

## POTENTIAL APPLICATION OF ZEOLITE/MNPS COMPOSITE FOR THE REMOVAL OF CRYSTAL VIOLET IN AQUEOUS SOLUTION

Tran Nguyen Phuong Lan<sup>1\*</sup>, Duong Thi My Tuyen<sup>1</sup>, Ly Kim Phung<sup>1</sup>, Phung Thi Hang<sup>1</sup>, Cao Luu Ngoc Hanh<sup>1</sup>, Tran Thi Minh Thu<sup>2</sup>, Nguyen Minh Nhut<sup>1</sup>, Nguyen Thi Nhu Y<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Can Tho University, <sup>2</sup>Can Tho University of Technology

| ARTICLE INFO                 | ABSTRACT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Received:</b> 23/9/2023   | This research introduced a simple synthesis of zeolite/MNPs composite at conditions as follows: a weight ratio of MNPs:zeolite = 1:4 (w/w), a volume ratio of ethanol:H <sub>2</sub> O = 1:10 (v/v), 5 mL tetraethyl orthosilicate (TEOs), 90°C and 4 hours. Some analysis methods such as XRD, FTIR and SEM were used to determine the presence of MNPs and zeolite with the uniform shape, size and distribution. The chemical composition was analyzed using XRF with the content of SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> of 41.11%; 27.75% and 30.78%, respectively. Moreover, the evaluation of crystal violet (CV) removal was implemented at pH ~ 7, CV dosage of 0.75 g/L, initial CV concentration of 100 mg/L and contact time of 30 minutes, the adsorption capacity and efficiency were 103.37 mg/g and 70.64%, respectively. The CV adsorption fitted with the Sips isotherm model and Elovich kinetic model. The adsorption mechanism is mainly to adsorb on the surface heterogeneously and a physical adsorption. The CV adsorption efficiency decreases from 70.64% to 42.26% after 5 cycles. The above results also reveal a potential application of zeolite/MNPs composite towards the wastewater treatment including organic dyes. |
| <b>Revised:</b> 17/10/2023   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Published:</b> 18/10/2023 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>KEYWORDS</b>              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Adsorption                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Crystal violet               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Sips isotherm model          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Tetraethyl orthosilicate     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Zeolite/MNPs                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |

## TIỀM NĂNG ỨNG DỤNG VẬT LIỆU COMPOSITE ZEOLITE/MNPS XỬ LÝ CRYSTAL VIOLET TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Trần Nguyễn Phương Lan<sup>1</sup>, Dương Thị Mỹ Tuyền<sup>1</sup>, Lý Kim Phụng<sup>1</sup>, Phùng Thị Hằng<sup>1</sup>, Cao Lưu Ngọc Hạnh<sup>1</sup>, Trần Thị Minh Thu<sup>2</sup>, Nguyễn Minh Nhựt<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Như Ý<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Cần Thơ, <sup>2</sup>Trường Đại học Kỹ thuật Công nghệ Cần Thơ

| THÔNG TIN BÀI BÁO                  | TÓM TẮT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ngày nhận bài:</b> 23/9/2023    | Nghiên cứu này giới thiệu quy trình tổng hợp composite zeolite/MNPs đơn giản ở điều kiện tổng hợp: tỷ lệ khối lượng giữa MNPs:zeolite = 1:4 (w/w), tỷ lệ ethanol:H <sub>2</sub> O = 10:1 (v/v), 5 mL tetraethyl orthosilicate (TEOs), 90°C và 4 giờ. Các phương pháp phân tích XRD, FTIR và SEM nhằm xác định sự hiện diện của MNPs và zeolite với hình dạng, kích thước và sự phân bố khá đồng đều. Thành phần hóa học của composite được phân tích bằng XRF với hàm lượng SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> và Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> là 41,11%; 27,75% và 30,78%. Đánh giá khả năng xử lý crystal violet (CV) được thực hiện ở điều kiện pH ~ 7, khối lượng composite 0,75 g/L, nồng độ CV 100 mg/L và thời gian 30 phút, dung lượng và hiệu suất hấp phụ lần lượt là 103,37 mg/g và 70,64%. Quá trình hấp phụ CV phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Sips và mô hình động học Elovich. Cơ chế của quá trình là hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất và hấp phụ vật lý. Hiệu suất hấp phụ CV của composite giảm từ 70,64% đến 42,26% sau 5 chu kỳ. Các kết quả trên cũng cho thấy tiềm năng ứng dụng của composite zeolite/MNPs trong xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm hữu cơ. |
| <b>Ngày hoàn thiện:</b> 17/10/2023 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>Ngày đăng:</b> 18/10/2023       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>TỪ KHÓA</b>                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Hấp phụ                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Crystal violet                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Mô hình đẳng nhiệt Sips            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Tetraethyl orthosilicate           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Zeolite/MNPs                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.8805>

\* Corresponding author. Email: [tnplan@ctu.edu.vn](mailto:tnplan@ctu.edu.vn)

