



Tổng hợp, đặc trưng và khả năng hấp phụ ion chì(II) của vật liệu cấu trúc lõi-vỏ Fe₃O₄/C
 Synthesis, characterization and adsorption capacity of lead(II) ions of Fe₃O₄/C core-shell structure materials

Lê Hải Đăng^{1*}, Lưu Thu Trang¹, Trần Vĩnh Hoàng², Vũ Viết Doanh³, Lê Diệu Thu², Nguyễn Thị Ngọc Huyền¹, Nguyễn Văn Hải¹

¹Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội – 136 Xuân Thuỷ, Cầu Giấy, Hà Nội 10000, Việt Nam

²Viện Kỹ thuật Hoá học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội – 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội 10000, Việt Nam

³Khoa Dược, Trường Đại học Kinh doanh và Công nghệ Hà Nội – 29A ngõ 124 Vĩnh Tuy, Hai Bà Trưng, Hà Nội 10000, Việt Nam

*Email: danglh@hnue.edu.vn, haidang1902@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 30/4/2021

Keywords:

Graphene oxide, Fe₃O₄ nanoparticles, magnetic adsorbent, nanocomposite, chitosan, lead ion.

ABSTRACT

Core shell magnetite nanoparticles (Fe₃O₄@C) as adsorbent for lead ions from aqueous solution were synthesized. The characteristics of the modified materials were analysed. It could also be shown that the adsorption isotherms were well described by the Langmuir model. The kinetic of the adsorption process was found to follow the pseudo-second-order model expression. Thermodynamic studies indicated that the adsorption process was feasible, spontaneous and endothermic.

Giới thiệu chung

Để giải quyết vấn đề ô nhiễm ion kim loại nặng trong môi trường nước đã có nhiều phương pháp được sử dụng, như hấp phụ, kết tủa hoá học, trao đổi ion, điện hoá [1]. Trong đó, hấp phụ được coi là phương pháp có hiệu quả xử lý tốt bởi hiệu suất cao, chi phí thấp và quy trình đơn giản [2].

Hiện nay, vật liệu oxide sắt từ (Fe₃O₄) ở kích thước nano có diện tích bề mặt riêng lớn, đã và đang được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như y sinh, môi trường [1, 3, 4]. Hơn thế nữa, hạt nano Fe₃O₄ với chi phí tổng hợp thấp, thân thiện với môi trường, khi có từ tính cao nó dễ dàng được thu hồi và tái sử dụng, nên được coi là vật liệu tốt cho quá trình xử lý ô nhiễm ion kim loại nặng [5]. Tuy nhiên các hạt nano Fe₃O₄ cũng thường bị tích tụ và co cụm dẫn đến diện tích bề mặt riêng giảm, kết quả là dung lượng hấp

phụ giảm dần theo thời gian. Để khắc phục vấn đề này, giải pháp lai ghép tổ hợp giữa các hạt Fe₃O₄ từ với một số loại vật liệu nano khác tạo thành cấu trúc lõi - vỏ đã được quan tâm nghiên cứu [6-9]. Một trong số đó là vật liệu nano tổ hợp giữa Fe₃O₄ với carbon (Fe₃O₄/C), bên cạnh việc ngăn chặn sự kết tập của các hạt Fe₃O₄, loại vật liệu này còn có khả năng cải thiện tốt quá trình hấp phụ các ion kim loại nặng do cấu trúc vỏ carbon có chứa thêm nhiều nhóm chức (-OH, -C=O, ..) làm tăng khả năng hấp phụ ion kim loại trong môi trường nước [6]. Nhằm tăng cường hiệu quả xử lý ion kim loại độc hại như Pb²⁺ và Cd²⁺ trong môi trường nước của vật liệu này vẫn là một chủ đề hấp dẫn đối với các nhà nghiên cứu ứng dụng [5, 9].

Trong bài báo này chúng tôi báo cáo kết quả tổng hợp vật liệu cấu trúc lõi – vỏ Fe₃O₄/C và khảo sát khả năng hấp phụ ion chì trong môi trường nước.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu

Các muối sắt được pha và trộn lẫn theo tỉ lệ mol $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2 : 1$ trong cốc thủy tinh 500 mL đặt trên máy khuấy từ tốc độ 300 vòng/phút, gia nhiệt ở 80°C . Nhỏ từ từ dung dịch NaOH 10% đến khi pH = 8, tốc độ nhỏ giọt 1,0 mL/phút. Tiếp tục khuấy trộn thêm 30 phút để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Lọc kết tủa bằng nam châm, rửa nhiều lần với nước cất thu được chất rắn màu đen. Kết tủa sau đó được trộn với D-glucose và nước cất theo tỉ lệ khối lượng khác nhau (Bảng 1).

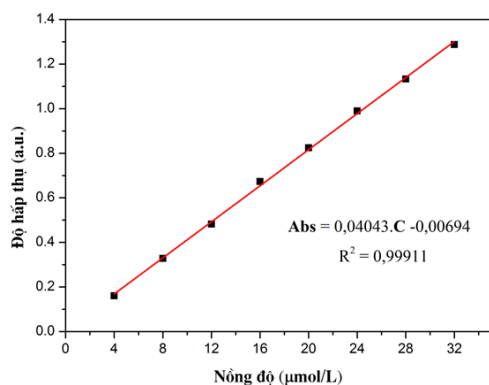
Bảng 1: Lượng hoá chất sử dụng cho tổng hợp vật liệu Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

Ký hiệu	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (gam)	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (gam)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (gam)
Fe_3O_4	11,89	8,63	0
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$	11,89	8,63	10

Hỗn hợp sau khuấy trộn được cho vào autoclave (bình thủy nhiệt), tiến hành phản ứng trong 8 giờ ở 160°C . Lọc lấy chất rắn, rửa bằng nước cất đến pH = 7, sấy 24h ở 80°C , sau đó nghiền mịn thu bột $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ màu đen. Mẫu được bảo quản trong lọ đậy kín đặt trong bình hút ẩm. Các mẫu vật liệu sau khi tổng hợp được xác định đặc trưng cấu trúc, tính chất và khả năng hấp phụ ion chì.

Xác định đặc trưng cấu trúc, tính chất và khả năng hấp phụ ion chì của vật liệu

Bao gồm: nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (FT-IR), hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), từ kế mẫu rung (VSM), phổ EDX, xác định điểm đẳng điện, BET và phân bố lỗ xốp.



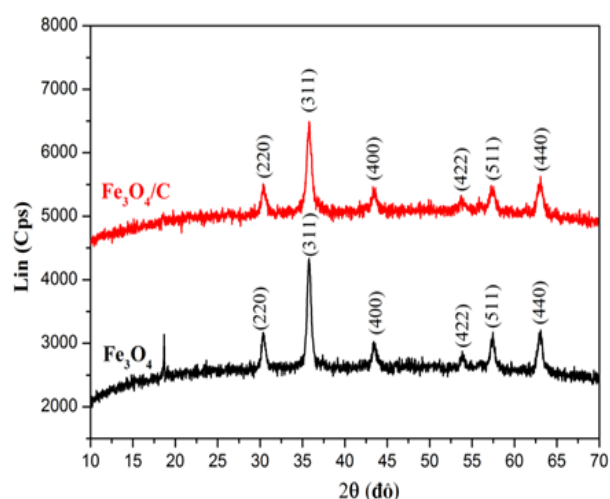
Hình 1: Phương trình đường chuẩn xác định nồng độ Pb^{2+} sau khi tạo phức với PAR

Xác định nồng độ còn lại của ion chì khi khảo sát khả năng hấp phụ bằng quang phổ UV-Vis trên máy Cary 60 với thuốc thử PAR ở bước sóng cực đại 517nm.

Nồng độ của ion chì còn lại trong dung dịch sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp đường chuẩn với thuốc thử PAR (4-(2-pyridylazo) resorcinol monosodium hydrate, Merck, $M = 255,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ở bước sóng cực đại 517 nm trên UV-Vis Cary 60 của hãng Agilent - Mỹ. Kết quả được đưa ra trên hình 6 cho thấy sự tuyến tính tốt trong vùng nồng độ của ion chì từ 4-32 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

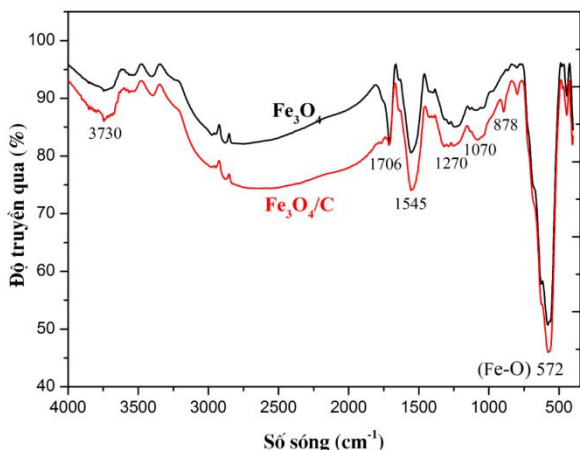
Kết quả và thảo luận

Hình 2 là kết quả ghép phổ nhiễu xạ tia X của mẫu Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ đã được tổng hợp. Peak đặc trưng của vật liệu Fe_3O_4 là (220), (311), (400), (422), (511) và (440) [10] đều được xuất hiện rõ trên các phổ. Trên phổ nhận được cũng không xuất hiện các pha lạ, điều đó cho thấy vật liệu đơn pha đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt.



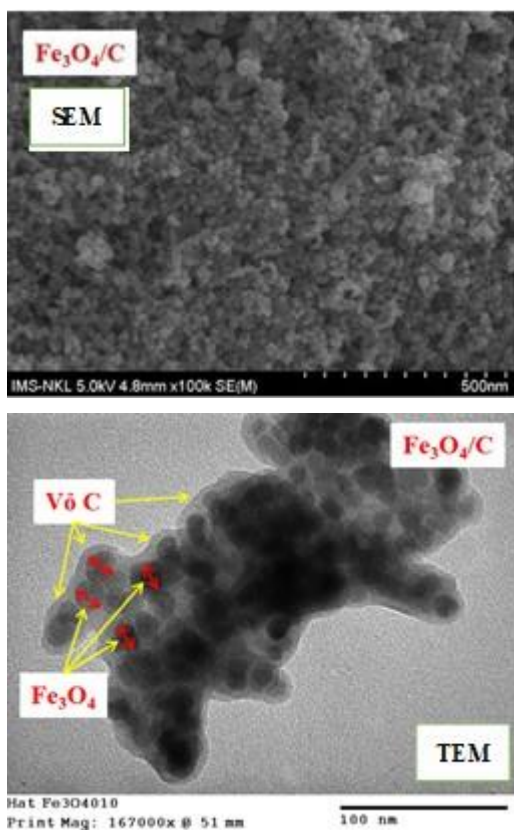
Hình 2: Nhiễu xạ tia X mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

Hình 3 là kết quả ghép phổ hồng ngoại FT-IR của mẫu Fe_3O_4 và mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$. Sự xuất hiện vân hấp thụ với cường độ mạnh ở số sóng 572 cm^{-1} của cả 2 mẫu là minh chứng cho sự có mặt của liên kết Fe-O [10]. Vân phổ tại 1706 cm^{-1} và 1545 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=O trên lớp vỏ carbon hình thành, đó có thể là nhóm chức acid carboxylic hoặc nhóm carbonyl của gốc aldehyd, keton; các vân tại $1288, 1070 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết C-OH trên vỏ carbon hình thành, một phần cũng có thể do sự hấp phụ CO_2 không khí lên bề mặt vật liệu.



Hình 3: Phổ FT-IR của mẫu Fe_3O_4 và mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

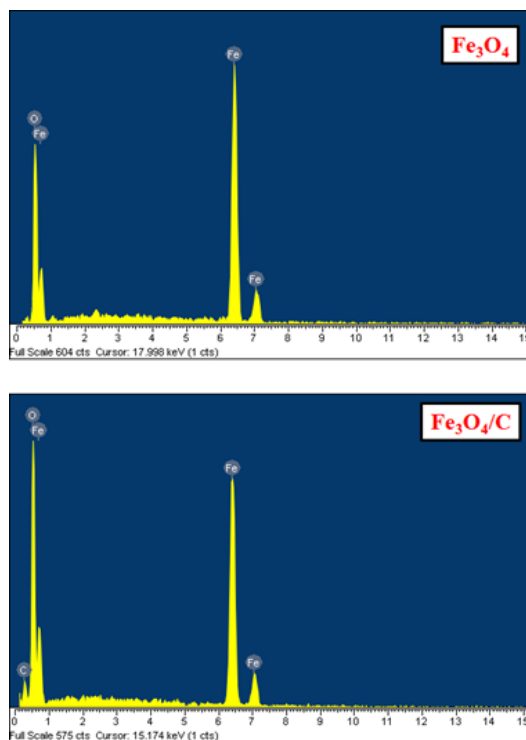
Hình 4 là kết quả hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ đã được tổng hợp. Quan sát ảnh SEM và TEM mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ cho thấy các hạt có kích cỡ khoảng 15-20 nm được bọc bởi lớp vỏ carbon dày cỡ 2-5 nm hình thành cấu trúc lõi - vỏ của vật liệu.



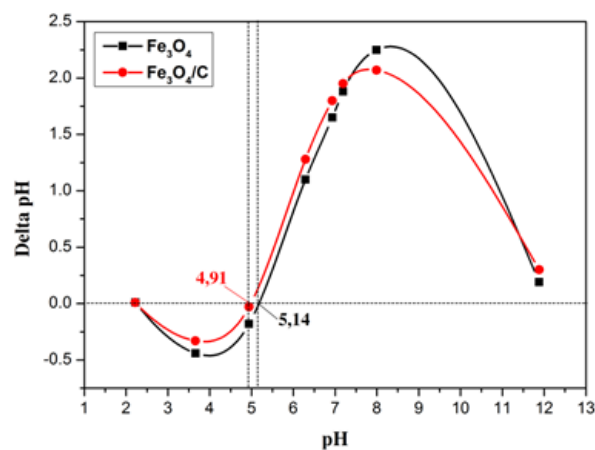
Hình 4: Ảnh SEM và TEM của mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

Trên hình 5 cho thấy 2 vật liệu đã tổng hợp đã xuất hiện các peak của các nguyên tố tương ứng Fe, O, C.

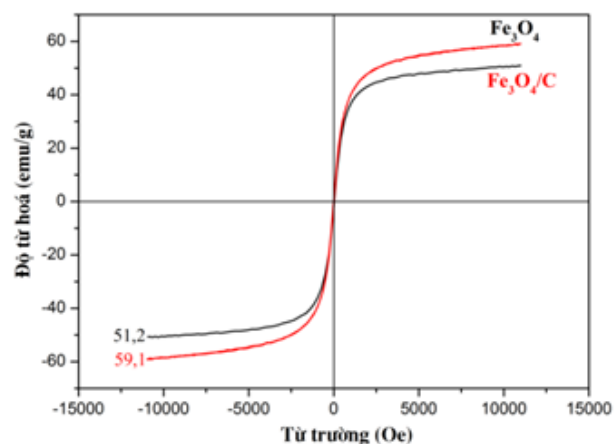
Hình 6 là kết quả xác định điểm đẳng điện pH_{PZC} của vật liệu. Trên cơ sở đó đã xác định được pH_{PZC} của Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ tương ứng là 4,91 và 5,14.



Hình 5: Phổ EDX mẫu Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$



Hình 6: Điểm đẳng điện mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$



Hình 7: Đường cong từ hoá mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

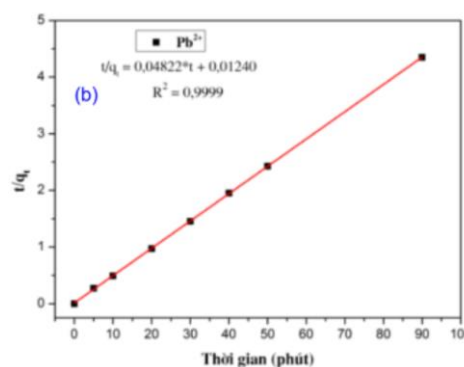
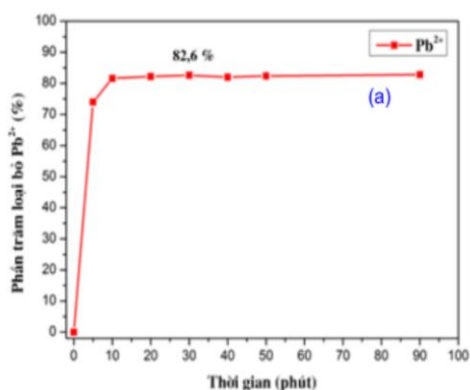
Từ tính là đặc trưng quan trọng giúp cho việc thu hồi vật liệu sau hấp phụ được dễ dàng. Kết quả đo từ kế mẫu rung VSM của các vật liệu đều tương đối lớn (Fe_3O_4 là 59,1 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ là 51,2 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$) và giảm không đáng kể (Hình 7). Kết quả này tương đương với vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}-\text{COOH}$ (60,21 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$) được tổng hợp bởi Hong-Zhong Zhang [11].

Bảng 2 là kết quả xác định diện tích bề mặt và phân bố cấu trúc xốp của vật liệu đã tổng hợp.

Bảng 2: Kết quả xác định diện tích bề mặt riêng và phân bố lỗ xốp

Thông số đặc trưng	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$
Diện tích bề mặt riêng BET	61.4733 m^2/g	72.2495 m^2/g
Diện tích lỗ xốp t-Plot	23.4189 m^2/g	16.0153 m^2/g
Diện tích bề mặt ngoài t-Plot	38.0544 m^2/g	56.2342 m^2/g
Thể tích lỗ xốp t-Plot	0.010460 cm^3/g	0.006415 cm^3/g
Thể tích tích lũy hấp phụ của các lỗ xốp có chiều rộng từ 1,7 nm đến 300 nm BJH	0.291556 cm^3/g	0.270797 cm^3/g
Chiều rộng lỗ xốp trung bình hấp phụ BJH (4V/A)	30.7139 nm	18.9741 nm
Chiều rộng lỗ xốp trung bình giải hấp phụ BJH (4V/A)	26.9366 nm	15.9276 nm

Sau khi bọc carbon, tổng diện tích bề mặt BET và diện tích bề mặt ngoài của vật liệu đã tăng lên đáng kể trong khi thể tích lỗ xốp và chiều rộng trung bình của lỗ xốp đều bị giảm. Diện tích bề mặt tăng hy vọng sẽ tăng khả năng hấp phụ ion chì trong môi trường nước. Trong các khảo sát dưới đây chúng tôi chỉ trình bày kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ ion chì của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$.



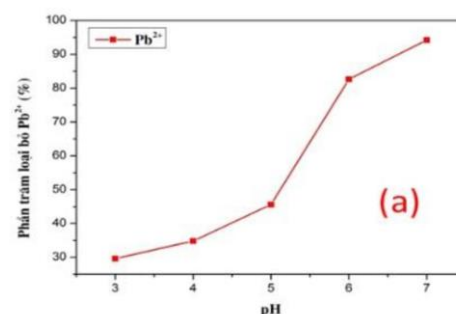
Hình 8: (a)- Xác định thời gian cân bằng hấp phụ ion chì và (b)- Phương trình động học hấp phụ bậc 2

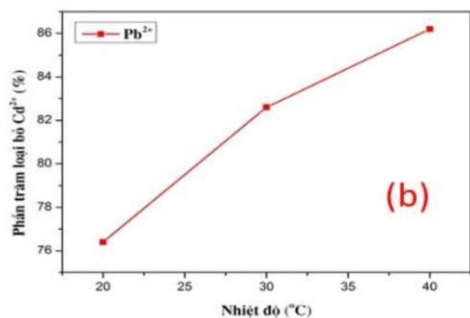
Hình 8 là kết quả khảo sát thời gian cân bằng và xác định phương trình động học hấp phụ biểu kiến của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ ở 30°C , $\text{pH} = 6$, và nồng độ Pb^{2+} ban đầu $50 \mu\text{mol/L}$, tỉ lệ rắn/lỏng = 2/1000. Có thể thấy, cân bằng hấp phụ Pb^{2+} xảy ra tương đối nhanh. Phần trăm Pb^{2+} bị hấp phụ đạt 82,6% sau 30 phút, khoảng thời gian này được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo về hấp phụ Pb^{2+} . Kết quả thu được cũng cho thấy sự hấp phụ ion chì của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc 2:

$$\frac{t}{q_t} = 0,04822 \cdot t + 0,01240 \text{ với } R^2 = 0,9999$$

Từ đây xác định được dung lượng hấp phụ cực đại ion chì của vật liệu trong điều kiện khảo sát là $20,74 \mu\text{mol/g}$.

Sự ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng hấp phụ ion chì của vật liệu đã được khảo sát tại các điểm 3, 4, 5, 6, 7. Kết quả trên hình 9(a) cho thấy rõ phần trăm loại bỏ ion chì tăng khi pH tăng. Trước điểm đẳng điện ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 5,14$), vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ có khả năng hấp phụ thấp, khả năng đó tăng nhanh khi khảo sát ở pH sau điểm đẳng điện. Điện tích bề mặt của vật liệu đã ảnh hưởng đáng kể đến dung lượng hấp phụ ion chì.





Hình 9: Ảnh hưởng của pH (a) và nhiệt độ (b) đến hiệu suất loại bỏ ion chì

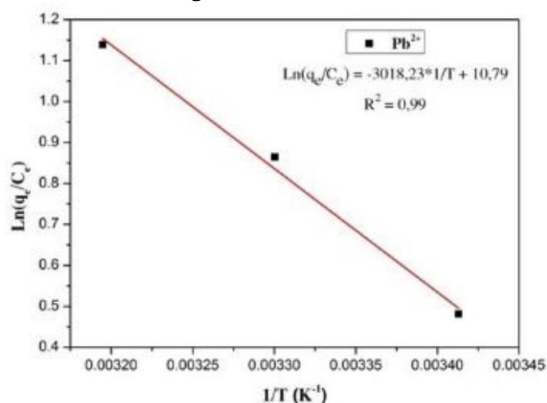
Khả năng hấp phụ ion chì tại các nhiệt độ 20, 30 và 40°C của vật liệu đã được khảo sát, kết quả đưa ra ở bảng 3 và trên hình 9(b).

Bảng 3: Nhiệt độ ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ion chì ở pH = 6 và nồng độ ban đầu 50 µmol/L

Nhiệt độ (°C)	Abs (a.u)	C _e (µmol/L)	Hấp phụ (%)	q _e (µmol/g)
20	0,4701	11,8	76,4	19,10
30	0,3448	8,7	82,6	20,65
40	0,2720	6,9	86,2	21,55

Từ phương trình Van't Hoff [2]: $\ln \frac{q_e}{C_e} = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$

xây dựng đồ thị $\ln \frac{q_e}{C_e} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ thu được kết quả đưa ra trên hình 10 và bảng 4.



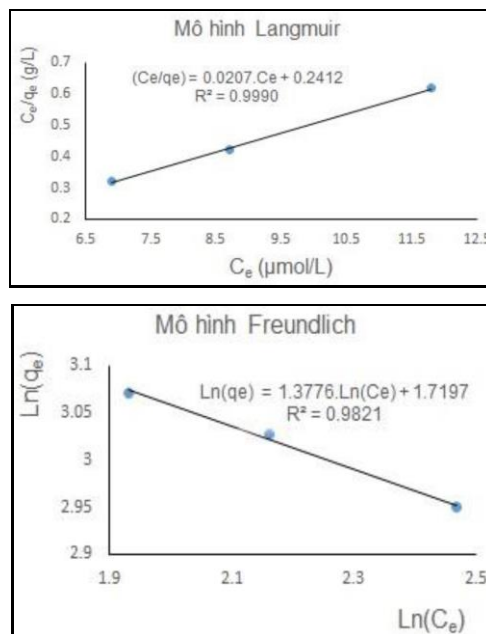
Hình 10: Đồ thị biểu diễn phương trình nhiệt hấp phụ

Bảng 4: Kết quả xác định các đại lượng nhiệt động của quá trình hấp phụ ion chì

ΔG ⁰ (kJ/mol)	ΔH ⁰ (kJ/mol)	ΔS ⁰ (J/mol)
-1,21	25,09	89,77
-2,11		
-3,00		

Kết quả thu được cho thấy quá trình hấp phụ là thu nhiệt và tự diễn ra về mặt nhiệt động.

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đã được sử dụng để dự đoán mô hình hấp phụ. Kết quả xử lý số liệu thực nghiệm được đưa ra trên hình 11.



Hình 11: Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ ion chì xây dựng theo phương trình Langmuir và Freundlich

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đều có độ tương hợp cao ($R^2 > 0,98$), tuy nhiên phương trình Langmuir ($R^2=0,9990$) biểu thị tốt hơn phương trình Freundlich ($R^2=0,9821$).

Sử dụng phương trình Langmuir: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L}$

và phương trình Freundlich: $\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$ đã

tính được các hằng số: $q_m = 48,31 \mu\text{mol/g}$; $K_L = 0,086 \text{ (L/}\mu\text{mol)}$; $n = 0,726$ và $K_F = 5,583 \text{ (}\mu\text{mol/g). (L/}\mu\text{mol)}^{1/n}$.

Kết luận

Đã tổng hợp thành công mẫu vật liệu Fe₃O₄ và Fe₃O₄/C bằng phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt. Một số đặc trưng của các vật liệu đã được xác định. Trong đó, kết quả XRD cho thấy hai mẫu vật liệu có cấu trúc tinh thể mạng spinel và đơn pha. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ ion chì trong môi trường nước của vật liệu bọc carbon cho thấy quá trình hấp phụ là tự diễn biến, thu nhiệt và tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir tốt hơn mô hình đẳng nhiệt

Freundlich. Động học phù hợp tốt với dạng phương trình biểu kiến bậc 2.

Kết quả thu hồi, xử lý và tái sử dụng vật liệu sẽ được trình bày trong những báo cáo sau.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2020-SPH-02.

Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Mạnh Tuấn, Vật liệu nano từ tính - tiềm năng ứng dụng trong nông nghiệp, thủy sản và y sinh học, Báo cáo Khoa học, Trung tâm Thông tin Khoa học và Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh, 2014.
2. Huỳnh Thị Thu Trang, Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} , Cd^{2+} trong nước của vật liệu hấp phụ chế tạo từ bã trà và ứng dụng trong xử lý nước thải xi mạ, Luận văn Thạc sĩ, Đại học Sài Gòn, Thành phố Hồ chí Minh, 2017.
3. Lê Thị Thu Hương, Nghiên cứu chế tạo và đánh giá hiệu quả tác động của hệ nano đa chức năng (polymer-drug- Fe_3O_4 -Folate) lên tế bào ung thư, Luận án Tiến sĩ, Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt nam, Hà Nội, 2018.
4. Phạm Thị Thuỳ, Nghiên cứu chế tạo hạt nano cấu trúc lõi vỏ nhằm ứng dụng trong y-sinh, Luận văn Thạc sĩ, Trường Đại học Công nghệ, Hà Nội, 2012.
5. Yan Wei, Bing Han, Xiaoyang Hu, Yuanhua Lin, Xinzhi Wang, Xuliang Deng, Procedia Engineering 27 (2012) 632-637. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.498>.
6. Xiaolei Bao, Zhimin Qiang, Jih-Hsing Chang, Weiwei Ben, Jiahui Qu, J. of Environmental Sciences. 26(5) (2014) 962-969. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60485-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60485-4).
7. PTL Huong, VN Phan, NQ Hoa, HT Tuan, MH Nam, Anh-Tuan Le, IEEE Transactions on Magnetics, 54(6) (2018) 1-6.
8. Luyen T Tran, Hoang V Tran, Thu D Le, Giang L Bach, Lam D Tran, Advances in Polymer Technology, Article ID 8124351 (2019) 9 pages. <https://doi.org/10.1155/2019/8124351>.
9. Yen Pin Yew, Kamyar Shamel, Mikio Miyake, Nurul Bahiyah Bt Ahmad Khairudin, Shaza Eva Bt Mohamad, Hirofumi Hara, Mariam Firdhaus Bt Mad Nordin, Kar Xin Lee, IEEE Transactions on Nanotechnology, 16(6) (2017) 1047-1052.
10. Minhong Jeun, Sanghoon Lee, Jae Kyeong Kang, Asahi Tomitaka, Keon Wook Kang, Young Il Kim, Yasushi Takemura, Kyung-Won Chung, Jiyeon Kwak, Seongtae Bae, Applied Physics Letters, 100 (2012) 092406, <https://doi.org/10.1063/1.3689751>.
11. Chuang Ma, Fu-Yong Liu, Ming-Bao Wei, Ji-Hong Zhao, Hong-Zhong Zhang, Pol. J. Environ. Stud., 29(3) (2020) 2273-2283. <https://doi.org/10.15244/pjoes/111232>.