

RADIATION SYNTHESIS OF CMC/AA HYDROGEL AND THEIR APPLICATION FOR THE TREATMENT OF METHYLENE BLUE

Pham Bao Ngoc*, Nguyen Minh Hiep, Nguyen Ngoc Thuy Trang, Tran Thu Hong, Le Van Toan, Le Xuan Cuong

Radiation Technology and Biotechnology Center, Nuclear Research Institute

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	30/9/2022	The adsorption of methylene blue (MB) from aqueous solution was carried out by using hydrogel CMC/AA. Hydrogels were synthesized by grafting acrylic acid (AA) onto carboxymethyl cellulose (CMC) using direct radiation grafting technique. The factors affecting the gel content and swelling behavior of the hydrogel were investigated. The result indicated that gel content of prepared hydrogel obtained maximum at the radiation dose of 30 kGy and increased with increased concentration of CMC. The swelling properties of hydrogels decreased with increased radiation dose. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the structure of the hydrogel. The influence of various experimental factors such as contact time, initial dye concentration and pH of dye solution was investigated. Maximum MB removal was observed at pH 8.0 and contact time of 150 min. In addition, the adsorption data fit well the Langmuir adsorption model with the maximum sorption capacity of 114.94 mg/g, and followed the pseudo-second-order kinetics.
Revised:	22/11/2022	
Published:	22/11/2022	
KEYWORDS		
Adsorption		
Hydrogel		
Radiation polymerization		
Methylene blue		
Carboxymethyl cellulose		

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU HYDROGEL CMC/AA BẰNG KỸ THUẬT GHEP BỨC XẠ VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ XANH METHYLEN

Phạm Bảo Ngọc*, Nguyễn Minh Hiệp, Nguyễn Ngọc Thùy Trang, Trần Thu Hồng, Lê Văn Toàn, Lê Xuân Cường

Trung tâm Công nghệ bức xạ và Công nghệ sinh học, Viện Nghiên cứu hạt nhân

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	30/9/2022	Khả năng hấp phụ xanh methylen (MB) trong dung dịch nước của hydrogel CMC/AA đã được nghiên cứu. Hydrogel tổng hợp từ acid acrylic (AA) và carboxymethyl cellulose (CMC) sử dụng kỹ thuật ghép bức xạ. Các yếu tố ảnh hưởng tới hàm lượng gel tạo thành và độ trương của hydrogel đã được khảo sát. Kết quả chỉ ra rằng, hàm lượng gel cao nhất thu được ở liều chiếu 30 kGy và tăng khi tăng hàm lượng CMC. Kết quả cũng cho thấy độ trương của hydrogel giảm khi tăng liều chiếu xạ. Các đặc trưng của vật liệu được phân tích bằng phổ hồng ngoại Fourier (FTIR) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc, nồng độ và pH dung dịch đã được khảo sát. Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ MB tối đa đạt được ở pH 8,0 và thời gian tiếp xúc là 150 phút. Sự hấp phụ MB của hydrogel tuân theo mô hình hấp phụ Langmuir với dung lượng tối đa đạt 114,94 mg/g và phù hợp với mô hình động học bậc hai.
Ngày hoàn thiện:	22/11/2022	
Ngày đăng:	22/11/2022	
TỪ KHÓA		
Hấp phụ		
Hydrogel		
Ghép bức xạ		
Xanh methylen		
Carboxymethyl cellulose		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6574>

* Corresponding author. Email: phambaongoc1925@gmail.com

1. Giới thiệu

Ô nhiễm thuốc nhuộm là một trong những tác động nguy hại đối với môi trường cũng như con người, vì nó được thiết kế để chống lại sự phân hủy theo thời gian và không phân hủy sinh học nên việc tiếp xúc với ánh sáng mặt trời, nước, xà phòng, chất oxy hóa hay các quy trình xử lý nước thải thông thường không thể dễ dàng loại bỏ được chúng [1], [2]. Xanh metylen (MB) là một loại thuốc nhuộm cation. Nó được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như y học, sinh học và hóa học [3]. Mặc dù có nhiều công dụng hữu ích nhưng MB cũng có những tác động có hại đối với con người và môi trường do khả năng hòa tan trong nước của nó. MB được xem như một tác nhân gây đột biến gen và bị nghi ngờ là chất nhuộm gây ung thư [4].

