

KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP PHỤ XANH METHYLENE TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU $MnFe_2O_4$ /BENTONITE

Nguyễn Thanh Hiếu¹, Trần Thị Xuân Mai², Dương Văn Anh³ và Bùi Văn Thắng^{4*}

¹Trường Trung học phổ thông Lương Văn Cù, tỉnh An Giang

²Trung tâm Thực hành - Thí nghiệm, Trường Đại học Đồng Tháp

³Phòng Tổ chức cán bộ, Trường Đại học Đồng Tháp

⁴Phòng Đào tạo, Trường Đại học Đồng Tháp

*Tác giả liên hệ: bvthang@dthu.edu.vn

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 18/7/2022; Ngày nhận chỉnh sửa: 10/11/2022; Ngày chấp nhận: 23/11/2022

Tóm tắt

Vật liệu $MnFe_2O_4$ /bentonite được điều chế bằng phương pháp hóa học ướt, sản phẩm được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ nitrogen. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ MB của vật liệu như pH, nồng độ ban đầu, lượng chất hấp phụ, thời gian và nhiệt độ được khảo sát. Kết quả cho thấy, dung lượng hấp phụ thuốc nhuộm tăng khi nồng độ, thời gian tiếp xúc, pH và nhiệt độ tăng. Động học hấp phụ MB trên vật liệu điều chế phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc hai. Đường đẳng nhiệt hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ xanh methylene cực đại là 119,05 mg/g ở 323K. Quá trình hấp phụ MB của $MnFe_2O_4$ /bentonite là quá trình thu nhiệt và tự xảy ra. Từ các kết quả cho thấy, $MnFe_2O_4$ /bentonite là chất hấp phụ có triển vọng để loại bỏ thuốc nhuộm ra khỏi nước thải một cách hiệu quả.

Từ khóa: Bentonite, hấp phụ, $MnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ /bentonite, xanh methylene.

INVESTIGATING THE ADSORPTION OF METHYLENE BLUE FROM WATER BY $MnFe_2O_4$ /BENTONITE

Nguyen Thanh Hieu¹, Tran Thi Xuan Mai², Duong Van Anh³, and Bui Van Thang^{4*}

¹Luong Van Cu High school, An Giang province

²IT and Lab Center, Dong Thap University

³Personnel Affairs Office, Dong Thap University

⁴Academic Affairs Office, Dong Thap University

*Corresponding author: bvthang@dthu.edu.vn

Article history

Received: 18/7/2022; Received in revised form: 10/11/2022; Accepted: 23/11/2022

Abstract

The $MnFe_2O_4$ /bentonite was obtained by wet chemical methods and was characterized by X-ray diffraction and N_2 -adsorption/desorption isotherms. Some factors affecting the MB adsorption process of materials such as pH, initial concentration, adsorbent mass, contact time and temperature were investigated. The results showed that dye adsorption capacity increased by increasing concentration, contact time, initial pH and temperature. The adsorption kinetics of MB on modulation materials are consistent with the pseudo-second-order kinetics model. The adsorption isotherms well followed the Langmuir isotherm model and maximal adsorption capacity of methylene blue can read 119.05 mg/g at 323K. The adsorption behavior of $MnFe_2O_4$ /bentonite is an endothermic and spontaneous process. From the results show, $MnFe_2O_4$ /bentonite is a promising adsorbent for the efficient removal of dye from wastewater.

Keywords: Bentonite, adsorption, $MnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ /bentonite, methylene blue.

1. Mở đầu

Ngày nay, sự phát triển mạnh mẽ của các ngành công nghiệp dẫn đến nguồn nước bị ô nhiễm hoá chất độc hại. Trong số các nguồn gây ô nhiễm, thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp dệt may, in ấn, lông vũ, mỹ phẩm và nhựa do bản chất mang màu và cũng như tính năng bắt nắng (Taher, T. *et al.*, 2018, Taher, T. *et al.*, 2019, Zhang, H. *et al.*, 2019). Một nhà máy dệt cỡ trung bình có sản lượng khoảng 8000 kg vải mỗi ngày và tiêu thụ khoảng 1,6 triệu lít nước (Peter, U.C. and Chinedu, U., 2016). Tuy nhiên, nước thải do các ngành công nghiệp này thải ra chứa thuốc nhuộm chưa qua xử lý có thể gây độc cho con người và sinh vật thủy sinh, do đó việc loại bỏ chúng khỏi nước thải bị ô nhiễm là điều cần thiết. Xanh methylene (MB) là một trong số các loại thuốc nhuộm thường gặp và được sử dụng phổ biến trong các ngành công nghiệp, thuộc nhóm thiazine. Nó được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như làm chất cảm quang, chất chống oxy hóa, chất khử trùng, khử vết bẩn trong các mô của động vật. MB cũng là thuốc nhuộm hữu cơ tạo màu cho bông, len, sợi acrylic và lụa. Tuy nhiên, nó có thể gây bong vẩy vĩnh viễn cho mắt của người và động vật, gây buồn nôn, nôn mửa, đổ mồ hôi, gây rối loạn tâm thần (Dang, T.-D. *et al.*, 2016, Pang, J. *et al.*, 2019, Peng, H.H. *et al.*, 2016). Do những tác động của MB đến môi trường, nhiều nghiên cứu đã được thực hiện trong những năm gần đây để làm giảm hàm lượng MB trong nước thải trước khi thải ra môi trường (Azha, S.F. *et al.*, 2019, Dang, T.-D. *et al.*, 2016).

