



Nghiên cứu biến tính diatomite bằng cetyltrimethylamoni bromua và ứng dụng hấp phụ thuốc nhuộm Reactive Blue 19 (RB19) trong nước

Preparation of cetyltrimethylammonium bromide modified diatomite for adsorption of Reactive Blue 19 (RB19) from aqueous solution

Lê Quỳnh Trang, Hồ Phương Hiền\*

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Hà Nội.

\*Email: meek1512@gmail.com

#### ARTICLE INFO

Received: 24/7/2018

Accepted: 30/8/2018

#### Keywords:

Diatomite modified CTAB, RB19, adsorption, Freundlich

#### ABSTRACT

The preparation, and dye adsorption of cetyltrimethylammonium bromide modified diatomite were investigated. The prepared cetyltrimethylammonium bromide modified diatomite was characterized using Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and Scanning electron microscope (SEM) techniques. The influences of sorbent dosages, pH, reaction time, reaction temperature in adsorption capacity and adsorption isotherms were studied. The optimum conditions for reactive blue 19 (RB19) adsorption were pH 1.0, contact time of 60 min with 0.5 g of cetyltrimethylammonium bromide modified diatomite. The maximum adsorption rate reached to 98.0%. Langmuir and Freundlich adsorption model were applied to describe the equilibrium isotherms. The equilibrium data were found to be fitted well to both Langmuir and Freundlich isotherm and the maximum adsorption capacity was determined to be 71.9 mg/g. The results suggested that cetyltrimethylammonium bromide modified diatomite was a promising sorbent to remove dyes from textile wastewater.

#### Giới thiệu chung

Ngành công nghiệp dệt nhuộm giữ một vai trò quan trọng trong nền kinh tế quốc dân, giúp đẩy nhanh sự phát triển kinh tế của đất nước. Tuy nhiên, bên cạnh những lợi ích mang lại thì những tác động của ngành công nghiệp này đến môi trường cũng đang ở mức báo động nghiêm trọng mà nguyên nhân chính là do sự đa dạng về nguyên liệu được sử dụng, đặc biệt là thuốc nhuộm. Trong quá trình sản xuất, ngành dệt nhuộm sử dụng một lượng lớn nước sạch đồng thời

thải ra một lượng nước thải ô nhiễm, có hàm lượng các chất hữu cơ cao, khó phân hủy gây nhiều ảnh hưởng tới đời sống của sinh vật và con người. Chính vì vậy, vấn đề xử lý nước thải dệt nhuộm trở nên cấp bách và nhận được sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu [1].

Nhằm loại bỏ lượng thuốc nhuộm tồn dư trong nước thải nhiều biện pháp hóa lý và sinh học khác nhau đã được nghiên cứu và áp dụng như: đông tụ, kết bông, tuyển nổi, lắng đọng, kết tủa hóa học, oxi hóa - khử, hấp phụ, trao đổi ion, quang xúc tác... Trong đó, hấp

phụ là một phương pháp cho hiệu quả cao, đơn giản, dễ triển khai và chi phí hợp lý [2-6].

Diatomite là đá trầm tích có sẵn trong tự nhiên, rẻ tiền, chứa khoảng 80-90% là silic dioxit (SiO<sub>2</sub>). Diatomite có diện tích bề mặt riêng lớn, nhiệt độ nóng chảy cao, mặt khác lại có thể tạo nên tập hợp hạt có độ xốp khá lớn (80-85%). Do đó, nó là loại vật liệu hấp phụ rẻ, hiệu quả và thân thiện với môi trường [7]. Một số nghiên cứu chỉ ra rằng, diatomite có khả năng hấp phụ được một số loại thuốc nhuộm cation, tuy nhiên hiệu suất hấp phụ đạt được chưa cao [8]. Nhằm tăng hiệu suất hấp phụ, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu sử dụng chất hoạt động bề mặt để biến tính diatomite. Tác nhân amin bậc 4 được sử dụng để biến tính diatomite là cetyl trimetylamoni bromua (CTAB). Quá trình nghiên cứu cho thấy, sự có mặt của chất hoạt động bề mặt này trong diatomite tạo ra loại vật liệu mới có hiệu suất hấp phụ cao hơn so với diatomite ban đầu. Trong nghiên cứu này, chúng tôi cũng đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ thuốc nhuộm RB19 của vật liệu diatomite phủ chất hoạt động bề mặt CTAB.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu Hóa chất

Các hóa chất được dùng trong nghiên cứu: cetyl trimetylamoni bromua (CTAB) (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN) (dạng bột mịn, màu trắng, xuất xứ Canada), diatomite Phú Yên, Việt Nam (DM), thuốc nhuộm Reactive Blue 19 (RB19), dạng bột (cung cấp bởi công ty Tân Hồng Phát, Việt Nam). RB19 (C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>) (một loại thuốc nhuộm hoạt tính) được sử dụng để nghiên cứu trong các mẫu tự tạo.

