]. Với việc biến tính tạo ra các hạt oxit sắt trên nền diatomite, nghiền cứu kì vọng vật liệu mới sẽ có khả năng hấp phụ phát thải tốt hơn nhiều so với diatomite ban đầu để sử dụng hiệu quả hơn trong xử lý nước thải.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu và hóa chất

Diatomite thiên nhiên (kí hiệu là ĐA) lấy từ mỏ diatomite tự nhiên tại Phú Yên, được phơi khô tự nhiên, làm nhỏ và rây qua rây 0,2 mm.

Hóa chất sử dụng để tổng hợp diatomite biến tính (kí hiệu là ĐAFe₂) và khảo sát khả năng hấp phụ của ĐA và ĐAFe₂, bao gồm: FeSO₄·7H₂O (≥ 99%), NaOH (≥ 99%), KH₂PO₄ (≥ 99%), C₃₇H₂₇N₃Na₂O₉S₃ (metylen xanh - MB) (≥ 99%), (NH₄)₂MoO₄ (≥ 99%), SnCl₂ (≥ 99%), H₂SO₄ (≥ 99%).

2.2. Quy trình biến tính diatomite

Diatomite biến tính được tổng hợp dựa theo Xi Li và cs [38] với lựa chọn tỉ lệ nguyên liệu để tổng hợp được vật liệu có khả năng hấp phụ tốt nhất: 20 g diatomite và 34 gam FeSO₄·7H₂O được hòa trong 200 ml nước cất. Nguyên liệu và nước cất được cho vào cốc 500 ml, tiến hành siêu âm 30 phút để hòa tan hoàn toàn muối, thu được hỗn hợp huyền phù. Khuấy hỗn hợp bằng máy khuấy từ trong 1 giờ rồi tiếp tục ủ hỗn hợp trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Điều chỉnh pH của hỗn hợp huyền phù đến 7,4 bằng dung dịch NaOH 5%, huyền phù chuyển sang màu xanh. Ly tâm hỗn hợp sản phẩm trong 10 phút với tốc độ 2.500 vòng/phút để loại bỏ phần dịch. Phần rắn được rửa bằng nước cất đến khi phần dịch trở nên trung hòa. Sản phẩm được sấy khô ở 105°C sau đó tiến hành nung ở 340°C trong 30 phút, tốc độ gia nhiệt từ nhiệt độ phòng lên 340°C là 10 độ/phút. Cuối cùng, vật liệu được nghiền nhỏ và rây qua rây 0,2 mm.

2.3. Phương pháp xác định đặc trưng hình thái bề mặt và cấu trúc của vật liệu

Thành phần khoáng vật học của ĐA và ĐAFe₂ được xác định tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội bằng phổ nhiễu xạ

tia X, sử dụng máy nhiễu xạ tia X D8 Advanced Brucker, ống phát tia CuK α cường độ ống phóng 0,01A, góc quét từ 10-70°.

Hình thái bề mặt của ĐA và ĐAFe₂ được xác định bằng phương pháp chụp SEM, sử dụng máy Hitachi S-4800 tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Ảnh SEM được chụp ở các cấp độ phóng đại khác nhau ở điện áp hoạt động 5kV.

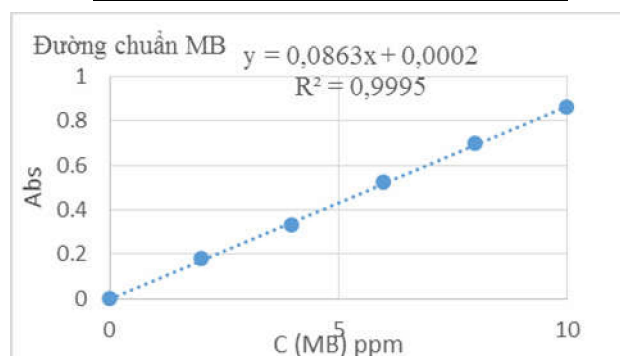
2.4. Bố trí thí nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ MB

Các thí nghiệm được lặp lại 3 lần. MB trong dung dịch được định lượng bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử ở bước sóng 660 nm, đường chuẩn sử dụng các dung dịch tiêu chuẩn MB nồng độ 0, 2, 4, 6, 8 và 10 ppm.

Kết quả đường chuẩn được thể hiện qua bảng 1 và hình 1.

Bảng 1. Giá trị đường chuẩn MB

STT	C ppm	A
1	0	0
2	2	0,181
3	4	0,318



Hình 1. Đường chuẩn hấp thụ MB

Thí nghiệm tiến hành đồng thời với diatomite và diatomite biến tính. Cho 0,1 gam vật liệu vào 50 ml dung dịch chuẩn làm việc MB ở các nồng độ tương ứng: 100, 150, 200, 250 và 300 ppm. Lắc nhẹ hỗn hợp với tốc độ 150 vòng/phút trong các khoảng thời gian khảo sát lần lượt là 15, 30, 60, 120 và 180 phút. Hỗn hợp sau khi lắc được lọc lấy dịch để định lượng nồng độ MB còn dư, từ đó tính khả năng hấp phụ MB của các vật liệu.

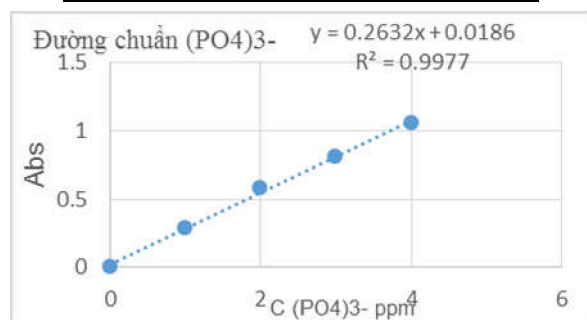
2.5. Bố trí thí nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ phát thải

Các thí nghiệm được lặp lại 3 lần. Hàm lượng phát thải trong dung dịch được xác định bằng phương pháp so màu xanh molipđen ở bước sóng 718

nm, sử dụng thang chuẩn gồm các nồng độ chuẩn PO_4^{3-} lần lượt là 0, 1, 2, 3 và 4 ppm. Kết quả đường chuẩn được thể hiện ở bảng 2 và hình 2.

Bảng 2. Giá trị đường chuẩn PO_4^{3-}

STT	C ppm	A
1	0	0
2	1	0,286
3	2	0,576
4	3	0,808
5	4	1,055



Hình 2. Đường chuẩn hấp thụ PO_4^{3-}

- *Thí nghiệm 1: Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ:*

Cân 0,5 gam vật liệu cho vào bình tam giác 100 ml, thêm 50 ml dung dịch chuẩn làm việc PO_4^{3-} nồng độ 50 ppm (đối với thí nghiệm cho vật liệu ĐA) và nồng độ 300 ppm (đối với thí nghiệm cho vật liệu ĐAFe2). Lắc hỗn hợp trên máy lắc với tốc độ 150 vòng/phút với các khoảng thời gian khảo sát lần lượt là 30, 60, 120, 180 và 360 phút. Mẫu sau khi dừng lắc được lọc lấy dịch trong để định lượng nồng độ PO_4^{3-} còn lại. Thời gian cân bằng hấp phụ được xác định từ khi bắt đầu khảo sát cho đến khi đạt hiệu suất hấp phụ cao nhất.