Hiện nay việc xử lý nước thải chứa nhiều thành phần thường được sử dụng các phương pháp khác nhau như hấp phụ, xúc tác, oxy hóa điện hóa, ozone hóa, lọc màng, xử lý sinh học và enzym đã được sử dụng để loại bỏ các thành phần ô nhiễm trong nước thải (My Linh, N.L. *et al.*, 2020). Trong số các phương pháp đó, quá trình hấp phụ được coi là một trong những quá trình phổ biến nhất để loại bỏ các chất ô nhiễm này khỏi nước vì dễ vận hành, tính khả dụng, thiết kế đơn giản... Than hoạt tính thường được sử dụng làm chất hấp phụ do khả năng hấp phụ

cao, diện tích bề mặt lớn, cấu trúc vi xốp và bề mặt hoạt động. Tuy nhiên, than hoạt tính có chi phí cao và mất chất trong quá trình tái tạo. Vì lý do này, nhiều nhà nghiên cứu chuyên hướng sang các sản phẩm thay thế hiệu quả và chi phí thấp như than gáo dừa (Tan, I. *et al.*, 2008), tro bay (Janoš, P. *et al.*, 2003, Visa, M. *et al.*, 2011) và đất sét (Bellifa, A. *et al.*, 2017, Hashem, F., 2012, Niu, S. *et al.*, 2021). Các nhà nghiên cứu đang tập trung vào khảo sát các ứng dụng của khoáng sét do chi phí thấp, hàm lượng dồi dào, không độc, ổn định và dung lượng trao đổi ion cao. Một số khoáng chất đất sét như bentonite (Belachew, N. and Bekele, G., 2020, Taher, T. *et al.*, 2017), montmorillonite (Mahmoudian, M. *et al.*, 2018), zeolite (Madan, S. *et al.*, 2019), diatomite (Sun, Z. *et al.*, 2017) và cao lanh (Niu, S. *et al.*, 2021) đã được báo cáo về việc loại bỏ thuốc nhuộm khỏi nước thải. Trong số vật liệu này, bentonite được chú ý nhiều hơn do khả năng hấp phụ cao, hàm lượng dồi dào, chi phí thấp và không độc cho môi trường.

Adeela Kanwal và cộng sự (Kanwal, A. *et al.*, 2017) đã biến tính bentonite bằng $MnFe_2O_4$ và ứng dụng xử lý tinh thể violet với dung lượng là 49,74 mg/g. Tác giả Z. Sun và cộng sự (Sun, Z. *et al.*, 2017) đã tổng vật liệu $MnFe_2O_4$ /diatomite với diện tích bề mặt cao (137,16 m^2/g) và xử lý hiệu quả xanh methylene ($q_{max} = 63,98$ mg/g). Nhóm nghiên cứu của A. Rahmani và cs. (Rahmani, A. *et al.*, 2017) đã điều chế thành công vật liệu $MnFe_2O_4$ /bentonite với kích thước hạt nhỏ (50-200 nm) và có khả năng xử lý tốt Co(II) trong nước. Trong nghiên cứu này, vật liệu $MnFe_2O_4$ /bentonite được tổng hợp, đánh giá cấu trúc đặc trưng của vật liệu bằng phương pháp hoá lý và ứng dụng làm chất hấp phụ để xử lý xanh methylene trong nước.

2. Thực nghiệm, phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Trong nghiên cứu này, nguồn bentonite được sử dụng là bentonite Bình Thuận (RB) đã qua tinh chế. Một số hóa chất gồm $MnSO_4 \cdot H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$, NaOH, HCl, xanh methylene là những hóa chất sạch phân tích (Trung Quốc), được sử dụng mà không cần tinh chế bổ sung.

2.2. Phương pháp điều chế vật liệu MnFe₂O₄/bentonite

Phương pháp điều chế vật liệu MnFe₂O₄/bentonite được tiến hành tương tự như tác giả Adeela Kanwal (Kanwal, A. *et al.*, 2017) với một số cải tiến sau: 5 gam bentonite được thêm vào 100 ml dung dịch MnSO₄ (0,005 mol/L) và Fe₂(SO₄)₃ (0,005 mol/L), đun nóng và khuấy trên máy khuấy từ trong 30 phút ở 60°C. Tiếp theo, nhỏ từ từ 40 ml dung dịch NaOH 1,0M vào dung dịch trên và huyền phù được khuấy tiếp tục trong 1,5 giờ ở nhiệt độ 80°C. Cuối cùng, chất rắn màu nâu sẫm được lọc tách chân không và rửa vài lần bằng nước cất, tiếp theo sấy ở 105°C trong 2 giờ thu được vật liệu MnFe₂O₄/bentonite. Ngoài ra, mẫu MnFe₂O₄ cũng được điều chế theo phương pháp tương tự nhưng không thêm bentonite (ký hiệu mẫu là MnFe₂O₄).

2.3. Phương pháp xác định đặc trưng vật liệu MnFe₂O₄/bentonite

Xác định cấu trúc tinh thể của bentonite và bentonite biến tính bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 Advance-Bruker (Đức) sử dụng bức xạ 40 kV, 300 mA, quét từ 10-70°. Diện tích bề mặt BET của các mẫu được xác định từ đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ nitrogen tại 77K trên thiết bị Micromeritics TriStar 3000 (Mỹ).

2.4. Khảo sát quá trình hấp phụ xanh methylene trên MnFe₂O₄/bentonite

Lấy một lượng MB hòa tan vào nước cất để có được dung dịch MB với nồng độ khác nhau (từ 50–200 mg/L). pH của dung dịch ban đầu được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,1M hoặc NaOH 0,1M. Hiệu quả xử lý MB của MnFe₂O₄/bentonite được đánh giá bởi quá trình hấp phụ MB trong nước bằng cách thêm 0,1 gam vật liệu vào 100 ml dung dịch có nồng độ khác nhau. Sau khoảng thời gian nhất định, lấy 5 ml dung dịch MB hấp phụ, lọc qua giấy lọc và lấy phần dung dịch phân tích nồng độ MB còn lại bằng phổ UV-Vis UV2650 (Labomed, Hoa Kỳ) với bước sóng 665 nm.

Hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB trong nước bằng vật liệu điều chế được tính theo công thức (1) và (2).

$$H\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

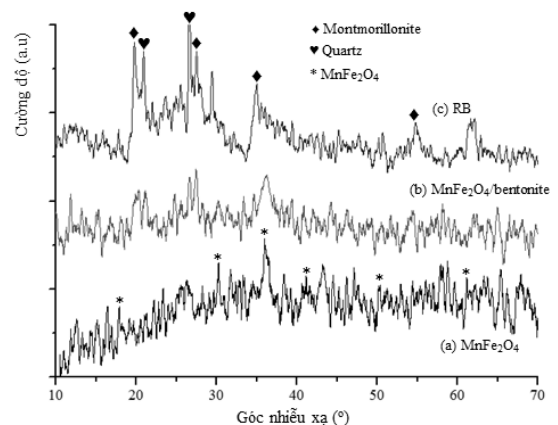
$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (2)$$

Trong đó, C₀ (mg/L) và C_e (mg/L) là nồng độ của dung dịch MB ban đầu và tại cân bằng; m (g) là lượng chất hấp phụ được sử dụng; V là thể tích dung dịch hấp phụ (L); H% là hiệu suất quá trình hấp phụ; q_e (mg/g) là dung lượng chất bị hấp phụ tính trên 1,0 gam của vật liệu.

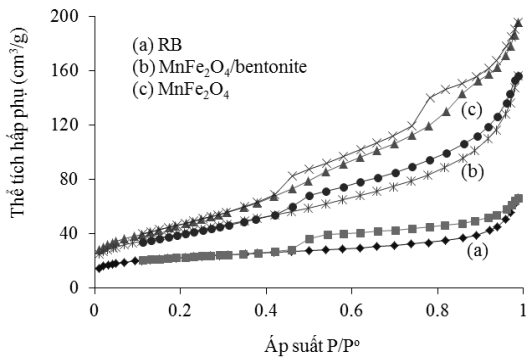
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng của vật liệu điều chế

Giản đồ phổ XRD được sử dụng để phân tích các pha tinh thể của các mẫu MnFe₂O₄, MnFe₂O₄/bentonite và RB. Như thể hiện trong Hình 1a, mẫu MnFe₂O₄ chứa các pic nhiễu xạ ở 2θ = 18,1°; 30,2°; 35,1°; 43,0°; 53,5°; 56,8° và 62,5°, được gán cho các mặt tinh thể của spinel ferrite (111), (220), (311), (400), (422) và (440), tương ứng. Các pic nhiễu xạ trong mẫu Hình 1a tương tự như cấu trúc spinel MnFe₂O₄ (JCPDS card No. 88-1965) (Zhao, Y. *et al.*, 2017). Đối với mẫu MnFe₂O₄/bentonite, các pic nhiễu xạ tương tự RB và MnFe₂O₄ nhưng thấp hơn vì cường độ pic có liên quan đến hàm lượng MnFe₂O₄.



Hình 1. Giản đồ XRD của mẫu MnFe₂O₄, MnFe₂O₄/bentonite và RB

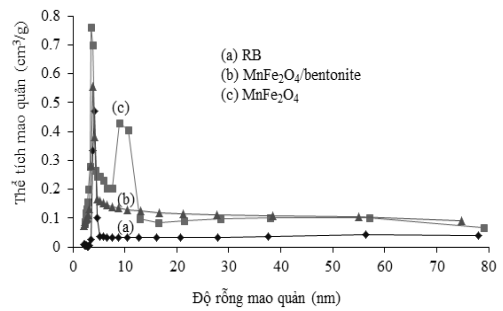


Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N₂ của chất hấp phụ: (a) RB, (b) MnFe₂O₄/bentonite và (c) MnFe₂O₄

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N₂ của RB, MnFe₂O₄ và MnFe₂O₄/bentonite chỉ ra trong Hình 2 và đường phân bố kích thước lỗ xốp được trình bày trong Hình 3. Từ Hình 2 cho thấy, đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N₂ của mẫu RB, MnFe₂O₄ và MnFe₂O₄/bentonite đều thuộc loại IV theo phân loại IUPAC, hình dạng của chúng đặc trưng bởi sự hấp phụ đơn lớp và đa lớp có sự ngưng tụ mao quản của vật liệu mesoporous với nhiệt hấp phụ cao trong vùng áp suất $P/P^0 > 0,45$. Các mao quản này được hình

thành do sự sắp xếp của các hạt bentonite dạng tấm (Zhao, Y. *et al.*, 2017).

Đường phân bố mao quản của mẫu RB, MnFe₂O₄ và MnFe₂O₄/bentonite chỉ ra trong Hình 3 chứa các mao quản mesoporous có kích thước trung bình 2–10 nm. Diện tích bề mặt BET, thể tích lỗ và kích thước hạt trung bình của ba vật liệu được cho trong Bảng 1. MnFe₂O₄/bentonite có diện tích bề mặt cao hơn (145,10 m²/g) và thể tích lỗ xốp lớn (0,225 cm³/g) so với nguyên liệu RB, nhưng thấp hơn mẫu MnFe₂O₄.



