

**Sử dụng kỹ thuật siêu âm tổng hợp và nghiên cứu động học
quá trình hấp phụ Cr(VI) trong nước của vật liệu nanocomposit
Fe₃O₄/Chitosan từ bùn đỏ Tây Nguyên**

Nguyễn Thị Hương^{1*}, Phạm Thị Mai Hương², Viêm Đức Đạt², Nguyễn Ngọc Sơn¹,
Lê Đức Anh¹, Nguyễn Việt Hưng¹, Vũ Minh Thành¹

¹Viện Hoá học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;

²Khoa Công nghệ Hoá, Đại học Công nghiệp Hà Nội.

*Email: nguyenuong0916@gmail.com

Nhận bài: 31/10/2022; Hoàn thiện: 14/11/2022; Chấp nhận đăng: 14/12/2022; Xuất bản: 20/12/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.VITTEP.2022.62-71>

TÓM TẮT

Bùn đỏ Tây Nguyên là bùn thải của quá trình sản xuất nhôm từ quặng Boxit Tây Nguyên theo phương pháp Bayer. Bài báo nghiên cứu sử dụng bùn đỏ Tây Nguyên kết hợp với chitosan để chế tạo vật liệu nanocomposit từ tính Fe₃O₄/chitosan bằng phương pháp đồng kết tủa với sự hỗ trợ của kỹ thuật siêu âm. Tính chất đặc trưng của vật liệu nanocomposit từ tính Fe₃O₄/chitosan được đánh giá bằng các phương pháp phân tích công cụ phổ nhiễu xạ tia X, FT-IR, TEM và BET. Động học quá trình hấp phụ Cr(VI) trong môi trường nước của hệ vật liệu nanocomposit Fe₃O₄/Chitosan được nghiên cứu thông qua các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và các phương trình động học giả định bậc 1, bậc 2, phương trình động học khuếch tán và Elovich. Kết quả nghiên cứu cho thấy, hệ nanocomposit từ tính Fe₃O₄/chitosan với hàm lượng chitosan chiếm từ 3% đến 15% tương ứng độ từ hoá bão hoà của hệ đạt 32,0 - 58,2 emu/g, diện tích bề mặt riêng của vật liệu theo BET đạt 64,14 m²/g khi hàm lượng chitosan là 10%, khi đó dung lượng hấp phụ cực đại của hệ vật liệu nghiên cứu đối với Cr(VI) trong dung dịch nước đạt 55,65 mg/g. Quá trình hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu nanocomposit Fe₃O₄/Chitosan cho thấy, phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir, động học giả định bậc 2 và phương trình động học Elovich.

Từ khoá: Bùn đỏ Tây Nguyên; Nanocomposit từ tính; Động học hấp phụ; Cr(VI).

1. MỞ ĐẦU

Bùn đỏ Tây Nguyên là chất thải rắn phát sinh từ quá trình tinh luyện quặng bôxít để sản xuất nhôm oxit theo công nghệ Bayer. Với giá trị pH cao từ 11-14 và thành phần chính chứa hàm lượng lớn Fe₂O₃ và một số oxit kim loại khác như Al₂O₃, MnO₂, TiO₂,... [1-2]. Tại Việt Nam với quy hoạch khai thác sản xuất nhôm oxit ở Tây Nguyên mỗi năm trên 7 triệu tấn, cùng với đó sẽ phát sinh 10 triệu tấn bùn thải mỗi năm. Đây được xem là một trong những chất thải nguy hại, tạo ra những thảm họa ảnh hưởng lớn đến môi trường nếu thải bỏ ra môi trường khi chưa xử lý và lưu trữ tốt [3]. Chính vì vậy, với hướng nghiên cứu tổng hợp nano sắt từ Fe₃O₄ từ nguồn bùn đỏ sau khi được xử lý làm sạch và axit hoá, được xem là một hướng nghiên cứu mới, phù hợp và hứa hẹn thu được nhiều kết quả tốt để ứng dụng sản phẩm chế tạo được làm vật liệu xử lý môi trường. Năm 2020, nhóm tác giả đã thành công trong việc nghiên cứu chế tạo nano sắt từ từ nguồn bùn đỏ Tây Nguyên và thử nghiệm hấp phụ loại bỏ tác nhân Cr(VI) trong môi trường nước, kết quả nghiên cứu cho nano sắt từ Fe₃O₄ có kích thước hạt trung bình 15,4 nm, diện tích bề mặt riêng theo BET là 60,64 m²/g, dung lượng hấp phụ cực đại Cr(VI) đạt 31,44 mg/g tại pH=6, 279 K, sử dụng 1 g/l vật liệu hấp phụ [4]. Tuy nhiên, đến nay để nâng cao khả năng ứng dụng và cải thiện tính chất của vật liệu, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu tiến trình và điều chỉnh phương pháp chế tạo vật liệu thông qua sự hỗ trợ của sóng âm. Trong phương pháp tổng hợp sử dụng kỹ thuật siêu âm, các phản ứng hoá học xảy ra dưới điều kiện bức xạ siêu âm từ 20 kHz-10 MHz. Khi đó, hệ phản ứng tạo ra các bong bóng nhỏ có thể đạt được nhiệt độ cao từ 5000-25000

