

**TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO OXIT SẮT BẰNG PHƯƠNG PHÁP
PHÂN HỦY NHIỆT GEL Fe³⁺ VỚI POLYVINYL ANCOL (PVA) VÀ KHẢO SÁT
KHẢ NĂNG TÁCH LOẠI MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG (Pb, Cd)
RA KHỎI MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

SYNTHESIS OF NANO IRON OXIDE MATERIAL BY Fe³⁺/POLYVINYL ANCOL
(PVA) GEL CALCINATION METHOD AND SURVEY ON THE REMOVAL
POSSIBILITY OF HEAVY METALS (Pb, Cd) FROM WATER ENVIRONMENT

PHẠM THỊ DƯƠNG*, ĐINH THỊ THÚY HẰNG

Viện Môi trường, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

*Email liên hệ: duongpt.vmt@vimaru.edu.vn

Tóm tắt

Trong công trình này, nano oxit sắt được tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt gel Fe³⁺/PVA. Đặc trưng cấu trúc vật liệu được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) với pic đặc trưng rõ nét nhất xuất hiện tại góc $2\theta = 33,2^\circ$ và $35,7^\circ$ cho thấy sự tồn tại của nano oxit sắt với kích thước trung bình 25 nm, phương pháp Brunauer, Emmett, Teillor (BET) cho thấy diện tích bề mặt riêng của vật liệu đạt $47,317 \text{ m}^2/\text{g}$; phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) cho thấy sự tạo pha tinh thể $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ xảy ra trong vùng nhiệt độ trên 400°C ; phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy vật liệu có kích thước nano với các mao quản phân bố khá đồng đều. Vật liệu tổng hợp được nghiên cứu khảo sát khả năng loại bỏ một số kim loại nặng (Pb, Cd) ra khỏi môi trường nước. Kết quả chỉ ra rằng vật liệu tổng hợp có khả năng loại bỏ Pb rất tốt trong khi việc loại bỏ Cd ra khỏi môi trường nước thì kém hiệu quả hơn. Hiệu suất xử lý Pb có thể đạt 99,9% trong khi hiệu suất xử lý Cd chỉ đạt 67,7%.

Từ khoá: Nano oxit sắt, Polyvinyl Ancol (PVA), kim loại nặng.

Abstract

In this work, nano iron oxide was synthesized by Fe³⁺/PVA gel calcination method. Material structure characteristics were determined by the diagram of X-ray diffraction (XRD) with the appearance of typical peaks at $2\theta = 33.2^\circ$ and 35.7° and the average size of nanoparticles at 25 nm, Brunauer - Emmett - Teillor method (BET) with the specific surface area at $47.317 \text{ m}^2/\text{g}$; thermogravimetric analysis (TGA) method with the crystallization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at above 400°C ; scanning electron microscope (SEM) method with the presence of nanoparticles and their fairly uniform distribution. The synthesized material was applied to study the removal possibility of some heavy metals (Pb, Cd) from the water environment. The results showed that fabricated material has high removal ability towards Pb, while removing Cd from the water environment is less effective. The performance can reach 99.9% for the removal of Pb while only 67.7% is for Cd.

Keywords: Iron oxide nanoparticles, polyvinyl ancol (PVA), heavy metal.

