

SYNTHESIS OF NaX/Fe₃O₄ COMPOSITE AND EVALUATION OF ITS NITRATE REMOVAL

Tran Nguyen Phuong Lan*, Ly Kim Phung, Nguyen Thanh Ty, Nguyen Minh Nhut,
Tran Thi Bich Quyen, Duong Thi My Tuyen, Doan Van Hong Thien
Can Tho University

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 19/12/2023	This study presented a simple, time and energy saving process to synthesize NaX/Fe ₃ O ₄ composite, with a mass ratio of zeolite NaX:Fe ₃ O ₄ = 1.5:1 (w/w), mixing time of 2 h, at room temperature and tetraethyl orthosilicate (TEOs) as a cohesion of 1 % v/v. In this work, the analysis methods such as XRD, TEM, and FTIR used reported the sphere shape and uniform sizes of the composite. Besides, all of the functional groups of composites such as -OH, Al-O-Si, T-O-T, and Fe-O could be seen in the final product. The saturation magnetization of NaX/Fe ₃ O ₄ composite is 2.135 emu/g, which is determined by VSM. The specific surface area and pore diameter are 322.449 m ² /g and 32.4 Å, respectively. The removal ability of NaX/Fe ₃ O ₄ composite onto NO ₃ ⁻ anion was performed at pH 6, an anion concentration of 20 mg/L, adsorbent dose of 0.02 g within 40 min. The adsorption capacity and adsorption yield of the composite are 36.28 mg/g and 72.55%, respectively. The adsorption of this work was fitted to Langmuir isotherm model, and physical adsorption. The adsorption experiments proved that NaX/Fe ₃ O ₄ composite is a potential adsorbent for removing NO ₃ ⁻ anion in wastewater.
Revised: 11/01/2023	
Published: 11/01/2023	
KEYWORDS	
NaX/Fe ₃ O ₄ composite	
NO ₃ ⁻ ion	
Adsorption	
Rice husk ash	
Tetraethyl orthosilicate	

TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE NaX/Fe₃O₄ VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ NITRATE

Trần Nguyễn Phương Lan*, Lý Kim Phụng, Nguyễn Thanh Ty, Nguyễn Minh Nhựt,
Trần Thị Bích Quỳ, Dương Thị Mỹ Tuyên, Đoàn Văn Hồng Thiện
Trường Đại học Cần Thơ

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 19/12/2023	Nghiên cứu này trình bày một quy trình đơn giản, tiết kiệm thời gian và năng lượng để tổng hợp vật liệu composite NaX/Fe ₃ O ₄ , với tỷ lệ khối lượng zeolite NaX:Fe ₃ O ₄ = 1,5:1 (g/g), thời gian khuấy trộn 2 giờ, nhiệt độ phòng, và nồng độ chất liên kết tetraethyl orthosilicate (TEOs) 1%. Các phương pháp phân tích XRD, TEM, và FTIR cho thấy vật liệu NaX/Fe ₃ O ₄ có dạng hình cầu, kích thước khá đồng đều và đầy đủ các dao động đặc trưng của vật liệu composite. Độ từ hóa bão hòa của composite là 2,135 emu/g, được xác định bằng phương pháp VSM. Diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ rỗng của vật liệu NaX/Fe ₃ O ₄ lần lượt là 322,449 m ² /g và 32,4 Å. Đánh giá khả năng xử lý ion NO ₃ ⁻ của vật liệu composite ở điều kiện pH 6, nồng độ nitrate 20 mg/L, khối lượng vật liệu là 0,02 g, thời gian hấp phụ 40 phút, cho thấy rằng dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ lần lượt là 36,28 mg/g và 72,55%. Quá trình hấp phụ trong nghiên cứu này phù hợp với lý thuyết đẳng nhiệt Langmuir, hấp phụ đồng nhất, đơn lớp, độc lập và là hấp phụ vật lý. Các thí nghiệm về hấp phụ chứng tỏ composite NaX/Fe ₃ O ₄ có tiềm năng xử lý ion NO ₃ ⁻ trong nước.
Ngày hoàn thiện: 11/01/2023	
Ngày đăng: 11/01/2023	
TỪ KHÓA	
Composite NaX/Fe ₃ O ₄	
Ion NO ₃ ⁻	
Hấp phụ	
Tro trấu	
Tetraethyl orthosilicate	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7145>

* Corresponding author. Email: tnplan@ctu.edu.vn

1. Giới thiệu

Hiện nay, xử lý chất thải chứa nitrate đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học. Ô nhiễm nitrate chủ yếu từ quá trình sử dụng quá mức lượng phân bón hữu cơ, thuốc trừ sâu, hay lượng thức ăn dư thừa trong các ao nuôi thủy sản [1]. Nồng độ nitrate cao sẽ gây các tác hại nghiêm trọng đến con người và sinh vật, đồng thời cũng là nguyên nhân gây ra nhiều bệnh hiểm nghèo như ung thư, đột biến,... [2].

Việt Nam là nước nông nghiệp nên lượng vỏ trấu thải ra hàng năm là rất lớn, được sử dụng làm chất đốt, thu được tro trấu (RHA) [3], [4]. Do đó, tận dụng nguồn RHA để chế tạo vật liệu hấp phụ, trong đó có zeolite NaX và ứng dụng trong xử lý các chất gây ô nhiễm đang được quan tâm. Nghiên cứu vật liệu zeolite NaX từ tính để xử lý Pb (II) được thực hiện, với dung lượng hấp phụ là 196,8 mg/g [5]. Tổng hợp zeolite từ tính/chitosan để loại bỏ Cr (VI) đã được nghiên cứu [6]. Vật liệu zeolite-Fe₃O₄ được ứng dụng để xử lý Pb (II) [7]. Vật liệu Fe₃O₄/ZrO₂/chitosan với diện tích bề mặt riêng là 212,9 m²/g có khả năng hấp phụ nitrate hấp phụ tối đa là 89,3 mg/g ở pH 3, nồng độ 500 mg/L, 25°C trong 24 giờ [8]. Vật liệu GO-Fe₃O₄ được ứng dụng để xử lý nitrate với hiệu suất 89% tại pH 2, nồng độ ion 100 mg/L, 0,5 g chất hấp phụ và thời gian 120 phút [9]. Nghiên cứu này nhằm tổng hợp vật liệu composite NaX/Fe₃O₄ với zeolite NaX được tổng hợp từ RHA. Bên cạnh đó, đánh giá khả năng xử lý NO₃⁻ trong nước giả thải của vật liệu composite NaX/Fe₃O₄ cũng được thực hiện.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất và nguyên liệu

