TỔNG HỢP VẬT LIỆU OXIT SẮT TỪ KÍCH THƯỚC NANO TỪ NGUYÊN LIỆU KỸ THUẬT, CÁC ĐẶC TRƯNG CƠ BẢN , HÀNH VI VÀ ĐẰNG NHIỆT HẤP PHỤ ASEN CỦA VẬT LIỆU

Phạm Văn Lâm , Phan Thị Ngọc Bích, Đào Quốc Hương Viện Hoá học- Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam

I. MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, vật liệu nano với các tính năng độc đáo ưu việt đã được nghiên cứu hết sức rầm rộ, mở ra triển vọng to lớn cho việc ứng dụng công nghệ và vật liệu nano trong mọi lĩnh vực của cuộc sống trong đó có vấn đề xử lý môi trường. Sự nhiễm độc asen, xuất hiện như một hiểm họa môi trường đối với sức khỏe con người và càng ngày m càng trở thành vấn đề mang tính toàn cầu [1,2]. Theo ước tính của tổ chức ytế thế giới Việt Nacó khoảng 10-13 triệu người đang phải đối mặt với hiểm hoạ về nhiễm độc asen. Những thông báo đầu tiên về tính năng hấp phụ asen của nano oxit sắt từ đã được thông báo từ cuối năm 2004 [3]. Theo đó Fe₃O₄ kích thước cỡ 20 nm có khả năng hấp phụ asen cao gấp 200 lần so với vật liệu dạng khối. Đặc biệt nó có thể hấp phụ asen ở cả hai dạng arsenate - As(III) và arsenite - As(V), khi cân bằng hấp phụ hàm lượng asen trong nước có thể đạt dưới mức 10 ppb (là nồng độ asen cho phép theo tiêu chuẩn của WHO) chỉ trong vài phút [3,4,5]. Một ưu điểm nữa khi sử dụng MN là chỉ tạo ra một lượng cặn rất nhỏ, có thể đề dàng thu gom xử lý, bản thân MN lại rát thân thiện với môi trường. Các kết quả này mở ra một hướng nghiên cứu mới: Sử dụng công nghệ MN trong xử lý nước sinh hoạt.

Việc tổng hợp MN bằng phương pháp kết tủa hoá học với nguyên liệu đầu là các hoá chất tinh khiết (ký hiệu MN1) và khảo sát các đặc trưng của vật liệu đã được chúng tôi tiến hành trong các nghiên cứu trước đây[6]. Tuy nhiên, MN dựng trong cụng nghệ xử lý nước không đũi hỏi chất lượng cao về độ đồng đều của các hạt, độ sạch của vật liệu... Sự có mặt của các tạp chất ở dạng oxit (coban, niken, mangan...) trong sản phẩm dường như không làm ảnh hưởng đến tốc độ cũng như dung lượng hấp phụ asen, ngược lại chúng cũn cú tỏc động tích cực, do đó trong công trình này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp MN với nguyên liệu đầu là các hoá chất kỹ thuật (ký hiệu MN2) nhằm giảm giá thành hướng đến mục tiêu sử dụng trong công nghệ xử lý nước. Các đặc trưng cơ bản của MN2 đã được xác định và so sánh với vật liệu MN-1. Các nghiên cứu hành vi và động học hấp phụ asen trong dung dịch nước được thực hiện

II. THỤC NGHIỆM

1. Hoá chất:

Hoá chất để tổng hợp vật liệu MN2 là $FeSO_4.4H_2O$ và $FeCl_3.6H_2O$, những hoá chất cần thiết khác như HCl, NaOH đều là loại kỹ thuật của Trung Quốc. Các hoá chất để xác định hiệu ứng hấp phụ asen: Na₂HAsO₄.4H₂O và As₂O₃ loại tinh khiết của Trung quốc được sử dụng.