K, áp suất hơn 1000 atm và tốc độ làm lạnh hoặc làm nóng có thể vượt quá 10^{-11} K/giây. Trong hệ phản ứng có thể xảy ra sự phá vỡ các liên kết hóa học hoặc tạo ra các hiệu ứng hóa học, vật lý từ đó có thể tạo hoặc sửa đổi các hệ vật liệu có cấu trúc nano [5, 6]. Đặc biệt các phản ứng có sự hỗ trợ của siêu âm tạo ra các vật liệu nano có kích thước nhỏ hơn, tinh khiết hơn và dễ phân tán hơn [7]. Cùng với đó, việc nghiên cứu biến tính các nano oxit kim loại với polyme trong đó có chitosan được nhiều nhà khoa học quan tâm nhằm biến tính bề mặt các hạt nano, qua đó giảm khả năng kết tụ của các hạt nano, cũng như tăng khả năng hấp phụ kim loại nặng của hệ nanocomposit nhờ chứa thành phần chitosan [8]. Chitosan (CS) với cấu trúc là poly(1-4)-2-amino-2-deoxy-d-glucan và là một loại polyamino saccharit, được biết là một trong những polyme sinh học có khả năng hấp phụ tốt các kim loại nặng trong môi trường nước [9], khử khuẩn [10] và tương thích sinh học. Trong đó, sự hấp phụ kim loại nặng của chitosan được chứng minh thông qua cơ chế trao đổi ion, sự tạp phức và tương tác tĩnh điện [11, 12]. Các cơ chế này thường xảy ra song song với nhau trong hệ dung dịch, khi đó, các điện tử do của các nhóm trên bề mặt $-NH_2$, $-OH$ của chitosan cho các obitan d trống của các ion kim loại để tạo thành phức chất giữa ion kim loại với chitosan [13]. Đối với một số kết quả nghiên cứu biến tính nano sắt từ Fe_3O_4 với chitosan với các phương pháp khác nhau cho thấy, nano sắt từ phân bố tương đối đồng đều trên nền chitosan, độ từ hoá bão hoà của hệ vật liệu thay đổi theo hàm lượng chitosan, vì vậy, với nhiều cách biến tính khác nhau sẽ thu được một hệ vật liệu có đặc trưng khác nhau hứa hẹn có nhiều ứng dụng đáng kể trong lĩnh vực y dược và môi trường [14].

Trong nghiên cứu này, tác giả lựa chọn phương pháp siêu âm-đồng kết tủa để tổng hợp hệ nanocomposit từ tính Fe_3O_4 /chitosan, trong đó, nano sắt từ Fe_3O_4 được tổng hợp từ nguồn ban đầu là bùn đỏ Tây nguyên. Vật liệu sau khi tổng hợp được đánh giá đặc trưng tính chất và nghiên cứu động học quá trình hấp phụ đẳng nhiệt Cr(VI) trong môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và dụng cụ

2.1.1. Hóa chất

- *Hoá chất:* $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, NaOH, HCl, ethanol là hoá chất tinh khiết dùng trong phân tích của hãng Merck hoặc Macklin, khí N_2 , bột Chitosan (CS: 100-200 mpa.s).

- Bùn đỏ Tây Nguyên là bùn thải của nhà máy sản xuất nhôm Tân Rai-Tây Nguyên. Bùn đỏ được rửa bằng nước cất, axit hoá với H_2SO_4 2N và kết tủa trong môi trường kiềm NaOH 4N để thu được bùn đỏ giàu sắt (III) sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp nano sắt từ Fe_3O_4 , quy trình được tiến hành theo công bố của nhóm tác giả năm 2020 [4].

- *Dụng cụ và thiết bị:*

Thiết bị sử dụng trong quá trình tổng hợp nanocomposit từ tính Fe_3O_4 /chitosan gồm: thiết bị siêu âm đầu dò Sonics & materials (VCX500; 500 w, 20 kHz), máy lắc, thiết bị đo pH, tủ sấy, các dụng cụ thủy tinh dùng để thực hiện phản ứng.

Thiết bị dùng trong nghiên cứu đánh giá đặc trưng cấu trúc của vật liệu: nhiễu xạ tia X (PANalytical, Hà Lan), điện cực Cu ($\lambda=1,5406\text{Å}$), góc quét từ 2θ từ 0-80; kính viễn vi điện tử quét (Jeol-1010), diện tích bề mặt riêng theo BET (Tristar 3000-Micromeritics, USA) và từ kết mẫu rung Magnet B-10 Vibrating với tần số rung trong khoảng 50 - 80 Hz, nam châm điện một chiều tạo từ trường tác dụng vào mẫu có cường độ thay đổi trong khoảng ± 13400 Oe.

Thiết bị UV-Vis hãng GENESYS 10S được sử dụng để xác định hàm lượng Cr(VI) trong dung dịch tại bước sóng khảo sát 540 nm với thuốc thử sử dụng là 1,2 - diphenylcarbazine trong môi trường H_3PO_4 .

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chế tạo hệ nanocomposit từ tính Fe_3O_4 /Chitosan

Vật liệu nanocompozit từ tính Fe₃O₄/Chitosan được tổng hợp theo quy trình với hai giai đoạn gồm [15]:

Giai đoạn 1: Tổng hợp nano sắt từ Fe₃O₄ từ bùn đỏ Tây Nguyên bằng phương pháp đồng kết tủa với sự hỗ trợ của sóng âm trong môi trường N₂: Cân 10 g bùn đỏ sau xử lý phân tán vào 100 ml nước cất, bổ sung FeCl₂.4H₂O vào dung dịch bùn đỏ để đạt tỷ lệ mol của Fe²⁺/Fe³⁺=1/2. Hỗn hợp phản ứng sau đó được siêu âm đầu dò (cường độ 500 W, biên độ 40%, 5s/xung), đồng thời sục khí N₂ và nhỏ từ từ dung dịch NH₃ 25-28% vào bình phản ứng sao cho hệ phản ứng duy trì pH trong 9 đến 10. Hệ phản ứng sẽ chuyển dần từ màu vàng sang màu nâu sau đó thành màu đen. Sản phẩm thu được bằng cách lọc rửa nhiều lần với nước cất thông qua một thanh nam châm, sau đó được rửa 2 lần với ethanol, sấy qua đêm ở 65 °C.

