

Tổng hợp $MnFe_2O_4$ trên nền than hoạt tính từ vỏ trấu và ứng dụng hấp phụ xanh methylene trong dung dịch nước

Synthesis of $MnFe_2O_4$ on activated carbon from rice husk and application in the adsorption of methylene blue in aqueous solutions

Nguyễn Nho Dũng^a, Nguyễn Thanh Bình^b, Võ Châu Ngọc Anh^c, Lê Thị Thu Phương^d,
Nguyễn Đức Minh^d, Nguyễn Mậu Thành^{d*}
Nguyen Nho Dung^a, Nguyen Thanh Binh^b, Vo Chau Ngoc Anh^c, Le Thi Thu Phuong^d,
Nguyen Duc Minh^d, Nguyen Mau Thanh^{d*}

^aTrường Đại học Thể dục Thể thao Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam

^aDa Nang University of Physical Education and Sports, Danang, 550000, Vietnam

^bViện Nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt, Lâm Đồng, Việt Nam

^bDat lat Nuclear Research Institute, Lam Dong, 670000, Vietnam

^cTrường Đại học Y Dược, Đại học Huế, Huế, Việt Nam

^cUniversity of Medicine and Pharmacy, Hue University, Hue, 530000, Vietnam

^dTrường Đại học Quảng Bình, Quảng Bình, Việt Nam

^dQuang Binh University, Quang Binh, 510000, Vietnam

(Ngày nhận bài: 03/12/2023, ngày phản biện xong: 25/03/2024, ngày chấp nhận đăng: 08/04/2024)

Tóm tắt

Trong bài báo này, than hoạt tính (AC) đã được tổng hợp từ vỏ trấu. Vật liệu mangan ferit trên nền than hoạt tính (MF/AC (3:7)) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ là 180°C trong 12 giờ. Kích thước và cấu trúc của vật liệu được phân tích dựa trên nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và quang phổ Raman. Quá trình hấp phụ-giải hấp nitơ được sử dụng để xác định diện tích bề mặt (Brunauer - Emmett - Teller (BET)) và độ xốp của vật liệu tổng hợp được. Sự hấp phụ của xanh methylene (MB) lên vật liệu MF/AC (3:7) đã được khảo sát. Dung lượng hấp thụ của xanh methylene tối đa được xác định là 76,923 (mg/g) khi sử dụng 0,02 g/50 mL MF/AC (3:7) ở pH bằng 5, nhiệt độ 25°C và thời gian tiếp xúc là 2 giờ. Mô hình Langmuir và Freundlich đã được sử dụng để thử nghiệm các dữ liệu, những mô hình này cho thấy có mối tương quan. Tuy nhiên, sự hấp phụ MB theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir phù hợp hơn so với mô hình Freundlich.

Từ khóa: Than hoạt tính; mangan ferit; thủy nhiệt; hấp phụ; xanh methylene.

Abstract

In the present paper, the composite of activated carbon (AC) derived from rice husks was synthesized. Manganese ferrite material on activated carbon base (MF/AC (3:7)) was synthesized by the hydrothermal method at 180°C in 12 hours. The size and structure of the material were analyzed based on X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectra. The nitrogen adsorption-desorption was used for determination of surface area (Brunauer - Emmett -

*Tác giả liên hệ: Nguyễn Mậu Thành

Email: thanhnm@quangbinhuni.edu.vn

Teller (BET)) and porosity of the fabricated material. The adsorption of methylene blue (MB) onto MF/AC (3:7)) material was investigated. The maximum methylene blue sorption capacity was found to be 76,923 (mg/g) and obtained using 0,02 g/50 mL MF/AC (3:7) at pH 5, 25°C and contact time as 2 hours. The Langmuir and Freundlich models were used to fit the experimental data, which showed a correlation. However, the MB adsorption according to the Langmuir isotherm model is more suitable than the Freundlich model.

Keywords: Activated carbon; manganese ferrite; hydrothermal; adsorption; methylene blue.

1. Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, người ta đã thừa nhận rằng thuốc nhuộm là một mặt hàng quan trọng được sử dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp như giấy, dệt may, da, nhựa, thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm [1]. Việc tiêu thụ thuốc nhuộm trong công nghiệp tạo ra tác động đáng kể đến môi trường vì chúng là chất ô nhiễm độc hại có thể gây ra tác động gây ung thư đối với các sinh vật sống [2]. Có nhiều loại thuốc nhuộm khác nhau, trong đó xanh methylene (methylene blue được ký hiệu MB) là thuốc nhuộm cation được ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp. Trong một số trường hợp, MB có thể dẫn đến bỏng hay tổn thương mắt lâu dài ở người và động vật. Nó cũng có thể ảnh hưởng vừa phải đến sức khỏe con người như viêm màng não, thoái hóa thần kinh, tăng nhịp tim và buồn nôn [3]. Do đó, việc xử lý nước thải và nước thải công nghiệp bị ô nhiễm bởi thuốc nhuộm MB là cần thiết để làm giảm nồng độ trước khi thải ra môi trường nhằm giảm thiểu tác động đến hệ sinh thái, đời sống thủy sinh và sức khỏe con người. Có nhiều phương pháp khác nhau đã được phát triển để loại bỏ các chất độc hại ra khỏi dung dịch nước, nhằm cung cấp nước sạch cho con người, đặc biệt là cho mục đích nước uống và sinh hoạt hàng ngày. Chẳng hạn như kết tủa hóa học, trao đổi ion, lọc màng, thẩm thấu ngược [4] và hấp phụ [5]. Trong đó hấp phụ là phương pháp đơn giản, thực tế, dễ áp dụng, tiết kiệm chi phí và cho hiệu quả cao [5]. Than hoạt tính (Activated carbon, viết tắt là AC) là chất hấp phụ thường được sử dụng trong xử lý chất thải. Quá trình hấp phụ bằng than hoạt tính có ưu điểm là thể tích lỗ xốp cao, diện tích bề mặt lớn và độ bền nhiệt tốt. Ngoài ra, quá trình hấp phụ