- *Thí nghiệm 2: Khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ:*

Cân 0,5 gam vật liệu cho vào bình tam giác 100 ml, thêm 50 ml dung dịch chuẩn làm việc PO_4^{3-} nồng độ 50 ppm (đối với thí nghiệm cho vật liệu ĐA) và nồng độ 300 ppm (đối với thí nghiệm cho vật liệu ĐAFe2) đã được điều chỉnh pH về các giá trị tương ứng là 3,0; 5,0; 7,0 và 9,0 (dung dịch chuẩn làm việc KH_2PO_4 có pH = 4,8-5,2 được điều chỉnh pH về các khoảng làm việc bằng dung dịch NaOH 5% hoặc dung dịch H_2SO_4 5%). Lắc đều hỗn hợp 120 phút trên máy lắc với tốc độ 150 vòng/phút, lọc lấy dịch trong. Nồng độ PO_4^{3-} còn lại trong dịch lọc được xác định bằng phương pháp so màu xanh molipđen. Khả năng hấp phụ phốt phát của ĐA và ĐAFe2 được xác định

thông qua lượng ion PO_4^{3-} bị loại khỏi dung dịch sau thời gian khảo sát.

- *Thí nghiệm 3: Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch phốt phát:*

Cân 0,5 gam vật liệu cho vào bình tam giác 100 ml, thêm 50 ml dung dịch chuẩn làm việc vào bình. Sử dụng dung dịch chuẩn làm việc PO_4^{3-} nồng độ tương ứng 5, 10, 20, 30, 40 và 50 ppm cho thí nghiệm của vật liệu ĐA và 50, 100, 200 và 300 ppm đối với vật liệu ĐAFe2. Hỗn hợp được lắc 2 giờ, lọc lấy dịch trong. Nồng độ PO_4^{3-} còn lại trong dịch lọc được xác định bằng phương pháp so màu xanh molipđen. Khả năng hấp phụ phốt phát của ĐA và ĐAFe2 được xác định thông qua lượng ion PO_4^{3-} bị loại khỏi dung dịch sau thời gian khảo sát.

2.6. Phương pháp xác định khối lượng riêng, CEC, pH_{KCl} , $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$

Khối lượng riêng của ĐA và ĐAFe2 được xác định theo TCVN 4195: 2012; CEC được xác định theo TCVN 8568: 2010; pH_{KCl} và $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ được xác định theo TCVN 5979: 2007.

2.7. Phương pháp xử lý số liệu

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

Dung lượng hấp phụ Q_e (mg/g) của vật liệu được tính theo công thức:

$$Q_e = (C_o - C_e) \cdot V / m$$

Trong đó: C_o là nồng độ đầu của dung dịch khảo sát trước khi hấp phụ (ppm); C_e là nồng độ lúc cân bằng (ppm); V là thể tích dung dịch nghiên cứu (ml); m là khối lượng vật liệu hấp phụ dùng trong khảo sát (g).

Dựa trên kết quả khảo sát khả năng xử lý MB/ PO_4^{3-} ở các nồng độ khác nhau và sự thay đổi nồng độ của dung dịch sau 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 là dung lượng hấp phụ tại thời điểm đạt cân bằng (mg/g); $Q_{\max}$ là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); C_e là nồng độ lúc cân bằng (mg/L); b là 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 thực nghiệm trên phần mềm Excel được kết quả: $y = ax + b'$

Như vậy, dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu được suy luận theo công thức $Q_{\max} = 1/a$.

Quá trình hấp phụ đẳng nhiệt có thể được đề nghị theo mô hình đẳng nhiệt Freunlich, được đề nghị theo phương trình sau:

$$\text{Log}(Q_e) = \text{Log}(k) + \frac{1}{n} * \text{Log}(C_e)$$

Trong đó: Q_e là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g); k và n là hằng số Freunlich; C_e là nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/L).

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp vật liệu diatomite biến tính ĐAFe2

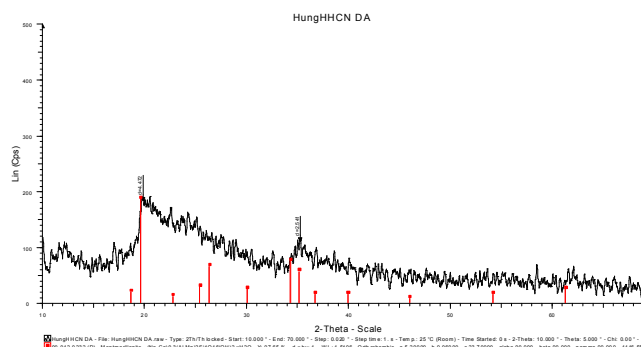
Diatomite tự nhiên (ĐA) có màu trắng ngà, xốp, nhẹ. Vật liệu diatomite sau biến tính bằng dung dịch FeSO_4 (ĐAFe2) có màu xanh thẫm và sau khi nung ở 340°C thì chuyển sang màu đỏ nâu. Mẫu vật liệu khô được đo đặc trưng XRD, SEM để xác định hình thái

bề mặt và cấu trúc cũng như xác định một số đặc trưng như khối lượng riêng, CEC, pH_{KCl} , $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$.

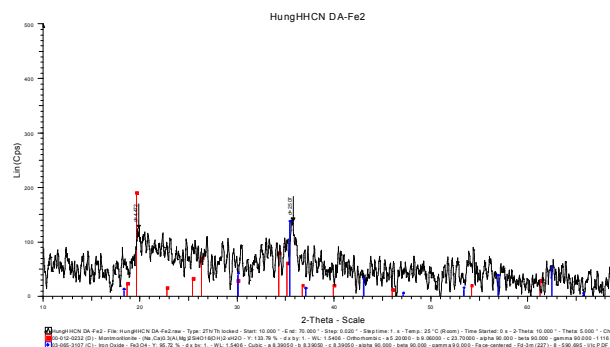
Một số đặc trưng của diatomite và diatomite biến tính (Bảng 3) cũng được xác định. Kết quả cho thấy, biến tính diatomite bằng dung dịch FeSO_4 đã làm cho giá trị pH_{KCl} , đặc biệt là $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ của vật liệu giảm mạnh. $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ và pH_{KCl} của vật liệu biến tính giảm có thể do các ion dương Fe(II) , Fe(III) trong mạng lưới tinh thể mới được đưa vào trên bề mặt vật liệu, khi ở trong nước, các trung tâm ion dương này hấp phụ ion OH^- của nước giải phóng ion H^+ nên làm cho pH giảm. Dung tích trao đổi cation CEC của mẫu diatomite biến tính cũng giảm đi, nguyên nhân có thể do quá trình nung khi biến tính đã làm đứt gãy một số liên kết OH trên bề mặt vật liệu, đồng thời tăng số lượng các ion dương Fe(II) và Fe(III) , do đó khả năng trao đổi cation giảm [39, 40]. Vật liệu biến tính có khối lượng riêng lớn hơn so với khối lượng riêng của diatomite tự nhiên, điều này có thể được giải thích do các oxit sắt hình thành trong quá trình biến tính đã chui vào các lỗ trống trên khung tạo, hoặc chui vào bên trong ống khung tạo vì vậy làm tăng khối lượng riêng của vật liệu.