## 1. Giới thiệu

Ô nhiễm nguồn nước ngày càng trở nên nghiêm trọng hơn, trong đó ô nhiễm thuốc diệt nhuộm sẽ gây mất mỹ quan và ảnh hưởng lớn đến môi trường sinh thái. Crystal violet (CV) là thuốc nhuộm cation được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp dệt nhuộm, khi tiếp xúc trực tiếp có thể gây nguy hại cho sinh vật và con người như đột biến, nhiễm trùng máu, và ung thư [1], [2]. Các phương pháp xử lý nước thải hiện nay là phương pháp hóa học, xúc tác, hấp phụ,...; trong đó, hấp phụ là phương pháp phổ biến do xử lý ô nhiễm hiệu quả, quy trình đơn giản và giá thành hợp lý [3]. Vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (MNPs) được nghiên cứu và ứng dụng trong xử lý ô nhiễm nguồn nước do diện tích bề mặt riêng lớn, dễ thu hồi, nhưng hạn chế là dễ bị kết tụ và oxy hóa nên chúng thường được chức năng hóa bề mặt nhằm khắc phục các nhược điểm trên [4], [5]. Zeolite với cấu trúc rỗng xốp và có khả năng xử lý hiệu quả các loại thuốc nhuộm và kim loại nặng; nhưng zeolite có kích thước hạt nhỏ nên rất khó thu hồi sau khi hấp phụ [6] – [8]. Sự kết hợp giữa zeolite và MNPs nhằm tăng cường khả năng xử lý của chúng đối với thuốc nhuộm và thu hồi vật liệu dễ dàng bằng từ trường ngoài. Nhiều công trình nghiên cứu đã tổng hợp composite từ MNPs và zeolite để xử lý thuốc nhuộm funshin,  $\text{Zn}^{2+}$  và methylene blue [3], [9]. Nghiên cứu này nhằm tổng hợp zeolite/MNPs dựa trên tiền chất tetraethyl orthosilicate (TEOs) bằng sự dính kết bề mặt. Khả năng hấp phụ CV của composite được đánh giá và cơ chế của quá trình hấp phụ được dự đoán bằng các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich, Sips, Temkin và Redlich-Peterson và động học giả kiến bậc 1, bậc 2, Elovich, động học khuếch tán nội hạt.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Hoá chất

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu có độ tinh khiết cao và có nguồn gốc từ Xilong như iron (III) chloride hexahydrate 99%, iron (II) chloride tetrahydrate 98%, ammonia hydroxide 25-28%, sodium hydroxide 96%, bột nhôm 97%, TEOs 98%, ethanol 96%, hydrochloric acid 36-38%, potassium hydroxide 90%, CV 99% và potassium chloride 99%.

### 2.2. Tổng hợp vật liệu composite zeolite/MNPs

Quy trình tổng hợp MNPs được thực hiện bằng phương pháp đồng kết tủa ở tỷ lệ mol  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}:\text{NH}_3 = 1:2:8$ ,  $80^\circ\text{C}$ , 1 giờ, khuấy 300 rpm và sục khí  $\text{N}_2$  [10]. Zeolite được tạo thành với tỷ lệ mol  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$ ,  $90^\circ\text{C}$ , 4 giờ [6]. Quy trình tổng hợp composite zeolite/MNPs được kế thừa và phát triển thêm ở phần tạo thành zeolite từ tiền chất TEOs [11] và được thực hiện ở tỷ lệ khối lượng MNPs:zeolite = 1:4 (w/w). Hỗn hợp ethanol: $\text{H}_2\text{O}$  với tỷ lệ 10:1 (v/v), a (g) MNPs, 5 mL dung dịch TEOs và 25 mL dung dịch NaOH 10% được siêu âm trong 30 phút. Dung dịch  $\text{NaAlO}_2$  (25 mL) được phối trộn vào dung dịch trên để thu được hỗn hợp gel. Sau 2 giờ khuấy ở  $50^\circ\text{C}$ , hỗn hợp này được gia nhiệt đến  $90^\circ\text{C}$  và khuấy 4 giờ. Hỗn hợp huyền phù được lọc rửa với nước cất và ethanol 96% đến pH trung tính, sau khi sấy thu được zeolite/MNPs. Vật liệu MNPs/ $\text{SiO}_2$  được tổng hợp tương tự như quy trình trên nhưng chỉ dừng lại ở phần thủy phân TEOs trong dung dịch NaOH và siêu âm trong 30 phút. Sản phẩm được tách, rửa đến pH trung tính và sấy để thu được MNPs/ $\text{SiO}_2$  và là mẫu đối chứng để đánh giá hiệu quả hấp phụ CV so với MNPs và zeolite/MNPs.

### 2.3. Đánh giá tính chất của vật liệu composite zeolite/MNPs

Các phương pháp phân tích được sử dụng: nhiễu xạ tia X (XRD) (Empyrean, PANalytical), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) (MIR/NIR Frontier, PerkinElmer), diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ rỗng (BET) (Nova 1000e), quang phổ huỳnh quang tia X (XRF, XRF-1800), kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM) (Hitachi S-4800) để xác định đặc trưng và cấu trúc của zeolite/MNPs.

#### 2.4. Đánh giá hiệu quả xử lý CV của composite zeolite/MNPs

Điểm đẳng điện của zeolite/MNPs ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) được xác định bằng sự chênh lệch pH giữa dung dịch trước và sau khi ngâm 0,02 g composite trong 20 mL dung dịch KCl 0,1 M, pH của dung dịch được điều chỉnh từ 2–12 bằng KOH 0,1 M hoặc HCl 0,1 M sau 24 giờ. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ CV: pH 5–9; khối lượng vật liệu 0,25–2,0 (g/L); nồng độ dung dịch 10–200 (mg/L); và thời gian 15–2880 (phút). Ảnh hưởng của pH được thực hiện tại pH 5–9, khối lượng vật liệu 1,0 (g/L), nồng độ dung dịch 25 (mg/L) và thời gian 30 (phút); các yếu tố còn lại được khảo sát tương tự. Các thí nghiệm của nghiên cứu được lặp lại tối thiểu ba lần để đảm bảo độ chính xác của phép đo. Nồng độ CV trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng thiết bị UV–2800 ở bước sóng  $\lambda = 590$  nm. Dung lượng hấp phụ  $q_t$  (mg/g) và hiệu suất hấp phụ  $H$  (%) được tính toán:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

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

với  $C_o$  (mg/L) và  $C_t$  (mg/L): nồng độ ban đầu và nồng độ ở thời gian  $t$ ;  $V$  (L) là thể tích dung dịch và  $m$  (g) là khối lượng chất hấp phụ. Quá trình giải hấp phụ CV của zeolite/MNPs được thực hiện với dung dịch NaOH 0,5 M ở tỷ lệ rắn:lỏng = 0,75:1 (w/v) trong 30 phút [12]. Sau khi giải hấp, composite được rửa đến pH trung tính và sấy. Điều kiện thí nghiệm về khả năng tái sử dụng dựa trên điều kiện tối ưu của quá trình hấp phụ.