RHA được thu gom tại công ty Cổ phần Nam Tiến, Khu Công nghiệp Trà Nóc, Cần Thơ. Bột nhôm (Al), sodium hydroxide 96% (NaOH), hydrochloric acid 36-38% (HCl), iron (III) chloride hexahydrate 99% (FeCl₃·6H₂O), iron (II) chloride tetrahydrate 99% (FeCl₂·4H₂O), ammonium hydroxide 99% (NH₄OH), ethanol 96% (C₂H₅OH), tetraethyl orthosilicate 99% (Si(OC₂H₅)₄), potassium chloride 99% (KCl), các hóa chất này có nguồn gốc từ Xilong. Potassium nitrate (KNO₃) được sản xuất tại Merck.

2.2. Tổng hợp vật liệu composite NaX/Fe₃O₄

Quy trình tổng hợp zeolite NaX được thừa hưởng từ kết quả nghiên cứu đã công bố, với điều kiện tổng hợp: tỷ lệ mol SiO₂:Al₂O₃ = 4, ở 90°C, 4 giờ và khuấy 300 vòng/phút [10]. Nano sắt từ Fe₃O₄ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa ở điều kiện: tỷ lệ mol Fe²⁺:Fe³⁺:NH₃ = 1:2:8 ở 80°C trong 1 giờ, khuấy 300 vòng/phút và sục khí N₂ [11]. Quy trình tổng hợp composite NaX/Fe₃O₄ được thực hiện với các tiền chất ban đầu là zeolite NaX và Fe₃O₄ ở tỷ lệ khối lượng x:y (g/g). 80 mL ethanol được thêm vào hỗn hợp và siêu âm dung dịch trong 30 phút. Tiếp theo, V mL dung dịch TEOs được cho vào dung dịch trên và khuấy trong thời gian t giờ. Sau đó, hỗn hợp được lọc rửa đến pH trung tính và sấy ở 60°C đến khối lượng không đổi, sản phẩm là composite NaX/Fe₃O₄. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp composite được khảo sát như sau: tỷ lệ khối lượng zeolite NaX:Fe₃O₄ = 1:1; 1,5:1; và 2:1 g/g; thời gian khuấy t = 1; 2; 4; 6 và 8 giờ; phần trăm thể tích TEOs = 0,5; 1,0; 1,5 và 2,0%.

2.3. Đánh giá tính chất của vật liệu composite

Composite NaX/Fe₃O₄ được xác định cấu trúc mạng tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D8-Advance. Sự liên kết giữa zeolite NaX và Fe₃O₄ được kiểm tra bằng Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) - đo bằng máy Thermo Nicolet 6700. Hình dạng của hạt vật liệu, diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ rỗng của composite được xác định bằng phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) - đo bằng thiết bị TEM TECNAI G2-20 và BET Nova 1000e (Quantachrome Instruments). Tính chất từ của Fe₃O₄ và composite trong nghiên cứu được thực hiện trên hệ từ kế mẫu rung (VSM).

2.4. Đánh giá khả năng xử lý NO_3^- của composite $\text{NaX}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Điểm đẳng điện của composite $\text{NaX}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (pH_{pzc}) xác định bằng cách: cân 0,02 g composite cho vào 20 mL dung dịch KCl 0,1 M. pH của dung dịch được điều chỉnh từ 3-12 bằng KOH 0,1 M hoặc HCl 0,1 M, xác định pH của dung dịch sau khi ngâm 24 giờ và tính toán pH_{pzc} của composite. Trong nghiên cứu này, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ NO_3^- của composite được khảo sát ở pH 4-6; khối lượng vật liệu = 0,02-0,2 g; thời gian hấp phụ 20-60 phút; nồng độ của dung dịch 20-100 mg/L với thể tích mỗi mẫu thí nghiệm là 50 mL. Nồng độ nitrate trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp trắc quang hấp thụ phân tử (Thermo Scientific Evolution 60S) ở bước sóng $\lambda = 543$ nm theo tiêu chuẩn ISO 6777-1984 (E) và ISO 14673-1:2004. Dung lượng hấp phụ q (mg/g) và hiệu suất hấp phụ H (%) được tính toán:

$$q = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

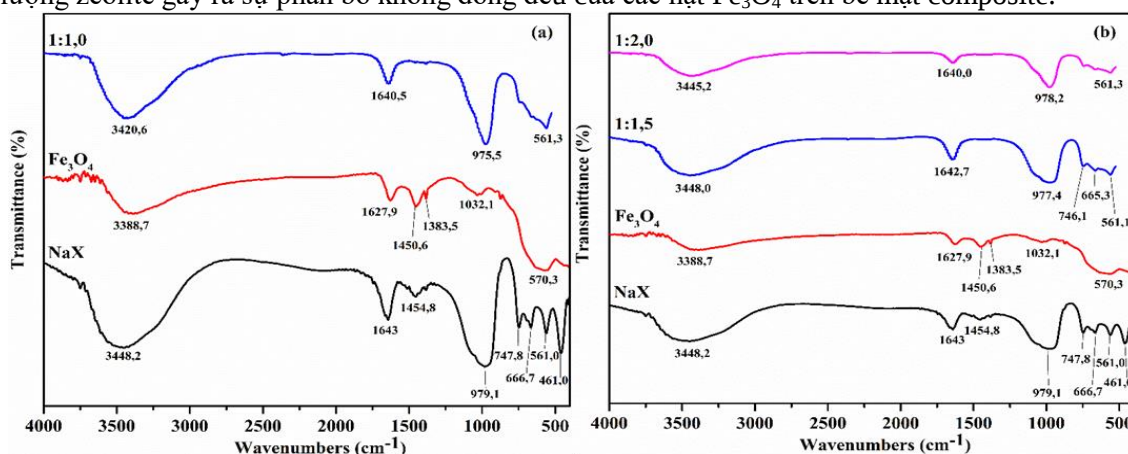
$$H = \frac{C_o - C_e}{C_o} (\%) \quad (2)$$

với C_o (mg/L) và C_e (mg/L) lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ ở trạng thái cân bằng; V (L) là thể tích dung dịch và m (g) là khối lượng chất hấp phụ.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng $\text{NaX}:\text{Fe}_3\text{O}_4$

