

## TỔNG HỢP VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG NANOCOMPOZIT POLYNAPHTYLAMIN/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> TRONG XỬ LÝ ASEN

Trần Minh Thi<sup>1\*</sup>, Vũ Quốc Trung<sup>2</sup>, Phạm Văn Hoan<sup>3</sup>, Vũ Thị Thanh Hương<sup>1</sup>, Nguyễn Minh Tân<sup>4</sup>,  
Đào Văn Bẩy<sup>2</sup>, Nguyễn Quang Tuyền<sup>2</sup>, Dương Thị Huyền Hải<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Huyền Trang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

<sup>3</sup>Khoa Công nghệ và Môi trường, Trường Cao đẳng Sư phạm Hà Nội

<sup>4</sup>Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn 27-3-2014

### Abstract

This paper presents the synthesis route, the properties of the polynaphthylamine (PNA)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites and their adsorption studies of arsenic (III) removal from water. Microstructure and morphology of the nanocomposites with the polymer contents of 0 %, 5 % and 10 % and 15 % have been investigated by measurements: X-ray diffraction analysis (XRD), SEM, TEM, Raman scattering spectrum. The studied results showed that the size of nanocomposite particles was about 20 nm. The saturation magnetization of the samples had values of about 45-65 emu/g as measured by vibrating sample magnetometer (VSM). The investigations of isothermal adsorption process and influences of pH to arsenic adsorption capacity showed that the nanocomposite materials with appropriate polymer components have good arsenic adsorption ability in water.

**Keywords:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nanocomposite, magnetization, arsenic treatment.

### 1. MỞ ĐẦU

Vật liệu nano từ tính Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pha tạp các kim loại chuyển tiếp được quan tâm nghiên cứu [1-3] do chúng có ứng dụng trong nhiều lĩnh vực: lưu trữ thông tin, mực in, nam châm từ mềm, điều trị ung thư, siêu âm từ tính,... Các hạt nano thể hiện những tính chất đặc biệt khi diện tích bề mặt riêng của chúng tăng lên. Khi đó 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 trạng thái năng lượng tự do cực tiểu qua một số hình thái như: chuyển pha, mọc mầm từ các tâm kết tinh, thay đổi cấu trúc bề mặt, kết đám, và hấp thụ bề mặt [4, 5]. Các vật liệu nano oxit sắt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và nanocompozit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [6, 7] đang được quan tâm nghiên cứu về các tính chất từ, tính chất điện và cấu trúc vi mô của chúng. Hệ vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pha tạp kim loại chuyển tiếp cũng được quan tâm nghiên cứu trong các ứng dụng quan trọng như: xử lý kim loại nặng, khử asen [8-10], xử lý ô nhiễm thuốc nhuộm [11, 12] trong nước thải. Tuy nhiên, hiện nay chưa có công trình nào công bố nào về khả năng hấp phụ asen của vật liệu compozit polyme/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Bài báo này trình bày về chế tạo, nghiên cứu tính chất từ, cấu trúc vi mô của vật liệu nanocompozit polynaphthylamin (PNA)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và khảo sát sự hấp phụ As trong môi trường nước.

### 2. THỰC NGHIỆM

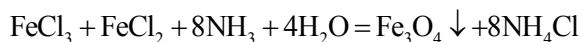
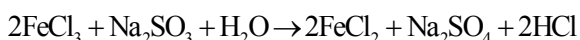
#### 2.1. Nguyên liệu ban đầu

Dung dịch HCl 37 %, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, dung dịch NH<sub>3</sub> đậm đặc, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, axeton 99 %, isopropanol (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH; naphthylamin C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub> 99 %, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (APS). Dung dịch As(III) gốc được pha bằng cách hoà tan As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong dung dịch NaOH 1 % và định mức bằng nước cất về nồng độ 1g/L (1 g/L = 10<sup>6</sup> ppb, gấp 10<sup>5</sup> lần hàm lượng As cho phép trong nước sinh hoạt do Bộ Y tế Việt Nam quy định [13]).

