



Xử lý chất màu congo red sử dụng vật liệu composite ZnO/chitosan kích thước nano Removal of congo red dye from aqueous solution using nano ZnO/chitosan composite

Nguyễn Như Thanh¹, Nguyễn Thanh Tùng¹, Nguyễn Văn Anh², Nguyễn Thủy Chung³, Nguyễn Ngọc Thịnh^{1,*}

¹*Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội*

²*Khoa Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Trường Đại học Thủ đô Hà Nội*

³*Viện Khoa học và Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội*

*Email: thinh.nguyennhoc@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 17/12/2021

Accepted: 20/3/2022

Published: 10/5/2022

Keywords:

ZnO/chitosan, nanocomposite,
 congo red

ABSTRACT

Nano ZnO/chitosan composite was synthesized using precipitation method. The material was characterized by physicochemical analysis methods including XRD and TEM. The results showed that the spherical and rod-shaped particles were well-dispersed with the average size of 30-40 nm. The ZnO/chitosan composite was applied as an adsorbent to remove congo red from aqueous solution. Equilibrium data fitted well with the Langmuir model. It is assumed that the adsorption process follows the pseudo-second-order kinetics equation. The maximum adsorption capacity was of 281.69 mg/g. This suggested that the material could be a promising adsorbent for colorants removal in aqueous solutions.

Giới thiệu chung

Trong thời gian gần đây việc xử lý nước thải đã thu hút sự quan tâm của một số lượng lớn các nhóm nghiên cứu do các vấn đề về sức khỏe và môi trường mà các chất ô nhiễm có thể gây ra. Nhu cầu quan tâm đối với xử lý nước thải là do sự phát triển công nghiệp hóa nhanh chóng, kết quả là một số lượng lớn các chất ô nhiễm được thải ra môi trường. Một trong những tác nhân chính gây ô nhiễm là ngành dệt may, bởi vì khoảng 10 - 15% chất màu được thải ra môi trường trong quá trình nhuộm và khoảng 30% chất thải này bao gồm thuốc nhuộm hoạt tính. Loại chất màu này bao gồm các hợp chất hữu cơ bền và không bị phân hủy sinh học [1]. Chất màu congo red là chất màu được sử dụng nhiều trong ngành dệt, nhuộm...Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng chất màu congo red có thể gây

ảnh hưởng đến sức khỏe con người cũng như ảnh hưởng đến môi trường [2]. Để xử lý chất màu, các nhà nghiên cứu đã sử dụng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp chiết dung môi [3], phương pháp keo tụ đông tụ, phương pháp hấp phụ, phương pháp oxy hóa, phương pháp phân hủy quang xúc tác và sử dụng màng lọc [4-6] ... Trong các phương pháp kể trên, hấp phụ là một phương pháp có khả năng ứng dụng cao do khả năng xử lý hiệu quả và chi phí thấp [5]. Gần đây, nhiều nhà nghiên cứu đã ứng dụng vật liệu nano làm chất hấp phụ trong xử lý nước vì vật liệu nano vì độ ổn định cao và khả năng hấp phụ tốt. Trong số các vật liệu nano đã được ứng dụng làm vật liệu hấp phụ thì các vật liệu nano composite dựa trên nền chitosan được các nhà nghiên cứu chú ý bởi vì giá thành rẻ, thân thiện với môi trường và khả năng hấp phụ tốt [6]. Trong nghiên cứu này chúng tôi nghiên

cấu tổng hợp và đặc trưng vật liệu nano composite ZnO/chitosan theo phương pháp kết tủa đơn giản. Sau đó vật liệu nano composite ZnO/chitosan được sử dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý chất màu congo red trong dung dịch nước.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất và tổng hợp vật liệu

