Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

https://jca.edu.vn

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu từ tính composite chitosan/ống nanocarbon ứng dụng hấp phụ chất màu reactive blue 198 và ion kim loại Pb^{2+}

Preparation of magnetic composite based on chitosan/carbon nanotubes for reactive blue 198 and lead (II) ion removal

Nguyễn Thị Hồng Anh[1] and Nguyen Van Cuong[2,*]

[1]Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học công nghiệp Thực phẩm TP. HCM
[2]Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học công nghiệp TP. HCM
**Email: nvc@iuh.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 10/02/2023
Accepted: 20/4/2023
Published: 30/12/2023

Keywords:

Adsorption, chitosan, heavy metal ion, carbon nanotubes, composite

ABSTRACT

This study involved synthesizing a magnetic composite material of chitosan and carbon nanotubes using the freeze-drying process. The composite was created by mixing chitosan (CS), carbon nanotubes (CNT), and Fe_3O_4 in different ratios (w/w) (1.2:0.3:0.5, 1.2:0.5:0.3, 1.2:0.6:0.2 and 1.2:0.7:0.1). Results showed that the most porous structure was achieved with a ratio of 1.2:0.5:0.3 for CS:CNT:Fe_3O_4 (w/w). Various analytical methods such as FT-IR, SEM, XRD, and TGA were employed to determine the characteristics of the composite. The composite material was tested for its ability to adsorb Pb^{2+} heavy metal ions and reactive blue 198 (RB198) at concentrations ranging from 25 to 100 ppm. The study also investigated the effects of adsorbent amount, pH, and equilibrium time on the adsorption performance of the material.

Giới thiệu chung

Nước thải từ ngành dệt may là một hỗn hợp phức tạp của nhiều chất gây ô nhiễm, trong đó thuốc nhuộm và ion kim loại nặng là những chất phổ biến nhất. Thuốc nhuộm có liên kết azo, nhóm nitro hoặc amino là chất gây ung thư, gây ra các khối u ở gan và bàng quang, gây độc gen và gây đột biến trong cho động vật [1, 2]. Việc loại bỏ hoặc thu hồi kim loại từ các dòng nước thải đang trở thành một vấn đề ngày càng quan trọng do các mối quan tâm về kinh tế và môi trường ngày càng tăng. Hầu hết các ion kim loại nặng ngay cả ở nồng độ thấp cũng có thể gây ra các vấn đề sức khỏe nghiêm trọng ở động vật và con người. Do đó, chúng phải được loại bỏ khỏi nguồn nước ô nhiễm để đáp ứng các tiêu chuẩn chất lượng môi trường ngày càng khắt khe [3, 4]. Quá trình hấp phụ là một trong những phương pháp hiệu quả để loại bỏ thuốc nhuộm và ion kim loại nặng khỏi nước thải, đặc biệt khi chất hấp phụ rẻ và dễ kiếm [5, 6]. Gần đây, chitosan được coi là những chất hấp phụ hấp dẫn thể hiện qua hiệu quả loại bỏ thuốc nhuộm cao do có nhiều nhóm chức như nhóm amin và nhóm hydroxyl. Việc phối hợp ống nano carbon (CNT) và chitosan trong một cấu trúc nhằm tăng cường hấp phụ chất màu và kim loại nặng đã được nghiên cứu [7-9]. Sự kết hợp của cấu trúc nano CNT siêu nhẹ với chất nền chitosan là một phương pháp mới cho việc tạo nên vật liệu composite với tính chất cơ học cao. Tuy nhiên, việc thu hồi composite sau khi hấp phụ chất màu và kim loại nặng

https://doi.org/10.62239/jca.2023.066

khó thực hiện. Vì vậy, các nghiên cứu tách chitosan/CNT khỏi dung dịch sau khi hấp phụ thông qua việc thêm vào vật liệu từ tính nhằm hỗ trợ thu hồi composite bằng từ trường mà không cần giải pháp lọc là cần thiết. Dựa vào những yếu tố trên, trong nghiên cứu này, vật liệu từ tính composite chitosan/CNT được tổng hợp bằng phương pháp sấy thăng hoa ứng dụng hấp phụ ion kim loại nặng và chất màu reactive blue 198.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Chitosan (deacetylated ≥75%) được mua từ hãng Xilong, Trung Quốc. Carbon nanotubes (CNT) được sản xuất tại Viện hàn Lâm Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. NaOH (96%), dung dịch NH_3 (25%), $Pb(NO_3)_2$ và CH_3COOH (96%) được mua từ Công ty Merk, Đức. Chất màu reactive blue 198 được cung cấp bởi Công ty TNHH Dệt Thành Công. Các hóa chất và dung môi có độ tinh khiết hóa học và được sử dụng trực tiếp khi mua từ nhà cung cấp.