#### 2.2. Tổng hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Lấy 0,85 mL dung dịch HCl 1 M pha vào trong 100 mL nước cất được đựng trong cốc 250 mL. Cân 20,25 g FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O rồi cho vào dung dịch HCl trên, khuấy cho tan hết, ta sẽ thu được dung dịch 1 (kí hiệu dd1). Cân chính xác 1,575 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pha vào 50

mL H<sub>2</sub>O ta thu được dung dịch 2 (kí hiệu dd2). Trộn 2 dung dịch trên vào nhau được dung dịch 3 (kí hiệu dd3) và khuấy trong thời gian 20 phút đến khi chuyển sang màu vàng tươi. Nhỏ từ từ dung dịch NH<sub>3</sub> vào dd3 cho đến khi pH = 9-10 và khuấy đều trong thời gian 30 phút ở nhiệt độ 80 °C, kết thúc thu được dung dịch màu đen. Phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình chế tạo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:



Sau khi rửa nhiều lần bằng nước cất và axeton, hạt nano sắt từ được làm khô trong chân không trong 5 giờ, áp suất dưới 1 mPa và ở nhiệt độ -40 °C. Sản phẩm khô này được nghiền nhỏ đó là hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### 2.3. Tổng hợp nanocompozit PNA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Tổng hợp nanocompozit PNA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bằng phương pháp trùng hợp tại chỗ theo các bước như sau:

- Lấy một lượng chính xác của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cho vào 100 mL nước cất. Thêm vào lần lượt 40 mL isopropanol, khối lượng chính xác naphtylamin và khuấy mạnh trong 1 giờ.

- Nhỏ từ từ dung dịch chứa một lượng tương ứng (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> với tỉ lệ mol giữa monome và tác nhân oxi hóa là 1:1,5. Khuấy mạnh trong 2 giờ, phản ứng tỏa nhiệt, hỗn hợp có màu xanh đen.

- Lọc lấy phần bột, sau đó sấy khô bằng máy đông cô Labconco (Mỹ) trong 5 giờ, áp suất dưới 1 mPa ở nhiệt độ -40 °C.

Trong đề tài này, các mẫu bột Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PNA, nanocompozit PNA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> với các tỉ lệ khối lượng 5 %, 10 %, 15 % được kí hiệu là Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M<sub>0</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> tương ứng như trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Các mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M<sub>0</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>

Mẫu	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , g	M <sub>0</sub> , g	M <sub>1</sub> , g	M <sub>2</sub> , g	M <sub>3</sub> , g
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20	0	20	20	20
PNA	0	3,0	1,0	2,0	3,0

Cấu trúc vi mô của các mẫu được khảo sát bằng các phép đo: phép đo nhiễu xạ tia X trên máy SIEMENS D5005 Bruker (Germany) với ống phát tia X bằng đồng, bước sóng K<sub>α</sub> = 1,54056 Å; chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy JEOL TEM 5410 NV, ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy SEM- S4800-NIHE và khảo sát tán xạ Raman ở bước sóng 633 nm, năng lượng chùm laze 3 mW, trên máy đo Ramanlog 9I (USA). Tính chất từ của các mẫu được đo bằng từ kế mẫu rung

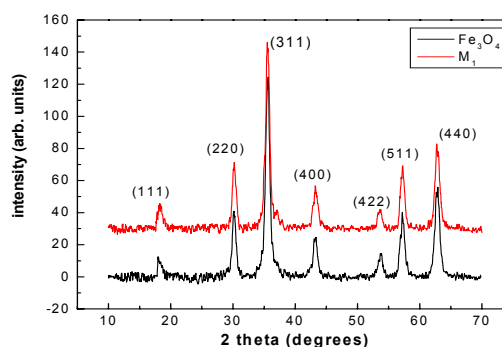
VSM. Diện tích bề mặt riêng và kích thước các lỗ xốp trong các mẫu được đo trên máy BET TriStar 3000 V6.07 A. Việc phân tích nồng độ As trong dung dịch bằng máy hấp thụ nguyên tử (AAS) Shimadzu 6300.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Hình thái, cấu trúc và từ tính của vật liệu

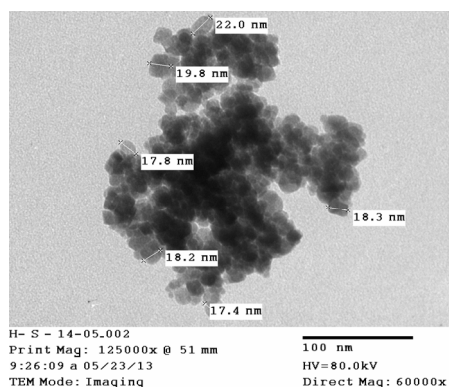
Hình 1 là phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và mẫu M<sub>1</sub> có các đỉnh nhiễu xạ trùng với đỉnh của phổ chuẩn. Kết quả đo nhiễu xạ tia X cho thấy mẫu tạo thành là đơn pha. Việc bọc polyime không xuất hiện đỉnh lạ chứng tỏ polyime không làm ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Kích thước hạt D = 11,24 nm đối với mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được

tính theo công thức Debye-Scherrer:  $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$  ( $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ ; k = 0,9;  $\theta$  (°) là góc ứng với đỉnh nhiễu xạ;  $\beta$ : độ bán rộng của đỉnh).

