



Nghiên cứu khả năng hấp phụ chất màu Congo đỏ của vật liệu nanocomposite $x\text{CoFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{TiO}_2-5\%\text{La}$

Study on the adsorption capacity Congo Red of nanocomposite $x\text{CoFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{TiO}_2-5\%\text{La}$

Đặng Thị Minh Huệ*, Hoàng Thị Chiện, Nguyễn Thị Tuyết Mai, Trần Vĩnh Hoàng, Trần Thị Thu Huyền, Nguyễn Kim Ngà, Huỳnh Đăng Chính

Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

*Email: hue.dangthiminh@hust.edu.vn

Hội thảo "Khoa học và Công nghệ Hóa vô cơ lần thứ V" - Hà Nội 2021

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 20/6/2021

Published: 30/6/2021

Keywords:

CoFe_2O_4 , TiO_2 , adsorption, surfaces, nano composite, organic dyes.

ABSTRACT

In this paper, nanocomposite materials of $x\text{CoFe}_2\text{O}_4/(1-x)(\text{TiO}_2-5\%\text{La})$ ($x = 0.2$) were synthesized in a two-step procedure, combining a co-precipitation and hydrothermal methods. The morphological and structural characteristics of the material were studied through XRD, SEM, EDS, BET measurements. The materials showed the high adsorption capacity for a organic dye - Congo Red (CGR). The adsorption efficiency reaches 99.34% after 10 minutes of treatment process, with the amount of adsorbent used is 0.04g /100ml of solution of 32 $\mu\text{mol/l}$ CGR.

Giới thiệu chung

Hiện nay, các ngành công nghiệp như công nghiệp dệt nhuộm, thuốc da, giấy, mỹ phẩm... đã góp phần quan trọng thúc đẩy sự phát triển kinh tế-xã hội, tuy nhiên, vấn đề đi kèm là nguy cơ ô nhiễm môi trường do một lượng lớn chất màu được tìm thấy trong nước thải của các nhà máy trên. Các chất màu hữu cơ bền vững khi không được xử lý hoặc xử lý không triệt để sẽ gây ô nhiễm nguồn nước, ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người và hệ sinh thái trong nước [1-4].

Vì vậy, việc nghiên cứu các phương pháp xử lý hiệu quả chất màu hữu cơ là vấn đề được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước tập trung hướng đến. Trong đó, bên cạnh quá trình quang xúc tác bán dẫn [4,5], quá trình hấp phụ [6,7] cũng đã cho thấy tính quan

trọng và hiệu quả trong lĩnh vực xử lý nước và nước thải.

Thời gian gần đây, vật liệu ferrites kim loại chuyển tiếp MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \dots$) hiện đang thu hút được rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học bởi các thuộc tính vượt trội như khả năng hấp phụ cao, sự ổn định tốt đối với ánh sáng, độc tính thấp... [3,5,8]. Các hạt spinel MFe_2O_4 kích thước nano với diện tích bề mặt riêng lớn thể hiện khả năng hấp phụ cao các ion kim loại và các chất màu hữu cơ trong nước thải [9]. Mặt khác, do tính chất siêu thuận từ tốt, việc thu hồi và tái sử dụng vật liệu spinel MFe_2O_4 sau quá trình hấp phụ được thực hiện dễ dàng và hiệu quả. Khả năng thu hồi và tái sử dụng vật liệu có ý nghĩa quan trọng giúp giảm chi phí của quá trình hấp phụ xử lý nước thải, đồng thời hạn chế hiện tượng gây ô nhiễm thứ cấp nguồn nước [10].

Bên cạnh đó, titan dioxit (TiO_2) với đặc điểm không độc và tiềm năng ứng dụng phong phú, không chỉ được biết đến như một vật liệu quang xúc tác "xanh" có độ bền quang hóa tuyệt vời mà còn là một trong những vật liệu có khả năng hấp phụ cao các chất hữu cơ, chất màu hữu cơ [11,12].