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này thuộc loại tinh khiết phân tích. Quá trình tổng hợp mẫu được tiến hành theo quy trình [7] với một số thay đổi, cụ thể như sau: Cân 9,146g muối $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ sau đó hòa tan hoàn toàn vào 100 ml dung dịch chitosan (nồng độ 1% trong dung dịch CH_3COOH). Sau đó, hỗn hợp được khuấy đều ở $80^\circ C$ trong 30 phút sử dụng máy khuấy từ. Tăng pH của hỗn hợp phản ứng tới $pH = 10$ sử dụng dung dịch $NaOH$ 0,1M, trong dung dịch xuất hiện kết tủa trắng. Hỗn hợp phản ứng tiếp tục được khuấy thêm trong 2 giờ ở $80^\circ C$. Tiếp theo, thu kết tủa trắng bằng cách ly tâm (Máy ly tâm Hettich Mikro 22R, tốc độ 4500 vòng/phút), rửa sạch kết tủa bằng nước cất đến pH trung tính. Cuối cùng, kết tủa được sấy khô qua đêm ở $60^\circ C$ (trong 8 giờ). Sản phẩm sau khi sấy khô, được nghiền mịn bằng cối mã nã.

Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Vật liệu nano composite ZnO/chitosan sau khi điều chế được đặc trưng bằng các phương pháp phân tích hóa lý. Tính chất cấu trúc và tinh thể của vật liệu được đo trên máy nhiễu xạ tia X Bruker D8 tại khoa Hóa, Đại học Khoa học tự nhiên Hà Nội với nguồn phát tia là điện cực $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) với tốc độ 0.02 s^{-1} , từ 20° đến 70° . Hình thái bề mặt cũng như kích thước hạt được đo trên kính hiển vi điện tử truyền qua JEOL JEM-1010, tại Viện Dịch tễ trung ương. Các phép đo xác định nồng độ chất màu congo red được thực hiện trên máy đo phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) Agilent 8453 tại Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách khoa Hà Nội.

Thí nghiệm hấp phụ chất màu congo red

Thí nghiệm hấp phụ chất màu congo red lên vật liệu nano composite ZnO/chitosan được tiến hành như sau: cho 0,05 g vật liệu nano composite ZnO/chitosan vào bình tam giác chứa 50 mL dung dịch chất màu congo red (nồng độ 100, 150 và 200 mg/L), sau đó đặt lên máy lắc ngang, sau các khoảng thời gian khác nhau, lấy ra 5ml tiến hành ly tâm với tốc độ 6000 vòng/phút,

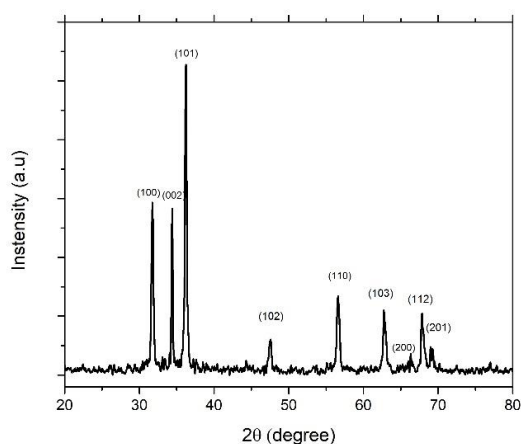
sau đó xác định nồng độ chất màu congo red còn lại trên máy UV-Vis Agilent 8453 tại bước sóng 497 nm, dung dịch sau khi xác định nồng độ được rót lại bình tam giác để tiếp tục thí nghiệm hấp phụ [8]. Lượng chất màu congo red hấp phụ lên vật liệu nano composite ZnO/chitosan ở thời gian t kí hiệu q_t (mg/l) được tính theo phương trình sau:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (1)$$

Trong đó C_0 và C_t (mg.L^{-1}) tương ứng là nồng độ của chất màu congo red ở thời điểm ban đầu và ở thời gian t, V(L) là thể tích của dung dịch chất màu congo red và W(g) là khối lượng của vật liệu nano composite ZnO/chitosan sử dụng.

Kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nano composite ZnO/chitosan được thể hiện trên hình 1.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nano composite ZnO/chitosan

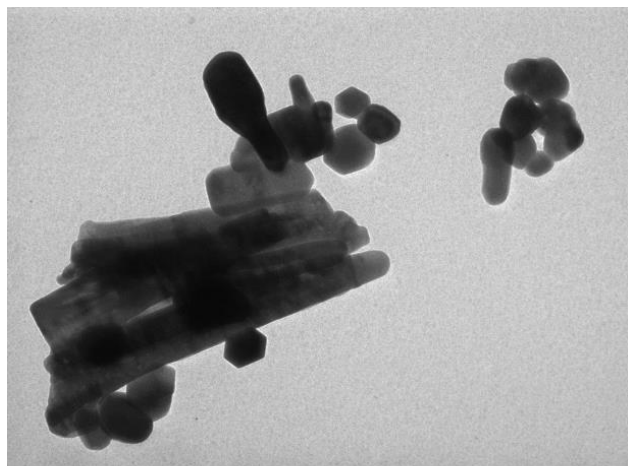
Có thể thấy sản phẩm thu được chỉ có một pha duy nhất với các peak chính ứng với góc 2θ lần lượt là 31.8° , 34.4° , 36.2° , 47.5° , 56.6° , 62.8° , 66.3° , 68.1° và 69.3° tương ứng với các họ mặt tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) và (201) của ZnO tinh thể lục phương wurtzite [3]. Các peak đều có sự mở rộng đáng kể, chứng tỏ kích thước tinh thể của vật liệu nano ZnO thu được là nhỏ. Kích thước tinh thể trung bình của vật liệu nano ZnO được tính từ độ mở rộng peak nhiễu xạ theo công thức Scherer

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

trong đó D là kích thước tinh thể, k là hằng số (0.94), $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ là bước sóng tia X, β là độ rộng peak ở nửa chiều cao (FWHM) [6]. Kích thước tinh thể trung

binh của vật liệu nano ZnO được tính đối với peak tương ứng với mặt tinh thể (101) bởi vì đó là peak có cường độ lớn nhất và không bị xen phủ với các peak khác. Kết quả thu được kích thước tinh thể trung bình của ZnO khoảng 35,4 nm.

Để xác định kích thước hạt của vật liệu nano composite ZnO/chitosan, chúng tôi sử dụng phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kết quả được thể hiện trên hình 2. Có thể thấy vật liệu có dạng hình cầu kích thước khoảng 30-40 nm và hình que chiều rộng 30-40 nm, chiều dài 400-500 nm.

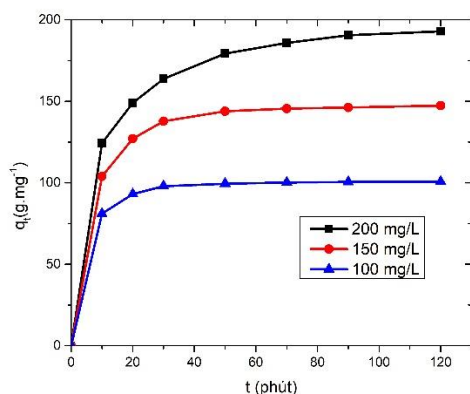


Thinh - ZC - 1.008
Print Mag: 39800x @ 51 mm

100 nm

Hình 2: Ảnh TEM của nano composite ZnO/chitosan

Ảnh hưởng của thời gian tới lượng chất màu congo red bị hấp phụ lên vật liệu nano composite ZnO/chitosan được thể hiện trên hình 3.



Hình 3: Mối quan hệ giữa dung lượng hấp phụ của vật liệu nano composite ZnO/chitosan theo thời gian (T=303 K, lượng chất hấp phụ 0,05 g; nồng độ đầu của congo red 100, 150, 200 mg/L, thể tích dung dịch congo red 50 mL)

Có thể thấy tốc độ hấp phụ cao nhất xảy ra ở 10 phút đầu tiên. Sau đó tốc độ hấp phụ giảm xuống và đạt