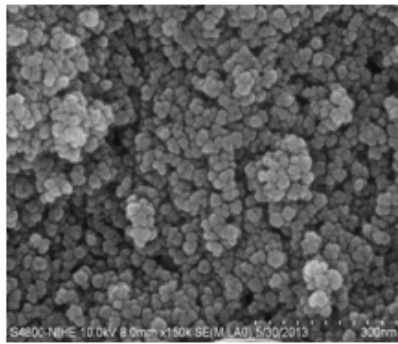


Hình 1: Phổ nhiễu xạ Ronghen của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và mẫu M<sub>1</sub>

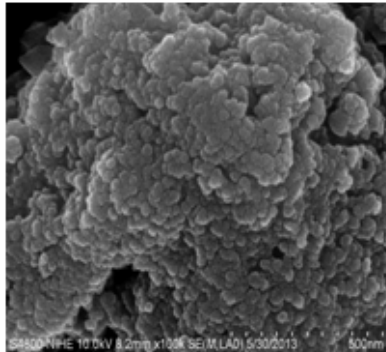
Phổ nhiễu xạ XRD của mẫu M<sub>1</sub> không xuất hiện đỉnh lạ so với mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, vì polyime là vật liệu vô định hình. Do đó, kết quả tính kích thước hạt 11,64 nm cho mẫu M<sub>1</sub> theo phương trình Debye-Scherrer chính là kích thước của phần lõi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> có cấu trúc tinh thể.



Hình 2: Ảnh TEM của mẫu M<sub>3</sub>



(a)



(b)

Hình 3: Ảnh SEM của các mẫu PNA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:(a) M<sub>1</sub>; (b) M<sub>2</sub>

Ảnh TEM của mẫu M<sub>3</sub> (hình 2) cho thấy có hiện tượng tụ đám của các hạt composit có kích thước khoảng 17 nm đến 19 nm. Như vậy, kết quả đo kích thước hạt từ ảnh TEM lớn hơn kích thước hạt tính từ phổ XRD là phù hợp và chứng tỏ cấu trúc vỏ - lõi của vật liệu nanocomposit.

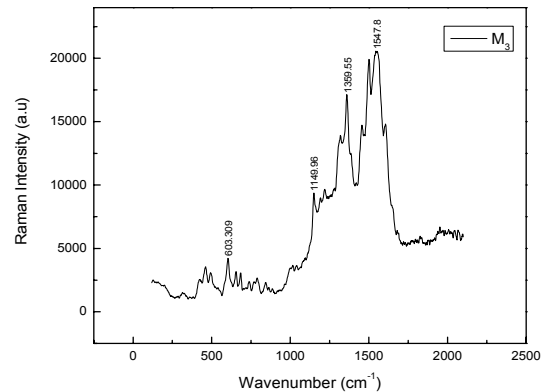
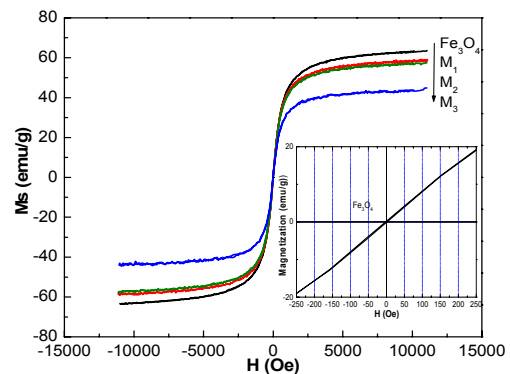
Các hạt nanocomposit trong các ảnh SEM (hình 3) cũng cho thấy các hạt có độ đồng đều cao và không có sự kết khối polyme riêng rẽ. Đó chính là các hạt nanocomposit do sự bọc phủ của polyme bên ngoài các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Phổ Ramman của mẫu M<sub>3</sub> (hình 4) cho thấy các pic đặc trưng của PNA trong hệ PNA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, trong đó pic 1547,8 của mẫu M<sub>3</sub> có cường độ mạnh ứng với số sóng trong khoảng 1585-1630 cm<sup>-1</sup> của PNA. Đây là tần số dao động hóa trị tương ứng với  $\nu_{C=C(thom)}$ .

