

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu LDHs Ca-Al và tối ưu hóa khả năng hấp phụ Congo Red bằng phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM)

Nguyễn Thị Hồng Thắm*, Nguyễn Duy Trinh

Viện Kỹ thuật Công nghệ cao Nguyễn Tất Thành, Đại học Nguyễn Tất Thành

*nththam@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, vật liệu Ca-Al LDHs được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM) được sử dụng để tối ưu hóa các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Congo Red (CR): nồng độ dung dịch CR, pH dung dịch và thời gian phản ứng. Kết quả chỉ ra, tại nồng độ dung dịch CR 54,3 mg/L, pH 5,9, thời gian phản ứng 104 phút, dung lượng CR hấp phụ tối ưu đạt 68,58 mg/g. Những kết quả này chỉ ra Ca-Al LDHs là vật liệu hấp phụ tiềm năng trong xử lý nước thải chứa chất màu hữu cơ.

Nhận 08.08.2019

Được duyệt 13.07.2020

Công bố 30.10.2020

Từ khóa

LDHs, Congo Red, hấp phụ, phương pháp đáp ứng bề mặt (RSM)

© 2020 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Giới thiệu

Tình trạng ô nhiễm nước bởi kim loại nặng, màu nhuộm và chất hoạt động bề mặt đang được nhiều nhà khoa học quan tâm vì tác hại của chúng đối với hệ sinh thái và con người. Sự xuất hiện của thuốc nhuộm tổng hợp bắt nguồn từ các ngành công nghiệp may, giày, da [1]. Một số thuốc nhuộm có cấu trúc gồm nhiều vòng thơm, khó phân hủy sinh học, gây ung thư và đột biến gen [2-4]. Thuốc nhuộm Congo Red (CR) là thuốc nhuộm azo của axit sulfonic 1-naphthalene được sử dụng phổ biến hiện nay [5]. Đặc biệt, ở nồng độ cao, CR có thể chuyển đổi thành chất gây ung thư như benzidine [6].

Hiện nay, có nhiều phương pháp xử lý nước thải khác nhau như: xử lý sinh học, hấp phụ, hóa học, oxi hóa, phân hủy quang xúc tác... [7]. Trong đó, phương pháp hấp phụ là một trong những phương pháp hóa lý phổ biến và hiệu quả nhất bởi những ưu điểm của chúng như hiệu quả cao, không có sản phẩm phụ độc hại, tính khả thi về kinh tế và dễ vận hành [8,9]. Do đó, điều quan trọng nhất là phát triển các chất hấp phụ mới với hiệu quả loại bỏ cao và tốc độ phân tách nhanh để xử lý một lượng lớn chất thải.

Có nhiều vật liệu hấp phụ loại bỏ thuốc nhuộm trong nước thải như alginate, than hoạt tính, chitin biến tính, zeolite, bentonite... [10]. Tuy nhiên, vật liệu hydroxide kép lớp (LDHs) có nhiều tính chất đặc trưng của vật liệu xốp như diện tích bề mặt riêng lớn, bền nhiệt và lực liên kết của lớp xen kẽ tương đối yếu [11,12]. Do đó, LDHs được đánh giá là vật liệu tiềm năng có khả năng hấp phụ các anion hữu cơ và vô cơ [13-15].

Gần đây, hàng loạt các nghiên cứu đã tập trung vào qui trình tổng hợp và ứng dụng của Mg/Al LDHs trong xử lý nước thải. Nhóm nghiên cứu của Mohammad Noori Sepehr cùng cộng sự đã tổng hợp và ứng dụng Mg/Al LDHs để loại bỏ kháng sinh metronidazole đạt dung lượng 62,804 mg/g [16]. Yanping Zhu cùng cộng sự đã nghiên cứu cacbon hóa Mg/Al LDHs thành vật liệu composite ứng dụng trong hấp phụ kháng sinh polyhydroxy fullerenes (PHF) đạt 476 mg/g [17]. Tại Việt Nam, Trần Thị Hương đã tổng hợp và xác định đặc trưng của một số hydroxide cấu trúc lớp kép Mg-Cu-Al/CO₃, Mg-Al/Cl và MgAl/CO₃ bằng phương pháp đồng kết tủa, ứng dụng trong xử lý môi trường cho hiệu quả cao [18].

Ca/Al LDHs thuộc nhóm vật liệu hydroxide cấu trúc kép lớp, bao gồm những tính chất đặc trưng tương tự Mg/Al LDHs: cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng lớn. Tuy nhiên, hiện nay số lượng công trình nghiên cứu vật liệu này hạn chế. Nghiên cứu hiện tại tập trung vào việc chế tạo vật liệu Ca-Al LDHs và nghiên cứu tính chất hấp phụ của chúng để loại bỏ CR trong chất thải. Các điều kiện ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ bao gồm nồng độ ban đầu, giá trị pH và thời gian phản ứng được nghiên cứu bằng phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM).

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất

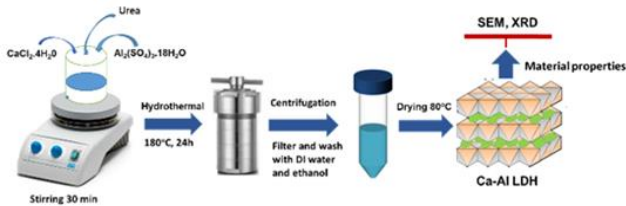
Hóa chất tinh khiết gồm Canxi clorua (CaCl₂, 97%), Aluminium chloride (AlCl₃, 98%) mua từ Sigma-Aldrich.



Urê ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 96%), hóa chất công nghiệp gồm Sodium hydroxide ($\text{NaOH} \geq 96\%$), acid clohydric ($\text{HCl} \geq 98\%$) và thuốc nhuộm Congo Red ($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$, 97%) mua từ Xilong, Trung Quốc. Nước cất (sản xuất từ máy nước cất 2 lần của hãng Lasany, Ấn Độ thuộc phòng thí nghiệm Khoa học Vật liệu ứng dụng, Viện Kỹ thuật Công nghệ cao).

2.2 Phương pháp tổng hợp vật liệu

Tổng hợp vật liệu Ca-Al LDHs bằng phương pháp thủy nhiệt theo qui trình: hòa tan $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ và ure (tỉ lệ 2:1:32) vào 60 mL nước cất, khuấy đều trong 30 phút. Chuyển hỗn hợp phản ứng vào ống teflon có vỏ bảo vệ bằng thép không gỉ, gia nhiệt lên 180°C trong 24 giờ. Rửa hỗn hợp sau thủy nhiệt nhiều lần với nước cất và ethanol tới pH = 7 và sấy khô ở 80°C .



Hình 1 Qui trình tổng hợp Ca-LDHs.

2.3. Đánh giá khả năng hấp phụ CR của Ca-Al LDHs

Khả năng hấp phụ của vật liệu đặc trưng bởi lượng CR (mg/g) bị hấp phụ trong môi trường nước. Trộn 40 mg chất hấp phụ với 100 mL dung dịch CR nồng độ 33,18 - 66,81 mg/L trong bình tam giác 250 mL. Sau mỗi khoảng thời gian lấy dung dịch hấp phụ quay li tâm trong 10 phút để tách dung dịch ra khỏi chất hấp phụ. Giá trị pH được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH và HCl 0,1M trong khoảng pH 4.31-7.68. Nồng độ của thuốc nhuộm còn lại được xác định bằng đo quang phổ ở bước sóng 500 nm. Khả năng hấp phụ được tính toán theo phương trình sau:

$$Q_e \text{ (mg/g)} = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V$$

Trong đó, C_0 và C_e là nồng độ thuốc nhuộm ban đầu và sau hấp phụ tương ứng.

V (mL) là thể tích dung dịch, m là khối lượng vật liệu hấp phụ.

2.4 Phương pháp tối ưu hóa bằng RSM

Phương pháp đáp ứng bề mặt được sử dụng để tối ưu hóa các điều kiện ảnh hưởng đến hiệu quả loại bỏ CR trong dung dịch nước. Ma trận CCD được thiết kế để đánh giá tính tương thích của dữ liệu thực nghiệm và các biến ảnh hưởng đến hiệu quả loại bỏ CR được trình bày trong Bảng 1.

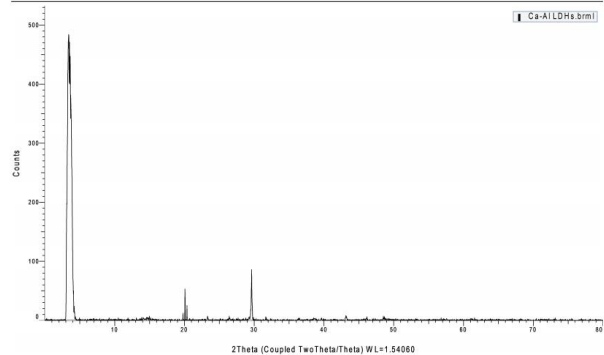
Bảng 1 Các thông số cài đặt cho quá trình tối ưu hóa loại bỏ CR.

Các biến độc lập	Đơn vị	Kí hiệu	Mức độ				
			$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
pH	-	A	4,3	5	6	7	7,7
Nồng độ	mg/l	B	33,2	40	50	60	66,8
Thời gian	phút	C	86,36	100	120	140	153,6

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Phân tích đặc trưng cấu trúc Ca-Al LDHs

Cấu trúc tinh thể của mẫu Ca-Al LDHs được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (Hình 2). Đỉnh nhiễu xạ mạnh tại góc $2\theta = (11,63^\circ)$ cùng với đỉnh nhiễu xạ yếu bị phân tách tại góc $2\theta = (20^\circ)$, chứng tỏ Ca-Al LDHs có độ tinh thể cao. Một đặc trưng điển hình của Ca-Al LDHs chứa clorua hoặc bromide là đỉnh nhiễu xạ kép ở góc $2\theta = (22^\circ)$; (23°) . Kết quả này hoàn toàn phù hợp với những nghiên cứu trước đó [19,20].



Hình 2 Giảm nhiễu xạ tia X của vật liệu Ca-Al LDHs.

3.2. Mô hình tối ưu hóa

Sự tương tác của ba biến độc lập bao gồm: nồng độ dung dịch CR, pH dung dịch và thời gian phản ứng đến khả năng hấp phụ CR được trình bày trong Bảng 2. Các kết quả cho thấy hiệu quả loại bỏ CR bị chi phối bởi các biến độc lập. Khi các thông số này thay đổi sẽ tác động đến hiệu quả hấp phụ. Để xác định các biến trong mô hình đề xuất có ý nghĩa thống kê, giá trị p của phương trình hồi qui có ý nghĩa với mức 1% cho mô hình bậc hai được mô tả như sau bởi phương trình (3.1):

$$H \text{ (%) } = 66,33 - 3,84A + 7,49B - 1,85C + 2,91B - 1,17AC - 0,2385BC - 9,33A^2 - 10,56B^2 - 3,86C^2 \quad (3.1)$$

Bảng 2 Bảng ma trận các giá trị thực nghiệm và dự đoán.

STT	Biến độc lập			Thực nghiệm (%)	Dự đoán (%)
	A	B	C		
1	5	40	100	40,31	40,89
2	7	40	100	25,42	26,49
3	5	60	100	50,65	51,98
4	7	60	100	44,81	46,34
5	5	40	140	35,27	35,32
6	7	40	140	25,35	25,61
7	5	60	140	44,94	45,46
8	7	60	140	43,49	44,50
9	4,31	50	120	44,10	43,39
10	7,68	50	120	32,02	30,48
11	6	33,18	6	21,25	20,85
12	6	66,81	6	47,89	46,06
13	6	50	6	57,43	55,51
14	6	50	6	49,62	49,29
15	6	50	6	63,53	63,33
16	6	50	6	63,08	63,33

17	6	50	6	62,90	63,33
18	6	50	6	63,00	63,33
19	6	50	6	63,59	63,33
20	6	50	6	63,47	63,33

Phân tích phương sai ANOVA được áp dụng để thiết lập và đánh giá sự tương thích của mô hình hồi qui với dữ liệu thực nghiệm. Dữ liệu ANOVA bao gồm tổng bình phương, bậc tự do, bình phương trung bình, giá trị F, giá trị P, hệ số xác định R^2 , tỉ lệ chính xác phù hợp (AP) được liệt kê trong Bảng 3. Thống kê của mô hình đề xuất phụ thuộc chặt chẽ vào các tham số ban đầu. Nếu giá trị F càng lớn và giá trị p càng nhỏ thì mô hình đề xuất càng có ý nghĩa. Hơn nữa, khi áp dụng mô hình này để tối ưu hóa nếu R^2 lớn hơn 0,900 và AP cao hơn 4. Trong trường

hợp này, mô hình có ý nghĩa thống kê với độ tin cậy 95%.

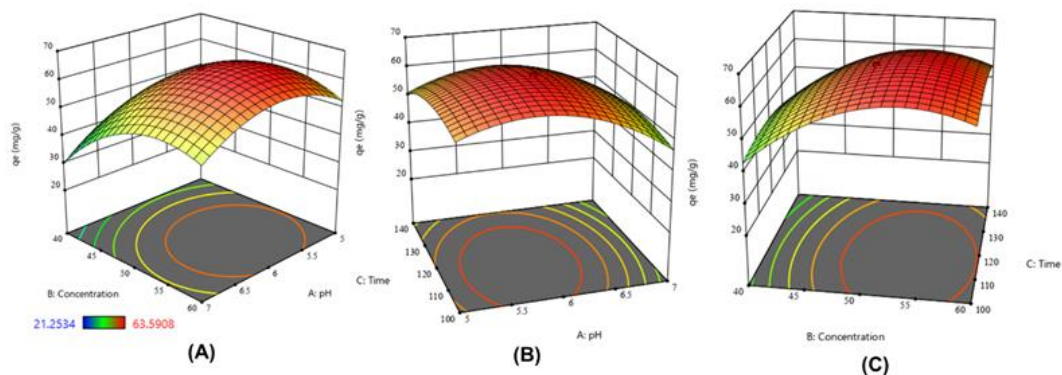
Kết quả đạt được ở Bảng 3 cho thấy giá trị F của mô hình đề xuất đạt 235,93 và kết hợp với cường độ xác suất thấp ($P < 0,0001$) cho thấy mô hình được đề xuất có ý nghĩa thống kê [21]. Hơn nữa, tỉn hiệu thích hợp cho mô hình đã được xác nhận do độ chính xác (AP) đạt tỉ lệ cao (45,31). Hệ số phương sai (CV) đại diện cho sai số chuẩn của ước tính đạt được cường độ rất thấp (2,81%) cho thấy độ tái lập cao của mô hình. Đặc biệt, hệ số tương quan ($R^2 = 0,9953$) cho thấy rằng một tỉ lệ đáng kể (99,53%) của tổng biến thể có thể được giải thích bằng mô hình thực nghiệm. Do đó, mô hình hấp phụ CR lên Ca-Al LDHs được thiết kế tốt và đủ điều kiện để dự đoán điều kiện tối ưu [22].

Bảng 3 ANOVA cho mô hình hồi qui bậc hai của Ca-Al LDHs.

	Tổng bình phương	Hệ số tự do	Trung bình bình phương	Giá trị F	Prob. > F	Nhận xét
Biên	3733,03	9	414,78	235,93	< 0,0001 ^s	SD = 1,33
x_1	201,20	1	201,20	114,44	< 0,0001 ^s	Mean = 47,11
x_2	767,09	1	767,09	436,32	< 0,0001 ^s	CV(%) = 2,81
x_3	46,78	1	46,78	26,61	0,0004 ^s	Press = 130,14
x_1^2	38,32	1	38,32	21,80	0,0009 ^s	$R^2 = 0,9953$
x_2^2	10,96	1	10,96	6,24	0,0316 ^s	$R^2_{(adj.)} = 0,9911$
x_3^2	0,4550	1	0,4550	0,2588	0,6220 ⁿ	AP = 45,3063
x_1x_2	1254,28	1	1254,28	713,43	< 0,0001 ^s	
x_1x_3	1607,65	1	1607,65	914,43	< 0,0001 ^s	
x_2x_3	214,95	1	214,95	122,26	< 0,0001 ^s	

Để chỉ ra tác động của các biến tương tác trong việc loại bỏ CR bằng Ca-Al LDHs, bề mặt 3D được vẽ cho ba tham số đầu vào như trong Hình 3. Theo Hình 3a, tương tác của nồng độ và pH đến khả năng hấp phụ CR đã được minh họa. Có thể thấy, khi tăng nồng độ ban đầu và giảm giá trị pH dẫn đến tăng khả năng hấp phụ của thuốc nhuộm CR lên chất hấp phụ. Ngoài ra, việc giảm thời gian tiếp xúc và pH dung dịch dẫn đến việc loại bỏ thuốc nhuộm được tăng cường như trong Hình 3b. Trong khi đó, ở Hình 3c việc tăng nồng độ đồng thời giảm pH dung dịch có xu hướng

cải thiện hiệu quả loại bỏ CR. Hiện tượng này có thể được giải thích bởi CR là các anion tích điện âm trong quá trình hòa tan vào môi trường nước. Do đó, môi trường bazơ mạnh sẽ có sự cạnh tranh giữa OH^- và anion, cản trở các tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu bất CR. Ngược lại với các giá trị pH thấp, quá trình hấp phụ được thúc đẩy. Trong môi trường axit, bề mặt vật liệu Ca-Al LDHs tích điện dương và có xu hướng liên kết tĩnh điện giữa các nhóm chức trên bề mặt vật liệu và phân tử thuốc nhuộm CR dễ dàng xảy ra.



Hình 3 Biểu đồ 3D thể hiện sự tương tác giữa các yếu tố đến khả năng hấp phụ CR: (a) nồng độ và pH, (b) pH và thời gian, (c) thời gian và nồng độ.

Bằng cách áp dụng RSM, khả năng hấp phụ được thiết lập ở các giá trị tối ưu. Kết quả thực nghiệm cho thấy ở nồng độ 54,3 mg/L, thời gian phản ứng 104 phút tại pH 5,9 thu được 68,58 mg/g dung lượng CR bị hấp phụ (Bảng 4). So sánh với kết quả dự đoán (70,34 mg/g), dung lượng hấp phụ thực nghiệm có sai lệch nhỏ. Do đó, phương pháp bề mặt đáp ứng giúp tăng khả năng loại bỏ CR trong nước thải.

4 Kết luận

Qua các kết quả nghiên cứu đạt được cho thấy vật liệu Ca-Al LDHs được tổng hợp thành công bằng phương pháp

thủy nhiệt. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ bao gồm: nồng độ CR, pH dung dịch và thời gian phản ứng. Khi thay đổi các yếu tố này dẫn đến sự khác biệt về khả năng hấp phụ CR. Thông qua phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM) cho thấy khả năng tối ưu hóa của các điều kiện ảnh hưởng. Điều này giúp tăng khả năng loại bỏ CR trong môi trường nước.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ - Đại học Nguyễn Tất Thành, mã số đề tài: 2019.01.18/HĐ-KHCN.

Tài liệu tham khảo

1. B. Zhang, Z. Dong, D. Sun, T. Wu, and Y. Li, "Enhanced adsorption capacity of dyes by surfactant-modified layered double hydroxides from aqueous solution", J. Ind. Eng. Chem., vol. 49, no. 2016, pp. 208–218, 2017.
2. K. Goh, T. Lim, and Z. Dong, "Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review", Water Res., vol. 42, pp. 1343–1368, 2008.
3. M. Zubair, M. Daud, G. McKay, F. Shehzad, and M. A. Al-Harathi, "Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation", Appl. Clay Sci., vol. 143, no. April, pp. 279–292, 2017.
4. C. Forano, U. Costantino, V. Prévot, and C. T. Gueho, "Layered double hydroxides (LDH)", Dev. Clay Sci., vol. 5, no. September 2005, pp. 745–782, 2013.
5. T. P. Q. Bui, V. T. Tran, D. T. Nguyen, L. G. Bach, and V. T. Pham, "Optimization of congo red removal by adsorption onto NiFe₂O₄/GO nanocomposite", Vietnam J. Sci. Technol. Eng., vol. 59, no. 3, pp. 3–6, 2018.
6. M. Dastkhoo et al., "Simultaneous removal of dyes onto nanowires adsorbent use of ultrasound assisted adsorption to clean waste water: Chemometrics for modeling and optimization, multicomponent adsorption and kinetic study", Chem. Eng. Res. Des., 2017.
7. V. K. Gupta and Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review", J. Environ. Manage., vol. 90, no. 8, pp. 2313–2342, 2009.
8. J. J. Dynes, A. Violante, A. G. Caporale, M. Pigna, V. Cozzolino, and J. Zhu, "Effect of inorganic and organic ligands on the sorption/desorption of arsenate on/from Al-Mg and Fe-Mg layered double hydroxides", J. Hazard. Mater., vol. 198, pp. 291–298, 2011.
9. T. Van Thuan, B. Thi, P. Quynh, T. Duy, and V. T. Thanh, "Response surface methodology approach for optimization of Cu²⁺, Ni²⁺ and Pb²⁺ adsorption using KOH-activated carbon from banana peel", Surfaces and Interfaces, vol. 0, pp. 1–9, 2016.
10. H. Chen, J. Zhao, J. Wu, and G. Dai, "Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae", J. Hazard. Mater., vol. 192, no. 1, pp. 246–254, 2011.

11. E. Küçük, “Removal of sulfate and phosphate by Zn-Al layered double hydroxides”, master’s thesis, 2017.
12. A. N., E. A. T., W. D., and D. E. D., “Synthesis and application of Layered double hydroxide for the removal of copper in wastewater”, *Int. J. Chem.*, vol. 7, no. 1, p. 122, 2015.
13. S. Kaciulis et al., “Preparation, intercalation, and characterization of nanostructured (Zn,Al) layered double hydroxides (LDHs)”, *Surf. Interface Anal.*, vol. 50, no. 11, pp. 1094–1098, 2018.
14. M. Sarfraz and I. Shakir, “Recent advances in layered double hydroxides as electrode materials for high-performance electrochemical energy storage devices”, *J. Energy Storage*, vol. 13, pp. 103–122, 2017.
15. S. Wan, S. Wang, Y. Li, and B. Gao, “Functionalizing biochar with Mg-Al and Mg-Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions”, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 47, pp. 246–253, 2017.
16. M. N. Sepehr, T. J. Al-Musawi, E. Ghahramani, H. Kazemian, and M. Zarrabi, “Adsorption performance of magnesium/aluminum layered double hydroxide nanoparticles for metronidazole from aqueous solution”, *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, 611–623, 2017.
17. Y. Zhua, R. Zhua, Q. Chena, M. Laipana, J. Zhua, Y. Xic, H. He, “Calcined Mg/Al layered double hydroxides as efficient adsorbents for polyhydroxy fullerenes”, *Applied Clay Science*, vol. 151, 66–72, 2018.
18. Trần Thị Hương, “Tổng hợp và xác định các đặc trưng của một số hydroxide cấu trúc lớp kép ứng dụng trong xử lý môi trường”,
19. A. Pallagi, “Synthesis and properties of CaAl-layered double hydroxides” vol. 68, no. June 2013, pp. 633–637, 2014.
20. T. Kim, J. Lee, S. Choi, and J. Oh, “Polymer coated CaAl-layered double hydroxide nanomaterials for potential calcium supplement” pp. 22563–22579, 2014.
21. J. Q. Jiang and S. M. Ashekuzaman, “Preparation and evaluation of layered double hydroxides (LDHs) for phosphate removal”, *Desalin. Water Treat.*, vol. 55, no. 3, pp. 836–843, 2015.
22. M. Wei et al., “Fast electrosynthesis of Fe-containing layered double hydroxide arrays toward highly efficient electrocatalytic oxidation reactions”, *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 11, pp. 6624–6631, 2015.

Research on synthesis of Ca-Al LDHs materials and optimization of Congo Red adsorption capacity by response surface method (RSM)

Nguyen Thi Hong Tham*, Nguyen Duy Trinh
Nguyen Tat Thanh Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University
*nththam@ntt.edu.vn

Abstract In this study, Ca-Al LDHs materials were successfully synthesized via hydrothermal method. Three factors affecting Congo red (CR) adsorption capacity include: the influence of CR solution concentration, the effects of solution pH and the reaction time, which were experimented via response surface method (RSM) to find the optimal conditions for CR removal. The experimental results showed that at the concentration of CR 54.3 mg/L, the reaction time of 104 minutes and pH 5.9, the optimal 68.58 mg/g CR adsorbed solution was achieved. These results suggest that Ca-Al LDHs are used as an effective adsorbent to remove organic pigments in aqueous solutions.

Keywords LDHs, Congo Red, adsorption, response surface method (RSM)