Hình 3. Phân bố kích thước mao quản của chất hấp phụ: (a) RB, (b) MnFe₂O₄/bentonite và (c) MnFe₂O₄

Bảng 1. Các thông số đặc trưng cho tính chất xốp và cấu trúc mao quản của RB, MnFe₂O₄ và MnFe₂O₄/bentonite

Mẫu	S _{BET} (m ² /g)	S _{mic} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D (nm)
RB	77,09	42,57	34,52	0,081	9,42
MnFe ₂ O ₄	171,48	56,32	115,16	0,298	6,81
MnFe ₂ O ₄ /bentonite	145,10	20,29	124,81	0,225	7,84

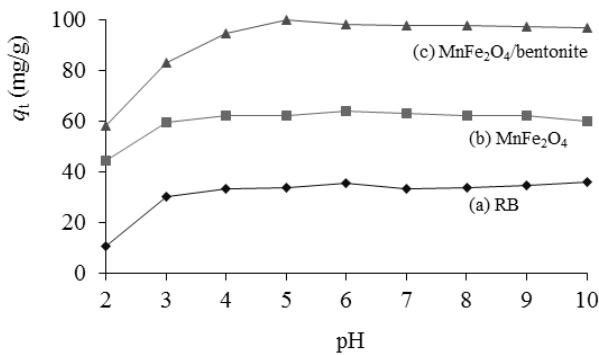
3.2. Đánh giá khả năng xử lý MB của vật liệu

3.2.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch

Hình 4 cho thấy ảnh hưởng của pH dung dịch MB ban đầu đến khả năng hấp phụ của vật liệu RB, MnFe₂O₄ và MnFe₂O₄/bentonite. Sự hấp phụ MB trên MnFe₂O₄/bentonite cao hơn RB, MnFe₂O₄ ở tất cả các khoảng pH nghiên cứu. Dung lượng hấp phụ MB của MnFe₂O₄/bentonite gấp khoảng 2-3 lần so với RB và MnFe₂O₄ có liên quan đến việc tăng diện

tích bề mặt và độ nhám bề mặt do các hạt nano gây ra. Tuy nhiên, sự hấp phụ MB trên bentonite biến tính phụ thuộc nhiều vào pH. Khả năng hấp phụ tăng liên tục ở pH 2-5 và đạt 99,85 mg/g ở pH 5. Trong khoảng pH 5-10 khả năng hấp phụ gần như không thay đổi hoặc giảm nhẹ. Ở các giá trị pH thấp, số lượng vị trí hấp phụ tích điện âm giảm và số lượng vị trí tích điện dương tăng lên, điều này không thuận lợi cho sự hấp phụ các cation thuốc nhuộm tích điện dương như xanh methylene do lực đẩy tĩnh điện. Ngoài ra, sự hấp phụ xanh methylene thấp ở môi trường acid có

thể là do sự hiện diện của các ion H^+ cạnh tranh với các cation MB^+ cho các vị trí hấp phụ có sẵn làm giảm dung lượng hấp phụ. Giá trị pH tăng từ 2-5 dẫn đến sự khử ion hóa các vị trí acid trên bề mặt bentonite, tạo ra các chất mang điện tích âm với các đặc tính hấp dẫn cao. Điều này dẫn đến tăng sự khuếch tán của các phân tử thuốc nhuộm do tương tác tĩnh điện cao giữa MB và bentonite biến tính (Hashem, F., 2012). Ở các giá trị pH cao hơn (>5) không xảy ra hiện tượng hấp phụ nữa, điều này có liên quan đến sự bao phủ hoàn toàn bề mặt bởi các phân tử xanh methylene.

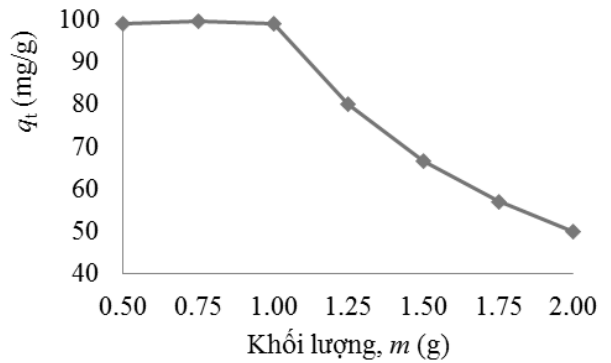


Hình 4. Ảnh hưởng pH của dung dịch MB ban đầu đến dung lượng hấp phụ của (a) RB, (b) $MnFe_2O_4$ và (c) $MnFe_2O_4$ /bentonite

3.2.2. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ MB lên vật liệu $MnFe_2O_4$ /bentonite được chỉ ra trong Hình 5 cho thấy, dung lượng MB bị hấp phụ trên 1 gam chất hấp phụ giảm khi khối lượng bentonite biến tính tăng. Vì vậy, lượng chất hấp phụ sử dụng tăng lên 2 lần thì dung lượng hấp phụ giảm 50% phù hợp với các nghiên cứu trước đây (Bulut, Y. and Aydın, H., 2006, Hassani, A. *et al.*, 2015). Khi lượng chất hấp phụ tăng làm giảm độ bão hòa các vị trí hấp phụ và số lượng các vị trí hấp phụ trên một đơn vị khối lượng giảm xuống dẫn đến sự hấp phụ tương đối giảm. Ngoài ra, điều này làm giảm động lực cho sự hấp phụ (nồng độ phân tử thuốc nhuộm/nồng độ của vị trí hấp phụ), dẫn đến làm giảm sự khuếch tán thuốc nhuộm từ dung dịch đến các tiểu cầu chất hấp phụ. Ngoài ra, do các tiểu cầu chất hấp phụ tập trung quá lớn dẫn đến cản trở chất bị hấp phụ

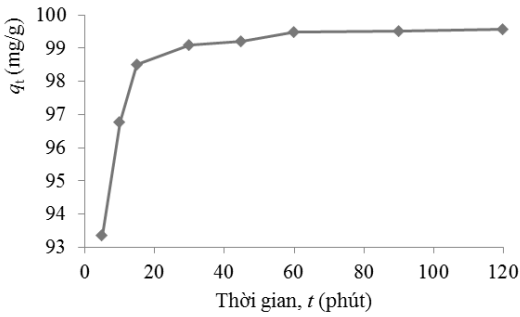
đến các vị trí tâm hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ (Hashem, F., 2012).