Thêm vào đó, phổ của mẫu M<sub>3</sub> có pic 1497,0 tương ứng với khoảng số sóng 1480-1516 cm<sup>-1</sup> của PNA ở trạng thái oxi hóa tương ứng với tần số dao động hóa trị của nhóm C=N. Như vậy, kết quả phân tích phổ tán xạ Ramman cho thấy, PNA đã tham gia trong thành phần của composit và ở trạng thái oxi hóa với các nhóm dao động đặc trưng của PNA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> là  $\nu_{C-N+}$ ,  $\nu_{C-N}$ ,  $\delta_{C-H}$ .

Các kết quả trên chứng tỏ rằng polyme được tạo thành bằng phản ứng trùng hợp các monome trên bề mặt oxit kim loại tạo thành các hạt nanocomposit.

Mô men từ được đo bằng từ kế mẫu rung (hình 5) cho thấy, khi đặt mẫu vào từ trường ngoài lớn ở nhiệt độ phòng, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thể hiện tính siêu thuận từ với lực kháng từ và độ từ dư không đáng kể. Kết quả này phù hợp với công bố của một số tác giả khác [8, 12, 14].

Hình 4: Phổ Ramman của mẫu M<sub>3</sub>

Hình 5: Mô men từ của các mẫu

Hình nhỏ: Lực kháng từ khá nhỏ

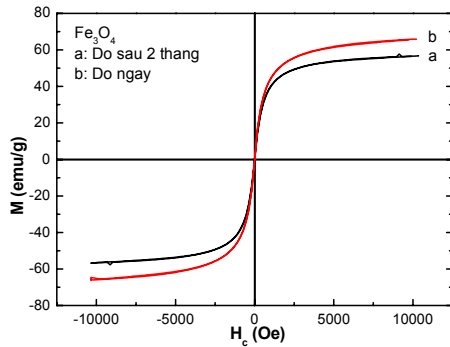
Hình 5 cho thấy, khi tăng hàm lượng polyme trong mẫu thì mô men từ bão hòa M<sub>s</sub> (ứng với một đơn vị khối lượng) của composit giảm. Điều này được giải thích khi hàm lượng PNA không có từ tính trong composit tăng lên làm mô men từ M<sub>s</sub> của composit giảm đi. Đây là đặc điểm chung của composit từ tính có chứa polyme [6].

Khi không dùng polyme để bọc phủ các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mô men từ của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> suy giảm từ 63,13 emu/g tới 56 emu/g sau 2 tháng chế tạo (hình 6). Sự suy giảm này là do vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dễ dàng bị oxi hoá trong không khí, tạo thành  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> theo phương trình:



Do mô men từ của  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nhỏ hơn mô men từ của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nên sự oxi hoá Fe<sup>2+</sup> thành Fe<sup>3+</sup> làm tăng hàm lượng pha  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gây nên mô men từ của mẫu suy giảm theo thời gian. Trái lại, các hạt nanocomposit PNA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tuy có mô men từ nhỏ hơn Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nhưng sự bọc phủ của polyme xung

quanh Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> có tác dụng làm ổn định tính chất từ của vật liệu.



Hình 6: Mô men từ của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
(a) đo sau khi tổng hợp 2 tháng;  
(b) đo ngay sau khi tổng hợp

### 3.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ arsen

Để khảo sát khả năng hấp phụ arsen, các vật liệu hấp phụ nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M<sub>0</sub> (PNA), M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> với khối lượng 0,01 g được sử dụng để khử arsen trong dung dịch gốc có hàm lượng As gấp khoảng 20 lần tiêu chuẩn cho phép (Tiêu chuẩn của Bộ Y tế cho phép nồng độ As tối đa trong nước sinh hoạt là 0,01 mg/L, tương đương 10 ppb [13]). Dung dịch sau khi hấp phụ được phân tích nồng độ As còn lại bằng máy đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Các khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng polymer, độ pH, thời gian hấp phụ cân bằng tới khả năng hấp phụ arsen được tiến hành ở nhiệt độ phòng.