diễn ra nhanh chóng và nó có thể được sử dụng để hấp phụ các hợp chất khác nhau với thiết kế đơn giản và có thể tái tạo [6]. Tuy nhiên, để tăng khả năng hấp phụ, than hoạt tính có thể kết hợp với các vật liệu khác để có những tính chất mới như chúng ta mong muốn. Bên cạnh đó các hạt nano ferrite từ tính là vật liệu được quan tâm phát triển trong những năm gần đây vì nó có các đặc tính điện và từ độc đáo. Trong số đó, manganese ferrite ($MnFe_2O_4$) rất quan trọng nhờ các ứng dụng của chúng, chẳng hạn như thiết bị ghi âm, lưu trữ thông tin, phân phối thuốc, cảm biến sinh học, công nghệ MRI và xúc tác [7]. Hơn nữa, nó được công nhận là chất hấp phụ nổi tiếng do chứa các nhóm chức hoạt động và khả năng liên kết ion cao [8]. Có nhiều phương pháp thường dùng để tổng hợp hạt nano ferrit như phương pháp gốm, đồng kết tủa, sol-gel, sấy phun và phương pháp thủy nhiệt [9]. Tuy nhiên, phương pháp thủy nhiệt có thể tạo ra các hạt nhỏ hơn nhiều, chẳng hạn như cụm, phân tử, ion và nguyên tử [10]. Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi đề cập đến các kết quả nghiên cứu chi tiết hơn về tổng hợp vật liệu $MnFe_2O_4$ trên nền than hoạt tính từ tro trấu ($MnFe_2O_4/AC$) bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng hấp phụ xanh methylene trong dung dịch nước.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất, vật liệu và thiết bị

Trấu được thu gom từ một số nhà máy xay xát gạo trong khu vực đang sinh sống và được bảo quản trong bình hút ẩm để sử dụng. Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết được mua từ hãng Merck, Đức gồm: HNO_3 , $NaOH$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$. Còn Ethanol (C_2H_5OH)

và Dimethylformamide ((CH₃)₂NCHO) và methylene blue (MB) được mua từ hãng Guangzhou, Trung Quốc. Nước cất hai lần (cất trên thiết bị cất nước Fistream Cyclon, England) được sử dụng để pha chế hóa chất và tráng, rửa các dụng cụ thủy tinh. Cốc thủy tinh chịu nhiệt 100, 250 và 500 mL, micropipet các loại, cốc niken có nắp, cân phân tích, máy khuấy từ gia nhiệt, máy lắc, cối chày mã não, lò nung, tủ sấy, máy siêu âm Cole – Parmer 8890, cối chày mã não, bình thủy nhiệt (bộ Autoclave).

Nghiên cứu vật liệu tổng hợp được bằng các phương pháp vật lý hiện đại như: Cấu trúc tinh thể đặc trưng bởi sự nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu được ghi trên máy D8-Advance, Bruker với tia phát xạ CuK_α có bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Hình thái sản phẩm quan sát bằng quét kính hiển vi điện tử (SEM) và phổ EDX được thực hiện trên SEM-JEOL-JSM 5410 LV (Nhật) ở 10 kV, phổ Raman được ghi trên máy Micro Raman LABRAM. Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ sử dụng Micromeritics Tristar 3000, nơi các mẫu trước đó đã được khử khí ở 120°C trong 12 giờ.

2.2. Tổng hợp AC từ vỏ trấu

Vỏ trấu sử dụng trong quá trình nghiên cứu được lấy trực tiếp từ một số nhà máy xay xát lúa gạo của các hộ dân thuộc huyện Quảng Ninh, tỉnh Quảng Bình. Rồi rửa sạch và được sấy khô, sau đó đem ngâm với dung dịch HNO₃ 1 M trong 24 giờ để loại bỏ các kim loại nặng. Vỏ trấu sau khi ngâm HNO₃ được rửa sạch nhiều lần bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ 70°C trong vòng 12 giờ và bảo quản trong bình hút ẩm. Cho vỏ trấu đã xử lý vào đầy chén nickel có nắp đậy, nung ở nhiệt độ 700°C trong vòng 2 giờ, thu được than trấu (BIOC). Cân 30 gam BIOC, ngâm trong 200 mL dung dịch NaOH 1 M ở nhiệt độ 90°C trong vòng 24 giờ để loại bỏ SiO₂, sau đó rửa sạch nhiều lần bằng nước cất hai lần và sấy khô, thu được mẫu than trấu đã loại bỏ silica (BIOC^{silica}). Tiếp theo, trộn 2 gam BIOC^{silica} với

2 gam NaOH trong chén nickel có nắp đậy. Nung hỗn hợp ở nhiệt độ 700°C trong vòng 2 giờ. Rửa hỗn hợp sau khi nung nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ lượng NaOH còn dư, sấy khô ở nhiệt độ 100°C trong vòng 24 giờ, thu được carbon hoạt tính (AC) [11].