Giai đoạn 2: Tổng hợp hệ nanocompozit từ tính Fe₃O₄/Chitosan bằng kỹ thuật siêu âm:

Dung dịch chitosan 1% được chuẩn bị như sau: cân 0,5 g chitosan được phân tán trong 50 ml dung dịch axit axetic 1N và siêu âm hệ trong 15 phút. Tiếp tục bổ sung nano Fe₃O₄ tổng hợp được ở giai đoạn 1 để thu được hệ nanocompozit từ tính Fe₃O₄/Chitosan với hàm lượng chitosan khác nhau. Hệ tiếp tục được siêu âm 30 phút ở 60 °C. Sản phẩm thu được được làm khô 24 giờ trên đĩa Petri thủy tinh ở 60 – 70 °C để thu được sản phẩm nanocompozit Fe₃O₄/Chitosan. Ký hiệu mẫu tương ứng theo hàm lượng phần trăm chitosan từ 3-15% lần lượt là FeCS1 (3%), FeCS2 (5%), FeCS3 (10%), FeCS4 (15%).

Hệ vật liệu nanocompozit Fe₃O₄/Chitosan được nghiên cứu đánh giá đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp phân tích công cụ và nghiên cứu động học đẳng nhiệt quá trình hấp phụ loại bỏ Cr(VI) từ môi trường nước.

2.2.2. Nghiên cứu động học hấp phụ Cr(VI) của vật liệu nanocompozit Fe₃O₄/Chitosan

Trong quá trình nghiên cứu, dung lượng hấp phụ Cr(VI) của vật liệu nano compozit Fe₃O₄/Chitosan tính theo công thức [9]:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (1)$$

Trong đó: V là thể tích dung dịch (l); m: Khối lượng chất hấp phụ (g); C_i là nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch ban đầu (mg/l); C_f là nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch tại thời điểm cân bằng (mg/l).

Nghiên cứu động học hấp phụ đẳng nhiệt Cr(VI) của vật liệu nano compozit Fe₃O₄/Chitosan sẽ được tiến hành thông qua các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, mô hình giả định động học bậc 1, mô hình giả định động học bậc 2, mô hình động học khuếch tán và mô hình Enlovich.

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính (2) và phương trình hấp phụ Freundlich (3):

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_f + \frac{1}{q_{\max} \cdot K} \quad (2)$$

q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu, b là hằng số Langmuir. Thông qua đồ thị sự phụ thuộc C_f/q vào C_f sẽ xác định được các hằng số (K, q_{max}) trong phương trình: tgα = 1/q_{max}.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

q_e và C_e lần lượt là dung lượng hấp phụ và nồng độ hấp phụ tại thời điểm cân bằng, K_F là hằng Freundlich, n là thông số thực nghiệm. Thông qua đồ thị sự phụ thuộc logq_e vào logC_e sẽ xác định được các hằng số K_F và n.

Phương trình tuyến tính của mô hình giả định động học bậc 1 (4), mô hình giả định động học bậc 2 (5), mô hình động học khuếch tán (6) và mô hình Enlovich (7) gồm:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (4)$$

Trong đó: k_1 (min^{-1}) là hằng số tốc độ của quá trình động học hấp phụ bậc 1; q_e , q_t là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và thời điểm t .

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad (5)$$

Trong đó: k_2 (mg/g.phút) là hằng số tốc độ của quá trình động học hấp phụ $\ln(q_t) = \ln(k_D) + 0,5 \cdot \ln(t)$ (6). Trong đó: k_D ($\text{mg/g.phút}^{0,5}$) là hệ số khuếch tán. Phương trình (7), trong đó α (mg/g.phút) là hằng số hấp phụ và β (g/mg) là hằng số khử hấp phụ của phương trình kiểu Elovich:

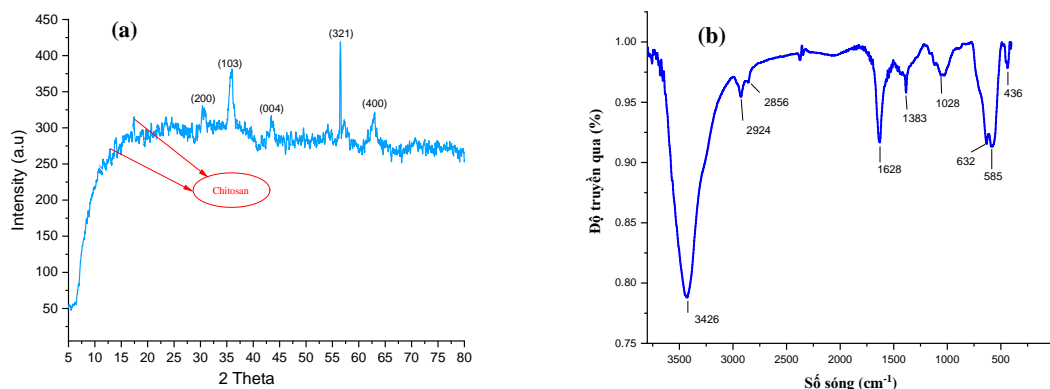
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

Hằng số tốc độ hấp phụ k_1 , k_2 , k_D , α , β đối với Cr (VI) được tính toán từ độ dốc của đồ thị tuyến tính của $\ln(q_e - q_t)$ so với thời gian, đồ thị giữa t/q_t so với t và đồ thị của $\ln(q_t)$ so với $\ln(t)$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu nanocomposit từ tính Fe_3O_4 /chitosan

Cấu trúc pha và các liên kết đặc trưng của nano Fe_3O_4 được chế tạo từ bùn đỏ Tây Nguyên có mặt trong hệ nanocomposit Fe_3O_4 /Chitosan với hàm lượng chitosan 10% được đánh giá thông qua phổ nhiễu xạ tia X, IR. Hình 1 (a, b) là phổ nhiễu xạ tia X và phổ FT-IR của các mẫu vật liệu nghiên cứu.