Tỷ lệ khối lượng $\text{NaX}:\text{Fe}_3\text{O}_4$ ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng tạo thành composite, được đánh giá thông qua khả năng tải Fe_3O_4 lên zeolite NaX. Hình 1 trình bày sự dao động của nhóm -OH được thể hiện ở các số sóng từ 3420,6-3448,0 cm^{-1} [12]. Các dải hấp thụ ở số sóng từ 1640-1642,7 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm -OH trong liên kết Si-OH của composite [13]. Các số sóng từ 975,5-978,2 cm^{-1} là sự dao động bất đối xứng của liên kết Al-O-Si đặc trưng của zeolite [14]. Ngoài ra, số sóng 665,3 cm^{-1} và 746,1 cm^{-1} thể hiện liên kết T-O-T (T = Si hoặc Al) đối xứng [15]. Các dao động trên chứng minh sự tồn tại của zeolite NaX trong composite. Dao động của liên kết Fe-O tại các số sóng 561,1 cm^{-1} và 561,3 cm^{-1} [5], cho thấy Fe_3O_4 đã gắn thành công trên zeolite. Để xác định hàm lượng Fe_3O_4 tải lên zeolite, kết quả EDX (bảng 1) cho thấy composite có hàm lượng sắt ở tỷ lệ 1:1 chiếm khoảng 8,89%, tỷ lệ 1,5:1 chiếm 8,60% và tỷ lệ 2:1 khoảng 2,23%. Hàm lượng sắt ở tỷ lệ 1:1 và 1,5:1 không có sự chênh lệch nhiều và tỷ lệ 2:1, lượng sắt chỉ chiếm khoảng 2,23%, thấp nhất trong khoảng khảo sát. Nguyên nhân có thể là do khi tăng lượng zeolite gây ra sự phân bố không đồng đều của các hạt Fe_3O_4 trên bề mặt composite.



Hình 1. Kết quả FTIR của các mẫu vật liệu có tỷ lệ khối lượng $\text{NaX}:\text{Fe}_3\text{O}_4 = 1:1-2:1$ g/g ở 8 giờ, TEOs 1,0 % v/v

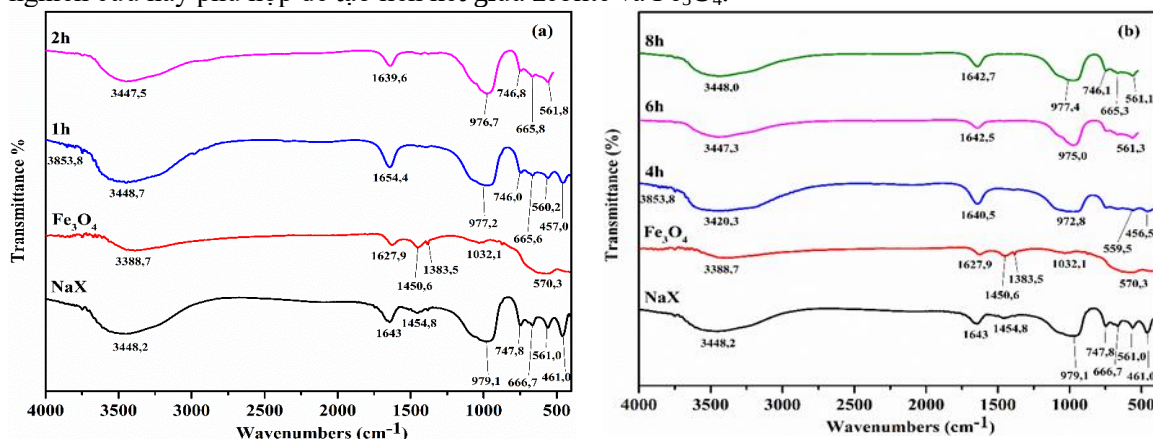
Các kết quả trên cho thấy các peak đặc trưng của NaX và Fe_3O_4 được thể hiện rõ ràng nhất ở tỷ lệ 1,5:1, đặc biệt là các liên kết T-O-T đối xứng so với 2 tỷ lệ còn lại, chứng tỏ zeolite NaX và Fe_3O_4 đã liên kết một cách đồng đều và thuận lợi. Kết quả EDX cho thấy thành phần các nguyên tố C, O, Na, Al, Si của cả 3 mẫu không có sự khác biệt lớn, nên cần quan tâm đến lượng Fe có thể tải lên zeolite. Vật liệu composite được tổng hợp với hàm lượng sắt phủ lên zeolite khoảng 3,50% [16], thấp hơn so với hàm lượng sắt có trong composite của khảo sát này, khẳng định sự gắn kết giữa hạt Fe_3O_4 trên NaX trong nghiên cứu này là phù hợp. Mục tiêu của nghiên cứu là lựa chọn tỷ lệ phối trộn thích hợp để tạo thành composite, do đó tỷ lệ khối lượng 1,5:1 được lựa chọn.