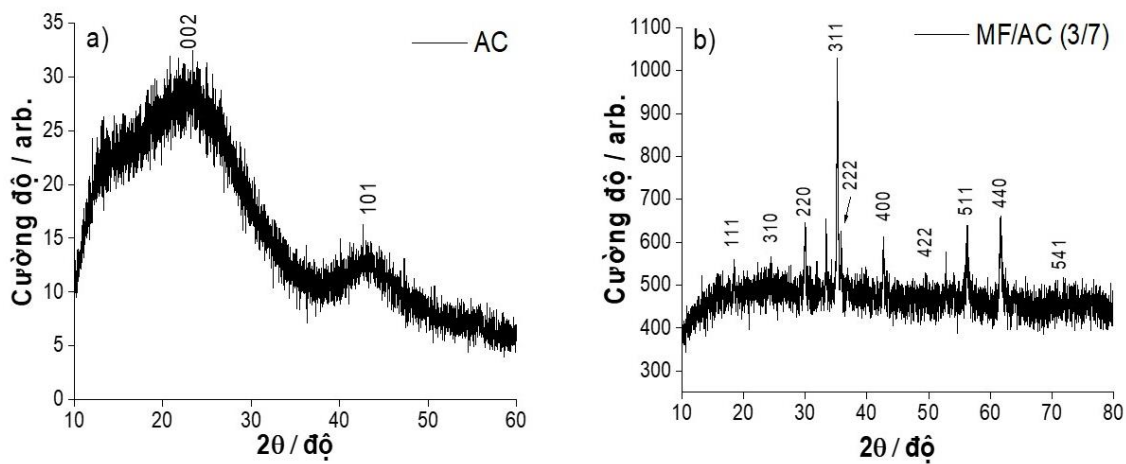
2.3. Tổng hợp MnFe₂O₄/AC

Cho 3,860g Mn(CH₃COO)₂.4H₂O với 9,934g FeCl₃.6H₂O và 0,210 g than hoạt tính được điều chế từ vỏ trấu (như ở mục 2.2) vào một cốc thủy tinh 250 mL, thêm 150 mL nước cất, dùng máy khuấy từ khuấy đều, thu được dung dịch A. Hòa tan 8,80g NaOH vào 50 mL nước cất, sau đó nhỏ từng giọt dung dịch NaOH vào bình chứa dung dịch A, tiếp tục khuấy đều bằng máy khuấy từ, giữ dung dịch ở nhiệt độ phòng trong thời gian 15 phút, xuất hiện kết tủa màu nâu đen (B). Cho hỗn hợp B vào bình teflon 250 mL đậy nắp rồi đưa vào bộ Autoclave, vặn chặt. Thủy phân hỗn hợp trên bằng cách cho bộ Autoclave có chứa dung dịch B vào lò nung. Tiến hành gia nhiệt ở nhiệt độ là 180°C với thời gian 12 giờ [12, 13], sau đó để nguội bình thủy nhiệt đến nhiệt độ phòng, thu được dung dịch chứa kết tủa và các chất hòa tan. Gạn lấy kết tủa rồi rửa bằng ethanol và nước cất nhiều lần đến pH ≈ 7 . Cuối cùng sản phẩm được sấy khô ở 60°C trong vòng 12 giờ, nghiên cứu ta được MnFe₂O₄/AC tỉ lệ 3/7 và được ký hiệu là MF/AC (3:7).

2.4. Thí nghiệm hấp phụ

Để khảo sát khả năng hấp phụ xanh methylene (MB) trên vật liệu MF/AC (3:7), sử dụng phương pháp hấp phụ tĩnh. Cho 50 mL dung dịch chứa MB với nồng độ ban đầu khác nhau từ 15, 20, 25, 30, 35 và 45 mg/L vào cốc bình tam giác đã có chứa 0,02 gam vật liệu MF/AC (3:7). Quá trình hấp phụ được tiến hành trong điều kiện như sau (pH = 5, tốc độ khuấy là 240 rpm, thời gian khuấy 2 giờ) ở nhiệt độ phòng khoảng 25°C [14]. Sau thời gian 2 giờ, các mẫu được lọc để thu lấy dịch lọc. Nồng độ của MB trong dung dịch lọc được mang đi đo mật độ

quang bằng máy quang phổ UV_Vis (UViline 9400) và nồng độ MB được xác định theo định luật Beer – Lambert ở bước sóng $\lambda = 664$ nm. Hàm lượng MB bị hấp phụ (milligram) trong mỗi gram vật liệu được xác định bằng cách sử dụng phương trình cân bằng khối lượng sau đây [15]: $q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$ (1). Trong đó, q là dung lượng hấp phụ (mg/g) ở trạng thái cân bằng, C_0 và C_e là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng



Hình 1. Các mẫu XRD của a) AC và b) MF/AC (3:7)

Hình 1a cho thấy tất cả các mẫu XRD của các carbon hoạt hóa (AC) chứa hai dải phản xạ (pic) rộng ở 2θ là $24,5^\circ$ và $43,4^\circ$ tương ứng với mặt (002) và (101), được gán cho mặt phẳng mạng của carbon vô định hình [16], (JCPDS 12-0212). Bên cạnh đó, mẫu XRD của vật liệu AC thể hiện một đỉnh lớn, rộng và không đối xứng trong khoảng $10 - 30^\circ$ do sự giãn nở khoảng cách giữa các lớp graphit. Đặc biệt là, chỉ có các đỉnh nhiễu xạ điển hình của than hoạt tính được nhìn thấy trong mẫu XRD và không quan sát thấy dấu hiệu của tạp chất. Điều này cho thấy hiệu quả cũng như tầm quan trọng của việc xử lý bằng dung dịch bazơ. Mặt khác Hình 1b cho thấy, khi các hạt nano manganese ferrite từ tính được nạp vào than hoạt tính bằng phương pháp thủy nhiệt thì các pic đặc trưng của AC không còn xuất hiện, mà quan sát thấy đỉnh $MnFe_2O_4$ một pha (JCPDS số 10-0319) dễ dàng hơn. Các đỉnh nhiễu xạ ở 2θ thu được lần lượt ở $30,0; 33,4;$

(mg/L) tương ứng. V là thể tích dung dịch (L) và m là khối lượng (g) của vật liệu hấp phụ được sử dụng.