Tổng hợp composite của chitosan, CNT và Fe_3O_4 (MCN)

MCN được tổng hợp từ chitosan, CNT và muối sắt theo phương pháp tương tự trong nghiên cứu trước đây [10]. Dung dịch chitosan được chuẩn bị bằng cách cho 1,2 g chitosan vào 70 mL acid acetic 2%, khuấy trên bếp từ ở nhiệt độ phòng với tốc độ 800 vòng/ phút trong 1 giờ, hỗ hợp được đem siêu âm 15 phút bằng bể siêu âm (Elma S10H, 0.8L, 90W). Cho 0,5 g CNT vào becher chứa sẵn 30 mL nước, khuấy trên bếp khuấy từ 30 phút với tốc độ 500 vòng/phút, tiếp theo đem siêu âm 15 phút. Dung dịch CNT trong nước được cho vào dung dịch chitosan đã chuẩn bị ở trên và khuấy ở 800 vòng/phút trong 1 giờ, sau đó đem siêu âm 30 phút. 7,8g $FeCl_3.6H_2O$ và 3g $FeSO_4.7H_2O$ (Tỷ lệ mol giữa Fe^{3+}/Fe^{2+} là 2:1) hòa tan trong nước và cho vào hỗn hợp trên, khuấy trong 12 giờ. Dung dịch NH_3 0,1 M được thêm từng giọt trong môi trường nitơ cho đến khi pH ổn định đến 8 thực hiện khuấy tiếp 2 giờ. Composite MCN thu được bằng cách sử dụng nam châm, và đem sấy thăng hoa 48 giờ để thu được MCN ở dạng xốp. Trong nghiên cứu này, các mẫu MCN từ chitosan, CNT và Fe_3O_4 được tổng hợp với các tỷ lệ về khối lượng khác nhau của CS, CNT và Fe_3O_4 là 1,2:0,3:0.,5; 1,2:0,5:0,3; 1,2:0,6:0,2 và 1,2:0,7:0,1. Vật liệu MCN được ký hiệu lần lượt là MCN1, MCN2, MCN3 và MCN4 tương ứng với các tỷ lệ trên.

Khảo sát ảnh hưởng của các loại vật liệu MCN đến khả năng hấp phụ màu Reactive blue 198 (RB198)

25 mL dung dịch RB198 nồng độ 25 ppm được cho vào các erlen 250 mL chứa 0,05 g lần lượt vật liệu MCN1, MCN2, MCN3 và MCN4. Hỗn hợp được tiến hành lắc trên máy lắc với tốc độ 200 vòng/phút. Nồng độ chất màu RB198 sau hấp phụ được xác định bằng cách lấy 3 mL dung dịch và tách phần rắn bằng nam châm. Phần lỏng đem đo mật độ quang tại bước song 606 nm (UV-Vis, EV600). Hiệu suất hấp phụ được xác định bằng công thức:

$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \ (1)$$

Trong đó C_o và C_e lần lượt là nồng độ của chất màu RB198 ban đầu và sau thời gian t.

Khảo sát ảnh hưởng của lượng vật liệu

Chuẩn bị 25 mL dung dịch RB198 nồng độ 25 ppm cho vào erlen 250 mL, cố định erlen trên máy rung. Vật liệu MCN với khối lượng từ 0,03 đến 0,07 g được thêm vào và quan sát sự thay đổi màu. Cứ mỗi khoảng thời gian 5 phút, lấy 3 mL dung dịch và tách phần rắn bằng nam châm. Phần lỏng đem đo mật độ quang tại λ_{max} = 606 nm. Hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức (1).

Khảo sát ảnh hưởng của pH

Chuẩn bị 25 mL dung dịch RB198 nồng độ 25 ppm đã điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0.1 M và HCl 0.1 M đến pH = 3, 5, 7, 9 và 11 cho vào các erlen 250 mL, cố định erlen trên máy lắc [11]. Thêm vào đó 0,05 g mẫu vật liệu MCN tối ưu ở trên. Cứ mỗi khoảng thời gian 5 phút, lấy 3 mL dung dịch và tách phần rắn bằng nam châm. Phần lỏng đem đo mật độ quang tại λ_{max} = 606 nm (EV600) để xác định nồng độ chất màu còn lại trong dung dịch. Hiệu suất hấp phụ được xác định bằng công thức (1).