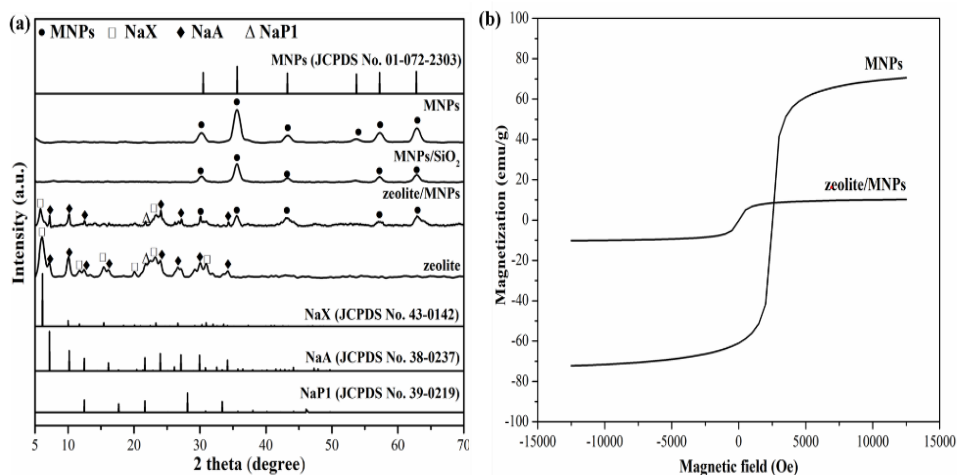
### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Tính chất của MNPs, zeolite và composite zeolite/MNPs

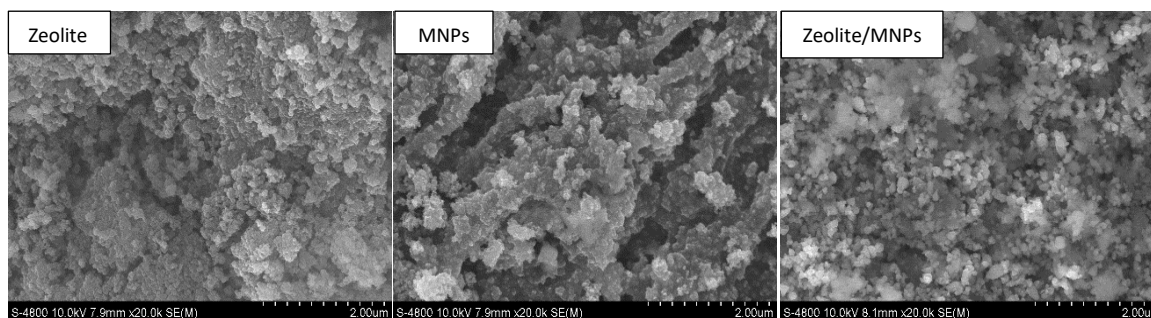
Hình 1a trình bày các peak đặc trưng của MNPs ở góc 2 theta:  $30,48^\circ$ ;  $35,63^\circ$ ;  $43,25^\circ$ ;  $57,22^\circ$  và  $62,79^\circ$ , phù hợp với thể chuẩn (JCPDS, 01–072–2303) có cường độ nhiễu xạ ổn định chứng tỏ MNPs có cấu trúc spinel nghịch đảo với cấu trúc lập phương tâm mặt [10]. Cường độ peak của MNPs/SiO<sub>2</sub> giảm so với MNPs và không thấy các peak đặc trưng của SiO<sub>2</sub>, chứng tỏ SiO<sub>2</sub> chủ yếu ở dạng vô định hình [13]. Các peak đặc trưng cho SiO<sub>2</sub> xuất hiện ở một dãy rộng với góc 2 theta:  $10\text{--}20^\circ$  nhưng cường độ không cao [11]. Zeolite và zeolite/MNPs được tổng hợp trong nghiên cứu này có các peak đặc trưng và phù hợp với thể chuẩn của zeolite NaX, NaA và NaP1 tương ứng (JCPDS, 38–0237, JCPDS, 43–0142 và JCPDS 39–0219) [14]. Các đỉnh nhiễu xạ của zeolite được tìm thấy ở các góc 2 theta:  $6,12^\circ$  và  $23,31^\circ$  (zeolite NaX);  $7,18^\circ$ ;  $10,17^\circ$ ;  $12,46^\circ$ ;  $23,99^\circ$ ,  $29,94^\circ$  và  $34,18^\circ$  (zeolite NaA);  $21,67^\circ$  (zeolite NaP1). Đối với composite zeolite/MNPs, cường độ của các peak đặc trưng cho zeolite giảm đồng loạt, một vài đỉnh nhiễu xạ bị mất đi tại góc 2 theta  $11,73^\circ$  và  $20,07^\circ$  (zeolite NaX) và  $16,11^\circ$  (zeolite NaA) có thể là do sự che chắn của các hạt MNPs. Nhìn chung, các peak đặc trưng của MNPs và zeolite đều xuất hiện với cường độ khá cao và rõ ràng, chứng minh sự hiện diện đồng thời của MNPs và zeolite trong composite. Zeolite/MNPs và MNPs có tính thuận từ và độ từ hóa bão hòa lần lượt là 10,22 emu/g và 72,23 emu/g (Hình 1b), độ từ hóa bão hòa này giảm là vì MNPs được dính kết lên zeolite và phù hợp với nghiên cứu về MNPs/zeolite/cellulose ( $\sim 13$  emu/g) [8].