Bảng 1. Thành phần hóa học của các mẫu vật liệu có tỷ lệ khối lượng NaX: Fe_3O_4 khác nhau; điều kiện khuấy trộn: 8 giờ, TEOs = 1,0 %v/v

Tên mẫu	Thành phần nguyên tố (%)					
	C	O	Na	Al	Si	Fe
NaX : Fe_3O_4 = 1,0 : 1	4,64	59,18	8,85	8,35	10,10	8,89
NaX : Fe_3O_4 = 1,5 : 1	10,40	55,33	7,87	8,17	9,63	8,60
NaX : Fe_3O_4 = 2,0 : 1	9,79	58,10	9,53	9,47	10,88	2,23

3.2. Ảnh hưởng của thời gian khuấy

Thời gian tạo liên kết trong composite được thực hiện từ 1-8 giờ (hình 2). Có thể thấy rằng không có sự khác biệt nhiều về kết quả FTIR các mẫu có thời gian khuấy trộn khác nhau. Các số sóng đặc trưng của bộ khung zeolite được quan sát trong khoảng $650\text{-}760\text{ cm}^{-1}$, $950\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, $1639,6\text{-}1654,4\text{ cm}^{-1}$ và $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ [8], [13] – [15]. Dao động của liên kết Fe-O tại khoảng số sóng 570 cm^{-1} [5]. Mẫu 1 giờ và 4 giờ có các số sóng ở vị trí từ $3853,8\text{-}3747,7\text{ cm}^{-1}$ là dao động của nhóm chức -OH trong phân tử H_2O [15], [17]. Mẫu 2 giờ có sự hiện diện của các liên kết đặc trưng cho composite và tương đồng với mẫu 6 và 8 giờ. Vật liệu composite NaX/ Fe_3O_4 có thể được tổng hợp thành công trong thời gian khuấy từ 1-4 giờ, đồng thời được ứng dụng hấp phụ thuốc nhuộm hữu cơ, Pb, và Cu [15], [18] – [20]. Điều này chứng tỏ thời gian khuấy 2 giờ trong nghiên cứu này phù hợp để tạo liên kết giữa zeolite và Fe_3O_4 .



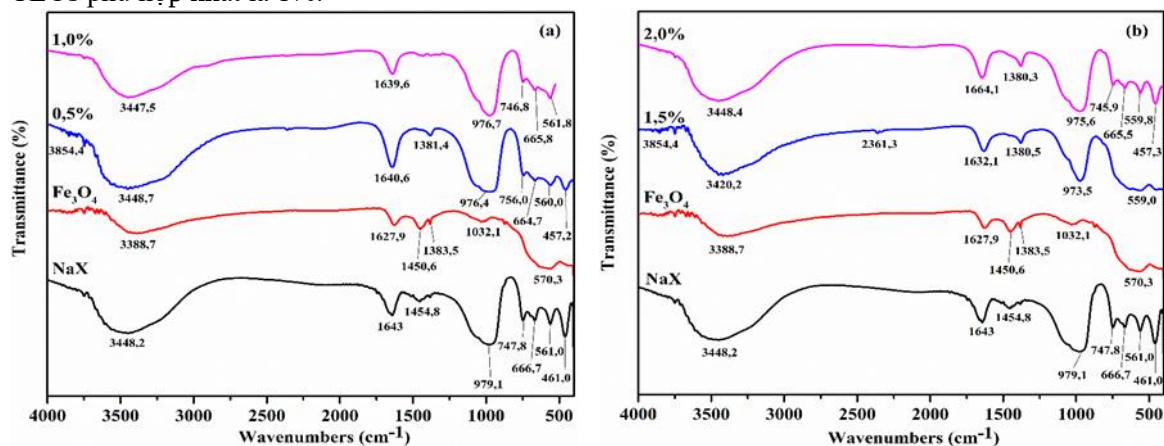
Hình 2. Kết quả FTIR của các mẫu vật liệu có tỷ lệ khối lượng NaX: Fe_3O_4 = 1,5:1; thời gian khuấy 1-8 giờ, % thể tích TEOs 1,0

3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ phần trăm TEOs

TEOs đã được sử dụng rộng rãi trong tổng hợp các vật liệu composite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ và zeolite/ Fe_3O_4 [21], [22]. TEOs có thể dễ dàng được thủy phân và hình thành các lớp SiO_2 bao quanh các hạt vật liệu [21], [22], đây là tiền đề cho sự kết hợp của Fe_3O_4 và zeolite.

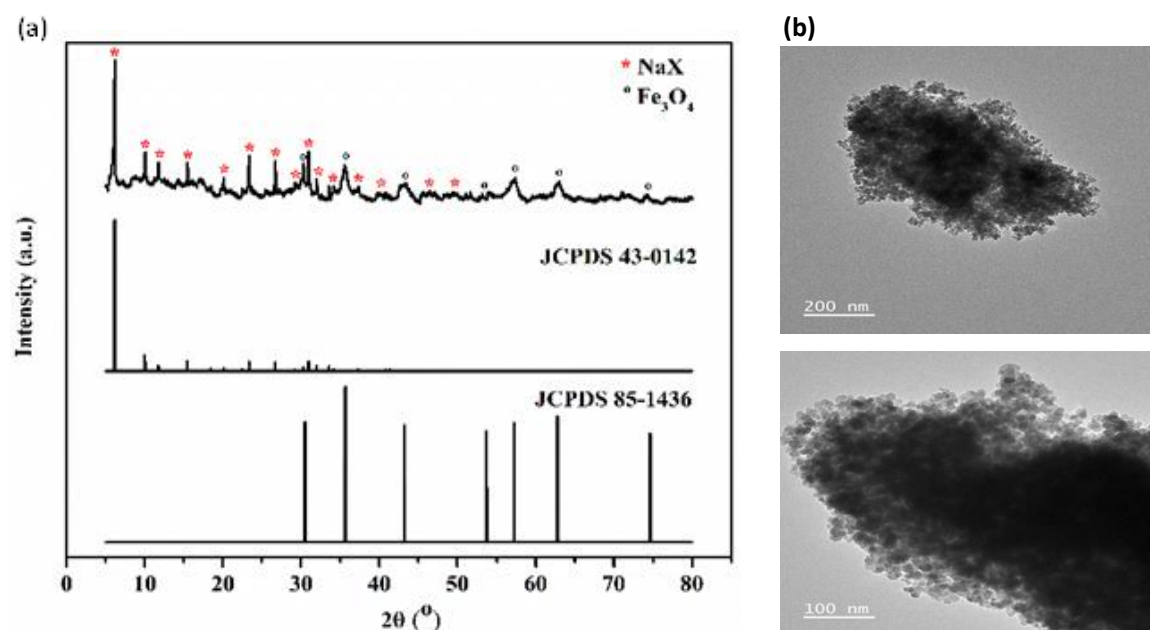
Ảnh hưởng của hàm lượng TEOs được khảo sát từ 0,5%-2,0% (hình 3). Các đỉnh từ $559\text{-}561,8\text{ cm}^{-1}$ là dao động uốn cong của liên kết Fe-O [5]. Ngoài ra, các dải hấp thụ ở số sóng 650-

