

CHẾ TẠO VẬT LIỆU HẤP PHỤ OXIT TỪ TÍNH NANO Fe_3O_4 PHÂN TÁN TRÊN BÃ CHÈ

Đến tòa soạn 29 - 4 - 2014

Đỗ Trà Hương, Dương Thị Tú Anh

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

FABRICATION ADSORPTION MAGNETIC NANOPARTICLE IMPREGNATED ON TO TEA WASTE

The removal of Cr(VI) from aqueous solution by magnetic nanoparticles prepared and impregnated onto tea waste (TW- Fe_3O_4) from agriculture biomass was investigated. Magnetic nanoparticles (Fe_3O_4) were prepared by chemical precipitation of a Fe^{2+} and Fe^{3+} salts from aqueous solution by ammonia solution. The crystal structure of the materials was determined by X-ray diffraction spectrum. Surface characteristics of the materials were examined using scanning electron microscope SEM, transmission electron microscope (TEM) and Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (FT-IR).

Keywords: Adsorption; tea waste; materials; magnetic; nanoparticles.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay có nhiều phương pháp khác nhau được dùng để tách loại các ion kim loại nặng ra khỏi môi trường nước bị ô nhiễm, trong đó phương pháp hấp phụ mang lại kết quả cao. Ưu điểm của phương pháp là tận dụng các phụ phẩm nông nghiệp, công nghiệp làm vật liệu hấp phụ để xử lý nguồn nước ô nhiễm. Hơn nữa nguồn nguyên liệu này rẻ tiền, sẵn có và không đưa thêm vào môi trường các tác nhân độc hại khác.[1-9].

Bã chè có thành phần chủ yếu là cellulose, hemicelluloses, lignin, tannin và các protein... Trong đó cellulose, hemicelluloses, lignin và tannin là những chất có chứa những nhóm chức cacboxylic, phenolic, hydroxyl và oxyl thơm... có khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng trong môi trường nước [2,4,9].

Bài báo này trình bày kết quả chế tạo vật liệu hấp phụ oxit từ tính nano

Fe₃O₄ phân tán trên bã chè để tăng khả năng hấp phụ.

2. THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

Nước cất hai lần, FeCl₃.6H₂O, FeCl₂.4H₂O, K₂Cr₂O₇, NH₃ 25%, H₃PO₄ 85%, Br₂ bão hòa, H₂SO₄, 1,5–diphenylcarbazine, NaCl, KNO₃, NaHCO₃. Tất cả hóa chất đều có độ tinh khiết PA.

Nồng độ Cr(VI) trước và sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp đo quang.

2. Chế tạo các vật liệu hấp phụ (VLHP)

* Chế tạo oxit từ tính nano Fe₃O₄

Chế tạo các hạt nano từ tính Fe₃O₄ bằng phương pháp đồng kết tủa. Các hạt Fe₃O₄ được tạo thành khi cho dung dịch hỗn hợp hai muối sắt là FeCl₂ và FeCl₃ với tỷ lệ mol FeCl₂:FeCl₃ = 1:2, có độ pH = 12 phản ứng với dung dịch NH₃ ở nhiệt độ phòng. (~ 25°C). Máy khuấy từ gia nhiệt cũng được sử dụng trong quá trình này để phản ứng xảy ra triệt để hơn. Hạt oxit sắt tạo thành ở dạng kết tủa màu đen và sau phản ứng được rửa bằng nước cất vài lần để đảm bảo loại hết các chất không mong muốn như muối NH₄Cl mới tạo thành, các muối sắt hoặc dung dịch NH₄OH dư. Sau bước này ta thu được các hạt oxit sắt trong môi trường nước. Sau đó đem sấy oxit sắt ở nhiệt độ 40°C trong 20h.

Bã chè (TW): Bã chè được rửa sạch bằng nước cất nhiều lần để loại bỏ các bụi bẩn. Sau đó được đun sôi với nước cất trong 1 giờ để loại bỏ cafein, tatin

..., rồi rửa sạch bằng nước cất cho đến khi nước rửa không có màu. Sau khi mất màu bã chè được sấy khô trong tủ sấy ở 105 °C trong 10 giờ. Bã chè khô được nghiền nhỏ rây đến kích thước ≤ 100μm và được bảo vệ trong bình hút ẩm.