#### 3.2.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu

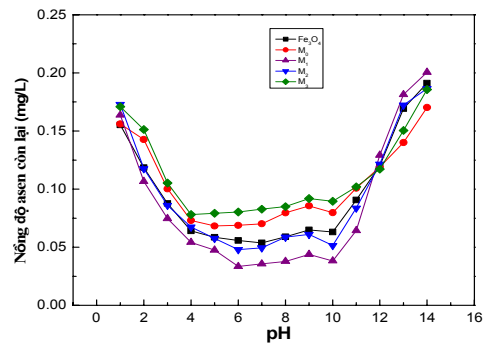
Dung dịch As gốc gấp khoảng 10 lần tiêu chuẩn cho phép (Tiêu chuẩn của bộ y tế cho phép trong nước sinh hoạt nồng độ arsen (III) tối đa là 0,01 mg/L tương đương 10 ppb) như sau:

- Định mức bằng nước cất 2 lần với nồng độ arsen là 0,1 mg/L, đây là dung dịch gốc chuẩn dùng để nghiên cứu sự hấp phụ trong dung dịch có độ pH khác nhau.

- Cân khối lượng 0,01 g vật liệu hấp phụ cho vào 100 mL dung dịch arsen gốc, dùng máy khuấy để các hạt nano từ tính phân tán đều vào dung dịch. Sau một khoảng thời gian nhất định dùng nam châm hút các hạt nano từ tính xuống đáy cốc. Dùng giấy lọc để lọc lấy phần nước ở trên đem đi phân tích nồng độ arsen bằng máy đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

Hình 7 thể hiện nồng độ arsen còn lại sau khi dùng 0,01g vật liệu hấp phụ nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M<sub>0</sub> (PNA) và composit M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> để khử arsen trong các dung dịch có độ pH từ 1 đến 14. Kết quả cho thấy, arsen bị hấp phụ mạnh trong điều kiện độ pH của dung dịch

từ 5 đến 7 khi dùng các vật liệu hấp phụ M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và M<sub>0</sub>. Dễ thấy rằng vật liệu M<sub>1</sub> hấp phụ arsen mạnh hơn Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ngay cả polyme PNA là vật liệu phi từ tính cũng hấp phụ arsen. Điều đó chứng tỏ PNA có vai trò ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ arsen trong dung dịch. Trong môi trường pH ≈ 7, ảnh hưởng của độ pH tới khả năng hấp phụ arsen có thể còn có nguyên nhân do PNA ở trạng thái oxi hóa (gốc v<sub>C-N+</sub>) nên nó có sự đóng góp của ái lực tương tác tĩnh điện giữa vật liệu, tạo ra sự hấp phụ các anion As (III). Khi dung dịch có độ pH cao (ví dụ pH = 14, hình 7) arsen bị hấp phụ trên vật liệu rất kém. Điều này có thể giải thích là do khi ở pH cao pH > 10, PNA từ trạng thái oxi hóa chuyển sang trạng thái khử, do đó tương tác giữa vật liệu và các anion As (III) ở dạng H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup> và HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup> trong dung dịch giảm đi rõ rệt (hình 7). Trong môi trường pH < 5 sự hấp phụ của vật liệu giảm đi có thể do vật liệu composit bị phân hủy một phần trong môi trường có tính axit cao.



Hình 7: Sự phụ thuộc của nồng độ As còn lại vào độ pH

Để khảo sát điều này, một lượng 1 g các mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M<sub>3</sub> được cho vào 100 mL dung dịch HCl có độ pH = 1; 2 và khuấy trong thời gian 20 phút. Sau khi lọc bỏ các kết tủa, hàm lượng ion sắt tan trong các loại chất lỏng này được khảo sát bằng bằng máy hấp thụ nguyên tử (AAS) Shimadzu 6300. Kết quả tính hàm lượng sắt tan trong dung dịch HCl như trong bảng 2.

Bảng 2: Hàm lượng Fe tan trong dung dịch

pH	Hàm lượng Fe tan (Mẫu Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Hàm lượng Fe tan (Mẫu M <sub>3</sub> )
1	0,21 ppb	0,17 ppb
2	0,13 ppb	0,13 ppb
7	-	-

Bảng 2 cho thấy có sự phản ứng giữa Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> với môi trường axit tạo thành ion sắt tan trong dung dịch. Mặc dù tỉ lệ suy giảm của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và composit

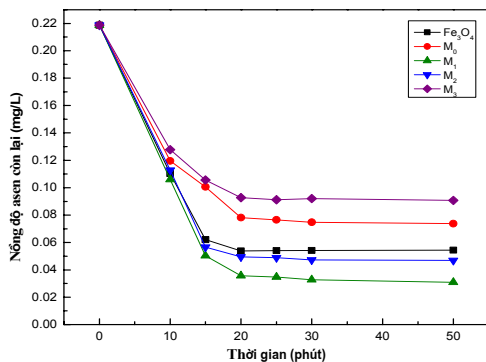
PNA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> là nhỏ, nhưng đây cũng là nguyên nhân dẫn đến sự hấp phụ arsen thấp trong vùng pH < 5. Trong khi đó, không thấy xuất hiện sắt tan trong dung dịch có pH ≈ 7, chứng tỏ các vật liệu này khá bền trong môi trường trung tính (bảng 2).