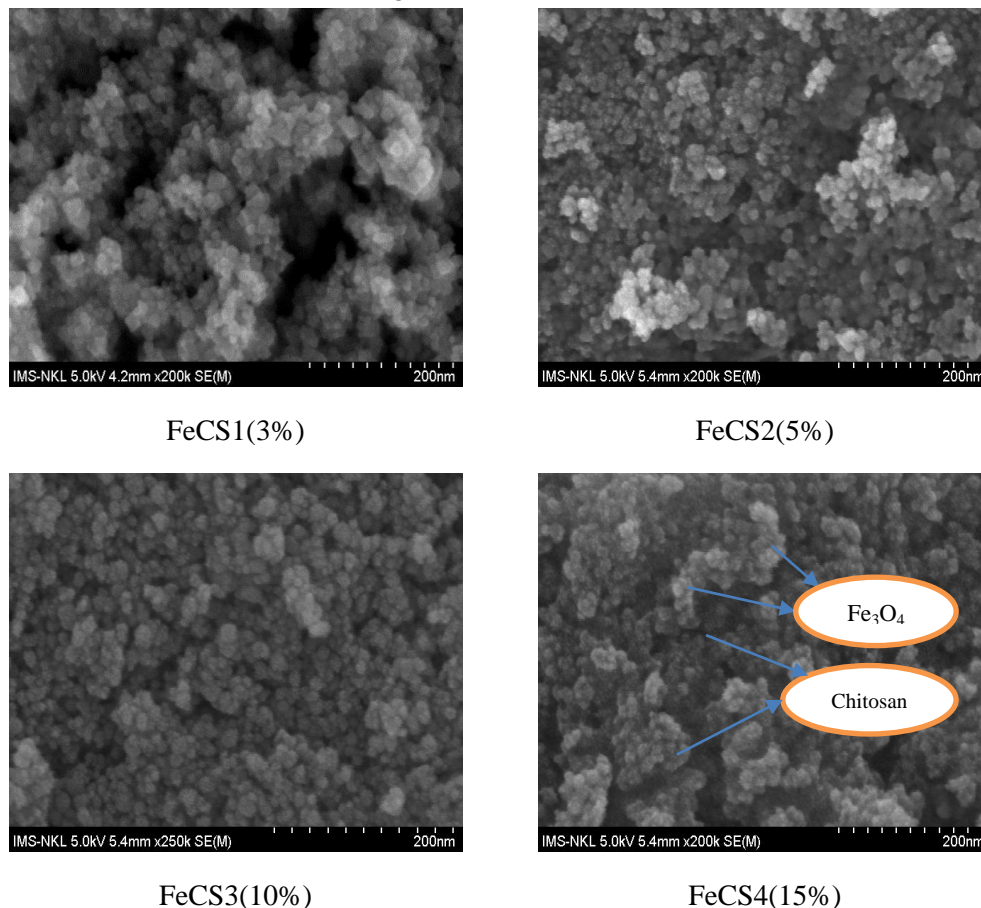


Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X (a) và phổ FT-IR (b) của mẫu vật liệu nanocomposit Fe_3O_4 /Chitosan.

Kết quả phổ nhiễu xạ tia X cho tại hình 1a cho thấy, có sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc của nano Fe_3O_4 trên tại góc 2θ lần lượt là: 30,5; 35,8; 59,1 và 62,3 tương ứng với các mặt mạng (200), (103), (321), (400) chứng tỏ đã có sự hình thành pha tinh thể của Fe_3O_4 trong hệ [4, 15]. Ngoài ra, có hai đỉnh đặc trưng tại góc 2θ ở 10,2 và 20,3 chứng tỏ sự có mặt của chitosan trong hệ vật liệu nghiên cứu [16, 17].

Kết quả phổ hồng ngoại tại hình 1b cho thấy, sự có mặt của các đỉnh tại các số sóng khác nhau đặc trưng cho sự có mặt của các dao động của các liên kết, nhóm chức có mặt trong hệ vật liệu nano composit Fe_3O_4 /CS gồm đỉnh đặc trưng tại số sóng 3426 cm^{-1} , 1628 cm^{-1} đặc trưng cho động của nhóm $-\text{NH}_2$, OH có mặt trong vật liệu CS, thêm vào đó, có hai đỉnh tại vùng số sóng 1028 cm^{-1} thể hiện cho sự có mặt của nhóm $\beta(1-4)$ glycosidic và liên kết C-O-C trong vòng glucose [17]. Cũng như sự có mặt của các đỉnh tại số sóng trong vùng $2924 - 2856 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của liên kết C-H có mặt trong phân tử CS. Đặc biệt sự có mặt của đỉnh tại số sóng 585 cm^{-1} đặc trưng của cho dao động của liên kết Fe-O, chứng tỏ sự có mặt của thành phần Fe_3O_4 trong hệ nanocomposite [4, 15].

Để thấy rõ được sự khác nhau về hình thái học và tính chất từ của vật liệu nghiên cứu, kết quả đánh giá hình thái bề mặt và độ từ hoá bão hoà của mẫu nanocomposit Fe_3O_4 /Chitosan với các nồng độ chitosan tại điều kiện khảo sát gồm 3%, 5%, 10% và 15% được cho tại hình 2 và hình 3.

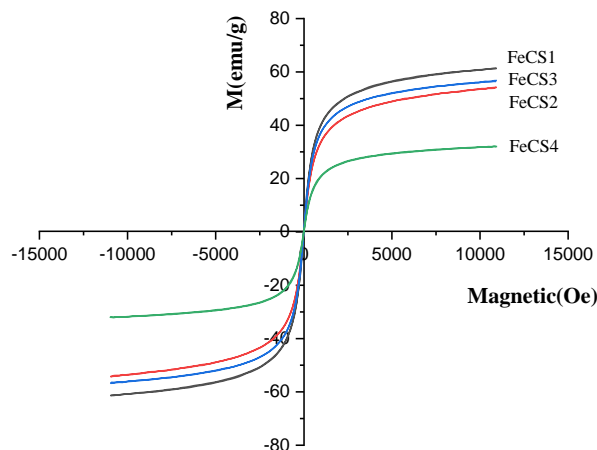


Hình 2. Ảnh FESEM của mẫu vật liệu nanocomposit Fe_3O_4 /CS tại các nồng độ CS khác nhau.