Hình 5. Ảnh hưởng khối lượng $MnFe_2O_4$ /bentonite đến dung lượng hấp phụ MB

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian và động học hấp phụ

Hình 6 cho thấy ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ MB của $MnFe_2O_4$ /bentonite. Từ Hình 6 có thể thấy rằng quá trình hấp phụ có thể được chia thành ba bước. Trong bước đầu tiên, tốc độ hấp phụ nhanh và đạt được 98,7% khả năng hấp phụ trong vòng 20 phút đầu tiên của quá trình hấp phụ. Bước thứ hai thể hiện giai đoạn hấp phụ dần dần từ 20 đến 60 phút của quá trình hấp phụ. Trong bước thứ ba, tốc độ hấp phụ MB trên $MnFe_2O_4$ /bentonite là chậm và đạt đến trạng thái cân bằng trong khoảng 90 phút. Sự hấp phụ nhanh chóng trong 20 phút đầu tiên của quá trình hấp phụ cho thấy sự khuếch tán cao của các phân tử thuốc nhuộm vào bề mặt bên ngoài của bentonite biến tính hoặc lớp khuếch tán ranh giới giữa các phân tử chất tan. Tiếp theo là sự khuếch tán chậm đến bề mặt bên trong vật liệu và chất nền xốp, trong đó sự khuếch tán vào bên trong các hạt có tốc độ chậm. Vào thời điểm sau đó, các vị trí hấp phụ có sẵn trở nên ít hơn, làm giảm tốc độ hấp phụ và đạt được trạng thái cân bằng. Vật liệu $MnFe_2O_4$ /bentonite có khả năng xử lý tốt MB là do sự keo tụ giảm, tạo diện tích bề mặt lớn cho sự khuếch tán của chất bị hấp phụ đến vị trí các tâm hấp phụ của vật liệu (Zhao, Y. *et al.*, 2017).



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ MB của MnFe₂O₄/bentonite

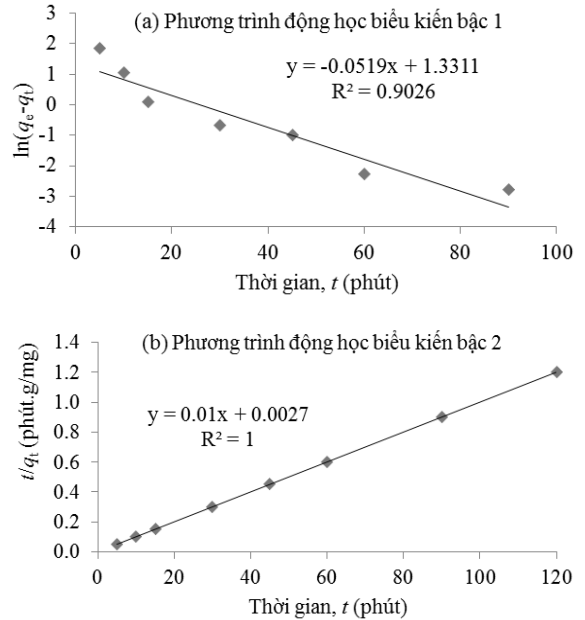
Để hiểu rõ quá trình hấp phụ, hai mô hình động học gồm phương trình động học biểu kiến bậc 1 và động học biểu kiến bậc 2 đã được áp dụng để đánh giá các dữ liệu thực nghiệm. Dạng tuyến tính của mô hình động học biểu kiến bậc 1 và động học biểu kiến bậc 2 được biểu diễn dưới dạng công thức (3) và (4):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Trong đó: q_t (mg/g) và q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ MB ở thời gian t và khi cân bằng; k_1 (phút⁻¹) là hằng số tốc độ bậc 1 được tính từ

đường vẽ tuyến tính $\ln(q_e - q_t)$ qua t và k_2 (g.mg⁻¹.phút⁻¹) là hằng số tốc độ bậc 2 được tính từ đường vẽ tuyến tính t/q_t qua t .



Hình 7. Dạng tuyến tính của các mô hình động học áp dụng cho quá trình hấp phụ MB lên MnFe₂O₄/bentonite: (a) phương trình động học biểu kiến bậc 1; (b) phương trình động học biểu kiến bậc 2

Bảng 2. Một số thông số động học của phương trình động học biểu kiến bậc 1 và động học biểu kiến bậc 2

Phương trình động học biểu kiến bậc 1: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			
	k_1 (phút)	q_e (mg/g)	R^2
MnFe ₂ O ₄ /bentonite	0,0519	3,79	0,9026
Phương trình động học biểu kiến bậc 2: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$			
	k_2 (g.mg ⁻¹ .phút ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2
MnFe ₂ O ₄ /bentonite	0,037	100	1,00

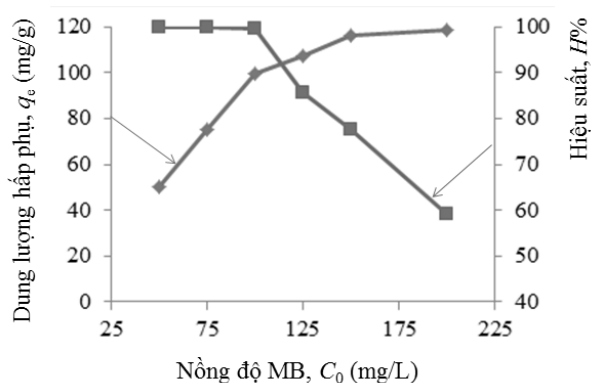
Trong hai mô hình sử dụng để đánh giá khả năng hấp phụ MB trên MnFe₂O₄/bentonite, mô hình phù hợp là mô hình có hệ số tương quan, R^2 , cao. Một số thông số đặc trưng cho 2 mô hình được chỉ ra trong Bảng 2, mô hình động học biểu kiến bậc 2 áp dụng để đánh giá khả năng xử lý MB trên MnFe₂O₄/bentonite chỉ ra trong Hình 7