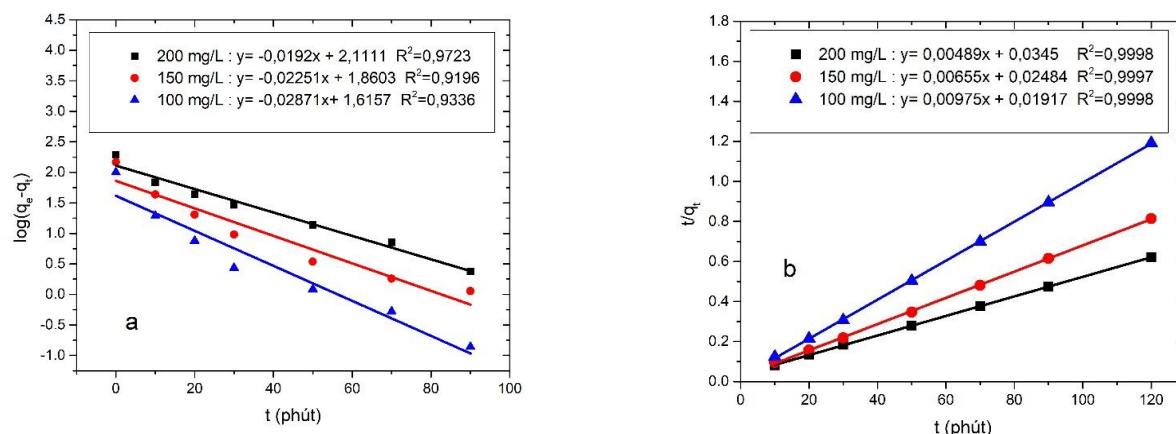
cân bằng sau khoảng 20 phút, 50 phút và 90 phút tương ứng với các nồng độ chất màu congo red là 100, 150 và 200 mg/L. Như vậy, nồng độ ban đầu của chất màu càng cao thì thời gian đạt tới cân bằng hấp phụ càng lâu. Giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng của vật liệu đối với chất màu congo red lần lượt là 100,64; 147,33 và 192,94 mg/g tương ứng với các nồng độ chất màu congo red là 100, 150 và 200 mg/L. Để nghiên cứu sâu hơn về cơ chế hấp phụ chúng tôi sử dụng hai mô hình phổ biến nhất là: phương trình động học biểu kiến bậc 1 và phương trình động học biểu kiến bậc 2. Hai phương trình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 viết dưới dạng tuyến tính như sau [2,7]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Trong đó q_e và q_t (mg/g) tương ứng là lượng chất màu congo red bị hấp phụ ở thời điểm cân bằng và ở thời gian t (phút); k_1 (phút⁻¹) và k_2 (g.mg⁻¹.phút⁻¹) tương ứng là hằng số động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2.

Hình 4 thể hiện kết quả khi áp dụng mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 vào quá trình hấp phụ chất màu congo red trên vật liệu composite ZnO/chitosan, từ đó chúng tôi tính được các thông số của phương trình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 cùng hệ số tuyến tính (bảng 1). Trong mô hình động học biểu kiến bậc 1, giá trị k_1 và q_e được xác định từ đồ thị mối quan hệ giữa $\log(q_e - q_t)$ với t . Giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng q_e (cal) tính theo mô hình thấp hơn nhiều so với các giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng thực nghiệm và giá trị hệ số tương quan không cao ($R^2 = 0,9723; 0,9196; 0,9336$) (hình 4a, bảng 1) chỉ ra rằng sự hấp phụ chất màu congo red lên vật liệu nano composite ZnO/chitosan không tuân theo mô hình phương trình động học biểu kiến bậc 1. Trong khi đó, hệ số tương quan của mô hình động học biểu kiến bậc 2 ($R^2 = 0,9998; 0,9997; 0,9998$) cao hơn so với mô hình động học biểu kiến bậc 1. Hơn nữa các giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng q_e (cal) tính theo mô hình động học bậc 2 gần bằng các giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng theo thực nghiệm (hình 4b, bảng 1). Do đó, có thể kết luận là chất màu congo red hấp phụ lên vật liệu nano composite ZnO/chitosan tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2. Ngoài ra, các giá trị hằng số tốc độ (k_2) (bảng 1) tính theo mô hình động học biểu kiến bậc 2 giảm khi nồng độ ban đầu của tăng phù hợp với thực nghiệm là thời gian đạt tới trạng thái cân bằng tăng khi nồng độ ban đầu của chất màu tăng như đã trình bày ở trên [7].