Những thành tựu trong nghiên cứu vật liệu mới, trong đó có vật liệu nanocomposit, là cơ sở vững chắc giúp các nhà khoa học đóng góp cho nỗ lực gìn giữ môi trường, bảo vệ trái đất và sức khỏe con người. Các phương pháp mới trong tổng hợp hạt nano TiO_2 gắn kết với cấu trúc spinel MFe_2O_4 mở ra nhiều cơ hội thú vị cho các ứng dụng tiên tiến trên cơ sở vật liệu nanocomposit $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, đặc biệt là trong lĩnh vực quang xúc tác và hấp phụ xử lý môi trường. Trong nghiên cứu trước của chúng tôi, vật liệu nanocomposit $x\text{CoFe}_2\text{O}_4/(1-x)(\text{TiO}_2-5\%\text{La})$ ($x=0,2$; theo tỷ lệ số mol) đã được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt, thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao cho phản ứng phân hủy chất màu Methylene Blue trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Trong nghiên cứu này, các đặc trưng hình thái, cấu trúc của vật liệu trên tiếp tục được nghiên cứu và hiệu quả xử lý chất màu hữu cơ của vật liệu tiếp tục được chứng minh qua khả năng hấp phụ cao chất màu Congo đỏ (Congo Red - CGR).

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu thuộc loại tinh khiết phân tích gồm: Tetraisopropyl Titanat $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ (Merck); Lanthanum (III) nitrat hexahydrate $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck); Cobalt (II) nitrate hexahydrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck); Ferrite (III) nitrate nonahydrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck); Acetylaceton $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (Merck); Etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Merck); nước cất 2 lần.

Chế tạo vật liệu

Tổng hợp $\text{TiO}_2-5\%\text{La}$

Chuẩn bị dung dịch A gồm etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), acetylaceton ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$), và tetra isopropyl orthotitanat $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ (TPOT) khuấy đều. Dung dịch B gồm etanol, acetylaceton và La^{3+} (với số mol của La^{3+} bằng 5% số mol của Ti^{4+}) khuấy trên máy khuấy từ. Thêm nước cất vào dung dịch B, tiếp tục rồi khuấy thêm 30 phút. Nhỏ từ từ dung dịch B vào dung dịch A được dung dịch C. Khuấy đều C trong 30 phút, sau đó, cho hỗn hợp đi thủy nhiệt ở 180°C trong 12 giờ. Kết tủa thu

được đem lọc, rửa bằng nước cất 2 lần, sấy và nghiền mịn.

Tổng hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4-\text{TiO}_2-5\%\text{La}$ ($x=0,2$)

Cân một lượng thích hợp CoFe_2O_4 đem phân tán trong etanol. Nhỏ từ từ hỗn hợp vào dung dịch C trong quá trình tổng hợp $\text{TiO}_2-5\%\text{La}$ ở trên, khuấy tiếp hỗn hợp trong 30 phút rồi đem đi thủy nhiệt ở 180°C trong 12 giờ. Kết tủa thu được đem lọc, rửa bằng nước cất 2 lần, sấy và nghiền mịn thu được mẫu bột $x\text{CoFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{TiO}_2-5\%\text{La}$.

Khảo sát khả năng hấp phụ chất màu Congo đỏ của vật liệu $x\text{CoFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{TiO}_2-5\%\text{La}$ ($x=0,2$)

Cân chính xác lượng chất hấp phụ cần cho thí nghiệm. Thêm dung dịch chất màu Congo đỏ (Congo Red - CGR) nồng độ $32 \mu\text{mol/l}$. Dung dịch hỗn hợp được khuấy nhẹ trên máy khuấy từ. Sau các khoảng thời gian thí nghiệm, 5 ml dung dịch được trích ra, và đem phân tích trắc quang để xác định nồng độ còn lại của CGR. Dung lượng hấp phụ q được xác định bởi công thức:

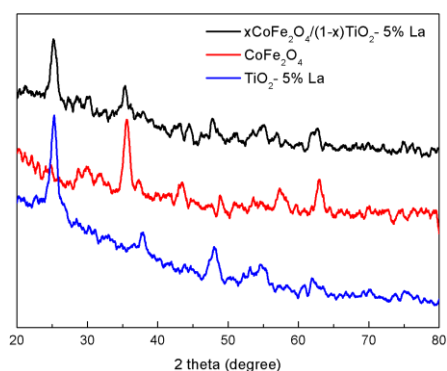
$$q_e = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \text{ (mg / g)}$$

Trong đó: q_e : Dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); C_0 , C_t : nồng độ CGR ban đầu và sau khi hấp phụ (mg/L); V : thể tích dung dịch CGR (L); m : khối lượng của vật liệu hấp phụ (g)

$$\text{Hiệu suất hấp phụ: } E(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \cdot 100\%$$

Đặc trưng cấu trúc của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp nhiễu xạ tia X mẫu bột trên hệ nhiễu xạ Brucker D8 Advance tại Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội, với bức xạ Cu-K α bước sóng $\lambda=1,540560\text{\AA}$ ở nhiệt độ phòng. Hình thái bề mặt của vật liệu được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét Hitachi S4800 tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung Ương. Phổ UV-VIS của các dung dịch chất màu CGR trong quá trình khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu được đo trên máy Spectrometer Agilent 8453 tại Bộ môn Hóa Vô cơ - Đại cương, Đại học Bách Khoa Hà Nội.

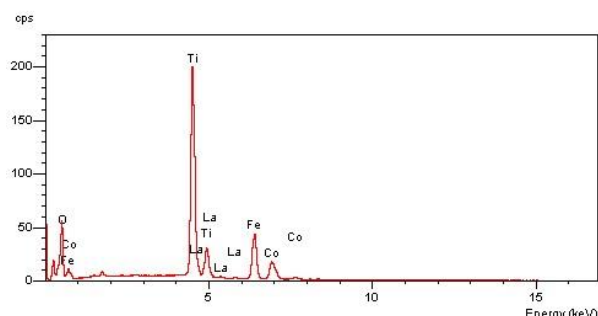
Kết quả và thảo luận



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của TiO₂-5%La, CoFe₂O₄ và xCoFe₂O₄/(1-x)TiO₂-5%La (x=0,2)

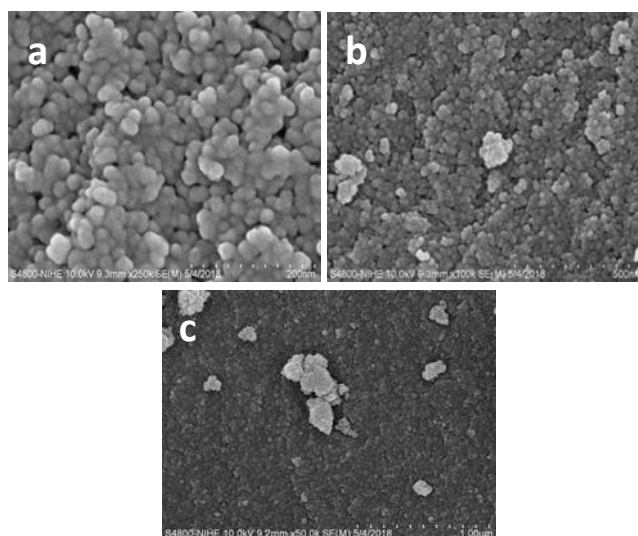
Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu bột TiO₂-5%La, CoFe₂O₄, và xCoFe₂O₄/(1-x)TiO₂-5%La (x=0,2) được thể hiện trên hình 1. Kết quả cho thấy, giản đồ nhiễu xạ của mẫu bột TiO₂-5%La có các pic ở các góc 2θ ≈ 25,40; 38; 48; 54; 62,73° được quy cho ứng với các mặt mạng (101); (004); (200); (105); (204) của tinh thể TiO₂ pha anatase (JCPDS 21-1272- thẻ phổ chuẩn TiO₂), ngoài ra không nhận thấy sự xuất hiện của các pha khác. Giản đồ nhiễu xạ của mẫu bột CoFe₂O₄ có vị trí các đỉnh nhiễu xạ ở các góc 2θ ≈ 30,1; 35,4; 43,13; 57,4; 63,1° được quy cho ứng với các mặt mạng (220); (311); (400); (511); (440) của tinh thể CoFe₂O₄ (JCPDS số 22-1086 thẻ phổ chuẩn CoFe₂O₄). Giản đồ XRD của xCoFe₂O₄ cũng không thấy có sự xuất hiện của các pha khác, nên có thể kết luận vật liệu xCoFe₂O₄ chế tạo được là đơn pha. Trong mẫu vật liệu tổ hợp xCoFe₂O₄/(1-x)TiO₂-5%La (x=0,2), quan sát được sự xuất hiện các pic đặc trưng cho cả hai pha TiO₂ anatase và CoFe₂O₄ ở các vị trí góc 2θ ≈ 25,40; 30,1; 48; 54; 63°.