### Thiết bị

Các thiết bị được sử dụng trong phòng thí nghiệm là: máy quang phổ UV-Vis Biochrom S60 (Anh), máy quang phổ hồng ngoại IRAffinity-1S (Shimadzu - Nhật Bản), thiết bị hiển vi điện tử quét phân giải cao Hitachi S - 4800 (Nhật Bản), máy đo pH TOA (Nhật Bản), máy lắc ngang Jeio tech (Hàn Quốc), bể ổn nhiệt Memmert.

### Phương pháp thực nghiệm

Nồng độ RB19 được xác định bằng phương pháp đo quang tại bước sóng hấp thụ cực đại 589 nm với phương trình đường chuẩn xác định nồng độ RB19 được chúng tôi xây dựng có dạng là:

$$\text{Abs} = (0,0141 \pm 0,0005)C \text{ với } R^2 = 0,9985.$$

Dung lượng RB19 được hấp phụ tại thời điểm cân bằng (q<sub>e</sub>) được tính bằng công thức:

$$q^e = \frac{(c_0 - c_e)V}{W}$$

Trong đó:

V: Thể tích dung dịch RB19 (L)

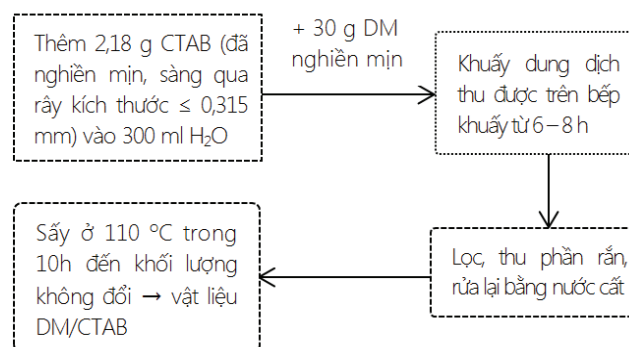
W: Khối lượng chất hấp phụ (g)

c<sub>0</sub>: Nồng độ RB19 ban đầu (mg/L)

c<sub>e</sub>: Nồng độ RB19 tại thời điểm cân bằng (mg/L)

### Tổng hợp vật liệu diatomite biến tính bởi cetyl trimetylamoni bromua (DM/CTAB)

Quy trình tổng hợp vật liệu DM/CTAB được tiến hành như sau [9]:

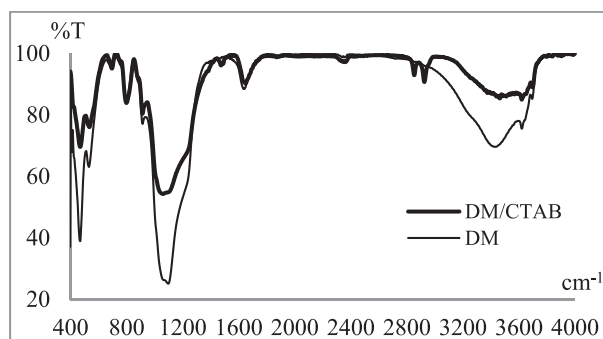


Hình 1. Sơ đồ tổng hợp vật liệu DM/CTAB

## Kết quả và thảo luận

### Đặc điểm vật liệu DM/CTAB

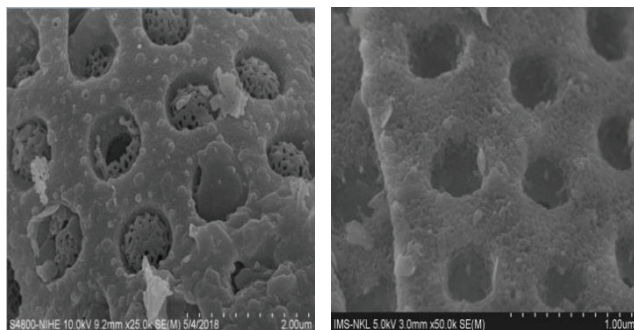
So sánh phổ hấp thụ hồng ngoại FT-IR của DM và DM/CTAB (Hình 2) ta nhận thấy có một vài điểm khác biệt. Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của DM/CTAB xuất hiện hai đỉnh hấp thụ tại 2843 và 2914 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm CH<sub>3</sub> và CH<sub>2</sub> của gốc ankyl[9]. Đỉnh hấp thụ tại 1435 cm<sup>-1</sup> được quy kết là do dao động hóa trị của liên kết C-N của nhóm amin bậc 4. Điều này chứng tỏ CTAB đã được liên kết hoặc được hấp phụ lên bề mặt của DM.