760 cm^{-1} , 950-1000 cm^{-1} , 1632,1-1644,1 cm^{-1} và 3000-3600 cm^{-1} thể hiện các nhóm chức đặc trưng trong bộ khung zeolite [5], [12], [14], [15]. Tuy nhiên, ở các tỷ lệ TEOs 0,5%, 1,5% và 2,0% có sự xuất hiện các số sóng 457,2 và 457,3 cm^{-1} là dao động uốn cong của liên kết T-O [5], [14]. Đồng thời các số sóng 1380,3 cm^{-1} và 1381,4 cm^{-1} là đặc trưng cho dao động kéo căng bất đối xứng của liên kết Si-CH₃. Ngoài ra, số sóng 3747,7-3854,4 cm^{-1} là sự dao động của nhóm chức -OH có trong phân tử H₂O. Ở tỷ lệ TEOs 1,5% và 2,0%, dao động của liên kết C-H ở vị trí số sóng 2361,3 cm^{-1} cũng được tìm thấy. Cao và các cộng sự (2020) đã tổng hợp thành công vật liệu Fe₃O₄@zeolite NaA với phần trăm TEOs là 2% [21]. Trong nghiên cứu này, phần trăm TEOs phù hợp nhất là 1%.



Hình 3. Kết quả FTIR của các mẫu vật liệu có tỷ lệ khối lượng NaX:Fe₃O₄ = 1,5:1; thời gian khuấy 2 giờ, % thể tích TEOs 0,5-2,0

3.4. Kết quả XRD, TEM và VSM của mẫu composite NaX/Fe₃O₄



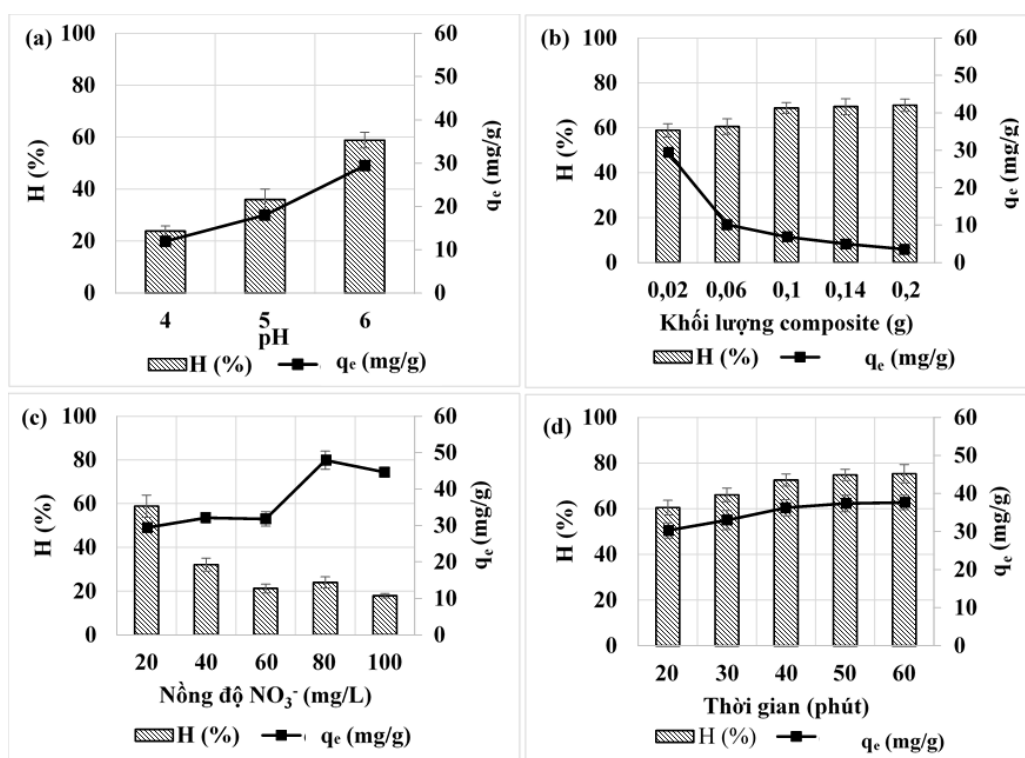
Hình 4. Giản đồ XRD (a) và ảnh TEM (b) của mẫu composite có tỷ lệ khối lượng NaX:Fe₃O₄ = 1,5:1; thời gian khuấy 2 giờ, % thể tích TEOs 1,0