Bảng 3. Một số đặc trưng của vật liệu ĐA và ĐAFe2

Vật liệu	Màu sắc	Khối lượng riêng (g/cm^3)	CEC (cmol_e/kg)	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	pH_{KCl}
ĐA	Trắng ngà	0,39	37,0	6,7	4,6
ĐAFe2	Đỏ nâu	0,42	25,3	2,9	2,7



Hình 3A. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu ĐA



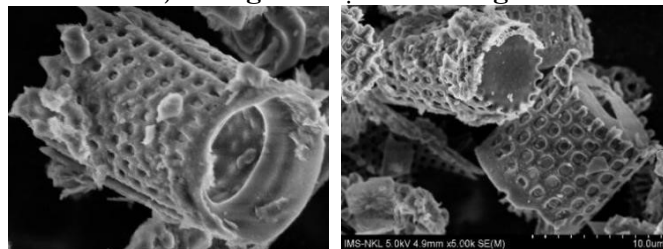
Hình 3B. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu ĐAFe2

Trên phổ XRAY của cả ĐA và ĐAFe2 đều thấy rõ tín hiệu đặc trưng nhất của montmorillonite, tương ứng với các tín hiệu nhiễu xạ tại các góc $2\theta = 18,8^\circ$; $19,8^\circ$; $26,3^\circ$; $30,0^\circ$; $34,3^\circ$; $35,1^\circ$; $40,0^\circ$; $46,0^\circ$; $54,1^\circ$ và $61,3^\circ$. Tuy nhiên, trên phổ của vật liệu ĐAFe2 xuất hiện các tín hiệu nhiễu xạ tại các góc $2\theta = 30,1^\circ$; $35,5^\circ$; $43,1^\circ$; $57,0^\circ$ và $62,6^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (422), (511), (440) thuộc

cấu trúc spinel đảo của oxide sắt pha Fe_3O_4 hoặc $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [41-44]. Kết quả trên cho thấy đã có sự thay đổi về thành phần của diatomite tự nhiên làm cho màu sắc của vật liệu thay đổi. Như vậy, khi thực hiện biến tính diatomite bằng dung dịch FeSO_4 không thực hiện trong môi trường trơ thì thu được vật liệu biến tính được bổ sung thành phần oxit Fe_3O_4 và $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Trong nghiên cứu của Xi Li và cs [38] đã tổng

hợp và sấy diatomite biến tính trong điều kiện tro bằng khí N_2 thì thành phần được bổ sung là Fe_2O_3 và $Fe_2(SiO_4)$.

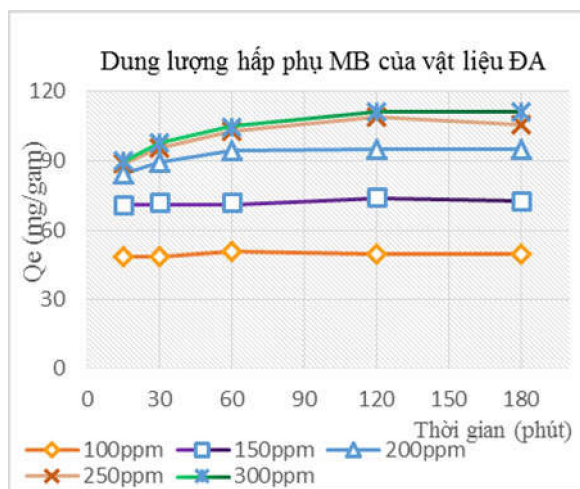
So sánh hình thái bề mặt của diatomite và diatomite biến tính thông qua ảnh chụp SEM của vật liệu ĐA và ĐAFe2 cũng cho thấy sự khác biệt rất rõ. Các khung tảo diatom không bị phá vỡ trong quá trình biến tính, nhưng bề mặt các khung tảo xuất



Hình 4A. Ảnh chụp SEM của ĐA

Như vậy, bằng các phân tích phổ XRD và ảnh chụp SEM của mẫu vật liệu ĐA và ĐAFe2 cho thấy việc biến tính đã tạo nên sự thay đổi rõ rệt về màu sắc, hình thái bề mặt so với vật liệu ban đầu, đồng thời cũng làm thay đổi một số đặc trưng lý hoá và được kỳ vọng sẽ tác động đến khả năng hấp phụ vật lý và hoá học của vật liệu.

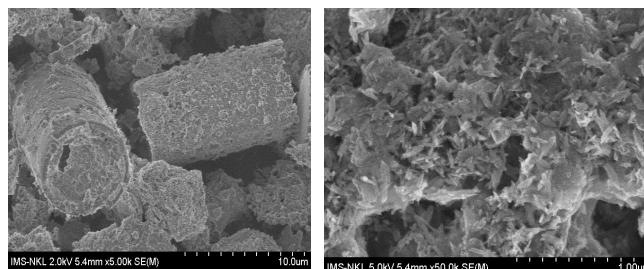
3.2. Khả năng hấp phụ MB của vật liệu ĐA và ĐAFe2



Hình 5A. Dung lượng hấp phụ MB của Diatomite (ĐA)

Ở các nồng độ MB khác nhau, quá trình hấp phụ đều đạt cân bằng sau khoảng 120 phút đối với cả 2 vật liệu. Dung lượng hấp phụ của vật liệu ĐAFe2 thấp hơn so với ĐA, với giá trị Q_{max} tương ứng lần lượt là 82,2 mg/g và 113,8 mg/g. Nguyên nhân có thể do quá trình biến tính đã làm bề mặt của vật liệu nhám hơn, xù xì hơn nhưng các lỗ trống trên khung