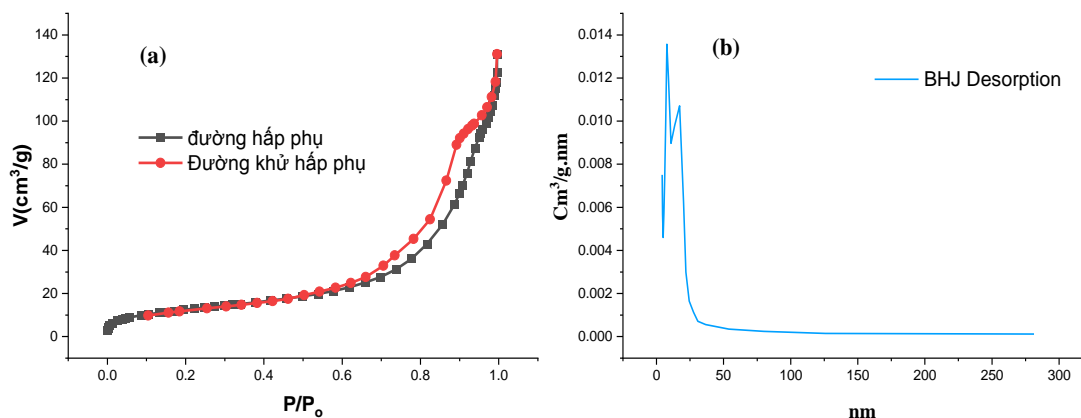
Kết quả chụp ảnh FESEM tại hình 2 cho thấy, sự phân bố các hạt Fe_3O_4 trên chất nền chitosan, cho thấy rõ được khi hàm lượng chitosan tăng dần thì độ phân tán của các hạt Fe_3O_4 đồng đều hơn và đến hàm lượng 15% thì có hiện tượng tạo màng chitosan bao bọc một cụm các hạt Fe_3O_4 . Cụ thể với hàm lượng CS nhỏ chiếm 3% các hạt nano Fe_3O_4 phân tán chưa đều trên bề mặt chất nền chitosan do đó, tạo ra các lỗ xốp lớn trên bề mặt mẫu. Khi tăng hàm lượng CS lên 5% và 10%, các hạt nano Fe_3O_4 với kích thước 20-50 nm phân tán tương đối đồng đều trên bề mặt chất nền, qua đó kiểm soát được kích thước hạt của hệ và giảm được quá trình kết tụ của các hạt Fe_3O_4 theo thời gian. Tiếp theo để làm căn cứ lựa chọn hàm lượng chất nền CS, tiếp tục đánh giá tính chất từ của mẫu nghiên cứu. Phép đo VSM của mẫu vật liệu nanocomposit Fe_3O_4 /Chitosan được thực hiện ở nhiệt độ phòng và kết quả được trình bày trong hình 3.

Kết quả tại hình 3 cho thấy, từ độ bão hòa của các nanocomposit Fe_3O_4 /CS gồm FeCS1, FeCS2, FeCS3, FeCS4 tương ứng lần lượt là 58,2 emu/g; 54,3 emu/g; 50,2 emu/g; 32,0 emu/g. Kết quả thu được độ từ hoá bão hoà của các mẫu giảm dần khi nồng độ CS tăng. Trong đó, với nồng độ FeCS4 có từ độ bão hoà của mẫu giảm mạnh xuống gần 50% so với mẫu FeCS3, điều này được giải thích là do là do chất nền chitosan bao quanh các hạt nano sắt từ với hàm lượng tăng dần khi tăng hàm lượng chitosan. Cùng với kết quả chụp ảnh FESEM cũng cho thấy rõ

được phân bố của nano sắt từ Fe_3O_4 trên màng chitosan. Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng và phân bố kích thước mao quản của mẫu FeCS3 được cho bởi hình 4.



Hình 3. Đường cong từ hoá của các mẫu vật liệu nanocompozit Fe_3O_4/CS .



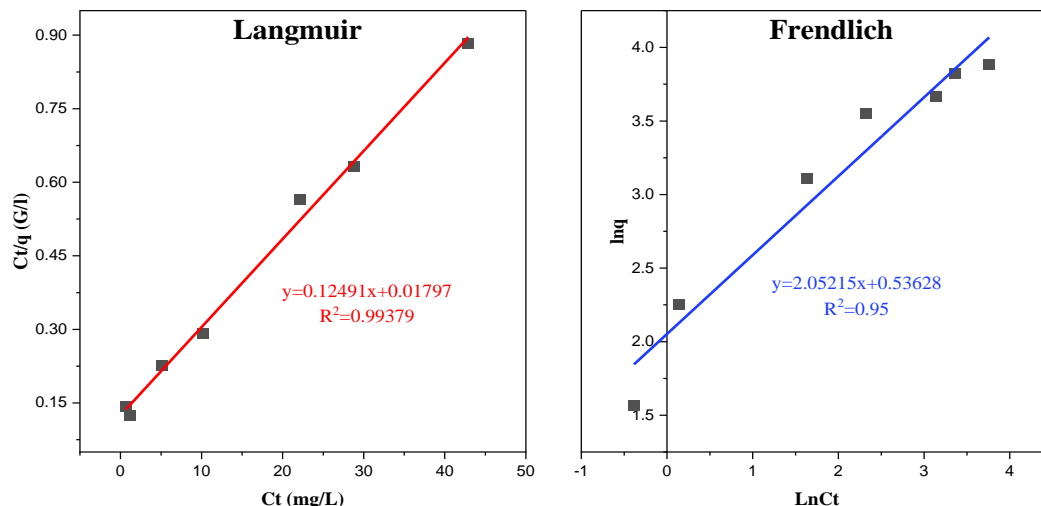
Hình 4. Đường hấp phụ-khử hấp phụ N_2 (a) và phân bố mao quản (b) của mẫu vật liệu nanocompozit Fe_3O_4/CS .

