

Nghiên cứu chế tạo và ứng dụng vật liệu nano Fe_3O_4 pha tạp mangan (Mn) để xử lý nước ô nhiễm As(III)

Đào Đình Thuần*, Nguyễn Văn Dũng

Khoa Môi trường, Trường Đại học Mở - Địa chất

Ngày nhận bài 6/12/2019; ngày chuyển phản biện 9/12/2019; ngày nhận phản biện 30/1/2020; ngày chấp nhận đăng 14/2/2020

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu điều chế và sử dụng vật liệu nano Fe_3O_4 pha tạp Mn (Fe_3O_4 -x%Mn) để xử lý nước ô nhiễm As(III). Các hạt nano được tổng hợp bằng phương pháp hoá học và kiểm tra kích thước bằng các kỹ thuật phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), chụp ảnh qua kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Kết quả thực nghiệm cho thấy, vật liệu có cấu trúc tinh thể dạng lập phương tâm mặt với kích thước hạt trong khoảng 8÷12 nm. Vật liệu có tính thuận từ với giá trị nhiễm từ (Ms) dao động từ 53 đến 65,8 emu/g ở nhiệt độ phòng. Khả năng hấp phụ As tốt nhất của vật liệu thể hiện trong môi trường nước có pH trung tính.

Từ khóa: chụp ảnh TEM, hấp phụ asen, kỹ thuật XRD, vật liệu nano Fe_3O_4 pha tạp Mn.

Chỉ số phân loại: 2.7

Mở đầu

Vật liệu nano từ tính Fe_3O_4 pha tạp kim loại chuyển tiếp được nghiên cứu, chế tạo do chúng được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như lưu trữ thông tin, ngành in, nam châm từ mềm, điều trị ung thư, siêu âm từ, xử lý môi trường... [1-5]. Các hạt nano thể hiện những tính chất đặc biệt vì tỷ số giữa diện tích bề mặt và khối lượng của chúng tăng lên [1-3]. Khi tỷ số giữa diện tích bề mặt và khối lượng hạt tăng lên, các tính chất điện, từ thay đổi đáng kể do hiệu ứng lượng tử kích thước hạt. Đồng thời, các hạt có xu hướng chuyển đến các mức năng lượng tự do cực tiểu qua một số hình thái như chuyển pha, mọc mầm, thay đổi cấu trúc bề mặt [3, 4]. Đặc tính quan trọng của vật liệu nano oxit sắt từ Fe_3O_4 là không độc hại đối với môi trường và dễ tách các chất bị hấp phụ ra khỏi vật liệu. Do vậy các nhà khoa học đã quan tâm nghiên cứu nhằm nâng cao khả năng hấp phụ As của vật liệu nano oxit sắt từ Fe_3O_4 trong môi trường nước [5-6]. Tuy nhiên, các công bố chưa đề cập đầy đủ về ảnh hưởng của pha tạp kim loại chuyển tiếp Mn đến cấu trúc vi mô và từ tính của vật liệu nano oxit sắt từ Fe_3O_4 cũng như khả năng ứng dụng của vật liệu để xử lý As trong môi trường nước.

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu cấu trúc vi mô, tính chất từ của vật liệu nano oxit sắt từ Fe_3O_4 pha tạp Mn và khảo sát khả năng hấp phụ As trong môi trường nước có độ pH khác nhau.

*Tác giả liên hệ: Email: daothuan64@gmail.com

Phương pháp thực nghiệm

Hóa chất

Các hóa chất sử dụng là $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, độ sạch 99%; Na_2SO_3 độ sạch 99%; $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ độ sạch 99% (Merck), axeton độ sạch 99% (Merck). Dung dịch NH_3 25%, dung dịch As gốc pha từ As_2O_3 nồng độ 1 g/l (1g/l=10⁶ ppb, gấp 10⁵ lần hàm lượng As cho phép) trong nước sinh hoạt [7]. Dung dịch NaOH (50%, độ sạch 99%, Merck) và HCl (32%, độ sạch 99%, Merck) được pha trong nước khử ion để điều chỉnh độ pH trong nghiên cứu khả năng hấp phụ As của vật liệu.

