

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO COMPOSITE TiO₂/Al₂O₃ ỨNG DỤNG XỬ LÝ ION Cr (VI) TRONG NƯỚC

TRẦN THỊ DIỆU THUẦN*, BÙI THỊ THU THỦY, TRẦN THỊ THANH NHÃ
Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh

*Tác giả liên hệ: tranthidieuthuan@iuh.edu.vn

DOIs: <https://doi.org/10.46242/jstih.v65i05.4954>

Tóm tắt. Crom(VI) là những hợp chất độc hại có tính oxi hóa mạnh và là tác nhân gây ung thư. Ứng dụng rộng rãi của Crom(VI) trong nhiều ngành công nghiệp đã tạo ra một lượng lớn nước thải có chứa những hợp chất này. Một trong những phương pháp xử lý nước thải chứa Crom (VI) là hấp phụ sử dụng vật liệu nano. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu nano composite giữa TiO₂ và Al₂O₃ bằng phương pháp đồng kết tủa. Các đặc điểm cấu trúc của vật liệu được xác định bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như EDX, XRD, FTIR, TEM, DLS. Kết quả chỉ ra rằng, mẫu vật liệu tổng hợp có kích thước nano. Thử nghiệm hấp phụ ion Crom (VI) trong dung dịch nước của vật liệu tổng hợp cũng được tiến hành. Độ hấp phụ Crom(VI) tối đa của vật liệu được tính theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir có giá trị 15,4 mg.g⁻¹. Vật liệu composite hấp phụ ion Crom(VI) tốt hơn so với hai vật liệu đơn (TiO₂/Al₂O₃ > Al₂O₃ > TiO₂).

Từ khóa. Hấp phụ, vật liệu composite, Crom, Titan dioxit, Nhôm oxit.

1. GIỚI THIỆU

Crom là một nguyên tố vi lượng quan trọng, sự thiếu hụt hay dư thừa Crom đều ảnh hưởng mạnh đến quá trình trao đổi chất của cơ thể sống. Crom (III) và Crom (VI) là hai trạng thái hóa trị bền và linh động được tìm thấy trong môi trường. Nếu như Crom(III) là những hợp chất khó tan và chủ yếu gặp trong các liên kết với các hợp chất hữu cơ, tạo các chất bền, do đó thường không ảnh hưởng đến môi trường, thì Crom (VI) là các hợp chất dễ hòa tan, linh động và có độc tính cao hơn với các cơ thể sống [1,2]. Phần lớn lượng Crom (VI) thải ra môi trường từ hoạt động của các ngành công nghiệp chế biến, sản xuất hóa chất, ngành luyện kim, mạ kim loại, thuộc da, dệt nhuộm, mạ điện, sản xuất xi măng. Các ngành công nghiệp này đã tạo ra một lượng nước thải khổng lồ, bao gồm bùn rắn và chất thải có chứa Crom đã gây ô nhiễm nghiêm trọng đến môi trường đất, nguồn nước. Trong nghiên cứu [3] đã báo cáo rằng, tiếp xúc với Crom (VI) ảnh hưởng đến quá trình sinh sản, rút ngắn thời gian sống của loài cá, thậm chí với lượng vừa phải cũng làm tích tụ trên mang cá, xâm nhập vào cơ thể cá, gây tổn thương gan và thận. Hay đối với cây trồng, nhóm tác giả của nghiên cứu [4] cho rằng, cây trồng hấp thụ Crom từ đất và tích lũy trong các bộ phận của cây, điều đó ảnh hưởng đến sự sinh trưởng, giảm tốc độ quang hợp, khả năng hấp thụ các chất dinh dưỡng, gây các đột biến, cũng như cản trở sự ra hoa, kết trái, giảm năng suất và chất lượng thực phẩm. Đối với sức khỏe con người, báo cáo của nhóm tác giả [5] đã xác nhận rằng nó là một chất gây ung thư, như là tăng nguy cơ ung thư phổi khi tiếp xúc với đường hô hấp trong thời gian dài, hay sự tích tụ lượng lớn Crom (VI) trong nước, đất và cây trồng làm gia tăng mức độ tỷ lệ ung thư dạ dày lên 60 lần [6]. Đứng trước thực tại như vậy, việc tìm ra công nghệ xử lý, đặc biệt là công nghệ xanh, thân thiện với môi trường để xử lý lượng ion kim loại Crom (VI) trong đất, nguồn nước là điều cấp thiết và ưu tiên. Hiện nay các phương pháp hóa lý và sinh học đem lại những hiệu quả nhất định, tuy nhiên vẫn không thể khẳng định phương pháp nào là tốt nhất [7-10]. Sự thành công của mỗi công nghệ xử lý phụ thuộc vào sự hiểu biết các điều kiện cụ thể của đối tượng ô nhiễm và có những sự điều chỉnh hoặc chuyển hóa dạng Crom (VI) về dạng ít độc hơn. Đối với phương pháp hóa lý, một trong những công nghệ hiện nay được áp dụng là sử dụng các loại vật liệu nano dựa trên nền tảng là các chất hấp phụ truyền thống [11-14]. Phân tích các tài liệu cho thấy rằng, các vật liệu như Titan dioxit [11], Nhôm oxit [12] là những vật liệu tiềm năng lớn trong việc xử lý Crom (VI). Các phương pháp dùng để tổng hợp các loại vật liệu trên có thể kể đến là: phương pháp sol – gel, thủy nhiệt và điện hóa. Tuy nhiên tồn tại một số các nhược điểm như tiền chất đắt, thời gian tổng hợp và xử lý lâu, hay kỹ thuật phức tạp trong phương pháp điện hóa [11]. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, với các tiêu chí như: vật liệu tổng hợp được có kích thước nano, có khả năng xử lý Crom (VI) hiệu quả, vật liệu thân thiện, không độc hại có tính chống ăn mòn cao, phương pháp tổng hợp đơn giản, thời gian xử lý mẫu nhanh, các tiên

chất dễ tìm và rẻ nên chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu composite giữa TiO_2 và Al_2O_3 bằng phương pháp đồng kết tủa để khảo sát sự hấp phụ dư lượng ion kim loại Crom (VI) trong nước và so sánh hiệu quả của vật liệu tổng hợp được với các vật liệu đơn. Mặt khác, số lượng các nghiên cứu tổng hợp và giải thích cơ chế hấp phụ của vật liệu composite này khá hạn chế [15] nên đây cũng là lý do chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ với phương pháp đơn giản phù hợp với cơ sở thực tế của phòng thí nghiệm.