Kết quả nghiên cứu tại hình 4 cho thấy, đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ của vật liệu nano composit $Fe_3O_4/Chitoasan$ thuộc dạng IV theo IUPAC với dạng của đường cong trẻ loại H3, đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình có mao quản hình khe, hình chữ [18]. Kết quả nghiên cứu cũng cho biết diện tích bề mặt riêng của vật liệu theo BET đạt $64,14 \text{ m}^2/\text{g}$; đường kính mao quản trung bình đạt $20,13 \text{ nm}$, thể tích mao quản $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$, trong đó tại đường phân bố mao quản BJH cũng cho thấy rằng hệ mao quản thu được phân bố trong khoảng hẹp và tương đối đồng đều. Căn cứ vào các kết quả nghiên cứu trên, vật liệu FeCS3 chứa 10% CS tiếp tục được lựa chọn để nghiên cứu động học quá trình hấp phụ Cr(VI), trong môi trường nước.

3.2. Động học hấp phụ đẳng nhiệt Cr(VI) của vật liệu nanocompozit từ tính $Fe_3O_4/Chitosan$ trong môi trường nước

Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu nanocompozit từ tính $Fe_3O_4/Chitosan$ trong môi trường nước được xác định thông qua mô hình đẳng nhiệt hấp phụ langmuir và Freundlich. Quá trình hấp phụ được tiến hành hàm lượng chất hấp phụ là 1 g/l , nồng độ khác nhau trong khoảng từ $0-150 \text{ ppm}$, $\text{pH} = 6,0$, thời gian hấp phụ 90 phút , tại nhiệt độ phòng ($25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$), tốc độ lắc 200 vòng/phút . Sau thời gian khảo sát lọc dung dịch dưới tác dụng của một từ trường ngoài, dung

dịch sau lọc được xác định hàm lượng Cr(VI). Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ đầu của Cr(VI) đến dung lượng hấp phụ của vật liệu và đường hấp phụ đẳng nhiệt langmuir, Freundlich của vật liệu trình bày trong hình 5.

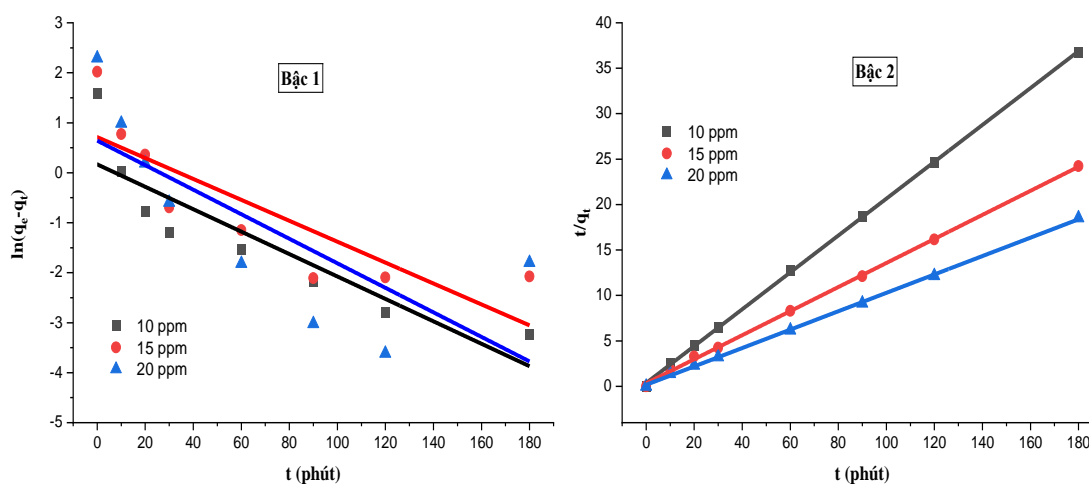


Hình 5. Đường đẳng nhiệt Langmuir và Đường đẳng nhiệt Freundlich của vật liệu nanocomposit Fe₃O₄/Chitosan.

Từ kết quả mô hình động học hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich xác định được các thông số động học hấp phụ, kết quả được trình bày tại bảng 1:

Bảng 1. Thông số động học của Fe₃O₄/Chitosan hấp phụ Cr(VI) theo mô hình Langmuir và Freundlich.

Langmuir				Freundlich		
K _L	q _{max} (mg/g)	R _L (l/g)	R ²	1/n	K _F (l/g)	R ²
0,1439	55,65	0,0475 < R _L < 0,4076	0,9937	0,53628	7,7846	0,9500