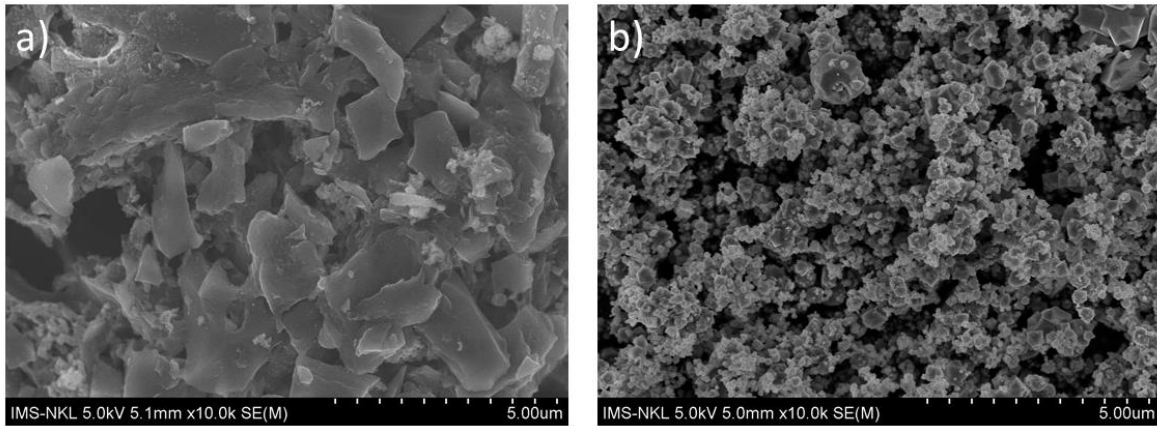
3. Kết quả thảo luận

3.1. Đặc trưng các vật liệu bằng kết quả XRD

Kết quả đo mẫu XRD bằng phương pháp nhiễu xạ tia X được tiến hành để thu thập thêm thông tin về độ tinh khiết và độ kết tinh của AC và manganese ferrite trên nền AC (MF/AC (3:7)), được thể hiện ở Hình 1.

$35,2; 42,7; 52,8; 56,3$ và $61,6$ tương ứng cho mặt phẳng tinh thể của manganese ferrite là (220), (311), (222), (400), (422), (511) và (440) [17]. Và có sự xuất hiện của các mặt phẳng 111, 310 và 541 đây có thể là do sự hình thành pha $\alpha-MnO_2$ (JCPDS 44-0141) [18]. Ngoài ra, than hoạt tính đã được tìm thấy do sự hiện diện của một lượng lớn hạt đỉnh điểm từ 22 đến 28° . Các pha tinh thể còn lại có thể được hình thành do sự phá hủy cấu trúc phối tử chứa các vòng thơm, chuyển chúng thành các lớp carbon hoặc ma trận. Một nghiên cứu trước đây đã cho rằng, các hiện tượng tương tự gây ra bởi quá trình carbon hóa khung hữu cơ kim loại dưới tác dụng của nitơ để phá vỡ các liên kết phối trí và hình thành liên kết ion như của $MnFe_2O_4$ [19]. Sự tồn tại của thành phần từ tính này giúp phân tách các vật liệu hấp phụ trong khi thành phần carbon xốp có thể tăng cường khả năng hấp phụ.

3.2. Đặc trưng các vật liệu bằng ảnh SEM



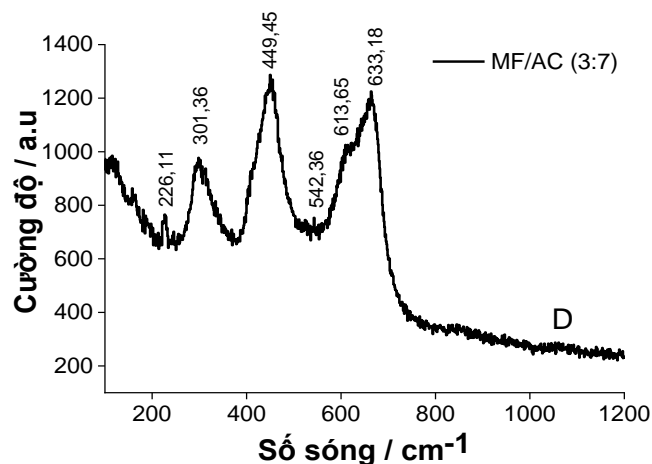
Hình 2. Ảnh SEM của a) AC, b) MF/AC (3:7)

Để quan sát hình thái học bề mặt của vật liệu, chúng tôi tiến hành khảo sát vật liệu AC và MF/AC (3:7) qua ảnh hiển vi điện tử quét SEM ở độ phóng đại 5 μm được thể hiện lần lượt trong Hình 2 a và b. Hình 2a cho thấy có sự tập hợp mạnh mẽ của các hạt với kích thước vài chục micromet, với cấu trúc xốp và có lỗ. Một số lỗ rỗng được tìm thấy trên bề mặt của vật liệu ở Hình 2a có thể là do sự hoạt hóa của NaOH. Bởi khi hoạt hóa, các cấu trúc xốp với các rãnh sâu được tạo ra trên bề mặt do sự khuếch tán của NaOH vào các cấu trúc xốp của cacbon tạo ra các lỗ rỗng, mà các lỗ rỗng lớn tạo ra diện tích bề mặt cao hơn sẽ cho phép than hoạt tính có khả năng hấp phụ tốt hơn [20]. Khi cacbon hóa vật

liệu MF/AC (3:7) bằng phương pháp thủy nhiệt, thì hình thái của vật liệu thay đổi rõ rệt như trong Hình 2b. Kết quả cho thấy hình thái của MF/AC (3:7) trở nên đồng đều hơn, với cấu trúc đa tinh thể. Rõ ràng khi phản ứng xảy ra, các hạt từ tính được tổng hợp trên AC là các hạt nano đơn phân tán, chúng kết hợp với nhau bằng cơ chế gắn định hướng, để thu được cấu trúc thứ cấp [21].