Hình 2 trình bày phổ EDS của vật liệu xCoFe₂O₄/(1-x)TiO₂-5%La (x=0,2). Phổ EDS cho thấy, các nguyên tố Co, Fe, O, Ti đều có mặt trong thành phần vật liệu.



Hình 2: Phổ EDS mẫu xCoFe₂O₄/(1-x)TiO₂-5%La (x=0,2)

Hình thái của vật liệu xCoFe₂O₄/(1-x)TiO₂-5%La (x=0,2) được trình bày trên hình 3. Ảnh SEM cho thấy các hạt có kích thước nhỏ, đồng đều.



Hình 3: Ảnh SEM của mẫu xCoFe₂O₄/(1-x)TiO₂-5%La (x=0,2) với các độ phân giải khác nhau (3a, 3b), mẫu TiO₂-5%La (3c).

Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ chất màu CGR của vật liệu được nghiên cứu bao gồm ảnh hưởng của khối lượng vật liệu và pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ

Để nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến dung lượng hấp phụ q, chúng tôi đã tiến hành các thí nghiệm như đã mô tả trong phần thực nghiệm về khảo sát khả năng hấp phụ chất màu Congo đỏ của vật liệu xCoFe₂O₄/(1-x)TiO₂-5%La (x=0,2), với khối lượng chất hấp phụ xCoFe₂O₄/(1-x)TiO₂-5%La là 0,02; 0,04; 0,06 và 0,08 g/100 ml dung dịch CGR 32 μmol/l. Kết quả cho thấy khi thay đổi khối lượng chất hấp phụ từ 0,02-0,08 g/100ml dung dịch CGR 32 μmol/l, độ hấp phụ q thay đổi từ 11,007-11,112 mg/g, hiệu suất hấp phụ thay đổi từ 98,85-99,79%.

Bảng 1: Ảnh hưởng khối lượng vật liệu đến độ hấp phụ q

m(g)	C _o (mg/l)	C _{cb} (mg/l)	q _e (mg/g)	E(%)
0.02	2.227	0.0257	11.007	98.85
0.04	2.227	0.0147	11.061	99.34
0.06	2.227	0.0093	11.130	99.58
0.08	2.227	0.0046	11.112	99.79

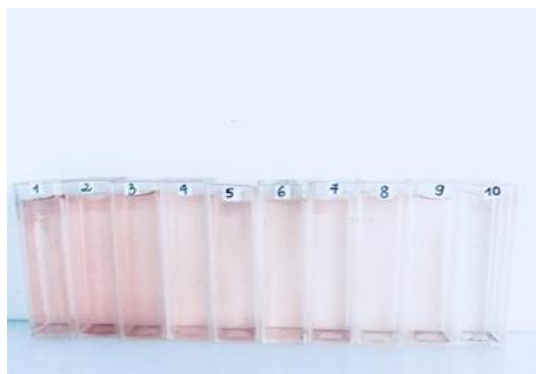
Như vậy, ngay ở khối lượng chất hấp phụ sử dụng là 0,02g/100ml dung dịch CGR 32 μmol/l thì hiệu suất hấp phụ đã đạt đến 98,85%. Hiệu suất hấp phụ đạt 99,34% khi khối lượng chất hấp phụ sử dụng là

0,04g/100ml dung dịch CGR 32 $\mu\text{mol/l}$, và thay đổi không nhiều khi tăng khối lượng chất hấp phụ đến 0,06 và 0,08g/100ml dung dịch CGR 32 $\mu\text{mol/l}$. Do đó, chúng tôi chọn khối lượng vật liệu hấp phụ $x\text{CoFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{TiO}_2\text{-5\%La}$ ($x=0,2$) là 0,04g/100ml dung dịch CGR 32 $\mu\text{mol/l}$ cho các nghiên cứu tiếp theo.

Thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu với chất màu CRG được trình bày trong bảng 2. Kết quả cho thấy, cân bằng hấp phụ đạt được sau 10 phút.

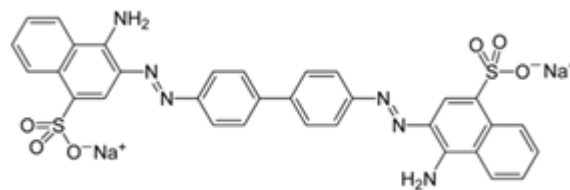
Bảng 2: Thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Thời gian (phút)	C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)
1	2.227	0.146	10.403
2	2.227	0.135	10.461
3	2.227	0.126	10.504
4	2.227	0.122	10.526
5	2.227	0.113	10.571
6	2.227	0.103	10.619
7	2.227	0.079	10.739
8	2.227	0.063	10.82
9	2.227	0.042	10.926
10	2.227	0.020	11.036



Hình 5: Hình ảnh dung dịch chất màu CRG sau các thời gian hấp phụ khác nhau từ 1-10 phút

Ảnh hưởng của pH dung dịch đến quá trình hấp phụ được trình bày trong bảng 3. Dung dịch CGR được điều chỉnh pH trong khoảng từ 3 đến 10. Kết quả cho thấy, trong môi trường kiềm, hiệu suất hấp phụ giảm đáng kể so với môi trường trung tính và axit. Hiệu suất hấp phụ đạt cao nhất trong môi trường trung tính (pH=7).



Hình 4: Công thức cấu tạo của chất màu Congo Red

Bảng 3: Ảnh hưởng của pH dung dịch CGR đến quá trình hấp phụ

pH	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	E (%)
3	2.227	0.0439	10.916	98.03
5	2.227	0.0486	10.892	97.82
7	2.227	0.0257	11.007	98.85
8	2.227	0.2256	10.007	89.87
10	2.227	0.2419	9.926	89.13

Tính chất bề mặt của vật liệu phụ thuộc vào pH của dung dịch và có liên quan đến giá trị pH của điểm điện tích không (pH_{ZPC}) của vật liệu.

Điểm đẳng điện của TiO_2 có giá trị khác nhau trong một dải pH, phụ thuộc vào điều kiện chế tạo vật liệu, kích thước hạt... Nhìn chung, giá trị pH_{ZPC} của TiO_2 dao động trong khoảng từ 4-7 [14]. Với giá trị pH lớn hơn pH_{ZPC} , bề mặt xúc tác tích điện âm dễ dàng hấp phụ các cation từ dung dịch. Trong điều kiện ngược lại, các anion trong dung dịch sẽ bị hấp phụ.