Chế tạo vật liệu oxit từ tính nano Fe₃O₄ phân tán trên bã chè. (TW: Fe₃O₄):

Để có 4 gam hạt nano sắt từ oxit ta cân 1,72 gam FeCl₂.4H₂O, và 4,66 gam FeCl₃.6H₂O hòa tan trong 160ml nước cất bằng máy khuấy từ gia nhiệt ở 80°C trong vòng 15 phút ta thu được dung dịch có màu vàng cam. Sau khi chúng đã hòa tan vào nhau, ta nhỏ từ từ 25 ml dung dịch NH₃ 25% với tốc độ nhỏ là 1 giọt/giây ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 30 phút. Quan sát hiện tượng ta thấy xuất hiện kết tủa và dung dịch màu vàng cam này chuyển từ từ thành màu nâu rồi chuyển thành màu đen tức là hạt nano đã được hình thành. Khi các hạt nano đã được hình thành ta thêm vào 10g bã chè và tiếp tục khuấy trong 30 phút ở 80°C. Sau khi phản ứng xong, làm nguội đến nhiệt độ phòng lọc rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần để loại bỏ NH₃ dư, các muối sắt hoặc NH₄Cl, sản phẩm thu được là chất rắn đặc sệt màu đen. Cuối cùng đem chất rắn thu được sấy ở 40°C trong thời gian 20 giờ.

3. Phương pháp nghiên cứu

Cấu trúc và đặc điểm, hình thái học của các vật liệu hấp phụ chế tạo được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), chụp ảnh hiển vi điện tử quét

SEM, hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ hồng ngoại FT-IR.

Diện tích bề mặt riêng được xác định theo phương pháp BET.

4. Xác định điểm đẳng điện của các VLHP

Chuẩn bị các dung dịch NaCl 0,1M có pH ban đầu (pH_i) đã được điều chỉnh tăng dần từ 2,06 đến 11,97. Lấy 11 bình nón có dung tích 100ml cho vào mỗi bình 0,15g VLHP. Sau đó cho lần lượt vào các bình nón 100ml dung dịch có pH_i tăng dần đã chuẩn bị sẵn ở trên. Để yên trong vòng 48h, sau đó đem lọc lấy dung dịch và xác định lại pH (pH_f) của các dung dịch trên. Sự chênh lệch giữa pH ban đầu (pH_i) và pH cân bằng (pH_f) là $\Delta pH = pH_i - pH_f$, vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH vào pH_i , điểm giao nhau của đường cong với tọa độ mà tại đó giá trị $\Delta pH = 0$ cho ta điểm đẳng điện cần xác định.

5. Xác định khả năng hấp phụ Cr(VI) của các vật liệu hấp phụ

Cân lần lượt 0,15g mỗi loại VLHP sau: TW, Fe_3O_4 , TW: Fe_3O_4 cho vào 3 bình tam giác chứa 25ml dung dịch Cr(VI) có nồng độ là 100,537mg/L và lắc trong vòng 120 phút, ở nhiệt độ phòng ($\sim 25^\circ C$) với tốc độ lắc 200 vòng/phút. Xác định lại nồng độ Cr(VI) sau khi hấp phụ bằng phương pháp đo quang.

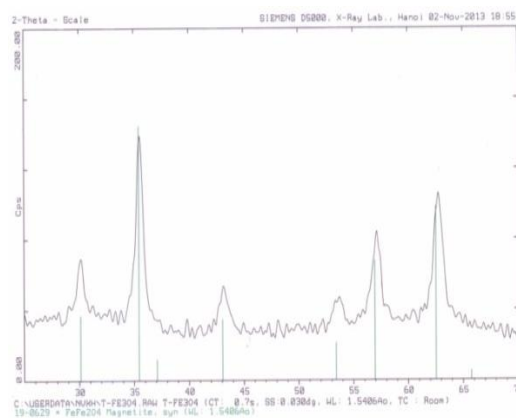
6. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ TW: Fe_3O_4 đến khả năng hấp phụ Cr(VI)

