

ADSORPTION OF DIRECT BLACK 22 FROM AQUEOUS SOLUTION USING Mg/Al LDH- ZEOLITE

Nguyen The Duyen¹, Van Huu Tap^{2*}, Do Thuy Tien¹, Hoang Trung Kien², Nguyen Dinh Vinh²,
Nguyen Van Quang¹

¹Hanoi Pedagogical University 2, ²TNU - University of Sciences

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 30/6/2021 Revised: 27/8/2021 Published: 27/8/2021	In this study, composite materials between Mg/Al Layered Double Hydroxide and natural zeolite (Mg/Al LDH-zeolite) were synthesized by co-precipitation method to remove Direct Black 22 (DB22) in aqueous solution. The characteristics of Mg/Al LDH-zeolite were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectrometry (EDX), Fourier transform infrared spectra (FTIR) and Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area. The adsorption process of Mg/Al LDH-zeolite for DB22 was evaluated through batch experiments to examine various parameters, including solution pH, contact time and initial DB22 concentration. The DB22 adsorption isotherm and kinetic data on Mg/Al LDH-zeolite were analyzed. The results show that DB22 could be removed well by using Mg/Al LDH-zeolite due to its large surface area (252.65 m²/g) and functional groups. The DB22 adsorption capacities of Mg/Al LDH-zeolite reached 27.45 mg/g, at an initial DB22 concentration of 150 mg/L, pH = 4, and contact time of 120 min. The adsorption isotherms of DB22 on Mg/Al LDH-zeolite were described well by Langmuir models with high R^2 values ($R^2 > 0.95$). The obtained data also well matched the pseudo-second-order models with R^2 values ≥ 0.97. Physisorption through electrostatic attraction and pore filling as the main adsorption mechanism.
KEYWORDS Absorption Direct Black 22 Layered Hydroxide Mg/Al LDH-zeolite Zeolite	

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ CHẤT NHUỘM MÀU DIRECT BLACK 22 BẰNG VẬT LIỆU Mg/Al LDH- ZEOLIT

Nguyễn Thế Duyệt¹, Văn Hữu Tập^{2*}, Đỗ Thủy Tiên¹, Hoàng Trung Kiên², Nguyễn Đình Vinh²,
Nguyễn Văn Quang¹

¹Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, ²Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 30/6/2021 Ngày hoàn thiện: 27/8/2021 Ngày đăng: 27/8/2021	Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp giữa các hydroxit kép phân lớp Mg/Al và zeolit tự nhiên (Mg/Al LDH-zeolit) đã được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa nhằm loại bỏ chất nhuộm màu Direct Black 22 (DB22) khỏi dung dịch nước. Đặc điểm bề mặt của vật liệu Mg/Al LDH-zeolit được đánh giá bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), phép đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và diện tích bề mặt riêng Brunauer – Emmett – Teller (BET). Các thí nghiệm hàng loạt đã được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của pH dung dịch, thời gian tiếp xúc và nồng độ DB22 ban đầu đến khả năng hấp phụ DB22 của Mg/Al LDH-zeolit. Dữ liệu đẳng nhiệt và động học hấp phụ DB22 trên Mg/Al LDH-zeolit đã được phân tích. Kết quả chỉ ra rằng, Mg/Al LDH-zeolit có khả năng hấp phụ DB22 nhờ diện tích bề mặt riêng lớn (252,65 m²/g) và các nhóm chức trên bề mặt vật liệu tổ hợp. Dung lượng hấp phụ DB22 cực đại của Mg/Al LDH-zeolit đạt 27,45 mg/g ở nồng độ DB22 ban đầu là 150 mg/L, pH = 4 và thời gian tiếp xúc là 120 phút. Sự hấp phụ DB22 lên Mg/Al LDH-zeolit cũng phù hợp với mô hình động học bậc 1 và 2 với R^2 cao ($R^2 > 0,95$) và mô hình đẳng nhiệt Langmuir với $R^2 > 0,97$. Cơ chế hấp phụ DB22 lên Mg/Al LDH-zeolit chủ yếu là hấp phụ trên bề mặt thông qua lực hút tĩnh điện và lấp đầy lỗ rỗng.
TỪ KHÓA Direct Black 22 Hấp phụ Vật liệu tổ hợp Zeolit Hydroxit kép phân lớp	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.4715>

* Corresponding author. Email: tapvh@tnus.edu.vn

1. Giới thiệu

Trong ngành dệt may, việc cố định thuốc nhuộm vào vải chỉ đạt một phần (50-68%), vì vậy tạo ra nước thải có độ màu cao [1]. Thuốc nhuộm tổng hợp được phân loại thành nhiều nhóm khác nhau như thuốc nhuộm azo, thuốc nhuộm anthraquinon, thuốc nhuộm triarylmethine, thuốc nhuộm phthalocyanin, v.v. [2]. Trên thực tế cho thấy, các chất màu chính được sử dụng trong lĩnh vực dệt nhuộm là thuốc nhuộm azo (khoảng 70%), được đặc trưng bởi sự hiện diện của liên kết đôi giữa hai nguyên tử nitơ ($-N=N-$) [3]. Thuốc nhuộm azo và các sản phẩm phụ phân hủy yếm khí của chúng có thể gây đột biến, gây ung thư và độc hại đối với môi trường. Màu sắc cao cũng có thể ức chế quá trình quang hợp trong các vùng nước [1], [4]. Bên cạnh đó, thuốc nhuộm azo còn được sử dụng rộng rãi như một chất phụ gia trong các ngành công nghiệp khác như nhựa, giày da và các ngành công nghiệp giấy [5]. Direct Black 22 (DB22) là một trong những thuốc nhuộm azo anion phổ biến được sử dụng trong nhuộm sợi xenlulo như bông, len, visco, tơ nhân tạo và giấy. Nồng độ DB22 cao trong nước thải có thể hủy hoại môi trường do khả năng gây ung thư của nó cũng như độc tính, hàm lượng hữu cơ và màu sắc cao của DB22 [5]. Do đó, DB22 cần được xử lý trước khi thải ra môi trường.

Hiện nay, có nhiều phương pháp để khử màu và phân hủy thuốc nhuộm như đông tụ, lọc, điện hóa, quá trình oxy hóa fenton và phương pháp quang xúc tác... [6]. Bên cạnh đó, việc nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp hấp phụ trên các vật liệu mới, chi phí thấp là vấn đề đang được quan tâm nghiên cứu. Zeolit tự nhiên thuộc về dòng khoáng chất aluminosilicat đã được coi là chất hấp phụ hiệu quả để cố định các chất gây ô nhiễm trong nước và đất do chúng có dung tích trao đổi cation (CEC) cao, tồn tại phong phú trong tự nhiên [7]. Đặc biệt, các hydroxit kép phân lớp (LDHs) được kết hợp với zeolit đã trở thành chất hấp phụ hấp dẫn cao để loại bỏ các chất ô nhiễm, bao gồm cả chất ô nhiễm cation và anion từ nước và nước thải [8].

Mặc dù có nhiều ưu điểm nhưng cho đến nay các nghiên cứu sử dụng LDHs tổng hợp với zeolit (Mg/Al LDH-zeolit) làm chất hấp phụ thuốc nhuộm nói chung và DB22 nói riêng chưa được quan tâm nghiên cứu. Trong nghiên cứu này, vật liệu Mg/Al LDH-zeolit được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa được sử dụng làm chất hấp phụ DB22 trong nước thải. Đánh giá khả năng hấp phụ DB22 của vật liệu Mg/Al LDH-zeolit thông qua khảo sát các yếu tố ảnh hưởng như pH, thời gian hấp phụ và nồng độ DB22 ban đầu. Từ đó ước tính được dung lượng hấp phụ DB22 cực đại của Mg/Al LDH-zeolit.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Nguyên vật liệu

Các hóa chất sử dụng bao gồm: $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck), độ sạch >99%. DB22 (công thức phân tử $C_{44}H_{32}N_{13}Na_3O_{11}S_3$) được cung cấp bởi công ty Thiên Tân – Trung Quốc. Cấu trúc hóa học của DB22 được trình bày trong hình 1. Dung dịch DB22 được pha bằng nước siêu sạch, dung dịch gốc có nồng độ 150 mg/L tương đương nồng độ TOC: 41,5 mg/L.

Zeolit tự nhiên có kích thước hạt nhỏ hơn 1 mm được mua từ Nito Funka Kogyo K.K. (Nhật Bản).

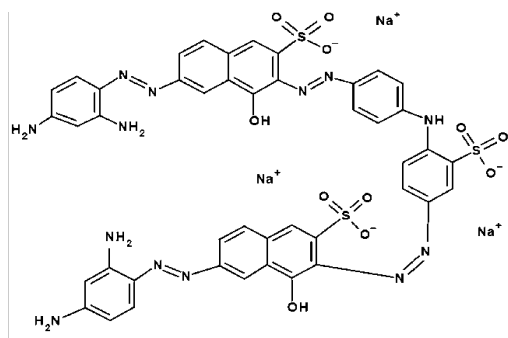
2.2. Tổng hợp vật liệu Mg/Al LDH-zeolit

Mg/Al LDH-zeolit được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Trong một cốc 400 mL, 100 mL dung dịch chứa 0,01 mol $Al(NO_3)_3$ và 0,02 mol $Mg(NO_3)_2$ được trộn với một lượng zeolit nhất định được tính theo tỷ lệ khối lượng LDH/zeolit là 3:7 với thời gian phản ứng là 4h ở nhiệt độ 80°C và tại pH = 11 bằng máy khuấy từ. Sau đó, chất rắn thu được được tách ra khỏi chất lỏng, rửa sạch, làm khô và bảo quản trong túi nhựa [9].

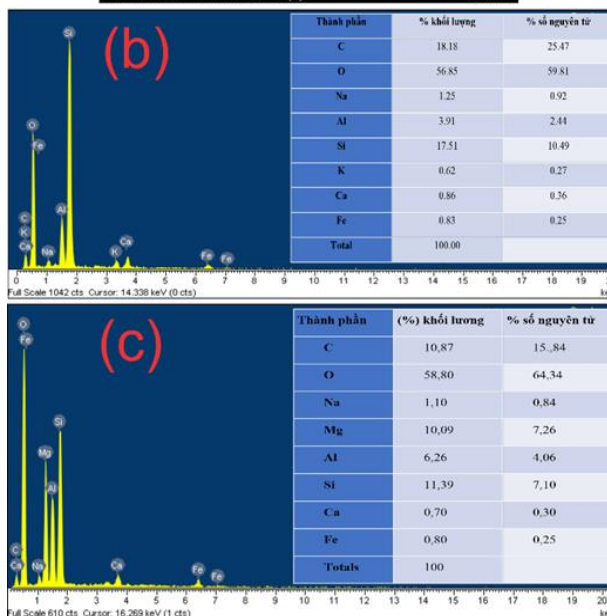
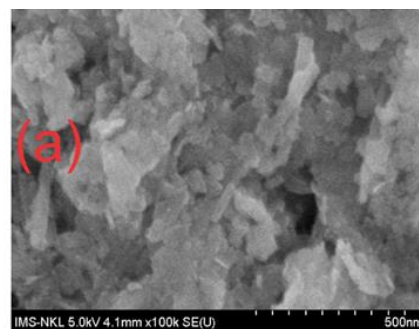
2.3. Đặc điểm của Mg/Al LDH-zeolit

Thể tích lỗ rỗng và diện tích bề mặt của Mg/Al LDH-zeolit được xác định bằng phương pháp Brunauer – Emmett – Teller (BET) sử dụng thiết bị SA 3000 (Coulter, USA). Các nhóm chức bề

mặt của vật liệu được xác định bằng cách sử dụng máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR-6300 hoạt động trong dải số sóng $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Tính chất hóa lý của vật liệu Mg/Al LDH-zeolit được xác định bởi máy quang phổ tán xạ năng lượng tia X (S-4800 - Hitachi, Nhật Bản) với kính hiển vi điện tử quét (SEM). Điểm đẳng điện (pH_{PZC}) thu được từ điểm giao của đường cong ΔpH với pH_i tại trục hoành [10].



Hình 1. Cấu trúc hóa học của Direct Black 22



Hình 2. Ảnh SEM của Mg/Al LDH-zeolit (a) và phổ EDX của zeolit (b), phổ EDX của Mg/Al LDH-zeolit (c)

2.4. Thí nghiệm hấp phụ

Để đánh giá khả năng hấp phụ DB22 của vật liệu Mg/Al LDH-zeolit, hàng loạt thí nghiệm hấp phụ theo mẻ được thực hiện trong bình tam giác 50 mL ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ DB22 của vật liệu Mg/Al LDH-zeolit ở các điều kiện ảnh hưởng của: pH dung dịch chất nhuộm màu, thời gian hấp phụ và nồng độ DB22 ban đầu ở điều kiện nào thì giá trị của điều kiện đó được điều chỉnh theo một thang, các giá trị khác cố định với hàm lượng chất hấp phụ 1,0 g/L; nồng độ DB22 ban đầu là 150 mg/L tương đương nồng độ tổng cacbon hữu cơ (TOC) là 41,5 mg/L. Các điều kiện khảo sát bao gồm: pH ($3\div 11$), thời gian hấp phụ ($10\div 360$ phút), và nồng độ TOC ban đầu ($6,25 \div 100$ mg/L). Các thí nghiệm hấp phụ thực hiện trên máy lắc với tốc độ 120 vòng/phút ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Sau khi hấp phụ, lắng, lọc và xác định nồng độ DB22 thông qua giá trị nồng độ TOC trong dung dịch trước và sau hấp phụ. Giá trị nồng độ TOC được xác định bằng phương pháp oxi hoá trong điều kiện nhiệt độ cao 1200°C và giàu oxy trên thiết bị Multi T/N (Model: Multi N/C 3100) tại phòng thí nghiệm Khoa Tài nguyên và Môi trường – Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên. Từ đó tính dung lượng hấp phụ TOC

theo phương trình (1) và hiệu suất hấp phụ TOC theo phương trình (2). Mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần, lấy kết quả trung bình để đánh giá. Số liệu được phân tích bằng phần mềm Excel, đồ thị và mô hình hấp phụ được thực hiện bằng phần mềm Origin 2019. Số liệu trên đồ thị được trình bày dưới dạng trung bình $\pm$ độ lệch chuẩn.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$H = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100\% \quad (2)$$

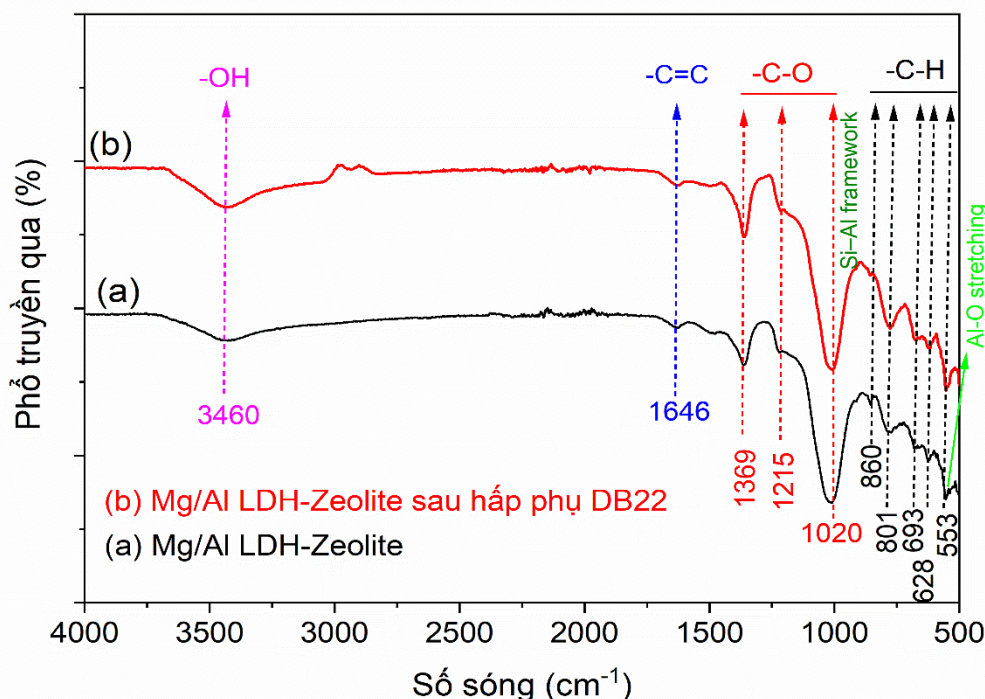
Trong đó: q : dung lượng hấp phụ của vật liệu (mg/g); C_o : nồng độ TOC ban đầu (mg/L); C_e : nồng độ TOC còn lại sau khi hấp phụ (mg/L); m : khối lượng chất hấp phụ (g); V : thể tích dung dịch DB22 (L).

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Đặc điểm bề mặt của vật liệu

Hình ảnh SEM của vật liệu (hình 2a) chỉ ra rằng hình thái bề mặt của Mg/Al LDH-zeolit có cấu trúc không đồng nhất, dạng hạt và có nhiều lỗ rỗng, khá xốp. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của vật liệu cũng cho thấy sự tương đồng với quan sát trên hình ảnh SEM với diện tích bề mặt của Mg/Al LDH-zeolit là 252,65 m²/g, thể tích lỗ rỗng: 0,13 cm³/g và kích thước hạt: 12,31 nm. Với kết quả này cho thấy, vật liệu Mg/Al LDH-zeolit có khả năng hấp phụ các chất hữu cơ khá tốt nhờ các lỗ rỗng trên bề mặt.

Để đánh giá độ tinh khiết của vật liệu, phổ EDX của zeolit và Mg/Al LDH-zeolit được xác định và thể hiện trong hình 2b, 2c. Kết quả trong hình 2b cho thấy, thành phần của zeolit bao gồm các phần tử C (18,18%), O (56,85%), Na (1,25%), Al (3,91%), Si (17,51%), Ca (0,86%), K (0,62%) và Fe (0,83%). Kết quả EDX của mẫu vật liệu Mg/Al LDH-zeolit (hình 2c) được xác nhận với sự đóng góp của các phần tử xuất hiện trong thành phần zeolit bao gồm C (10,87%), O (58,80%), Na (1,10%), Si (11,39%), Ca (0,7%), Fe (0,8%) và xuất hiện thêm phần tử Mg (10,09%). Phần tử Al (6,26%) cũng xuất hiện với % khối lượng tăng 1,6 lần. Kết quả EDX này chứng tỏ vật liệu Mg/Al LDH-zeolit đã được chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa.



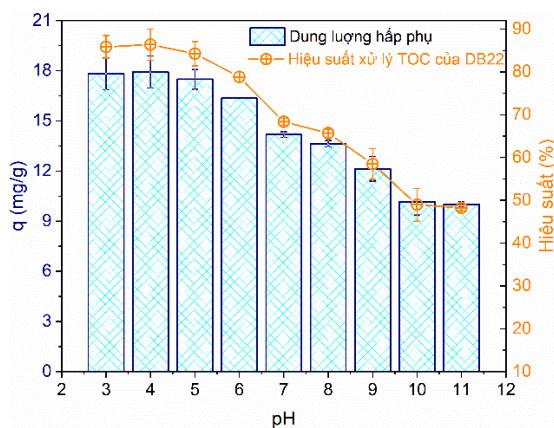
Hình 3. Phổ FTIR của Mg/Al LDH-zeolit trước và sau khi hấp phụ DB22

Xác định phổ hồng ngoại biến đổi (FTIR) sẽ hỗ trợ trong việc xác định định tính về cấu trúc hóa học của các nhóm chức có trên bề mặt vật liệu được nghiên cứu. Từ kết quả phổ hồng ngoại (hình 3) cho thấy, trên Mg/Al LDH-zeolit xuất hiện các nhóm chức như: dao động của nhóm O-H tại vị trí 3460 cm^{-1} ; dao động của nhóm C=C tại vị trí 1646 cm^{-1} ; dao động tại các vị trí 1369 cm^{-1} ; 1215 cm^{-1} và 1020 cm^{-1} được xác định là dao động của nhóm C-O. Sự xuất hiện của nhóm -CH tại các vị trí 860 cm^{-1} ; 801 cm^{-1} ; 693 cm^{-1} và 628 cm^{-1} cũng xuất hiện trên Mg/Al LDH-zeolit. Dao động tại vị trí 553 cm^{-1} xuất hiện trên Mg/Al LDH-zeolit được xác định là sự kéo dài của liên kết Al-O. Mặt khác, trên Mg/Al LDH-zeolit xuất hiện dao động mạnh tại vị trí 1020 cm^{-1} , có thể được chứng minh cho các chế độ uốn của khung Si – Al. Qua hình 3 cũng cho thấy, trên bề mặt Mg/Al LDH-zeolit sau hấp phụ DB22, ngoài các dao động đặc trưng của Mg/Al LDH-zeolit không thấy xuất hiện thêm dao động nào khác. Điều này chứng tỏ quá trình hấp phụ DB22 không tạo ra các liên kết mới.

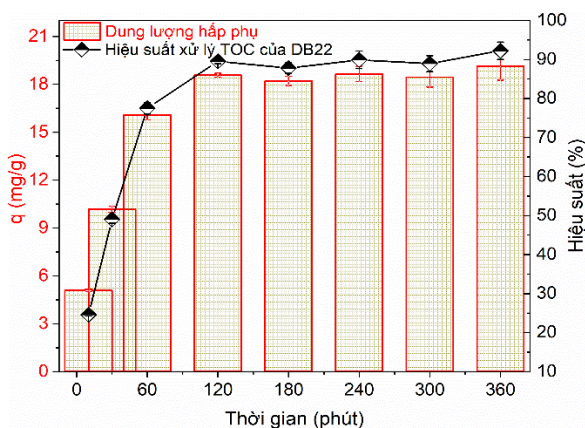
Điểm đẳng điện (pH_{PZC}) là một giá trị đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ các loại ion từ dung dịch lên bề mặt chất rắn. Kết quả xác định pH_{PZC} của vật liệu Mg/Al LDH-zeolit cho thấy bề mặt vật liệu có tính kiềm yếu ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 8,15$). Khi giá trị pH của dung dịch $< \text{pH}_{\text{PZC}}$, bề mặt vật liệu composit tích điện dương nên hấp phụ các anion tốt hơn. Ngược lại, khi pH của dung dịch $> \text{pH}_{\text{PZC}}$, bề mặt vật liệu composit tích điện âm, kết quả hấp phụ các cation tốt hơn [10]. Giá trị pH_{PZC} chính là cơ sở để giải thích rõ hơn cơ chế của quá trình hấp phụ DB22 và để xác định giá trị pH tối ưu cho quá trình hấp phụ DB22 trong nước trên vật liệu Mg/Al LDH-zeolit.

3.2. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ DB22 của Mg/Al LDH-zeolit

3.2.1. Ảnh hưởng của pH



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý DB22 bằng Mg/Al LDH-zeolit



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu quả xử lý DB22 bằng Mg/Al LDH-zeolit

Độ pH của dung dịch là một yếu tố quan trọng trong nghiên cứu hấp phụ để loại bỏ các chất hữu cơ và kim loại nặng trong môi trường nước vì nó ảnh hưởng lớn đến các dạng hấp phụ chiếm ưu thế và điện tích bề mặt của chất hấp phụ trong dung dịch. Do đó, pH dung dịch DB22 đã được khảo sát trong khoảng từ 3÷11.

Kết quả trên hình 4 cho thấy, khi tăng giá trị pH dung dịch thì dung lượng hấp phụ DB22 của Mg/Al LDH-zeolit có xu hướng giảm dần, dung lượng hấp phụ cao nhất tại pH = 4 với $q = 17,92\text{ mg/g}$ tương ứng với hiệu suất xử lý TOC đạt 86,37%. Điều này có thể được giải thích như sau: Mg/Al LDH-zeolit có giá trị pH_{PZC} là 8,15 cho thấy điện tích bề mặt của vật liệu là dương khi giá trị pH của dung dịch thấp hơn giá trị pH_{PZC} (8,15). Hơn nữa, DB22 trong dung dịch tồn tại ở dạng anion. Do đó, DB22 trong dung dịch lúc này bị hút tĩnh điện bởi bề mặt tích điện dương của Mg/Al LDH-zeolit nên dung lượng hấp phụ khá cao ở pH < 8 . Số lượng ion H^+ trong dung dịch tăng lên khi pH giảm, dẫn đến tương tác tĩnh điện mạnh hơn, do đó dung lượng hấp phụ cao nhất

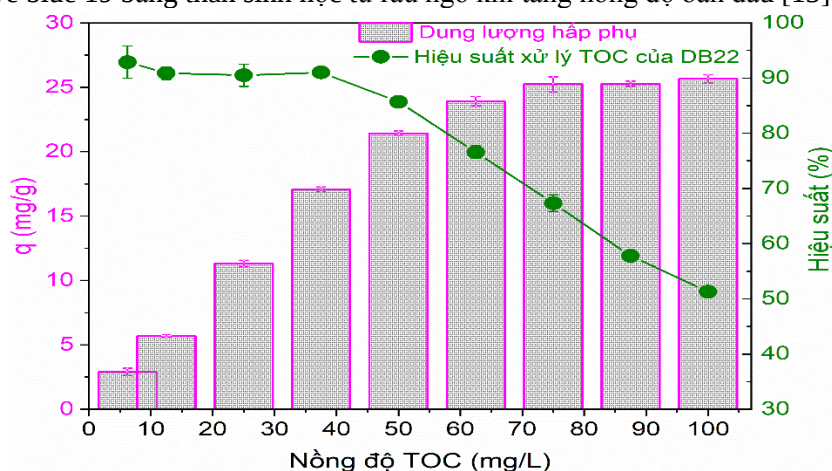
ở pH từ 3÷4. Ở pH >8, khả năng hấp phụ giảm mạnh là do sự gia tăng điện tích âm trên bề mặt vật liệu nên lực hút tĩnh điện giữa bề mặt Mg/Al LDH-zeolit và anion DB22 giảm, do đó trong môi trường kiềm thì khả năng hấp phụ DB22 của Mg/Al LDH-zeolit đều rất thấp. Điều này chứng tỏ rằng, cơ chế hấp phụ DB22 lên Mg/Al LDH-zeolit chủ yếu là hấp phụ trên bề mặt thông qua lực hút tĩnh điện giữa bề mặt Mg/Al LDH-zeolit tích điện dương với thuốc nhuộm azo anion và lấp đầy lỗ rỗng. Kết quả này cũng tương tự như kết quả nghiên cứu của các tác giả khác đã công bố. Tác giả Ayşe Dinçer và cộng sự (2019) cũng đã cho thấy giá trị pH = 3 là tối ưu khi hấp phụ chất nhuộm màu reactive black 5 bằng vỏ trứng [11]. Giá trị pH = 3 là pH hấp phụ tối ưu trong nghiên cứu hấp phụ chất nhuộm màu reactive red 21 (RR21) bằng than sinh học từ vỏ bưởi biến tính Fe₃O₄ [12].

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Từ kết quả trên hình 5 có thể kết luận rằng, thời gian hấp phụ có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp phụ DB22 lên bề mặt Mg/Al LDH-zeolit. Trong khoảng thời gian từ 10÷120 phút đầu dung lượng hấp phụ DB22 của vật liệu tăng tương đối nhanh (hiệu suất xử lý TOC tăng từ 24,6% đến 89,52%) và dần ổn định trong khoảng thời gian 120÷300 phút. Kết quả cũng cho thấy ở t = 120 phút, dung lượng hấp phụ DB22 của Mg/Al LDH-zeolit là 18,58 mg/g với hiệu suất xử lý TOC là 89,52%. Theo thuyết hấp phụ đẳng nhiệt thì các phân tử chất bị hấp phụ khi đã hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ vẫn có thể di chuyển ngược lại, liên quan đến yếu tố thời gian tiếp xúc giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, thời gian ngắn thì chưa đủ đến các trung tâm hoạt động trên bề mặt chất hấp phụ được “lấp đầy” bởi DB22. Ngược lại, khi thời gian dài thì lượng chất bị hấp phụ tích tụ trên bề mặt chất hấp phụ càng nhiều, tốc độ di chuyển ngược lại vào trong nước càng lớn nên hiệu quả hấp phụ gần như không tăng và dần đạt đến trạng thái cân bằng. Kết quả trên cho thấy, thời gian hấp phụ tối ưu cho nghiên cứu này là 120 phút.

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ DB22 ban đầu

Kết quả trên hình 6 cho thấy, nồng độ dung dịch ban đầu càng cao thì hiệu suất xử lý TOC của DB22 càng giảm, ngược lại dung lượng hấp phụ DB22 lại tăng. Kết quả này cũng phù hợp với phương trình (1) và (2). Có thể giải thích như sau: khi nồng độ DB22 ban đầu còn thấp các trung tâm hoạt động trên bề mặt Mg/Al LDH-zeolit vẫn chưa được lấp đầy bởi DB22 nên hiệu suất hấp phụ của vật liệu cao. Do đó, càng tăng nồng độ DB22 thì hiệu suất hấp phụ của vật liệu sẽ giảm. Tuy nhiên, đến một thời điểm nào đó, khi các trung tâm trên đã được che phủ bởi DB22 thì bề mặt Mg/Al LDH-zeolit trở nên bão hòa. Kết quả nghiên cứu này cũng phù hợp với kết quả của các nghiên cứu trước đây đã công bố. Degermenci và cộng sự (2019) đã chỉ ra sự giảm hiệu quả xử lý Reactive blue 19 bằng than sinh học từ râu ngô khi tăng nồng độ ban đầu [13].



Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ DB22 ban đầu đến hiệu quả xử lý DB22 bằng Mg/Al LDH-zeolit

3.3. Mô hình động học hấp phụ DB22 bằng Mg/Al LDH-zeolit

Mô hình động học bậc 1, bậc 2 và Elovich được sử dụng để phân tích dữ liệu thí nghiệm cho các mô hình động học và được thể hiện lần lượt qua các phương trình (3), (4) và (5). Từ các mô hình này, dữ liệu được chạy bằng phần mềm Origin 2019 để có được các giá trị được trình bày trong bảng 1.

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

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

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (5)$$

Trong đó, q_t (mg/g) và q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ tương ứng ở thời điểm t (phút) và ở thời điểm cân bằng của quá trình hấp phụ. Giá trị k_1 (phút⁻¹) and k_2 (g.mg⁻¹.phút⁻¹) là hằng số tốc độ của phương trình động học bậc 1 và bậc 2 tương ứng; α (mg/g.phút) là tốc độ hấp phụ ban đầu và β (g/mg) là hằng số hấp phụ của mô hình Elovich.

Dựa vào các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dung lượng hấp phụ DB22 của Mg/Al LDH-zeolit, mô hình động học bậc 1, động học bậc 2 và mô hình Elovich được xác lập. Kết quả được thể hiện trong hình 7.

Kết quả trong bảng 1 cho thấy: Các hệ số tương quan R^2 trong các phương trình động học bậc 1 và bậc 2 của quá trình hấp phụ DB22 khá cao ($R^2 > 0,959$). Khi so sánh giá trị dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (q_m) tính theo mô hình và theo thực nghiệm cho thấy giá trị q_m theo mô hình động học bậc 1 và bậc 2 có giá trị đều gần với giá trị thực nghiệm. Như vậy quá trình hấp phụ phù hợp với mô hình động học bậc 1 và bậc 2 hơn so với mô hình Elovich. Điều này chứng tỏ rằng, quá trình hấp phụ DB22 lên Mg/Al LDH-zeolit phù hợp hơn với mô hình động học bậc 1 và 2: tốc độ hấp phụ của vật liệu tại thời điểm t phụ thuộc vào bình phương dung lượng đã hấp phụ, nghĩa là tốc độ hấp phụ sẽ giảm rất nhanh khi tiến tới cân bằng.

3.4. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ DB22 bằng Mg/Al LDH-zeolit

Đường đẳng nhiệt hấp phụ là mô hình toán học mô tả sự phân bố hàm lượng DB22 trong nước, dựa trên các giả định liên quan đến đồng nhất/ không đồng nhất của vật liệu hấp phụ. Dựa vào khảo sát ảnh hưởng của nồng độ DB22 đến hiệu quả xử lý bằng Mg/Al LDH-zeolit, xây dựng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich để tính toán các thông số động học hấp phụ. Kết quả được thể hiện trên hình 8 và bảng 2.

Bảng 1. Các thông số của các mô hình động học hấp phụ DB22 bằng Mg/Al LDH-zeolit

Mô hình động học bậc 1			Mô hình động học bậc 2			Mô hình Elovich			$q_{e,exp}$ (mg/g)
$q_{m,cal}$ (mg/g)	k_1 (phút ⁻¹)	R^2	$q_{m,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.phút)	R^2	α	β	R^2	
18,77	0,02913	0,9911	20,95	0,0018	0,9649	1,9523	0,2529	0,8906	18,66

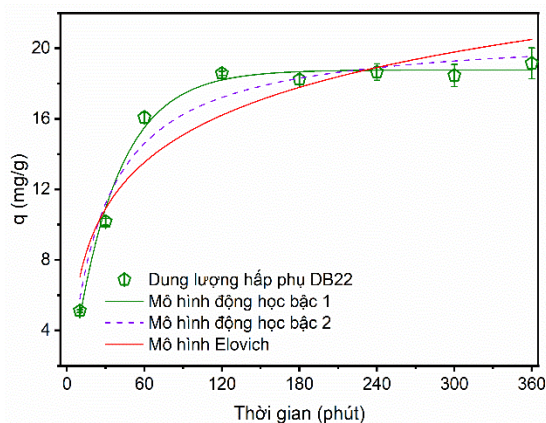
Bảng 2. Các thông số của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ DB22 bằng Mg/Al LDH-zeolit

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich			$q_{e,exp}$ (mg/g)
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	$1/n$	R^2	
27,45	0,0154	0,9743	1,6856	0,6151	0,9392	25,24

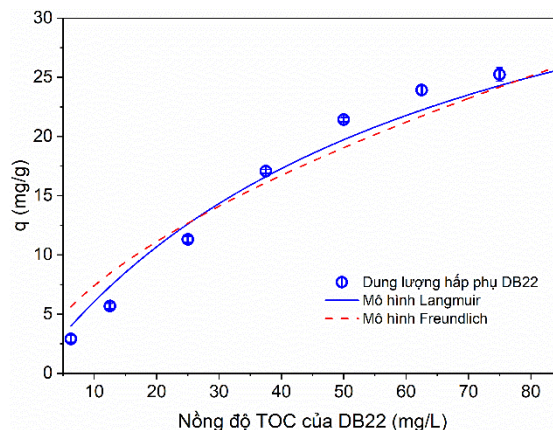
Sự phù hợp giữa lý thuyết và thực nghiệm của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ DB22 bằng Mg/Al LDH-zeolit được quyết định dựa trên 3 yếu tố: Hệ số tương quan R^2 giữa các giá trị thực nghiệm và mô hình đề xuất; Hệ số n trong mô hình đẳng nhiệt Freundlich: $0,1 < 1/n < 1$ sẽ thuận lợi cho quá trình hấp phụ [14]; Tham số Langmuir R_L : $0 < R_L < 1$ sẽ là dạng thuận lợi, với $R_L = 1/(1+K_L C_0)$ [15].

Từ các kết quả thu được trong bảng 2, nhận thấy các hệ số tương quan R^2 khá cao cho cả hai mô hình Langmuir và Freundlich ($R^2 > 0,90$); các giá trị tham số cân bằng R_L và hệ số $1/n$ đều nằm trong khoảng thuận lợi cho quá trình hấp phụ. Như vậy, hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Langmuir và Freundlich là các mô hình thuận lợi mô tả quá trình hấp phụ BD22 lên Mg/Al LDH-zeolit, với giả định rằng bề mặt hấp phụ chỉ có thể xảy ra ở lớp đơn lớp bề mặt và sự hấp phụ xảy ra đồng nhất [15].



Hình 7. Mô hình động học hấp phụ DB22 bằng Mg/Al LDH-zeolit



Hình 8. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ DB22 bằng Mg/Al LDH-zeolit

Quá trình hấp phụ BD22 lên Mg/Al LDH-zeolit tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich. Khi so sánh với kết quả nghiên cứu của các tác giả khác cho thấy, sử dụng phương pháp hấp phụ để xử lý chất nhuộm màu azo cho hiệu quả xử lý cao hơn. Cụ thể, sử dụng lò phản ứng kỵ khí (UASB) để xử lý DB22 thì hiệu suất xử lý COD của DB22 chỉ đạt 59 - 78% [16]. Sử dụng chất xúc tác là xi kềm (Zn-S) cho quá trình ozon hóa DB22 cho hiệu suất xử lý COD lớn nhất đạt 76% [17]. Bằng cách sử dụng các lò phản hàng loạt theo trình tự kỵ khí - hiếu khí - yếm khí để loại bỏ DB22 trong dung dịch, kết quả cho thấy hiệu quả xử lý COD và thuốc nhuộm cao hơn 76% [18].

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, từ zeolit tự nhiên và các hydroxit kép phân lớp Mg/Al đã chế tạo thành công vật liệu tổ hợp Mg/Al LDH-zeolit bằng phương pháp đồng kết tủa. Vật liệu Mg/Al LDH-zeolit có khả năng hấp phụ DB22 với hiệu suất xử lý TOC lên tới hơn 92%. Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến hiệu quả hấp phụ DB22 trên Mg/Al LDH-zeolit đã tìm ra được các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ tại pH = 4 và thời gian hấp phụ là 120 phút. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là mô hình thuận lợi mô tả quá trình hấp phụ DB22 trên Mg/Al LDH-zeolit, với hệ số tương quan R^2 khá cao ($R^2 > 0,97$). Quá trình hấp phụ DB22 trên Mg/Al LDH-zeolit phù hợp hơn với mô hình động học bậc 2. Cơ chế hấp phụ DB22 trên Mg/Al LDH-zeolit chủ yếu là hấp phụ trên bề mặt thông qua lực hút tĩnh điện và lấp đầy lỗ rỗng. Sử dụng phương pháp hấp phụ cho hiệu suất xử lý TOC của DB22 cao hơn hẳn các phương pháp khác như phương pháp vi sinh, phương pháp ozon hóa.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ từ nguồn kinh phí khoa học công nghệ của Bộ Giáo dục và Đào tạo cho đề tài mã số B.2020-SP2-01. Chủ trì thực hiện Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] A. B. Dos Santos, F. J. Cervantes, and J. B. van Lier, "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, pp. 2369-2385, 2007.
- [2] F. Gökçen and T. A. Özbelge, "Enhancement of biodegradability by continuous ozonation in acid red-151 solutions and kinetic modeling," *Chem. Eng. J.*, vol. 114, pp. 99-104, 2005.

- [3] A. Ö. Yildirim, Ş. Gül, O. Eren, and E. Kuşvuran, "A comparative study of ozonation, homogeneous catalytic ozonation, and photocatalytic ozonation for C.I. reactive red 194 azo dye degradation," *Clean - Soil, Air, Water.*, vol. 39, pp. 795-805, 2011.
- [4] F. P. Van der Zee and S. Villaverde, "Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes - a short review of bioreactor studie," *Water Res.*, vol. 39, pp. 1425-1440, 2005.
- [5] F. Fahmi, C. Z. A. Abidin, and N. R. Rahmat, "Multi-stage ozonation and biological treatment for removal of azo dye industrial effluen," *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, vol. 1, pp. 193-198, 2013.
- [6] S. P. Ghuge and A. K. Saroha, "Catalytic ozonation of dye industry effluent using mesoporous bimetallic Ru-Cu/SBA-15 catalyst," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 118, pp. 125-132, 2018.
- [7] S. Bashir, M. Shaaban, Q. Hussain, S. Mehmood, J. Zhu, Q. Fu, O. Aziz, and H. Hu, "Influence of organic and inorganic passivators on Cd and Pb stabilization and microbial biomass in a contaminated paddy soil," *Soils Sediments*, vol. 18, pp. 2948-2959, 2018.
- [8] Y. Yuan, X. Zhang, Y. Lei, Y. Jiang, Z. Xu, S. Zhang, J. Gao, and S. Zhao, "Nitrogen removal by modified zeolites coated with Zn-layered double hydroxides (Zn-LDHs) prepared at different molar ratios," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 87, pp. 73-82, 2018.
- [9] V. M. Dang, H. T. Van, D. V. Nguyen, T. M. H. Duong, T. B. H. Nguyen, T. T. Nguyen, T. N. H. Tran, T. K. Hoang, T. P. Tran, L. H. Nguyen, and M. N. Chu, "Enhancement of exchangeable Cd and Pb immobilization in contaminated soil using Mg/Al LDH-zeolite as an effective adsorbent," *RSC Advances*, vol. 11, no. 28, pp. 17007-17019, 2021.
- [10] M. Kosmulski, "The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 251, pp. 115-138, 2018.
- [11] A. Dinçer, M. Sevilcik, and T. Aydemir, "Optimization, isotherm and kinetics studies of the adsorption of azo dyes on eggshell membrane," *Int. J. Chem. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 52-60, 2019.
- [12] V. H. Nguyen, H. T. Van, V. Q. Nguyen, X. V. Dam, L. P. Hoang, and L. T. Ha, "Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticle Biochar Derived from Pomelo Peel for Reactive Red 21 Adsorption from Aqueous Solution," *Journal of Chemistry*, vol. 2020, pp. 1-12, 2020.
- [13] G. D. Degermenci, N. Değermenci, V. Ayvaoğlu, E. Durmaz, D. Çakır, and E. Akan, "Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies," *J. Cleaner Production*, vol. 225, pp. 1220-1229, 2019.
- [14] Y. S. Ho and G. McKay, "A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 76, no. 4, pp. 332-340, 1998.
- [15] Y. S. Ho and C. C. Wang, "Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern," *Process Biochem.*, vol. 39, no. 6, pp. 761-765, 2004.
- [16] J. R. S. Carvalho, F. M. Amaral, L. Florencio, M. T. Kato, T. P. Delforno, and S. Gavazza, "Microaerated UASB reactor treating textile wastewater: The core microbiome and removal of azo dye Direct Black 22," *Chemosphere*, vol. 242, 2020, Art. no. 125157.
- [17] N. T. Hien *et al.*, "Heterogeneous catalyst ozonation of Direct Black 22 from aqueous solution in the presence of metal slags originating from industrial solid wastes," *Separation and Purification Technology*, vol. 233, 2020, Art. no. 115961.
- [18] M. Osmar, B. Rhayssa, H. Fernando, F. Lourdinha, T. K. Mario, and G. Savia, "Coupling intermittent micro-aeration to anaerobic digestion improves tetra-azo dye Direct Black 22 treatment in sequencing batch reactors," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 146, pp. 369-378, 2019.