Vật liệu composite thu được sau quá trình khảo sát với các thông số xác định được tiến hành phân tích nhằm xác định chính xác các tính chất của vật liệu. Hình 4 cho thấy các đỉnh đặc trưng

của mẫu composite tổng hợp được ở góc $2\theta = 6,08^\circ$; $10,12^\circ$; $11,26^\circ$; $20,16^\circ$; $23,28^\circ$; $26,68^\circ$; $30,94^\circ$ phù hợp với thẻ chuẩn NaX (JCPDS 43-0142); giá trị $2\theta = 30,5^\circ$; $35,4^\circ$; $43,6^\circ$; $53,6^\circ$ và $62,7^\circ$ đặc trưng cho vật liệu Fe_3O_4 tương ứng với các mặt phẳng (220), (311), (400), (422) và (440) (JCPDS 85-1436). Cường độ peak cao và rõ ràng chứng tỏ vật liệu composite kết tinh tốt, phù hợp với nghiên cứu của Kouli và các cộng sự [23]. Ảnh TEM ở các độ phóng đại khác nhau cho thấy composite có dạng hình cầu và kích thước khá đồng đều, nhưng độ phân tán chưa rõ ràng nên dẫn đến sự kết tụ. Độ từ hóa của composite là $2,135 \text{ emu/g}$ và thấp hơn so với Fe_3O_4 ($68,56 \text{ emu/g}$), là do sự hiện diện của zeolite NaX đã che chắn từ tính của Fe_3O_4 . Din và các cộng sự cũng đã tổng hợp nanocomposite zeolite/ Fe_3O_4 với độ từ hóa khoảng 30 emu/g [24]. Composite có diện tích bề mặt riêng là $322,449 \text{ m}^2/\text{g}$ và kích thước lỗ rỗng là $32,4 \text{ \AA}$, thấp hơn so với kết quả nghiên cứu của Yuan và cộng sự [5] là $571,5 \text{ m}^2/\text{g}$, có thể là do sự phân bố không đồng đều của hạt Fe_3O_4 trên bề mặt của zeolite.

3.5. Đánh giá khả năng hấp phụ nitrate

Trong nghiên cứu này, điểm đẳng điện của composite là 6,46, có nghĩa là khi $\text{pH} < 6,46$ thì bề mặt composite tích điện dương và ngược lại. Vì vậy, quá trình hấp phụ sẽ diễn ra thuận lợi ở khoảng $\text{pH} < 6,46$. Khả năng hấp phụ NO_3^- của composite phụ thuộc vào pH được khảo sát ở pH 4-6 (hình 5a). Hiệu suất hấp phụ tăng 35% (từ 23,85 đến 58,85%) và dung lượng hấp phụ tăng khoảng 2,46 lần (từ 11,925 đến 29,425 mg/g). Dung lượng hấp phụ của ion NO_3^- tăng khi pH tăng [25]. Ở môi trường acid, lượng H^+ được thêm vào nên bề mặt chất hấp phụ tích điện dương, nhờ vào lực tương tác tĩnh điện, vật liệu có thể hấp phụ những ion có điện tích âm. Trong nghiên cứu này, pH 6 được lựa chọn là giá trị phù hợp cho các khảo sát tiếp theo [25]. Hiệu suất hấp phụ nitrate cũng đã đạt tối ưu tại pH 5 khi sử dụng composite của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{bentonite}$ và zeolite Clinoptilolite được chức năng hóa bề mặt là chất hấp phụ [25], [26].

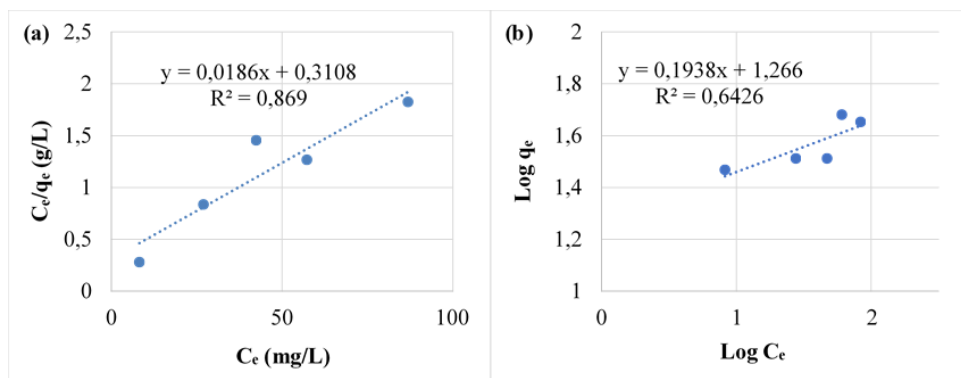


Hình 5. Ảnh hưởng của pH (a), khối lượng composite(b), nồng độ ion nitrate (c) và thời gian (d) đến khả năng hấp phụ NO_3^-

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ (hình 5b) cho thấy khi tăng khối lượng từ 0,02-0,2 g, hiệu suất hấp phụ tăng 16,05% (từ 58,85% đến 70,1%) và dung lượng hấp phụ giảm 8,38 lần (từ 29,43 mg/g đến 3,51 mg/g). Khi khối lượng chất hấp phụ tăng từ 0,02-0,1 g, dung lượng hấp phụ giảm từ 29,43-6,88 mg/g. Hiệu suất hấp phụ dao động tăng từ 58,85-68,8% là do số tâm hấp phụ đã đủ. Hiệu suất tiếp tục tăng và đạt 70,1% ở khối lượng 0,2 g nhưng dung lượng hấp phụ chỉ đạt 3,51 mg/g. Điều này là do tăng khối lượng vật liệu thì số tâm hấp phụ được bổ sung dẫn đến hiệu suất hấp phụ tăng. Vì vậy, tăng khối lượng composite nhưng hàm lượng NO_3^- không đổi và hệ đã đạt trạng thái cân bằng nên dung lượng giảm. Dựa vào sự tương quan giữa hiệu suất và dung lượng hấp phụ, khối lượng chất hấp phụ là 0,02 g đã được lựa chọn.