Dụng cụ

Máy đo pH (TOA - Nhật Bản) được sử dụng để đo pH của dung dịch nước chứa As. Đặc tính tinh thể và kích thước hạt của vật liệu được nghiên cứu bằng các kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD) và chụp ảnh dưới hiển vi điện tử truyền qua (TEM) sử dụng thiết bị tương ứng là D5005 (Bruker, Đức) và thiết bị JEOL TEM 5410NV (Bruker, Đức). Phân tích XRD và TEM được tiến hành tại Phòng thí nghiệm hóa phân tích, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt nam.

Từ tính của vật liệu được xác định bằng từ kế mẫu rung (VSM Vibrating Sample Magnetometer) trên máy MICROSENE EV11 (Nhật Bản).

Research on the manufacture and application of nano Fe_3O_4 materials doped with manganese for treatment of water contaminated with arsenic (III)

Dinh Thuan Dao*, Van Dung Nguyen

Faculty of Environment, Hanoi University of Mining and Geology

Received 6 December 2019; accepted 14 February 2020

Abstract:

This article reports results of a research on manufacture and application of nano Fe_3O_4 materials doped with Mn (Fe_3O_4 -x%Mn) for the treatment of water contaminated with As(III). The nanoparticles were synthesised by chemical method and were studied their size by the XRD and TEM techniques. The experimental results showed that the materials were in crystallised form of cubic face centered structure with particles sizes ranging from 8 to 12 nm. The materials have paramagnetic properties with values of magnetisation (Ms) of 53÷65.8 emu/g at room temperature. The best arsenic adsorption property of the materials was observed in water culture with neutral PH levels.

Keywords: arsenic adsorption, nano Fe_3O_4 materials doped with Mn, TEM technique, XRD technique.

Classification number: 2.7

Nồng độ As trong dung dịch được định lượng bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử sử dụng thiết bị AAS Shimadzu 630 của Viện Khoa học và Kỹ thuật Hạt nhân, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam.

Thực nghiệm

Trộn dung dịch Fe^{3+} vào dung dịch Mn^{2+} sao cho có tỷ lệ pha tạp là 0, 5, 10, 15, 20 và 30%. Để hỗn hợp các dung dịch Fe^{3+} và Mn^{2+} với các tỷ lệ pha tạp khác nhau vào 200 ml dung dịch Na_2SO_3 rồi khuấy đều cho đến khi dung dịch chuyển sang màu vàng. Sau đó, nhỏ từ từ dung dịch NH_3 cho đến khi pH=10, khuấy đều dung dịch trong 30 phút,

thu được dung dịch màu đen. Dùng nam châm để lắng các hạt vật liệu từ. Sau đó, gạn bỏ phần dung dịch. Dem ủ vật liệu ở 50°C trong điều kiện áp suất thấp (dưới 0,1 atm) trong 2 ngày thì thu được vật liệu nano từ Fe_3O_4 -Mn với các hàm lượng pha tạp Mn khác nhau, ký hiệu là Fe_3O_4 , Fe_3O_4 -5%Mn, Fe_3O_4 -10%Mn, Fe_3O_4 -15%Mn, Fe_3O_4 -20%Mn và Fe_3O_4 -30%Mn. Cho một lượng vật liệu nhất định với các hàm lượng pha tạp Mn nêu trên vào dung dịch nước chứa As(III) có nồng độ cao gấp 10 lần so với mức cho phép đối với nước sinh hoạt rồi khuấy đều dung dịch trong 20 phút ở nhiệt độ phòng. Các thí nghiệm trước đó cho thấy với 20 phút khuấy thì hấp phụ As lên vật liệu sẽ đạt cân bằng. Dùng nam châm để tách vật liệu khỏi dung dịch. Định lượng nồng độ As trong dung dịch sau hấp phụ để xác định khả năng hấp phụ As của vật liệu.

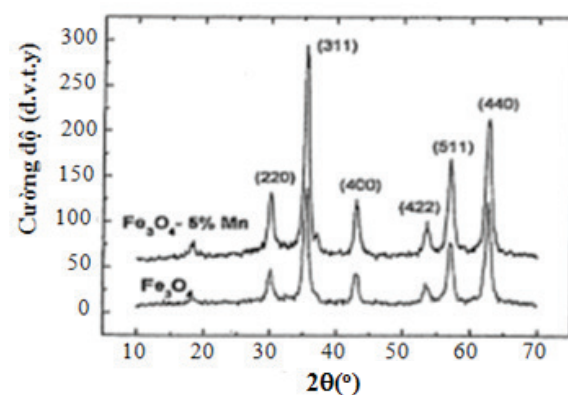
Kết quả và thảo luận

Cấu trúc vi mô của nano Fe_3O_4 pha tạp Mn

Hình 1 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của mẫu Fe_3O_4 và Fe_3O_4 -5%Mn. Từ hình 1 nhận thấy, các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu trùng với phổ chuẩn của mạng tinh thể NaCl thể hiện các mẫu của vật liệu là đơn pha và có cấu trúc lập phương tâm mặt. Hằng số mạng d của mẫu nano Fe_3O_4 được tính theo công thức Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