2. Thực nghiệm:

a. Tổng hợp MN2:

- Vật liệu được tổng hợp từ dung dịch hỗn hợp FeSO₄ / FeCl₃. Vì đây là các hoá chất kỹ thuật nên sau khi hoà tan trong nước nước bão hoà khí Ar, dung dịch được lọc bỏ cặn và định lượng bằng phương pháp chuẩn độ với KMnO₄. Pha chế dung dịch đầu sao cho đảm bảo tỷ lệ Fe²⁺/ Fe³⁺=1/2 với nồng độ Fe²⁺ khoảng 0.1M. Các chế độ tổng hợp tương tự như đối với tổng hợp vật liệu MN1[6].

- Xác định hành vi hấp phụ asen của vật liệu:

Dung dịch As(V) và dung dịch As(III) nồng độ 100 ppb được chuẩn bị trong nước cất bão hoà khí Ar, điều chỉnh pH = 6,5 -7. Vật liệu trước khi đưa vào hấp phụ được xử lý trên máy siêu âm 5 phút để đảm bảo phân tán tốt trong dung dịch. Tất cả các thí nghiệm đều được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong thiết bị khuấy kín có sục khí Ar. Nồng độ pha rắn được sử dụng là: 0,1 0,2 0,5 (g Fe₃O₄/l). Thời gian lấy mẫu lần lượt là: 15, 30, 60 và 120 phút.

- Động học hấp phụ asen của vật liệu:

Dung dịch As(III) và As(V) được chuẩn bị trong nước cất bão hoà khớ Ar. Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng trong hệ khuẩy kín có sục khí Ar. Vật liệu trước khi hấp phụ asen được xử lý trên máy siêu âm trong 5 phút. Trong tất cả các thí nghiệm, nồng độ pha rắn được giữ cố định là 0,1g/l (trừ trường hợp xác định ảnh hưởng của hiệu ứng kết tụ đến dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu khi tiến hành siêu âm 45 phút nồng độ pha rắn được chọn là 0,01g/l), độ pH của dung dịch được giữ trong khoản 6,5-7. Tiến hành quá trình hấp phụ với các dung dịch có nồng độ As(III) ban đầu là: 100, 200, 300, 400, 500, 700(μ g/l).

Từ kết quả thu được, xác định các hằng số của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir:

$$q = q_{\max} \frac{b.C_f}{1 + b.C_f}$$

Trong đó: q - Dung lượng hấp phụ tại thời điểm đạt cân bằng (µg/g)

 q_{max} – Dung lượng hấp phụ cực đại (µg/g)

 C_f – nồng độ lúc cân bằng (µg/l)

b - Hằng số đặc trưng cho tương tác của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

Phương trình này có thể chuyển thành dạng:
$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\text{max}}} \cdot C_f + \frac{1}{b \cdot q_{\text{max}}}$$

Đây là phương trình đường thẳng biểu thị sự phụ thuộc tuyến tính của C_f / q vào C_f . Từ phương trình này xác định được các thông số q_{max} và b.

c. Phân tích mẫu:

Các đặc trưng của vật liệu: thành phần pha và cấu trúc, đặc trưng hồng ngoại, hình dạng, kích thước hạt và tính chất từ của mẫu được xác định như trong [6].

Các số liệu phân tích hành vi và động học hấp phụ thu được từ phương pháp phân tích quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) trên máy PERKIN ELMER 3300. III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUÂN

1. Tổng hợp vật liệu MN2

Với nguyên liệu đầu là các hoá chất kỹ thuật, một vấn đề cần quan tâm là các tạp chất đó có ảnh hưởng đến quá trình hình thành pha mong muốn cũng như những tính chất của sản phẩm hay không. Vì vậy, vật liệu sau khi tạo thành đã được xác định các đặc trưng cơ bản tương tự với mẫu chế tạo từ nguyên liệu tinh khiết (MN1) để có thể rút ra kết luận về điều này.

a. Thành phần và cấu trúc vật liệu

Giản đồ XRD của vật liệu MN-2 (so sánh với mẫu MN-1) được đưa ra trên hình 1a. Trên giản đồ XRD của mẫu MN-2 cũng chỉ xuất hiện các vạch đặc trưng cho cấu trúc spinel đảo của vật liệu tương tự như MN1. Vì oxyt sắt từ Fe_3O_4 và maghemite γ - Fe_2O_3 có cùng cấu trúc với vị trí các vạch pic giống nhau, chỉ khác nhau về cường độ tương đối nên cần phải kết hợp thêm với dữ liệu phổ FTIR để khẳng định thành phần pha của vật liệu [6].