Khảo sát khả năng hấp phụ kim loại

Lần lượt cho 0,05 g vật liệu vào 4 erlen đánh số từ 1 đến 4 tương ứng. Tiếp tục cho vào mỗi erlen 50 mL dung dịch Pb^{2+} có nồng độ 100 ppm. Điều chỉnh pH = 7 bằng dung dịch NH_3 5% sau đó lắc hỗn hợp bằng máy lắc với tốc độ 200 vòng/phút ở khoảng thời gian 60 phút. Sau sử dụng nam châm để loại bỏ chất rắn thu dung dịch sau hấp phụ, nồng độ ion Pb^{2+} còn lại được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp phụ nguyên tử (F-AAS, Hitachi).

https://doi.org/10.62239/jca.2023.066

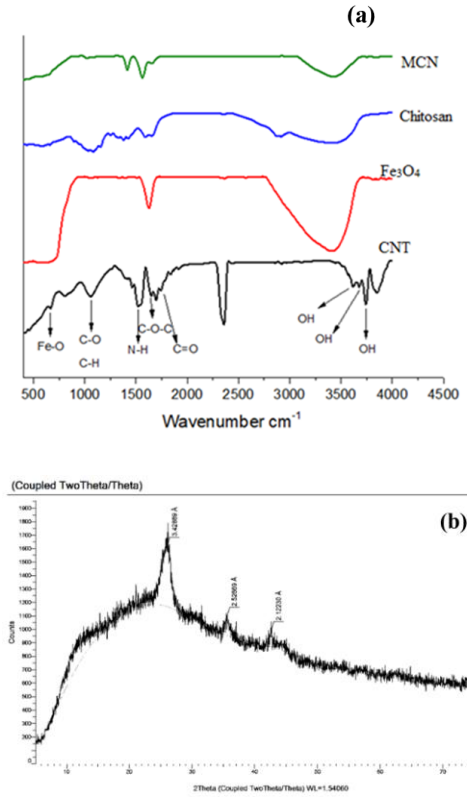
Xác định đặc trưng vật liệu

Đặc trưng của vật liệu được xác định bằng phương pháp: kính hiển vi điện tử quét (Scanning electron microscopy – SEM, HITACHI-S-4800, Tokyo, Nhật bản), quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR, Tensor 27-Bruker, Đức) và phân tích nhiệt trên thiết bị Labsys evo TG-DSC Setaram, Pháp. XRD được đo trên thiết bị LabX XRD-6100 (Shimadzu, Nhật bản)

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng của vật liệu

Hình 1a cho thấy quang phổ FT-IR của các thành phần vật liệu tạo nên MCN. Đỉnh 640 cm^{-1} trong phổ mẫu MCN đặc trưng của nhóm Fe-O liên quan tới Fe_3O_4, trong khi đó đỉnh tại 1060 cm^{-1} đã được xác định là dao động đặc trưng cho liên kết C-H và C-O của chitosan. Tương tự, ở đỉnh 1532 cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn của N-H trong liên kết NHCO.

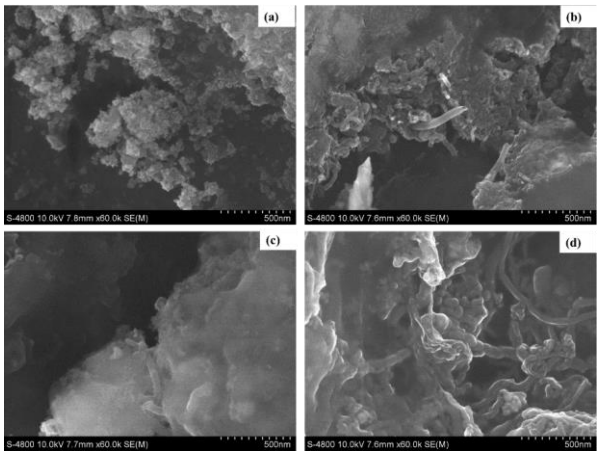


Hình 1: Phổ FT-IR của chitosan, CNT, Fe_3O_4 và MCN (a) và giản đồ nhiễu xạ XRD của MCN (b)

