



## Nghiên cứu chế tạo $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ độ tinh khiết cao, ứng dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý chất màu Rhodamine B

### Research and manufacture of high purity $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , applied as an adsorbent to treat Rhodamine B pigment

Vương Thành Chung<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Tú Oanh<sup>2</sup>, La Thế Vinh<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Trung tâm ứng phó sự cố và An toàn hóa chất, Bộ Công thương

<sup>2</sup>Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội

\*Email: [vinh.lathe1@hust.edu.vn](mailto:vinh.lathe1@hust.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 05/7/2022

Accepted: 27/9/2022

Published: 30/6/2023

#### Keywords:

$\text{Al}(\text{OH})_3$  Tan Rai,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , surface change adjustment, SDS adsorption

#### ABSTRACT

In the present study,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  was fabricated from Tan Rai alumina hydroxide by some following steps: purifying alumina hydroxide by HCl solution 5% to remove impurities, dissolving alumina hydroxide by HCl 25% to obtain  $\text{AlCl}_3$  solution and then react  $\text{AlCl}_3$  with  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  to get AACH, decomposition of AACH at  $500^\circ\text{C}$  to produce  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . After that, Sodium dodecyl sulfate (SDS) was used to modify  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface to increased the surface area. The material will be used to removal Rhodamine B from waste water.

The study shown that the modified  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  has a large specific surface area. The Rhodamine B in waste water can be completely treated by modified  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $\text{pH} = 7$ , adsorption time 20 minutes, Rhodamine B concentration = 10 ppm with the amount of adsorbent used is 5 mg/mL.

#### Giới thiệu chung

Các chất màu hữu cơ khó phân hủy là một trong những chất ô nhiễm phổ biến ở Việt Nam và trên thế giới. Các chất màu này được thải ra từ nhiều ngành công nghiệp như sơn, dệt nhuộm, giấy, mỹ phẩm... [1] Các chất màu hữu cơ khó phân hủy thường có độc tính cao, khi thải ra môi trường gây ảnh hưởng lớn đến sức khỏe con người và môi trường sinh thái [2]. Có nhiều phương pháp để xử lý các chất màu hữu cơ như phương pháp hấp phụ, sử dụng xúc tác quang, oxi hóa điện hóa, đông tụ, phân hủy sinh học... [3-8]. Trong đó hấp phụ là một trong những phương pháp có thể xử lý thuốc nhuộm ion và có giá thành thấp.

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  là vật liệu có diện tích bề mặt riêng cao, cấu trúc xốp đồng đều [9, 10]. Tuy nhiên,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  có mật độ điện tích âm thấp ở pH trung tính [7] do đó cần phải sử dụng chất hoạt động bề mặt để tăng khả năng xử lý chất ô nhiễm. Natri dodecyl sulfate (SDS) là một trong những chất thường được sử dụng để tăng khả năng hấp phụ trong xử lý thuốc nhuộm hữu cơ.

Bài báo này nghiên cứu loại bỏ chất màu Rhodamine B bằng vật liệu hấp phụ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  chế tạo từ nhôm hydroxit Tân Rai, được biến tính bằng SDS. Nghiên cứu đã sử dụng các phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ tia X (XRD), đo diện tích bề mặt (BET) và phương pháp phổ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) để xác định đặc tính hình thái bề mặt, cấu trúc, diện tích bề

mặt riêng, độ hấp thụ quang của vật liệu, của dung dịch trước và sau khi hấp phụ.

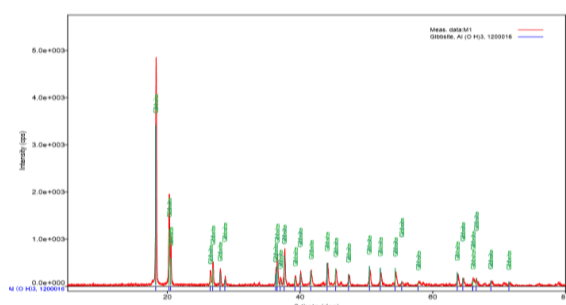
### Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

#### Hóa chất và vật liệu

Hóa chất thí nghiệm gồm nhôm hydroxit Tân Rai (bảng 1, hình 1), CH<sub>3</sub>COOH (99,5%, AR), HCl (37%, AR), NaOH (99%, AR), dung dịch NH<sub>3</sub> (25%, AR), Natri dodecyl sulfate (99,9%, AR), nước cất.