Trên phổ FTIR của mẫu MN-2 (hình 1b), bên cạch 2 vân hấp thụ đặc trưng của oxyt sắt từ ở khoảng 580 cm-1 và 405 cm^{-1,} xuất hiện thêm 2 vân hấp thụ yếu ở 630 cm⁻¹ và

425 cm⁻¹. Những vân này được gán cho maghemite γ -Fe₂O₃ [7]. Như vậy, trong thành phần của MN-2 có mặt một phần γ -Fe₂O₃. Tuy nhiên về cấu trúc và tính chất, Fe₃O₄ và γ -Fe₂O₃ có rất nhiều điểm tương đồng nên cũng có thể dự đoán sự có mặt của γ -Fe₂O₃ sẽ không tạo ra sự khác biệt đáng kể về tớnh năng hấp phụ asen của vật liệu



Hình 1. Giản đồ XRD (a) và phổ FTIR (b) của mẫu vật liệu MN-1 và mẫu MN-2

b. Hình dạng và kích thước hạt vật liệu

Trên ảnh SEM (hình 2) của mẫu vật liệu MN-1 và MN-2 cho thấy các hạt Fe_3O_4 đều có dạng gần như là hình cầu, đường kính hạt khoảng 10-12 nm. So với mẫu MN-1, đối với mẫu MN-2 kích thước hạt dường như nhỏ hơn. Ảnh SEM của cả hai vật liệu cũng cho thấy giữa các hạt còn có sự kết đám do đặc điểm của phương pháp điều chế như đã chỉ ra trong công bố trước đây [6].



Hình 2. Ảnh SEM của mẫu vật liệu MN-1 (a) và MN-2 (b)

c. Tính chất từ của vật liệu

Tính chất từ của hai loại vật liệu được đánh giá qua phép đo sự phụ thuộc của độ từ hoá M vào từ trường ngoài M(H) ở nhiệt độ thường (hình 3). Đường cong từ hoá (magnetization loop) khi tăng và khi giảm từ trường ngoài của cả hai vật liệu gần như trùng nhau, giá trị độ từ kháng Hc ~0. Điều này chứng tỏ các vật liệu điều chế thể hiện tính chất siêu thuận từ - vật liệu sẽ không còn từ tính khi ngừng tác động của từ trường ngoài [8]. Từ phép đo này, độ từ bão hoà đối với mẫu MN-1 là 56,9 emu/g và 44.12emu/g đối với mẫu MN-2. Đối với vật liệu nano, độ từ bão hoà giảm cùng với kích thước hạt. Theo các tài liệu đã công bố, khi kích thước hạt giảm đi khoảng 1 nm độ từ bão hoà cố thể giảm tới 10 emu/g hoặc thậm chí nhiều hơn [7, 9]. Như vậy, độ từ bão hoà cũng thể hiện mẫu MN-2 có kích thước hạt nhỏ hơn so với mẫu MN-1. Hơn nữa, trong mẫu MN-2 có một phần maghemite γ -Fe₂O₃, cũng là một nguyên nhân dẫn đến việc giảm từ tính của vật liệu (từ tính của γ -Fe₂O₃ - 75 emu/g) [10].