Chuẩn bị 5 bình tam giác có dung tích 100ml. Cho vào mỗi bình 0,15g VLHP có tỉ lệ về khối lượng TW: Fe_3O_4 lần lượt là: 5:1; 5:2; 5:3; 5:4; 5:5. Thêm vào mỗi bình 25ml dung dịch Cr(VI) có nồng độ là 100,526mg/L và đem lắc 120 phút với tốc độ lắc là 200 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng ($\sim 25^\circ C$). Xác định lại nồng độ Cr(VI) sau khi hấp phụ bằng phương pháp đo quang.

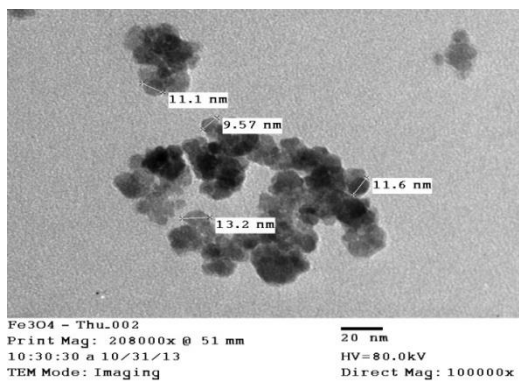
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát đặc điểm bề mặt của các vật liệu chế tạo được

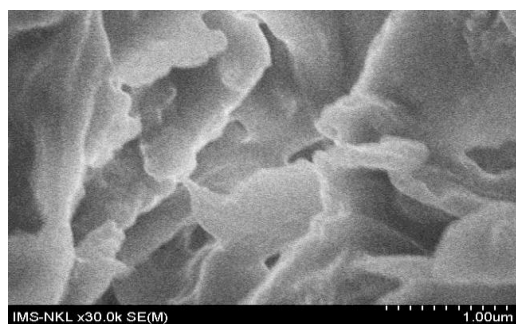
Kết quả chụp XRD, TEM của vật liệu Fe_3O_4 được trình bày trong hình 1, 2. Kết quả chụp kính hiển vi điện tử quét qua (SEM) của bã chèn, Fe_3O_4 , TW: Fe_3O_4 chế tạo được trình bày trong hình 3. Kết quả chụp nhiễu xạ tia X của VLHP chế tạo được cho thấy trên giản đồ XRD chỉ có pha của oxit Fe_3O_4 .



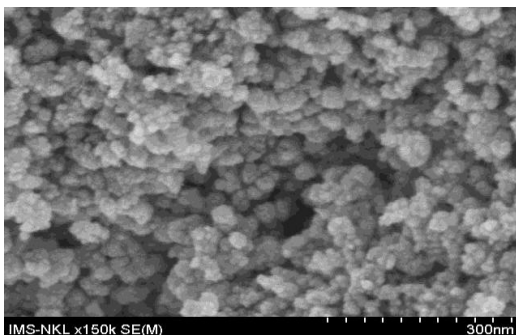
Hình 1: Giản đồ XRD của oxit từ tính nano Fe_3O_4 chế tạo được



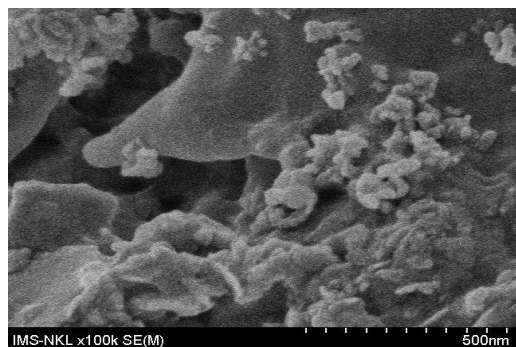
Hình 2: Ảnh TEM của vật liệu oxit từ tính Fe_3O_4