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây hướng nghiên cứu chế tạo nano sắt và ứng dụng trong xử lý môi trường được nhiều nhà khoa học đặc biệt quan tâm. Nano oxit sắt được tổng hợp bằng nhiều cách khác nhau: phương pháp đồng kết tủa (coprecipitation), phương pháp vi nhũ (microemulsion), phương pháp thủy nhiệt (hydrothermal), phương pháp lắng đọng điện hóa (electrochemical deposition) và phương pháp phân hủy nhiệt (thermal decomposition),... Wei-Xian Zhang là một trong những nhà khoa học đi đầu trong lĩnh vực nghiên cứu tổng hợp nano sắt và ứng dụng để xử lý các hợp chất clo hữu cơ như: TCE, PCBs, CCl₄,... Ông cũng đã thành công trong việc xử lý các dẫn xuất clo của etylen bằng nano sắt và xử lý các hợp chất clo hữu cơ bằng nano sắt phủ kim loại [4], [7]. Chengyin Fu và cộng sự đã có nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng nano oxit sắt từ (Fe₃O₄) vào lĩnh vực y sinh [3]. Diana Kostyukova và Yong Hee Chung đã có nghiên cứu tổng hợp nano oxit sắt bằng phương pháp phân hủy nhiệt sử dụng dung môi Isobutanol và đi từ tiền chất FeCl₂, thu được $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kích thước trong khoảng 11 - 22 (nm) [5]. Mohan Lal và S.R.Verma đã có nghiên cứu tổng hợp và xác định đặc trưng cấu trúc vật liệu bằng phương pháp đồng kết tủa sử dụng PVA thu được vật liệu kích thước khoảng 20 nm [6]. Zuolian Cheng và cộng sự cũng có nghiên cứu tổng hợp và xác định đặc trưng cấu trúc vật liệu, ứng dụng xử lý kim loại nặng trong nước thải. Trong nghiên cứu này nhóm tác giả sử dụng phương pháp đồng kết tủa để tổng hợp vật liệu vì thế vật liệu thu được là ở dạng $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [8].

Tại Việt Nam, đã có một số nghiên cứu tổng hợp nano oxit sắt và ứng dụng trong xử lý môi trường như xử lý Cr, Pb cho hiệu quả nhất định [1], [2].

Ứng dụng nano oxit sắt trong xử lý môi trường còn rất nhiều tiềm năng nghiên cứu mở rộng và phát triển. Trong nghiên cứu này, chúng tôi phối hợp với Viện khoa học Vật liệu, Viện Hàn Lâm Khoa học Việt Nam tiến hành tổng hợp nano oxit sắt bằng phương pháp phân hủy nhiệt gel Fe³⁺/PVA đi từ dung môi PVA, sử dụng Fe(NO₃)₃ và xác định đặc trưng cấu trúc vật liệu bằng các phương pháp hóa lý hiện đại. Vật liệu sau tổng hợp được nghiên cứu khảo sát khả năng ứng dụng để loại bỏ một số kim loại (Pb, Cd) ra khỏi môi trường nước.

2. Thực nghiệm

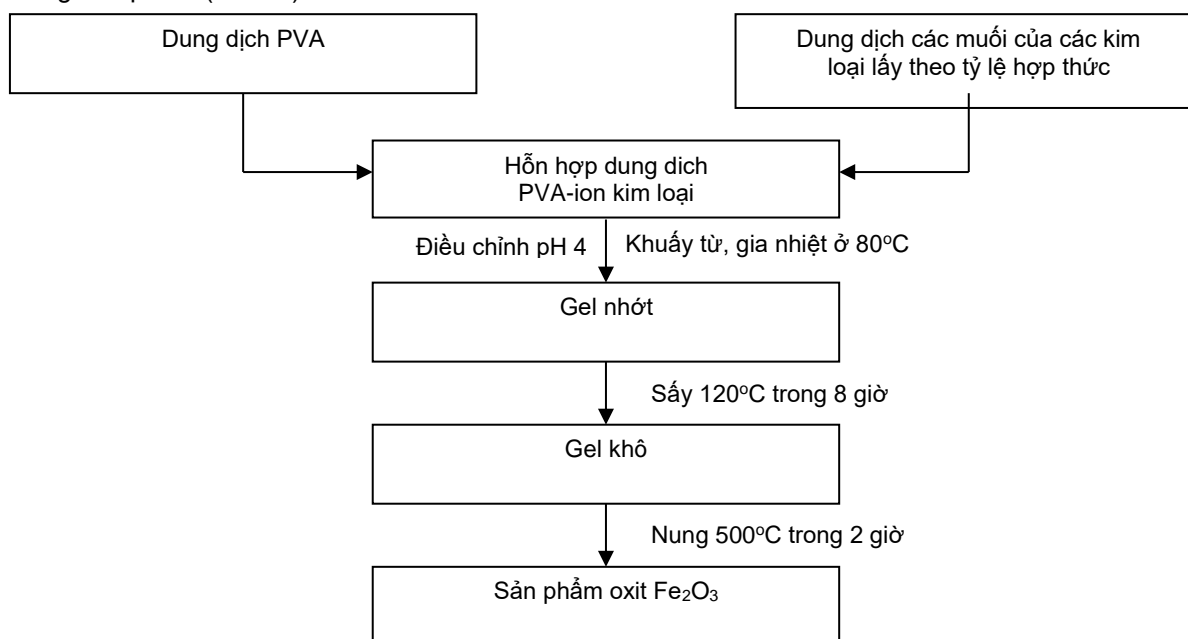
2.1. Hóa chất và thiết bị sử dụng trong nghiên cứu