có giá trị hệ số tương quan cao ($R^2 = 1,00$) cho thấy sự phù hợp với dữ liệu thực nghiệm hơn mô hình động học biểu kiến bậc 1 ($R^2 = 0,9026$). Ngoài ra, giá trị q_e thực nghiệm và giá trị q_e tính toán được tính từ mô hình động học biểu kiến bậc 2 rất gần nhau. Điều này cho thấy sự hấp phụ của MB trên MnFe₂O₄/bentonite tính tuân theo

phương trình động học biểu kiến bậc 2 và được kiểm soát bởi sự khuếch tán của các phân tử MB từ dung dịch đến bề mặt bên ngoài và cấu trúc lỗ xốp của bentonite biến tính.

3.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ và đường đẳng nhiệt hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến việc loại bỏ MB bằng vật liệu $MnFe_2O_4$ /bentonite được chỉ ra trong Hình 8 cho thấy, khi nồng độ MB ban đầu tăng từ 50 lên 200 mg/L thì dung lượng hấp phụ tăng từ 49,96 lên 118,62 mg/g. Khả năng hấp phụ tăng lên cùng với sự gia tăng nồng độ MB ban đầu. Hiện tượng này được giải thích do sự gia tăng nồng độ thuốc nhuộm góp phần vào sự tăng số lượng phân tử chất tan khuếch tán tự do trong dung dịch, tăng cường khả năng tiếp xúc giữa thuốc nhuộm và bề mặt chất hấp phụ, do đó làm tăng tốc độ hấp phụ của chất hấp phụ. Ngoài ra, động lực hấp phụ tăng dần là do khả năng khuếch tán tăng tốc độ hấp phụ các phân tử thuốc nhuộm lên các vị trí liên kết trên bề mặt chất hấp phụ.



Hình 8. Ảnh hưởng nồng độ chất hấp phụ MB lên vật liệu $MnFe_2O_4$ /bentonite

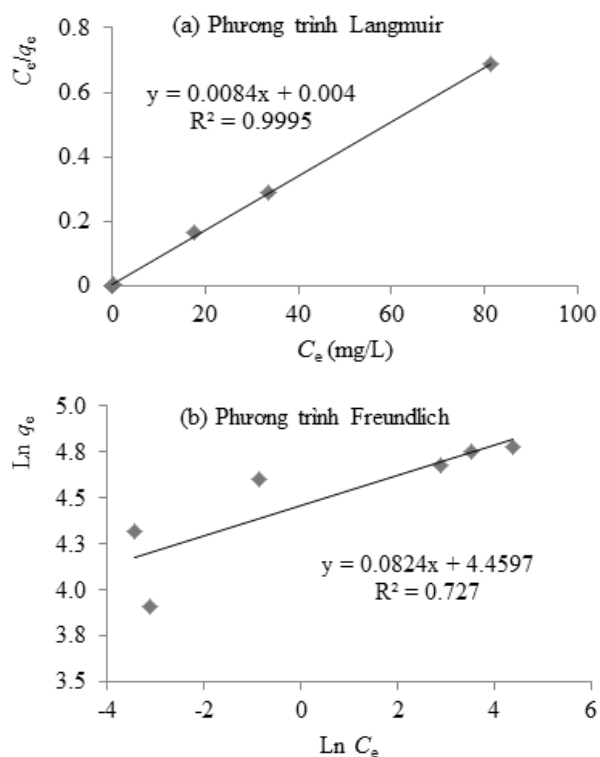
Để nghiên cứu cơ chế tương tác giữa phân tử MB với bề mặt chất hấp phụ, hai đường đẳng nhiệt hấp phụ được sử dụng để phân tích dữ liệu thực nghiệm là phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Trong mô hình Langmuir với các vị trí hoạt động trên bề mặt của chất hấp phụ có thể hấp phụ một phân tử MB, chứng tỏ lớp bị hấp phụ là đơn lớp phân tử. Đường đẳng nhiệt Freundlich với sự hấp phụ

không lý tưởng trên bề mặt không đồng nhất, cho thấy sự hấp phụ nhiều lớp trên bề mặt chất hấp phụ. Đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được biểu diễn dưới dạng công thức (5) và (6):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e + \ln K_F \quad (6)$$

Trong đó, C_e ($mg.L^{-1}$) là nồng độ cân bằng, q_e ($mg.g^{-1}$) là dung lượng hấp phụ, q_m ($mg.g^{-1}$) là dung lượng hấp phụ đơn lớp cực đại và K_L ($L.mg^{-1}$) là hằng số Langmuir. K_F ($L.g^{-1}$) và n là các hằng số Freundlich. Giá trị $1/n$ là thước đo cường độ hấp phụ hoặc độ không đồng nhất bề mặt, khi $1/n$ càng gần đến không thì bề mặt chất hấp phụ càng không đồng nhất (Hashem, F., 2012).



Hình 9. Dạng tuyến tính của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ MB lên $MnFe_2O_4$ /bentonite: (a) phương trình Langmuir và (b) phương trình Freundlich

Hai đường đẳng nhiệt hấp phụ được xây dựng bằng cách vẽ biểu đồ C_e/q_e qua C_e đối với đẳng nhiệt Langmuir và $\ln q_e$ qua $\ln C_e$ đối với đẳng nhiệt Freundlich chỉ ra trong Hình 9 và Bảng 3 trình bày các thông số của đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Giá trị của R^2 đối với mô hình Langmuir và Freundlich lần lượt là 0,999 và 0,727. Ngoài ra, giá trị tính toán của q_m cho sự hấp phụ thu được từ mô hình Langmuir là 119,05 mg/g, gần với giá trị thực nghiệm 118,62

mg/g cho thấy chỉ có một lớp phân tử thuốc nhuộm được hình thành trên bề mặt của chất hấp phụ. Ngoài ra, giá trị $1/n$ được tính toán từ biểu đồ Freundlich ($1/n = 0,0824$) nhỏ hơn 1, có nghĩa là độ không đồng nhất bề mặt chất hấp phụ. Điều này cho thấy đường đẳng nhiệt Langmuir mô tả sự hấp phụ MB trên bentonite biến tính rất phù hợp và có sự bao phủ một lớp thuốc nhuộm MB trên bề mặt nano $MnFe_2O_4$ biến tính bentonite.