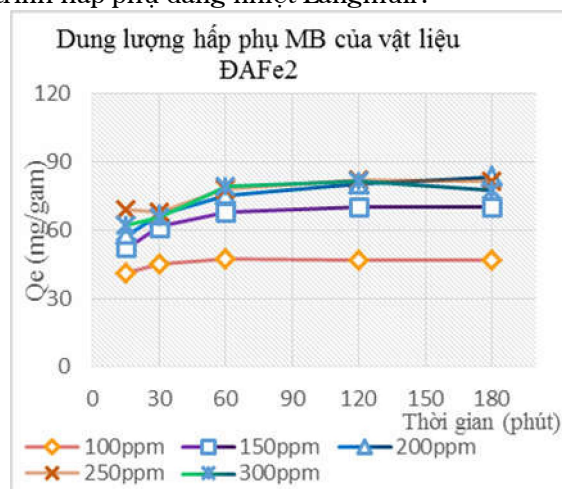
hiện nhiều hạt hình dài, dẹt bám lên và bịt kín các lỗ trên khung tảo. Có thể thấy các tinh thể oxit sắt được hình thành đã bám dính trên bề mặt khung tảo, làm bề mặt trở nên xù xì hơn, do đó làm thay đổi hình thái và cấu trúc bề mặt của vật liệu ban đầu. Bên cạnh đó, việc nung vật liệu ở $340^\circ C$ cũng có thể là nguyên nhân làm thay đổi hình thái bề mặt của vật liệu.



Hình 4B. Ảnh chụp SEM của ĐAFe2

MB thường được sử dụng như là phẩm nhuộm, thuộc nhóm phẩm nhuộm cation. Nồng độ MB tồn dư trong nước thải nhuộm sẽ gây ra ô nhiễm nguồn nước và có thể là nguyên nhân gây ra các bệnh về mắt, da, đường hô hấp, đường tiêu hóa và cả ung thư.

Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ MB của vật liệu diatomite biến tính ĐAFe2 so với vật ĐA ban đầu, cả hai vật liệu đều thể hiện khả năng hấp phụ MB khá tốt, quá trình hấp phụ đều tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

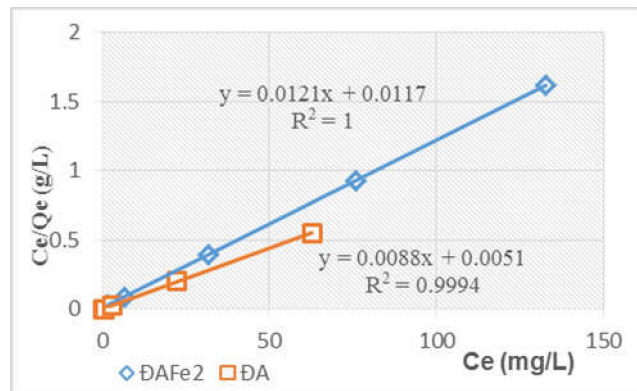


Hình 5B. Dung lượng hấp phụ MB của Diatomite biến tính (ĐAFe2)

tảo diatom của vật liệu đã bị bịt kín nên việc hấp phụ các phân tử MB công kênh bị suy giảm. Mặt khác, khi xử lý nhiệt trong quá trình biến tính đã làm mất đi các nhóm hoạt động bề mặt và diện tích bề mặt giảm như công bố của Al-Ghouti và cs [45]. Trong khoảng thời gian từ 120 – 180 phút sau khi khảo sát, dung lượng hấp phụ của cả 2 vật liệu có xu hướng giữ nguyên hoặc giảm nhẹ. Việc giảm dung lượng hấp

phụ có thể do quá trình giải hấp phụ diễn ra. Khi vật liệu đã ngâm một thời gian dài trong dung dịch, bị trương nở và dẫn đến những thay đổi nhỏ về cấu trúc vật liệu, về kích thước các lỗ trống, do đó xảy ra quá trình giải hấp phụ.

Dựa trên kết quả về sự suy giảm nồng độ của dung dịch MB theo thời gian cho thấy, quá trình hấp phụ đều tuân theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir (Hình 6). Phương trình Langmuir có hệ số tuyến tính cao đối với quá trình hấp phụ MB của cả 2 vật liệu ($R^2 = 1$, hoặc đều lớn hơn 0,999), giá trị thực $Q_{\max}$ tính theo phương trình Langmuir cũng rất sát với giá trị thực nghiệm (Bảng 4).



Hình 6. Đường hấp phụ đẳng nhiệt của MB trên vật liệu ĐA và ĐAFe2 theo Langmuir

Bảng 4. Các tham số đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ MB trên ĐA và ĐAFe2

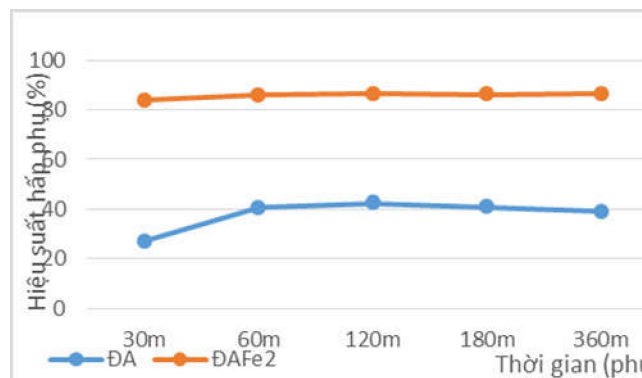
Phương pháp xác định	Hệ số b		$Q_{\max}$ (mg/g)		Hệ số tuyến tính (R^2)	
	ĐA	ĐAFe2	ĐA	ĐAFe2	ĐA	ĐAFe2
Theo Langmuir	0,0051	0,0117	113,6	82,6	0,9994	1
Thực nghiệm			113,8	82,2		

3.3. Khả năng hấp phụ phốt phát của vật liệu ĐA và ĐAFe2

3.3.1. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ (Hình 7) của 2 vật liệu cho thấy: ĐAFe2 có khả năng loại bỏ ion PO_4^{3-} rất nhanh, đạt cân bằng ở 60 phút đầu tiên với hiệu quả loại bỏ trên 80% ion PO_4^{3-} trong

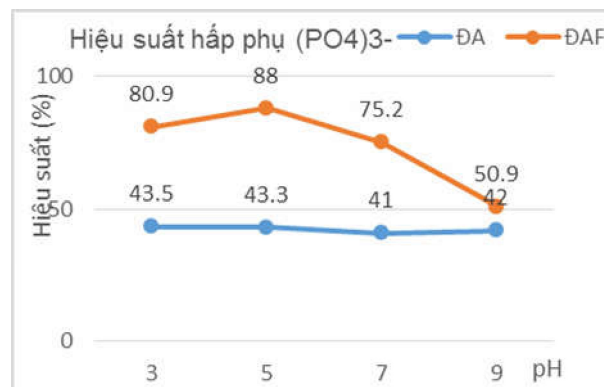
dung dịch; ĐA đạt cân bằng hấp phụ sau khoảng 120 phút và hiệu quả loại bỏ đạt từ 28% đến 42%. Như vậy, sau khi được biến tính, khả năng hấp phụ phốt phát của ĐAFe2 được cải thiện đáng kể cả về dung lượng và tốc độ hấp phụ. Mốc thời gian 120 phút được lựa chọn sử dụng cho các thí nghiệm sau đó để đảm bảo quá trình hấp phụ đã đạt tới cân bằng.