với θ là góc nhiễu xạ (hay còn được gọi là góc Bragg), n là số nguyên và λ là bước sóng của chùm tia X chiếu vào mẫu.



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu Fe_3O_4 và Fe_3O_4 -5%Mn so với phổ nhiễu xạ chuẩn của mạng tinh thể NaCl có cấu trúc lập phương tâm mặt.

Giá trị hằng số mạng d xác định được là 0,8389 nm, khá tương đồng với hằng số mạng chuẩn của tinh thể NaCl là 0,8396 nm.

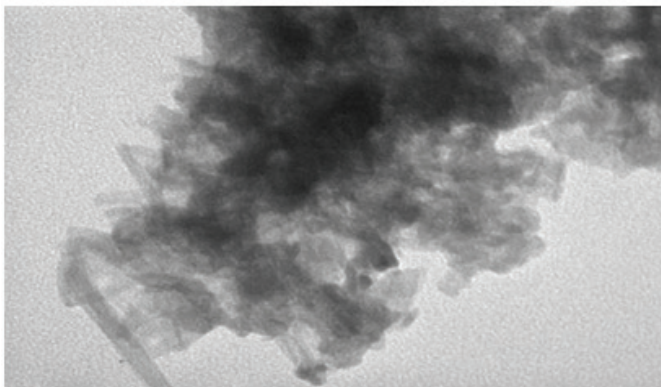
Kích thước các hạt tinh thể vật liệu được tính bằng công thức Debuy - Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Trong đó β là độ rộng ở độ cao một nửa của đỉnh cường độ (FWHM) chùm tia nhiễu xạ trong phép phân tích XRD, tính bằng radian. Các ký hiệu λ và θ là tương tự như trong biểu thức (1).

Kết quả thực nghiệm cho thấy, các hạt tinh thể Fe_3O_4 có kích thước $D=8,8$ nm.

Hình 2 là ảnh TEM của mẫu Fe_3O_4 thể hiện có sự tụ đám của các hạt. Tuy nhiên, có thể thấy nhiều hạt có kích thước trong khoảng từ 8,4 đến 12,7 nm. Tương tự như mẫu Fe_3O_4 , kết quả phân tích XRD (hình 1) cho phép tính được hằng số mạng (d) của mẫu $Fe_3O_4-5\%Mn$ là 0,8377 nm. So với hằng số mạng của tinh thể Fe_3O_4 thì giá trị d của mạng tinh thể $Fe_3O_4-5\%Mn$ là hẹp hơn, nhưng sự khác nhau là rất nhỏ. Điều này được giải thích là do bán kính ion Mn^{2+} nhỏ hơn bán kính ion Fe^{2+} nên khi ion Mn^{2+} thế chỗ ion Fe^{2+} trong mạng đã làm cho khoảng cách giữa các mặt tinh thể thu hẹp lại.

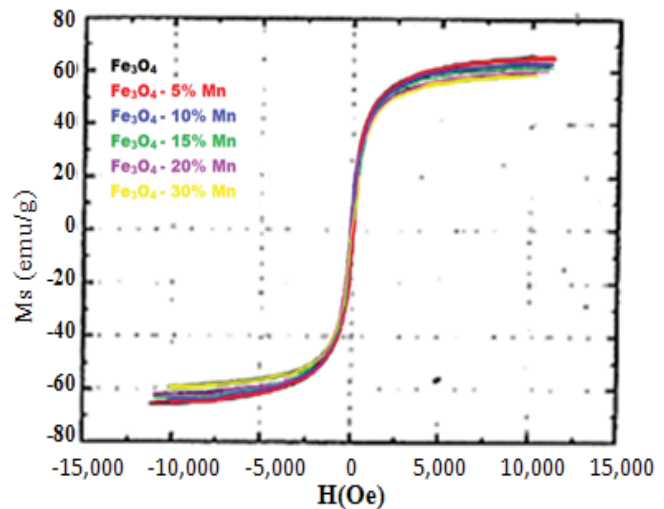


H11.002 20 nm
In ảnh: 208000x051 mm HV = 80.0 kV
11:01:42 a 04/01/18 Trục tiếp: 100000x
Kiểu TEM: ảnh EMLab - NIHE

Hình 2. Ảnh TEM của mẫu tinh thể nano Fe_3O_4 .