- Fe(NO₃)₃, NH₄OH, CH₃COOH, Polyvinyl ancol, HNO₃, NaOH có độ sạch phân tích (loại PA);
- Dung dịch chuẩn Pb, Cd (Merck);
- Máy khuấy từ: PROLABO C-100;
- Máy đo pH: pH24 hãng Aqualytic - Đức;
- Thiết bị ICP- MS 7800 hãng Agilent.

2.2. Tiến hành thực nghiệm

2.2.1. Chế tạo vật liệu nano oxit sắt bằng phương pháp phân hủy nhiệt gel Fe³⁺/PVA

Nguyên liệu ban đầu để tạo gel là dung dịch muối Fe(NO₃)₃ ở dạng tinh khiết phân tích. PVA được hòa tan vào nước cất tạo dung dịch PVA 5%. Dung dịch muối Fe(NO₃)₃ 1M được lấy theo tỷ lệ hợp thức (với tỷ lệ mol Fe³⁺/PVA=1/3), được khuấy trộn với dung dịch PVA và điều chỉnh pH của hỗn hợp bằng NH₃, axit axetic về pH4. Quá trình gia nhiệt được thực hiện trên máy khuấy từ ở 80°C cho tới khi hỗn hợp tạo gel. Gel có độ nhớt cao, trong suốt được sấy khô tạo thành khối xốp, phẳng. Vật liệu này đem xác định gián đồ phân tích nhiệt TGA để xác định nhiệt độ nung phù hợp rồi đem nung ở nhiệt độ thích hợp thu được bột mịn. Quá trình tổng hợp gồm các bước tạo gel, sấy gel, nung sản phẩm (Hình 1).



Hình 1. Sơ đồ chế tạo mẫu oxit Fe₂O₃ bằng phương pháp phân hủy nhiệt gel Fe³⁺/PVA

2.2.2. Nghiên cứu đặc trưng cấu trúc của vật liệu

Giản đồ phân tích nhiệt TGA để xác định nhiệt độ nung thích hợp được đo tại Viện Khoa học Vật Liệu, Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được xác định trên thiết bị D8 Advancer - Bruker, với ống phát tia X bằng đồng với bước sóng $K_{\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$, góc quét 2θ tương ứng với mỗi chất, tốc độ quét 0,03°/s tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu vật liệu được chụp trên thiết bị Scanning Microscopy độ phóng đại 200.000 lần tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học - Công nghệ Việt Nam.

Diện tích bề mặt vật liệu được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ (BET) trên thiết bị Autosorb iQ Station 1 tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học - Công nghệ Việt Nam.

2.2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất xử lý

Lấy lần lượt 50 ml dung dịch các kim loại (Pb, Cd) nồng độ 1 mg/L có pH = 6,8 cho vào 2 cốc thủy tinh dung tích 250 ml, thêm vào mỗi cốc 0,25 g vật liệu nano oxit sắt, khuấy ở tốc độ không đổi trên máy khuấy từ trong 10 phút. Lọc lấy dung dịch đem phân tích hàm lượng kim loại còn lại trong dung dịch.

Tiến hành các thí nghiệm tương tự ở các thời gian khác nhau: 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 phút.

2.2.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý

Chuẩn bị các dung dịch kim loại (Pb, Cd) nồng độ 1 mg/L ở các pH khác nhau: 3, 4, 5, 6, 7, 8 (điều chỉnh pH bằng dung dịch HNO₃ hoặc NaOH loại PA).

Lấy lần lượt 50 ml dung dịch các kim loại (Pb, Cd) nồng độ 1 mg/L ở các pH trên cho vào 2 cốc thủy tinh dung tích 250 ml, thêm vào mỗi cốc 0,25 g vật liệu nano oxit sắt, khuấy ở tốc độ không đổi trên máy khuấy từ trong 60 phút. Lọc lấy dung dịch đem phân tích hàm lượng kim loại còn lại trong dung dịch.