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch NO_3^- đến quá trình hấp phụ (hình 5c) cho thấy khi tăng nồng độ từ 20-80 mg/L, hiệu suất hấp phụ giảm từ 58,85%-17,86% và dung lượng hấp phụ tăng. Nồng độ ion NO_3^- thấp sẽ dễ dàng hấp phụ lên vật liệu nên hiệu suất xử lý đạt hiệu quả cao. Khi nồng độ dung dịch cao, các ion NO_3^- trong dung dịch tương đối nhiều dẫn đến hiệu suất xử lý thấp. Ở nồng độ dung dịch cao, các ion NO_3^- tồn tại nhiều và dễ dàng hấp phụ lên bề mặt composite, dẫn đến dung lượng hấp phụ tăng dần. Tuy nhiên, khi nồng độ dung dịch quá cao (100 mg/L), các ion NO_3^- trong dung dịch có xu hướng cạnh tranh với các ion đã được hấp phụ lên bề mặt vật liệu, do đó nhận thấy hiệu suất và dung lượng hấp phụ giảm đồng thời. Xu hướng của nghiên cứu này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu xử lý nitrate khác [25], [26]. Nồng độ nitrate 20 mg/L được lựa chọn cho khảo sát tiếp theo.

Khả năng hấp phụ NO_3^- của composite được khảo sát từ 20-60 phút (hình 5d). Dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng từ 20-40 phút. Ở 40 phút, hiệu suất và dung lượng hấp phụ đạt trạng thái cân bằng lần lượt tại 72,55% và 36,28 mg/g. Khi kéo dài thời gian hấp phụ (>40 phút), hiệu suất và dung lượng gần như không thay đổi, do đó thời gian hấp phụ cần thiết là 40 phút.



Hình 6. Đường đẳng nhiệt (a) Langmuir và (b) Freundlich

Hình 6 thể hiện đồ thị của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ dựa trên lý thuyết Langmuir và Freundlich. Từ kết quả tính toán, hệ số hồi quy của phương trình Langmuir $R^2 = 0,8694$ lớn hơn hệ số hồi quy của phương trình Freundlich, do đó quá trình hấp phụ phù hợp với lý thuyết đẳng nhiệt Langmuir. Quá trình hấp phụ trong nghiên cứu này là hấp phụ đồng nhất, đơn lớp, độc lập, không có sự tương tác lẫn nhau, tức là quá trình hấp phụ và giải hấp phụ có tốc độ bằng nhau khi đạt trạng thái cân bằng [27], [28].

Bảng 2 trình bày khả năng hấp phụ nitrate của nghiên cứu này so với một số nghiên cứu khác. Nhìn chung khả năng hấp phụ của vật liệu zeolite NaX/ Fe_3O_4 khá tốt. Tuy vật liệu sử dụng nguồn tiền chất là phụ phẩm RHA nhưng hiệu suất hấp phụ (72,55%) và dung lượng hấp phụ cực đại (53,76 mg/g) khá cao so với các nghiên cứu đã công bố. Trong nghiên cứu này, thời gian hấp phụ khá ngắn, đồng thời khối lượng vật liệu sử dụng ít hơn so với một số nghiên cứu khác. Điều này giúp tiết kiệm nguyên liệu và có ý nghĩa về mặt kinh tế. Tuy nhiên, điều kiện tối ưu để đạt hiệu suất và dung lượng hấp phụ này chỉ ở nồng độ thấp (20 mg/L).

Bảng 2. So sánh khả năng hấp phụ nitrate của nghiên cứu này và các nghiên cứu khác

Vật liệu	Tiền chất	Điều kiện hấp phụ				$q_{\max}$ (mg/g)	H (%)	TLTK
		pH	Nồng độ (mg/L)	Khối lượng (g/L)	Thời gian (phút)			
Zeolite Clinoptilolite	Thương mại	5	50	16	180	21,66	37,01	[26]
Fe ₃ O ₄ /bentonite	Thương mại	5	30	12	90	6,44	79,00	[25]
Zeolite modified potassium permanganate	Thương mại	5	150	2	60	6,70	60,00	[29]
NaX/Fe ₃ O ₄	Tro trấu	6	20	0,4	40	53,76	72,55	Nghiên cứu này

4. Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công composite NaX/Fe₃O₄ với tỷ lệ khối lượng zeolite NaX:Fe₃O₄ = 1:1,5 (g/g) trong 2 giờ khuấy trộn, ở nhiệt độ phòng, sử dụng TEOs là chất đề liên kết. Các hạt composite có dạng hình cầu và kích thước khá đồng đều, diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ rỗng lần lượt là 322,449 m²/g và 32,4 Å. Điều kiện tối ưu để composite có thể xử lý ion NO₃⁻ ở pH 6, nồng độ 20 mg/L, khối lượng vật liệu 0,02 g, thời gian hấp phụ 40 phút, với dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ lần lượt là 36,28 mg/g và 72,55%. Nghiên cứu tạo tiền đề cho các nghiên cứu xử lý nitrate trong tương lai.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 103.02-2020.64. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] P. Loganathan, S. Vigneswaran and J. Kandasamy, "Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents—a review," *Journal of Environmental Management*, vol. 131, pp. 363-374, 2013.
- [2] M. AL-Housni¹, A.H. Hussein, D. Yeboah, R. A. Khaddar, B. Abdulhadi, A. A. Shubbar, and K.S. Hashim, "Electrochemical removal of nitrate from wastewater," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 888, no. 1, 2020, Art. no. 012037.
- [3] T. T. Nguyen, H. M. P. Nguyen, N. T. T. Ho, T. B. T. Pham, T. K. C. Nguyen, V. N. Le, T. T. Nguyen, and X. A. T. Trinh, "Synthesis of SiO₂ nanoparticles from rice husk ash by precipitation method," (in Vietnamese), *Can Tho University Journal of Science*, vol. 32, pp. 120-124, 2014.
- [4] V. H. Le, C. N. H. Thuc, and H. H. Thuc, "Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method," *Nanoscale Research Letters*, vol. 8, no. 1, pp. 1-10, 2013.
- [5] L. Yuan, C. Song, and G. J. Yan, "Some research on the magnetic X zeolite composites," *Advanced Materials Research*, vol. 311, pp. 2040-2047, 2011.
- [6] A. Gaffer, A. A. Al Kahlawy, and D. Aman, "Magnetic zeolite-natural polymer composite for adsorption of chromium (VI)," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 26, no. 4, pp. 995-999, 2017.
- [7] T. Pambudi, E. Wahyuni, and M. Mudasir, "Recoverable adsorbent of natural zeolite/Fe₃O₄ for removal of Pb (II) in water," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 11, no. 1, pp. 69-78, 2020.
- [8] H. Jiang, P. Chen, S. Luo, X. Tu, Q. Cao, and M. Shu, "Synthesis of novel nanocomposite Fe₃O₄/ZrO₂/chitosan and its application for removal of nitrate and phosphate," *Applied Surface Science*, vol. 284, pp. 942-949, 2013.
- [9] S. Perveen, R. Nadeem, M. Iqbal, S. Bibi, R. Gill, R. Saeed, S. Noreen, K. Akhtar, T. M. Ansari, and N. Alfryyan, "Graphene oxide and Fe₃O₄ composite synthesis, characterization and adsorption efficiency evaluation for NO₃⁻ and PO₄³⁻ ions in aqueous medium," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 339, 2021, Art. no. 116746.