Hình thái của MNPs, zeolite và zeolite/MNPs (Hình 2) cho thấy có sự kết tụ giữa các hạt MNPs hình cầu là do kích thước của chúng rất nhỏ [11]. Sự xuất hiện đồng thời của các loại zeolite NaX, NaA và NaP1 dẫn đến hình dạng và cấu trúc đặc trưng riêng của mỗi loại zeolite sẽ không được thể hiện rõ ràng [15]. Zeolite/MNPs có dạng hình cầu, kích thước và độ phân bố hạt khá đồng đều, ổn định và không có sự kết tụ so với MNPs. Thành phần hóa học của composite được xác định bằng XRF gồm SiO<sub>2</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lần lượt là 41,11%; 27,75%; 30,78% và thành phần khác chiếm 0,36%. Kết quả này cho thấy composite có sự tồn tại của các thành phần chính cấu tạo nên zeolite và phần trăm MNPs phù hợp với tỷ lệ phối trộn ban đầu, chứng tỏ MNPs vẫn

được bảo toàn sau khi tổng hợp. Cơ chế đính kết giữa MNPs và zeolite được đề xuất như sau: Các hạt MNPs tạo thành có bề mặt kỵ nước và có sự kết tụ giữa các hạt, được chức năng hóa bằng vật liệu  $\text{SiO}_2$  qua quá trình sol-gel (TEOs bị thủy phân trong NaOH), xảy ra sự tương tác ion giữa  $\text{Si}^{4+}$  và MNPs tạo nên liên kết Si-O-MNPs. Khi dung dịch  $\text{NaAlO}_2$  được thêm vào dung dịch, zeolite hình thành và đính kết với các hạt MNPs tạo thành vật liệu zeolite/MNPs [16].



**Hình 1.** Kết quả XRD của MNPs; MNPs/SiO<sub>2</sub>, zeolite/MNPs và zeolite (a) và Đường cong từ hóa của zeolite/MNPs và MNPs (b)

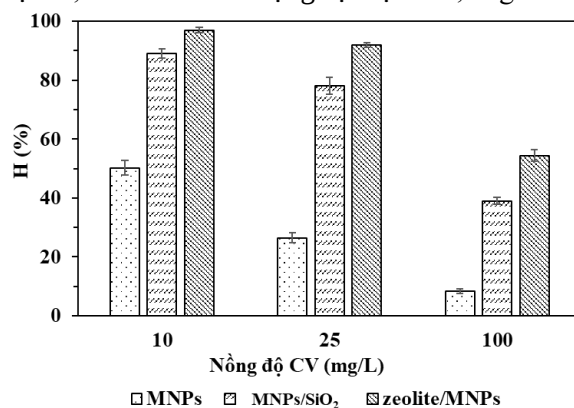


**Hình 2.** Kết quả SEM của vật liệu zeolite, MNPs và composite zeolite/MNPs

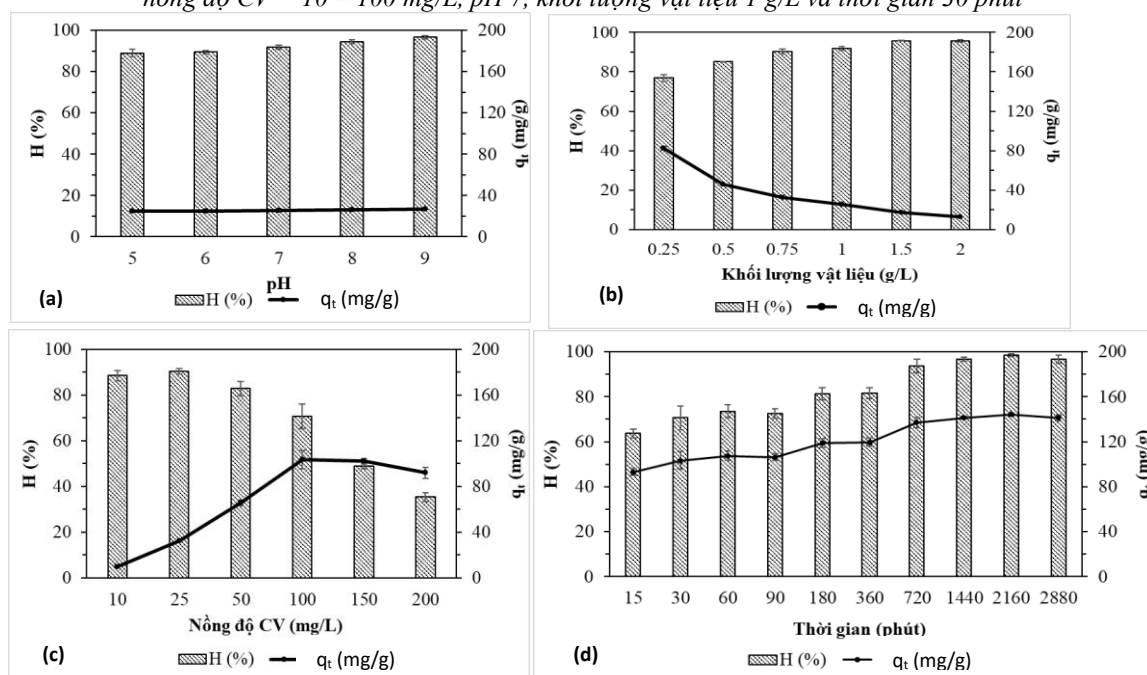
### 3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ CV của composite zeolite/MNPs

Điểm đẳng điện của zeolite/MNPs là 6,33, có nghĩa là bề mặt composite điện dương khi pH < 6,33 và ngược lại. Khả năng hấp phụ CV của các loại vật liệu MNPs, MNPs/SiO<sub>2</sub> và zeolite/MNPs ở những nồng độ CV khác nhau được trình bày trong Hình 3. Ở 10 mg/L, các vật liệu trên đều hấp phụ CV với hiệu suất lần lượt là 50,25%; 88,96% và 96,98% nhưng hiệu suất này chỉ đạt 8,29%; 38,95% và 54,42% ở nồng độ 100 mg/L. MNPs không thể xử lý ion CV ở nồng độ cao do sự kết tụ giữa các hạt vật liệu và tâm hấp phụ của chúng đã bị che khuất một phần. Khi gắn kết với SiO<sub>2</sub>, khả năng hấp phụ của composite được cải thiện do được phân tán tốt hơn [5], nhưng nhìn chung hiệu suất hấp phụ vẫn còn thấp. Hiệu suất xử lý CV của zeolite/MNPs đã cải thiện so với MNPs và MNPs/SiO<sub>2</sub> nhờ sự hỗ trợ của zeolite. Ngoài ra, zeolite cũng giúp hạn chế quá trình kết tụ của các hạt MNPs và khả năng hấp phụ được tăng cường là do cấu trúc rỗng xốp và các tương tác xảy ra trên bề mặt của zeolite [9]. Các kết quả thực nghiệm chứng minh zeolite/MNPs có khả năng xử lý CV với hiệu suất hơn 90% ở nồng độ thấp (10 mg/L và 25 mg/L) và trên 50% ở nồng độ 100 mg/L.