Trong môi trường kiềm, vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và composit PNA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> khá bền vững, vì thế các kết quả trên gợi ra phương pháp giải hấp phụ trong dung dịch pH = 14 để tái sử dụng nhiều lần các vật liệu hấp phụ.

Thời gian hấp phụ cân bằng được khảo sát bằng phương pháp đo nồng độ arsen còn lại trong dung dịch arsen có độ pH = 7 sau mỗi khoảng thời gian khuấy khác nhau (sau 10, 15, 20, 25, 30, 50 phút) đối với các vật liệu hấp phụ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M<sub>0</sub> và nanocomposit M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> như trong hình 8. Kết quả khảo sát cho thấy: sau khoảng thời gian khuấy 20 phút, nồng độ arsen còn lại ở trạng thái cân bằng.

3.2.2. Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu

Từ các phân tích trên, sự hấp phụ arsen trong môi trường pH = 7 được cho là phù hợp mô hình Langmuir, tương tự như hấp phụ nitơ ở nhiệt độ 77 K. Bằng cách sử dụng mô hình này, dung lượng hấp phụ arsen q tại thời điểm cân bằng ở độ pH = 7 của các vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M<sub>0</sub> (PNA) và nanocomposit M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> ứng với một đơn vị khối lượng chất hấp phụ (mg/g) được tiến hành trên máy đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).



Hình 8: Xác định thời gian cân bằng của nồng độ As

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir có dạng:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{max}} C_f + \frac{1}{b \cdot q_{max}}$$

Đặt  $y = \frac{C_f}{q}$ ;  $x = C_f$ , đồ thị của phương trình có

dạng  $y = ax + c$ ; với  $q_{max} = \frac{1}{a}$ ;  $b = \frac{1}{c \cdot q_{max}}$

Trong đó: C<sub>f</sub> - nồng độ lúc cân bằng của chất bị hấp phụ (nồng độ arsen còn lại, mg/L);

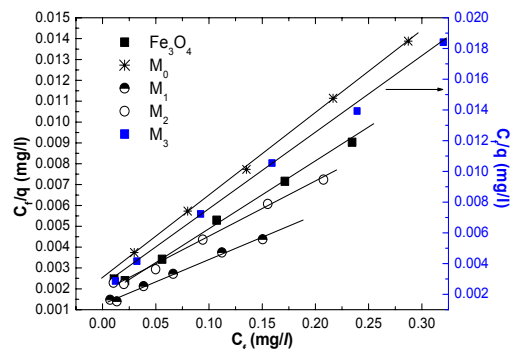
q - dung lượng hấp phụ của arsen tại thời điểm cân bằng ứng với một đơn vị khối lượng chất hấp phụ (mg/g);

q<sub>max</sub> - dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g);

b - Hằng số đặc trưng cho tương tác của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

Từ phương trình này ta có thể xác định được dung lượng hấp phụ cực đại q<sub>max</sub>.

Các kết quả thực nghiệm được trình bày trên hình 8 diễn tả sự phụ thuộc của các phương trình đường thẳng dạng  $y = C_f/q = ax + b$ . Hệ số a của các đường thẳng được tính bằng phương pháp bình phương tối thiểu, từ đó tính được dung lượng hấp phụ cực đại q<sub>max</sub> ứng với các mẫu hấp phụ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M<sub>0</sub> (PNA) và composit M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> được nêu trong bảng 3.



Hình 9: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của các mẫu

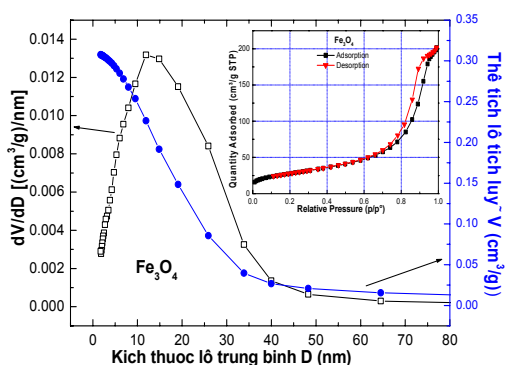
Bảng 3: Dung lượng hấp phụ cực đại và mô men từ bão hoà của các mẫu tương ứng