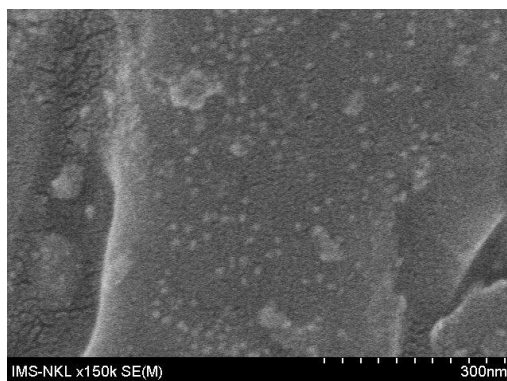
a



b



c



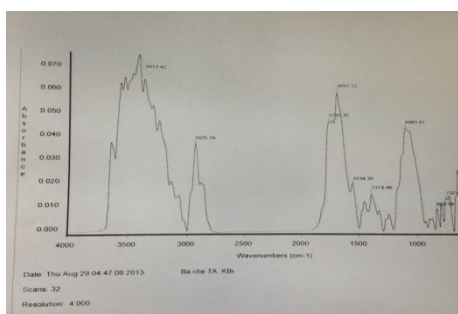
d

Hình 3: Ảnh SEM của; a, bã chè; b, Oxit nano Fe_3O_4 , c, TW: Fe_3O_4 , d, Oxit từ tính nano Fe_3O_4 phân tán trên bã chè sau khi hấp phụ Cr(VI)

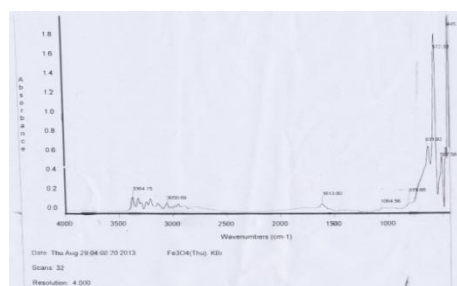
Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của vật liệu oxit Fe_3O_4 chế tạo có dạng hình cầu tương đối đồng đều, kích thước cỡ 9-13 nm. Ảnh hiển vi điện tử (SEM) cho thấy bề mặt bã chè có hình dạng ống, xốp. Sau khi hấp phụ Cr(VI) bề mặt VLHP oxit từ tính nano Fe_3O_4 phân tán trên bã chè đã trở nên mịn, không xốp. Điều này chứng tỏ Cr(VI) đã hấp phụ lên trên bề mặt VLHP. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu bã chè là $0,3394 \text{ m}^2/\text{g}$, oxit từ tính nano Fe_3O_4 phân tán trên bã chè tối ưu xác định theo phương pháp BET là $4,3525 \text{ m}^2/\text{g}$. Điều này chứng tỏ oxit từ tính nano Fe_3O_4 phân tán lên trên bề mặt bã chè đã làm tăng đáng kể diện tích bề mặt riêng của bã chè.

Kết quả chụp phổ hồng ngoại của các vật liệu được trình bày ở hình 4. Phân tích quang phổ hồng ngoại của bã chè cho thấy vân phổ rộng ở $3413,42 \text{ cm}^{-1}$, đại diện cho nhóm -OH. Vân phổ ở tần số $2925, 79 \text{ cm}^{-1}$ cho thấy sự hấp thụ của nhóm C-H no. Tại tần số $1731,35 \text{ cm}^{-1}$ có một vân phổ có thể gán cho