2. HÓA CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Trong nghiên cứu này các hóa chất được sử dụng bao gồm: Titan oxit TiO_2 – 99% (Trung Quốc), Nhôm nitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -99% (Trung Quốc), Kali dicromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 99% (Trung Quốc), 1,5-diphenylcabazide $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$, Rượu etylic $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Axeton $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, Natri Hydroxit, Axit Nitric HNO_3 . Các dung dịch sử dụng trong thí nghiệm được pha bằng nước cất hai lần.

2.2. Phương pháp thực nghiệm

2.2.1. Tổng hợp vật liệu

Tinh thể nano $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ tiền chất Aluminium Nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) và Titan oxide (TiO_2) trong dung môi Ethanol. Đầu tiên, ta cho hỗn hợp $\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ phân tán trong 150 mL dung dịch nước cất trong thời gian 1h trên máy khuấy từ với tốc độ 350 vòng/phút, tỷ lệ số mol $\text{Al}^{3+} : \text{Ti}^{4+} = 2:1$. Sau đó, thêm 15 mL dung môi Ethanol, tạo môi trường pH= 2 bằng acid HNO_3 0,2 M. Khuấy dung dịch trong vòng 3 giờ kết hợp gia nhiệt 80°C để tạo ra sol Al_2O_3 . Sau khi già hoá, hỗn hợp được sấy khô ở 200°C . Sau đó, nung hỗn hợp 1h ở nhiệt độ 800°C . Sản phẩm thu được, để nguội, nghiền mịn thành bột $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ và bảo quản trong lọ thủy tinh kín.



Hình 1. Vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ được nung ở nhiệt độ 800°C

2.2.2. Xác định cấu trúc và thành phần của vật liệu

Một số các phương pháp đã được sử dụng trong thực nghiệm để xác định kích thước, thành phần của các mẫu vật liệu đơn và composite sau khi tổng hợp được là:

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định cấu trúc, kích thước của vật liệu. Các mẫu vật liệu nghiên cứu được ghi trên máy nhiễu xạ tia X (D2 PHARSER – Bruker - Đức) với ống phát tia $\text{CuK}\alpha$ bước sóng ở $1,5406 \text{ \AA}$, góc quét từ 5 đến 80° .

Phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR) dùng để xác định các nhóm nguyên tử đặc trưng của vật liệu TiO_2 và Al_2O_3 . Các mẫu vật liệu tổng hợp được ghi nhận trên máy FTIR (EQUINOX 55 Bruker – Germany), bột mẫu vật liệu phân tích được trộn với chất nền KBr, đo trong vùng sóng từ 400 đến 4000 cm^{-1} .

Thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (JEM 1400, Công nghệ Nhật Bản, với độ phóng đại của thấu kính từ $50x$ - $800x$) để chụp các ảnh vi cấu trúc và kích thước của mẫu vật liệu.

Thành phần các nguyên tố và hình thái bề mặt của mẫu vật liệu được xác định trên thiết bị SEM-EDX (Jeol-JSM 6610LV).

Để xác định sự có mặt và thành phần các kim loại trong mẫu vật liệu chúng tôi sử dụng phương pháp quang phổ tia X phân tán năng lượng (EDX).

Xác định kích thước hạt trong hệ keo và sự phân bố của chúng, thực nghiệm đã sử dụng kỹ thuật tán xạ ánh sáng động DLS (hay là phương pháp quang phổ tương quan photon).

2.2.3. Phương pháp phổ hấp thụ phân tử UV- Vis

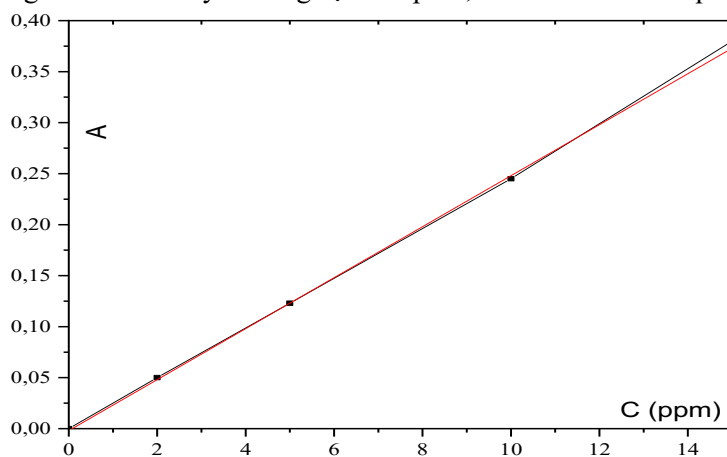
Nguyên tắc của phương pháp là dựa trên việc các chất có khả năng hấp thụ các tia bức xạ và cho các phổ UV-Vis nhạy. Đối với những chất không có phổ hấp thụ thường cho tác dụng với các thuốc thử thích hợp để tạo ra hợp chất phức bền có khả năng hấp thụ năng lượng của các chùm sáng.

Để xác định Cr(VI) trong mẫu nước bằng phương pháp UV – Vis ta sử dụng thuốc thử Diphenyl Cacbazite (DPC- H₄L) để tạo hợp chất phức có màu đỏ tím trong môi trường axit pH 2.

Độ hấp thụ cực đại của phức giữa Cr(VI) – DPC tại bước sóng 542nm. Phương trình định lượng Cr(VI) trong mẫu nước theo phương pháp UV-Vis tuân theo định luật Lambert –Beer .

Xây dựng đường chuẩn xác định khoảng tuyến tính của nồng độ

Chuẩn bị trong bình định mức 100mL các dung dịch chuẩn với nồng độ Cr (VI) lần lượt từ 0 đến 15 ppm. Thêm vào đó lần lượt 1mL dung dịch H₂SO₄ để tạo môi trường pH 2 và 2 mL dung dịch thuốc thử DPC 0,5% và định mức bằng nước cất. Để yên dung dịch 10 phút, sau đó đem đi đo quang.



Hình 2. Đồ thị đường chuẩn các dung dịch phức Cr(VI) với Diphenyl Cacbazite

2.2.4. Phương pháp hấp phụ

Quá trình hấp phụ ion kim loại Crom (VI) bằng vật liệu nano composite TiO₂/Al₂O₃ được tiến hành trong các điều kiện tối ưu như: môi trường pH, nồng độ ion kim loại, thời gian.