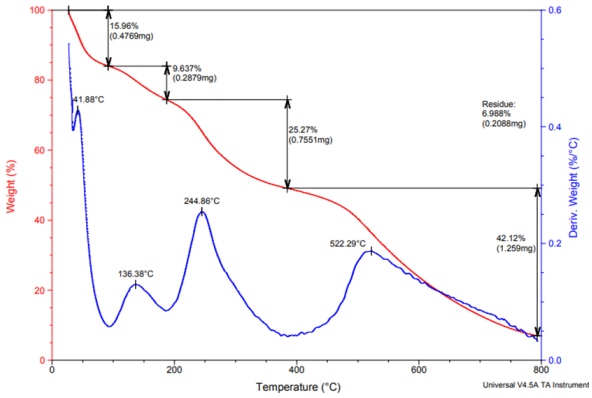
Tại đỉnh 1658 cm^{-1} là sự xuất hiện của liên kết C-O-C và các nhóm NH_2 tự do. Đỉnh hấp phụ tại vị trí 1749 cm^{-1} thể hiện dao động của nhóm C=O trong amide. Ngoài ra, so với quang phổ của chitosan, thì sự trải rộng đỉnh trong vùng từ 3100 – 3600 cm^{-1} chính là sự dao động giãn của nhóm chức đặc trưng của nước trong $Fe_3O_4.xH_2O$. Nhiễu xạ XRD cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh ở 2θ lần lượt là 26, 36, và 43° là những đỉnh đặc trưng của Fe_3O_4. Đỉnh ở 2θ 12 và 16° đặc trưng của chitosan (Hình 1b) [12].

Hình thái bề mặt của vật liệu composite với các tỷ lệ khác nhau được thể hiện qua hình 2. Ảnh SEM có thể thấy kích thước của các hạt không đồng đều, bề mặt của vật liệu là các mảng bám trên các hạt sắt từ. Bên cạnh đó có sự xuất hiện của các ống dài cho thấy sự có mặt của CNT trong vật liệu tổng hợp.

Đường cong TG cho thấy khối lượng giảm theo bốn giai đoạn nhiệt độ từ 41,88 – 522,29 °C. Đầu tiên, trọng lượng của vật liệu giảm xuống 15,96% trong khoảng nhiệt độ từ 41,88 – 136,38 °C, phần trăm này tương ứng với lượng nước đã hấp phụ vật lí trên vật liệu composite. Ở khoảng nhiệt độ từ 136,38 – 244,86 °C khối lượng vật liệu giảm xuống 9,637% có liên quan tới quá trình oxi hóa sắt từ. Ở khoảng nhiệt độ 244,86 – 522,29 °C là quá trình cháy của CNT. Khoảng nhiệt độ 522,2 – 800 °C khối lượng giảm 42,12% là lượng chitosan bị đốt cháy (Hình 3).



Hình 2: SEM của mẫu vật liệu composite MCN1 (a), MCN2 (b), MCN3 (c), và MCN4 (d)