2.2.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ kim loại ban đầu

Lấy lần lượt 50 ml dung dịch các kim loại (Pb, Cd) ở các nồng độ khác nhau: 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1 mg/L đã điều chỉnh pH về 5 cho vào các cốc thủy tinh dung tích 250 ml, thêm vào mỗi cốc 0,25 g vật liệu nano oxit sắt, khuấy ở tốc độ không đổi trên máy khuấy từ trong 60 phút. Lọc lấy dung dịch đem phân tích hàm lượng kim loại còn lại trong dung dịch.

2.2.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của lượng vật liệu

Lấy lần lượt 50 ml dung dịch các kim loại (Pb, Cd) nồng độ 1 mg/L ở các pH = 5 cho vào 2 cốc thủy tinh dung tích 250 ml, thêm vào mỗi cốc 0,1 g vật liệu nano oxit sắt, khuấy ở tốc độ không đổi trên máy khuấy từ trong 60 phút. Lọc lấy dung dịch đem phân tích hàm lượng kim loại còn lại trong dung dịch. Tiến hành thí nghiệm tương tự ở các lượng vật liệu khác nhau: 0,1g; 0,25g; 0,5g.

Hàm lượng kim loại (Pb, Cd) trong dung dịch được xác định bằng phương pháp ICP-MS trên thiết bị của Viện Môi trường, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam.

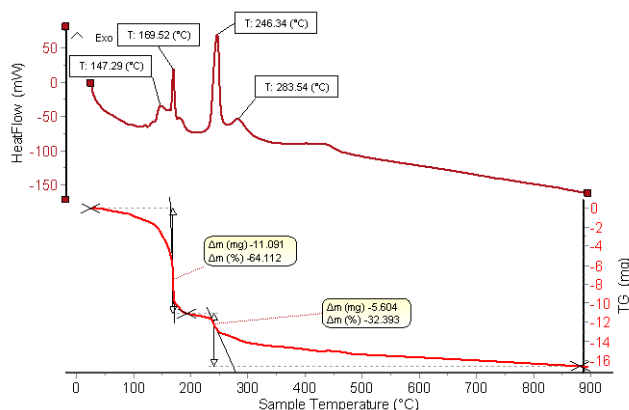
Hiệu suất xử lý kim loại được đánh giá thông qua đại lượng phần trăm kim loại được tách loại ra khỏi môi trường nước.

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 (\%) \tag{1}$$

3. Kết quả thực nghiệm

3.1. Kết quả khảo sát đặc trưng cấu trúc của vật liệu

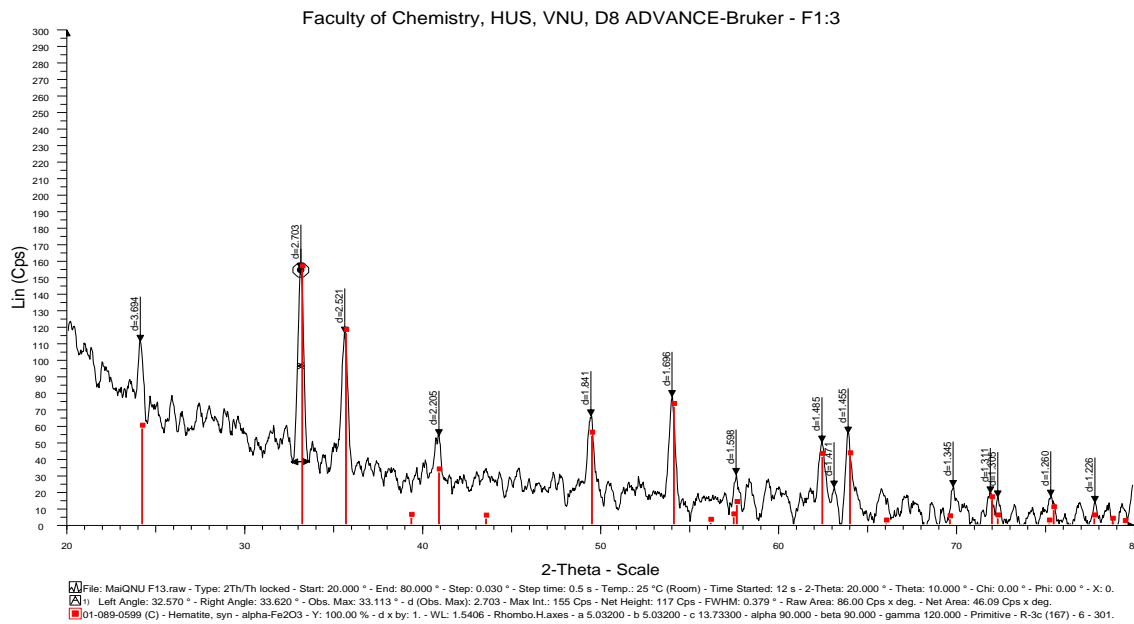
3.1.1. Giản đồ TGA của gel Fe³⁺/PVA sau khi sấy khô



