

# TỔNG HỢP VẬT LIỆU HẤP PHỤ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ DÙNG ĐỂ XỬ LÝ $\text{Cr(VI)}$ TRONG NƯỚC THẢI

Bùi Thu Hà\*, Hồ Tấn Thành

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

\*Email: [habt@cntp.edu.vn](mailto:habt@cntp.edu.vn)

Ngày nhận bài: 15/4/2017; Ngày chấp nhận đăng: 25/10/2017

## TÓM TẮT

$\text{Cr(VI)}$  là một trong những kim loại nặng có trong nước thải gây ô nhiễm nguồn nước và ảnh hưởng đến sức khỏe con người cần được xử lý triệt để. Để xử lý  $\text{Cr(VI)}$  trong nước thải, ngoài phương pháp kết tủa thường dùng thì phương pháp hấp phụ có nhiều tính ưu việt hơn. Vật liệu hấp phụ  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân muối  $\text{Fe(NO}_3)_3$  trong dung môi  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  và chất mang mao quản trung bình  $\text{SiO}_2$  có khả năng hấp phụ tốt  $\text{Cr(VI)}$  trong nước thải ở pH thấp khoảng 2,5.

*Từ khóa:* Hấp phụ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , sắt oxit, xử lý nước thải.

## 1. MỞ ĐẦU

Trong quá trình công nghiệp hóa, hiện đại hóa của đất nước ta, sự phát triển hàng loạt các ngành công nghiệp đã kéo theo những vấn đề tác động đến môi trường và ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người. Do đó, cần phải có những nghiên cứu sâu rộng để ngăn chặn, xử lý các chất thải độc hại để giảm thiểu những tác động đó. Một trong những nguồn ô nhiễm tác động trực tiếp đến sức khỏe con người là các kim loại nặng, đặc biệt là crom trong nước thải từ các ngành sản xuất như luyện kim, khai thác mỏ, sản xuất thuốc nhuộm, xi măng, gạch chịu lửa, thủy tinh, sản xuất pháo diêm, thuốc nổ, nhà máy hạt nhân... và nhiều nhất là của ngành xi mạ. Trong nước thải, crom tồn tại hai dạng  $\text{Cr(III)}$  và  $\text{Cr(VI)}$ .  $\text{Cr(VI)}$  là chất rất độc, có thể xâm nhập vào cơ thể con người theo đường hô hấp, ăn uống hay tiếp xúc với da.  $\text{Cr(VI)}$  có thể gây kích ứng da, có nhiều tác hại đến gan, thận, phổi..., có thể gây đột biến gen và dẫn đến ung thư [1, 2]. Theo tiêu chuẩn Việt Nam QCVN 40:2011 về nước thải công nghiệp, hàm lượng  $\text{Cr(VI)}$  cho phép trong nước thải là 0,05 mg/L.

Có nhiều phương pháp xử lý  $\text{Cr(VI)}$  như oxi hóa - khử, kết tủa, điện hóa, trao đổi ion, hấp phụ... Thông thường hay sử dụng phương pháp kết tủa để tách  $\text{Cr(VI)}$  khỏi nước thải bằng cách khử  $\text{Cr(VI)}$  thành  $\text{Cr(III)}$  rồi tạo kết tủa  $\text{Cr(OH)}_3$  và lọc kết tủa ra khỏi nước thải. Ngày nay, phương pháp hấp phụ  $\text{Cr(VI)}$  cho thấy có nhiều ưu điểm hơn phương pháp kết tủa vì kỹ thuật đơn giản, có khả năng làm sạch sâu hơn, hấp phụ trực tiếp được  $\text{Cr(VI)}$  dưới dạng các oxyanion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  và có khả năng tái sinh vật liệu hấp phụ dễ dàng [1, 2].

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu hấp phụ trên nền oxit sắt từ và oxit silic bằng cách nhiệt phân hỗn hợp muối  $\text{Fe(NO}_3)_3$  trên chất mang mao quản trung bình  $\text{SiO}_2$ . Vật liệu chế tạo được có thành phần chính là các oxit sắt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) trên chất mang  $\text{SiO}_2$  và được ứng dụng để xử lý  $\text{Cr(VI)}$  trong nước thải.