Cường độ từ trường ngoài H (Oe) Hình 3. Đường cong từ hoá phụ thuộc cường độ từ trường ngoài

2. Hành vi hấp phụ asen của vật liệu

Xem xét hành vi hấp phụ asen (hình 4) có thể thấy rằng: hành vi hấp phụ asen của vật liệu thể hiện rất rõ rệt và tương đối giống nhau; chúng hấp phụ asen ở cả hai dạng As(III) và As(V) với tốc độ hấp phụ rất cao. Với hàm lượng pha rắn cỡ 0,2 g/l chỉ trong thời gian 15 phút có thể giảm hàm lượng asen trong dung dịch từ 100 ppb xuống dưới ngưỡng an toàn của WHO. Điều này phù hợp với các kết quả nghiên cứu đã đưa ra trong các tài liệu [3,4,5].



Hình 4. Đồ thị phụ thuộc nồng độ As trong dung dịch vào thời gian hấp phụ đối với từng nồng độ pha rắn của MN-1 và MN-2 (a. MN1- AsIII, b. MN1- AsV, c. MN2- AsIII và d. MN2- AsV

3. Đẳng nhiệt hấp phụ asen và ảnh hưởng của hiệu ứng kết tụ đến dung lượng hấp phụ

Kết quả thực nghiệm xác định đẳng nhiệt hấp phụ của vật liệu MN2 đối với As(V) và As(III) được trỡnh bày trong bảng 2. Từ kết quả này xác định được đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir cho quá trỡnh hấp phụ asen của vật liệu (hỡnh 9,10):

Bang 2. So tiệu dàng nhiệt năp phụ dsen của vật tiệu doi với As(V) và As(III)									
STT	Γ Siêu âm 5 phút, nồng độ pha rắn 0,1g/l						Siêu âm 45 phút, nồng độ pha rắn		
						0,01g/l			
	Ci	C _i As(V)		As(III)		Ci	As(III)		
	(µg/l)	$C_f(\mu g/l)$	$q(\mu g/l)$	$C_{f}(\mu g/l)$	q (µg/l)	(µg/l)	$C_{f}(\mu g/l)$	q (µg/l)	
1	50	3.24	467.6	5.11	448.9	100	26.85	7315	
2	100	16.35	836.5	17.28	827.2	200	61.50	13850	
3	200	32.35	1666.5	70.50	1295.0	300	140.55	15945	
4	300	93.35	2066.5	136.01	1539.9	400	163.55	22350	
5	400	177.60	2224.0	219.80	1802.0	500	310.90	18910	
6	500	247.40	2526.0	305.41	1947.9	700	453.80	24620	
	0.12 -				1	0.2 —			

Bảng 2. Số liệu đẳng nhiệt hấp phụ asen của vật liệu đối với As(V) và As(III)



Hình 5. Đẳng nhiệt Langmuir đối với vật liệu MMN2 siêu âm 5 phút: (a)-As(V), (b)-As(III)



Hình 6. Đẳng nhiệt Langmuir đối với vật liệu MN2, siêu âm 45 phút - As(III)

IV. KẾT LUẬN

- Sử dụng nguyên liệu kĩ thuật rẻ tiền trong nước có thể tổng hợp được oxyt sắt nano với thành phần chủ yếu là oxyt sắt từ Fe₃O₄, kích thước 10-12 nm hướng đến ứng dụng trong xử lý môi trường. Việc thay thế hệ nguyên liệu FeCl₂.4H₂O-FeCl₃.6H₂O tinh khiết bằng hệ FeSO₄.4H₂O- FeCl₃.6H₂O kỹ thuật không làm ảnh hưởng đến các đặc trưng cơ bản của vật liệu, khả năng chế tạo vật liệu từ nguyên liệu kỹ thuật là khả thi.
- Các vật liệu MN-1 và MN-2 có hành vi hấp phụ asen tương tự nhau: Chúng có thể hấp phụ cả hai loại arsenate và arsenite. Quá trình hấp phụ diễn ra với tốc độ rất nhanh, chỉ trong thời gian 15 phút với hàm lượng pha rắn rất thấp(0,2g) đã có thể đưa hàm lượng asen trong dung dịch xuống dưới ngưỡng an toàn (10 ppb). Dung lượng hấp phụ lớn (27g/kg) vật liệu. Sự tương hợp của cỏc số liệu thực nghiệm trong vựng nồng độ asen

nhỏ hơn 700 àg/l đối với phương trình đẳng nhiệt Langmuir chứng tỏ rằng cơ chế hấp phụ là đơn lớp, dung lượng hấp phụ cực đại phụ thuộc chủ yếu vào diện tích bề mặt riêng của vật liệu.