Bảng 3. Các tham số của phương trình Langmuir và Freundlich của quá trình hấp phụ MB lên $MnFe_2O_4$ /bentonite

Chất hấp phụ	Langmuir: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m}$		
	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
$MnFe_2O_4$ /bentonite	2,0999	119,05	0,999
Chất hấp phụ	Freundlich: $\ln q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e + \ln K_F$		
	$1/n$	K_F (L/g)	R^2
$MnFe_2O_4$ /bentonite	0,0824	86,46	0,727

3.3.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thông số nhiệt động của quá trình hấp phụ

Các thông số nhiệt động lực học cho quá trình hấp phụ gồm năng lượng Gibbs chuẩn (ΔG°), enthalpy chuẩn (ΔH°) và entropy chuẩn (ΔS°) được ước tính bằng cách sử dụng các phương trình (7-9) (Sun, Z. et al., 2017).

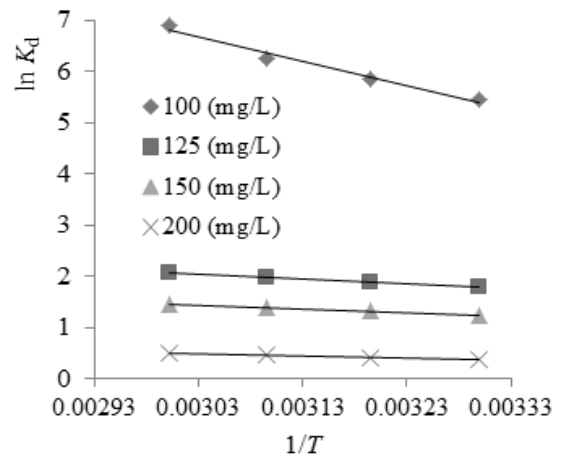
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (7)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

Trong đó, ΔG° là năng lượng Gibbs chuẩn ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); R là hằng số khí, $8,314 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$; T là nhiệt độ tuyệt đối (K); ΔH° là enthalpy chuẩn ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); ΔS° là entropy chuẩn ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

K_d là hệ số phân phối; q_e là dung lượng hấp phụ MB ở trạng thái cân bằng (mg/g); C_e là nồng độ của thuốc nhuộm MB trong dung dịch ở trạng thái cân bằng (mg/L). Các giá trị ΔH° chuẩn và entropy chuẩn (ΔS°) được tính toán từ đường vẽ tuyến tính của $\ln K_d$ so với $1/T$ (Hình 10).



Hình 10. Đồ thị biểu diễn $\ln K_d$ qua $1/T$

Các thông số nhiệt động học hấp phụ MB của MnFe₂O₄/bentonite được tính toán và tóm tắt trong Bảng 4. Giá trị ΔH° của quá trình hấp phụ MB trên MnFe₂O₄/bentonite là dương cho thấy bản chất thu nhiệt của quá trình hấp phụ. Các giá trị của ΔS° của quá trình hấp phụ MB đều dương, điều này cho thấy mức độ phù hợp của chất hấp phụ MnFe₂O₄/bentonite đối với chất bị hấp phụ MB. Trong khi đó, giá trị ΔS° dương của quá trình hấp phụ MB cho thấy sự gia tăng rối loạn ở mặt

phân cách giữa pha rắn và lỏng. Các giá trị ΔG° của quá trình hấp phụ MB đều âm, cho thấy bản chất tự phát và tính khả thi của quá trình hấp phụ. Mặt khác, các giá trị ΔG° của MB giảm khi nhiệt độ tăng, điều này cho thấy quá trình hấp phụ của MB trên hỗn hợp MnFe₂O₄/bentonite diễn ra thuận lợi hơn ở nhiệt độ cao. Trong khi đó, các giá trị ΔG° đối với MB tăng khi tăng nồng độ ban đầu, cũng phù hợp với báo cáo trước đó (Kanwal, A. *et al.*, 2017).

Bảng 4. Một số thông số hấp phụ MB của MnFe₂O₄/bentonite ở các nhiệt độ khác nhau

C_0 (mg/L)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)			
			303 K	313 K	323 K	333 K
100	39,50	0,13	-0,20	-1,51	-2,82	-4,13
125	7,55	0,04	-4,52	-4,92	-5,32	-5,72
150	6,12	0,03	-3,14	-3,45	-3,75	-4,06
200	3,72	0,02	-0,95	-1,10	-1,25	-1,41

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành biến tính bentonite bởi MnFe₂O₄ bằng phương pháp thủy phân nhiệt tạo ra vật liệu có bề mặt xốp với diện tích bề mặt cao, thích hợp cho sự hấp phụ MB trong dung dịch. Kết quả hấp phụ loại bỏ MB cho thấy dung lượng hấp phụ tăng khi tăng thời gian tiếp xúc và pH ban đầu của dung dịch MB (với dung lượng hấp phụ cực đại ở pH 5). Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ giảm khi tăng khối lượng chất hấp phụ. Dữ liệu động học của sự hấp phụ phù hợp tốt với mô hình động học biểu kiến bậc 2. Dữ liệu thí nghiệm cân bằng hoàn toàn phù hợp với đường đẳng nhiệt Langmuir cho thấy hình thành đơn lớp trên bề mặt của MnFe₂O₄/bentonite với dung lượng hấp phụ tối đa là 119,05 mg/g. Các tham số nhiệt động học hấp phụ MB lên MnFe₂O₄/bentonite như ΔG° âm cho thấy quá trình hấp phụ trên tự xảy ra.