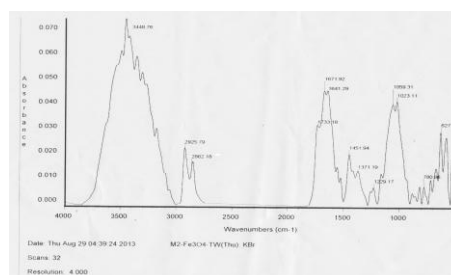
nhóm cacbonyl C=O (cacboxylic). Dải hấp thụ có tần số từ $1657,12\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với sự hấp thụ của nhóm C=O kéo dài liên hợp với NH. Các vân phổ quan sát thấy ở $1534,35\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với nhóm amin bậc hai. Sự hấp thụ của nhóm CH_3 đối xứng được chỉ ra tại vân phổ $1374,46\text{ cm}^{-1}$. Vân phổ quan sát thấy ở $1060,41\text{ cm}^{-1}$ có thể gán cho sự hấp thụ của nhóm C–O. [5,7]. Khi so sánh phổ hồng ngoại của bã chè và oxit từ tính nano Fe_3O_4 phân tán trên bã chè trong hình 4a và 4c thấy một số vân phổ đã bị thay đổi biến mất và xuất hiện trên bề mặt VLHP bã chè phủ oxit nano Fe_3O_4 . Vân phổ xuất hiện trên bề mặt VLHP phủ oxit nano Fe_3O_4 được phát hiện tại các tần số 2862,18; 1641,29; 1371,19 và $1023,11\text{ cm}^{-1}$ có thể gán cho sự hấp thụ của nhóm C–H no, C=O, hợp chất thơm nitro và nhóm C–C-. Vân phổ mới xuất hiện tại tần số 627,7 và $524,67\text{ cm}^{-1}$ có thể gán cho sự hấp thụ của nhóm Fe–O. Do đó, có thể nói rằng các loại nhóm chức trên vật liệu oxit từ tính nano Fe_3O_4 phân tán trên bã chè có khả năng hấp phụ các ion kim loại. [2,4].



a



b



c

Hình 4: Phổ FT – IR của: a, Bã chè; b, Oxit nano Fe_3O_4 ; c, Oxit từ tính nano Fe_3O_4 phân tán trên bã chè

3.2. Xác định điểm đẳng điện của VLHP

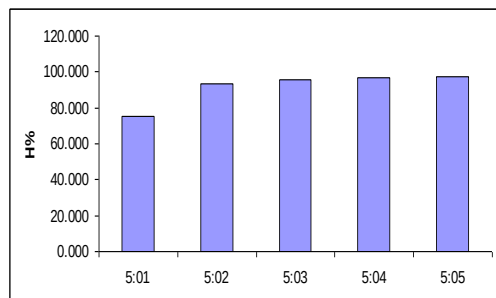
Kết quả cho thấy điểm đẳng điện của của vật liệu TW: Fe_3O_4 bằng 6,56, điểm đẳng điện của oxit nano Fe_3O_4 bằng 6,33 và của bã chè bằng 5,93. Điều này cho thấy khi $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ thì bề mặt vật liệu hấp phụ tích điện tích dương, khi $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ thì bề mặt VLHP sẽ tích điện tích âm.

3.3. Xác định khả năng hấp phụ Cr(VI) của các vật liệu hấp phụ

Khi khảo sát khả năng hấp phụ Cr(VI) của TW, Fe₃O₄, TW: Fe₃O₄ cho thấy được hiệu suất hấp phụ ion Cr(VI) của VLHP oxit từ tính nano Fe₃O₄ phân tán trên bã chè là cao nhất so với hai VLHP còn lại là bã chè và Fe₃O₄.

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ TW: Fe₃O₄ đến khả năng hấp phụ Cr(VI)

Khi tỉ lệ về khối lượng TW: Fe₃O₄ thay đổi từ 5:1 đến 5:5 thì nhìn chung hiệu suất hấp phụ đều tăng. Cụ thể, từ tỉ lệ về khối lượng TW: Fe₃O₄ từ 5:1 đến 5:2 hiệu suất hấp phụ tăng mạnh, còn khi tỉ lệ về khối lượng TW: Fe₃O₄ từ 5:2 đến 5:5 hiệu suất hấp phụ tăng chậm và dần ổn định.



Hình 5: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ Cr(VI) vào tỉ lệ TW: Fe₃O₄

4. KẾT LUẬN

1. Đã chế tạo thành công VLHP bã chè, oxit nano Fe₃O₄, oxit từ tính nano Fe₃O₄ phân tán trên bã chè. (TW: Fe₃O₄).
2. Đã xác định được điểm đẳng điện của vật liệu oxit từ tính nano Fe₃O₄ phân tán trên bã chè bằng 6,56, điểm đẳng điện của oxit từ tính nano Fe₃O₄ bằng 6,33 và của bã chè bằng 5,93.
3. Đã xác định được đặc điểm bề mặt, một số nhóm chức của các VLHP bã chè, oxit từ tính nano Fe₃O₄, oxit từ tính nano Fe₃O₄ phân tán trên bã chè qua

ảnh hiển vi điện tử quét và phổ hồng ngoại.