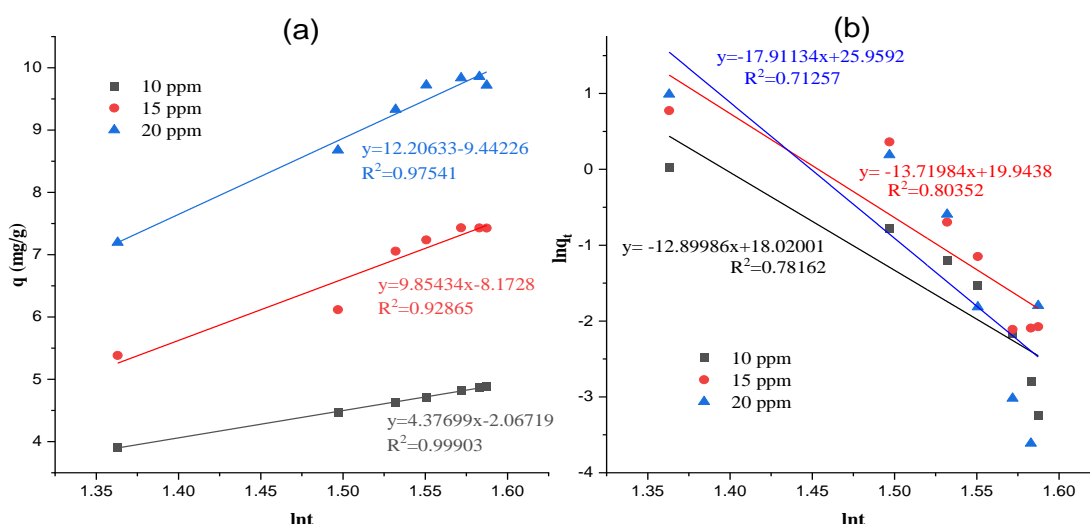
Hình 6. Phương trình động học giả định bậc 1 và phương trình giả định bậc 2.

Kết quả tại hình 5 và bảng 1 cho thấy, dung lượng hấp phụ của vật liệu tăng khi nồng độ Cr(VI) tăng, quá trình hấp phụ Cr(VI) của vật liệu nanocomposit Fe₃O₄/Chitosan phù hợp với mô hình hấp phụ Langmuir với mức độ tuyến định đạt giá trị cao hơn nhiều so với mô hình hấp phụ Frenudlich và giá trị R_L thu được nằm trong khoảng từ 0 đến 1. Tại nhiệt độ 25 °C, cho dung lượng hấp phụ cực đại đạt 55,65 mg/g. Động học quá trình hấp phụ của vật liệu được luận văn tiến hành giả định tuân theo phương trình bậc 1 và phương trình bậc 2. Hình 6 là phương trình giả thiết của động học bậc 1 và bậc 2.

Bảng 2. Các thông số động học của quá trình loại bỏ Cr(VI) đối với vật liệu Fe₃O₄/Chitosan.

Nồng độ Cr(VI) (ppm)	Phương trình động học bậc 1	Hệ số hồi quy (R ²)	Hằng số k ₁ (phút ⁻¹)
10	y=-0,02092x+0,71298	0,71843	0,02092
15	y=-0,02454x+0,064258	0,5727	0,02454
20	y=-0,02243x+0,16787	0,79935	0,02243
Nồng độ Cr(VI) (ppm)	Phương trình động học bậc 2	Hệ số hồi quy (R ²)	Hằng số k ₂ (mg/g.phút ⁻¹)
10	y=0,20284x+0,36657	0,99981	0,1222
15	y=0,13239x+0,33034	0,99945	0,0531
20	y=0,10119x+0,16602	0,99949	0,0617

Kết quả nghiên cứu tại hình 6 và bảng 2 cho thấy, mô hình động học quá trình hấp phụ Cr(VI) của hệ vật liệu Fe₃O₄/Chitosan phù hợp với mô hình động học bậc 2, tương ứng với các giá trị R² thu được trong khoảng 0,99949-0,99981. Trong khi đó, hệ số hồi quy khi giả định quá trình động học hấp phụ tuân theo phương trình giả định bậc 1 khá thấp trong khoảng từ 0,57827-0,79985.



Hình 7. Phương trình động học Elovich (a) và phương trình động học khuếch tán (b).

Nghiên cứu động học hấp của Fe₃O₄/Chitosan tiếp tục được đánh giá với động học quá trình khuếch tán và mô hình Elovich. Hình 7 là phương trình đường thẳng mô hình động học khuếch

tán và enovich. Kết quả cho tại hình 7a, các giá trị hồi quy ở các khoảng nồng độ đầu của Cr(VI) nghiên cứu lần lượt là 0,97542; 0,92865 và 0,99903 cho thấy các giá trị gần 1. Chứng tỏ, quá trình hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu nghiên cứu Fe₃O₄/Chitosan tương đối phù hợp với mô hình động học Elovich. Điều đó cho thấy, quá trình hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu nghiên cứu với cả cơ chế hấp phụ hoá học và hấp phụ vật lý, tuy nhiên quá trình hấp phụ hoá học chiếm ưu thế.