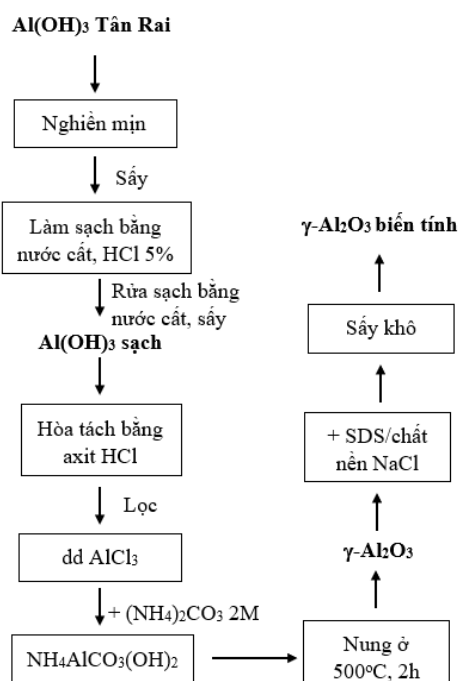
Bảng 1: Thành phần hóa học nhôm hydroxit Tân Rai

Thành phần hóa học (% khối lượng)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	CaO
Al(OH) <sub>3</sub> Tân Rai	64,992	0,367	0,136	0,097



Hình 1: Giải đồ nhiễu xạ tia X nhôm hydroxit Tân Rai

#### Phương pháp nghiên cứu



Hình 2: Sơ đồ chế tạo γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biến tính SDS từ nhôm hydroxit Tân Rai

Vật liệu γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biến tính SDS được tổng hợp từ nhôm hydroxit Tân Rai theo quy trình như hình 2. Nhôm hydroxit Tân Rai ban đầu được nghiền mịn, sấy khô, tiến hành làm sạch bằng nước và axit HCl 5% để loại bỏ các tạp chất. Sau đó nhôm hydroxit sạch được hòa tách bằng axit HCl 25%. Dung dịch Al<sup>3+</sup> thu được được pha loãng tới nồng độ 1,5M rồi cho phản ứng với dung dịch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2M để tạo AACH (Amoni Alumium Cacbonat Hydroxit). AACH sau đó được sấy khô, rửa sạch bằng nước cất nhiều lần để loại bỏ hoàn toàn ion Cl<sup>-</sup>, sấy khô. Nung mẫu rắn thu được ở 500°C trong thời gian 2h sau đó nghiền mịn, thu được γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biến tính SDS được chế tạo bằng cách cân một lượng xác định γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cho vào dung dịch SDS 0,01 mol/L (SDS 0,1 mol/L được pha loãng trong chất nền NaCl để có nồng độ 0,01 mol/L). Điều chỉnh pH ở các giá trị khác nhau bằng dung dịch HCl 0,1M và NaOH 0,1M. Lắc mạnh trong 2 giờ để hấp phụ SDS biến tính bề mặt. Vật liệu sau đó được gạn bỏ SDS, rửa lại bằng nước cất 2 lần và sấy khô ở 60°C.

#### Phương pháp xác định đặc trưng của vật liệu

Hình thái cấu trúc bề mặt của vật liệu được xác định bằng phương pháp Hiển vi điện tử quét trên thiết bị Hitachi S-4800 (Nhật).

Sự hình thành pha của vật liệu được xác định bằng phương pháp Nhiễu xạ tia X trên thiết bị D8 ADVANCE (Đức).

Bề mặt riêng của vật liệu được xác định bằng phương pháp đo diện tích bề mặt BET trên thiết bị Gemini VII 2390 (Mỹ).

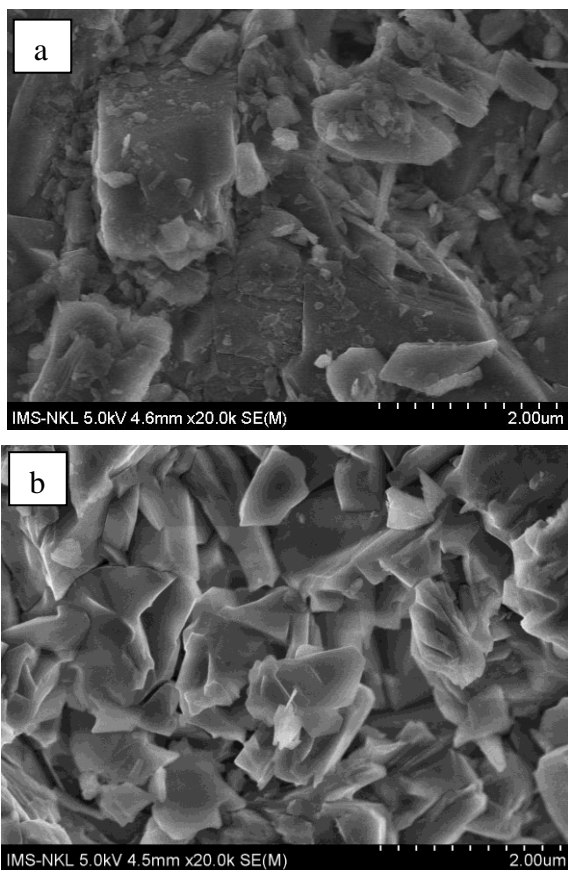
Độ hấp phụ quang được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis trên thiết bị trên thiết bị Cary 100 Conc UV-Vis Spectrophotometer (Anh).

#### Kết quả và thảo luận

##### Làm sạch nhôm hydroxit Tân Rai bằng dung dịch axit HCl 5%

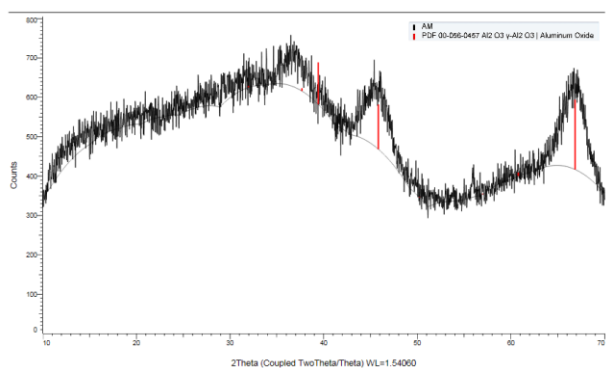
Tiến hành làm sạch nhôm hydroxit bằng nước cất và axit HCl 5%. Sau đó rửa sạch đến môi trường trung tính. Chụp hiển vi điện tử quét mẫu ban đầu và sau khi làm sạch. Kết quả được trình bày ở hình 3.

Kết quả ở hình 3 cho thấy mẫu trước khi làm sạch có lẫn nhiều tạp chất bám trên bề mặt và các hạt Al(OH)<sub>3</sub> vụn do quá trình nghiền gây ra, tuy nhiên sau khi được làm sạch thì trên bề mặt các hạt nhôm hydroxit gần như không còn thấy các tạp chất.



Hình 3: Ảnh SEM mẫu nhôm hydroxit Tân Rai trước (a) và sau khi làm sạch (b)

#### Chế tạo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ nhôm hydroxit Tân Rai



Hình 4. Giải đồ nhiễu xạ tia X của  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

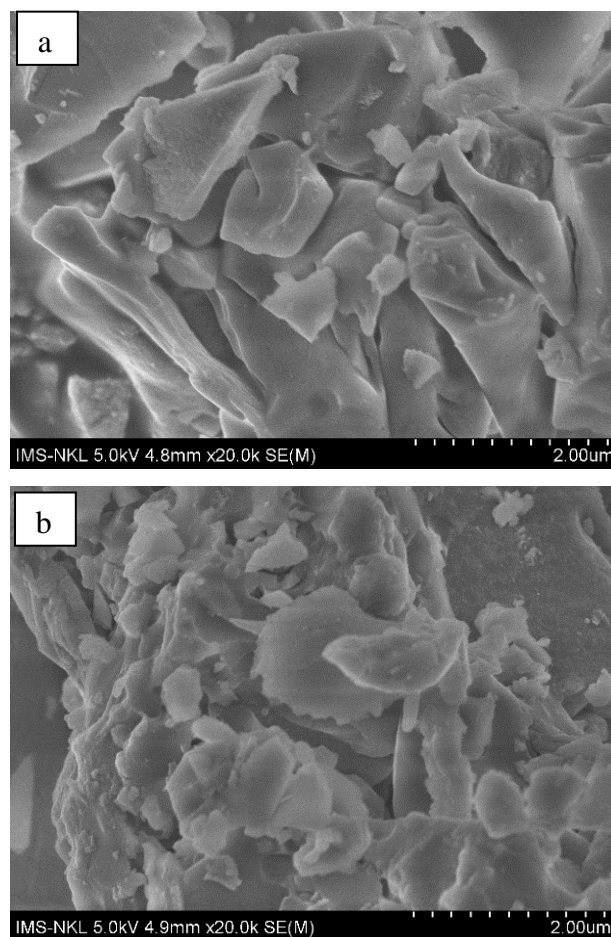
Nhôm hydroxit Tân Rai sau khi được làm sạch, hòa tách bằng dung dịch HCl 25% ở 90°C trong 3 giờ. Dung dịch  $\text{Al}^{3+}$  sau hòa tách được pha loãng đến nồng độ 1,5M, cho phản ứng với  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  2M cho đến khi dung dịch có pH bằng 7. Lọc rửa kết tủa cho đến hết ion  $\text{Cl}^-$  (kiểm tra bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,1M) và sấy khô. Nung ở 500°C trong 3 giờ rồi tiến hành phân tích cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X với tốc độ quét 1°/phút, góc quét 2 $\theta$ , kết quả được trình bày ở hình 4.

Từ giản đồ nhiễu xạ ở hình 2 cho thấy đã xuất hiện các pic có cường độ mạnh nhất trùng với phổ chuẩn của  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (theo Crystallography Open Database) là 39°, 46° và 67°.

Kết quả trên hình 4 chứng tỏ vật liệu chứa chủ yếu là dạng  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Tuy nhiên cường độ pic yếu, độ cao pic thấp, chân pic rộng chứng tỏ mẫu có độ kết tinh chưa cao.

#### Nghiên cứu biến tính $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bằng dung dịch SDS

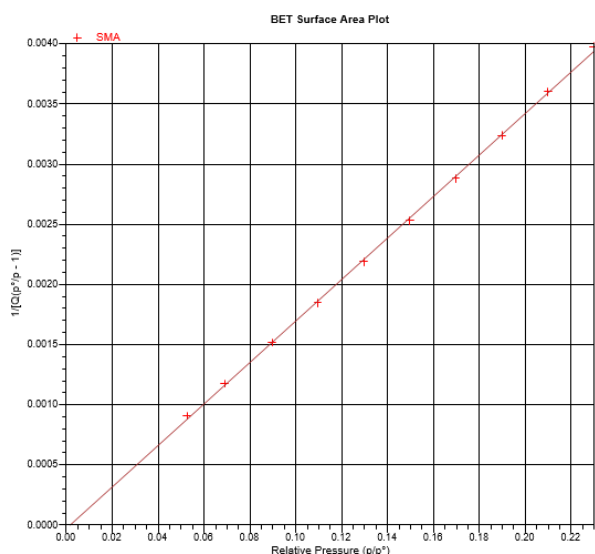
Tiến hành biến tính  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  thu được bằng dung dịch Natri Dodecyl Sulfate (SDS), mẫu sau sấy khô chụp hình thái bề mặt bằng phương pháp hiển vi điện tử quét. Kết quả được trình bày ở hình 5.



Hình 5: Ảnh SEM của  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  trước (a) và sau khi biến tính (b) bằng SDS

Từ hình 5 cho thấy hình thái bề mặt của mẫu trước và sau khi biến tính đã có sự thay đổi rõ rệt. Với độ phóng đại 100.000 lần có thể thấy các hạt  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sau khi được biến tính đã tách rời nhau ra, không còn hiện tượng kết tụ như trước khi biến tính, điều này đã làm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu.

Để xác định bề mặt riêng của vật liệu sau biến tính, đã tiến hành đo diện tích bề mặt riêng bằng phương pháp BET, kết quả được trình bày ở hình 6.



Hình 6. Hấp phụ BET của vật liệu sau biến tính

Kết quả đo BET cho thấy mẫu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  biến tính SDS có diện tích bề mặt riêng là  $252,6023 \text{ m}^2/\text{g}$ . Kết quả này là khá cao, rất thích hợp cho việc sử dụng làm chất hấp phụ.

### Nghiên cứu khả năng hấp phụ dung dịch Rhodamine B của vật liệu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ biến tính SDS

#### Ảnh hưởng của pH dung dịch

Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ RhB trên bề mặt vật liệu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  biến tính bằng SDS được khảo sát ở pH thay đổi từ 1,0 đến 14,0, thời gian hấp phụ là 30 phút, lượng vật liệu là 5 mg/mL, nồng độ RhB là 10 ppm. Kết quả khảo sát được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2: Ảnh hưởng của pH dung dịch RhB đến hiệu suất hấp phụ

pH	Hiệu suất hấp phụ (%)
1	96,42
4	98,35
7	100,00
11	99,89
14	96,84

Kết quả ở bảng 2 cho thấy vật liệu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  biến tính bằng SDS có khả năng hấp phụ tốt chất màu Rhodamine B ở giá trị pH trong khoảng pH = 7 đến 11 (hiệu suất hấp phụ đạt 100%), ở khoảng pH này vật liệu có thể hấp phụ hoàn toàn chất màu.

#### Ảnh hưởng thời gian hấp phụ

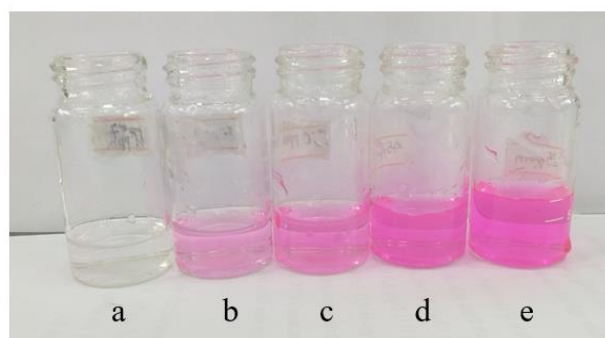
Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu suất hấp phụ RhB trên bề mặt vật liệu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  biến tính bằng SDS được tiến hành ở pH = 7, lượng vật liệu là 5 mg/mL, nồng độ RhB là 10 ppm, thời gian hấp phụ thay đổi từ 0 đến 25 phút. Kết quả khảo sát được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3: Hiệu suất hấp phụ Rhodamine B của vật liệu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  biến tính bằng SDS ở các thời gian khác nhau

Thời gian (phút)	Hiệu suất hấp phụ (%)
0	48,70
0,5	86,40
1	92,10
2	94,12
5	95,89
10	96,47
15	97,20
20	100,00