Khả năng hấp phụ CV của zeolite/MNPs ở pH 5–9 không có sự thay đổi đáng kể (88,87–96,64%) (Hình 4a). Do CV là thuốc nhuộm cation và ở pH thấp sẽ có sự cạnh tranh giữa các ion  $H^+$  và các ion  $CV^+$ ; ngoài ra, bề mặt composite tích điện dương dẫn đến quá trình hấp phụ diễn ra khó khăn hơn [17]. Để quá trình hấp phụ xảy ra thuận lợi, pH 7 ( $pH > pH_{pzc}$ ) được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo. Hiệu suất hấp phụ tăng từ 76,90% lên 95,66% nhưng dung lượng hấp phụ giảm từ 82,44 mg/g đến 12,82 mg/g khi tăng khối lượng vật liệu (Hình 4b). Vì khi khối lượng chất hấp phụ tăng sẽ làm tăng các tâm hoạt động của composite [2]. Dung lượng hấp phụ đạt cực đại tại 0,25 g/L nhưng hiệu suất chỉ đạt 76,90% nên khối lượng vật liệu là 0,75 g/L được lựa chọn.



**Hình 3.** Khả năng hấp phụ CV của các vật liệu MNPs, MNPs/SiO<sub>2</sub> và zeolite/MNPs, nồng độ CV = 10 – 100 mg/L, pH 7, khối lượng vật liệu 1 g/L và thời gian 30 phút



**Hình 4.** Ảnh hưởng của pH (a), khối lượng vật liệu (b), nồng độ CV (c) và thời gian hấp phụ (d) đến quá trình hấp phụ CV của zeolite/MNPs

Sự ảnh hưởng của nồng độ CV đến quá trình hấp phụ của composite được mô tả ở Hình 4c, với hiệu suất giảm từ 88,46% đến 35,29%. Dung lượng hấp phụ tăng từ nồng độ 10–100 mg/L và giảm nhẹ từ 100–200 mg/L. Ở nồng độ CV cao, mật độ của các phân tử CV nhiều và cạnh tranh để hấp phụ lên composite, nhưng số tâm hoạt động cố định dẫn đến hiệu suất giảm [2]. Hiệu suất hấp phụ ở nồng độ 100 mg/L chỉ thấp hơn 1,25 lần so với hiệu suất ở nồng độ 10 mg/L nên để

đảm bảo hiệu suất xử lý CV trên 70% mà dung lượng hấp phụ vẫn cao, nồng độ CV 100 mg/L được lựa chọn. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc giữa composite và CV được thực hiện từ 15 đến 2880 phút (Hình 4d) với hiệu suất tăng nhanh trong 15 phút đầu tiên đạt 63,66% và tăng đến 96,60% sau 2880 phút. Kéo dài thời gian tiếp xúc đến 2880 phút, hiệu suất chỉ tăng 26,87% (so với 30 phút) nên 30 phút là thời gian thích hợp.

**Bảng 1.** Tham số của các mô hình đẳng nhiệt

| Mô hình          | Công thức                                                             | Giá trị tham số                                                             | Ý nghĩa tham số                                                                                                                     |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Langmuir         | $q_e = \frac{q_{\max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$ (3) | $R^2 = 0,93$<br>$K_L = 0,16$ (L/mg)                                         | $q_e$ và $q_{\max}$ (mg/g): dung lượng hấp phụ cân bằng và cực đại<br>$K_L$ (L/g) và $R_L$ : hằng số và tham số Langmuir            |
|                  | $R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_e}$ (4)                              | $q_{\max} = 240,17$ (mg/g)<br>$0,004 \leq R_L \leq 0,0864$                  |                                                                                                                                     |
| Freundlich       | $q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$ (5)                                     | $R^2 = 0,95$<br>$K_F = 66,36$ (L/g)<br>$n = 2,91$                           | $K_F$ (L/g): hằng số Freundlich và $n$ : cường độ hấp phụ                                                                           |
| Sips             | $q_e = \frac{Q_S \times a_S \times C_e^n}{1 + a_S \times C_e^n}$ (6)  | $R^2 = 0,99$<br>$Q_S = 333,51$ (mg/g)<br>$a_S = 0,22$<br>$n = 0,61$         | $Q_S$ (mg/g): dung lượng hấp phụ cực đại của mô hình Sips<br>$a_S$ và $n$ : hằng số và số mũ Sips                                   |
| Temkin           | $q_e = \frac{R \times T}{b} \times \ln(K_T C_e)$ (7)                  | $R^2 = 0,91$<br>$K_T = 19,12$ (L/g)<br>$b = 80,80$ (J/mol)                  | $R = 8,314$ (J/mol.K)<br>$T$ (K): nhiệt độ thí nghiệm<br>$K_T$ (L/g) và $b$ (J/mol): hằng số Temkin và hằng số nhiệt hấp phụ Temkin |
| Redlich-Peterson | $q_e = \frac{K_R \times C_e}{1 + a \times C_e^\beta}$ (8)             | $R^2 = 0,96$<br>$K_R = 153,15$ (L/g)<br>$a = 1,49$ (L/mg)<br>$\beta = 0,77$ | $K_R$ (L/g) và $a$ (L/mg): hằng số Redlich-Peterson<br>$\beta$ : số mũ của mô hình                                                  |

**Bảng 2.** Tham số của các mô hình động học

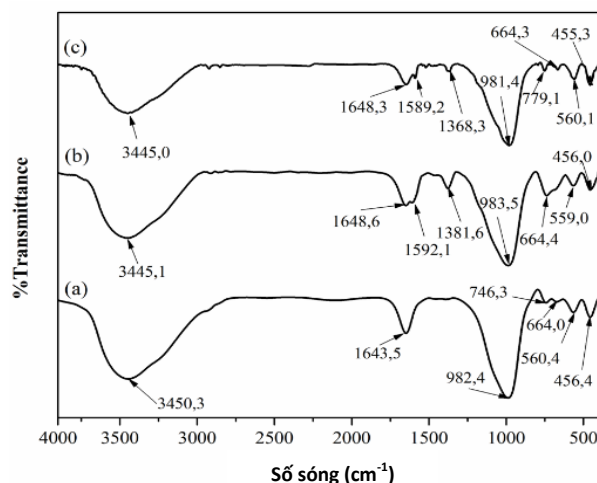
| Mô hình                     | Công thức                                                                    | Giá trị tham số                                                              | Ý nghĩa tham số                                                                                                                                                   |
|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Động học giả kiến bậc 1     | $q_t = q_e \times (1 - e^{(-k_1 \times t)})$ (9)                             | $R^2 = 0,64$<br>$k_1 = 0,04$ (1/phút)<br>$q_e = 139,61$ (mg/g)               | $q_e$ và $q_t$ (mg/g): dung lượng hấp phụ cân bằng và tại thời điểm $t$<br>$k_1$ (1/phút): hằng số tốc độ hấp phụ giả kiến bậc 1<br>$t$ (phút): thời gian hấp phụ |
| Động học giả kiến bậc 2     | $q_t = \frac{q_e^2 \times k_2 \times t}{1 + q_e^2 \times k_2 \times t}$ (10) | $R^2 = 0,79$<br>$k_2 = 0,0008$ g/mg.phút)<br>$q_e = 137,03$ (mg/g)           | $k_2$ (g/mg.phút): hằng số tốc độ hấp phụ giả kiến bậc 2                                                                                                          |
| Động học Elovich            | $q_t = \frac{1}{\beta} \times \ln(\alpha \times \beta)$ (11)                 | $R^2 = 0,958$<br>$\beta = 0,10$ g/mg<br>$\alpha = 10000$ mg/g.phút           | $\alpha$ (g/mg.phút) và $\beta$ (mg/g): tốc độ hấp phụ ban đầu và hằng số Elovich                                                                                 |
| Động học khuếch tán nội hạt | $q_t = K_i \times t^{0.5} + C_i$ (12)                                        | $R^2 = 0,903$<br>$K_i = 1,035$ mg/g.phút <sup>1/2</sup><br>$C_i = 99,3$ mg/g | $K_i$ (mg/g.phút <sup>1/2</sup> ) và $C_i$ (mg/g): hằng số tốc độ khuếch tán nội hạt và hằng số độ dày lớp biên                                                   |

Trong nghiên cứu này,  $0 < R_L < 1$  (Bảng 1) cho thấy quá trình hấp phụ CV của composite là thuận lợi theo mô hình Langmuir. Hằng số  $n_F = 2,91$  từ mô hình Freundlich chỉ ra sự không đồng nhất của bề mặt composite [1]. Theo mô hình Sips,  $R^2 = 0,99$ ,  $Q_S = 333,51$  (mg/g) và  $a_S = 0,22$ , dự đoán cơ chế của quá trình hấp phụ CV xảy ra trên bề mặt không đồng nhất về mặt năng lượng và các phân tử CV phân bố không đồng đều trên bề mặt của composite. Giá trị  $b < 8$  kJ/mol của

mô hình Temkin cho thấy đây là quá trình hấp phụ vật lý [1]. Hệ số  $\beta$  của mô hình Redlich-Peterson tiến dần về 1 chứng tỏ quá trình hấp phụ hướng đến mô hình Freundlich [1]. Các mô hình lý thuyết cho thấy quá trình hấp phụ CV của zeolite/MNPs tuân theo mô hình Sips và quá trình hấp phụ diễn ra hiệu quả [3].

Hệ số hồi quy của mô hình động học bậc 1 < bậc 2 < khuếch tán nội hạt < Elovich (Bảng 2). Với hệ số  $R^2$  thấp, quá trình hấp phụ CV của zeolite/MNPs không phù hợp với hai mô hình động học bậc 1 và bậc 2 nhưng mô hình Elovich và khuếch tán nội hạt có  $R^2$  cao. Tốc độ hấp phụ ban đầu  $\alpha$  của động học Elovich cao nên sự khuếch tán của các ion  $CV^+$  lên bề mặt composite diễn ra trong thời gian đầu, sau đó với tốc độ chậm hơn và đạt cân bằng ở 2880 phút. Hệ số  $R^2$  của mô hình Elovich cao nhất cho thấy có sự tương tác hóa học giữa composite và CV [18]. Cơ chế hấp phụ dựa trên lực hút tĩnh điện hay liên kết hydro giữa zeolite/MNPs và ion  $CV^+$  [5], [8].

Các dao động đặc trưng của composite trước hấp phụ, sau hấp phụ và sau khi giải hấp phụ (Bảng 3 và Hình 5) với các số sóng từ 3445,0–3450,3  $cm^{-1}$  là sự xuất hiện của liên kết O–H ( $H_2O$ ). Dao động đặc trưng của một số nhóm chức trong zeolite ở các số sóng 1643,5–1648,6  $cm^{-1}$ ; 981,4–983,5  $cm^{-1}$ ; 746,3–779,1  $cm^{-1}$ ; 664,0–664,4  $cm^{-1}$  và 459,0–456,4  $cm^{-1}$  [19]. Dao động của liên kết Fe–O trong MNPs được quan sát ở số sóng 459,0–456,4  $cm^{-1}$ . Phổ FTIR của zeolite/MNPs (Hình 5b) cho thấy sự mất đi của dao động tại số sóng 746,3  $cm^{-1}$  là do ion  $CV^+$  đã tương tác với liên kết T–O–T và tạo thành liên kết T–O– $CV^+$  [8], [19]. Các số sóng ở 1589,2–1592,1  $cm^{-1}$  và 1368,3–1381,6  $cm^{-1}$  là các dao động của liên kết N–H và C–H của CV [20], chứng tỏ composite đã hấp phụ các ion  $CV^+$ . Sự xuất hiện của nhóm chức T–O–T tại số sóng 779,1  $cm^{-1}$  (Hình 5c) là do trong quá trình giải hấp một số ion  $CV^+$  đã bị đẩy ra khỏi composite. Khả năng tái sử dụng của zeolite/MNPs sau hai chu kỳ hấp phụ, hiệu suất giảm không đáng kể từ 70,64% đến 61,75% (Hình 6). Tuy nhiên, sau khi tiếp tục tái sử dụng vật liệu đến lần thứ năm thì hiệu suất giảm nhiều từ 70,64% đến 42,26% và có thể sẽ tiếp tục giảm nếu như tái sử dụng ở những lần kế tiếp.



Hình 5. Kết quả FTIR của zeolite/MNPs trước hấp phụ (a), sau hấp phụ (b) và sau khi giải hấp phụ (c)

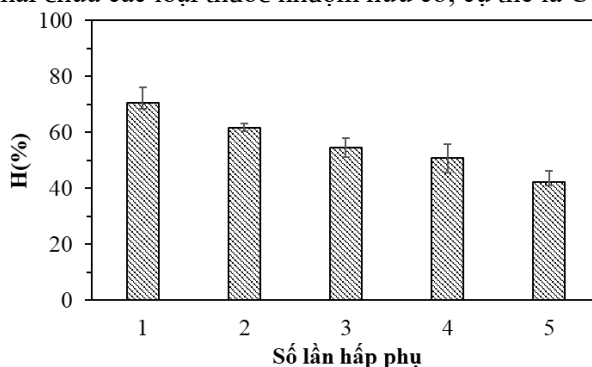
Bảng 3. Bảng liệt kê một số dao động đặc trưng của các composite trước, sau hấp phụ và sau khi giải hấp phụ

| Số sóng ( $cm^{-1}$ ) | Nhóm chức                  |                              |                                   |
|-----------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
|                       | Zeolite/MNPs trước hấp phụ | Zeolite/MNPs sau khi hấp phụ | Zeolite/MNPs sau khi giải hấp phụ |
| 3445,0 – 3450,3       | O–H ( $H_2O$ )             | O–H ( $H_2O$ )               | O–H ( $H_2O$ )                    |
| 1643,5 – 1648,6       | O–H (Si–OH)                | O–H (Si–OH)                  | O–H (Si–OH)                       |
| 1589,2 – 1592,1       | -                          | N–H (CV)                     | N–H (CV)                          |
| 1368,3 – 1381,6       | -                          | C–H (CV)                     | C–H (CV)                          |
| 981,4 – 983,5         | Al–O–Si (zeolite)          | Al–O–Si (zeolite)            | Al–O–Si (zeolite)                 |

| Số sóng (cm <sup>-1</sup> ) | Nhóm chức                  |                              |                                   |
|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
|                             | Zeolite/MNPs trước hấp phụ | Zeolite/MNPs sau khi hấp phụ | Zeolite/MNPs sau khi giải hấp phụ |
| 746,3 – 779,1               | T–O–T (zeolite)*           | -                            | T–O–T (zeolite)*                  |
| 664,0 – 664,4               | T–O (zeolite)*             | T–O (zeolite)*               | T–O (zeolite)*                    |
| 559,0 – 560,4               | Fe–O (MNPs)                | Fe–O (MNPs)                  | Fe–O (MNPs)                       |
| 459,0 – 456,4               | T–O (zeolite)*             | T–O (zeolite)*               | T–O (zeolite)*                    |

\* T: Si hoặc Al

Bảng 4 trình bày khả năng hấp phụ CV của một số vật liệu ở những điều kiện khác nhau. Dung lượng hấp phụ của vật liệu zeolite/MNPs trong nghiên cứu là 103,37 mg/g cao hơn vật liệu MNPs/pectin có dung lượng là 100 mg/g [5]. Dung lượng hấp phụ của zeolite/MNPs thấp hơn so với một số loại vật liệu khác như MNPs/SiO<sub>2</sub>/pectin và zeolite ZSM-5 [5], [17]. Tuy nhiên, điều kiện hấp phụ của nghiên cứu này ở pH ~ 7 và thời gian hấp phụ ngắn hơn nhiều so với các vật liệu khác. Ngoài ra, khối lượng vật liệu ít hơn (0,75 g/L) so với các nghiên cứu trước đây cũng là điểm nổi bật của composite zeolite/MNPs. Qua đó, có thể thấy rằng vật liệu zeolite/MNPs có tiềm năng xử lý nước thải chứa các loại thuốc nhuộm hữu cơ, cụ thể là CV.



Hình 6. Hiệu suất hấp phụ CV sau khi giải hấp của composite zeolite/MNPs

Bảng 4. Bảng so sánh khả năng hấp phụ giữa vật liệu zeolite/MNPs và các vật liệu khác

| Vật liệu                      | Điều kiện hấp phụ |                           |                   |                  | q <sub>max</sub> (mg/g) | TLTK           |
|-------------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|------------------|-------------------------|----------------|
|                               | pH                | Khối lượng vật liệu (g/L) | Nồng độ CV (mg/L) | Thời gian (phút) |                         |                |
| MNPs/pectin                   | 8                 | 4                         | 100               | 120              | 100                     | [5]            |
| MNPs/SiO <sub>2</sub> /pectin | 8                 | 4                         | 100               | 120              | 125                     | [5]            |
| Zeolite ZSM-5                 | 8                 | 2                         | 50                | 120              | 141,80                  | [17]           |
| Zeolite ZSM-5/chitin          | 8                 | 2                         | 50                | 120              | 1217,30                 | [17]           |
| Zeolite/MNPs                  | 7                 | 0,75                      | 100               | 30               | 103,37                  | Nghiên cứu này |

#### 4. Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp được zeolite/MNPs, các đỉnh nhiễu xạ và dao động đặc trưng của vật liệu được xác định bằng phương pháp XRD và FTIR. Các hạt composite có dạng hình cầu, kích thước khá đồng đều và thành phần hóa học được phân tích bằng phương pháp XRF. Trong nghiên cứu này, composite có thể xử lý hiệu quả thuốc nhuộm CV với dung lượng và hiệu suất hấp phụ là 103,37 mg/g và 70,64% ở pH 7, khối lượng vật liệu 0,75 g/L, nồng độ CV 100 mg/L với thời gian 30 phút. Quá trình hấp phụ phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Sips và mô hình động học Elovich với cơ chế là hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất và hấp phụ vật lý. Khả năng tái sử dụng của composite được đánh giá qua năm chu kỳ, hiệu suất giảm từ 70,64% đến 42,26%.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] R. Maryanti, A. B. D. Nandiyanto, T. I. B. Manullang, *et al.*, "Adsorption of dye on carbon microparticles: physicochemical properties during adsorption, adsorption isotherm and education for students with special needs," *Sains Malaysiana*, vol. 49, pp. 2949-2960, 2020.
- [2] C.M. Oloo, J. M. Onyari, W.C. Wanyonyi, *et al.*, "Adsorptive removal of hazardous crystal violet dye from aqueous solution using *Rhizophora mucronata* stem-barks: Equilibrium and kinetics studies," *Environmental Chemistry Ecotoxicology*, vol. 2, pp. 64-72, 2020.
- [3] G.V. Brião, S.L. Jahn, E.L. Foletto, *et al.*, "Highly efficient and reusable mesoporous zeolite synthesized from a biopolymer for cationic dyes adsorption," *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, vol. 556, pp. 43-50, 2018.
- [4] T.M. Usman, S. Xintai, W. Ronglan, *et al.*, "Preparation of hydroxypropyl-cyclodextrin-graphene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and its adsorption properties for heavy metals," *Surfaces and Interfaces*, vol. 16, pp. 43-49, 2019.
- [5] O.A. Attallah, M.A. Al-Ghobashy, M. Nebsen, *et al.*, "Removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution with magnetite/pectin and magnetite/silica/pectin hybrid nanocomposites: Kinetic, isotherm and mechanism analysis," *Royal Society of Chemistry*, vol. 6, pp. 11461-11480, 2016.
- [6] P. L. Tran-Nguyen, K.P. Ly, H.V.T. Luong, *et al.*, "Facile synthesis of zeolite NaX using rice husk ash without pretreatment," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 123, pp. 338-345, 2021.
- [7] J. Cao, Q. Sun, P. Wang, *et al.*, "Synthesize and characterize of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite 4A magnetic nanocomposite," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 43.4, pp. 517-525, 2022.
- [8] V. Prajaputra, Z. Abidin, D.T. Suryaningtyas, *et al.*, "Characterization of Na-P1 zeolite synthesized from pumice as low-cost materials and its ability for methylene blue adsorption," *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 399, 2019, Art. no. 012014.
- [9] E.S. Mirjavadi, M.A.T. Ramin, and K. Ali, "Effective adsorption of zinc on magnetic nanocomposite of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite/cellulose nanofibers: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, pp. 33478-33493, 2019.
- [10] H. Zhang, X. He, W. Zhao, *et al.*, "Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> magnetic mesoporous composites for photocatalytic degradation of organic pollutants," *Water Science Technology*, vol. 75, pp. 1523-1538, 2017.
- [11] A.R. Sardarian, "Green cost-effective and efficient procedure for Heck and Sonogashira coupling reactions using palladium nanoparticles supported on functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> by polyvinyl alcohol as a highly active, durable and reusable catalyst," *Applied Organometal Chemistry*, vol. 33, pp. 4658-4677, 2019.
- [12] N. Salahudeen and A.A. Rasheed, "Kinetics and thermodynamics of hydrolysis of crystal violet at ambient and below ambient temperatures," *Scientific Reports*, vol. 10, 2020, Art. no. 21929.
- [13] M. Esmaeilpour, A.R. Sardarian, and J. Javidi, "Schiff base complex of metal ions supported on superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles: An efficient, selective and recyclable catalyst for synthesis of 1,1-diacetates from aldehydes under solvent-free conditions," *Applied Catalysis A: General*, vol. 445-446, pp. 359-367, 2012.
- [14] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, and R. Ballmoos, *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, vol. 552, New York: Elsevier, 1996.
- [15] M.T. Asefa and G.B. Feyisa, "Comparative Investigation on two synthesizing methods of zeolites for removal of methylene blue from aqueous solution," *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2022, pp. 1-12, 2022.
- [16] H.H. Phan and Q.D. Le, "Synthesis of magnetically recyclable ZSM-5 zeolite for styrene epoxide rearrangement reaction," *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 140-145, 2015.
- [17] G.V. Brião, S.L. Jahn, E.L. Foletto, *et al.*, "Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized using chitin as template," *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 508, pp. 313-322, 2017.
- [18] S. Senthilkumaar, P. Kalaamani, and C.V. Subburaam, "Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, pp. 800-808, 2006.
- [19] Z. Majid, A.A. AbduAlRazak, and W.A.H. Noori, "Modification of zeolite by magnetic nanoparticles for organic dye removal," *Arabian Journal for Science Engineering*, vol. 44, pp. 5457-5474, 2019.
- [20] Y. Cheng, F. Zhou, S. Li, *et al.*, "Removal of mixed contaminants, crystal violet, and heavy metal ions by using immobilized stains as the functional biomaterial," *Royal Society of Chemistry*, vol. 6, pp. 67858-67865, 2016.