Hình 2. Giản đồ TGA của gel Fe³⁺/PVA sau khi sấy khô

Giản đồ phân tích nhiệt của gel sau khi sấy khô được chỉ ra ở Hình 2. Kết quả cho thấy, ở khoảng nhiệt độ nhỏ hơn 240°C có sự giảm 64,11% về khối lượng do quá trình mất nước kết tinh, phân hủy một phần gốc nitrat và PVA. Trong khoảng nhiệt độ từ 240-400°C có sự giảm 32,39% khối lượng là do sự phân hủy PVA và gốc nitrat còn lại. Trên 400°C đường TGA hầu như nằm ngang chứng tỏ sự tạo pha tinh thể α-Fe₂O₃ xảy ra trong vùng nhiệt độ này. Dựa trên giản đồ phân tích nhiệt chúng tôi tiến hành nung mẫu vật liệu ở 500°C để phục vụ nghiên cứu tiếp theo.

3.1.2. Giải đồ XRD của mẫu vật liệu



Hình 3. Giải đồ XRD của mẫu vật liệu

Giải đồ XRD cho thấy tồn tại các pic đặc trưng tại góc $2\theta = 24,1^\circ; 33,2^\circ; 35,7^\circ; 40,8^\circ; 49,3^\circ; 54,1^\circ$ của mẫu vật liệu tương ứng với sự tồn tại của đơn pha $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Trong đó, pic đặc trưng rõ nét nhất tại góc $2\theta = 33,2^\circ$ và $35,7^\circ$.

Theo phương trình Scherrer:

$$\bar{r} = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

Trong đó:

\bar{r} : kích thước hạt trung bình;

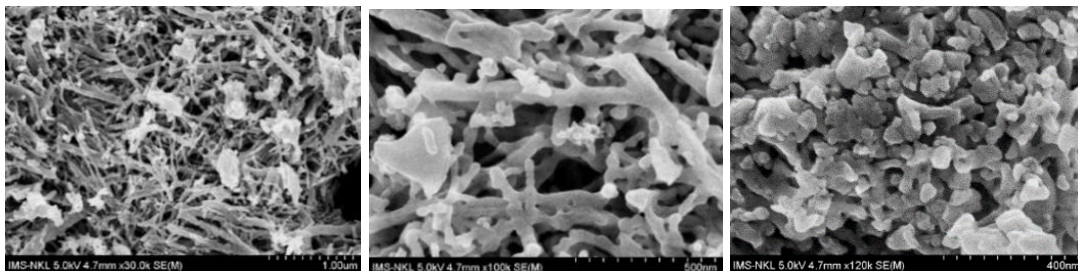
λ : bước sóng cuvet bằng đồng ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$);

β : độ rộng nửa vạch phổ cực đại;

θ : góc nhiễu xạ.

Từ kết quả phân tích XRD xác định được đường kính trung bình tính theo phương trình Scherrer là 25nm.