Các quá trình vật lý - hóa học để loại bỏ thuốc nhuộm khỏi nước bao gồm quá trình oxy hóa, phân hủy quang hóa, thẩm thấu ngược, hấp phụ, tách màng và đông tụ. Mỗi phương pháp này đều có những ưu và nhược điểm riêng [5], [6]. Trong đó, hấp phụ là một trong những phương pháp hiệu quả để loại bỏ thuốc nhuộm khỏi nguồn nước thải. Các chất hấp phụ được sử dụng rộng rãi bao gồm vật liệu carbonate, đất sét, zeolit, vật liệu tổng hợp, vật liệu nano và vật liệu polyme. Cellulose là loại polyme sinh học dồi dào, là nguồn nguyên liệu thô có sẵn với chi phí thấp, trong đó carboxy methyl cellulose (CMC) là dẫn xuất cellulose đang được ứng dụng rộng rãi do có cấu trúc độc đáo, khả năng phân hủy sinh học và không độc hại với môi trường [7]. Việc ghép thêm axit acrylic (AA) lên mạch CMC nhằm tạo ra các liên kết chéo góp phần làm tăng khả năng trương nở, hình thành thêm các vị trí hấp phụ có chức năng như một chất trao đổi ion cũng như cải thiện một số tính chất cơ học của CMC [8].

Công nghệ bức xạ đã được sử dụng để sản xuất vật liệu polymer do có các ưu điểm vượt trội như tạo ra sản phẩm với độ tinh khiết và hiệu suất cao, tốc độ phản ứng nhanh, không cần sử dụng chất khơi mào phản ứng [9]. Hiện nay đã có các công bố liên quan đến việc sử dụng hydrogel từ CMC và AA để xử lý một số loại thuốc nhuộm cũng như các ion kim loại [10], [11]. Vì vậy, mục tiêu chính của nghiên cứu là tổng hợp hydrogel dựa trên CMC và AA bằng kỹ thuật bức xạ dùng để hấp phụ chất màu MB nhằm góp phần khẳng định khả năng ứng dụng đa dạng trong việc xử lý các chất gây ô nhiễm của vật liệu CMC/AA.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất thí nghiệm

Cacboxyl methyl cellulose (99%), axit acrylic (99,5%), xanh metylen. Tất cả hóa chất nêu trên đều có độ tinh khiết chuẩn phân tích, xuất xứ Trung Quốc.

2.2. Điều chế hydrogel bằng kỹ thuật ghép bức xạ

Chuẩn bị các dung dịch CMC với nồng độ 1%, 3%, 5% và 7% (w/v) bằng cách hòa tan CMC trong nước cất, khuấy đều bằng máy khuấy cơ với tốc độ 500 vòng/phút. Dung dịch được khuấy liên tục trong 3 giờ. Tiếp theo, thêm từ từ một lượng AA vào để đạt tỉ lệ CMC:AA (w/w) là 1:1. Khuấy đều bằng máy khuấy cơ với tốc độ 500 vòng/phút trong 60 phút. Hỗn hợp sau khi khuấy được chia nhỏ vào các túi nhựa polyetylen sau đó chiếu xạ trên thiết bị chiếu xạ Gamma Chamber 5000 ở khoảng liều xạ 10-40 kGy. Mẫu sau khi chiếu xạ được sấy khô ở 40 °C đến khối lượng không đổi và xác định các đặc trưng tính chất.

2.3. Xác định các đặc trưng tính chất của hydrogel

Hàm lượng gel tạo thành được xác định bằng cách ngâm các mẫu hydrogel khô trong nước cất trong 3 giờ, lấy ra và rửa bằng nước nóng để loại bỏ phần hòa tan, sau đó sấy khô chân không đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ 40 °C. Mẫu sau khi sấy khô được nghiền nhỏ, bảo quản trong các túi PE. Các mẫu hydrogel sau khi tinh sạch sẽ được sử dụng để kiểm tra các đặc trưng tính chất.

Hàm lượng gel tạo thành được tính toán theo công thức sau:

$$\text{Gel (\%)} = \frac{W_d}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó W_d và W_0 lần lượt là các khối mẫu khô sau và trước khi chiết.

Độ trương nước bão hòa của vật liệu được tính theo công thức:

$$\text{Độ trương} = \frac{W_s - W_0}{W_0} \quad (2)$$

Trong đó W_s và W_0 là khối lượng của vật liệu trương và khô tương ứng.

Quang phổ FT-IR được đo bằng máy JASCO FT-IR 6300 (Jasco, Nhật Bản), trong phạm vi 400-4000 cm^{-1} . Độ hấp thụ được đo bằng máy quang phổ UV 1240 (Shimadzu, Nhật Bản). Đường chuẩn xanh methylene được xây dựng từ các nồng độ 0,5; 1; 2; 4; 6 mg/L và tại bước sóng cực đại $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$. Ảnh SEM của mẫu vật liệu được đo bằng thiết bị JSM-6510LV (JOEL, Japan) ở 15 kV. Xử lý số liệu thực nghiệm: Kết quả đánh giá và xử lý số liệu bằng phần mềm SPSS 16.0. Sử dụng phân tích phương sai một yếu tố với mức tin cậy là 95% ($p < 0,05$).

2.4. Khảo sát ảnh hưởng của pH và thời gian đến khả năng hấp phụ MB của vật liệu

Cân lần lượt mỗi lần 0,1g vật liệu đã tinh sạch cho vào 8 bình tam giác có chứa 100 mL dung dịch MB nồng độ 100 mg/L, dùng NH_4OH và HCl loãng điều chỉnh pH lần lượt là 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. Dung dịch được khuấy trên máy khuấy từ với tốc độ 250 vòng/phút trong 150 phút. Dung dịch sau đó đem đi lọc và xác định nồng độ MB còn lại trong dung dịch bằng máy UV-Vis để khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ MB.

Cân 0,1 g vật liệu đã tinh sạch cho vào bình tam giác có chứa 100 mL dung dịch MB nồng độ 100 mg/L. Dung dịch được khuấy trên máy khuấy từ với tốc độ 250 vòng/phút, thời gian khuấy lần lượt là 30, 60, 90, 120, 150, 180 và 240 phút. Dung dịch sau đó đem đi lọc và xác định nồng độ MB còn lại trong dung dịch bằng máy UV-Vis để khảo sát ảnh hưởng của thời gian lên khả năng hấp phụ MB.

2.5. Xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu

Cân lần lượt mỗi lần 0,1 g vật liệu đã tinh sạch cho vào 6 bình tam giác có chứa 100 mL dung dịch MB với các nồng độ 50, 100, 150, 200, 300, 500 mg/L. Khuấy trên máy khuấy từ với tốc độ khuấy là 250 vòng/phút trong 150 phút. Dung dịch sau đó đem đi lọc và xác định nồng độ MB còn lại trong dung dịch bằng máy UV-Vis. Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (3)$$

Trong đó: q_e là lượng MB bị hấp phụ (mg/g), C_0 là nồng độ MB ban đầu trong dung dịch (mg/L), C_e là nồng độ MB còn lại trong dung dịch (mg/L), W là khối lượng chất hấp thụ đã dùng (g), V thể tích dung dịch (L).

2.6. Xây dựng các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt và động học hấp phụ

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir giả sử rằng sự hấp phụ ion kim loại được xảy ra trên bề mặt của chất hấp phụ đơn lớp (monolayer), ở đây không có sự tương tác giữa các ion bị hấp phụ, khi đó phương trình tuyến tính có dạng:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (4)$$

Trong đó: q_e (mg/g): độ hấp phụ bằng lượng chất tan bị hấp phụ bởi một đơn vị khối lượng chất hấp phụ ở trạng thái cân bằng, K_L : hằng số hấp phụ Langmuir, C_e (mg/L): nồng độ của chất tan trong pha lỏng ở trạng thái cân bằng.

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich là một phương pháp khác được sử dụng để mô tả sự hấp phụ đa lớp và bề mặt không đồng nhất của vật liệu hấp phụ. Phương trình Freundlich ở dạng tuyến tính được viết lại là:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Dựng đồ thị $\ln q_e$ phụ thuộc $\ln C_e$, từ đó, xác định được hằng số hấp phụ K_F và số mũ n trong phương trình Freundlich.

Trong nghiên cứu này xây dựng các mô hình động học hấp phụ với dạng phương trình tuyến tính của Mô hình biểu kiến bậc nhất là:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1 \cdot t \quad (6)$$

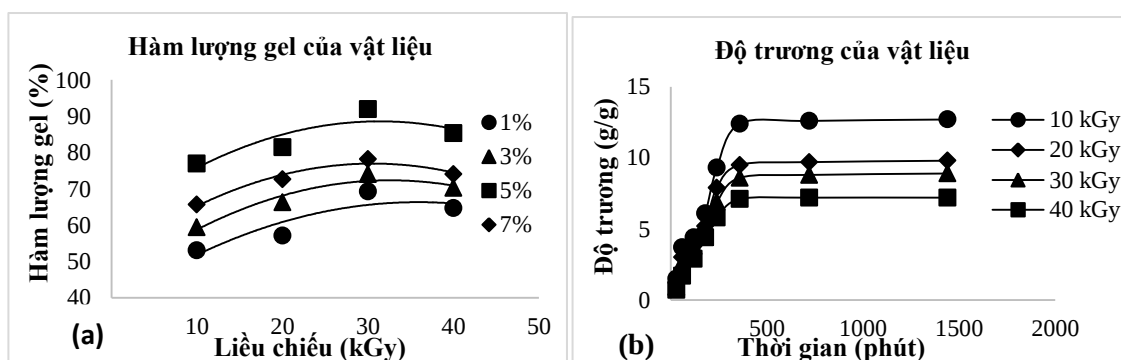
Mô hình biểu kiến bậc hai là:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad (7)$$

Trong đó: q_e và q_t lần lượt là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và tại thời điểm t (mg/g), k_1 là hằng số tốc độ bậc nhất biểu kiến (L/giây), k_2 là hằng số tốc độ bậc hai biểu kiến (g/mg.giây).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của liều xạ và hàm lượng CMC tới hàm lượng gel tạo thành



Hình 1. Khảo sát hàm lượng gel (a) theo liều chiếu xạ và độ trương (b) của vật liệu theo thời gian chiếu xạ

Ảnh hưởng của liều xạ và hàm lượng CMC đến hàm lượng gel tạo thành được trình bày ở Hình 1a. Cụ thể trong khoảng liều xạ từ 10-30 kGy hàm lượng gel tạo thành tăng dần, đạt 91,96% tại liều xạ 30 kGy đối với mẫu hydrogel có hàm lượng CMC là 5%. Khi tăng liều xạ lên 40 kGy hàm lượng gel tạo thành suy giảm chỉ còn 89,57%. Kết quả cũng cho thấy khi tăng hàm lượng CMC thì hàm lượng gel tăng theo nhưng khi hàm lượng CMC lớn hơn 5% thì hàm lượng gel tạo thành có sự suy giảm.

Khi liều xạ và hàm lượng CMC có trong mẫu càng cao thì mức độ hình thành liên kết ngang trong phân tử càng nhiều do đó mức độ hình thành gel lớn hơn. Tuy nhiên, khi ở khoảng liều xạ trên 30 kGy mức độ hình thành gel bão hòa và có dấu hiệu suy giảm. Nguyên nhân có thể là do ở khoảng liều xạ này, quá trình khâu mạch bức xạ và cắt mạch bức xạ hydrogel xảy ra đồng thời với mức độ khác nhau dẫn đến hàm lượng gel tạo thành bị hạn chế và có thể suy giảm. Bên cạnh đó khi hàm lượng CMC có trong mẫu quá cao làm tăng độ nhớt của dung dịch cũng dẫn tới hạn chế khả năng hình thành các liên kết ngang.

3.2. Ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước của vật liệu hydrogel theo thời gian

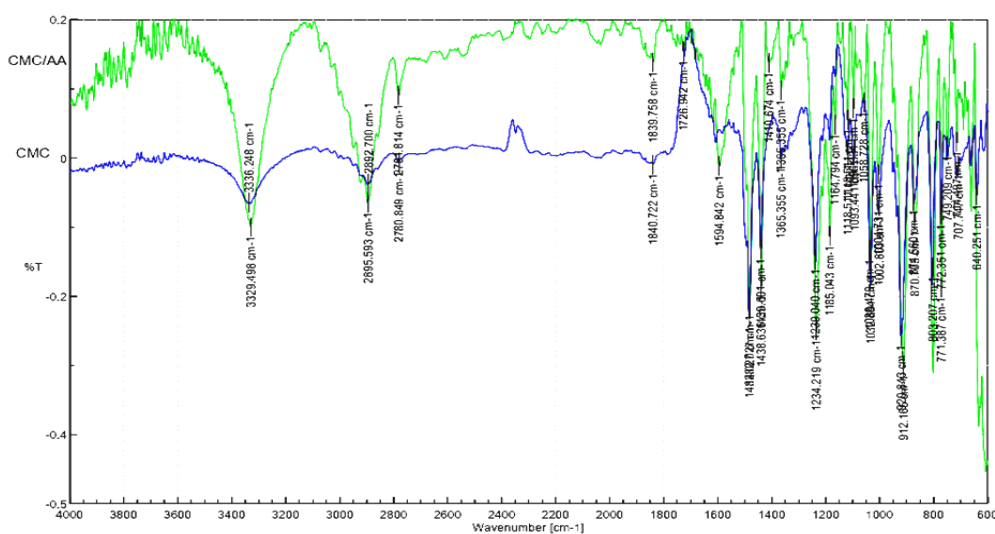
Ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước của vật liệu có hàm lượng CMC 5% theo thời gian được trình bày trên Hình 1b. Kết quả khảo sát cho thấy, độ trương nước của vật liệu tăng theo thời gian và đạt trạng thái bão hòa sau 360 phút. Cụ thể độ trương nước bão hòa của vật liệu chiếu xạ ở 10; 20; 30 và 40 kGy lần lượt là 12,4; 9,5; 8,6 và 7,1 lần. Điều này được giải thích là do khi chiếu xạ ở liều cao mức độ khâu mạch càng lớn và làm hạn chế khả năng thâm nhập của phân tử nước, dẫn đến làm giảm độ trương của vật liệu.

Dựa vào các kết quả về hàm lượng gel và độ trương đã đưa ra, chúng tôi quyết định chọn vật liệu hydrogel có hàm lượng CMC là 5%, liều chiếu 30 kGy để tiến hành cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3. Các đặc trưng tính chất của vật liệu hydrogel

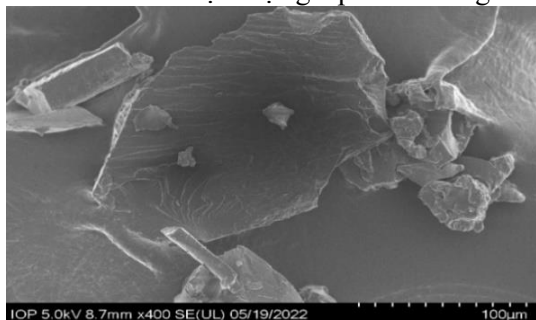
3.3.1. Phổ hồng ngoại

Ở phổ hồng ngoại của CMC ta thấy có đỉnh hấp thụ ở 3336 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dài của nhóm $-\text{OH}$. Đỉnh ở 2892 cm^{-1} đại diện cho các nhóm $-\text{CH}_2$ kéo dài không đối xứng. Ngoài ra, một số đỉnh đặc trưng khác trong vùng $1350\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ là do sự biến dạng đối xứng của các nhóm $\text{CH}_2\text{--O--CH}_2$. Các đỉnh kéo dài của nhóm $-\text{CH}_2\text{OH}$ và dao động xoắn của CH_2 lần lượt xuất hiện ở 1093 và 1032 cm^{-1} . Các dải yếu ở khoảng 772 cm^{-1} là do sự giãn vòng và biến dạng vòng của các liên kết $\alpha\text{-D-(1-4)}$ và $\alpha\text{-D-(1-6)}$ (Hình 2) [12], [13].

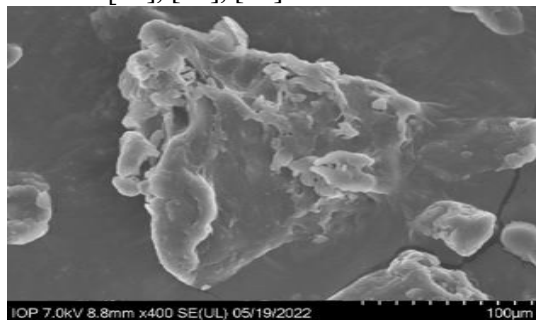


Hình 2. Phổ hồng ngoại của CMC và CMC/AA

Trên phổ hồng ngoại của CMC/AA, một đỉnh hấp thụ mới xuất hiện ở 1726 cm^{-1} đó là do liên kết C=O của nhóm cacboxylic có trong AA. Cường độ liên kết hydro của CMC đã được tăng lên do có sự ghép mạch với AA được chỉ ra từ dải hấp thụ rất rộng ở 3329 cm^{-1} . Điều này có thể giải thích do sự hình thành liên kết hydro giữa các nhóm cacboxylic và với nhóm hydroxyl của phân tử CMC. Một số đỉnh ở 1594 cm^{-1} (nhóm $-\text{COO}$ kéo dài không đối xứng), 1482 cm^{-1} (C-H uốn) và 1410 cm^{-1} (nhóm $-\text{COO}$ kéo dài đối xứng) có sự chuyển dịch nhỏ so với phổ CMC ban đầu. Trên cơ sở phổ IR có thể chỉ ra rằng sự tương tác giữa CMC và AA được tạo ra thông qua sự hình thành liên kết hydro. Sự hiện diện của liên kết C=O trong phổ FTIR của chất hấp phụ CMC/AA đã xác nhận việc ghép thành công AA vào CMC [11], [12], [14].



Hình 3. Ảnh SEM của CMC



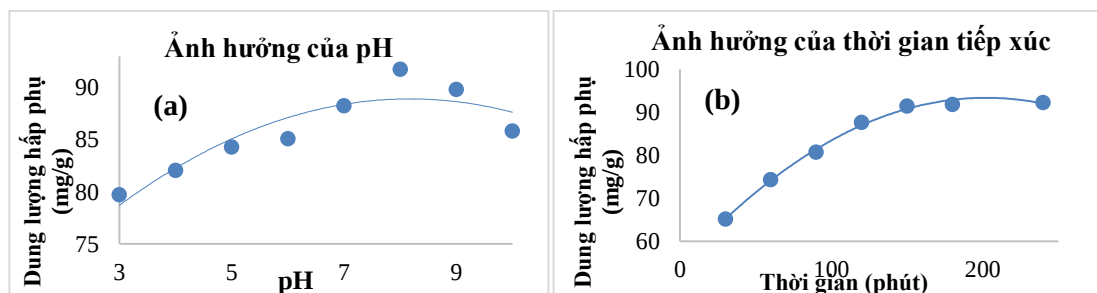
Hình 4. Ảnh SEM của CMC/AA

3.3.2. Ảnh SEM của CMC và CMC/AA

Kết quả chụp ảnh SEM ở Hình 3 cho thấy CMC có bề mặt khá bằng phẳng, ít xốp hoặc không xốp. Tuy nhiên sau khi tiến hành ghép AA bằng kỹ thuật bức xạ lên phân tử CMC ở Hình 4 cho thấy bề mặt của vật liệu ghép trở nên thô ráp và xốp hơn rất nhiều. Điều này cho thấy AA đã được ghép thành công lên mạch CMC.

3.4. Khảo sát khả năng hấp phụ MB của vật liệu hydrogel

3.4.1. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu



Hình 5. Ảnh hưởng của pH (a) và thời gian (b) đến khả năng hấp thu của vật liệu

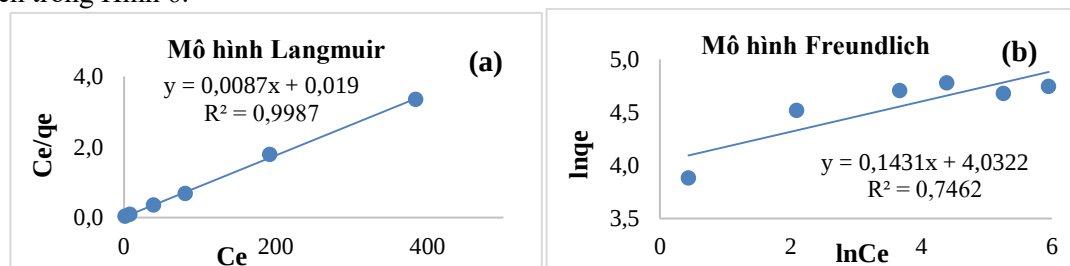
Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ MB của vật liệu trong khoảng pH 3-10 được trình bày trong Hình 5a. Kết quả khảo sát cho thấy khi pH tăng trong khoảng từ 3-8 thì dung lượng hấp phụ MB của vật liệu tăng, nhưng khi tiếp tục tăng pH > 8 thì dung lượng hấp phụ của vật liệu giảm. Có thể giải thích rằng khi ở pH < 8 có sự gia tăng ion H^+ trên bề mặt chất hấp phụ, trong dung dịch xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion H^+ và cation MB làm giảm dung lượng hấp phụ của vật liệu. Ngược lại khi pH > 8 thì có sự cạnh tranh hấp phụ giữa ion OH^- diễn ra trên bề mặt chất hấp phụ và trong dung môi, làm giảm khả năng hấp phụ của hydrogel.

3.4.2. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ MB của vật liệu được chỉ ra trong Hình 5b. Cụ thể, dung lượng hấp phụ MB của vật liệu sau 150 phút là 91,46 mg/g. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ của vật liệu tăng theo thời gian và đạt trạng thái bão hòa ở 150 phút. Hành vi này là do trong giai đoạn đầu, một số lượng lớn các vị trí hoạt động còn trống có sẵn để hấp phụ, còn tại thời điểm cân bằng, toàn bộ các tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu đã bị chiếm và phản ứng hấp phụ - giải hấp phụ xảy ra làm giảm dung lượng hấp phụ của vật liệu.

3.5. Dung lượng hấp phụ của vật liệu CMC/AA

Trên cơ sở các điều kiện thời gian, pH tối ưu đã tìm được, tiến hành quá trình hấp phụ với nồng độ MB ban đầu khác nhau. Các dữ liệu hấp phụ phân tích theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir và Freundlich được biểu diễn trong Hình 6.



Hình 6. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir (a) và Freundlich (b) đối với sự hấp phụ MB của vật liệu hydrogel

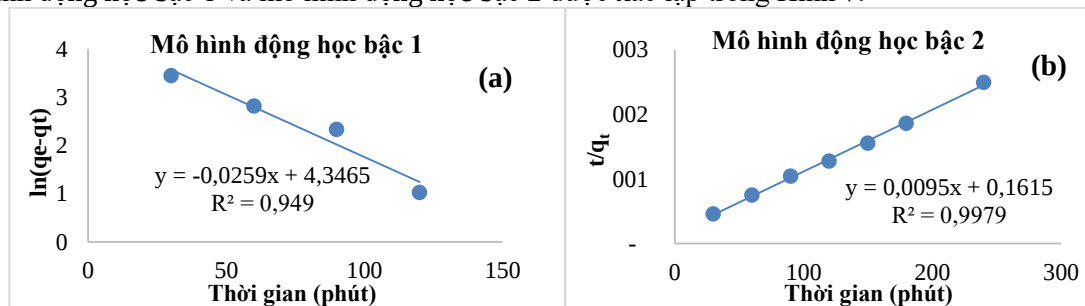
Các dữ liệu được phân tích theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và mô hình đẳng nhiệt Freundlich được thể hiện trong Bảng 1. Dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max}$ tính theo mô hình Langmuir là 114,94 mg/g, sự hấp phụ MB của vật liệu hydrogel phù hợp với mô hình Langmuir hơn so với mô hình Freundlich do hệ số tương quan của nó cao hơn ($0,9987 > 0,7462$), do đó có thể giả sử rằng sự hấp phụ MB của vật liệu xảy ra trên bề mặt của chất hấp phụ đơn lớp, năng lượng hấp phụ trên các trung tâm là như nhau.

Bảng 1. Các tham số đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir và mô hình Freundlich

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
R^2	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F (mg/g)
0,9987	114,94	0,458	0,7462	6,99	56,385

3.6. Động học hấp phụ của vật liệu CMC/AA

Từ các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng khả năng hấp thu MB của vật liệu theo thời gian, mô hình động học bậc 1 và mô hình động học bậc 2 được xác lập trong Hình 7.



Hình 7. Mô hình động học bậc 1 (a) và mô hình động học bậc 2 (b) đối với sự hấp phụ MB của vật liệu hydrogel

Kết quả tính toán trong Bảng 2 cho thấy hệ số tương quan R^2 trong các phương trình động học dạng tuyến tính của vật liệu là khá lớn ($R^2 > 0,94$). Giá trị R^2 của mô hình động học bậc 2 lớn hơn so với mô hình động học bậc 1 đối với quá trình hấp thu MB của vật liệu hydrogel. Mặt khác, so sánh giá trị dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (q_e) tính theo mô hình và theo thực nghiệm của vật liệu, ta thấy q_e theo mô hình động học bậc 2 sát với các giá trị thực nghiệm hơn. Điều này chứng tỏ sự hấp thu MB của vật liệu CMC-AA phù hợp với mô hình động học bậc 2 hơn so với mô hình động học bậc 1.

Bảng 2. Các tham số trong mô hình động học bậc 1 và bậc 2

Mô hình bậc 1			Mô hình bậc 2		
R_2	q_e (mg/g)	k_1	R_2	q_e (mg/g)	k_2
0,949	77,21	0,0259	0,9979	105,26	6,218

4. Kết luận

Vật liệu hydrogel CMC/AA được tổng hợp thành công bằng kỹ thuật ghép bức xạ trong khoảng liều xạ 10-40 kGy, hàm lượng gel tạo thành phụ thuộc vào liều xạ và hàm lượng CMC, cao nhất đạt 91,96%. Kết quả phân tích FT-IR và SEM cho thấy sự hình thành liên kết thông qua các nhóm chức có trong mạch CMC và AA. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của hydrogel như pH, thời gian, nồng độ MB ban đầu đã được nghiên cứu. Sự hấp phụ xanh metylen của vật liệu tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich với dung lượng hấp phụ đạt 114,94 mg/g và tuân theo mô hình động học bậc 2. Các kết quả thu được là cơ sở định hướng để ứng dụng vật liệu CMC/AA trong lĩnh vực xử lý ô nhiễm môi trường, đặc biệt là đối với các nguồn nước thải ô nhiễm chất màu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] Y. Cheng, Q. X. Zhou, and Q. Y. Ma, "Advances in Dye waste-water Treatment Technology," *Environmental Pollution Control Technologies and Equipment*, vol. 46, pp. 56-60, 2003.
- [2] W. Xu, "Current Situation and Prospect of waste-water Treatment in Dye Industry," *Dye Industry*, vol. 39, no. 6, pp. 35-39, 2002.
- [3] L. Wang, J. Zhang, and A. Wang, "Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid)/ montmorillonite superabsorbent nanocomposite," *Colloids and Surfaces A*, vol. 322, no. 1-3, pp. 47-53, 2008.
- [4] L. Wiklund and A. Miculescu, "Methylene blue, an old drug with new indications," *Romanian Journal of Anaesthesia and Intensive Care*, vol. 17, pp. 35-41, 2010.
- [5] K. G. Pavithra, P. S. Kumar, V. Jaikumar, and P. S. Rajan, "Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 75, pp. 1-19, 2019.
- [6] A. K. Verma, R. R. Dash, and P. Bhunia, "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters," *Journal of Environmental Management*, vol. 93, pp. 154-168, 2012.
- [7] T. Heinze and A. Koschella, "Carboxymethyl Ethers of Cellulose and Starch - A Review," *Macromolecular Symposia*, vol. 223, no. 1, pp. 13-40, 2005.
- [8] L. J. Huang, Y. Yang, Y. Y. Cai, M. Liu, T. Xu, G. Z. Nong, and S. F. Wang, "Preparation of superabsorbent resin from carboxymethyl cellulose grafted with acrylic acid by low-temperature plasma treatment," *BioResources*, vol. 9, no. 2, pp. 2987-2999, 2014.
- [9] A. M. A. Ghaffar, M. B. El-Arnaouty, A. A. A. Baky, and S. A. Shama, "Radiation-induced grafting of acrylamide and methacrylic acid individually onto carboxymethyl cellulose for removal of hazardous water pollutants," *Designed Monomers and Polymers*, vol. 19, no. 8, pp. 706-718, 2016.
- [10] M. B. El-Arnaouty, A. M. A. Ghaffar, A. A. K. A. Baky, and S. A. Shama, "Radiation synthesis of hydrogels based on carboxymethyl cellulose and its application in removal of pollutants from wastewater," *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 25, no. 1, pp. 35-43, 2017.
- [11] G. Zhang and L. Yi, "Dyes adsorption using a synthetic carboxymethyl cellulose-acrylic acid adsorbent," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 26, no. 5, pp. 1203-1211, 2014.
- [12] H. M. Said, S. G. A. Alla, and A. W. M. El-Naggar, "Synthesis and characterization of novel gels based on carboxymethyl cellulose/acrylic acid prepared by electron beam irradiation," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 61, no. 3, pp. 397-404, 2004.
- [13] J. Wang and P. Somasundaran, "Adsorption and conformation of carboxymethyl cellulose at solid-liquid interfaces using spectroscopic, AFM and allied techniques," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 291, no.1, pp. 75-83, 2005.
- [14] M. A. Morsi, A. Rajeh, and A. A. Menazea, "Nanosecond laser-irradiation assisted the improvement of structural, optical and thermal properties of polyvinyl pyrrolidone/carboxymethyl cellulose blend filled with gold nanoparticles," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 3, pp. 2693-2705, 2018.