Hình 7. Hiệu suất hấp phụ PO_4^{3-} theo thời gian lên vật liệu ĐA và ĐAFe2

3.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch PO_4^{3-} tới khả năng hấp phụ

Hàm lượng ion phốt phát bị hấp phụ thường chịu ảnh hưởng lớn bởi giá trị pH của dung dịch. Để đánh giá chính xác hơn khả năng hấp phụ phốt phát của diatomite và diatomite biến tính, nghiên cứu tiến hành khảo sát với những dung dịch có giá trị pH khác nhau nhằm tìm ra giá trị pH mà ở đó khả năng hấp phụ phốt phát của vật liệu là tốt nhất. Kết quả



Hình 8. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu ĐA và ĐAFe2

nghiên cứu (Hình 8.) cho thấy, trong khoảng pH từ 3,0 đến 9,0 quá trình hấp phụ ion phốt phát của vật liệu ĐA hầu như không bị ảnh hưởng với hiệu suất đều đạt trên 40%. Ngược lại, khả năng hấp phụ của vật liệu biến tính ĐAFe2 chịu ảnh hưởng mạnh mẽ bởi giá trị pH của dung dịch làm việc: khả năng hấp phụ cao nhất ở pH =5 (đạt hiệu suất 88%), hiệu suất hấp phụ ở pH=3,0 hay 7,0 đều giảm và thấp nhất là ở môi trường kiềm pH=9 (50,9%).

Theo Talal Almeelbi và cs [46], ion photphat bị cố định bởi quá trình trao đổi phối tử trên bề mặt các hạt oxit sắt từ ở dạng $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{FeO}$ với các nhóm hydroxyl phối trí như: $\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{FeOH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Vì vậy, khi pH thấp dung dịch có H^+ tự do, thì vật liệu có điện tích bề mặt dương (+) nên nó có khả năng hấp phụ với PO_4^{3-} tốt hơn [47]. Tuy nhiên, nếu môi trường axit quá mạnh ($\text{pH} < 3$), ion PO_4^{3-} sẽ ở dạng phân tử trung hòa H_3PO_4 nhiều hơn nên có thể làm giảm quá trình hấp phụ. Khi pH tăng, điện tích bề mặt vật liệu trở thành âm do đó quá trình hấp phụ sẽ giảm. Như vậy quá trình hấp phụ ion photphat bởi các trung tâm biến tính oxit sắt là hấp phụ hóa học và các trung tâm biến tính này làm tăng mạnh khả năng hấp phụ của vật liệu biến tính so với diatomite tự nhiên.

Kết quả thu được cũng cho thấy có thể sử dụng luôn dung dịch chuẩn làm việc KH_2PO_4 khi khảo sát các yếu tố khác và khảo sát dung lượng hấp phụ cực

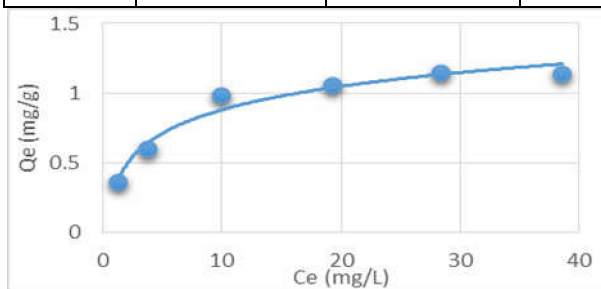
đại của vật liệu đối với ion PO_4^{3-} mà không cần phải điều chỉnh pH của dung dịch làm việc do dung dịch này có pH trong khoảng 4,8-5,2 (theo giá trị đo thực nghiệm ở các nồng độ khảo sát).

3.3.3. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch PO_4^{3-} đến hiệu suất hấp phụ

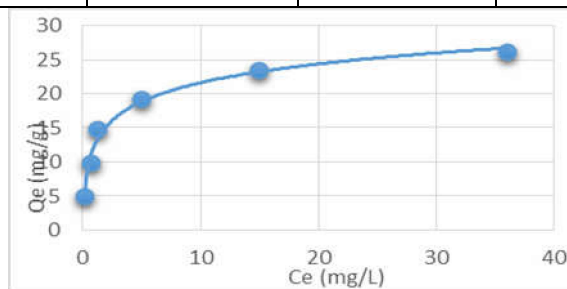
Nồng độ ion photphat trong dung dịch sẽ ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu và khảo sát yếu tố này là cơ sở để xác định điều kiện và khả năng ứng dụng các vật liệu này vào việc hấp phụ photphat trong nghiên cứu thực nghiệm. Theo kết quả khảo sát (Bảng 5) hiệu suất hấp phụ PO_4^{3-} và dung lượng hấp phụ tương ứng của ĐA và ĐAFe2 cho thấy, vật liệu ĐA hấp phụ khá tốt ở nồng độ thấp nhưng hiệu suất hấp phụ giảm nhanh khi nồng độ tăng, trong khi đó vật liệu ĐAFe2 có khả năng hấp phụ trên 99% lượng ion PO_4^{3-} ở nồng độ dưới 150 ppm và giảm xuống dưới 90% khi nồng độ tăng đến 300 ppm.

Bảng 5. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ photphat của 2 vật liệu

Hiệu suất và dung lượng hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu ĐA						
Nồng độ	5 ppm	10 ppm	20 ppm	30 ppm	40 ppm	50 ppm
Qe mg/g	$0,36 \pm 0,012$	$0,60 \pm 0,009$	$0,98 \pm 0,021$	$1,05 \pm 0,013$	$1,14 \pm 0,089$	$1,14 \pm 0,010$
H%	$74,48 \pm 1,36$	$61,99 \pm 2,31$	$50,09 \pm 0,77$	$35,70 \pm 0,72$	$28,94 \pm 2,93$	$22,96 \pm 1,17$
Hiệu suất và dung lượng hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu ĐAFe2						
Nồng độ	50 ppm	100 ppm	150 ppm	200 ppm	250 ppm	300 ppm
Qe mg/g	$4,97 \pm 0,002$	$9,82 \pm 0,000$	$14,81 \pm 0,004$	$19,20 \pm 0,005$	$23,33 \pm 0,223$	$26,16 \pm 0,046$
H%	$99,68 \pm 0,093$	$99,31 \pm 0,185$	$99,14 \pm 0,010$	$97,50 \pm 0,185$	$93,99 \pm 0,000$	$87,97 \pm 0,473$