3.1.3. Ảnh SEM của mẫu vật liệu



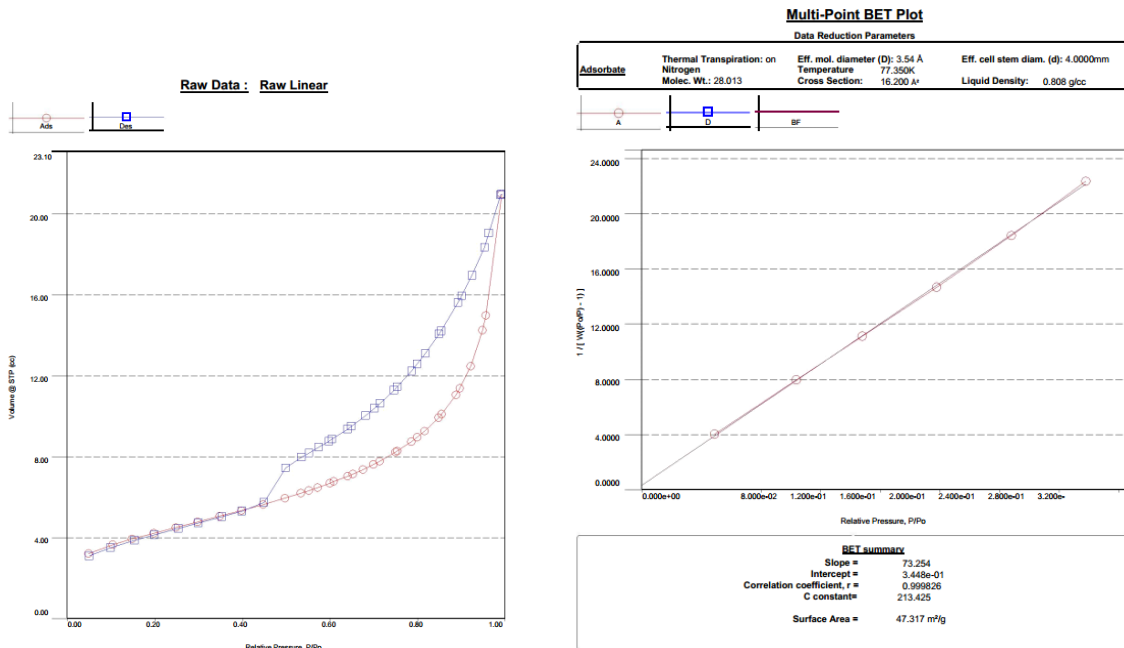
Hình 4. Ảnh SEM của mẫu vật liệu

Ảnh SEM cho thấy trên bề mặt vật liệu có các mao quản phân bố khá đồng đều. Vật liệu tổng hợp có kích thước nano cỡ khoảng 20 - 50 (nm).

3.1.4. Đồ thị BET của mẫu vật liệu

Kết quả cho thấy vật liệu có dạng mao quản trung bình, hệ thống mao quản đồng đều, diện tích bề mặt riêng của vật liệu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ đo được theo phương pháp BET là $47,317\text{m}^2/\text{g}$.

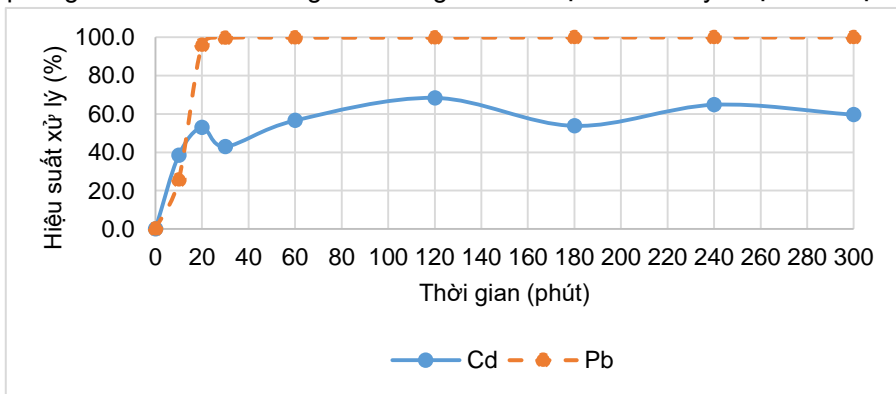
Với những đặc trưng trên của vật liệu cho thấy vật liệu tổng hợp được là nano oxit sắt dạng $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, kích thước trung bình 25nm, diện tích bề mặt riêng của vật liệu tương đối lớn ($47,317\text{m}^2/\text{g}$), hứa hẹn khả năng xử lý các chất ô nhiễm trong môi trường.



