

TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$ VÀ ỨNG DỤNG HẤP PHỤ MÀU THUỐC NHUỘM HOẠT TÍNH BLUE

TRẦN THỊ DIỆU THUẦN^{1*}, BÙI THỊ THU THUYẾT¹, BẠCH THỊ MỸ HIỀN¹,
TRẦN THỊ THANH NHÃ¹

¹Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

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

DOIs: <https://www.doi.org/10.46242/jstiuh.v78i6.5695>

Tóm tắt

Vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$ với tỷ lệ $\text{Ti}^{4+}:\text{Zn}^{2+}:\text{Ca}^{2+} = 1:1:6$ được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Đặc điểm cấu trúc, hình thái bề mặt của vật liệu được xác định bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như: nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hồng ngoại (FTIR), kính hiển vi điện tử quét SEM, kính hiển vi điện tử truyền qua TEM. Vật liệu có kích thước 10 nm. Khả năng ứng dụng hấp phụ màu hoạt tính Blue của vật liệu được thực nghiệm bằng phương pháp quang phổ UV-Vis. Kết quả chỉ ra rằng, so với các vật liệu đơn (TiO_2 , ZnO , HAp) thì vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$ hấp phụ màu tốt hơn nhiều so với vật liệu đơn. Cụ thể là tại nồng độ màu Blue 40ppm, thời gian hấp phụ 10 phút, khối lượng vật liệu 1g, vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$ đã hấp phụ màu Blue 21 gần như hoàn toàn, hiệu suất đạt 93% trong khi vật liệu TiO_2 , ZnO khoảng 8-10%, HAp (85%). Mặt khác khi tăng thời gian hấp phụ thì khả năng xử lý màu tăng lên từ 93% đến 98,5%. Độ hấp phụ màu Blue 21 tối đa của vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$ có giá trị là 42.3 mg/g và tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

Từ khóa: Hấp phụ, Hydroxyapatite, Titanium dioxide, Zinc oxide, vật liệu composite, Blue reactive

21

1. GIỚI THIỆU

Titanium dioxide (TiO_2) cũng như Zinc oxide (ZnO) được sử dụng phổ biến làm các vật liệu quang xúc tác ứng dụng trong phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ dưới tác động của ánh sáng UV [1- 4]. Tuy nhiên trong quá trình phân hủy quang xúc tác thì phải xảy quá trình cân bằng hấp phụ hoặc quá trình giải hấp. Nhưng phần lớn trong các báo cáo nghiên cứu ít đề cập đến quá trình hấp phụ này. Mặc dù chúng được xem là vật liệu có tiềm năng trong các ứng dụng hấp phụ chất màu. Đặc điểm nổi bật của kẽm oxit và titan dioxit đó là ổn định về mặt hoá học, thân thiện môi trường, có độ xốp, diện tích bề mặt phù hợp của một vật liệu ứng dụng trong hấp phụ [5,6]. Cụ thể trong nghiên cứu [7], tác giả đã tổng hợp màng mỏng ZnO và TiO_2 để hấp phụ màu methylene blue, kết quả cho thấy rằng hằng số tốc độ hấp phụ của vật liệu ZnO ($45.4 \cdot 10^{-3}$) lớn hơn so với TiO_2 ($16,8 \cdot 10^{-3}$). Và quá trình hấp phụ màu MB trên hai vật liệu đều là quá trình thu nhiệt và tự diễn ra (ΔH lần lượt là 50.6 kJ/mol; -2.9 kJ/mol cho TiO_2 và 40 kJ/mol; -7.1 kJ/mol cho vật liệu ZnO).

Hydroxyapatite ($\text{HAp} - \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) có trong thành phần của xương, răng và khoáng photpho. Ngoài ra HAp còn được xem là một vật liệu tương thích sinh học vô cơ sử dụng rộng rãi trong xử lý các chất ô nhiễm [8]. Các phương pháp tạo ra vật liệu này nhìn chung khá đơn giản và tùy thuộc vào phương pháp tổng hợp mà dẫn tới sự khác biệt về độ xốp của vật liệu và khả năng hấp phụ của HAp . Điểm nổi bật khiến HAp được ưa thích trong xử lý môi trường là dễ tổng hợp với số lượng lớn, thành phần khoáng chất, độ bền, độ ổn định nhiệt của nó giúp cho việc sử dụng không mất đi chức năng cũng như khả năng trao đổi ion của nó trong môi trường axit. Chính vì điều đó mà HAp được ứng dụng nhiều trong hấp phụ xử lý kim loại nặng, thuốc nhuộm, ion F^- trong nước [9].

Tuy các vật liệu đơn đều thể hiện tiềm năng trong hấp phụ xử lý ô nhiễm, nhưng nhiều các nghiên cứu đã cho thấy rằng, việc tổng hợp các composite từ các vật liệu đơn phần nào sẽ cải thiện những nhược điểm về mặt cấu trúc cũng như hiệu suất xử lý của chúng [10,11]. Nên trong bài nghiên cứu này từ các nguồn hoá chất dễ tìm, không gây độc hại với môi trường, quy trình tổng hợp đơn giản chúng tôi đã tiến hành tổng hợp vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$ với mong muốn cải thiện hiệu suất hấp phụ xử lý các chất màu nhuộm.

2. HOÁ CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.1 Hóa chất

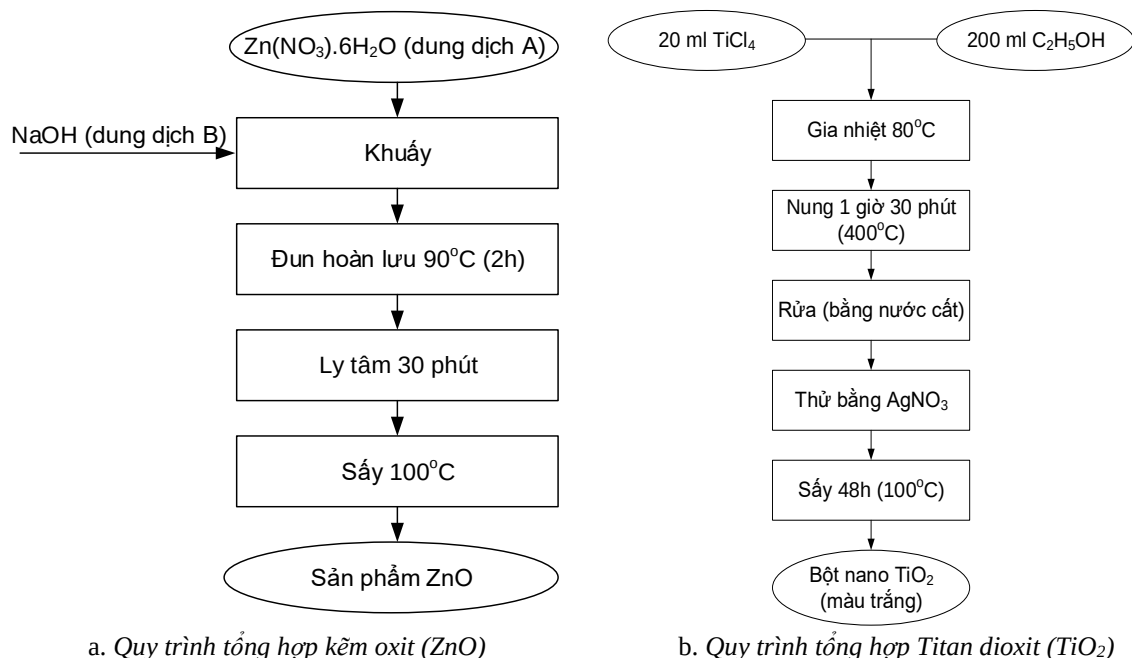
Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng trực tiếp các hóa chất, không qua xử lý lần 2. Muối Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - 98,5% (Trung quốc), Titanium tetrachloride (TiCl_4) - 99% (Trung Quốc), Calci hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) - 99% (Việt Nam), Acid phosphoric (H_3PO_4) - 85% (Trung Quốc), Ammonia (NH_3) - 25%, Reactive Blue 21 ($\text{C}_{40}\text{H}_{25}\text{CuN}_9\text{O}_{14}\text{S}_5$).

2.2. Phương pháp thực nghiệm

Nhỏ từ từ dung dịch Zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0,05M vào becher chứa dung dịch Sodium hydroxide (NaOH) 0.1M cho đến khi hỗn hợp đạt môi trường pH ~10 -11 để tạo kết tủa hoàn toàn. Khuấy đều hỗn hợp bằng máy khuấy từ. Chuyển toàn bộ dung dịch huyền phù vào bình cầu và đun hoàn lưu ở nhiệt độ 90 °C trong 2h. Sản phẩm đem ly tâm với tốc độ 3000 rpm trong thời gian 30 phút. Lọc bỏ phần dung dịch. Rửa kết tủa vài lần bằng nước cất để loại bỏ ion NO_3^- , Na^+ . Mẫu kết tủa thu được đem sấy ở nhiệt độ 100°C (hình 1a).

Quy trình tổng hợp Titanium dioxide được thể hiện trong hình 1b. Cho thật chậm 20ml dung dịch Titanium Tetrachloride (TiCl_4) vào 200ml Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Đun hỗn hợp ở 80°C cho đến khi hỗn hợp chuyển từ dạng lỏng sang rắn. Nung mẫu rắn trong 1 giờ 30 phút ở nhiệt độ 400°C. Rửa nhiều lần mẫu nung bằng nước cất 2 lần để loại bỏ ion Cl^- trong mẫu. Loại bỏ hoàn toàn ion Cl^- được thực hiện bằng thuốc thử Argent nitrate (AgNO_3). Sấy mẫu rắn TiO_2 ở 100 °C khoảng 1 – 2 ngày. Kết quả thu được TiO_2 dạng bột màu trắng.

Vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAP}$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa như sau: Hòa tan lần lượt TiO_2 và ZnO theo tỷ lệ 1: 1 vào 250mL dung dịch acid phosphoric 2%. Dung dịch thu được cho vào buret và nhỏ từ từ với tốc độ 2mL/phút vào 250mL dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.6M. Hỗn hợp huyền phù được khuấy đều bằng máy khuấy từ. Môi trường pH của dung dịch trong khoảng 8 -9, được điều chỉnh bằng NH_3 10% và tiếp tục khuấy t=2h. Để lắng và thời gian già hoá t= 24h. Tiến hành lọc, rửa kết tủa bằng nước cất 2 lần. Mẫu kết tủa đem sấy ở nhiệt độ 90°C. Cuối cùng, mẫu vật liệu đem nghiền mịn và thu được sản phẩm dạng bột màu trắng.



Hình 1. Quy trình tổng hợp các vật liệu

2.3. Xác định các đặc trưng lý hoá của vật liệu

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định cấu trúc, kích thước của vật liệu. Các mẫu vật liệu nghiền cứu được ghi trên máy nhiễu xạ tia X (D2 PHARSER – Brucker - Đức) với ống phát tia CuK α bước sóng ở 1,5406 Å, góc quét từ 5 đến 80°.

Phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR) dùng để xác định các nhóm nguyên tử đặc trưng của mẫu vật liệu TiO₂/ZnO/HAp. 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.

Thiết bị kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Hitachi- Công nghệ Nhật Bản) để chụp đặc điểm bề mặt của mẫu vật liệu.

2.4. Thực nghiệm quá trình hấp phụ chất màu Blue 21

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Khảo sát yếu tố thời gian đến khả năng hấp phụ màu của vật liệu đơn và composite được tiến hành với các khoảng thời gian như sau: t =10, 20, 30, 40, 50, 60 và 120 phút. Khối lượng mẫu vật liệu 0.1g. Nồng độ chất màu Blue 40ppm. Môi trường diễn quá trình hấp phụ pH =4.5. Nồng độ màu sau hấp phụ được xác định bằng máy quang phổ UV-VIS.

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ

Thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ được thực hiện với khối lượng vật liệu là 0,1g, nồng độ chất màu Blue 21 biến thiên từ 20 ppm đến 50 ppm. Thời gian khảo sát hấp phụ với các vật liệu đơn là 60 phút, với vật liệu composite là 20 phút và môi trường pH 4.5. Nồng độ màu Blue 21 sau hấp phụ được xác định bằng máy quang phổ UV-VIS.

2.5. Phương pháp phổ hấp thụ phân tử UV- VIs

Nồng độ chất màu Blue 21 được xác định bằng phương pháp 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.

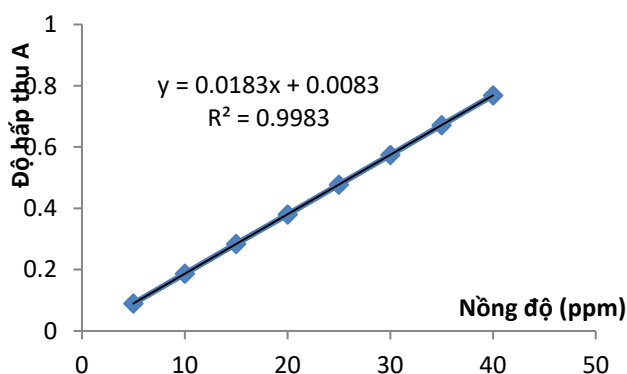
Phương trình định lượng chất màu Blue 21 trong mẫu nước theo phương pháp UV-Vis tuân theo định luật Lambert –Beer: $A = \epsilon \cdot l \cdot C$, trong đó: C – nồng độ của chất màu Blue 21 (ppm), l – độ dài cuvet (có giá trị 1 cm), ϵ – hệ số phân mol.

Chất màu Blue 21 có đỉnh hấp thụ ánh sáng cực đại tại bước sóng $\lambda_{\max} = 630\text{nm}$. Nồng độ của chất màu sau khi bị vật liệu hấp phụ đều được đo trên máy quang phổ UV-VIS (GENESYS20 –USA) tại bước sóng này.

Đường chuẩn xác định khoảng tuyến tính của nồng độ chất màu Blue 21 trong dung dịch được chuẩn bị từ các dung dịch có nồng độ lần lượt là 5 ppm đến 45 ppm.

Hiệu suất hấp phụ màu Blue của vật liệu được xác định bằng công thức:

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



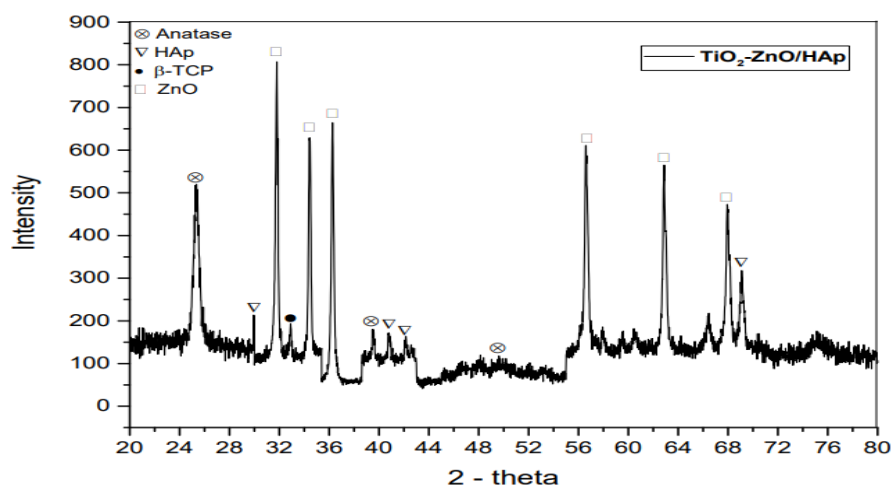
Hình 2. Đồ thị đường chuẩn của dung dịch màu Blue

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

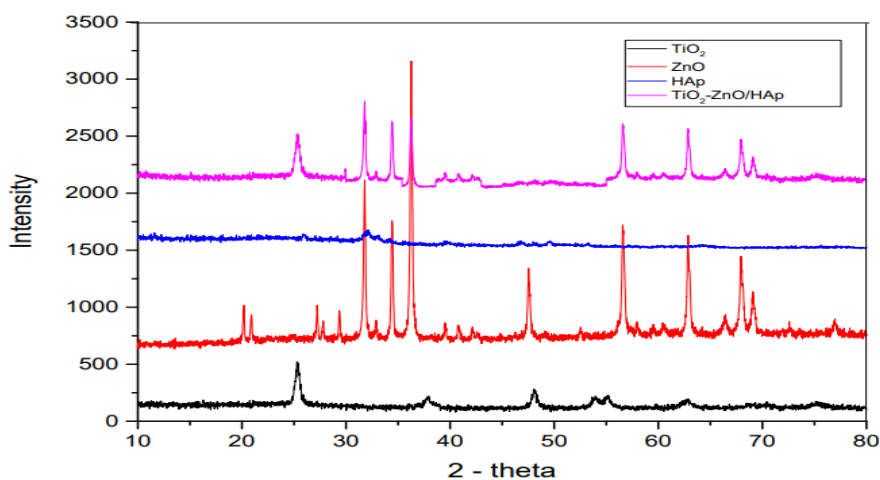
3.1. Phân tích cấu trúc của vật liệu

Dữ liệu XRD của các mẫu vật liệu đơn dạng bột mịn HAp, TiO_2 , ZnO và composite $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$ được đo bằng máy D2 PHARSER với nguồn $\text{K}\alpha$ Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Kết quả phân tích XRD của các mẫu vật liệu đơn (TiO_2 , ZnO, HAp) và composite ($\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$) lần lượt được thể hiện ở hình 4. Từ hình, thấy rằng các peak nhiễu xạ đặc trưng của HAp được tìm thấy tại các vị trí $2\theta = 25.85^\circ, 28.96^\circ, 34.12^\circ, 39.90^\circ, 41.94^\circ, 43.64^\circ, 45.52^\circ, 48.20^\circ$ and 48.64° (JCPDS 09-0432) [12]. Của vật liệu TiO_2 thì lần lượt xuất hiện ở vị trí $2\theta = 25.2^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ, 53.9^\circ, 55.2^\circ, 62.7^\circ, 68.5^\circ, 70.3^\circ$. Kết quả thu được về vị trí xuất hiện các peak của mẫu vật liệu TiO_2 cũng thu được tương tự như trong nghiên cứu [13,14]. Và đối với mẫu liệu ZnO xuất hiện peak tại các vị trí có góc $2\theta = 36.25^\circ, 56.6^\circ, 62.86^\circ$ và 67.96° . Trong mẫu composite $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$ cho thấy có sự xuất hiện các peak đặc trưng của cả ba vật liệu TiO_2 , ZnO, HAp. Cụ thể, peak tại góc $2\theta = 25.2^\circ$ tương ứng với pha anatase TiO_2 . Ở góc $2\theta = 56.6^\circ, 62.86^\circ$ và 67.96° đều có peak xuất hiện thể hiện của sự tồn tại của ZnO. Mật độ peak tại góc $2\theta = 32.2^\circ$ xuất hiện cao nhất, điều này có thể là do sự cộng hưởng peak lên nhau của cả ba vật liệu tạo peak có chiều cao nhất. Từ khoảng 35° đến 45° là sự cộng hưởng các peak của cả vật liệu (hình 3).



Hình 3. Giản đồ XRD của mẫu vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$



Hình 4. Giản đồ XRD của các vật liệu tổng hợp được a)HAp; b) TiO_2 ; c)ZnO; d) $\text{TiO}_2\text{-ZnO}/\text{HAp}$

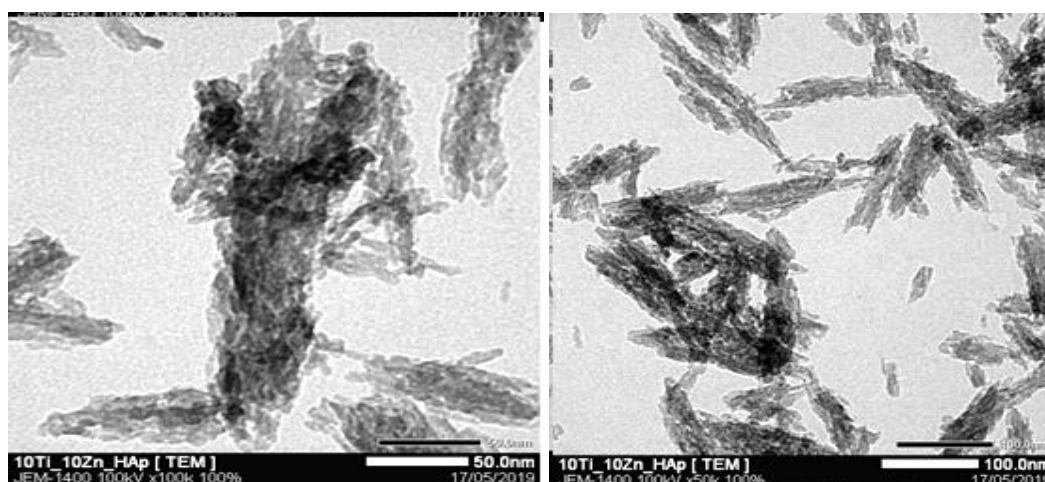
Ngoài ra, nhận thấy các peak của HAp trên hệ tổng có sự dịch chuyển, điều này có thể giải thích là do sự xuất hiện của các hạt TiO_2 và ZnO trên bề mặt và trong các lỗ trống của HAp. Kích thước trung bình

của tinh thể theo phương trình Debye - Scherrer đối với từng loại vật liệu tại các vị trí có độ nhiễu xạ mạnh nhất được tính toán ở bảng 1.

Bảng 1. Giá trị kích thước tinh thể trung bình của các vật liệu theo phương trình Scherrer

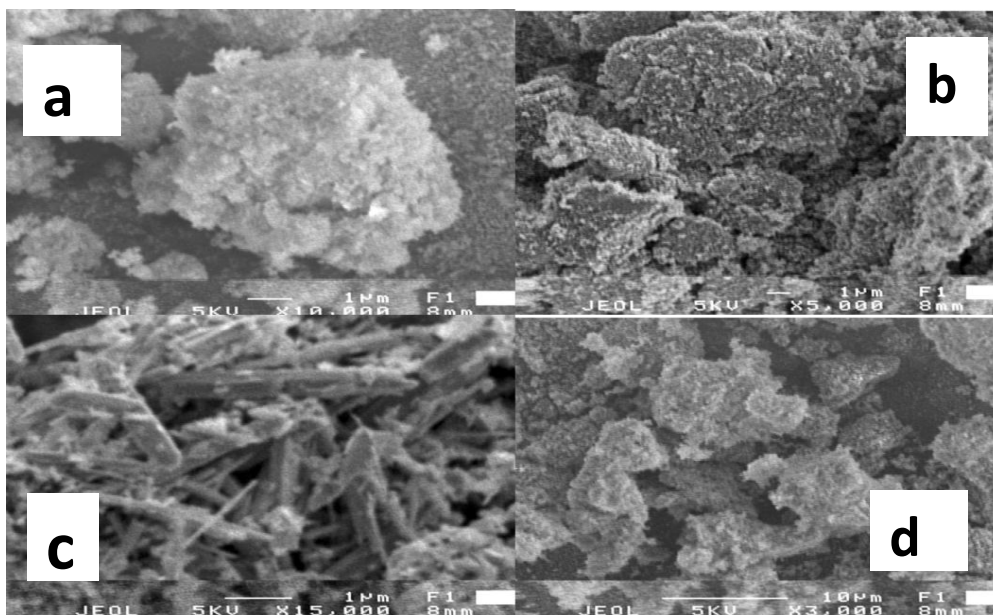
Mẫu vật liệu	2θ [°]	FWHM [°]	FWHM [Radian]	D theo Scherrer [nm]
TiO ₂	25.2	0.28314	0.0049417	28.75
ZnO	36.2148	0.30490	0.0053215	27.41
Hap	32.0709	0.92000	0.0160571	10.19
TiO ₂ /ZnO/HAp	32.2440	1.31330	0.0229214	6.34

Theo phương trình Scherrer, vật liệu TiO₂/ZnO/HAp có kích thước nano, với tinh thể trung bình là 6,34 nm. Kết quả này phù hợp với ảnh TEM. Cụ thể, từ Hình 5, khi quan sát ở độ phóng đại 100.000 lần, mẫu vật liệu thể hiện cấu trúc nano dạng que, với chiều dài khoảng 50–100 nm và đường kính 10–20 nm. Quan sát thấy có hiện tượng kết tụ thành cụm. Mặc dù có hiện tượng kết tụ một phần, các hạt nano vẫn phân bố đồng đều và hình thái dạng que rõ ràng, chứng tỏ quá trình kết tinh của HAp không bị phá vỡ khi có mặt Ti và Zn. Đáng chú ý, sự pha tạp này khiến các que có xu hướng ngắn và mảnh hơn.



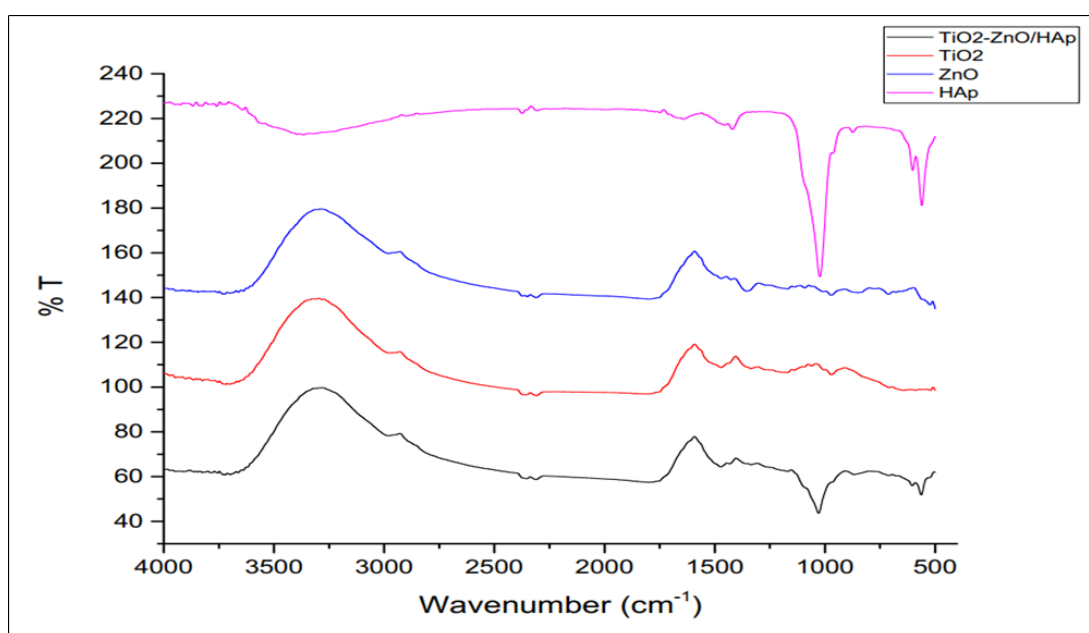
Hình 5. Hình ảnh chụp của vật liệu bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM

Ảnh SEM (hình 6) cho thấy sự khác biệt rõ rệt về hình thái giữa các mẫu. Đối với HAp (a), vật liệu xuất hiện chủ yếu dưới dạng các cụm hạt kết tụ với bề mặt xốp. Mẫu TiO₂ (b) thể hiện hình thái hạt khối với kích thước không đồng đều, trong khi mẫu ZnO (c) quan sát rõ các hạt nano dạng que, đặc trưng cho cấu trúc ZnO tổng hợp ở điều kiện này. Đáng chú ý, ở mẫu composite TiO₂-ZnO/HAp (d), hình thái bề mặt thể hiện sự kết hợp của cả ba pha: cấu trúc dạng que đặc trưng của HAp vẫn duy trì, đồng thời xuất hiện các que ZnO và hạt TiO₂ nhỏ phân bố trên bề mặt. Sự kết tụ tạo thành khối xốp và sự phân tán đồng đều của các pha trong composite có thể làm tăng diện tích bề mặt riêng, đồng thời tạo ra cấu trúc liên kết chặt chẽ.



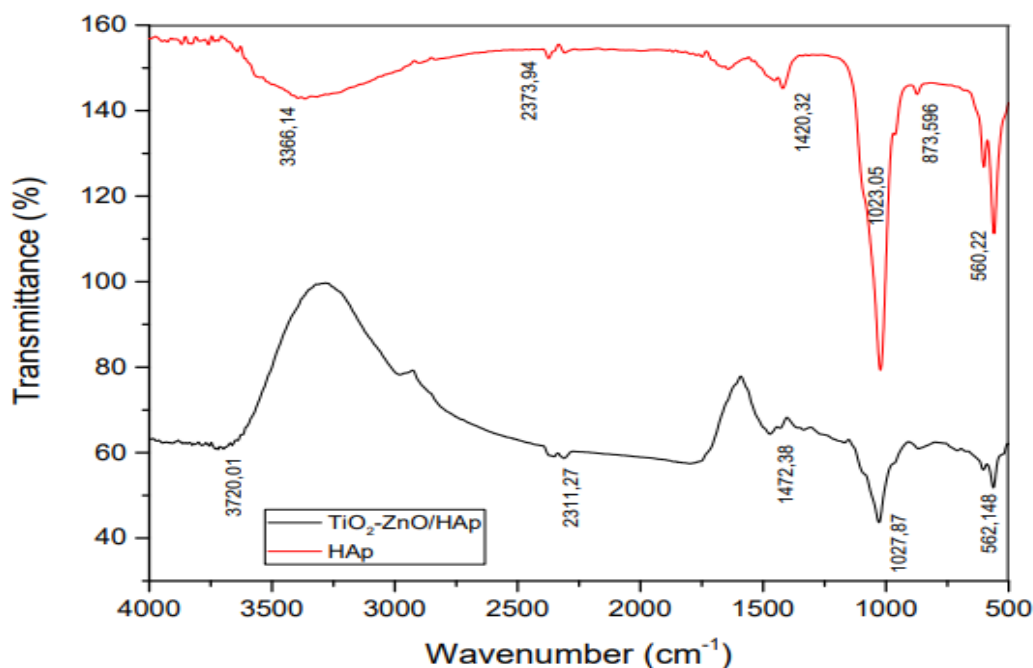
Hình 6. Kết quả chụp SEM của vật liệu a)HAp; b) TiO_2 ; c)ZnO; d) TiO_2 -ZnO/HAp

Phổ hồng ngoại FTIR của mẫu vật liệu TiO_2 , ZnO, HAp và composite TiO_2 -ZnO/HAp (hình 7).



Hình 7. Kết quả đo FT-IR: HAp; TiO_2 ; ZnO; $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$

Từ hình 7, thấy rằng trên mẫu vật liệu composite tổng hợp được đều xuất hiện các dải phổ đặc trưng cho cấu trúc HAp. Đặc trưng cho các dao động của nhóm OH^- trong cấu trúc tại bước sóng khoảng 3500cm^{-1} . Nhóm PO_4^{3-} có đặc trưng cho các dao động được thể hiện ở vị trí bước sóng từ 1100 đến 1000cm^{-1} và khoảng từ $560 - 600\text{cm}^{-1}$. Các vị trí dao động điển hình được phát hiện ở mức $490, 551, 603, 972$ và $1025-1090\text{cm}^{-1}$ dấu hiệu cho thấy sự hiện diện của PO_4^{3-} . Cường độ của các peak này giảm khá nhiều so với HAp nguyên chất (hình 8). Sự kết hợp Ti và Zn vào mạng HAp thay đổi độ kết tinh của HAp, dao động tại $3000-3500\text{cm}^{-1}$ tăng lên.

Hình 8. FTIR HAp và TiO₂/ZnO/HAp

Ở cả TiO₂ và ZnO đều có số sóng dao động tại 1600 cm⁻¹ và 3400 cm⁻¹, điều này cũng đã được cộng hưởng trong mẫu TiO₂/ZnO/HAp. Đảm bảo khả năng liên kết của vật liệu, thể hiện đầy đủ các dao động tương ứng vật liệu đơn.

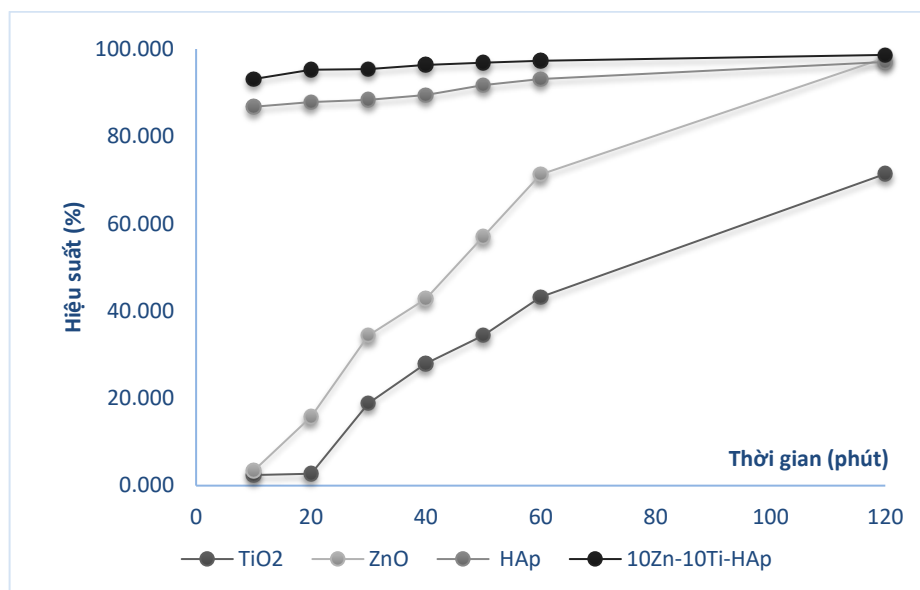
3.2 Kết quả xử lý chất màu Blue bằng vật liệu đơn và composite.

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Hiệu suất xử lý chất màu Blue của các vật liệu đơn và composite được thể hiện trên hình 9. Cụ thể là trong khoảng thời gian khảo sát $t = 10 \div 60$ phút và $t=120$ phút thì khả năng xử lý chất màu Blue 21 của các vật liệu sắp thay đổi theo dãy TiO₂ < ZnO < HAp < TiO₂/ZnO/HAp. Ở thời điểm $t=10$ phút, vật liệu đơn ZnO và TiO₂ chỉ xử lý được 2-3%, nhưng vật liệu HAp và composite TiO₂/ZnO/HAp cao hơn rất nhiều, hiệu suất lần lượt là 86,8% và 93%. Khi tăng thời gian xử lý thì hiệu suất xử lý cũng tăng, cụ thể ZnO 3-71%, TiO₂ 2.4 – 70%, HAp 86 -96% và TiO₂/ZnO/HAp 93 -97%. Với thời gian $t=120$ phút thì hiệu suất xử lý của TiO₂ gần như không thay đổi, ZnO, HAp và TiO₂/ZnO/HAp lần lượt là 98%, 97% và 99%.

Mặt khác nhận thấy rằng, thời gian tối ưu hấp phụ chất màu Blue 21 của các vật liệu đơn và composite là khác nhau. Đối với TiO₂ và ZnO thời gian tối ưu là 60 phút, HAp – 40 phút và composite TiO₂/ZnO/HAp là 20 phút.

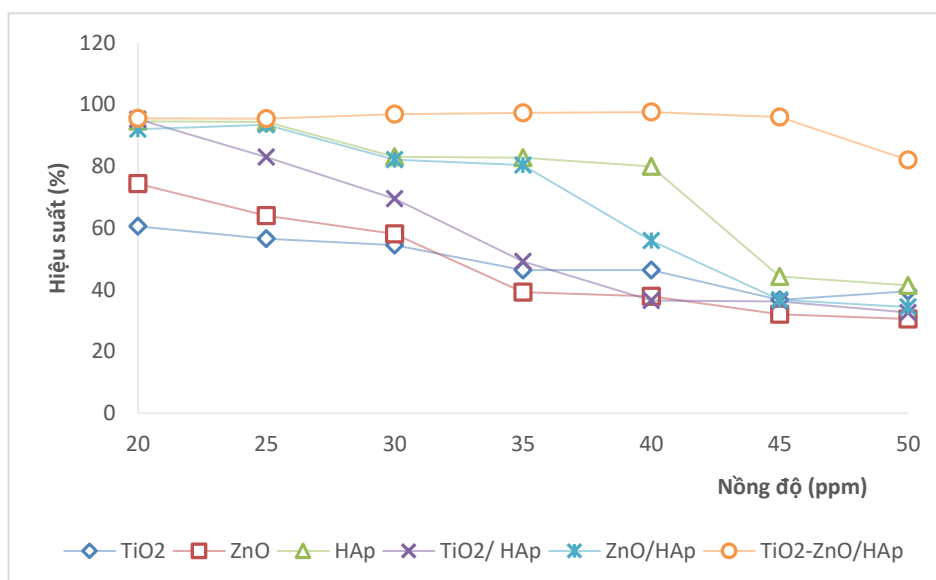
Như vậy, vật liệu composite TiO₂/ZnO/HAp cho hiệu quả xử lý chất màu Blue 21 cao hơn đáng kể so với các vật liệu đơn. Đồ thị cũng cho thấy, quá trình hấp phụ chất màu Blue 21 của các vật liệu tăng dần theo thời gian và đạt trạng thái cân bằng khi tại đó hiệu suất hấp phụ của TiO₂, HAp gần như không thay đổi, hoặc tăng rất ít. Điều chứng tỏ bề mặt của vật liệu đã bị hấp phụ gần hết bởi phân tử màu. Tuy nhiên, đối với vật liệu composite TiO₂/ZnO/HAp ngoài khả năng hấp phụ đặc trưng của HAp, sự hiện diện của TiO₂ và ZnO còn mang lại khả năng quang phân huỷ các phân tử màu, làm giảm nồng độ chất màu trên bề mặt và giải phóng thêm các vị trí hấp phụ mới. Nhờ đó, hiệu quả xử lý chất màu của composite tiếp tục tăng và vượt trội hơn so với từng vật liệu thành phần riêng lẻ.



Hình 9. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc thời gian hấp phụ và hiệu suất hấp phụ của các vật liệu

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ

Kết quả thực nghiệm được thể hiện ở hình 14. Từ hình thấy rằng ở nồng độ 20 ppm hiệu suất xử lý của các vật liệu TiO_2 , ZnO , HAp , TiO_2/HAp , ZnO/HAp là cao nhất khoảng 60% đến 94%. Cùng điều kiện nồng độ 20 ppm composite cho kết quả xử lý tốt hơn hẳn với hiệu suất đạt 96%. Khi nồng độ tăng từ 20 – 50 ppm thì khả năng xử lý của các vật liệu TiO_2 , ZnO , HAp , TiO_2/HAp , ZnO/HAp giảm dần từ 94% xuống còn 30%. Trong khi đó hiệu suất xử lý của composite lại tăng lên 97.5% với nồng độ khoảng 30 – 40 ppm. Tiếp tục tăng nồng độ lên 45 ppm, 50 ppm, kết quả cho thấy hiệu suất giảm đáng kể (~15%) từ 97.2% xuống 82%. Từ kết quả đó cho thấy nồng độ tối ưu mà composite xử lý tốt là 40 ppm đối với màu Blue. Việc khảo sát ảnh hưởng của nồng độ cho ta kết quả hiệu suất xử lý của composite $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$ là tốt nhất đạt 97.5% ở nồng độ tối ưu là 30 ppm và 40 ppm.



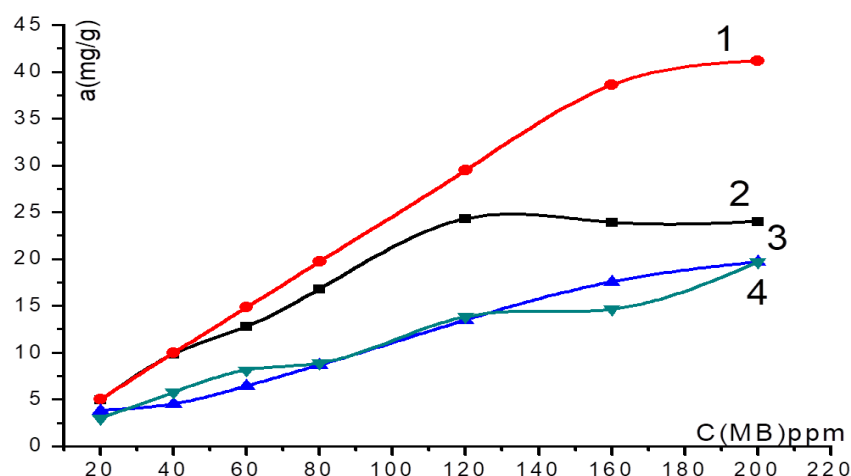
Hình 10. Đồ thị thể hiện hiệu sự phụ thuộc của nồng độ chất màu và hiệu suất xử lý của các vật liệu

3.2.3. Nhiệt động học quá trình hấp phụ

Khi tăng nồng độ ban đầu của thuốc nhuộm từ 40 – 160 mg/L thì dung lượng hấp phụ $\text{TiO}_2\text{-ZnO}/\text{HAp}$ của tăng nhanh, từ nồng độ 160 ppm thì có dấu hiệu chậm lại cho thấy đạt độ hấp phụ cân bằng. So với các

vật liệu đơn thì có thể thấy vật liệu composite có độ hấp phụ tốt hơn.

Dựa vào đồ thị đường cong hấp phụ ta thấy vật liệu $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$ (Hình 11) ta nhận thấy mối liên hệ giữa dung lượng hấp phụ a và nồng độ cân bằng C theo một đường cong, đó chính là đường cong mô tả phương trình hấp phụ đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir.



Hình 11. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc độ hấp phụ (a) và nồng độ của chất màu Blue 1- $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$; 2- HAp; 3- ZnO; 4- TiO_2

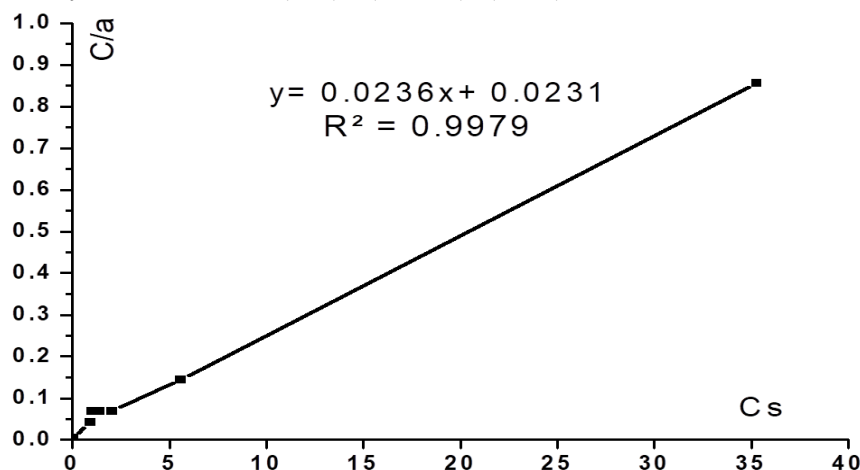
Phương trình Langmuir được chuyển sang dạng tuyến tính

$$a = a_m \times \frac{KC}{1 + KC}$$

Trong đó:

- $K = (k_1/k_2)$: hằng số cân bằng hấp phụ
- C : nồng độ chất màu bị hấp phụ
- a : độ hấp phụ
- a_m : độ hấp phụ cực đại

Phương trình trên tuyến tính như sau: $(C/a) = (1/K.a_m) + (C/a_m)$



Hình 16. Đồ thị sự phụ thuộc $C/a = f(C_s)$ của vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$

Giá trị hệ số tương quan tuyến tính $R^2 = 99,79\%$ điều đó cho thấy quá trình hấp phụ chất màu Blue của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{HAp}$ mô tả tốt theo mô hình Langmuir. Dung lượng hấp phụ cực đại và giá trị hằng số Langmuir của vật liệu composite lần lượt là: $K = 1,02$; $a_{\max} = 42,3 \text{ mg/g}$.

KẾT LUẬN

Vật liệu composite TiO₂/ZnO/HAp đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Các phân tích XRD xác định kích thước tinh thể trung bình khoảng 6,5 nm, trong khi ảnh TEM cho thấy kích thước hạt vào khoảng 10 nm, khẳng định vật liệu thu được có kích thước nano. Khảo sát khả năng xử lý thuốc nhuộm hoạt tính Blue 21 cho thấy TiO₂/ZnO/HAp có hiệu suất hấp phụ cao nhất (~97,5%), tiếp theo là HAp, ZnO/HAp, TiO₂/HAp, và thấp nhất là ZnO, TiO₂. Dung lượng hấp phụ cực đại của composite đạt 42,3 mg/g. Kết quả nghiên cứu cho thấy ngoài khả năng quang xúc tác vốn có của TiO₂ và ZnO, các vật liệu này vẫn thể hiện tính hấp phụ, và tính chất này được cải thiện rõ rệt khi kết hợp với HAp, mở ra triển vọng ứng dụng trong xử lý chất màu.

LỜI CẢM ƠN

Thay mặt nhóm tác giả, tôi xin chân thành cảm ơn Trường Đại Học Công nghiệp Tp. Hồ Chí Minh, Khoa Công nghệ Hoá học đã tạo điều kiện về cơ sở vật chất để chúng tôi thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] P.O. Oladoye, T.O. Ajiboye, E.O Omotola, and O.J. Oyewola, “Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from water”, *Results in Engineering*, vol. 16, pp. 2-17, 2022.
- [2] J. Armakovis, M. Maria Savanovic, Steva Armakovic, “Titadium Dioxide as the Most used Photocatalyst for Water Purification: An overview”, *Catalyst*, vol.13, no. 1, pp. 2-29, 2023.
- [3]. Asma Rafiq, Muhammad Ikram, S. Ali, ... and Muhammad Maqbool, “Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 97, pp. 111- 128, 2021.
- [4] M.G. Uribe – Lopez, M.C Hidalgo- Lopez, R. Lopez – Gonzalez, ... and M.A. Alvarez – Lemus, “Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties”, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, vol. 404, pp. 2-10, 2021.
- [5] S. Heinonen, J.P. Nikkanen, E. Huttunen-Saarivirta, and E. Levänen, “Investigation of long-term chemical stability of structured ZnO films in aqueous solutions of varying conditions”, *Thin Solid Film*, vol. 638, pp. 410–419, 2017.
- [6] M. Dell’Edera, C. Lo Porto, I. De Pasquale, ...and R. Comparelli, “Photocatalytic TiO₂- based coating for environmental application”, *Catalysis Today*, vol. 380, pp. 62 – 83, 2021.
- [7] W. Vallejo, C. Enrique Diaz- Uribe, D. Freider, “Kinetic and Thermodynamic study of Methylene Blue Adsorption on TiO₂ and ZnO Thin Films”, *Materials*, vol. 16, pp. 3-12, 2023.
- [8] I. Redhwi, A. Fallatah, F. Alshabona, “Hydroxyapatite: A comprehensive Review of Its Properties, Applications, and Future Trends”, *International Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 12, no .1. pp. 1-6, 2024.
- [9] P.A. Koliyabandara, O. Hettihanthri, A. Rathnayake, ... and M. Vithanage, “Chapter 7- Hydroxyapatite for environmental remediation of water/ wastewater”, *Integrated Environmental Technologies for Wastewater Treatment and Sustainable Development*, pp. 167 -191, 2022.
- [10] Trần Thị Diệu Thuần, Bùi Thị Thu Thủy, Phạm Hoàng Ái Lệ, “Nghiên cứu loại bỏ ion kim loại chì bằng vật liệu bentonite, và nano composite bentonite tích hợp hydroxyapatite khuyết Canxi”, *Tạp chí Khoa học Công nghệ*, vol.55, pp. 33- 43, 2022.
- [11] S. Sugashini, T. Gomathi, R. Aruna Devi, ...and F. Banat, “ Nanochitosan/ carboxymethyl cellulose/TiO₂ biocomposite for visible- light- induced photocatalytic degradation of crystal violet dye”, *Environmental research*, vol. 204, 112047, 2022.
- [12] H. El Boujaady, M. Mourabet, A. EL Rhilassi, ...and A. Taitai, Adsorption of a textile dye on synthesized calcium deficient hydroxyapatite (CDHAp): Kinetic and thermodynamic studies, *Journal Material Environment of Science*, , vol. 7, no. 11, pp. 4049 – 4063, 2016.
- [13] Jie Yao, Yufei Zhang, Yawen Wang, Meijuan Chen, ...and Shun Cheng Lee, “Enhanced photocatalytic removal of NO over titania/hydroxyapatite (TiO₂/HAp) composites with improved adsorption and charge mobility ability”, *Royal society of Chemistry*, vol. 7. pp. 24683-24689, 2017.
- [14] Adawiya J. Haider, “Exploring potential Environmental application of Nanoparticles”, *Energy Procedia*, vol.119, pp.332 -345, 2017

SYNTHESIS OF TiO₂/ZnO/HAp COMPOSITE MATERIAL AND ITS APPLICATION IN ADSORPTION OF REACTIVE BLUE DYE

TRAN THI DIEU THUAN^{1*}, BUI THI THU THUY¹, BACH THI MY HIEN¹, TRAN THI THANH NHA¹

¹Faculty of Chemical Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City

* Corresponding author: tranthidieuthuan@iuh.edu.vn

Abstract

In this study, the TiO₂-ZnO/HAp composite materials were successfully synthesized using the co-precipitation method, Ti⁴⁺:Zn²⁺:Ca²⁺ ratio 1:1:6. The structural materials characteristics and surface morphology were determined through modern physicochemical techniques, including X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The results indicate a particle size of 10 nm. The adsorption of the Reactive Blue dye by synthesized composite material was experimentally evaluated using UV-Vis spectroscopy. The findings demonstrate that, TiO₂-ZnO/HAp composite material exhibits significantly enhanced dye adsorption capacity compared with separate materials (TiO₂, ZnO, and HAp). Under optimized conditions (40 ppm Blue 21 dye, 10-minute adsorption time, and 0,1 g of material), the TiO₂/ZnO/HAp composite demonstrated 93% adsorption efficiency. This significantly outperformed TiO₂ and ZnO individually (8-10% efficiency), while showing comparable performance to HAp (85%). An increase in adsorption time further enhanced the dye removal efficiency of the composites, raising it from 93% to 98.5%. A Langmuir isotherm model revealed a maximum adsorption capacity of 42.3 mg/g for the TiO₂-ZnO/HAp composite with reactive Blue dye.

Key words: Adsorption, Hydroxyapatite, Titanium dioxide, Zinc oxide, Composite, Reactive Blue dye 21

Ngày gửi bài: 25/02/2025

Ngày chấp nhận đăng: 24/9/2025