Vật liệu	Mô men từ bão hoà, emu/g	q <sub>max</sub> , mg/g
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	63,13	32,873
M <sub>0</sub>	0,00	23,447
M <sub>1</sub>	58,38	46,9704
M <sub>2</sub>	56,73	37,7358
M <sub>3</sub>	43,43	20,2675

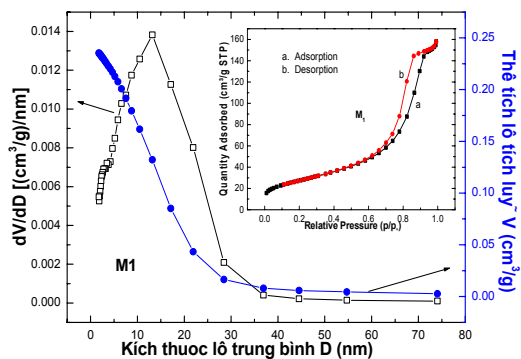
Các kết quả thu được trong bảng 3 cho thấy khả năng hấp phụ arsen của các vật liệu được xếp theo thứ M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M<sub>0</sub>, M<sub>3</sub>, trong đó q<sub>max</sub> của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> lớn hơn kết quả thực nghiệm trong tài liệu [8] ở cùng điều kiện dung dịch có pH = 7. Kết quả phân loại vật liệu từ bảng 3 cũng phù hợp tốt với các kết quả thực nghiệm trong hình 7 ứng với độ pH = 7 của dung dịch.

### 3.2.3. Động lực học của hấp phụ asen

Các kết quả thực nghiệm cho thấy rằng ngay cả vật liệu polyme phi từ tính cũng hấp phụ asen, điều đó chứng tỏ tính chất từ của vật liệu không quyết định khả năng hấp phụ asen. Bằng việc khảo sát sự hấp phụ của các mẫu đại diện  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{M}_1$  đối với nitơ ở 77 K để khảo sát diện tích bề mặt riêng và tính xốp của vật liệu. Đường cong trong các hình nhỏ của hình 10 và 11 thể hiện các đường hấp phụ đẳng nhiệt và giải hấp phụ ở vùng áp suất tỉ đối của nitơ  $p/p_0 \approx 1$  Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{M}_1$  vào khoảng 100,2  $\text{m}^2/\text{g}$  (bằng phương pháp BET-Brunauer, Emmett, và Taller) [12], và kích thước lỗ xốp trong khoảng 15-20 nm ứng với thể tích hấp phụ lớn nhất của lỗ được tính bằng phương pháp BJH (Barrett, Joyner và Halendar). Mặt khác, sự phù hợp giữa các kết quả thực nghiệm ở độ pH = 7 dùng phương trình đẳng nhiệt Langmuir trong hình 9 cho phép khẳng định rằng tính xốp của vật liệu nano và diện tích bề mặt riêng của các hạt có ảnh hưởng chủ yếu đến khả năng hấp phụ của vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và các composit PNA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Hình 10: Phân bố lỗ xốp theo kích thước lỗ trung bình của mẫu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Hình nhỏ: Các đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ



Hình 11: Phân bố lỗ xốp theo kích thước lỗ trung bình của mẫu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Hình nhỏ: Các đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ

Các kết quả thực nghiệm và phân tích trên cho thấy, chính tương tác trao đổi năng lượng không đàn hồi giữa vật liệu xốp có diện tích bề mặt riêng với chất bị hấp phụ xảy ra ở bề mặt các hạt nano có ảnh hưởng chủ yếu tới khả năng hấp phụ của chúng.

## 4. KẾT LUẬN

Vật liệu nanocomposit PNA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  đã được chế tạo thành công với các thành phần polyme khác nhau. Các mẫu nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và PNA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  đều có khả năng hấp phụ asen(III) tốt, nhưng các nanocomposit  $\text{M}_1$ ,  $\text{M}_2$  có khả năng hấp phụ asen tốt hơn  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Điều kiện tối ưu để tiến hành quá trình hấp phụ asen(III) là pH  $\approx 7$  và thời gian hấp phụ là 20 phút. Động lực học của sự hấp phụ asen được giải thích dựa trên cơ sở các quá trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir trên bề mặt các hạt nano của các vật liệu xốp. Đây là nguyên nhân chủ yếu quyết định khả năng hấp phụ asen. Vật liệu có khả năng giải hấp phụ tốt ở pH = 14 và có khả năng tái sử dụng cao.