Hình 5. Đồ thị BET của mẫu vật liệu

3.2. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất xử lý

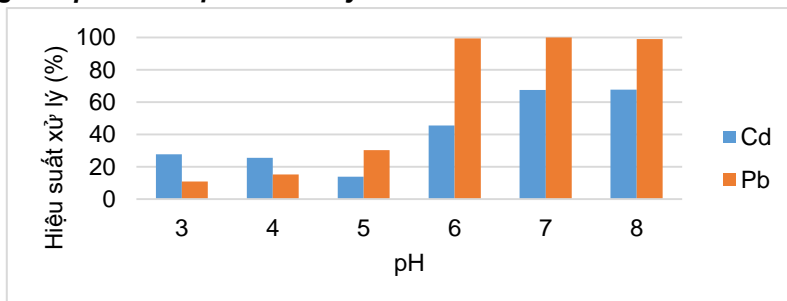
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất xử lý được thể hiện trên Hình 6.



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất xử lý

Kết quả cho thấy hiệu suất xử lý tăng nhanh trong khoảng thời gian từ 10 đến 60 phút. Sau 60 phút hiệu suất xử lý gần như không thay đổi và duy trì ở hiệu suất 99,9% đối với Pb; dao động từ 53,8% đến 68,4% đối với Cd. Kết quả cũng cho thấy vật liệu có khả năng xử lý kim loại Pb tốt hơn so với Cd trong môi trường nước.

3.3. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý



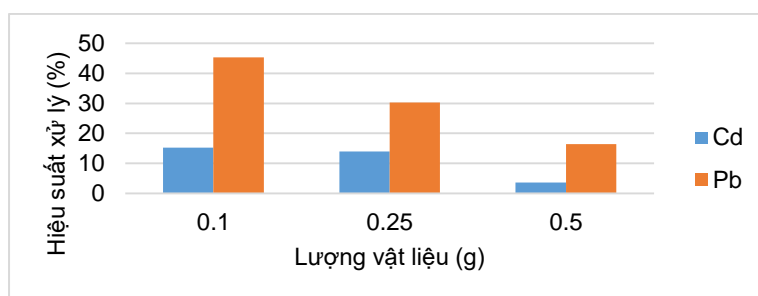
Hình 7. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý

Hiệu suất xử lý Cd giảm dần khi pH tăng từ 3 đến 5 và hiệu suất xử lý tăng dần khi pH tăng từ 5 đến 8. pH thích hợp cho quá trình xử lý nằm trong khoảng 6-8. Ở pH = 8 hiệu suất xử lý đạt tối đa là 67,7%.

Hiệu suất xử lý Pb tăng dần từ pH = 3 đến pH = 6. pH thích hợp cho quá trình xử lý cũng nằm trong vùng axit yếu, trung tính và kiềm yếu (pH từ 6 đến 8). Hiệu suất xử lý tối đa là 99,9% tại pH = 7. Hiệu suất xử lý Pb khá cao tuy nhiên hoàn toàn không phải do hiện tượng tạo hydroxit kim loại. Bởi lẽ, ở 20°C độ hòa tan của Pb(OH)₂ đạt 0,0155 g/100mL; của Cd(OH)₂ đạt 0,026 g/100 mL trong khi nghiên cứu tiến hành ở vùng nồng độ thấp 1 mg/L vì vậy Pb và Cd đều tồn tại dưới dạng cation kim loại tự do Pb²⁺ và Cd²⁺.

3.4. Ảnh hưởng của lượng vật liệu đến hiệu suất xử lý

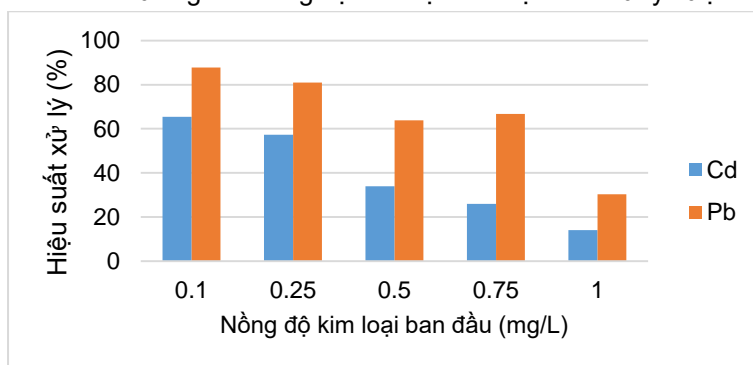
Ở pH = 5, thời gian xử lý 60 phút thì hiệu suất xử lý phụ thuộc vào lượng vật liệu. Sự phụ thuộc này theo tỷ lệ nghịch trong khoảng nghiên cứu.