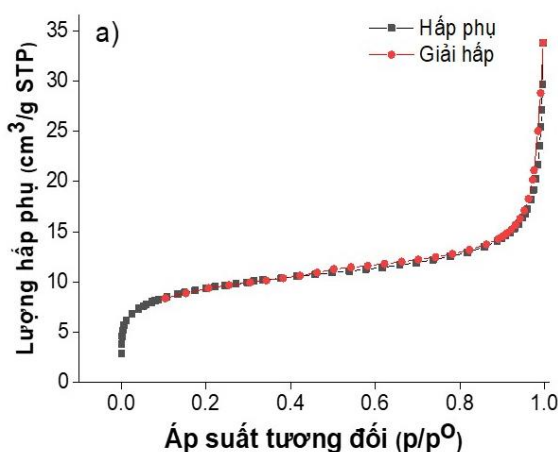
3.3. Đặc trưng các vật liệu bằng kết quả Raman

Mức độ grafit hóa của carbon trong vật liệu tổng hợp MF/AC (3:7) đã được xác nhận thêm bằng phổ Raman, được đo trong vùng phổ từ 100 đến 1200 cm^{-1} và được trình bày như ở Hình 3.



Hình 3. Phổ Raman của mẫu MF/AC (3:7)

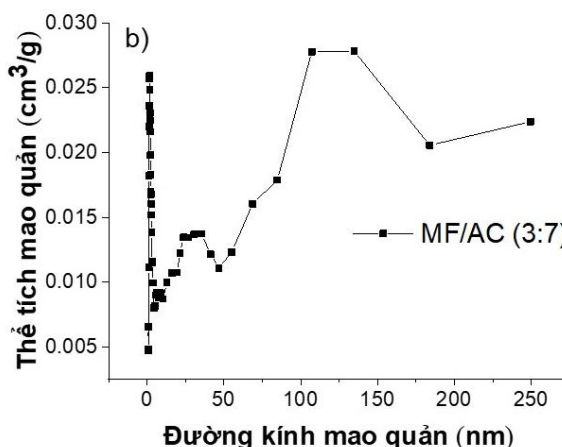
Hình 3 cho thấy có năm chế độ hoạt động Raman bậc nhất ($A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$) xuất hiện khi đo vật liệu. Đối với ferit, các mode ở trên $542,36 \text{ cm}^{-1}$ hầu hết được gán cho chuyển động của oxy trong các nhóm tứ diện AO_4 và các mode ở $633,18 \text{ cm}^{-1}$ có thể được quy một cách hợp lý cho A_{1g} tính đối xứng. Các chế độ tần số thấp khác thuộc về đặc điểm của các vị trí bát diện (BO_6). Các mode ở $613,65, 449,45$ và $226,11 \text{ cm}^{-1}$ thuộc loại đối xứng F_{2g} , còn mode ở $301,36 \text{ cm}^{-1}$ thuộc về E_g [22]. Bên cạnh đó, tuy bổ sung một lượng nhỏ AC (1/18 trọng lượng) nhưng



đỉnh (pic thấp) đặc trưng của dải D xuất hiện lần lượt ở $1101,38 \text{ cm}^{-1}$, tương trưng cho gốc carbon [23]. Những điều trên tiếp tục khẳng định thêm là đã điều chế thành công vật liệu MF/AC (3:7).

3.4. Đặc trưng các vật liệu bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ BET

Khả năng hấp phụ bề mặt của các hạt nano MF/AC (3:7) được xác định bằng kỹ thuật diện tích bề mặt Brunauer – Emmett – Teller (BET) sử dụng các nghiên cứu hấp phụ / giải hấp N_2 và được thể hiện ở Hình 4.



Hình 4. Giản đồ hấp phụ - giải hấp N_2 (a) và phân bố mao quản (b) của MF/AC (3:7)

Từ đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp nitrogen của MF/AC (3:7) ở Hình 4, có thể thấy đây là đường cong đẳng nhiệt thuộc loại II theo phân loại IUPAC, với sự hiện diện của hiện tượng trễ, cho thấy cấu trúc của MF/AC (3:7) thu được các đặc tính xốp. Ngoài ra, diện tích bề mặt BET và thể tích lỗ rỗng của MF/AC (3:7) được đo lần lượt là $33,25 \text{ m}^2/\text{g}$ và $0,046 \text{ cm}^3/\text{g}$, cao hơn so với vật liệu MF ($21,40 \text{ m}^2/\text{g}$) mà chúng tôi đã công bố mới đây [24]. Bên cạnh đó, Hình 2b cho thấy, vật liệu có cấu trúc đa mao quản, phân bố rộng, tập trung trong khoảng 1,0 đến $55,2 \text{ nm}$ phù hợp với nhận định khi quan sát ảnh SEM và xuất hiện các vùng mao quản lớn có đỉnh pic ở $107,2 \text{ nm}$. Mặt khác, đường kính mao quản trung bình và các nhóm bề mặt đa dạng nên thể tích lỗ trống khác nhau phù hợp cho quá trình hấp phụ các phân tử có kích thước khác nhau.

Với diện tích bề mặt đủ lớn của vật liệu MF/AC (3:7), nên sẽ tăng cường khả năng xúc tác, hấp phụ những phân tử nhỏ cũng như những phân tử có cấu trúc cồng kềnh như phẩm nhuộm hoặc ngay cả kim loại nặng [25].