Tính chất từ của các mẫu

Hình 3 trình bày momen từ tính (Ms) của vật liệu nano oxit sắt từ có hàm lượng pha tạp Mn khác nhau. Từ hình 3 nhận thấy, ở nhiệt độ phòng vật liệu Fe_3O_4 , $Fe_3O_4-5\%Mn$, $Fe_3O_4-10\%Mn$, $Fe_3O_4-15\%Mn$, $Fe_3O_4-20\%Mn$ và $Fe_3O_4-30\%Mn$ thể hiện tính siêu thuận từ với momen từ bão hoà đạt khoảng 65,8 emu/g. Đây là bằng chứng cho thấy Mn đã thay thế Fe trong mạng tinh thể vật liệu vì Mn có đặc tính thuận từ.



Hình 3. Momen từ (Ms) của các mẫu nano oxit sắt từ có hàm lượng pha tạp Mn khác nhau.

Giá trị momen từ bão hoà của Fe_3O_4 và Fe_3O_4 pha Mn với các hàm lượng khác nhau được trình bày trong bảng 1. Kết quả 1 cho thấy, momen từ bão hoà của vật liệu giảm khi nồng độ tạp Mn tăng, nhưng sự thăng giáng momen từ trong khoảng hàm lượng pha tạp Mn 20-30% là không đáng kể. Sự suy giảm momen từ bão hoà khi hàm lượng Mn trong vật liệu tăng được giải thích là do Mn có từ tính yếu hơn Fe nên khi Mn^{2+} thế chỗ Fe^{2+} trong mạng tinh thể sẽ làm cho từ tính của vật liệu giảm.

Bảng 1. Momen từ bão hoà (Ms) của các mẫu Fe_3O_4 và Fe_3O_4 pha tạp Mn.

Mẫu	Ms, emu/g
Fe_3O_4	65,8
$Fe_3O_4-5\%Mn$	65,3
$Fe_3O_4-10\%Mn$	62,9
$Fe_3O_4-15\%Mn$	61,9
$Fe_3O_4-20\%Mn$	59,3
$Fe_3O_4-30\%Mn$	59,5

Khả năng hấp phụ As của vật liệu nano $Fe_3O_4-x\%Mn$ ($x=0, 5, 10, 15$)

Bảng 2 trình bày khả năng hấp phụ As trong nước của vật liệu nano Fe_3O_4 và Fe_3O_4 pha tạp Mn với hàm lượng khác nhau. Trong bảng 2 các cột từ số 2 đến số 5 là nồng độ As còn lại trong dung dịch sau thời gian khuấy 20 phút với những lượng (cột 1) và loại vật liệu hấp phụ khác nhau.

Bảng 2. Kết quả thử nghiệm khả năng hấp phụ As trong nước của vật liệu nano Fe_3O_4 -x%Mn sau thời gian hấp phụ 20 phút ở nhiệt độ phòng.

Lượng chất hấp phụ (g/l)	Nồng độ As còn lại trong dung dịch (ppb). Vật liệu: Fe_3O_4	Nồng độ As còn lại trong dung dịch (ppb). Vật liệu: Fe_3O_4 -5%Mn	Nồng độ As còn lại trong dung dịch (ppb). Vật liệu: Fe_3O_4 -10%Mn	Nồng độ As còn lại trong dung dịch (ppb). Vật liệu: Fe_3O_4 -15%Mn
0	113	113	113	113
0,6	30,3460	31,6188	27,0847	37,0277
0,8	19,0508	27,2011	21,3576	29,5506
1,0	17,1020	24,2212	22,1530	26,1700
1,2	12,0111	21,9144	16,7012	25,653
1,4	8,5510	16,9429	14,1588	13,4827
1,6	8,1135	17,1020	9,1078	17,7648
1,8	6,2417	9,5453	12,5680	15,6702
2,0	8,5510	5,1204	9,2271	12,8464
2,2	6,5823	9,5453	7,5965	16,1872

Các kết quả thử nghiệm cho thấy vật liệu có khả năng hấp phụ tốt As trong môi trường nước có độ pH từ trung tính đến kiềm yếu (pH=5-8). Trong môi trường kiềm, pH>10, vật liệu thể hiện tính hấp phụ kém đối với As.