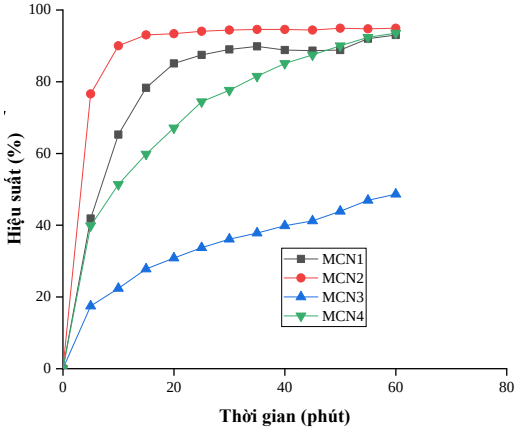


Hình 3: Giản đồ TGA của vật liệu composite MCN2

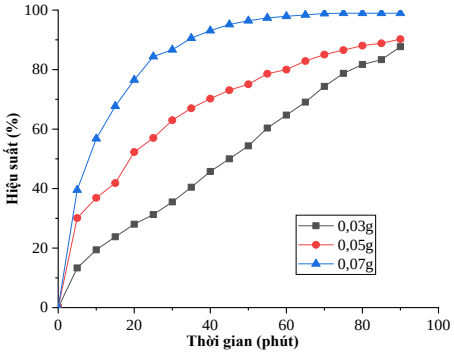
https://doi.org/10.62239/jca.2023.066

Khả năng hấp phụ chất màu RB198 của các mẫu composite MCN

Hình 4 cho thấy tỷ lệ khối lượng trong composite của chitosan, CNT, và Fe_3O_4 có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp phụ của vật liệu và hiệu suất hấp phụ giảm khi hàm lượng Fe_3O_4 trong vật liệu tăng. Đồng thời hiệu suất hấp phụ tăng lên khi tăng tỷ lệ CNT và giảm Fe_3O_4. Điều này có thể được giải thích rằng các phân tử màu được hấp phụ chủ yếu bởi chitosan và CNT, trong khi vật liệu sắt từ có trong composite có thể bao phủ phần trung tâm hoạt động của chitosan. Mẫu MCN2 đạt hiệu suất cao nhất 97.5%, sau đó giảm xuống 88,9; 77,6 và 36,1% đối với các mẫu MCN1, MCN4 và MCN3. Như vậy, mẫu MCN2 có hiệu suất hấp phụ cao nhất, mẫu MCN2 sẽ được sử dụng trong các nghiên cứu tiếp.



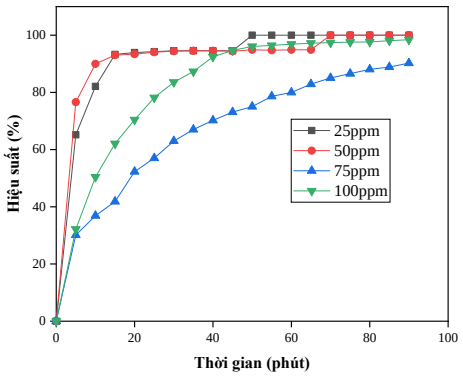
Hình 4: Hiệu suất hấp phụ chất màu RB198 của các mẫu vật liệu composite MCN theo thời gian (0,05 g MCN, 25 mL dung dịch RB198 nồng độ 25 ppm và pH 7).



Hình 5: Hiệu suất hấp phụ chất màu RB198 của vật liệu composite MCN2 với khối lượng khác nhau (25 mL dung dịch RB198 nồng độ 25 ppm và pH 7)

Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu lên khả năng hấp phụ chất màu đóng vai trò quan trọng. Hình 5 cho thấy hiệu suất hấp phụ của MCN2 tăng lần lượt là 74,2; 94,23 và 98,08 % tương ứng với khối lượng chất hấp phụ là 0,03; 0,05 và 0,07g. Điều này có nghĩa là lượng chất hấp phụ sử dụng càng lớn diện tích tiếp xúc của vật liệu với các chất màu tăng lên, dẫn đến làm tăng hiệu suất hấp phụ và thời gian của quá trình hấp phụ dễ dàng đạt đến trạng thái cân bằng nhau

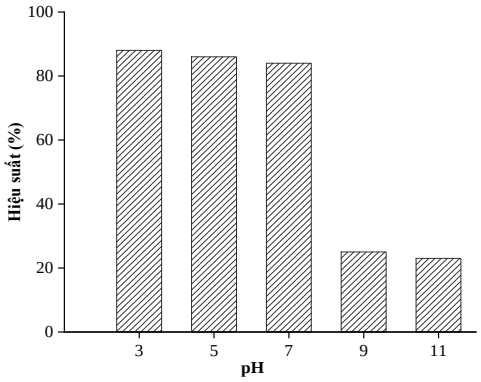
Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian tiếp xúc đến khả năng hấp phụ RB198 bởi MCN được thể hiện trong Hình 6. Khả năng hấp phụ RB198 của vật liệu tăng nhanh ở thời điểm ban đầu là 20 phút là 93,4; 93.9; 70,4 và 52,3% tương ứng đối với nồng độ 25, 50, 75 và 100 ppm. Hiệu suất hấp phụ đạt cân bằng ở khoảng 60 phút đối với nồng độ 25 và 50 ppm và tăng lên 120 phút đối với nộng độ 75 và 100 ppm. Điều này có thể được giải thích do sự tồn tại của nhiều tâm hoạt động ở đầu quá trình hấp phụ và giảm dần khi thời gian kéo dài. Hiệu suất hấp phụ của MCN đối với RB198 giảm khi nồng độ ban đầu của RB198 tăng lên. Cụ thể, ở nồng độ 25 ppm, MCN có khả năng loại bỏ RB198 đạt 97,5%, nhưng giảm xuống còn 88,3% khi nồng độ ban đầu tăng lên 100 ppm sau 60 phút. Điều này có thể được giải thích, khi ở nồng độ chất màu cao các vị trí tâm hoạt động của vật liệu được hoàn toàn chiếm giữ bởi phân tử RB198, dẫn đến sự hấp phụ bão hòa và giảm hiệu suất hấp phụ [13].