Hình 4: Phương trình động học biểu kiến bậc 1 (a) và phương trình động học biểu kiến bậc 2 (b) mô tả sự hấp phụ của chất màu congo red lên vật liệu nano composite ZnO/chitosan (T=303 K, lượng chất hấp phụ 0,05 g; nồng độ đầu của congo red 100, 150, 200 mg/L, thể tích dung dịch congo red 50 mL)

Bảng 1: Các thông số của mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2

C ₀	q _{e,exp} (mg/g)	Mô hình động học biểu kiến bậc 1			Mô hình động học biểu kiến bậc 2		
		q _{e,cal} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{e,cal} (mg/g)	k ₂ (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
200 mg/L	192,94	129,15	0,04421	0,9723	204,50	0,00069	0,9998
150 mg/L	147,33	72,49	0,05184	0,9196	152,67	0,00172	0,9997
100 mg/L	100,64	41,27	0,06612	0,9336	102,56	0,00496	0,9998

q_e (exp): dung lượng hấp phụ cân bằng tính theo thực nghiệm

q_e (cal): dung lượng hấp phụ cân bằng tính theo mô hình

Để nghiên cứu sâu hơn về quá trình hấp phụ, hai mô hình đường đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến nhất là đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich đã được áp dụng để mô tả sự hấp phụ congo đỏ bằng nano composite ZnO/chitosan. Mô hình hấp phụ Langmuir giả thiết sự hấp phụ là đơn lớp của chất hấp phụ mà không có sự tương tác giữa các phân tử chất bị hấp phụ với nhau, trong khi mô hình Freundlich giả định sự hấp phụ đa lớp của chất hấp phụ.

Các phương trình tương ứng các đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich viết dưới dạng tuyến tính như sau [2,8]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

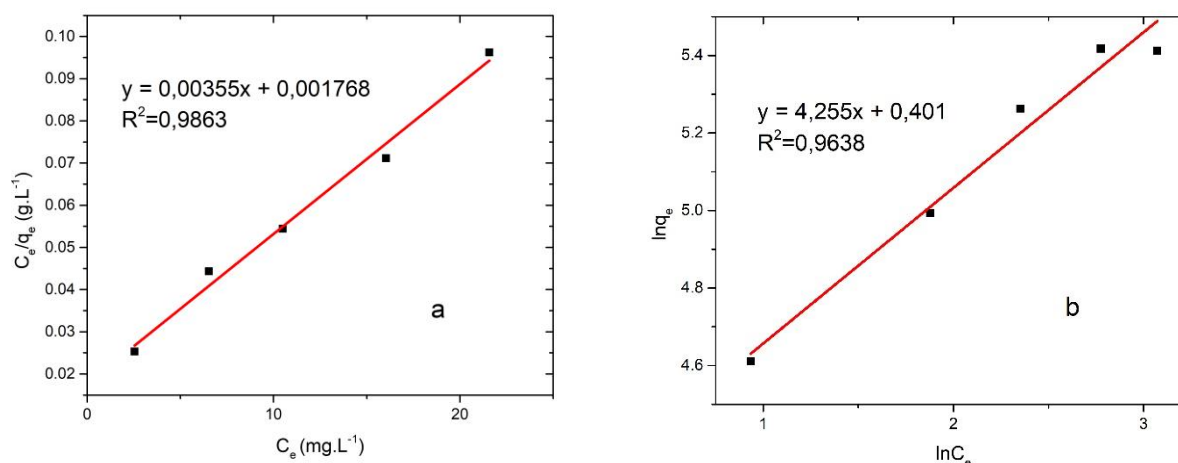
Trong đó:

q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ congo red ở trạng thái cân bằng

q_m (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại theo lý thuyết

C_e (mg/L) là nồng độ congo red ở trạng thái cân bằng
K_L (L/mg), K_F ((mg/g).(L/mg)^{1/n}) lần lượt là các hằng số Langmuir và Freundlich.