Tài liệu tham khảo

Azha, S. F., Sellaoui, L., Yunus, E. H. E., Yee, C. J., Bonilla-Petriciolet, A., Lamine, A. B. and Ismail, S. (2019). Iron-modified composite adsorbent coating for azo dye removal and its

regeneration by photo-Fenton process: Synthesis, characterization and adsorption mechanism interpretation. *Chemical Engineering Journal*, 361, 31-40.

Belachew, N. and Bekele, G. (2020). Synergy of magnetite intercalated bentonite for enhanced adsorption of congo red dye. *Silicon*, 12(3), 603-612.

Bellifa, A., Makhlof, M. and Boumila, Z. H. (2017). Comparative study of the adsorption of methyl orange by bentonite and activated carbon. *Acta Phys. Pol. A*, 132, 466-468.

Bulut, Y. and Aydın, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194(1-3), 259-267.

Dang, T.-D., Banerjee, A. N., Tran, Q.-T. and Roy, S. (2016). Fast degradation of dyes in water using manganese-oxide-coated diatomite for environmental remediation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 98, 50-58.

Hashem, F. (2012). Adsorption of methylene blue from aqueous solutions using Fe₃O₄/bentonite nanocomposite. *Hydrology: Current Research*, 3(5).

- Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S., Karaca, M. and Kıranşan, M. (2015). Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: a comparative study by using central composite design. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4), 2738-2749.
- Janoš, P., Buchtova, H. and Rýznarová, M. (2003). Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water research*, 37(20), 4938-4944.
- Kanwal, A., Bhatti, H. N., Iqbal, M. and Noreen, S. (2017). Basic dye adsorption onto clay/MnFe₂O₄ composite: a mechanistic study. *Water Environment Research*, 89(4): 301-311.
- Madan, S., Shaw, R., Tiwari, S. and Tiwari, S. K. (2019). Adsorption dynamics of Congo red dye removal using ZnO functionalized high silica zeolitic particles. *Applied Surface Science*, 487, 907-917.
- Mahmoudian, M., Balkanloo, P. G. and Nozad, E. (2018). A facile method for dye and heavy metal elimination by pH sensitive acid activated montmorillonite/polyethersulfone nanocomposite membrane. *Chinese Journal of Polymer Science*, 36(1), 49-57.
- My Linh, N. L., Duong, T., Van Duc, H., Thi Anh Thu, N., Khac Lieu, P., Van Hung, N., Hoa, L. T. and Quang Khieu, D. (2020). Phenol red adsorption from aqueous solution on the modified bentonite. *Journal of Chemistry*, 2020.
- Niu, S., Xie, X., Wang, Z., Zheng, L., Gao, F. and Miao, Y. (2021). Enhanced removal performance for Congo red by coal-series kaolin with acid treatment. *Environmental technology*, 42(10), 1472-1481.
- Pang, J., Fu, F., Li, W., Zhu, L. and Tang, B. (2019). Fe-Mn binary oxide decorated diatomite for rapid decolorization of methylene blue with H₂O₂. *Applied Surface Science*, 478, 54-61.
- Peng, H. H., Chen, J., Jiang, D. Y., Li, M., Feng, L., Losic, D., Dong, F. and Zhang, Y. X. (2016). Synergistic effect of manganese dioxide and diatomite for fast decolorization and high removal capacity of methyl orange. *Journal of Colloid and Interface Science*, 484, 1-9.
- Peter, U. C. and Chinedu, U. (2016). Model prediction for constant area, variable pressure drop in orifice plate characteristics in flow system. *Chem. Int*, 2(8), 80-88.
- Rahmani, A., Karimi, G. R., Rahmani, A., Hosseini, M. and Rahmani, A. (2017). Removal/separation of Co(II) ion from environmental sample solutions by MnFe₂O₄/bentonite nanocomposite as a magnetic nanomaterial, *Desalin. Water Treat*, 89, 250-257.
- Sun, Z., Yao, G., Liu, M. and Zheng, S. (2017). In situ synthesis of magnetic MnFe₂O₄/diatomite nanocomposite adsorbent and its efficient removal of cationic dyes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 501-509.
- Taher, T., Mohadi, R., Rohendi, D. and Lesbani, A., *Kinetic and thermodynamic adsorption studies of congo red on bentonite*. in *AIP Conference Proceedings*, 2017: AIP Publishing LLC.
- Taher, T., Rohendi, D., Mohadi, R. and Lesbani, A. (2018). Thermal and Acid Activation (TAA) of bentonite as adsorbent for removal of methylene blue: A kinetics and thermodynamic study. *Chiang Mai Journal of Science*, 45(4), 1770-1781.
- Tan, I., Ahmad, A. and Hameed, B. (2008). Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3), 337-346.
- Visa, M., Andronic, L., Lucaci, D. and Duta, A. (2011). Concurrent dyes adsorption and photo-degradation on fly ash based substrates. *Adsorption*, 17(1), 101-108.
- Zhang, H., Zhou, J., Muhammad, Y., Tang, R., Liu, K., Zhu, Y. and Tong, Z. (2019). Citric acid modified bentonite for Congo Red adsorption. *Frontiers in Materials*, 6, 5.
- Zhao, Y., Li, Q., Ren, H. and Zhou, R. (2017). Activation of persulfate by magnetic MnFe₂O₄-bentonite for catalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solutions. *Chemical Research in Chinese Universities*, 33(3), 415-421.