Hình 6: Ảnh hưởng của thời gian và nồng độ đến hiệu suất hấp phụ RB198 (0,05 g MCN , 25 mL dung dịch RB198 và pH 7)

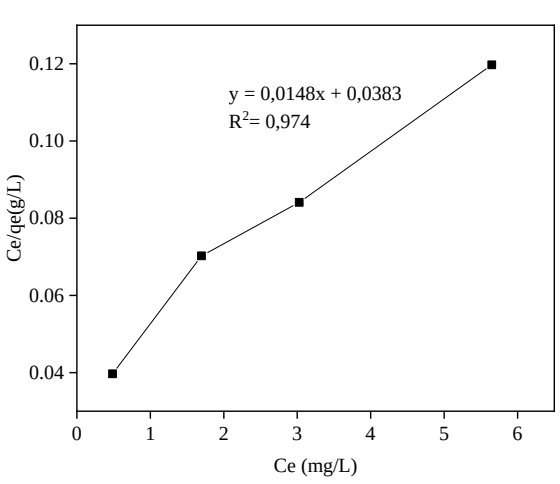
Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ chất màu của MCN2 được thể hiện ở hình 7. Kết quả cho thấy khi pH càng tăng thì phần trăm hấp thụ giảm. Điều này có thể lý giải qua bản chất RB198 ở môi trường pH acid mang điện tích âm, trong khi composite MCN có chitosan chứa các nhóm amine thể hiện điện tích dương trong môi trường pH acid. Do vậy MCN tương tác với các phân tử thuốc nhuộm thông qua tương tác tĩnh điện mạnh, thuận lợi để tăng khả năng hấp thụ RB198 [14].

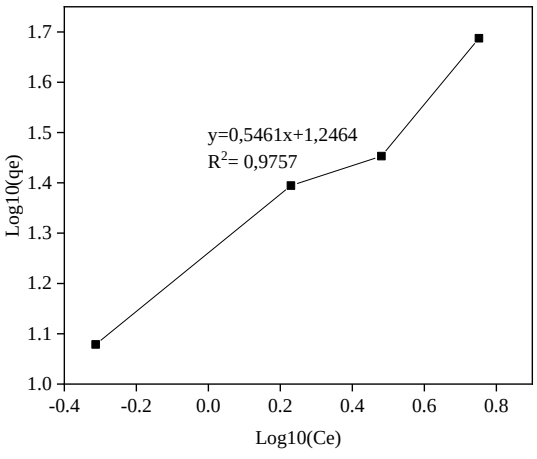
https://doi.org/10.62239/jca.2023.066



Hình 7: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ RB198 (0,05 g MCN, 25 mL dung dịch RB198 nồng độ 25 ppm)

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt



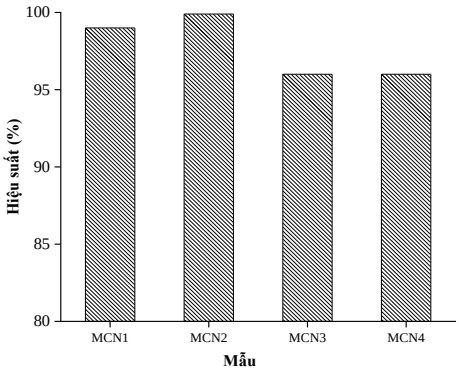


Hình 8: Mô hình Langmuir (a) và Freundlich (b) của vật liệu MCN đối với sự hấp phụ RB198

Thực nghiệm về sự hấp phụ chất màu RB198 trên composite MCN được mô tả bằng các mô hình Freundlich và Langmuir. Kết quả tính toán từ thực nghiệm giữa mối quan hệ giữa Ce và q_e với các số liệu tính toán từ mô hình đẳng nhiệt cho thấy rằng mô hình của Langmuir và Freundlich miêu tả tốt sự hấp phụ của composite đối với RB198 và phù hợp với dữ liệu thực nghiệm trong nghiên cứu này (R^2 > 0,975) (hình 8). Dung lượng hấp phụ cực đại tương ứng với sự hấp phụ được tính từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich ở 293K lần lượt là 12,25 và 11,98 mg/g.