**Lời cảm ơn:** Công trình được sự hỗ trợ đề tài trong điểm cấp Trường ĐHSP Hà Nội, mã số SPHN 13-361TD.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Prasanna Shah, Mitsugu Sohma, Kenji Kawaguchi, Iwao Yamaguchi. *Growth conditions, structural and magnetic properties of M/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/I (M = Al, Ag and I = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO) multilayers*, Journal of Magnetic and Materials, **247**, 1-5 (2002).
2. Jun Liu, Yuezhen Bin, and Masaru Matsuo. *Magnetic behavior of Zn-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles estimated in terms of crystal domain size*, Journal of Physical Chemistry C, **116**, 134-143 (2012).
3. Mac Thi Le, Vu Quoc Trung, Trần Minh Thi, Đào Văn Bay, Nguyễn Quang Tuyen. *Synthesis, study properties of Mn doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano and application for arsenic removal from wastewater*, Vietnam Journal of Chemistry, **51(2AB)**, 126-130 (2013).
4. J. F. Bertone, et al. *Hydrothermal synthesis of quartz nanocrystal*, Nano Letters, **3**, 655-659 (2003).
5. A. I. Rusanov. *Surface thermodynamic revisited*, Surface Science Reports, **58**, 111 (2005).
6. Hongbo Gu, Yudong Huang, Xi Zhang, Qiang Wang, Jiahua Zhu, Lu Shao, Neel Haldolaarachchige, David P. Young, Suying Wei, Zhanhu Guo. *Magnetostrictive polyaniline-magnetite nanocomposites with negative dielectrical properties*, Polymer, **53**, 801-809 (2012).
7. A. H. Elsayed, M. S. Mohy Eldin, A. M. Elsyed, A. H. Abo Elazm, E. M. Younes and H. A. Motaweh. *Synthesis and Properties of Polyaniline/ferrites*

- Nanocomposites*, Int. J. Electrochem. Sci., **6**, 206-221 (2011).
8. A. Khodabakhshi, M. M. Amin, M. Mozaffari. *Synthesis of magnetic nanoparticles and evaluation of its efficiency for arsenic removal from simulated industrial wastewater*, Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng., **8(3)**, 189-200 (2011).
  9. Melanie Auffan, Jerome Pose, Olivier Proux, et al. *Enhanced adsorption of arsenic onto magnetic nanoparticles: As(III) as a probe of surface structure and heterogeneity*, Langmuir, **24**, 3215-3222 (2008).
  10. Anastasios I. Zouboulis, Ioannis A. Katsoyiannis. *Recent arsenic-contaminated groundwaters*, Environment International, **31**, 213-219 (2005).
  11. Ganga Ram Chaudhary, Priya Saharan, Arun Kumar, S. K. Mehta, Suman Mor, and Ahmad Umar. *Adsorption Studies of Cationic, Anionic and Azo-Dyes via Monodispersed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **13**, 3240-3245 (2013).
  12. Ruijiang Liu, Yi Lu, Xiangqian Shen, Xinchun Yang, Xuewen Cui, and Yingying Gao. *Adsorption Kinetics and Isotherms of Arsenic(V) from Aqueous Solution Onto Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **13**, 2835-2841 (2013).
  13. Bộ Y tế. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước sinh hoạt. Ban hành kèm theo Thông tư số 05/2009/TT-BYT ngày 17 tháng 6 năm 2009 của Bộ trưởng Bộ Y tế.
  14. C. M. Babu, B. Palanisamy, B. Sundaravel, M. Palanichamy, and V. Murugesan. *A Novel Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanorods for the Removal of Arsenic*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **13**, 2517-2527 (2013).
  15. Lei Chen, Hongchuan Xin, Yuan Fang, Cong Zhang, Feng Zhang, Xing Cao, Chunhui Zhang, and Xuebing Li. *Application of Metal Oxide Heterostructures in Arsenic Removal from Contaminated Water*, Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials Volume 2014, Article ID 793610, 10 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2014/793610>.
  16. J. W. Park, A. N. Jang, J. H. Song, C. Y. Park, and Y. S. Lee. *Electronic Structure of Zn Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thin Films*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **13**, 1895-1898 (2013).

Liên hệ: **Trần Minh Thi**

Khoa Vật lý,  
 Trường Đại học Sư phạm Hà Nội  
 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội  
 Email: tranminhthi@hnue.edu.vn.