3.5. Khả năng hấp phụ MB trên vật liệu MF/AC (3:7)

3.5.1. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir

Mô hình đường đẳng nhiệt Langmuir được dùng để đánh giá khả năng hấp phụ tối đa trên bề mặt đơn lớp của vật liệu MF/AC (3:7), theo phương trình [26]:
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \quad (2)$$

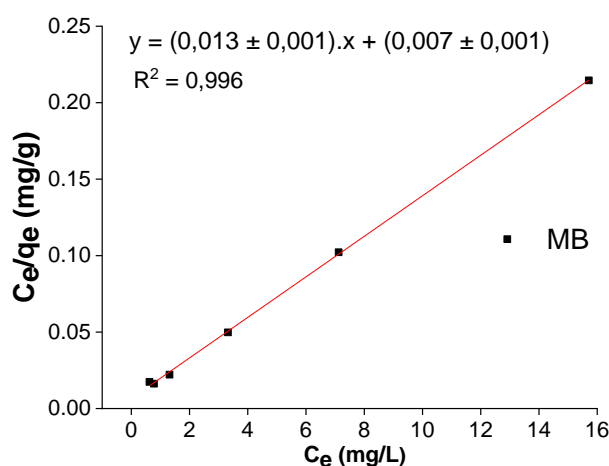
Trong đó, q_e (mg/g) là lượng chất tan bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng của mỗi thí nghiệm, q_{\max} (mg/g) là lượng chất tan bị hấp phụ cực đại ứng với trường hợp tất cả các tâm trên bề mặt chất

hấp phụ đã bị chiếm, K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg), C_e là nồng độ chất bị hấp phụ trong pha lỏng tại thời điểm cân bằng (mg/L).

Sự tương thích của mô hình Langmuir thường được đánh giá thông qua hằng số phân tách không thứ nguyên R_L [27] như phương trình:

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 \cdot K_L} \quad (3).$$

Nếu: $R_L < 1$ thì mô hình tương thích; $R_L = 0$ thì mô hình tuyến tính; $R_L > 1$ thì không tương thích. Và dựa vào mô hình đẳng nhiệt Langmuir có thể xác định được dung lượng hấp phụ cực đại (q_{max}) trên bề mặt đơn lớp của vật liệu, mà tại đó bề mặt chất hấp phụ sẽ đạt đến điểm bão hòa. Khi áp dụng phương trình tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt Langmuir được đưa ra bởi công thức (2) thì đồ thị tuyến tính đã thu được thể hiện ở Hình 5.



Hình 5. Đồ thị đường đẳng nhiệt Langmuir

Hình 5 cho thấy, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả tương đối chính xác sự hấp phụ xanh methylene (MB) trên vật liệu MF/AC (3:7) thông qua hệ số xác định của quá trình hồi quy $R^2 = 0,992$. Từ phân tích hồi quy trên ta tính được dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số hấp phụ K_L của MF/AC (3:7). Sau khi xác định được

hằng số hấp phụ K_L , để xác định quá trình hấp phụ ion kim loại trên vật liệu MF/AC (3:7) có phù hợp với dạng hấp phụ đơn lớp theo mô tả của mô hình Langmuir hay không, tham số cân bằng R_L được tính toán và phân tích dựa vào công thức (4), kết quả được thể hiện như trong Bảng 1.

Bảng 1. Các thông số mô hình Langmuir đối với quá trình hấp phụ MB trên MF/AC (3:7)

Mô hình	Thông số	Đơn vị	Giá trị
Langmuir	q_{max}	mg/g	76,923
	K_L	L/mg	0,1857
	R^2	-	0,996
	R_L	-	0,011 ÷ 0,035

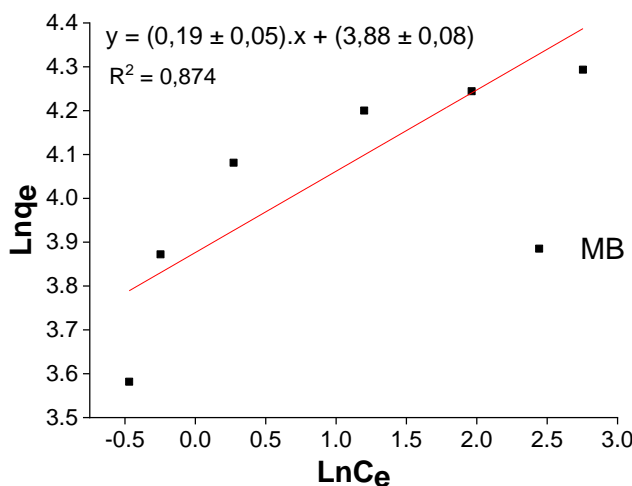
Kết quả ở Bảng 1 cho thấy, dữ liệu hấp phụ phù hợp với mô hình Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình này là 76,923 mg/g và giá trị R_L nằm trong khoảng $0 < R_L < 1$ nên quá trình hấp phụ là thuận lợi [15].