Hình 2. Phổ hồng ngoại FT-IR của DM và DM/CTAB

Hình ảnh SEM của DM và DM/CTAB (Hình 3) cho thấy, bề mặt của vật liệu DM/CTAB đã kém xốp hơn so với DM ban đầu. Sau khi phủ CTAB lên bề mặt của

DM, CTAB đã chui vào bên trong các lỗ tròn đều của DM. Tuy nhiên cấu trúc lỗ của DM vẫn được duy trì sau khi CTAB được phủ lên. Điều này giúp cho DM/CTAB vẫn là vật liệu nhiều tiềm năng trong việc hấp phụ các hợp chất màu trong nước.



(a)

(b)

Hình 3. Ảnh SEM của mẫu DM/CTAB (a) và DM (b)

### So sánh khả năng hấp phụ RB19 của DM và DM/CTAB

Chuẩn bị 2 mẫu, mỗi mẫu chứa 100 mL dung dịch RB19 nồng độ 100 mg/L.

Mẫu 1: Thêm 0,5 g DM

Mẫu 2: Thêm 0,5 g DM/CTAB

Điều chỉnh pH = 1,0; lắc trộn hai mẫu này ở nhiệt độ phòng với tốc độ 160 vòng/phút. Sự thay đổi nồng độ RB19 sau 60 phút được khảo sát và kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1. Nồng độ RB19 còn lại sau 60 phút xử lý và hiệu suất hấp phụ tương ứng

| Vật liệu | C <sub>e</sub> (mg/L) | H%   |
|----------|-----------------------|------|
| DM       | 69.79                 | 30.2 |
| DM/CTAB  | 2.06                  | 98.0 |

Kết quả của Bảng 1 cho thấy vật liệu DM/CTAB có khả năng hấp phụ tốt hơn hẳn so với DM. Sau thời gian 60 phút, hiệu suất hấp phụ của DM/CTAB đạt 98,0% (gấp hơn 3 lần so với hiệu suất hấp phụ của DM). Có thể thấy rằng, việc phủ chất hoạt động bề mặt CTAB lên trên DM đã mang lại hiệu quả, làm tăng khả năng hấp phụ thuốc nhuộm của DM.

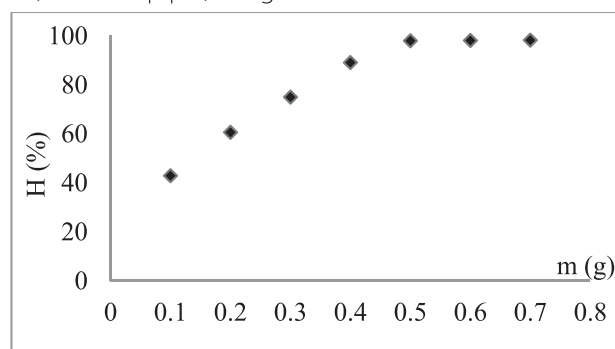
### Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ

Chuẩn bị 7 mẫu, mỗi mẫu chứa 100 mL dung dịch RB19 nồng độ 100 mg/L. Điều chỉnh giá trị pH của các mẫu bằng 1,0. Khối lượng DM/CTAB trong các mẫu thay đổi lần lượt là 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70 g. Các dung dịch đều được lắc với tốc độ 160 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức:

$$H(\%) = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100$$

Sự phụ thuộc của hiệu suất vào khối lượng vật liệu hấp phụ được biểu diễn trong Hình 4.