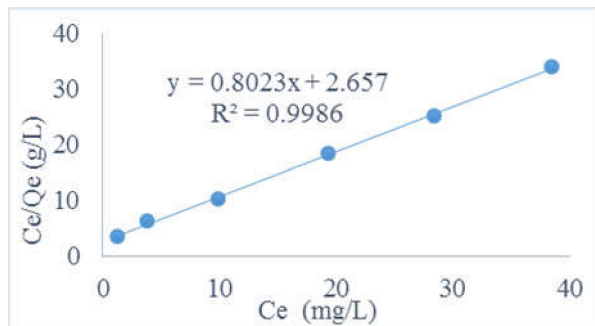
Hình 9A. Đường hấp phụ đẳng nhiệt của PO_4^{3-} trên ĐA



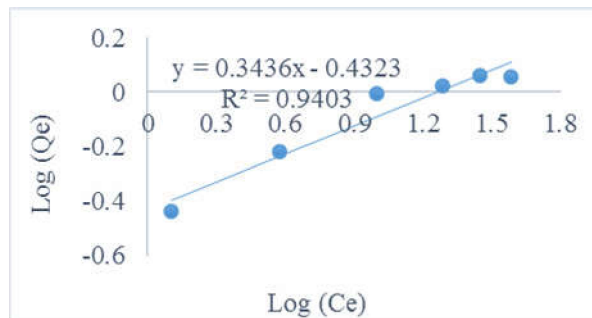
Hình 9B. Đường hấp phụ đẳng nhiệt của PO_4^{3-} trên ĐAFe2

Quá trình hấp phụ đẳng nhiệt thể hiện mối quan hệ giữa khối lượng của chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng của vật liệu hấp phụ (Q_e , mg/g) và nồng độ của chất bị hấp phụ trong dung dịch ở một nhiệt độ xác định trong điều kiện cân bằng (C_e ,

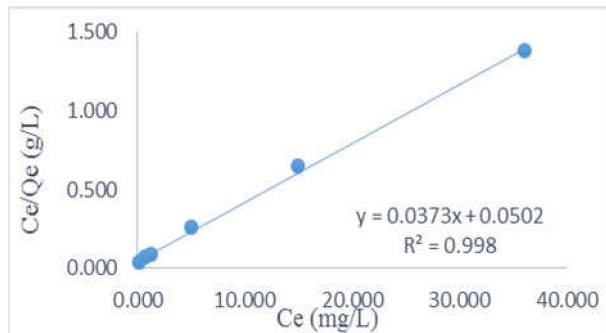
mg/L) (Hình 9A, 9B). Để xác định các thông số liên quan đến quá trình hấp phụ PO_4^{3-} , các dữ liệu thực nghiệm được phân tích theo hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.



Hình 10A. Đường hấp phụ đẳng nhiệt của PO_4^{3-} trên ĐA theo mô hình Langmuir



Hình 10B. Đường hấp phụ đẳng nhiệt của PO_4^{3-} trên ĐA theo mô hình Freunlich



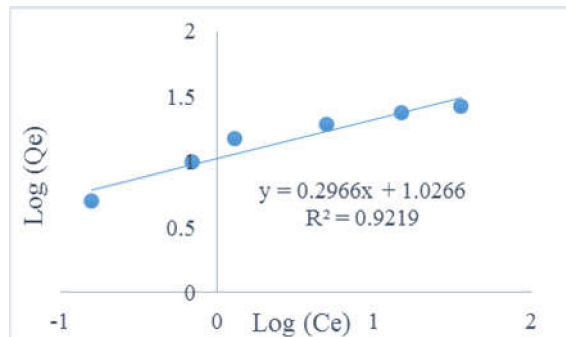
Hình 11A. Đường hấp phụ đẳng nhiệt của PO_4^{3-} trên ĐAFe2 theo mô hình Langmuir

Kết quả phân tích tìm được các hằng số trong phương trình Langmuir và Freunlich thể hiện qua bảng 6.

Bảng 6. Giá trị các hằng số hấp phụ

Vật liệu	Langmuir	Freunlich
ĐA	$Q_{\max} = 1,25 \text{ mg/g}$ $b = 2,657$ $R^2 = 0,9986$	$k = 0,37$ $n = 2,91$ $R^2 = 0,94$
ĐAFe2	$Q_{\max} = 26,8 \text{ mg/g}$ $b = 0,0502$ $R^2 = 0,998$	$k = 10,63$ $n = 3,37$ $R^2 = 0,92$

Các số liệu cho thấy, quá trình hấp phụ PO_4^{3-} của cả 2 vật liệu đều tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (với hệ số tuyến tính rất cao $R^2=0,998$) và phù hợp hơn mô hình đẳng nhiệt Freunlich (với hệ số tuyến tính $R^2= 0,94$ và $0,92$). Thông qua phương trình Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại của ĐA và ĐAFe2 tính được lần lượt là $1,25 \text{ mg/g}$ và $26,8 \text{ mg/g}$. Theo kết quả nghiên cứu về bentonite và bentonite biến tính của Lê Bá Thuận [48], vật liệu bentonite biến tính bởi một số kim loại như La, Al, Fe cho khả năng hấp phụ photphat vượt trội hơn bentonite tự nhiên với dung lượng hấp phụ cực đại là 20 mg/g . Như vậy, vật liệu biến tính ĐAFe2 có khả năng đã làm tăng thêm nhiều trung



Hình 11B. Đường hấp phụ đẳng nhiệt của PO_4^{3-} trên ĐAFe2 theo mô hình Freunlich

tâm hấp phụ ion, do đó khả năng hấp phụ PO_4^{3-} tốt hơn 21,4 lần so với ĐA tự nhiên, đây là kết quả rất có ý nghĩa cho nghiên cứu ứng dụng ĐAFe2 trong việc xử lý nước bị ô nhiễm photphat hoặc hấp phụ lân dùng làm chất cải tạo đất và phân bón nhả chậm trong nông nghiệp.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu diatomite biến tính ĐAFe2 bằng dung dịch $FeSO_4$ không thực hiện trong môi trường trợ có màu nâu đỏ đặc trưng của oxit sắt $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và Fe_3O_4 , bề mặt trở nên xù xì, có nhiều tinh thể hình hạt dài và các lỗ trống trên khung tạo diatom bị bao phủ kín, giá trị pH, CEC và độ xốp đều giảm trong khi khối lượng riêng tăng lên so với diatomite tự nhiên.

Khả năng hấp phụ MB của vật liệu biến tính ĐAFe2 bị suy giảm nhẹ so với diatomite tự nhiên. Đường hấp phụ đẳng nhiệt phù hợp theo mô hình Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại ($Q_{\max}$) của ĐA và ĐAFe2 lần lượt đạt $82,6 \text{ mg/g}$ và $113,6 \text{ mg/g}$.