3.5.2. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich là một phương trình thực nghiệm dựa trên quan hệ giữa dung lượng hấp phụ cân bằng và nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ. Phương trình

Freundlich dạng tuyến tính được diễn tả qua phương trình 4 [28]: $\ln q_e = \frac{1}{n} \cdot \ln C_e + \ln K_F$ (4). Trong đó, C_e (mg/L) là nồng độ tại thời điểm cân bằng và q_e (mg/g) là lượng ion kim loại bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng vật liệu hấp phụ. Hằng số n là số mũ trong phương trình Freundlich, đặc trưng cho tính không đồng nhất về năng lượng của bề mặt hấp phụ. Hệ số $1/n$ là hệ số không đồng nhất và n là số đo độ lệch so với tuyến tính của sự hấp phụ, giá trị của nó cho

biết mức độ không tuyến tính giữa nồng độ dung dịch và chất hấp phụ như sau: nếu giá trị của $n = 1$ thì sự hấp phụ là tuyến tính; nếu $n < 1$ thì quá trình hấp phụ là hóa học; còn nếu $n > 1$ thì quá trình hấp phụ là quá trình vật lý và thuận lợi [29]. K_F là hằng số Freundlich để chỉ khả năng hấp phụ tương đối của các vật liệu hấp phụ. Đồ thị của phương trình đẳng nhiệt Freundlich được biểu thị trên Hình 6 và các thông số của đường đẳng nhiệt được đưa ra trong Bảng 2.



Hình 6. Đồ thị đường đẳng nhiệt Freundlich

Bảng 2. Các thông số mô hình Freundlich đối với quá trình hấp phụ MB trên MF/AC (3:7)

Mô hình	Thông số	Đơn vị	Giá trị
Freundlich	n		5,263
	K_F	L/g	53,205
	R^2	-	0,874

Kết quả ở Bảng 2 cho thấy, giá trị thu được với $n > 1$ ($1/n = 0,19$) nên mô hình đẳng nhiệt Freundlich là phù hợp với quá trình hấp phụ của MB trên vật liệu nano MF/AC (3:7) và hấp phụ trong điều kiện bề mặt hạt không đồng nhất. Bên cạnh đó, nó cũng chỉ ra rằng liên kết giữa MB với bề mặt vật liệu hấp phụ thuộc loại liên kết yếu. Mặt khác, hệ số tương quan đạt được từ mô hình Freundlich là $R^2 = 0,874$, nhỏ hơn hệ số tương quan từ mô hình Langmuir ($R^2 = 0,996$). Điều này cho thấy rằng mô hình Langmuir phù hợp hơn với dữ liệu hấp phụ MB trên vật liệu MF/AC (3:7).

4. Kết luận

Vật liệu $MnFe_2O_4$ trên nền than hoạt tính từ tro trấu (MF/AC (3:7)) tính đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Cấu trúc hóa học và hình thái của vật liệu đã được xác nhận thông qua phân tán năng lượng bằng quét kính hiển vi điện tử (SEM) và đặc tính nhiễu xạ tia X (XRD) và Ramam. Kết quả BET cho thấy vật có cấu trúc đa mao quản, phân bố rộng với diện tích bề mặt $S_{BET} = 33,25 \text{ m}^2/\text{g}$ và thể tích lỗ rỗng là $0,046 \text{ cm}^3/\text{g}$. Vật liệu MF/AC (3:7) này đã được nghiên cứu để hấp phụ xanh methylene (MB) trong dung dịch nước. Kết quả cho thấy, quá trình hấp

phụ của MB trên vật liệu MF/AC (3:7) tổng hợp được tuân theo cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich, tuy nhiên mô hình Langmuir là phù hợp hơn. MB hấp phụ đơn lớp trên vật liệu với bề mặt hạt không đồng nhất và quá trình hấp phụ là hấp phụ vật lý.

Tài liệu tham khảo

- [1] Nasrullah A, Bhat A, Naeem A, Isa M.H, Danish M. (2018). "High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue". *International journal of biological macromolecules*, vol.107, pp.1792-1799. DOI: org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.045.
- [2] Kurczewska J, Ceglowski M, Schroeder G. (2019). "Alginate/PAMAM dendrimer-halloysite beads for removal of cationic and anionic dyes". *International Journal of Biological Macromolecules*, vol.123, pp.398-408. DOI: org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.119.
- [3] Vadivelan V, Kumar K.V. (2005). "Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk". *Journal of colloid interface science*, vol. 286, no. 1, pp. 90-100. DOI: org/10.1016/j.jcis.2005.01.007.
- [4] Li M, Wang X, Porter C.J, Cheng W, Zhang X, Wang L, et al. (2019). "Concentration and recovery of dyes from textile wastewater using a self-standing, support-free forward osmosis membrane". *Environmental science technology*, vol. 53, no. 6, pp. 3078-3086. DOI: org/10.1021/acs.est.9b00446.
- [5] Kuganathan N, Anurakavan S, Abiman P, Iyngaran P, Gkanas E.I, Chronos A. (2021). "Adsorption of lead on the surfaces of pristine and B, Si and N-doped graphene". *Physica B: Condensed Matter*, vol. 600, pp. 412639. DOI: org/10.1016/j.physb.2020.412639.
- [6] Djilani C, Zaghdoudi R, Djazi F, Bouchekima B, Lallam A, Modarressi A, et al. (2015). "Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 53, pp. 112-121. DOI: org/10.1016/j.jtice.2015.02.025.
- [7] Deraz N, Shaban S. (2009). "Optimization of catalytic, surface and magnetic properties of nanocrystalline manganese ferrite". *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, vol. 86, no. 1, pp. 173-179. DOI: org/10.1016/j.jaap.2009.05.005.
- [8] Ren Y, Li N, Feng J, Luan T, Wen Q, Li Z, et al. (2012). "Adsorption of Pb (II) and Cu (II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosipinel MnFe₂O₄". *Journal of colloid interface science*, vol. 367, no. 1, pp. 415-421. DOI: org/10.1016/j.jcis.2011.10.022.
- [9] Zhang D, Zhang X, Ni X, Song J, Zheng H. (2006). "Low-temperature fabrication of MnFe₂O₄ octahedrons: magnetic and electrochemical properties". *Chemical Physics Letters*, vol. 426, no. 1-3, pp. 120-130. DOI: org/10.1016/j.cplett.2006.05.100.
- [10] Rozman M, Drogenik M. (1995). "Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrites". *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, no. 9, pp. 2449-2455. DOI: org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08684.x.
- [11] Singh P, Bahadur J, Pal KJG. (2017). "One-step one chemical synthesis process of graphene from rice husk for energy storage applications". *Graphene*, vol. 6, no. 3, pp. 61-71. DOI: 10.4236/graphene.2017.63005.
- [12] Guo P, Cui L, Wang Y, Lv M, Wang B, Zhao X. (2013). "Facile synthesis of ZnFe₂O₄ nanoparticles with tunable magnetic and sensing properties". *Langmuir*, vol. 29, no. 28, pp. 8997-9003. DOI: org/10.1021/la401627x.
- [13] He X, Che R, Wang Y, Li Y, Wan L, Xiang X. (2015). "Core-nanoshell magnetic composite material for adsorption of Pb (II) in wastewater". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, no. 3, pp. 1720-1734. DOI: org/10.1016/j.jece.2015.06.013.
- [14] Riyanti F, Hariani PL, Purwaningrum W, Elfita E, Damarril S.S, Amelia I. (2018). "The synthesis of MnFe₂O₄-activated carbon composite for removal of methyl red from aqueous solution". *Molekul*, vol. 13, no. 2, pp. 123-132. DOI: org/10.20884/1.jm.2018.13.2.435.
- [15] Tsai W.C, Ibarra-Buscano S, Kan C.C, Futralan CM, Dalida M.L.P, Wan M.W. (2016). "Removal of copper, nickel, lead, and zinc using chitosan-coated montmorillonite beads in single-and multi-metal system". *Desalination Water Treatment*, vol. 57, no. 21, pp. 9799-9812. DOI: org/10.1080/19443994.2015.1035676.
- [16] Rong C, Chen S, Han J, Zhang K, Wang D, Mi X, et al. (2015). "Hybrid supercapacitors integrated rice husk based activated carbon with LiMn₂O₄". *Journal of Renewable Sustainable Energy*. vol. 7, no. 2, pp. 85-104. DOI: org/10.1063/1.4913965.
- [17] Naseri MG, Saion EB, Ahangar HA, Hashim M, Shaari AH. (2011). "Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method". *Journal of Magnetism magnetic Materials*, vol. 323, no. 13, pp. 1745-1759. DOI: org/10.1016/j.jmmm.2011.01.016.
- [18] Hashem A, Mohamed H, Bahloul A, Eid A, Julien C. (2008). "Thermal stabilization of tin-and cobalt-doped manganese dioxide". *Ionics*, vol. 14, pp.7-14. DOI: .org/10.1007/s11581-007-0138-3.
- [19] Van Tran T, Nguyen D.T.C, Nguyen T.T, Van Nguyen C, Vo D.V.N, Nguyen T.D. (2020). "High performance of Mn₂ (BDC) 2 (DMF) 2-derived MnO@ C nanocomposite as superior remediator for a series of emergent antibiotics". *Journal of Molecular Liquids*, vol. 308, pp. 113038. DOI: org/10.1016/j.molliq.2020.113038.

- [20] Oh G.H, Yun C.H, Park C.R. (2003). "Role of KOH in the one-stage KOH activation of cellulosic biomass". *Carbon letters*, vol. 4, no. 4, pp. 180-194.
- [21] Zhang J, Huang F, Lin Z. (2010). "Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment". *Nanoscale*, vol. 2, no. 1, pp. 18-34. DOI: 10.1039/B9NR00047J.
- [22] Lazarević Z.Ž, Jovalekić Č, Recnik A, Ivanovski V.N, Mitrić M, Romčević M.J, et al. (2011). "Study of manganese ferrite powders prepared by a soft mechanochemical route". *Journal of alloys*, vol. 509, no. 41, pp. 9977-9985. DOI: org/10.1016/j.jallcom.2011.08.004.
- [23] Das S, Mishra. (2020). "Insight into the isotherm modelling, kinetic and thermodynamic exploration of iron adsorption from aqueous media by activated carbon developed from *Limonia acidissima* shell". *Materials Chemistry Physics*, vol. 245, pp. 122751. DOI: org/10.1016/j.matchemphys.2020.122751.
- [24] Dũng, N.N; Nhân, Đ.T; Bình, N.T; Thành, N.M. (2023). "Hấp phụ crom (III) trong dung dịch nước bằng các hạt nano mangan ferrite". *Journal of SCIENCE & TECHNOLOGY*, vol. 59, no. 3, pp.131-137. DOI: org/10.57001/huih5804.2023.123.
- [25] Rahman M.H.A. (2020). "Rice Husk Activated Carbon with NaOH Activation: Physical and Chemical Properties". *Sains Malaysiana*, vol. 49, no. 9, pp. 2261-2275. DOI: org/10.17576/jsm-.2020-4909-23.
- [26] Wong Y, Szeto Y, Cheung W, McKay G. (2004). "Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses". *Process biochemistry*, vol. 39, no. 6, pp. 695-704. DOI: .org/10.1016/S0032-9592(03)00152-3.
- [27] Meng M, Yang L, Wei B, Li H, Yu J.E, Environment R. (2018). "Contamination assessment and spatial distribution of heavy metals in greenhouse soils in China". vol. 34, no. 11, pp. 1019-1026.
- [28] Freudlich H. (1906), "Unber die adsorption in losungen". *Z Phys Chem*, vol. 57, pp. 385-470.
- [29] Javadian H, Ghorbani F, Tayebi H-a, Asl SH. (2015). "Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies". *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 8, no. 6, pp. 837-849. DOI: org/10.1016/j.arabjc.2013.02.018.