## 2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Nguyên liệu

- Chất hoạt động bề mặt BRIJ-56 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ ) của hãng Merck.

- Thủy tinh lỏng (27% SiO<sub>2</sub>, 11% NaOH) của Nhà máy hóa chất Biên Hòa.
- Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (98%), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (95%), CH<sub>3</sub>COOH (99%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%), K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (98%), Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (98%) của Trung Quốc.

## 2.2. Phương pháp

### 2.2.1. Tổng hợp chất mang mao quản trung bình SiO<sub>2</sub>

Vật liệu mao quản trung bình (MQTB) SiO<sub>2</sub> được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với chất tạo cấu trúc là chất hoạt động bề mặt không ion BRIJ-56 (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH) theo quy trình của tác giả La Vũ Thùy Linh [3].

Hòa tan 10,5 g BRIJ-56 trong 250 mL nước cất ở 40 °C và khuấy đều bằng máy khuấy từ cho đến khi tan hoàn toàn tạo dung dịch trong suốt. Cho tiếp 22,5 g thủy tinh lỏng vào dung dịch trên và khuấy mạnh trong 2 giờ. Thêm 17 mL axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% để chỉnh pH đến khoảng 1, tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 10 giờ. Giã hóa dung dịch thu được ở 80 °C trong 24 giờ. Sau giã hóa, sản phẩm được lọc và rửa sạch bằng nước cất đến khi pH bằng 7. Mẫu được sấy ở 100 °C trong khoảng 24 giờ và nung ở 600 °C. Sản phẩm vật liệu MQTB SiO<sub>2</sub> được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen XRD và đo diện tích bề mặt bằng phương pháp BET.

### 2.2.2. Tổng hợp vật liệu hấp phụ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>

Vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (MFSi) được tổng hợp dựa trên quy trình của tác giả Hong R.Y. *et al* [4].

Nghiền đều hỗn hợp muối Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, MQTB SiO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH và CH<sub>3</sub>COOH theo tỉ lệ mol (1,5÷4):7:34:34 trong khoảng 3 giờ. Sau đó, hỗn hợp được cô quay chân không để bay hơi hết các dung môi. Nung hỗn hợp chất rắn thu được ở nhiệt độ từ 400 °C đến 700 °C trong 1 giờ. Vật liệu hấp phụ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> được xác định thành phần bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen XRD, phổ hồng ngoại IR và khảo sát khả năng hấp phụ Cr(VI) ở pH khoảng 2,5.

### 2.2.3. Hấp phụ Cr(VI) trong dung dịch bằng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>

#### 2.2.3.1. Quy trình hấp phụ

Quá trình hấp phụ Cr(VI) được khảo sát ở điều kiện tĩnh, quy trình như sau:

Pha dung dịch Cr(VI) có nồng độ C<sub>0</sub> = 100 mg/L, thêm axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> để đạt pH khoảng 2,5. Cho 0,09 g chất hấp phụ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (MFSi) vào 30 mL dung dịch trên (liều hấp phụ bằng 3 g MFSi/L). Lắc đều bình chứa dung dịch rồi để yên trong khoảng thời gian (15 ÷ 120) phút, sau đó lọc để thu dung dịch sau hấp phụ.

Dựa vào nồng độ Cr(VI) trong dung dịch trước hấp phụ C<sub>0</sub> (mg/L) và sau hấp phụ C<sub>s</sub> (mg/L), xác định độ hấp phụ Cr(VI) lên chất hấp phụ rắn:

$$A = \frac{(C_0 - C_s) \cdot V}{m}$$

Trong đó: A (mg/g) – độ hấp phụ Cr(VI) lên chất hấp phụ rắn

V (L) – thể tích dung dịch hấp phụ

m (g) – khối lượng chất hấp phụ

#### 2.2.3.2. Phương pháp xác định nồng độ dung dịch Cr(VI)

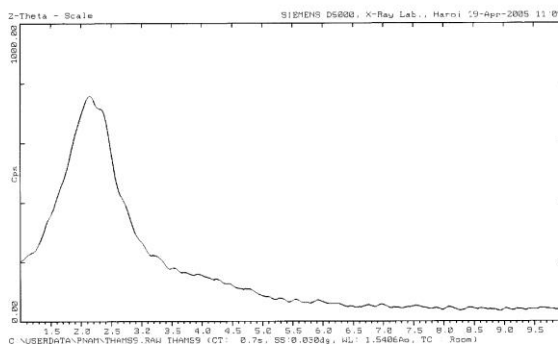
K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> là hợp chất Cr(VI) được khảo sát sự hấp phụ. Dung dịch K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> được chuẩn độ bằng muối morh Fe<sup>2+</sup> (Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) với chất chỉ thị DPh 0,1%. Quy trình như sau:

Hút 10 mL dung dịch  $K_2Cr_2O_7$  cho vào erlen. Thêm 1,0 mL  $H_3PO_4$  đặc và 10 mL dung dịch HCl (1:2). Thêm (3 - 4) giọt chỉ thị màu DPh 0,1%, pha loãng bằng nước cất đến gần 30 mL. Nhỏ từng giọt dung dịch muối morph  $Fe^{2+}$  đến khi dung dịch mất màu tím chàm.

### 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

#### 3.1. Kết quả đo nhiễu xạ XRD của vật liệu $SiO_2$

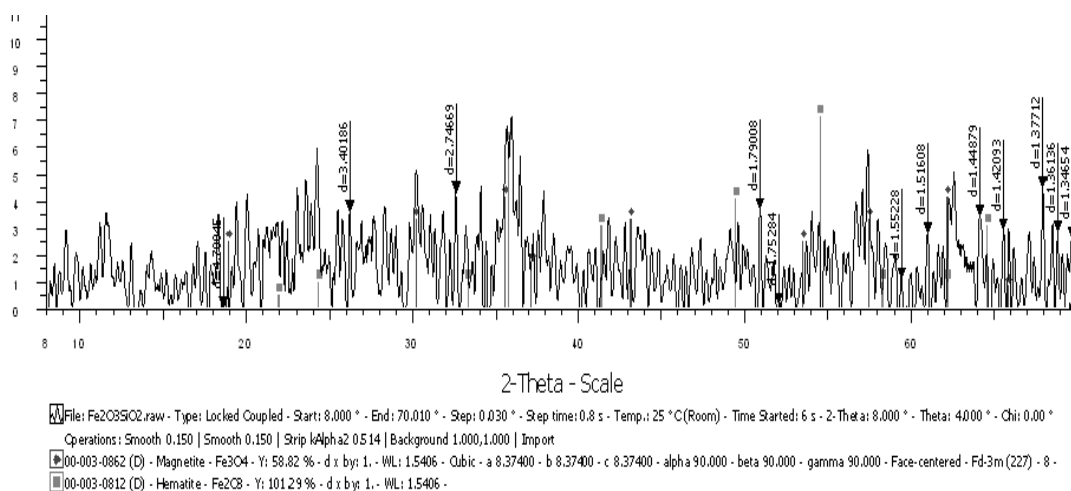
Phổ XRD của vật liệu  $SiO_2$  được tổng hợp theo qui trình trên có một pic ở góc nhiễu xạ thấp  $2\theta \approx 2^\circ$ , đây là pic đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình [3, 5]. Điều này cho thấy vật liệu  $SiO_2$  thu được là loại vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình. Diện tích bề mặt của vật liệu này khá lớn khoảng (800 – 900)  $m^2/g$  và có đường kính mao quản trung bình khoảng 37 Å.