Hình 8. Ảnh hưởng của lượng vật liệu đến hiệu suất xử lý

3.5. Ảnh hưởng của nồng độ kim loại ban đầu đến hiệu suất xử lý

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ kim loại đến hiệu suất xử lý được thể hiện trên Hình 9.



Hình 9. Ảnh hưởng của nồng độ kim loại đến hiệu suất xử lý

Ở pH = 5, thời gian xử lý 60 phút, lượng vật liệu sử dụng 0,25 g thì khi tăng nồng độ kim loại ban đầu từ 0,1 mg/L đến 1 mg/L, hiệu suất xử lý cả Pb và Cd đều giảm. Điều này cho thấy, ở nồng độ thấp của các kim loại trong môi trường nước khả năng xử lý các kim loại là tốt hơn.

4. Kết luận

Vật liệu oxit sắt tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt gel Fe³⁺/ PVA là vật liệu mao quản trung bình, đơn pha α - Fe₂O₃, có kích thước nano với đường kính trung bình 25 nm, diện tích bề mặt riêng 47,317 m²/g. Vật liệu có khả năng xử lý các kim loại Pb và Cd trong môi trường nước, tuy nhiên khả năng xử lý Pb tốt hơn Cd. Thời gian xử lý thích hợp là 60 phút, pH thích hợp từ 6-8 đối với cả 2 kim loại. pH tối ưu cho xử lý Pb là 7 và Cd là 8. Hiệu suất xử lý phụ thuộc vào lượng vật liệu theo tỷ lệ nghịch trong khoảng nghiên cứu. Khi các kim loại (Pb và Cd) ban đầu ở nồng độ thấp hơn thì hiệu quả xử lý tốt hơn. Hiệu suất xử lý đạt tối đa 99,9% đối với Pb và 67,7% đối với Cd.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Phạm Thị Thùy Dương, *Nghiên cứu ứng dụng sắt nano trong xử lý nước ô nhiễm crom và chì*, Luận văn Thạc sĩ, Mã số: 60.85.02, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, 2012.
- [2] Hồ Thị Tuyết Trinh, Mai Thanh Tâm, Hà Thúc Huy, *Tổng hợp vật liệu hạt nano oxit sắt từ trên nền graphene*, Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ, Tập 18, Số 3T, 2015.
- [3] Chengyin Fu, Nuggeballi M., *Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and applications*, Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials, Vol 1, pp. 229-244, 2012.

- [4] Chuan-Bao Wang, and Wei-xian Zhang, *Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs*, Environ. Sci. Technol., 1997, 31 (7), pp.2154-2156 - DOI: 10.1021/es970039c.
- [5] Diana Kostyukova and Yong Hee Chung, *Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Using Isobutanol*, Journal of Nanomaterials, ID 4982675, 2016
- [6] Mohan Lal và S.R.Verma, *Synthesis and characterization of Poly Vinyl Alcohol Functionalized Iron Oxide Nanoparticles*, Macromolecular Symposia, Dec 2017.
- [7] Wei-xian Zhang, *Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation*, Journal of Nanoparticle Research5: pp.323-332, 2003.
- [8] Zuolian Cheng, Annie Lai Kuan Tan, Yong Tao, Danshan, Kok Eng Ting and Xi Jiang Yin, *Synthesis and characterization of Iron Oxide Nanoparticles and Applications in the removal of heavy Metals from Industrial Wastewater*, International Journal of Photoenergy, ID 608298, 2012.

Ngày nhận bài: 04/4/2019
Ngày nhận bản sửa lần 01: 18/4/2019
Ngày nhận bản sửa lần 02: 26/4/2019
Ngày duyệt đăng: 06/5/2019