Từ kết quả thu được cho thấy khi hấp phụ từ 0p đến 2p hiệu suất hấp phụ tăng rõ rệt từ 48.7% đến 94.12%. Sau 2 phút thì thời gian hấp phụ tăng nhưng hiệu suất tăng không đáng kể. Vật liệu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  biến tính SDS hấp phụ hoàn toàn Rhodamine B sau 20 phút. Điều này có thể là do khi bắt đầu hấp phụ, các phân tử thuốc nhuộm Rhodamin B dễ dàng được hấp phụ lên bề mặt vật liệu nên hiệu suất tăng nhanh. Sau 2 phút hấp phụ thì các mao quản hấp phụ đã được lập đầy và hấp phụ gần như đạt cân bằng nên hiệu suất hấp phụ tăng không đáng kể.

#### Ảnh hưởng nồng độ Rhodamine B



Hình 7: Dung dịch Rhodamine B với các nồng độ khác nhau sau 20 phút hấp phụ (a. 10 ppm, b. 15 ppm, c. 20 ppm, d. 25ppm, e. 30 ppm)

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.037>

Tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ RhB của vật liệu ở các nồng độ Rhodamine B thay đổi từ 10 ppm đến 30 ppm, pH dung dịch bằng 7, thời gian phản ứng là 20 phút, lượng chất hấp phụ 5 mg/mL. Kết quả được trình bày ở hình 7.

Từ hình 7 cho thấy sau 20 phút hấp phụ vật liệu  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  biến tính SDS thì dung dịch RhB nồng độ 10 ppm là gần như mất màu hoàn toàn còn các dung dịch có nồng độ cao hơn thì độ màu giảm hơn so với ban đầu.

Như vậy vật liệu  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  biến tính SDS có khả năng hấp phụ tốt chất màu Rhodamine B ở pH bằng 7, thời gian hấp phụ 20 phút, nồng độ Rhodamine B là 10 ppm với lượng chất hấp phụ được sử dụng là 5 mg/mL.

### Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy đã làm sạch được gần như hoàn toàn tạp chất trong nhôm hydroxit Tân Rai bằng cách rửa bằng nước cất và dung dịch HCl 5%.

Đã chế tạo được  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  và biến tính bằng SDS, vật liệu sau khi biến tính có diện tích bề mặt riêng lớn (252,6023 m<sup>2</sup>/g).

Bước đầu nghiên cứu cho thấy vật liệu  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  được biến tính bằng SDS có khả năng hấp phụ tốt chất màu Rhodamine B. Hiệu quả hấp phụ có thể đạt tới 100%

khi hấp phụ ở pH bằng 7, thời gian hấp phụ là 20 phút và nồng độ dung dịch Rhodamin B là 10 ppm.

### Tài liệu tham khảo

1. Adak, A.; Bandyopadhyay, M.; Pal, Sep. Purif. Technol 44 (2005) 139–144.
2. Wong, Y.C.; Szeto, Y.S.; Cheung, W.H.; McKay, G. Langmuir 19 (2003) 7888–7894
3. Almeida, M.R.; Stephani, R.; Dos Santos, H.F.; de Oliveira, J. Phys. Chem. A 114 (2009) 526–534
4. Doğan, M.; Alkan, M.; Türkyılmaz, A.; J. Hazard. Mater. 109 (2004) 141–148.
5. Hameed, B.H.; El-Khaiary, M.I. Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull. J. Hazard. Mater. 155 (2008) 601–609.
6. Pham, T.D.; Kobayashi, M.; Adachi, Colloid Polym. Sci. 293 (2015) 1877–1886.
7. Thi Phuong Minh Chu, et al., Material journal 12 (2019) 450.  
<https://10.3390/ma12030450>.
8. Takashi Shirai, et al., Materials Science 9 (2009) 23–31.
9. Y. Wang, et al, Journal of Alloys and Compounds; 467 (1-2) (2009) 405–412.
10. Tien Duc Pham et al., 14 (2017) 327–337.  
<https://10.1071/EN17102>.