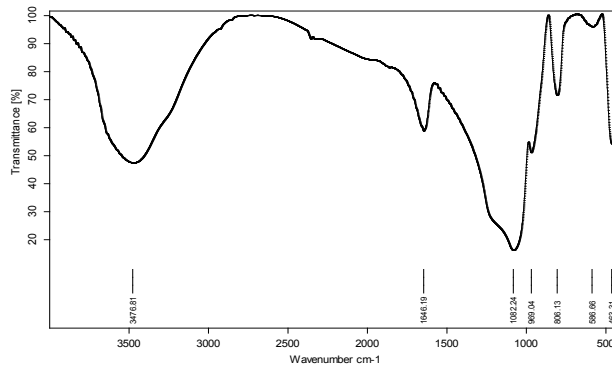
Hình 1. Phổ XRD của vật liệu MQTB  $SiO_2$

#### 3.2. Kết quả đo phổ của vật liệu MFSi

Vật liệu oxit sắt/ $SiO_2$  (MFSi) sau nung có màu nâu đỏ, thành phần hóa học của vật liệu MFSi được xác định bằng phương pháp XRD và IR. Dựa vào phổ XRD (Hình 2), thành phần của vật liệu MFSi được xác định gồm chủ yếu là các oxit  $Fe_3O_4$  và một phần  $\alpha-Fe_2O_3$  trên nền chất mang  $SiO_2$ .

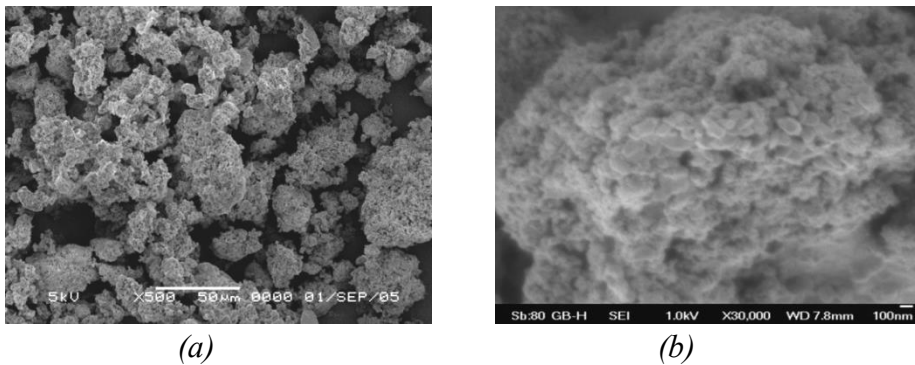


Hình 2. Phổ XRD của vật liệu MFSi



Hình 3. Phổ IR của vật liệu MFSi

Trong phổ IR của vật liệu MFSi (Hình 3) có các pic  $(1081-1084) \text{ cm}^{-1}$ ,  $802 \text{ cm}^{-1}$  và  $470 \text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động của các nhóm Si-O-Si, pic ở khoảng  $570 \text{ cm}^{-1}$  ứng với dao động của nhóm Fe-O-Si đặc trưng cho vật liệu oxit sắt/SiO<sub>2</sub> [3-5].



Hình 4. Ảnh SEM của vật liệu MQTB SiO<sub>2</sub> (a) và vật liệu MFSi (b)

### 3.3. Khảo sát ảnh hưởng điều kiện tổng hợp vật liệu MFSi đến khả năng hấp phụ Cr(VI)

Các mẫu vật liệu MFSi trong nghiên cứu này được tổng hợp ở các điều kiện khác nhau về tỉ lệ mol Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> và nhiệt độ nung. Mỗi mẫu được xác định khả năng hấp phụ Cr(VI) trong dung dịch Cr(VI) có nồng độ ban đầu 100 mg/L; ở pH 2,5; liều hấp phụ 3 g MFSi/L. Kết quả khảo sát về tỉ lệ mol Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> được trình bày trong Bảng 1, kết quả khảo sát nhiệt độ nung được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 1. Khảo sát ảnh hưởng tỷ lệ mol Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> đến khả năng hấp phụ Cr(VI)

STT	Tỉ lệ mol Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> :SiO <sub>2</sub>	Thời gian hấp phụ (phút)	Nồng độ đầu C <sub>0</sub> (mg/L)	Nồng độ sau C <sub>s</sub> (mg/L)	Độ hấp phụ A (mg/g)
1	1,5:7	15	100	66,3	11,23
2	3:7	15	100	43,1	18,96
3	4:7	15	100	48,7	17,10