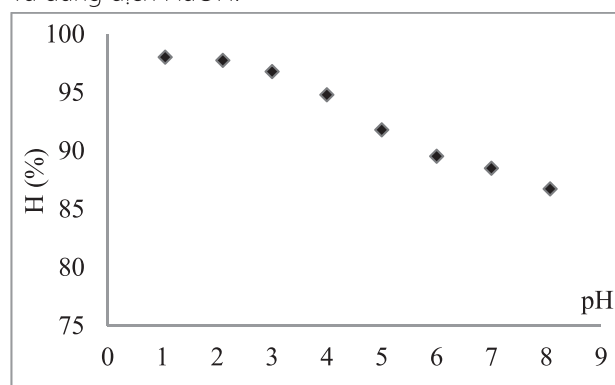
Kết quả khảo sát cho thấy hiệu suất hấp phụ tăng dần khi khối lượng vật liệu tăng. Tuy nhiên, khi khối lượng vật liệu tăng đến 0,5 g thì hiệu suất hấp phụ bắt đầu tăng chậm lại và thay đổi không đáng kể khi tiếp tục tăng khối lượng vật liệu hấp phụ lên 0,6 g và 0,7 g. Cụ thể, khi sử dụng khối lượng vật liệu là 0,5 g, hiệu suất hấp phụ đạt 98,0% và với 0,7g DM/CTAB hiệu suất chỉ tăng nhẹ đạt 98,3%. Do đó, chúng tôi đã lựa chọn khối lượng vật liệu tối ưu là 0,5 g DM/CTAB trong các thí nghiệm xử lý tiếp theo để đảm bảo cả về hiệu suất hấp phụ cũng như tính kinh tế.



Hình 4. Hiệu suất hấp phụ RB19 tương ứng với khối lượng DM/CTAB khác nhau

### Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch

Chuẩn bị 8 mẫu, mỗi mẫu chứa 100 mL dung dịch RB19 nồng độ 100 mg/L. Lần lượt thêm vào mỗi mẫu 0,5 g DM/CTAB. Giá trị pH của các mẫu được thay đổi trong khoảng từ 1,05 đến 8,07 bằng dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và dung dịch NaOH.



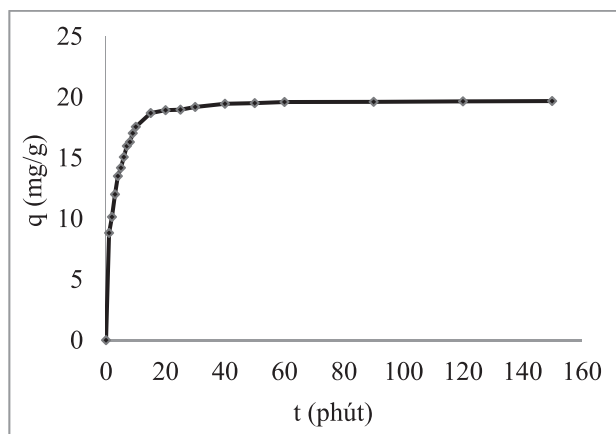
Hình 5. Hiệu suất hấp phụ của DM/CTAB tại các giá trị pH khác nhau

Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ RB19 của DM/CTAB được tiến hành khảo sát. pH của dung dịch đóng một vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ và ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ. Kết quả của

Hình 5 cho thấy hiệu suất hấp phụ đạt giá trị cao nhất là 98,0% tại pH = 1,05. Khi pH tăng dần, hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm RB19 của DM/CTAB giảm dần.  $pH_{PZC}$  được chúng tôi xác định bằng phương pháp pH và giá trị  $pH_{PZC}$  thu được là 4,0. Tại pH = 1,0 (<  $pH_{PZC}$ ), điện tích dương trên nguyên tử N của CTAB sẽ tương tác tĩnh điện với nhóm sunfonic của RB19, làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu này đối với RB19. Do đó, chúng tôi đã lựa chọn pH = 1,0 để nghiên cứu trong các thí nghiệm tiếp theo.

#### Khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Chuẩn bị 100ml dung dịch RB19 nồng độ 100 mg/L, thêm vào 0,5g DM/CTAB, điều chỉnh pH của dung dịch khoảng bằng 1,0. Lắc trộn dung dịch với tốc độ 160 vòng/ phút. Tiến hành khảo sát dung lượng hấp phụ của vật liệu DM/CTAB trong khoảng thời gian từ 0 đến 150 phút. Dung lượng hấp phụ RB19 của DM/CTAB theo thời gian được biểu diễn trong Hình 6.