Kết quả nghiên cứu mô hình động học khếch tán tại hình 7b cho thấy, hệ số hồi quy tương đối thấp với nồng độ 10, 15 và 20 ppm cho các giá trị lần lượt là 0,78162; 0,80352 và 0,71257. Chứng tỏ trong khoảng nồng độ nghiên cứu quá trình khuếch tán trong hệ nghiên cứu ít ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ Cr(VI) trên bề mặt mẫu vật liệu.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu nanocompozit từ tính Fe₃O₄/Chitosan được tổng hợp bằng kỹ thuật siêu âm từ bùn đỏ Tây Nguyên, với hàm lượng chitosan 10% cho diện tích bề mặt riêng của vật liệu theo BET đạt 64,14 m²/g và độ từ hoá bão hoà 50,2 emu/g. Các hạt nano Fe₃O₄ phân bố tương đối đồng đều với kích thước trong khoảng từ 20-50 nm trên nền chitosan. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của vật liệu nanocompozit Fe₃O₄/Chitosan đạt 55,65 mg/g tại pH = 6, hàm lượng chất hấp phụ là 1,0 g/l, thời gian hấp phụ 90 phút. Động học hấp phụ đẳng nhiệt Cr(VI) trên vật liệu nanocompozit Fe₃O₄/Chitosan được chứng minh phù hợp với mô hình động học giả định bậc 2 và phương trình động học Elovich. Với các nồng độ Cr(VI) từ 10 đến 20 ppm cho hằng số k₂ (mg/g.phút⁻¹) trong khoảng từ 0,0531 đến 0,1222.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Phạm Thị Mai Hương, Trần Hồng Côn, Nguyễn Văn Thom, "Nghiên cứu biến tính bùn đỏ Tây Nguyên làm vật liệu hấp phụ xử lý Asen trong nước," Tạp chí Hoá học, Số 53(533) 152-156, (2015).
- [2]. Ilker Akin, Gulsin Arslan, Alitor, Musafa. E, Yusus. C.C, "Asennic V removal from underground water by magnetic nanopartilces synthesized fromwaste red mud", Journal of Hazadous Materilas, 235(23), 62-68, (2012).
- [3]. Resat. A, Kubilay. G, Mehmet. H. J, "Modelling of Copper (II), Cadmium (II), Lead (II) adsorption on Red mud", Journal of Colloid and Interface Science, 203 (1), 122-130, (1998).
- [4]. Phạm Thị Mai Hương, Trương Anh Thu, Chu Qui Thuong, Trần Hồng Côn, Nguyễn Thị Hương, "Hexavalent chromium adsorption on Magnetic nanoparticles synthesized from Tay Nguyen red mud from Vietnam", Asian journal of chemistry, Vol 32. 3, 602-606, (2020).
- [5]. Qiao S.Z, Liu J, Lu G.Q, Ruren. X and Yan.X. "Modern inorganic synthetic chemistry" (The Netherlands: Elsevier) p 613. (2005).
- [6]. Aharon Gedanken. "Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials". Ultrasonic Sonochemistry. 11, 47-55, (2000).
- [7]. Xiaohong Tong và cộng sự, "Changes in structure, rheological property and antioxidant activity of soy protein isolate fibrils by ultrasound pretreatment and EGCG", Food Hydrocolloids, 122, 107084, (2022).
- [8]. Anaya-Esparza, L. M., và cộng sự, "Chitosan-Tio₂: A versatile hybrid composite". Materials, (2020).
- [9]. Ngah W.S.W and Fatinathan S, "Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies" Journal of Environmental Management, 91(4), 958-969, (2010).
- [10]. Hong Kynoon No, Na Young Park, Shin Ho Lee, Samuel P Meyers, "Antibacterial activity of chitosan oligomers with different molecular weights", International Journal of Food Microbiology, 74, 1-2, 65-72, (2002).
- [11]. Dev, V. V., Baburaj, G., Antony, S., Arun, V., & Krishnan, K. A. "Zwitterion- chitosan bed for the simultaneous immobilization of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from multi-metal aqueous systems". Journal of Cleaner Production. 255, 120309, (2020).
- [12]. Sarode, S., Upadhyay, P., Khosa, M. A., Mak, T., Shakir, A., Song, S., et al. "Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin- chitosan". International Journal of Biological Macromolecules, 121, 1086–1100, (2019).

- [13]. Tonna Cuana, "Green synthesis of Fe_3O_4 /chitosan nanoparticles utilizing *Moringa Oleifera* extracts and their surface plasmon resonance properties". ECS Journal of Solid State Science and Technology, 11, 083015, (2022).
- [14]. T. M. Tiama and H. Elhaes, "Application of Chitosan/ Fe_3O_4 Nanocomposite as Biosenor". Lett. Appl. Nano., 10, 2438 (2021).
- [15]. Vu Minh Thanh, Nguyen Thi Huong, Dao The Nam, Nguyen Dinh Tien Dung, Le Van Thu, Minh Tri Nguyen Le, "Synthesis of Ternary Fe_3O_4 /ZnO/Chitosan magnetic nanoparticles via an ultrasound-assisted coprecipitation process for antibacterial applications", Journal of Nanomaterials, ID 8875471, (2020).
- [16]. Thi Mai Huong Pham và cộng sự, "Facile ultrasound - assisted green synthesis of NiO/Chitosan nanocomposite from Mangosteen peel extract as antibacterial agents", Journal of Nanomaterials, ID 2485291, (2022).
- [17]. Aarti Sripathi Bhatt, Denthaje Krishhaje Bhat, Mysore Sridhar Santosh and Cheuk-wai Tai, "Chitosan/NiO nanocomposites: a potential new dielectric material", Journal of Materials Chemistry, 21, 13490, (2011).
- [18]. Matthias Thommes and et al, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", Pure Appl. Chem, 87(9-10): 1051-1069, (2015).

ABSTRACT

Ultrasound assisted synthesis of Fe_3O_4 /Chitosan nanocomposites from Tay Nguyen red mud and kinetic study of Cr(VI) in aqueous solution

Red mud in the Central Highlands is the waste sludge of the process of aluminum production from bauxite ore by the Bayer method. This paper uses red mud from the Central Highlands combined with chitosan to fabricate Fe_3O_4 /Chitosan magnetic nanocomposites by co-precipitation with the help of ultrasonic techniques. Characteristic properties of Fe_3O_4 /Chitosan magnetic nanocomposites were evaluated by analytical methods X-ray Diffraction, FT-IR, FESEM and BET. Kinetics of Cr(VI) adsorption in an aqueous medium of Fe_3O_4 /Chitosan nanocomposites was studied through Langmuir, Freundlich isotherm adsorption models and assumed first and second-order kinetic equations, diffusion kinetics, and Elovich equations. The research results show that the Fe_3O_4 /Chitosan magnetic nanocomposite system with a content of chitosan ranging from 3% to 15% corresponding to the saturation magnetization of the system reaching 32 – 58,2 emu/g. With a chitosan content of 10%, the nanocomposite system's maximum adsorption capacity with Cr(VI) in aqueous solution and specificity surface area (according to BET) reached 55.65 mg/g and 64.14 m^2/g , respectively. The adsorption process of Cr(VI) on Fe_3O_4 /Chitosan nanocomposites showed that consistent with Langmuir isotherm tissue, the assumed second order kinetics and Elovich equations.

Keywords: Red mud; Fe_3O_4 /chitosan; Kinetics of Cr(VI) adsorption.