Dung dịch ion kim loại Crom (VI) được chuẩn bị với các nồng độ từ 10 ppm đến 90 ppm với bước nhảy là 10ppm.

Các mẫu dung dịch được chuẩn bị như sau: cho vào bình Erlen dung tích 100 mL 0,2 g vật liệu hấp phụ TiO₂/Al₂O₃. Cho thêm vào Erlen 50 mL dung dịch ion kim loại Crom. Điều chỉnh môi trường pH của dung dịch. Đậy kín erlen và lắc hỗn hợp dung dịch bằng máy lắc có kiểm soát nhiệt độ tại 30 °C trong khoảng thời gian 60 (phút). Dung dịch và vật liệu được lọc tách đơn giản bằng giấy lọc. Hàm lượng ion kim loại Crom (VI) sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ phân tử UV - Vis.

Dung lượng hấp phụ ion kim loại Crom (VI) của vật liệu được xác định bằng công thức:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V$$

Trong đó: C₀, C_e lần lượt là nồng độ ion Crom ban đầu và sau hấp phụ (mg/L). V là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (L) và m là khối lượng của chất hấp phụ (g).

Hiệu suất hấp phụ (H%) được tính theo công thức

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

2.2.5. Nhiệt động học quá trình hấp phụ

Chúng tôi đã sử dụng hai phương trình hấp phụ đẳng nhiệt của Freundlich và Langmuir để đánh giá khả năng hấp phụ ion Crom (VI) của mẫu vật liệu composite TiO_2/Al_2O_3

Theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt của Freundlich:

$$q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Phương trình dạng đường thẳng

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

Trong đó: C_e , q_e lần lượt là nồng độ cân bằng của ion kim loại Crom trong dung dịch và trên bề mặt vật liệu hấp phụ. K là hằng số cân bằng hấp phụ, n là hằng số thực nghiệm, liên quan đến cường độ hấp phụ.

Theo phương trình Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Trong đó, C_e là nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong dung dịch, q_e là dung lượng hấp phụ của vật liệu ($mg \cdot g^{-1}$), q_m là dung lượng hấp phụ lớn nhất của lớp đơn phân tử, b là hằng số Langmuir.

Phương trình đường thẳng có thể được viết thành

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$$

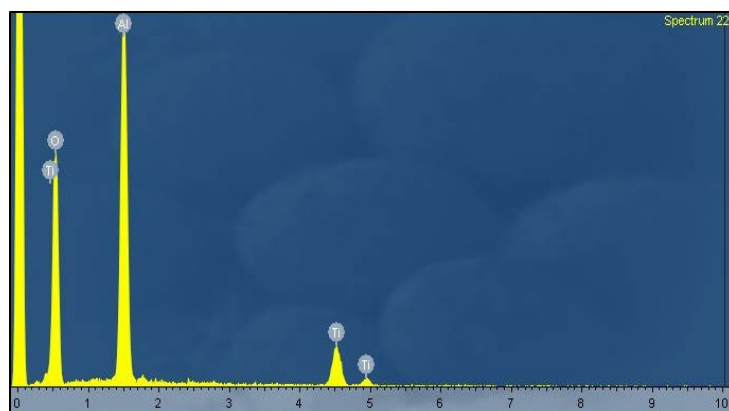
3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Phân tích cấu trúc của vật liệu

Mẫu vật liệu composite TiO_2/Al_2O_3 tổng hợp được có màu trắng. Kết quả chụp phổ tán sắc năng lượng EDX cho thấy sự xuất hiện của các nguyên tố chính (Ti, Al, O) cấu thành nên vật liệu trong mẫu phân tích (Hình 3). Thành phần phần trăm các nguyên tố theo khối lượng và nguyên tử được trình bày ở bảng 1.

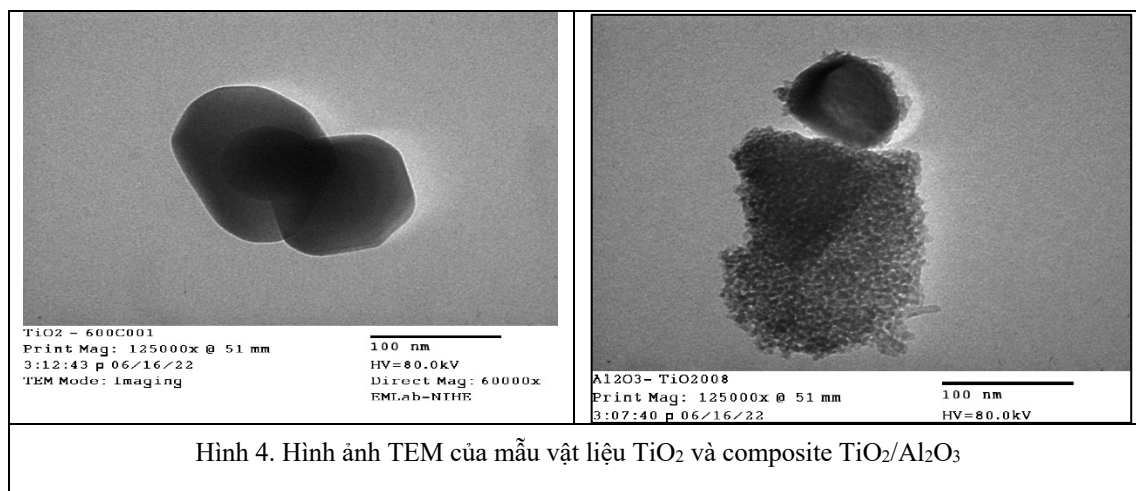
Bảng 1. Kết quả EDX về tỷ lệ thành phần các nguyên tố trong mẫu vật liệu TiO_2/Al_2O_3

Nguyên tố	O	Al	Ti	Tổng
% khối lượng	58.19	28.92	12.90	100
% nguyên tử	73.06	21.53	5.41	



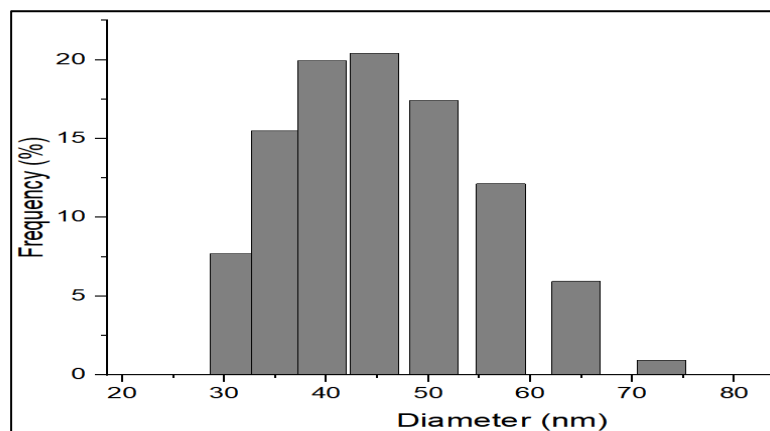
Hình 3. Phổ tán sắc năng lượng EDX của mẫu phân tích TiO_2/Al_2O_3

Các hình ảnh chụp TEM của mẫu vật liệu TiO_2 và composite $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tổng hợp được trình bày ở hình 4. Từ hình ảnh thấy rằng, các hạt TiO_2 tổng hợp được có dạng hình cầu, kích thước khoảng 100 nm (trái). Đối với mẫu composite sự phân bố của các hạt Al_2O_3 khá đồng đều (phải) và bám vào bề mặt của hạt TiO_2



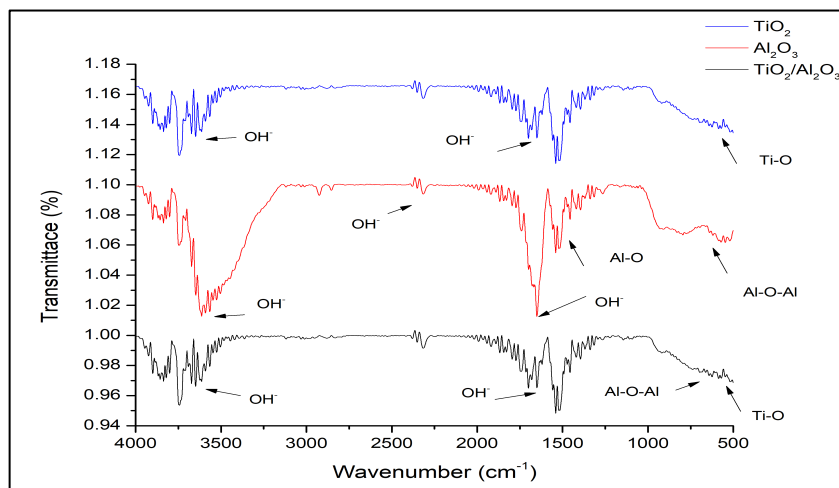
Hình 4. Hình ảnh TEM của mẫu vật liệu TiO_2 và composite $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Tần suất xuất hiện các hạt nano $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ với kích thước dao động trong khoảng từ 30 đến 100 nm được đánh giá bằng phổ DLS. Từ hình 5 thấy rằng, sự phân bố kích thước hạt không đồng đều, tập trung chủ yếu các hạt có kích thước dưới 75 nm. Ngoài ra các hạt có kích thước từ 35 đến 55 nm xuất hiện nhiều nhất, kích thước hạt từ 70 nm rất ít (Hình 5).



Hình 5. Biểu đồ sự phân bố kích thước hạt của mẫu vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

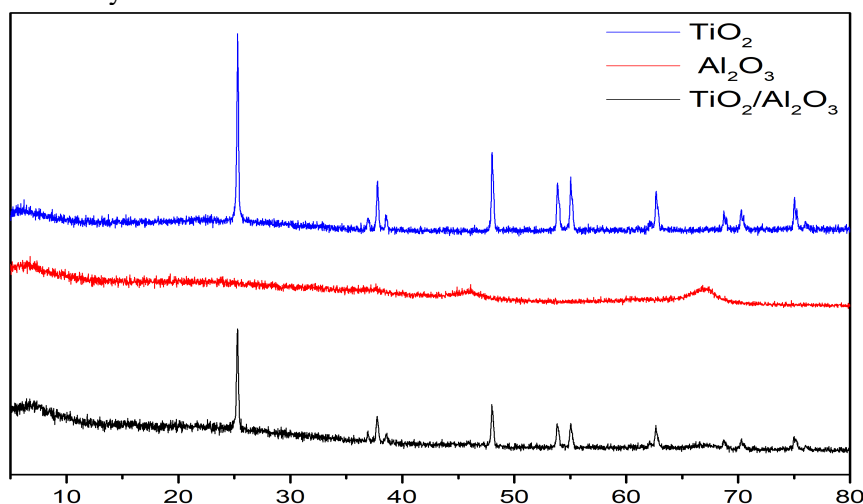
Kết quả phân tích từ thực nghiệm đo quang phổ hồng ngoại FTIR của mẫu vật liệu đơn TiO_2 , Al_2O_3 và mẫu composite $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ được khảo sát trong dải hấp thụ từ 400 cm^{-1} đến 4000 cm^{-1} được thể hiện ở hình 5.



Hình 5. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu tổng hợp

Từ hình 5 thấy rằng, đối với mẫu vật liệu TiO_2 , xuất hiện dải hấp thụ trong vùng $500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động của liên kết Ti-O và Ti-O-Ti . Các dải rộng quan sát được tại các dao động xung quang 1640 cm^{-1} và 3650 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động uốn (Ti-OH) và dao động rung kéo dài của nhóm hydroxyl O-H của nước [15]. Đối với mẫu Nhôm oxit, trong dải phổ từ $400 - 900 \text{ cm}^{-1}$ được đặc trưng cho các dao động của Al_2O_3 , cụ thể, dải hấp thụ xuất hiện ở $491,92 \text{ cm}^{-1}$, $1547,22 \text{ cm}^{-1}$ và $790,95 \text{ cm}^{-1}$ được xem là của dao động kéo dài (Al-O) và uốn (Al-O-Al) [16]. Các dải dao động xuất hiện tại $3647,94 \text{ cm}^{-1}$, khoảng 3300 đến 2500 cm^{-1} và $1649,26 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với các dao động kéo dài của nhóm OH- của nước được hấp phụ trên bề mặt của Al_2O_3 . Kết quả phân tích phổ FTIR của mẫu composite $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cho thấy xuất hiện các dao động ở dải tương đối rộng trong khoảng $3420,45 \text{ cm}^{-1} - 3673,09 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các rung động của nhóm OH- trên bề mặt của các oxit. Các dao động kéo dài và uốn của Al_2O_3 trong mẫu composite có thể trùng với các đỉnh dao động của TiO_2 trong khoảng dải hấp thụ $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$.

Phổ nhiễu xạ tia X để xác định rõ hơn về cấu trúc và kích thước của vật liệu TiO_2 , Al_2O_3 và composite $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ được trình bày ở hình 6.



Hình 6. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu tổng hợp được

Từ thực nghiệm đo phổ XRD của mẫu vật liệu TiO_2 cho thấy có sự xuất hiện của ba đỉnh mạnh nhất tại các vị trí góc 2θ : $25,3217$, $48,0433$ và $55,067$. Kết quả này hoàn toàn tương đồng với dữ liệu mẫu chuẩn TiO_2 (JCPDS no. 21-1272) [17]. Sự xuất hiện định tại góc $2\theta = 25,3^\circ$ chứng tỏ rằng mẫu TiO_2 tổng hợp được có dạng cấu trúc tinh thể anatase Hai đỉnh mạnh ở vị trí góc 25° và 48° cho thấy TiO_2 chỉ có pha của anatase. Cường độ của các đỉnh và độ rộng của các đỉnh nhiễu xạ rộng chứng tỏ rằng các hạt hình thành là tinh thể

và có kích thước nhỏ. Kích thước trung bình của tinh thể đối với mẫu vật liệu TiO_2 ứng với các đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh tại vị trí góc $2\theta = 25,3217$ có giá trị là 28,75 nm.

Đối với mẫu Al_2O_3 , sự xuất hiện hai đỉnh nhiễu xạ rộng tại các góc $2\theta = 46,2173^\circ$ và $68,7182^\circ$ cho thấy mẫu vật liệu tổng hợp được chỉ gồm một pha duy nhất với sự tạo thành của các hạt $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ [18]. Kích thước trung bình của các hạt khá nhỏ và đã được tính theo công thức Scherrer 6,83 nm ($2\theta = 68,7182^\circ$).

Phân tích dữ liệu phổ XRD của mẫu vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cho thấy, có sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của TiO_2 ($2\theta = 25,3217$). Ngoài ra quan sát thấy sự dịch chuyển và giảm cường độ các đỉnh ở vị trí 48° và 68° , nguyên nhân là do có sự cộng hưởng của các đỉnh của vật liệu Al_2O_3 và TiO_2 . Kích thước trung bình của các hạt 42,93 nm ($2\theta = 48^\circ$).

Như vậy, các kết quả phân tích từ kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và phổ nhiễu xạ tia X, cho thấy vật liệu tổng hợp được có kích thước nano.

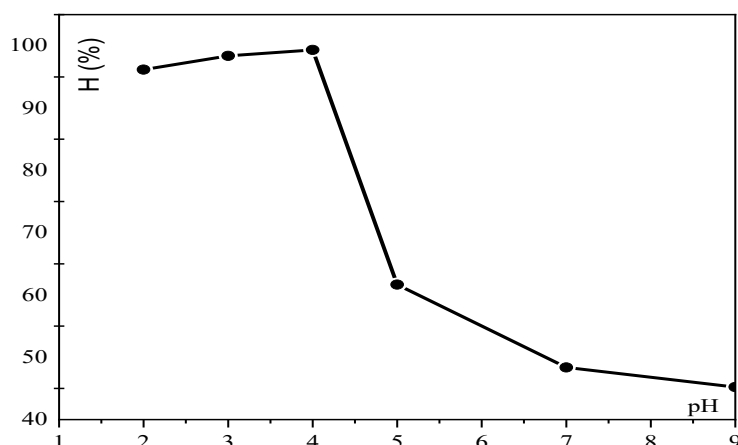
3.2. Ứng dụng của vật liệu nano composite trong xử lý kim loại Cr (VI)

Thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng pH và nồng độ đến khả năng hấp phụ ion kim loại Crom (VI) trong nước của vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ được thực hiện trong các điều kiện thời gian, khối lượng tối ưu là: $m = 0,2$ (g), $t = 60$ (phút).

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của yếu tố pH

Môi trường pH là một trong số các yếu tố quan trọng quyết định đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Trong nghiên cứu này chúng tôi tiến hành thực nghiệm trong khoảng pH từ 2 đến 9. Nồng độ ion Crom (VI) sau hấp phụ được xác định bằng phương trình đường chuẩn (mục II.4).

Hình 7 thể hiện sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ của ion Crom trong dung dịch bằng vật liệu composite theo pH. Từ hình cho thấy rằng, khi Crom được hấp phụ tốt nhất trong môi trường axit từ pH 2 đến pH 5, và đạt hiệu suất cao nhất tại pH 4 (99,3%). Trong môi trường kiềm thì khả năng hấp phụ ion Crom giảm dần.

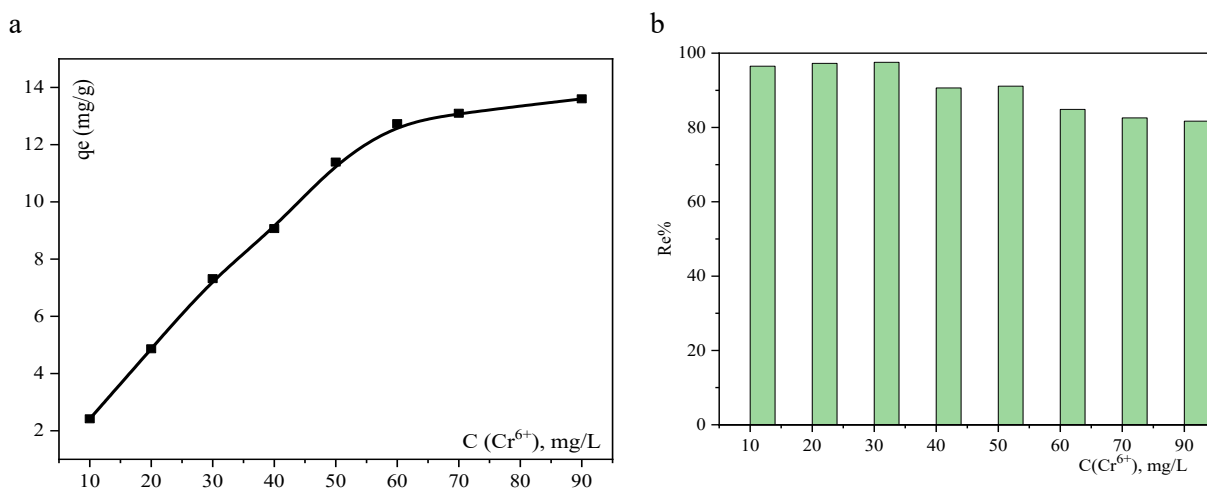


Hình 7. Sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ ion Crom (VI) vào môi trường

Điều này có thể được giải thích như sau, các hạt $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ có thể sẽ được bao phủ bởi proton tạo thành các hạt mang điện tích dương và ion Crom (VI) mang điện tích âm, do trong môi trường axit Cr(VI) tồn tại chủ yếu dưới dạng ion HCrO_4^- , dẫn đến tăng tương tác tĩnh điện giữa các Crom (VI) mang điện tích âm và bề mặt điện tích dương của chất hấp phụ. Còn khi môi trường kiềm ngoài sự tồn tại chủ yếu của các ion CrO_4^{2-} còn có sự tăng lên của các ion OH^- dẫn đến có sự cạnh tranh với Crom (VI) để hấp phụ, làm giảm khả năng hấp phụ của vật liệu và giảm hiệu suất hấp phụ.

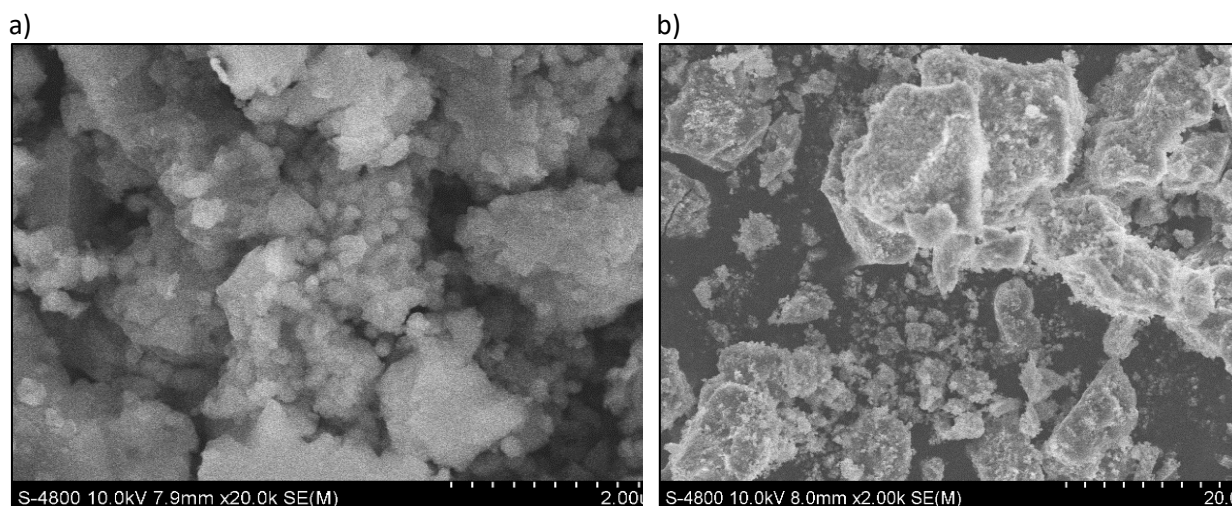
3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của yếu tố nồng độ

Ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng hấp phụ Crom (VI) của vật liệu composite được khảo sát trong điều kiện tối ưu là $m = 0,2$ g, $t = 60$ phút, pH 4. Nồng độ dung dịch Crom khảo sát từ 10 ppm đến 90 ppm.



Hình 8. Đồ thị phụ thuộc của dung lượng hấp phụ của vật liệu (a) và hiệu suất (b) vào nồng độ

Từ hình 8a, thấy rằng khi nồng độ ion Crom (VI) trong dung dịch tăng lên từ 10 ppm đến 90 ppm thì dung lượng hấp phụ của vật liệu cũng tăng lên từ 2,41 mg/L đến 14,45 mg/L, đồng thời hiệu suất hấp phụ Crom (VI) cũng giảm. Cụ thể ở hình 9b, trong vùng nồng độ từ 10 ppm đến 50 ppm hiệu suất hấp phụ Crom (VI) đạt được trên 90% và đạt cao nhất ở nồng độ 20 – 30 ppm với hiệu suất xấp xỉ 98%. Khi tăng nồng độ từ 60 ppm đến 90 ppm thì hiệu suất hấp phụ giảm xuống còn 80 % đến 82 %.



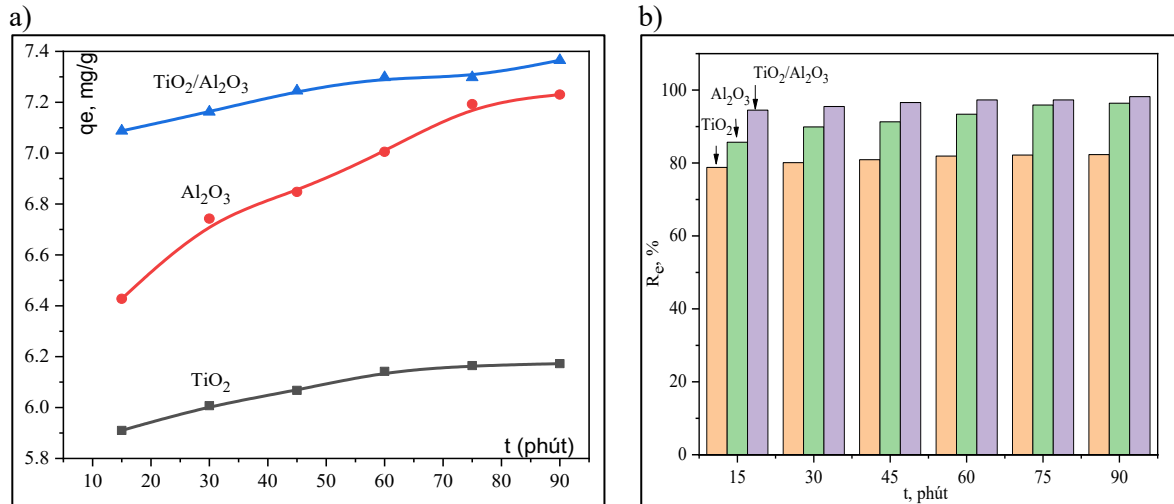
Hình 9. Hình ảnh SEM của mẫu vật liệu composite TiO₂/Al₂O₃ trước (a) và sau (b) hấp phụ Crom

Hình thái bề mặt của mẫu vật liệu trước và sau hấp phụ ion Crom bằng vật liệu composite cũng đã chụp lại bằng phương pháp SEM (Hình 9). Từ hình 10a, thấy rằng trước khi hấp phụ mẫu vật liệu có độ đồng nhất cao và có sự liên kết, kết bám chắc giữa các hạt TiO₂ và Al₂O₃ như một mạng lưới. Sau khi hấp phụ ta thấy rõ sự rời rạc của các hạt trên bề mặt của vật liệu, không còn sự đồng nhất và mịn như ban đầu. Bề mặt vật liệu bị dày lên do hấp phụ ion kim loại Cr (VI) (hình 9b).

3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của yếu tố thời gian

Khoảng thời gian tiến hành khảo sát hấp phụ từ 10 đến 90 phút. Thực nghiệm khảo sát quá trình hấp phụ ion Crom (VI) được tiến hành với khối lượng ba loại vật liệu tổng hợp TiO₂, Al₂O₃ và composite TiO₂/Al₂O₃ là m= 0,2 g, nồng độ dung dịch Crom 30 ppm, môi trường pH 4.

Từ hình 10a có thể nhận thấy khi tăng thời gian từ 15 đến 70 phút dung lượng hấp phụ ion Crom của cả vật liệu có xu hướng tăng đều và ít thay đổi hơn ở thời gian 90 phút. Điều này cho phép ta kết luận 60 phút là thời gian tối ưu của quá trình hấp phụ ion Crom của các vật liệu tổng hợp.

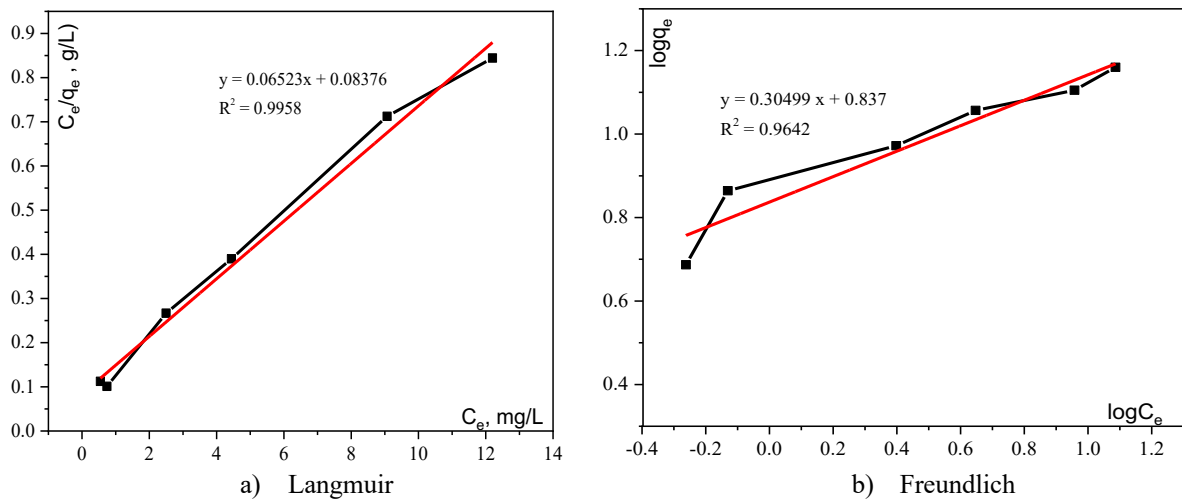


Hình 10. Đồ thị phụ thuộc của dung lượng hấp phụ của vật liệu (a) và hiệu suất (b) vào thời gian

Mặt khác khả năng hấp phụ ion Crom của vật liệu composite tốt hơn rất nhiều so với hai vật liệu đơn TiO₂ và Al₂O₃ (TiO₂/Al₂O₃ > Al₂O₃ > TiO₂). Cụ thể, hiệu suất xử lý Crom (VI) của vật liệu composite đạt 97,3%, 93% đối với Al₂O₃ và 81% - TiO₂ (Hình 10b).

3.2.4. Nhiệt động học quá trình hấp phụ

Để đánh giá khả năng hấp phụ ion Crom của vật liệu composite TiO₂/Al₂O₃ chúng tôi sử dụng hai mô hình động học của Langmuir và Freundlich (Hình 11).



Hình 11. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt theo mô hình của Langmuir (a) và Freundlich (b)

Giá trị hệ số tương quan tuyến tính cho thấy rằng quá trình hấp phụ ion Crom (VI) của vật liệu composite TiO₂/Al₂O₃ mô tả tốt theo mô hình của Langmuir với R² = 99,6 %, trong khi theo mô hình Freundlich – có giá trị 96,4%. Dung lượng hấp phụ tối đa của vật liệu có giá trị 15,4 mg/g. Giá trị hằng số thực nghiệm n = 3,28 thuộc khoảng 1 < n < 10 chứng tỏ rằng quá trình hấp phụ tự diễn ra.

KẾT LUẬN

Tổng hợp thành công mẫu vật liệu composite kết hợp giữa TiO₂ và Al₂O₃. Vật liệu tổng hợp được có kích thước nano và tần suất xuất hiện nhiều nhất đối với các hạt giá trị dao động trong khoảng từ 40 nm đến 45 nm. Khảo sát thực nghiệm hấp phụ ion Crom (VI) trong dung dịch nước ở điều kiện phòng thí nghiệm cho thấy vật liệu có khả năng xử lý tối đa 97% ở nồng độ 30 ppm, trong môi trường pH 4 với thời gian 60 phút.

Kết quả thực nghiệm cũng chỉ ra rằng, so với vật liệu composite thì khả năng hấp phụ ion Crom của các vật liệu đơn kém hơn nhiều và được sắp xếp theo dãy $TiO_2 < Al_2O_3 < TiO_2/Al_2O_3$. Cơ chế hấp phụ ion kim loại chi của vật liệu tổng hợp được mô tả tốt theo phương trình của Langmuir. Dung lượng hấp phụ tối đa của vật liệu là 15,4 mg/g và quá trình hấp phụ là tự diễn ra.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin gửi lời cảm ơn chân thành đến Trường Đại học Công nghiệp và Khoa Công nghệ Hóa học đã tạo điều kiện thuận lợi cho chúng tôi trong suốt quá trình thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N Gupta, KK Yadav, V Kumar, ... and J Alam, "Evaluating heavy metals contamination in soil and vegetables in the region of North India: Levels, transfer and potential human health risk analysis," *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol.82, no.1-10, pp.103563, 2021.
- [2] Bo Jiang, Yifan Gong, Jianan Gao,... and A. Oturan Mehmet, "The reduction of Cr(VI) to Cr(III) mediated by environmentally relevant carboxylic acids: State-of-the-art and perspectives," *Journal of Hazardous Materials*, vol.365, pp. 205-226, 2019.
- [3] M. Tumolo, V. Ancona, D. De Paola,...and V. F. Uricchio, "Chromium Pollution in European Water, Sources, Health Risk, and Remediation Strategies: An Overview," *International Journal of Environment Research and Public Health*, vol.17,no.15, pp. 5348, 2020.
- [4] Ya. Stambulska Unilana, Maria M. Bayliak and I. Lushchak Vododymyr, "Chromium (VI) Toxicity in Legume Plants: Modulation Effects of Rhizobial Symbiosis," *Biomed Research International*, vol. 2018, pp.1-13, 2018.
- [5] M.S. Cabral–Pinto Marina, Manuela Inacio, Orquidia Neves, ...and A. Ferreira da Silva Eduardo, "Human Health Risk Assessment Due to Agricultural Activities and Crop Consumption in the Surroundings of an Industrial Area," *Exposure and Health*, vol. 12, pp. 629 -640, 2020.
- [6] T. Chao-Heng, I-Hsuan Lee and Ying-Chu Chen, "Evaluation of hexavalent chromium concentration in water and its health risk with a system dynamics model," *Science of the Total Environment*, vol.669, pp.103-111,2019.
- [7] Bo Jiang, Qinghe Niu, Chao Li, ... and A. Oturan Mehmet, "Outstanding performance of electro-Fenton process for efficient decontamination of Cr(III) complexes via alkaline precipitation with no accumulation of Cr(VI): Important roles of iron species. Applied Catalysis B," *Environmetal*, vol.272, pp.119002, 2020.
- [8] Guoqi Lian, Bing Wang, Xinqing Lee,...and Wenqiang Lyu, "Enhanced removal of hexavalent chromium by engineered biochar composite fabricated from phosphogypsum and distillers grains," *Science of the Total Environment*, vol.697, pp.134119, 2019.
- [9] Pooja Sharma, Surendra Pratap Singh, Sheeta Kishor Parakh and Yen Wah Tong, "Health hazards of hexavalent chromium (Cr (VI)) and its microbial reduction," *Bioengineered*, vol.13, no.3, pp. 4923 - 4938, 2022.
- [10] B. Dhal, H.N. Thatoi, N.N. Das and B.D. Pandey, "Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol.250-251, pp. 272-291, 2013.
- [11] Sayaka Yanagida, Takumi Tajima, Takahiro Takei and Nobuhiro Kumada, "Removal of hexavalent chromium from water by Z-scheme photocatalysis using TiO_2 (rutile) nanorods loaded with Au core– Cu_2O shell particles," *Journal of Environmental Sciences*, vol.115, pp. 173-189, 2022.
- [12] W. M. Abdellah, E.S. Abdelfattah, H.M. Diab and E.A. Saad, "Removal of Chromium from liquid waste by Gamma Aluminum oxide nanoparticles synthesized using citrate sol – gel method," *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*, vol.51, no.4, pp.126-134, 2018.
- [13] Simranjeet Singh, Amith G. Anil, Sutripto Khasnabis,...and Praveen C. Ramamurthy, "Sustainable removal of Cr(VI) using graphene oxide-zinc oxide nanohybrid: Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics," *Environmental Research*, vol.203, pp. 111891, 2022.
- [14] Fangke Yu, Lina Wang, Hongrui Ma and Yuwei Pan, "Zeolitic imidazolate framework-8 modified active carbon fiber as an efficient cathode in electro -Fenton for tetracycline degradation," *Separation and Purification Technology*, vol.237, pp.116342, 2020.
- [15] Ali. S. Ali, Alaa J. Mohammed and Haider R. Saud, "Hydrothermal synthesis of TiO_2/Al_2O_3 nanocomposite and its Application as Improved Sonocatalyst," *International Journal of Engineering and Technology*, vol. 7, pp. 22-25, 2018.
- [16] W.M. Abdellah, E.S. Abdelfattah, H.M. Diab and E.A. Saad, "Removal of Chromium from liquid Waste by Gamma Aluminum oxide nanoparticles synthesized using citrate sol- gel method," *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*, vol.51, no. 4, pp. 126-134, 2018.

[17] Hui Zhang, Xiaoyan Wang, Na Li, ... and Jie Lu, "Synthesis and characterization of TiO₂/grapheme oxide nanocomposite for photoreduction of heavy metal ions in reverse osmosis concentrate," *Royal society of Chemistry*, vol. 8, pp.34241, 2018.

[18] Puneet Kaur, Atul Khanna, Nirmal Kaur,...and Banghao Chen, "Synthesis and structural characterization of alumina nanoparticles," *Phase Transitions - A Multinational Journal*, vol. 93, no. 6, pp. 2-9, 2020.

CHROMIUM REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION USING NANOCOMPOSITE TiO₂/Al₂O₃

TRAN THI DIEU THUAN*, BUI THI THU THUY, TRAN THI THANH NHA

Faculty of Chemical Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City

* Corresponding author: tranthidieuthuan@iuh.edu.vn

Abstract. Chromium (VI) compounds are toxic-due to their oxidizing power and carcinogenic. The wide industrial use of Chromium (VI) generates huge amounts of polluted sewage. One of Chromium (VI) removal techniques is using nanomaterials. In this study, nanocomposite TiO₂ and Al₂O₃ were synthesized by co-precipitation method and investigated for Chromium (VI) ions adsorption. The structure and properties of synthesized material (TiO₂/Al₂O₃) were characterized by Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), Fourier-transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), Dynamic light scattering (DLS) and Transmission electron microscopy (TEM) methods. The synthesized material had a nano size. The adsorption of Chromium (VI) from aqueous solution by TiO₂/Al₂O₃ well fitted to the Langmuir isotherm model, with a maximum capacity of 15,4 mg.g⁻¹. The results show that TiO₂/Al₂O₃ is more efficient adsorbent for Chromium (VI) ions in compare with Al₂O₃ and TiO₂ (TiO₂/Al₂O₃ > Al₂O₃ > TiO₂).

Keyword. Adsorption, nanocomposite, Chromium, titanium dioxide, Aluminium oxide

Ngày gửi bài: 16/03/2023

Ngày chấp nhận đăng: 10/05/2023