Đồ thị dạng tuyến tính của mô hình đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich mô tả sự hấp phụ chất màu congo red lên vật liệu nano composite ZnO/chitosan được thể hiện trên hình 5. Trên cơ sở đó, chúng tôi đã tính toán các thông số của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ, kết quả được trình bày ở bảng 2. Có thể thấy hệ số tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (R²= 0,9863) cao hơn so với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich (R²= 0,9863). Từ đó có thể kết luận là chất màu congo red hấp phụ lên vật liệu nano composite ZnO/chitosan tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.



Hình 5: Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (a) và Freundlich (b)

Bảng 2: Các thông số của đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich

Hấp phụ Langmuir			Hấp phụ Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	R^2
281,69	2,012	0,9863	1,493	0,235	0.9638

Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir là 281,69 (mg/g). Bảng 3 thể hiện giá trị dung lượng hấp phụ cực đại của một số loại vật liệu hấp phụ đã được công bố trước đây khác, có thể thấy giá trị này tương đương và cao hơn so với một số loại vật liệu khác. Từ đó cho thấy vật liệu nano composite ZnO/chitosan đã tổng hợp được có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu xử lý chất màu congo red.

Bảng 3: Dung lượng hấp phụ cực đại của một số loại vật liệu đã được công bố

Vật liệu hấp phụ	q_m (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Nano ZnO ₂	208	[6]
Fe ₃ O ₄ /Bi ₂ S ₃ microspheres	92,24	[6]
ZnO nanoparticles	71,43	[3]
ZnO-NP-AC	142,9	[3]
PVDF/PDA/PPy	384,6	[9]
ZnO/chitosan nano composite	281,69	Nghiên cứu này

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu nano composite ZnO/chitosan kích thước nano bằng phương pháp kết tủa. Kết quả của phương pháp nhiễu xạ tia X chỉ ra rằng, vật liệu có cấu trúc wurtzite và kích thước tinh thể khoảng 35,4 nm. Kết quả chụp kính hiển vi điện tử truyền qua chỉ ra vật liệu có hình dạng hạt và hình que, các hạt có kích thước khoảng 30-40 nm.

Vật liệu nano composite ZnO/chitosan đã được ứng dụng làm chất hấp phụ xử lý chất màu congo red trong dung dịch nước. Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc 2 và tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu nano composite ZnO/chitosan đối với chất màu congo red là 281,69 mg/g. Từ đó có thể kết luận là vật liệu composite ZnO/chitosan có tiềm năng ứng dụng làm chất hấp phụ để xử lý chất màu trong dung dịch nước.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2021-TĐ-002.

Kết luận

Tài liệu tham khảo

1. K.Hunger, *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
2. Celine Arab, Riham El Kurdi, *Chemosphere* 276 130158 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130158>
3. Navish Kataria, V.K. Garg, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 5420–5428 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.035>
4. Bharathi, K.S., Ramesh, S.T., *Appl. Water Sci.* 3 773–790 (2013).
<https://doi.org/10.1007/s13201-013-0117-y>
5. Cai, N., Larese-Casanova, P., *J. Environ. Chem. Eng.* 4 2941–2951 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.004>
6. Nhu Thanh Nguyen, Ngoc Thinh Nguyen, Van Anh Nguyen, *Volume 2020, Article ID 3892694* (2020).
<https://doi.org/10.1155/2020/3892694>
7. Simona Gabriela Muntean, Maria Andreea Nistor, Robert Ianoş, Cornelia Păcurariu, Aylin Căpraru, Vasile-Adrian Surdu, *Applied Surface Science* 481 825–837 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.161>
8. Magdalena Blachnio, Tetyana M Budnyak, Anna Derylo- Marczevska, Adam W. Marczewski, and Valentin A. Tertykh, *Langmuir* 34 6 2258-2273, (2018).
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04076>
9. Fang-fangMa, Di Zhang, Nan Zhang, TingHuang Yong Wang, *Chemical Engineering Journal*, Volume 354 432-444 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.048>