4. Hiệu suất hấp phụ Cr(VI) của vật liệu oxit từ tính nano Fe₃O₄ phân tán trên bã chè cao hơn vật liệu bã chè và vật liệu oxit từ tính nano Fe₃O₄.

5. Đã lựa chọn vật liệu có tỉ lệ về khối lượng TW: Fe₃O₄ là 5:2 làm vật liệu hấp phụ cho các nghiên cứu tiếp theo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K.G. Bhattacharyya, A. Sharma, "Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder", *Dyes Pigments*, 65, pp 51–59 (2005).
2. Md. Tamez Uddin, Md. Akhtarul Islam, Shaheen Mahmud, Md. Rukanuzzaman, "Adsorptive removal of methylene blue by tea waste" *Journal of Hazardous Materials*, 164, pp 53–60 (2009).
3. N. Dizadji; N. Abootalebi Anaraki, "Adsorption of chromium and copper in aqueous solutions using tea residue" *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 8 (3), pp 631–638 (2011).
4. P. Panneerselvam, Norhashimah Morad, Kah Aik Tan, "Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials* 186, pp 160–168 (2011).
5. R N. Nasuha, B.H. Hameed, Azam T. Mohd Din, "Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue". *Journal of Hazardous Materials*, 175, pp 126–132 (2010).

6. S. Senthilkumaar, P.R. Varadarajan, K. Porkodi, C.V. Subbhuraam, "Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies", *J. Colloid Interf. Sci.* 284, pp 78–82 (2005).
7. T. Celal Durana, Duygu Ozdesa, Ali Gundogdub, Mustafa Imamoglu, Hasan Basri Senturk, "Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbent, for separation, preconcentration and speciation of chromium" *Analytica Chimica Acta* 688, pp 75–83 (2011).
8. V. Vadivelan, K.V. Kumar, "Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk", *J. Colloid Interf. Sci.* 286, pp 90–100 (2005).
9. Xiaoping Yang, Xiaoning Cui, "Adsorption characteristics of Pb (II) on alkali treated tea residue" *Water Resources and Industry*, 3, pp 1-10 (2013).

NGHIÊN CỨU PHÁT TRIỂN ĐIỆN CỰC.....(tiếp theo tr.57)

- S., Hu F., Zhang M., *Analytica Chimica Acta*, Vol. 741, pp. 15 – 20 (2012).
7. Zhang L., Yuan W.J., Hou B.Q., (2013). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 689, pp. 135–141.
8. Wang X., Wu M., Tang W., Zhu Y., Wang L., Wang Q., He P., Fang Y. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 695, pp. 10 – 16 (2013).
9. Kaur B., Pandiyan T., Satpati B., Srivastava R., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 111, pp. 97 - 106 (2013)
10. Zare H. R., Ghanbari Z., Nasirizadeh N., Benvidi A., *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 16, pp. 287 – 295 (2013).
11. Noroozifar M., Motlagh M. K., Jahromi F. Z., Rostami S., *Sensors and Actuators B*, Vol. 188, pp. 65 - 72 (2013).
12. Zheng X., Zhou X., Ji X., Lin R., Lin W., *Sensors and Actuators B* 178, pp. 359– 365 (2013).
13. Ensafi A.A., Taei M., Khayamian T., Arabzadeh A., *Sensors and Actuators B*, Vol. 147, pp. 213– 221 (2010).
14. Wang Y., *Microchim Acta*, Vol. 172, pp. 419–424 (2011).
15. Lê Thị Lành, Nguyễn Quốc Hiến, Trần Thái Hòa, Đinh Quang Khiếu, *Tạp chí Hóa học*, T.51, số 2C, Tr. 966 – 1000, (2013).
16. Hu G., Ma Y., Guo Y., Shao S., *Electrochimica Acta*, Vol. 53, pp. 6610 – 6615, (2008).
17. Laviron E., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 101, pp. 19–28, (1979).
18. Yang S., Qu L., Yang R., Yu L., *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol 40, pp. 1371 – 1378 (2010).