- [10] P. L. Tran-Nguyen, K. -P. Ly, L. H. V. Thanh, A. E. Angkawijaya, S. P. Santoso, M.-L. Tsai, and Y.-H. Ju, "Facile synthesis of zeolite NaX using rice husk ash without pretreatment," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 123, pp. 338-345, 2021.
- [11] H. V. T. Luong, N. Y. Nguyen, N. T. C. Tien, N. P. L. Tran, L. N. H. Cao, and T. N. M. Ngo, "The synthesis of nano $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ functionalized with chitosan," (in Vietnamese), *Can Tho University Journal of Science*, vol. 57, no. 2, pp. 10-20, 2021.
- [12] X. Mou, Y. Li, B. Zhang, L. Yao, X. Wei, D. S. Su, and W. Shen, "Crystal phase and morphology controlled synthesis of Fe_2O_3 nanomaterials," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2012, no. 16, pp. 2684-2690, 2012.
- [13] I. Karimzadeh, M. Aghazadeh, M. R. Ganjali, P. Norouzi, T. Doroudi, and P.H. Kolivand, "Saccharide-coated superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles (SPIONs) for biomedical applications: An efficient and scalable route for preparation and in situ surface coating through cathodic electrochemical deposition (CED)," *Materials Letters*, vol. 189, pp. 290-294, 2017.
- [14] S. Setiadi, C. Sundari, V. Aprilia, E. Sumiyanto, I. Noviantia, and A. Ivansyah, "Synthesis of zeolite NaX using elephant grass (*pennisetum purpureum*) as a silica source and its characterization," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1402, no. 6, 2019, Art. no. 066016.
- [15] Z. Majid, A. A. AbdulRazak, and W. A. H. Noori, "Modification of zeolite by magnetic nanoparticles for organic dye removal," *Arabian Journal for Science Engineering*, vol. 44, no. 6, pp. 5457-5474, 2019.
- [16] N. Xu, H. Yan, X. Jiao, L. Jiang, R. Zhang, J. Wang, Z. Liu, Z. Liu, Y. Gu, and F. Gang, "Effect of OH^- concentration on Fe_3O_4 nanoparticle morphologies supported by first principle calculation," *Journal of Crystal Growth*, vol. 547, 2020, Art. no. 125780.
- [17] P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, and S. Satokawa, "Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, no. 1, pp. 440-447, 2009.
- [18] M. Khodadadi, A. Malekpour, and M. Ansaritabar, "Removal of Pb (II) and Cu (II) from aqueous solutions by NaA zeolite coated magnetic nanoparticles and optimization of method using experimental design," *Microporous Mesoporous Materials*, vol. 248, pp. 256-265, 2017.
- [19] R. Bosinceanu and N. Sulitanu, "Synthesis and characterization of $\text{FeO}(\text{OH})/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles encapsulated in zeolite matrix," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 10, no. 12, pp. 3482-3486, 2008.
- [20] J. Cao, Q. Sun, P. Wang, J. Shen, and X. Dai, "Synthesize and characterize of Fe_3O_4 /zeolite 4A magnetic nanocomposite," *Journal of Dispersion Science Technology*, vol. 43, no. 4, pp. 517-525, 2022.
- [21] J. Cao, P. Wang, J. Shen, and Q. Sun, "Core-shell Fe_3O_4 @zeolite NaA as an Adsorbent for Cu^{2+} ," *Materials Chemistry Physics*, vol. 13, no. 21, 2020, Art. no. 5047.
- [22] Munasir and A. Terraninytas, "Synthesis and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ composite with in-situ method: TEOs as SiO_2 NPs precursor," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1171, no. 1, 2019, Art. no. 012050.
- [23] M.-E. Kouli, G. Banis, M. G. Savvidou, A. Ferraro, and E. Hristoforou, "A study on magnetic removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using magnetite/zeolite-X composite particles as adsorbing material," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, no. 8, 2020, Art. no. 2707.
- [24] T. S. El-Din, A. A. Elzatahry, D. M. Aldhayan, A. M. Al-Enizi, and S. S. Al-Deyab, "Synthesis and characterization of magnetite zeolite nano composite," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 6, pp. 6177-6183, 2011.
- [25] M. Khatamian, B. Divband, and R. Shahi, "Ultrasound assisted co-precipitation synthesis of Fe_3O_4 /bentonite nanocomposite: performance for nitrate, BOD and COD water treatment," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 31, 2019, Art. no. 100870.
- [26] A. Azari, A. H. Mahvi, S. Naseri, K. R. Rezaei, and M. Saberi, "Nitrate removal from aqueous solution by using modified clinoptilolite zeolite," *Archives of Hygiene Sciences*, vol. 3, no. 1, pp. 21-29, 2014.
- [27] K.Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 1, pp. 2-10, 2010.
- [28] O. Hamdaoui and E. Naffrechoux, "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, no. 1-2, pp. 381-394, 2007.
- [29] A. Mohsenibandpei, A. Alinejad, H. Bahrami, and M. Ghaderpoori, "Water solution polishing of nitrate using potassium permanganate modified zeolite: parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis," *Global Nest Journal*, vol. 18, no. 3, pp. 546-58, 2016.