Vật liệu biến tính ĐAFe2 thể hiện khả năng hấp phụ ion photphat vượt trội so với diatomite tự nhiên. Đường hấp phụ đẳng nhiệt cũng hoàn toàn phù hợp theo mô hình Langmuir với hệ số tuyến tính cao ($R^2=0,998$). Dung lượng hấp phụ cực đại PO_4^{3-} của vật

liệu biến tính ĐAF_e2 tăng lên 21,4 lần so với diatomit tự nhiên (tương ứng là 26,8 mg/g và 1,25 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 T2021-03-12.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ủy ban Nhân dân tỉnh Phú Yên (2020). Báo cáo quy hoạch tổng thể phát triển kinh tế - xã hội tỉnh Phú Yên đến năm 2020. Phú Yên.
2. Nguyễn Trung Anh (2011). Diatomite - nguồn khoáng sản đa dụng, STINFO, 3, pp. 23–25.
3. Phan Đông Pha, Lê Thị Nghinh, Kiều Quý Nam, Nguyễn Xuân Huyền (2006). Đặc điểm phân bố và điều kiện tích tụ các thành phần tạo sét Bentonit và Diatomit vùng Cheo Reo, Phú Túc và cao nguyên Vân Hòa. Viện Địa chất, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội.
4. Guibal Eric, Milot Céline, Tobin John Michael (1998). Metal-anion sorption by chitosan bead: equilibrium and kinetic studies. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 37, pp. 1454-1463.
5. Bakr H. E. G. M. M. (2010). Diatomite: its characterization, modifications and applications. *Asian Journal of Materials Science*, 2 (3), pp. 121-136.
6. Gordonov, B., and Michael, U. (1998). Controlled release of coated granular fertilizers In Third Int. Dahlia Greidinger Sym. on Fertilisation and The Environment. Technion Haifa, 6, pp. 313–320.
7. Jia Yuxin, Wei Han, Guoxing Xiong, Weishen Yang (2007). Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H₂O₂. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8(1–2), pp. 106–109.
8. Aksakal E. L., Ilker Angin, Taskin Oztas (2012). Effects of diatomite on soil physical properties. *Catena*, 88(1), pp. 1–5.
9. Radziemska Maja, Eugeniusz Koda, Ayla Bilgin, Mgdalena D Vaverková (2018). Concept of aided phytostabilization of contaminated soils in postindustrial areas. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(1).
10. Sandhya Kollalu, Nagabovanalli Basavarajappa Prakash, Jean Dominique Meunier (2018). Diatomaceous earth as source of silicon on the growth and yield of rice in contrasted soils of Southern India. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 18(2), pp. 344–360.
11. Guilong Zhang, Dongqing Cai, Min Wang, Caili Zhang, Jing Zhang, Zhengyan Wu (2013). Microstructural modification of diatomite by acid treatment, high-speed shear, and ultrasound. *Microporous and Mesoporous Materials*, 165, pp. 106–112.
12. Vo Quang Mai, Bui Hai Dang Son, Dang Xuan Du, Le Cong Nhan, Phan Thi Chi, Dinh Quang Khieu (2014). Mn-Fe binary oxide incorporated into diatomite: an efficient catalyst for phenol oxidation reaction. *Journal of Science and Technology*, 52(5B), pp. 490–495.
13. Võ Quang Mai, Bùi Hải Đăng Sơn, Đặng Xuân Dự, Lê Công Nhân, Đặng Quang Khiếu (2014). Hấp phụ cadimi trong dung dịch bằng mercaptopropyl/diatomit. *Tạp chí Hóa học*, 53(3E12), pp. 238–241.
14. Bui Hai Dang Son, Vo Quang Mai, Dang Xuan Du, Nguyen Hai Phong, Nguyen Duc Cuong & Dinh Quang Khieu (2017). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solution over Fe–Mn binary oxides diatomite composite. *Journal of Porous Materials*, 24(3), pp. 601–611.
15. Giora Rytwo D. T., Carina Serban (2002). Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite experimental results and model calculations. *Applied Clay Science*, 20, pp. 273-282.
16. Yuan P., Wu D. Q., He H. P., Lin Z. Y. (2004). The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study. *Applied Surface Science*, 227, pp. 30–39.
17. Yuan P., Liu D., Fan M., Yanga D., Zhu R., Ge F., Zhua J., H. H. (2010). Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite supported/unsupported magnetite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1), pp. 614–621.
18. Wu C.-C., Wang Y.-C., Lin T.-F., Tsao H.-L., Chen P.-C. (2005). Removal of arsenic from waste water using surface modified diatomite. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 15 (4), pp. 255-261.
19. Jang Min, Soo-Hong Min, Tak-Hyun Kim and Jae Kwang Park (2006). Removal of arsenite and arsenate using hydrous ferric oxide incorporated into naturally occurring porous diatomite. *Environmental Science & Technology*, 40, pp. 1636-1643.