 Vật liệu này hoàn toàn có thể áp dụng vào công nghệ xử lý nước nhiễm asen ở nước ta do quy trình chế tạo vật liệu đơn giản, nguyên liệu rẻ tiền, an toàn và có tính cạnh tranh cao do các đặc tính vượt trội của nó.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Lưu Đức Hải, Đỗ Văn Ái, Võ Công Nghiệp, Trần Mạnh Liễu, *Chiến lược quản lý và giảm thiểu tác động ô nhiễm asen tới môi trường và sức khoẻ con người*, Tuyển tập Hội thảo quốc tế "Ô nhiễm As: hiện trạng, tác động đến sức khoẻ con người và giải pháp phòng ngừa.", Hà Nội tháng 9/2005
- 2. Willard Chappell, *Nhiễm độc asen: Một vấn đề sức khỏe môi trường với quy mô toàn cầu*, tài liệu đã dẫn [1]
- Yean, S., Cong, L., A. T., Colvin, V. L., and Tomson, M.B., Magnetite Nanoparticles as Adsorbents for Arsenic Removal and Magnetic Separation, Proceedings U.S. EPA 2004 Nanotechnology Science To Achieve Results (STAR) Progress Review Workshop-Nanotechnology and the Environment II, August 18-20, 2004
- 4. Mason Tomson, *Arsenic Adsorption on Nanoscale Magnetite*, "Nanotechnology Applications and Implications for Superfund"- Seminar, February 13, 2007
- 5. Jade Boyd, 'Nanorust' cleans arsenicfrom drinking water: Tiny tech promises 'noenergy' solution for global problem, Rice News, Nov. 9/2006
- 6. Phan Thị Ngọc Bích, Nguyễn Thị Kim Thanh, Phạm Văn Lâm, Điều chế nano oxyt sắt từ Fe₃O₄ bằng phương pháp đồng kết tủa và phương pháp phân huỷ nhiệt. Phần 1. Phương pháp đồng kết tủa điều chế Fe₃O₄, Tạp chí Phân tích Hóa Lý và Sinh học T-12, 4 (2007) tr. 14-18
- 7. A.G. Roca, M.P. Gonzalez and C.J. Serna, *Synthesis of monodispersed magnetite particles from different organometallic precursors*, IEEE Transactions on magnetics, vol. 42, No. 10, 2006 p. 3025-3029
- 8. Kenneth J. Klabunde, *Nanoscale materials in chemistry*, Wiley-interscience, John Wiley & Son, Inc., Publication 2001, p. 179-221
- 9. Youjin Lee, Che Jin Bae, Je-Geun Park, Han- Jin Noh, Jae-Hoon Park and Taeghwan Hyeon, *Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions*, Advaes functional materials, 2005, 15, N^o.3, p. 503-509
- 10. Preparation and synthesis of magnetic fibers, United States Patent 5143583

SUMMARY

Magnetite nanoparticles (MN) were prepared using the traditional coprecipitation method of various mixtures of ferric and ferrous ions in alkali solution. The obtained materials (synthesized from technical chemicals) were characterized by X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infra-red (FTIR), Field emision scanning electron microscopy (FE-SEM) and the measurement of magnetization as function of the applied field M(H). The adsorption of arsenite and arsenate on the materials was investigated. The characterization results showed that crystals of iron oxide were formed with the inverse spinel structure and a size of 10-12 nm. The particles also exhibited superparamagnetic behaviour related to fine crystallite sizes. The adsorption results proved the removal of both arsenate and arsenite from solution using synthesized magnetite nanoparticles as the adsorbent.