**Hình 6.** Ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ RB19 của DM/CTAB

Kết quả cho thấy, trong 20 phút đầu, quá trình hấp phụ xảy ra nhanh, dung lượng hấp phụ đạt 18,9 mg/g. Điều này có thể giải thích là, ban đầu, trên bề mặt chất hấp phụ còn nhiều lỗ trống, diện tích bề mặt chất hấp phụ còn lớn nên quá trình hấp phụ diễn ra nhanh. Tuy nhiên, theo thời gian, các lỗ trống bị lấp đầy bằng các chất bị hấp phụ, diện tích bề mặt chất hấp phụ lúc này giảm, làm chậm tốc độ hấp phụ và quá trình hấp phụ dần đạt đến trạng thái cân bằng. Trạng thái cân bằng đạt được sau 60 phút, với dung lượng hấp phụ là 19,6 mg/L và hiệu suất hấp phụ đạt 98,0%. Khi tiếp tục tăng thời gian hấp phụ, dung lượng hấp phụ thay đổi không đáng kể, sau 150 phút, dung lượng hấp phụ đạt 19,7 mg/L. Vì vậy, 60 phút được lựa chọn là thời gian tối ưu cho quá trình hấp phụ RB19 bằng vật liệu DM/CTAB.

#### Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ hấp phụ

Chuẩn bị 4 mẫu, mỗi mẫu chứa 100 ml dung dịch RB19 nồng độ 100 mg/L với 0,5 g DM/CTAB tại pH = 1,0. Lắc trộn dung dịch với tốc độ 160 vòng/phút trong thời gian 60 phút. Các dung dịch RB19 được tiến hành hấp phụ lần lượt tại các điều kiện nhiệt độ là 30; 40; 50; 60 °C. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ RB19 bằng DM/CTAB được thể hiện trong Bảng 2.

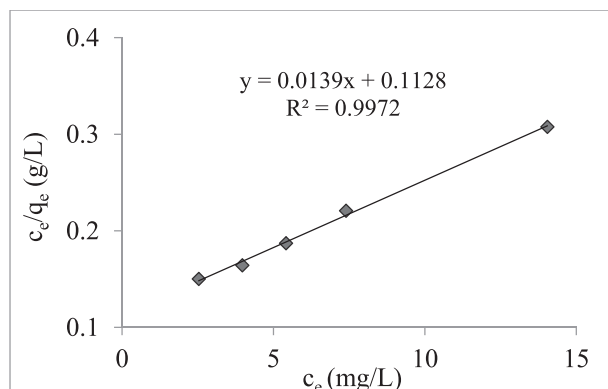
**Bảng 2.** Dung lượng hấp phụ RB19 của DM/CTAB tại các nhiệt độ khác nhau

| Nhiệt độ (°C) | 30   | 40   | 50   | 60   |
|---------------|------|------|------|------|
| $q_e$ (mg/g)  | 19.8 | 19.4 | 18.1 | 17.7 |

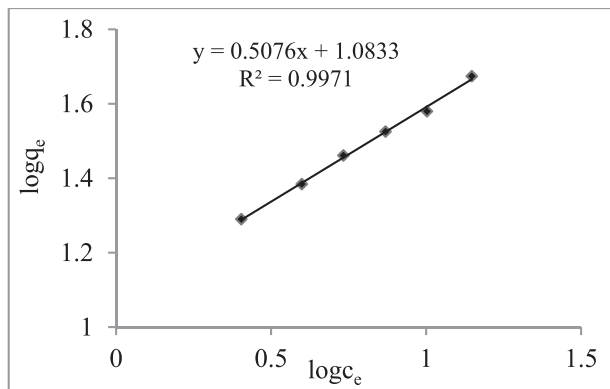
Bảng 2 cho thấy, khi nhiệt độ tăng dần thì dung lượng hấp phụ giảm dần. Cụ thể, dung lượng hấp phụ RB19 của DM/CTAB tại các nhiệt độ 30; 40; 50; 60°C lần lượt là 19,8; 19,4; 18,1; 17,7 mg/g. Từ kết quả nghiên cứu này, ta có thể giả thiết rằng quá trình hấp phụ RB19 của DM/CTAB là một quá trình hấp phụ vật lý bởi quá trình hấp phụ vật lý thường xảy ra ở nhiệt độ thấp, nhiệt độ càng tăng, khả năng hấp phụ càng giảm.