Trong nghiên cứu này, khả năng hấp phụ chất màu CGR của vật liệu tổ hợp $x\text{CoFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{TiO}_2\text{-5\%La}$ ($x=0,2$) được nghiên cứu trong khoảng giá trị pH thay đổi từ 3-10. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ CGR giảm khi tăng pH của dung dịch. Mặt khác, từ cấu tạo phân tử của CGR, ta thấy đây là chất màu anion. Từ kết quả thu được có thể dự đoán điểm pH_{ZPC} của vật liệu tổ hợp $x\text{CoFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{TiO}_2\text{-5\%La}$ có giá trị nhỏ hơn 7. Tại pH=7, bề mặt vật liệu có điện tích dương, và khả năng hấp phụ chất màu của vật liệu lúc này là lớn nhất. Ở các giá trị pH nhỏ hơn pH_{ZPC} , hiệu suất hấp phụ chất màu lại giảm, điều này có thể giải thích do khi giảm pH, các nhóm chức $-\text{NH}_2$ trong phân tử chất màu bị cation hóa chuyển thành $-\text{NH}_3^+$ làm giảm khả

năng hấp phụ trên bề mặt vật liệu mang điện tích dương.

Kết luận

Đã tổng hợp thành công hệ vật liệu tổ hợp $x\text{CoFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{TiO}_2-5\%\text{La}$ theo quy trình hai bước kết hợp giữa phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt. Các đặc trưng vật liệu được nghiên cứu qua giản đồ XRD, ảnh hiển vi điện tử quét SEM, phổ EDS. Vật liệu có khả năng hấp phụ tốt chất màu Congo đỏ (Congo Red - CGR). Hiệu suất hấp phụ đạt 99,34% sau 10 phút, với khối lượng vật liệu hấp phụ sử dụng là 0,04g/100ml dung dịch CGR 32 $\mu\text{mol/l}$.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2020-PC-217.

Tài liệu tham khảo

1. A. Siddiqa, D. Masih, D. Anjum, M. Siddiq, J. Environ. Sci. 37(2015) 100-109. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.04.024>
2. A.-R. Tanyi, A.-I. Rafieh, P. Ekaneyaka, A.-L. Tan, D.-J. Young, Z. Zheng, C. Vijila, G.-S. Subramanian, R.-L.-N. Chandrakanthi, Electrochim. Acta. 178 (2015) 240-248. <https://10.1016/j.electacta.2015.07.172>
3. P. Sathishkumar, R.-V. Mangalaraja, S. Anandan, M. Ashokkumar, Chem. Eng. J. 220(2013) 302-310. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.036>
4. R.-S. Thakur, R. Chaudhary, C. Singh, J. Renew. Sustain. Ener. 2(2010) 042701. <https://doi.org/10.1063/1.3467511>
5. V.-S. Munagapati, D.-S. Kim, J. Mole. Liquids 220(2016) 540-548. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.119>
6. A.-T. Ojedokun, O.-S. Bell, Appl. Water Sci. 7 (2017) 1965-1977. <https://10.1007/s13201-015-0375-y>
7. L. Wang, J. Li, Y. Wang, L. Zhao, Q. Jiang, Chem. Eng. J. 181(2012) 72-79. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.088>
8. H. T. M. Dang, D. V. Trinh, N. K. Nguyen, T. T. T. Le, D. D. Nguyen, H. V. Tran, M. H. Phan, C. D. Huynh, J. Nanosci. Nanotech. 18(2018) 7850-7857. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15542>
9. M.-F. Butman, N.-L. Ovchinnikov, N.-S. Karasev, N.-E. Kochkina, A.-V. Agafonov, A.-V. Vinogradov, Beilstein J. Nanotechnol. 9(2018) 364-378. <https://10.3762/bjnano.9.36>
10. A.-G. Thomas, K.-L. Syres, Chem. Soci. Reviews 41(2012) 4207-4217. <https://doi.org/10.1039/C2CS35057B>
11. Hue D. T. M., Mai N. T. T., Chau T. V., Huyen T. T. T., Lan N. T., Luyen T. T., Hoang T. V., Chinh. H. D., Vietnam Journal of Chemistry 56(2018) 8-12.
12. M. Kosmulski, J. Colloid Int. Sci. 337(2009) 439-448. <https://10.1016/j.jcis.2009.04.072>