Mẫu tổng hợp có tỉ lệ Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> bằng 3:7 cho thấy có khả năng hấp phụ Cr(VI) tốt nhất. Tỉ lệ giữa hai nguyên liệu Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> và SiO<sub>2</sub> sẽ ảnh hưởng đến việc hình thành và phân tán các tâm hấp phụ của vật liệu. Số lượng tâm hấp phụ lớn thì vật liệu có khả năng hấp phụ

manh. Tuy nhiên, khi tăng tỉ lệ muối sắt lên cao ở mẫu có tỉ lệ 4:7 thì làm giảm sự phân tán các tâm hấp phụ trên chất mang nên giảm hoạt tính hấp phụ.

Kết quả khảo sát trong Bảng 2 cho thấy vật liệu MFSi có khả năng hấp phụ Cr(VI) tốt nhất được nung ở nhiệt độ 400 °C và khi nhiệt độ nung cao hơn 400 °C thì độ hấp phụ Cr(VI) giảm. Trong quá trình nung, xảy ra các phản ứng nhiệt phân  $Fe(NO_3)_3$  tạo thành dạng  $\gamma-Fe_2O_3$  và phản ứng khử  $\gamma-Fe_2O_3$  tạo thành  $Fe_3O_4$  là các oxit có từ tính mạnh và có hoạt tính hấp phụ Cr(VI) cao [1,2]. Khi tăng nhiệt độ nung thì có sự chuyển pha của  $\gamma-Fe_2O_3$  thành  $\alpha-Fe_2O_3$  bền vững nên vật liệu sẽ bị giảm hoạt tính hấp phụ [4, 6].

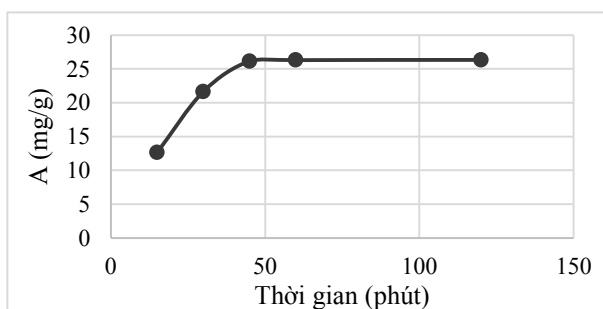
Bảng 2. Khảo sát ảnh hưởng nhiệt độ nung đến khả năng hấp phụ Cr(VI)

STT	Nhiệt độ nung (°C)	Thời gian hấp phụ (phút)	Nồng độ đầu $C_0$ (mg/L)	Nồng độ sau $C_s$ (mg/L)	Độ hấp phụ A (mg/g)
1	300	30	100	51,23	16,25
2	400	30	100	35,05	21,65
3	500	30	100	55,34	14,88
4	600	30	100	72,79	9,07
5	700	30	100	75,49	8,17

Bảng 3 và Hình 5 trình bày kết quả khảo sát thời gian hấp phụ Cr(VI) trong dung dịch bằng chất hấp phụ MFSi tổng hợp có tỉ lệ  $Fe(NO_3)_3:SiO_2 = 3:7$  và được nung ở 400 °C. Quá trình hấp phụ Cr(VI) đạt cân bằng khá nhanh sau khoảng 45 phút với hiệu suất hấp phụ đạt khoảng 80%. Hiệu suất này tương đương với kết quả của nghiên cứu [1], nhưng thời gian hấp phụ Cr(VI) đạt cân bằng của vật liệu MFSi dài hơn. Tuy nhiên, so với các chất hấp phụ khác thì thời gian đạt cân bằng hấp phụ này đã giảm đi rất nhiều, cụ thể là hấp phụ Cr(VI) trên than bùn thì đạt cân bằng sau 6 giờ [1, 7], trên than hoạt tính là khoảng (10 - 50) giờ [1, 8].

Bảng 3. Khảo sát thời gian hấp phụ Cr(VI) trong dung dịch

STT	Thời gian hấp phụ (phút)	Nồng độ đầu $C_0$ (mg/L)	Nồng độ sau $C_s$ (mg/L)	Độ hấp phụ A (mg/g)
1	15	100	62,10	12,63
2	30	100	35,05	21,65
3	45	100	21,57	26,14
4	60	100	21,09	26,30
5	120	100	21,00	26,33



Hình 5. Khảo sát độ hấp phụ Cr(VI) của MFSi theo thời gian

#### 4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu tổng hợp được vật liệu hấp phụ MFSi trên cơ sở  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  bằng phương pháp đơn giản nhiệt phân muối  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  trên chất mang  $\text{SiO}_2$ . Chất mang  $\text{SiO}_2$  có cấu trúc mao quản trung bình tổng hợp được từ nguồn silic là thủy tinh lỏng rẻ tiền, sẵn có ở Việt Nam.

Kết quả khảo sát sự hấp phụ Cr(VI) có nồng độ 100 mg/L bằng vật liệu MFSi theo liều hấp phụ 3 g MFSi/L ở pH thấp cho thấy có thể xử lý được 80% Cr(VI) trong thời gian 45 phút. Với hiệu quả xử lý cao và thời gian hấp phụ ngắn như vậy, vật liệu hấp phụ MFSi có khả năng ứng dụng để xử lý nhanh Cr(VI) trong nước thải, đặc biệt là nước thải của quá trình xi mạ ở pH thấp.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jing Hu, Guohua Chen, Irene M.C.Lo - Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles, *Water Research* **39** (2005), 4528-4536.
2. Nassira Ferroudj, Jimmy Nzimoto, Anne Davidson, Delphine Talbot, Emmanuel Briot, *et al.* - Maghemite nanoparticles and maghemite/silica nanocomposite microspheres as magnetic Fenton catalysts for the removal of water pollutants, *Applied Catalysis B: Environmental* **136-137** (2013) 9-18.
3. La Vũ Thùy Linh - Tổng hợp và nghiên cứu các đặc trưng của vật liệu Mesoporous silic, Đề tài nghiên cứu khoa học cấp trường, Trường ĐH Tôn Đức Thắng, TP. Hồ Chí Minh, 2008.
4. Hong R. Y., Fu H. P., Di g.Q., Zheng Y., Wei D. G. - Facile route to  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanocomposite used as a precursor of magnetic fluid, *Materials Chemistry and Physics* **108** (2008) 132-141.
5. C. Naccache - Vật liệu rắn mao quản nhỏ và mao quản trung bình, *Lớp học xúc tác lần 3 ở Việt Nam*, Chương trình hợp tác Pháp Việt trong lĩnh vực xúc tác dị thể, 1999, tr. 42-59.
6. Yassine El Mendili, Jean-François Bardeau, Nirina Randrianantoandro, Jean-Marc Greneche & Fabien Grasset - Structural behavior of laser-irradiated  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocrystals dispersed in porous silica matrix:  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  phase transition and formation of  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , *Science and Technology of Advanced Materials* **17** (2016) 597-609, Website: <http://dx.doi.org/10.1080/14686996.2016.1222494>.
7. Brown, P.A., Gill, S.A., Allen, S.J. - Metal removal from wastewater using peat, *Water Research* **34** (2000) 3907-3916.
8. Lalvani, S.B., Hubener, A., Wiltowski, T.S. - Chromium adsorption by lignin, *Energy Sources* **22** (2000) 45-56.

**ABSTRACT**

**SYNTHESIS OF Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> ADSORBENT FOR REMOVAL OF Cr(VI)  
IN WASTEWATER**

Bui Thu Ha\*, Ho Tan Thanh  
*Ho Chi Minh City University of Food Industry*  
\*Email: *habt@cntp.edu.vn*

Cr(VI) is one of the heavy metal ions in wastewater affecting human health, so it should be treated thoroughly. Besides the usual precipitation method, the adsorption method has many advantages for removal of Cr(VI). In this study, adsorbent Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> was synthesized by pyrolyzing Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in solvents C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>COOH and mesopore support SiO<sub>2</sub>. It can adsorb Cr(VI) in wastewater efficiently at low pH around 2.5.

*Keywords:* Adsorption, Cr(VI), chromium, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, iron oxide, water treatment.