#### Đường đẳng nhiệt hấp phụ

Chuẩn bị các mẫu có chứa 100 mL dung dịch RB19 với các nồng độ ban đầu lần lượt là: 25; 50; 75; 100; 175; 200 mg/L. Thêm vào mỗi mẫu 0,5 g DM/CTAB, tiến hành xử lý trong thời gian 60 phút tại pH = 1,0. Cơ chế hấp phụ có thể xảy ra theo hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt là Langmuir và Freundlich. Chúng tôi tiến hành xây dựng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich để tính toán các thông số động học hấp phụ. Kết quả được thể hiện trong Hình 7:



(a)



(b)

**Hình 7.** Đồ thị của mô hình đẳng nhiệt dạng tuyến tính Langmuir (a) và Freundlich (b) cho quá trình hấp phụ RB19 bằng DM/CTAB (a) đẳng nhiệt Langmuir và (b) đẳng nhiệt Freundlich

Dạng không tuyến tính

Dạng tuyến tính

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad \frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{c_e}{q_{\max}}$$

Trong đó:

$c_e$  : nồng độ RB19 trong dung dịch tại thời điểm cân bằng (mg/g)

$q_e$  : dung lượng hấp phụ của RB19 tại thời điểm cân bằng (mg/g)

$q_{\max}$  : dung lượng hấp phụ cực đại của RB19 với đơn lớp bão hòa (mg/g)

$K_L$  : hằng số Langmuir, được tính từ hệ số tự do và  $q_{\max}$

Phương trình đẳng nhiệt Freundlich

Dạng không tuyến tính:  $q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}}$

Dạng tuyến tính:  $\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e$

Trong đó,  $K_F$  và  $n$  là hằng số thể hiện năng suất và cường độ hấp phụ, được tính từ hệ số góc và hệ số tự do từ phương trình trên.

**Bảng 3.** Các tham số tương ứng với các mô hình đẳng nhiệt

| Mô hình đẳng nhiệt | Langmuir     |            |       | Freundlich   |      |       |
|--------------------|--------------|------------|-------|--------------|------|-------|
| Tham số            | $K_L$ (l/mg) | $q_{\max}$ | $R^2$ | $K_F$ (l/mg) | $n$  | $R^2$ |
| Giá trị            | 0,12         | 71,9       | 0,997 | 12,11        | 1,97 | 0,997 |

Kết quả Bảng 3 cho thấy, hệ số  $R^2$  theo hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đều bằng 0,997. Vì vậy, có thể kết luận rằng, sự hấp phụ RB19 bằng vật

liệu DM/CTAB tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich.

## Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu suất hấp phụ RB19 trong nước bằng vật liệu DM/CTAB đạt khoảng 98,0%. Điều kiện tối ưu của quá trình hấp phụ 100 ml dung dịch RB19 nồng độ 100 mg/L là: 0,5 g DM/CTAB, giá trị pH khoảng bằng 1,0 và thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 60 phút.

Quá trình hấp phụ tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich với dung lượng hấp phụ cực đại là 71,9 mg/g. Với những kết quả đạt được này, DM/CTAB đã làm tăng hiệu suất hấp phụ so với vật liệu DM ban đầu và hứa hẹn là loại vật liệu có khả năng giải quyết được vấn đề về ô nhiễm nước, đặc biệt là nước thải của ngành dệt nhuộm.

## Tài liệu tham khảo

- Willmott N., Guthrie J., Nelson G., *The biotechnology approach to colour removal from textile effluent*, J Soc Dyers Colour, 114(2), pp. 38-41, 1998.
- Gong R., Li M., Yang C., Sin Y., Chen J., *Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull*, J Hazard Mater, 121(1-3), pp. 247-250, 2015.
- Zhang J., Xiong Z., Zhao X., *Graphene-metal-oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation*, J Mater Chem, 21(11), pp. 3634-3640, 2011.
- Guibal E., Roussy J., *Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (chitosan)*, React Funct Polym, 67(1), pp. 33-42, 2007.
- Wu J., Eiteman M. A., Law S. E., *Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive-dye wastewater*, J Environ Manage, 124(3), pp. 272-277, 1998.
- Raghu S., Basha C. A., *Chemical for electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater*, J Hazard Mater, 149(2), pp. 324-330, 2007.
- Khraisheh M. A., Al-Ghouti M. A., Allen S. J., Ahmad M. N., *Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite*, Water Res, 39(5), pp. 922-932, 2005.
- Mohamed H., Zineb C., Khalid D., Mostafa N., Abdeslam B., Hector V., Nadjib D., Hicham Z., *Adsorption of a cationic dye from aqueous solution using low-cost Moroccan diatomite: adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, Desalin Water Treat, 75, 213-224, 2017.
- Akl M. A., Youssef A. M., Al-Awadhi M. M., *Adsorption of Acid Dyes onto Bentonite and Surfactant-modified Bentonite*, J Anal Bioanal Tech, 4, 4, 2013.