20. Knoerr R., Brendlé J., Lebeau B., Demais H. (2013). Preparation of ferric oxide modified diatomite and its application in the remediation of s(III) species from solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 169, pp. 185-191.
21. Du Yucheng, Zheng Guangwei, Wang Jinshu, Wang Liping, Wu Junshu, Dai Hongxing (2014). MnO₂ nanowires in situ grown on diatomite: Highly efficient absorbents for the removal of Cr(VI) and As(V). *Microporous and Mesoporous Materials*, 200, pp. 27-34.
22. Chang Fang Fang, Jiuhui Qu, Huijuan Liu, Ruiping Liu, Xu Zhao (2009). Fe-Mn binary oxide incorporated into diatomite as an adsorbent for arsenite removal: Preparation and evaluation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 338, pp. 353-358.
23. Bui Hai Dang Son, Võ Quang Mai, Dang Xuan Du, Nguyen Hai Phong, Dinh Quang Khieu (2016). A study on astrazon black AFDL dye adsorption onto Vietnamese diatomite. *Journal of Chemistry*, 2016.
24. Chulhwan Park, Myunggu Lee, Byunghwan Lee, Seung-Wook Kim, Sangyong Kim (2007). Biodegradation and biosorption for decolorization of synthetic dyes by *Funalia troglia*. *Biochemical Engineering Journal*, Volume 36, Issue 1, 2007, Pages 59-65.
25. Mas Rosemal H. Mas Haris and Kathiresan Sathasivam (2009). The Removal of Methyl Red From Aqueous Solutions Using Banana Pseudostem Fibers. *American Journal of Applied Sciences* 6 (9): 1690-1700, 2009.
26. Panswed J. and Wongchaisuwan S. (1986). Mechanism of Dye Wastewater Color Removal By Magnesium Carbonate-Hydrated Basic. *Water Sci. Technology*, 18 (1986), 139-144.
27. Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng (2008). High Adsorption Capacity NaOH-Activated Carbon For Dye Removal From Aqueous Solution, *Journal of Hazardous Materials*. Volume 152, Issue 3, 15 April 2008, Pages 1256-1267.
28. Malik P. K., Saha S. K. (2003). Oxidation of Direct Dyes with Hydrogen Peroxide Using Ferrous Ion As Catalyst. *Separation and Purification Technology*, 31 (2003), p 241-250.
29. Trần Tứ Hiếu, Nguyễn Văn Nội, Phạm Hùng Việt (1999). Giáo trình Hóa học môi trường. Nxb Đại học Quốc gia Hà Nội.
30. Đặng Kim Chi (2006). Giáo trình Hóa học môi trường. Nxb Xây dựng.
31. Ntim A. and S. S. Mitra (2011). Removal of Trace Arsenic To Meet Drinking Water Standards Using Iron Oxide Coated Multiwall Carbon Nanotubes. *Journal of Chemical and Engineering data*, 56(5), 2077-2086.
32. Nguyễn Trung Thành, Võ Đan Thanh, Phan Phước Toàn (2014). Giải pháp thích hợp để loại bỏ asen trong nước ngầm tại các vùng nông thôn Việt Nam. *Tạp chí Khoa học, Trường Đại học Cần Thơ*, 33(A), 101-108.
33. Smedley, P. L. K. and D. G. (2002). A review of the source, distribution and behaviour of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, 17, 517-568.
34. Mondal, P. M. and C. B. Mohanty (2006). Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments. *J. Hazard. Mater.*, 1(137), 464-479.
35. Dhar, R. K. B., B. K., G. Sāmnta, B. K. Madal, D. Chakraborti and S. Roy. (1997). Groundwater arsenic calamity in Bangladesh. *Curr. Sci.*, 1(73), 48-59.
36. Richardson, S. D. (2006). Environment mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues. *Anal. Chem.*, 12(78), 4021-4045.
37. Nguyễn Trung Thành, Phan Phước Toàn, Lê Trí Thích, Lê Ngọc Hằng (2017). Đặc trưng và khả năng hấp phụ phốt phát của vật liệu Fe_xO_y/tro trấu. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học An Giang*, 15(3), 61-69.
38. Xi Li, Xiao Zhang, Yanhua Xu, Peng Yu (2020). Removal of nitrobenzene from aqueous solution by using modified magnetic diatomite. *Separation and Purification Technology*, 242.
39. Garcia-Santamaria F., Palacios E., Miguez H., Ibisate M., Meseguer F., Lopez C. (2002). Reactive index properties of calcined silica spheres. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), Spain.
40. Khraisheh M. A. M., Al-Ghouti M. A., Allen S. J., Ahmad M. N. (2005). Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water Research*, 39, pp. 922-932.
41. Rhim Jong-Whan, Seok-In Hong, Hwan-Man Park, Perry K W Ng (2006). Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, pp. 5814-5822.

42. Zhang Xin, Yongan Niu, Xiangdong Meng, Yao Li and Jiupeng Zhao (2013). Structural evolution and characteristics of the phase transformations between α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles under reducing and oxidizing atmospheres. *CrystEngComm*, 15, pp. 8166–8172.
43. Hussein-Al-Ali S. H., Mohamed Ezzat El Zowalaty, Mohd Zobir Hussein, Maznah Ismail, Thomas J Webster (2014). Synthesis, characterization, controlled release, and antibacterial studies of a novel streptomycin chitosan magnetic nanoantibiotic. *International Journal of Nanomedicine*, 9, pp. 549–557.
44. Nguyễn Bảo Ngọc, Hoàng Thị Đông Quy, Nguyễn Thái Ngọc Uyên (2017). Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nanocomposite từ tính chitosan/Fe₃O₄. *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ*, 20(4), pp. 157–162.
45. Al-Ghouti M. A., Khraisheh M. A. M., Allen S. J., Ahmad M. N. (2005). Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, pp. 6-13.
46. Talal Almeelbi, Achintya Bezbaruah (2012). Aqueous photphate removal using nanoscale zero-valent iron. *Journal of Nanoparticle Research*, 14, p 197-210.
47. Nguyễn Xuân Huân, Lê Đức (2015). Phương pháp chế tạo vật liệu Fe⁰ nano có thể bảo quản ở điều kiện thường và ứng dụng để kết hợp xử lý nitrat và phosphate trong nước. Kỷ yếu hội thảo khoa học quốc gia lần thứ III: Môi trường và phát triển bền vững trong bối cảnh biến đổi khí hậu, Hà Nội ngày 13 tháng 11 năm 2015, Nxb Khoa học Tự nhiên và Công nghệ.
48. Lê Bá Thuận, Bùi Văn Thắng, Nguyễn Mạnh Trường, Trần Văn Sơn, T. V. L. (2010). Nghiên cứu hấp phụ phot pho trong dung dịch nước bằng vật liệu bentonit biến tính lantan. *Tạp chí Hoá học*, 48(4C), pp. 384 – 389.

EVALUATE THE METHYLENE BLUE AND PHOSPHATE ADSORPTION CAPACITIES OF DIATOMITE AND MODIFIED DIATOMITE

Nguyen Thi Hien, Ha Van Tu,

Nguyen Thanh Trung, Nguyen Thu Ha

Summary

The objective of the study was to evaluate the adsorption capacity of diatomite and modified diatomite with methylene blue and phosphate (PO₄³⁻) in order to applied researches in agriculture and environment. Natural diatomite is denatured by FeSO₄ solution along with heat. Methylene blue and phosphate adsorption capacity of the materials before and after denaturation were determined at different solution concentrations and times. Methylene blue and phosphate content were determined by colorimetric method. The results showed that the denaturing process of diatomite created a new material with reddish brown color, rough surface, many long grain-shaped crystals, the holes on the body of diatom algae were covered. Compared with diatomite, the pH, CEC and porosity values of modified diatomite were all decreased while the density increased. The modified diatomite material has a lower methylene blue adsorption capacity than diatomite (the maximum adsorption capacity, Q_{max} is 82.2 and 113.8 mg/gram, respectively) but the PO₄³⁻ adsorption capacity is superior to that of the original material, with a Q_{max} reached 26.8 mg/gram, an increase of 21.4 times compared to the value of natural diatomite. Research results show that modified diatomite merits close as a promising material with great potential in treating phosphate pollution in the environment.

Keywords: *Diatomite, modified, Phosphate, absorption, methyl blue.*

Người phản biện: TS. Nguyễn Xuân Huân

Ngày nhận bài: 01/7/2022

Ngày thông qua phản biện: 13/7/2021

Ngày duyệt đăng: 20/7/2022