Kết quả bảng 2 cho thấy, trong trường hợp vật liệu nano oxit sắt từ có 10% Mn thay thế sắt trong mạng tinh thể và lượng vật liệu (chất hấp phụ) là 1,6 g/l, sau 20 phút hấp phụ nồng độ As trong nước đã giảm từ mức 113 ppb, tức là cao gấp 10 lần theo tiêu chuẩn cho phép [7], xuống dưới mức tiêu chuẩn là 10 ppb (bảng 2). Các mẫu vật liệu pha tạp Mn có hàm lượng tạp càng tăng, khả năng hấp phụ As càng giảm. Loại vật liệu Fe_3O_4 -5%Mn và Fe_3O_4 -10%Mn thể hiện tính hấp phụ tốt nhất: với lượng 2 g/l loại vật liệu này đã có thể làm giảm nồng độ As trong nước từ 113 ppb xuống dưới 10 ppb, tức là làm giảm hàng chục lần so với nồng độ ban đầu.

Kết luận

Vật liệu nano Fe_3O_4 -x%Mn (x=0; 5; 10; 15; 20 và 30) đã được tổng hợp bằng phương pháp hóa học và nghiên cứu cấu trúc, tính chất từ bằng các kỹ thuật phân tích XRD, TEM. Vật liệu nghiên cứu có kích thước hạt dao động từ 8,42 đến 12,7 nm, thể hiện tính siêu thuận từ ở nhiệt độ phòng và có momen từ bão hòa trong khoảng 53÷65,8 emu/g. Vật liệu với hàm lượng <10% Mn thay thế Fe trong mạng tinh thể có khả năng hấp phụ làm giảm nồng độ As(III) trong nước từ mức cao hàng trăm ppb xuống mức thấp hơn 10 ppb, nếu độ pH của môi trường là trung tính.

Hạn chế của nghiên cứu này là chưa xác định được cơ chế hấp phụ cũng như các thông số nhiệt động học là dung lượng hấp phụ cực đại, hằng số cân bằng hấp phụ, năng lượng tự do Gibb (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0), entropy (ΔS^0) của quá trình hấp phụ As trong nước của vật liệu. Những nghiên cứu này sẽ được triển khai trong thời gian tới.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Prasanna Shah, Mitsugu Souma, Kenji Kawaguchi, Iwao Yamaguchi (2002), "Growth conditions, structural and magnetic properties of M/ Fe_3O_4 /I (M = Al, Ag and I = Al_2O_3 , MgO) multilayers", *Journal of Magnetic and Materials*, **247**, pp.1-5.
- [2] Jun Liu, Yuezheng Bin and Masaru Matsuo (2012), "Magnetic behavior of Zx - doped Fe_3O_4 nanoparticles estimated in term of crystal domain size", *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, pp.134-143.
- [3] J.F. Bertone, et al. (2003), "Hydrothermal synthesis of quartz nanocrystal", *Nano Letter*, **3**, pp.655-659.
- [4] A. Khodabakhshi, M.M. Amin, M. Mozaffari (2011), "Synthesis of magnetite nanoparticles and evaluation of its efficiency for arsenic removal from simulated industrial wastewater", *Iran. J. Environ. Healthy. Sci. Eng.*, **8(3)**, pp.189-200.
- [5] Malanie Auffan, Jerome Pose, Oliver Proux, et al. (2008), "Enhanced adsorption of arsenic onto maghemites nanoparticles: As(III) as a probe of surface structure and heterogeneity", *Langmuir*, **24**, pp.3215-3222.
- [6] Nguyen Van Dung, Dao Dinh Thuan (2019), "Study on arsenic treatment of groundwater in Thanh Liem, Ha Nam areas by nano iron oxide", *Proceedings of a Vietnam International Water Week Conference (VACI 2019)*, pp.198-205, Ha Noi, March 2019.
- [7] QCVN 01:2009/BYT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống.