



Tổng hợp vật liệu sắt nano hóa trị 0 bằng thiết bị vi lưu và ứng dụng trong xử lý ion Cr(VI)
 Preparation of zero valent iron nanomaterial via microfluidic device for Cr (VI) ion treatment

Đặng Trung Dũng^{1*}, Đặng Cư Trung¹, Nguyễn Thị Lệ¹, Lưu Thị Hoàn, Lê Thị Thu Hằng¹, Nguyễn Xuân Trường¹, Nguyễn Thị Thu Huyền¹, Nguyễn Văn Thư², Lã Đức Dương³

¹Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội

²Khoa Công nghệ May, Trường Đại học Công nghiệp Dệt May Hà Nội

³Viện Hóa học – Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

*Email: dung.dangtrung@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 25/2/2020

Accepted: 28/3/2020

Keywords:

Zero-valent iron nanomaterial, Microfluidic device, Photolithography, Hexavalent Chromium ion, Waste water treatment

ABSTRACT

In this study, iron nanomaterial was synthesized by a reaction between FeCl_3 and NaBH_4 using microfluidic device as a microreactor which is prepared by photolithography and soft molding processes. Morphology and structure of the as-prepared nanomaterial was characterized by scanning microscope and X-ray diffraction analysis methods. The collected product is zero valent iron material with the morphology is nano-sheet with the thickness is approximately 50 nm. Hexavalent chromium ion from $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution could be removed by the as-prepared iron nanomaterial. The removal of ions Cr(VI) is determined and confirmed by the visible ultraviolet (UV-Vis) absorption spectroscopy which is proportional to the amount of nanomaterial used and is influenced by pH conditions.

Giới thiệu chung

Vật liệu sắt hóa trị 0 có cấu trúc nano, hiện đang được nghiên cứu khá rộng rãi trên thế giới và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực nhưng đặc biệt là trong quá trình xử lý môi trường [1]. Với diện tích bề mặt riêng lớn, khả năng khử được nhiều chất ô nhiễm khác nhau với cơ chế xử lý triệt để và thân thiện với môi trường nên vật liệu sắt có cấu trúc nano đã được nghiên cứu và ứng dụng trong quá trình xử lý hàng loạt các chất gây ô nhiễm như: các hợp chất của clo (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl) [2-4], thuốc trừ sâu (DDT, Lindane) [2], thuốc nhuộm hữu cơ (Orange II, Chrysoidine,

Tropaeolin O) [2,5], kim loại nặng (Hg^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+}) [2,6,7,8],...

Hiện nay, trên thế giới có nhiều phương pháp để chế tạo ra vật liệu sắt hóa trị 0 có cấu trúc nano như các phương pháp vật lý, hóa học, cơ học [9-12]... Các phương pháp này đều có những ưu, nhược điểm riêng. Phương pháp vật lý, cơ học cho phép chế tạo ra các hạt sắt có cấu trúc nano nhanh, số lượng lớn nhưng thường có kích thước không đồng đều, tiêu tốn nhiều năng lượng. Trong khi đó, phương pháp hóa học giúp tạo ra sản phẩm có kích thước nhỏ, đồng đều, diện tích bề mặt riêng lớn nhưng bảo quản khó khăn, yêu cầu đảm bảo môi trường khí trơ (Ar , N_2) và lượng khí

được cung cấp thường xuyên để duy trì môi trường phản ứng [9,11]. Điều này dẫn tới hệ thống phản ứng phức tạp và hiệu quả kinh tế không cao.

Một hướng đi hoàn toàn mới có thể khắc phục được những nhược điểm của các phương pháp trên là ứng dụng thiết bị vi lưu như một thiết bị tổng hợp siêu nhỏ để tiến hành phản ứng chế tạo vật liệu sắt hóa trị 0 có cấu trúc nano. Thiết bị vi lưu là hệ thiết bị có kích thước nhỏ với các kênh dẫn cỡ micromet, ứng dụng các quá trình điều khiển các dòng chảy chất lỏng trong nó để có thể thực hiện hàng loạt các ứng dụng như một thấu kính quang học siêu nhỏ, thiết bị phân tích hóa sinh, pin nhiên liệu và đặc biệt là như một bình phản ứng hóa học [13,14]. Ưu điểm vượt trội của việc tổng hợp các hạt vật liệu cấu trúc nano bằng thiết bị vi lưu là sản phẩm có kích thước đồng đều, thiết bị nhỏ gọn, tiết kiệm chi phí hóa chất và có thể dễ dàng tự động hóa được quá trình nhờ việc điều khiển các dòng hóa chất đầu vào bằng bơm vi lượng. Thiết bị vi lưu được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau nhưng để có độ chính xác cao nhất, thiết bị vi lưu trong nghiên cứu này được chế tạo bằng phương pháp in quang khắc và đúc với nhựa mềm.

Mục tiêu của nghiên cứu này là ứng dụng thiết bị vi lưu để tổng hợp ra vật liệu sắt hóa trị 0 có cấu trúc nano, thử nghiệm và đánh giá khả năng ứng dụng của sản phẩm tạo thành trong quá trình xử lý các chất gây ô nhiễm môi trường trong môi trường nước, cụ thể là Cr(VI). Các phương pháp để đánh giá kết quả nghiên cứu cụ thể gồm: nghiên cứu hình thái bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét Scanning Electron Microscope (SEM), nghiên cứu cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X X-Ray Diffraction (XRD), khảo sát quá trình xử lý Cr(VI) bằng phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis).

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Thiết kế, chế tạo thiết bị vi lưu

Thiết bị vi lưu dùng trong nghiên cứu này được thiết kế bằng phần mềm AutoCAD và chế tạo bằng nhựa polydimethylsiloxane (PDMS) theo phương pháp in quang khắc (photolithography) và đúc nhựa mềm (soft lithography). Để tối ưu hóa thiết kế và quá trình vận hành của thiết bị, quá trình mô phỏng thiết bị đã được tiến hành với phần mềm CFD [15].

Tổng hợp vật liệu

0,54g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan hoàn toàn trong hỗn hợp ethanol/nước (24 ml ethanol + 6 ml nước cất) tạo thành dung dịch FeCl_3 0,067 M [11].

Do NaBH_4 tương đối khó hòa tan trong ethanol, nên 0,38g NaBH_4 trước tiên được hòa tan hoàn toàn trong 50 ml nước cất, sau đó thêm 50 ml ethanol nguyên chất để có được 100 ml dung dịch NaBH_4 0,1 M.

Hai dòng dung dịch FeCl_3 và NaBH_4 được bơm vào thiết bị với thông số đã có từ quá trình tối ưu hóa. Vật liệu sắt nano sinh ra từ thiết bị phản ứng siêu nhỏ được đưa trực tiếp vào hệ xử lý ion Cr(VI). Để xác định hình thái và cấu trúc của vật liệu, sản phẩm được lọc, rửa bằng nước cất 5 lần, để khô trong thiết bị chân không và phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Hitachi S-4600 và phổ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị X'Pert Pro của hãng PAN Analytical sử dụng bức xạ Cu K α với bước quét là 0,5°, điện áp nguồn tia X là 45 kV và dòng electron là 40 mA, góc quét 2 θ từ 5 đến 90°.

Đánh giá khả năng xử lý Cr(VI)

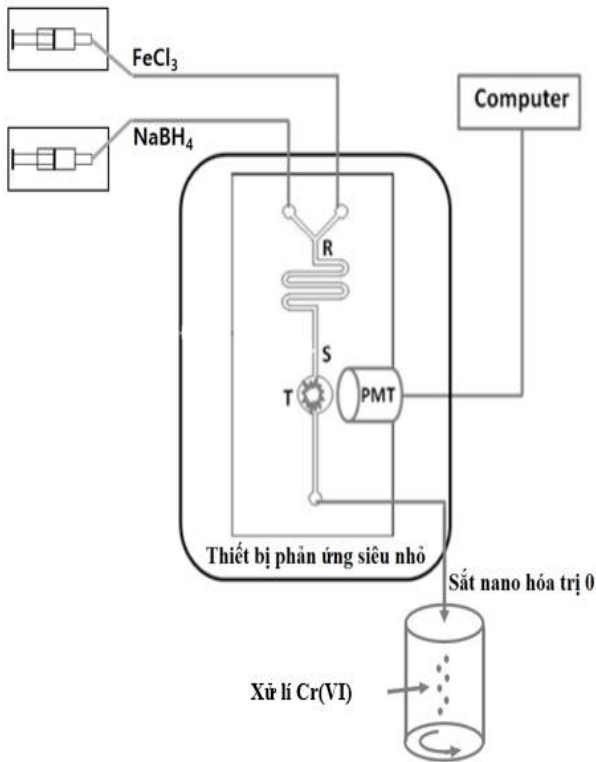
Sản phẩm sắt nano hóa trị 0 tạo ra từ thiết bị vi lưu trong các khoảng thời gian khác nhau, từ 2 đến 4; 6; 8 và 10 phút sẽ được dùng để xử lý 20 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ với nồng độ 40 mg/l trong thời gian xử lý là 30 phút. Dung dịch sau khi xử lý được lọc và đem đi xác định lượng Cr(VI) còn lại cùng với mẫu đối chứng bằng phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) trên thiết bị Agilent 8453. Ảnh hưởng của pH đến quá trình xử lý Cr(VI) cũng được tiến hành đánh giá với các giá trị pH lần lượt = 1; 3; 5; 7; 9; 11; 13.

Kết quả và thảo luận

Quá trình tổng hợp vật liệu sắt cấu trúc nano và khảo sát hình thái, cấu trúc

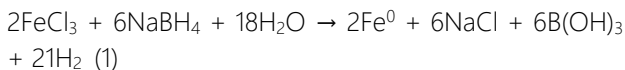
Quy trình tổng hợp vật liệu sắt nano hóa trị 0 bằng thiết bị vi lưu với vai trò là một thiết bị phản ứng siêu nhỏ được trình bày trên hình 1. Khi hai dung dịch FeCl_3 và NaBH_4 được bơm vào bằng bơm xi lanh và được trộn vào nhau trong thiết bị vi lưu, phản ứng tạo thành vật liệu Fe hóa trị 0 có cấu trúc nano được diễn ra ngay trong thiết bị. Qua quá trình tính toán tối ưu hóa với phần mềm CFD, tốc độ bơm được lựa chọn cho nghiên cứu này của hai dòng dung dịch FeCl_3 và NaBH_4 là 0,1 ml/h. Quan sát thấy qua kính hiển vi kết nối với máy tính, dung dịch chuyển sang màu đen và một lượng lớn bọt khí H_2 đã được sinh ra. Sản phẩm màu đen được tạo thành trong phản ứng, khi để trong dung dịch sẽ tồn tại ở trạng thái lơ lửng và chỉ lắng

xuống sau nhiều giờ chúng tỏ khối lượng riêng rất nhỏ.



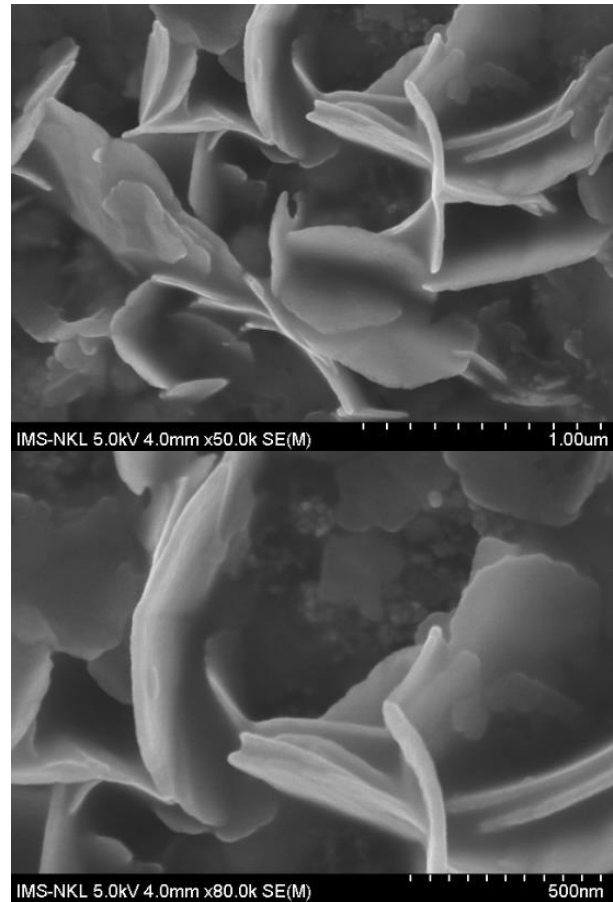
Hình 1: Quy trình chế tạo vật liệu sắt nano hóa trị 0 bằng thiết bị vi lưu và ứng dụng trong xử lý ion Cr(VI)

Các hạt vật liệu này có thể bị hút bởi nam châm nên mang tính từ điển hình của vật liệu sắt từ. Cơ chế quá trình phản ứng có thể được diễn giải qua phương trình sau [2,3,11]:

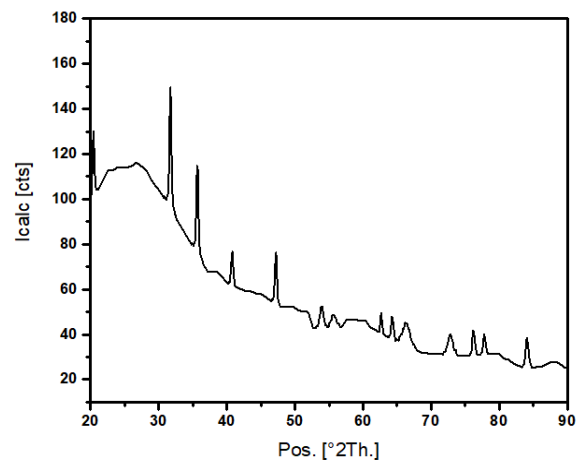


Hình thái của vật liệu sắt nano tạo thành được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) cho kết quả trên hình 2. Các hạt vật liệu sắt có cấu trúc nano có dạng phiến mỏng với bề dày của các phiến vật liệu trong khoảng 50 nm. Do các hạt có kích thước nhỏ, mật độ điện tích cao trên bề mặt dẫn đến sự liên kết các hạt với nhau tạo thành các cụm hạt nano (nanocluster) [12].

Qua khảo sát các chế độ vận hành của thiết bị khác nhau cho thấy, tốc độ bơm và khuấy trộn của hai dòng dung dịch trong thiết bị vi lưu có vai trò quan trọng trong việc hình thành nên các cấu trúc khác nhau của sản phẩm, kích thước và độ đồng đều cũng như hiệu suất tạo thành của sản phẩm. Các kết quả này sẽ tiếp tục được trình bày trong báo cáo tiếp theo của nhóm nghiên cứu.



Hình 2: Hình ảnh SEM của vật liệu sắt nano được tổng hợp bằng thiết bị vi lưu với chế độ dòng chảy của hai dung dịch NaBH₄ và FeCl₃ đã tối ưu hóa là 0,1 ml/h



Hình 3: Giản đồ XRD của vật liệu sắt có cấu trúc nano

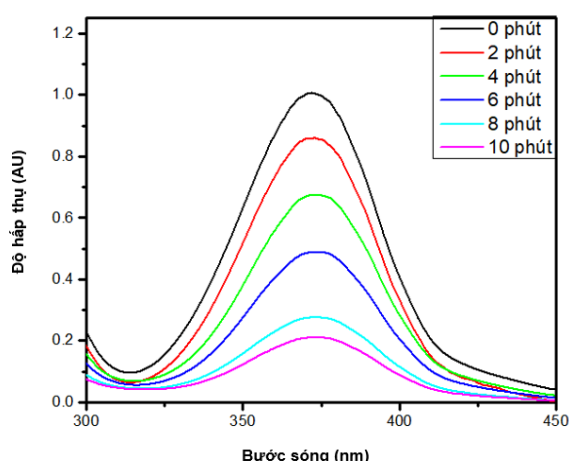
Cấu trúc vật liệu sắt nano được xác định bằng phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu sắt nano tạo thành được trình bày trên hình 3. Trên giản đồ cho thấy, đã xuất hiện pic đặc trưng của vật liệu sắt hóa trị 0 ở góc $2\theta = 45^\circ$ [11]. Các pic còn lại tại các góc $2\theta = 32^\circ, 36^\circ, \dots$ là các pic đặc trưng của các oxit sắt. Do quá trình bảo quản vật liệu sắt nano khỏi quá trình oxi hóa rất khó khăn nên khi tiến hành chuẩn bị mẫu để đo phổ XRD, việc lọc, sấy

sản phẩm không tránh được việc xuất hiện các oxit sắt trong mẫu.

Qua nghiên cứu hình thái và cấu trúc của sản phẩm thu được từ quá trình tổng hợp vật liệu bằng thiết bị vi lưu có thể khẳng định mẫu thu được từ quá trình tổng hợp trong thiết bị vi lưu là vật liệu sắt hóa trị 0 có cấu trúc nano được tạo thành từ các phiến mỏng với bề dày các phiến trong khoảng 50 nm. Kết quả cho thấy có sự khác biệt về hình thái giữa sản phẩm sắt nano hóa trị 0 được tổng hợp bằng thiết bị vi lưu và vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp hóa học thông thường. Với quá trình tổng hợp bằng phản ứng hóa học trong bình phản ứng giữa dung dịch muối Fe(III) và NaBH₄ trong bầu khí trơ Ar hay CO₂, sản phẩm tạo thành là các sắt hóa trị 0 có hình thái ở dạng hạt (particle) với kích thước nano [2,3,5,11]. Vật liệu sắt nano hóa trị 0 tổng hợp với cùng phản ứng được diễn ra trong hệ thiết bị vi lưu lại tạo thành sản phẩm là các phiến nano (nano-sheets). Nguyên nhân tạo ra sự khác biệt về mặt hình thái của sản phẩm có thể do quá trình phản ứng được diễn ra đồng thời và liên tục cùng với quá trình khuếch tán vào nhau của hai dòng dung dịch chứa muối sắt III và NaBH₄ trong điều kiện chảy dòng với lưu lượng lớn trong thiết bị vi phản ứng.

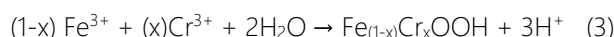
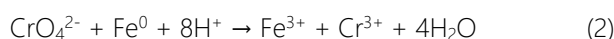
Ảnh hưởng của hàm lượng sắt nano đến hiệu quả xử lý ion Cr(VI)

Các nghiên cứu về vật liệu sắt hóa trị 0 có cấu trúc nano cho thấy vật liệu này có khả năng ứng dụng rộng rãi trong việc xử lý nhiều đối tượng gây ô nhiễm cho môi trường nước khác nhau như các chất hữu cơ, các chất màu, các chất diệt cỏ, thuốc trừ sâu và kim loại nặng [1,2].



Hình 4: Kết quả đo UV-Vis của mẫu K₂Cr₂O₇ 40mg/l sau khi cho sắt nano với các khoảng thời gian khác nhau

Cơ chế của quá trình xử lý các chất ô nhiễm bằng vật liệu này hiện đang được đề xuất theo 3 cơ chế khác nhau là cơ chế đồng kết tủa, cơ chế oxi hóa tiên tiến với sự có mặt của gốc hydroxyl sinh ra từ phản ứng giữa sắt hóa trị 0 và nước và cơ chế khử điện hóa diễn ra trên bề mặt của hạt sắt nano có hóa trị 0. Cơ chế tổng quát cho quá trình loại bỏ ion Cr(VI) khỏi dung dịch bằng vật liệu xúc tác sắt hóa trị 0 có thể được mô tả nhờ các phản ứng sau [16,17]:



Hình 4 cho thấy kết quả phân tích UV-Vis của quá trình xử lý 20 ml dung dịch K₂Cr₂O₇ nồng độ 40 mg/l trong thời gian 30 phút với các lượng sắt nano được dùng khác nhau. Lượng sắt hóa trị 0 có cấu trúc nano thu được bằng phản ứng trong thiết bị vi lưu phụ thuộc vào thời gian tổng hợp mẫu và có thể được tính toán. Khi thời gian tổng hợp mẫu thay đổi từ 2 đến 4, 6, 8, 10 phút, lượng sắt nano hóa trị sinh ra tăng dần từ 6,22.10⁻⁶ gam tới 3,11.10⁻⁵ gam. Lượng ion Cr(VI) được xử lý phụ thuộc vào lượng sắt nano được sử dụng và kết quả được trình bày trong bảng 1.

Hiệu suất của quá trình chuyển hóa được tính bằng công thức sau:

$$H = 100 - (C_t / C_0) \cdot 100, (\%)$$

Trong đó:

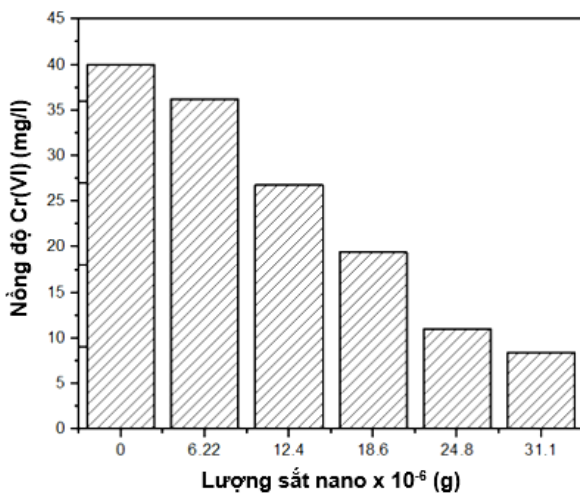
C_t: nồng độ màu còn lại sau thời gian tổng hợp sắt t (mg/l)

C₀: nồng độ màu ban đầu (mg/l)

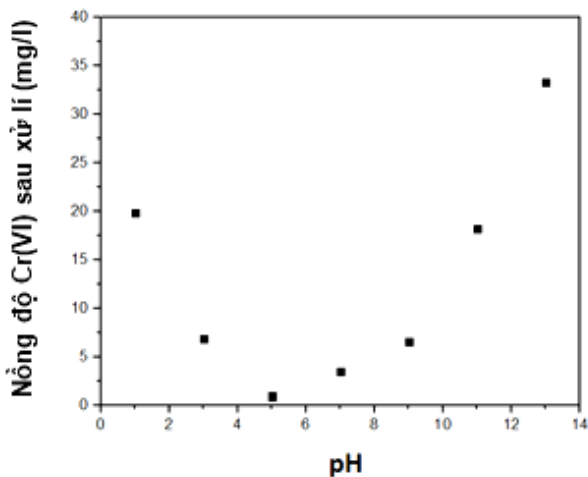
Bảng 1: Lượng sắt nano tạo thành tương ứng với các thời gian khác nhau và hiệu suất của quá trình chuyển hóa sau khi xử lý

Thời gian tổng hợp sắt (phút)	Lượng sắt nano tạo thành (g)	Nồng độ dung dịch K ₂ Cr ₂ O ₇ (mg/l)	Hiệu suất của quá trình chuyển hóa (%)
0	0	40	0
2	6,22.10 ⁻⁶	36,24	9,4
4	1,24.10 ⁻⁵	26,82	32,93
6	1,86.10 ⁻⁵	19,44	51,4
8	2,48.10 ⁻⁵	11	72,49
10	3,11.10 ⁻⁵	8,4	79

Coi lượng màu ban đầu của dung dịch $K_2Cr_2O_7$ nồng độ 40 mg/l là 100%. Sau 30 phút phản ứng, lượng màu đặc trưng cho ion Cr(VI) tại bước sóng 371 nm mất đi tương ứng với sự suy giảm của của ion Cr(VI) và tỷ lệ thuận với lượng sắt nano hóa trị 0 được sử dụng để xử lý. Với thời gian tổng hợp sắt nano bằng thiết bị vi lưu và tương ứng là lượng sắt nano hóa trị 0 được sinh ra tăng dần, sau 30 phút xử lý, sự suy giảm màu đặc trưng qua phân tích bằng phổ UV-Vis của ion Cr(VI) sẽ tăng dần từ 10% tới 80%. Nồng độ của ion Cr(VI) giảm từ nồng độ đầu khi chưa được xử lý là 40 mg/l xuống 36,24 mg/l và giảm tới là 8,4 mg/l tương ứng với việc xử lý bằng $3,11 \cdot 10^{-5}$ gam sắt nano hóa trị 0 (hình 5).



Hình 5: Đồ thị mô tả quan hệ giữa sự suy giảm của nồng độ ion Cr(VI) và lượng sắt nano hóa trị 0 được sử dụng để xử lý.



Hình 6: Đồ thị mô tả quan hệ giữa sự suy giảm của nồng độ ion Cr(VI) sau xử lý bằng sắt nano hóa trị 0 và pH dung dịch.

Ảnh hưởng của pH lên quá trình xử lý Cr(VI) được tiến hành trong dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 40 mg/l, thời gian xử lý là 30 phút với lượng sắt nano cho vào các mẫu giống

nhau là $31,11 \cdot 10^{-6}$ g. Kết quả nghiên cứu (hình 6) cho thấy hiệu suất của quá trình xử lý đạt giá trị tối ưu với pH trong khoảng 5-6, phù hợp với các báo cáo đã được công bố về xử lý Cr(VI) trong nước thải bằng vật liệu sắt nano hóa trị 0 [16].

Kết luận

Trong nghiên cứu này, thiết bị vi lưu được ứng dụng như một thiết bị phản ứng siêu nhỏ để tổng hợp thành công vật liệu sắt nano hóa trị 0. Sản phẩm sắt nano chế tạo được có dạng phiến, kích thước bề dày trung bình là 50 nm. Vật liệu tổng hợp được có khả năng xử lý tốt ion kim loại nặng, cụ thể là ion Cr(VI). Hàm lượng vật liệu sắt nano và pH của dung dịch ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả quá trình xử lý. Khi tăng hàm lượng sắt nano được sử dụng thì hiệu quả xử lý càng cao và điều kiện môi trường pH từ 5 đến 6 là tối ưu.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) của Việt Nam theo tài trợ số 103.99-2018.11.

Tài liệu tham khảo

1. Kavitha Pathakoti, Manjunath Manubolu, Huey-Min Hwang; Nanotechnology Applications for Environmental Industry; Engineered Nanomaterial in Environmental Industry 2018; chapter 48, 896.
2. Wei-xian Zhang; Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview; Journal of Nanoparticle Research 2003; 5, 323–332.
3. Chuan-Bao Wang, Wei-xian Zhang; Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs; Environmental Science Technology 1997; 31, 2154–2156.
4. Wei-xian Zhang, Chuan-Bao Wang, Hsing-Lung Lien; Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles; Catalysis Today 1998; 40, 387–395.
5. Yuequiang Liu, Sara A. Majetich, Robert D. Tilton, David S. Sholl, Gregory V. Lowry; TCE
6. Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties; Environmental Science Technology 2005; 39, 1338.

7. Jian Xu, Alan Dozier, Dibakar Bhattacharyya; Synthesis of Nanoscale Bimetallic Particles in Polyelectrolyte Membrane Matrix for Reductive Transformation of Halogenated Organic Compounds; *Journal of Nanoparticle Research* 2005; 7, 499.
8. Michael J. Alowitz, Michelle M. Scherer; Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal; *Environmental Science Technology* 2002; 36, 299.
9. Sushil Raj Kanel, Bruce Manning, Laurent Charlet, Heechul Choi; Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron; *Environmental Science Technology* 2005; 39, 1291.
10. Dale L. Huber; Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles; *Small* 2005, 1, No5, 482-501.
11. Yuan-Pang Sun, Xiao-qin Li, Jiasheng Cao, Weixian Zhang, H. Paul Wang; Characterization of zero-valent iron nanoparticles; *Advances in Colloid and Interface Science* 120; 2006, 47–56.
12. R. Yuvakkumar, V. Elango, V. Rajendran, N. Kanan; Preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles; *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* Vol. 6, No 4, October-December 2011, p. 1771-1776.
13. Nguyễn Tuấn Anh, Bùi Hồng Nhung, Nguyễn Duy Anh, Hồ Phương Hiền, Đặng Trung Dũng, Nguyễn Thị Hồng Phượng, Nguyễn Thị Thắm, Lê Hải Khoa, Võ Thị Kiều Anh; Fabrication of nano Fe⁰-decorated graphene nanoplates composite and their application for the degradation of industrial dyes; *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 8-issue 3 (2019), 113-117.
14. George M. Whitesides; The origins and the future of microfluidics; *Nature*, 442, (2006), 368–373.
15. Song, Y., Hormes, J., Kumar, C. S. S. R.; Microfluidic Synthesis of Nanomaterials; *Small* 2008; 4, 698-711.
16. I. L. Ngo, T. K. Lai, H. J. Choi, H. T. T. Le, G. M. Kim, and T. D. Dang; A study on mixing performance of dean flows through spiral micro-channel under various effects; *Physics of Fluid*, 2020; 32, 022004.
17. T. Lee, H. Lee, J. Park; Use of waste iron metal for removal of Cr(VI) from water; *Chemosphere*, 2003; 53; 479-485.
18. S.M. Ponder; J.G. Darab; T.E. Mallouk; Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solution using supported, nanoscale zero-valent iron; *Environmental Science and Technology*, 2000; 34; 2564-2569.