Đánh giá khả năng hấp phụ Pb^{2+}của các mẫu composite MCN

Hiệu suất hấp phụ Pb^{2+} của vật liệu composite MCN được thể hiện ở hình 9. Kết quả cho thấy khi thay đổi tỷ lệ vật liệu dẫn đến hiệu suất hấp phụ khác nhau. Hiệu suất hấp phụ cao nhất với vật liệu MCN2 đạt 99,8%.



Hình 9: Hiệu suất hấp phụ ion chì (II) của các mẫu vật liệu composite MCN (0,05 g MCN, 50 mL dung dịch Pb^{2+} nồng độ 100 ppm và pH 7)

Kết luận

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu từ tính composite chitosan/CNT với các tỷ lệ khác nhau. Kết quả ảnh chụp SEM cho thấy bề mặt có sự bao phủ bởi chitosan, CNT và Fe_3O_4 với kích thước không đồng nhất. Vật liệu từ tính composite chitosan/CNT có khả năng hấp phụ trên 95% chất màu RB198. Nghiên cứu về đẳng nhiệt hấp phụ của chất màu RB198 lên vật liệu MCN phù hợp với mô hình Langmuir và Freundlich. Dung lượng hấp phụ cực đại tính từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich ở 293K lần lượt là 12,25 và 11,98 mg/g. Bên cạnh đó, vật liệu còn có khả năng hấp phụ trên 98% ion kim loại Pb^{2+}. Kết quả cho thấy vật liệu MCN có tiềm năng trong sử dụng để loại bỏ chất màu và ion kim loại trong nước thải.

https://doi.org/10.62239/jca.2023.066

Lời cảm ơn

Tác giả xin gửi lời cảm ơn đến trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP HCM đã hỗ trợ cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, N. M. Mahamuni and A. B. Pandit, J. Environ. Manage. 182 (2016) 351–366. https://10.1016/j.jenvman.2016.07.090
2. K. G. Pavithra, S. K. P., V. Jaikumar and S. R. P., J. Ind. Eng. Chem. 75 (2019) 1–19. https://10.1016/J.JIEC.2019.02.011
3. H. A. Hegazi, HBRC J., 9 (2013) 276–282. https://10.1016/j.hbrcj.2013.08.004
4. D. Arthi, J. M. A. Jose, E. H. E. Gladis, P. M. S. Shinu and J. Joseph, Mater. Today Proc. 45 (2021) 1794–1798. https://10.1016/J.MATPR.2020.08.738.
5. A. Mariyam, J. Mittal, F. Sakina, R. T. Baker and A. K. Sharma, Desalin. WATER Treat. 229 (2021) 395–402. https://10.5004/dwt.2021.27382.
6. O. Moradi and G. Sharma, Environ. Res. 201 (2021) 111534. doi:https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111534.
7. M. Dash, F. Chiellini, R. M. Ottenbrite and E. Chiellini, Prog. Polym. Sci. 36 (2011) 981–1014. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.02.001
8. D. C. da Silva Alves, B. Healy, L. A. de A. Pinto, T. R. S. Cadaval and C. B. Breslin, *Mol.* (2021) 26. https://doi.org/10.3390/molecules26030594
9. M. Oveisi, M. Alinia Asli and N. M. Mahmoodi, Inorganica Chim. Acta 487 (2019) 169–176. doi:https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.12.021.
10. H. Karaer and İ. Kaya, Microporous Mesoporous Mater. 232 (2016) 26–38. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.006.
11. G. Huang, W. Peng and S. Yang, J. Radioanal. Nucl. Chem. 317 (2018) 337–344. https://10.1007/s10967-018-5850-0.
12. T. N. M. An, T. T. Phuc, D. N. T. Nhi and N. Van Cuong, Vietnam J. Chem. 58 (2020) 477–481. https://doi.org/10.1002/vjch.201900145.
13. S. Karmaker, A. J. Nag and T. K. Saha, Russ. J. Phys. Chem. A 94 (2020) 2349–2359. https://10.1134/S0036024420110126.
14. M. Siddique, R. Farooq, Z. M. Khan, Z. Khan and S. F. Shaukat, Ultrason. Sonochem. 18 (2011) 190–196. https://10.1016/J.ULTSONCH.2010.05.004.