

STUDY ON THE AMMONIUM ADSORPTION CAPACITY IN WATER OF A COMPOSITE MATERIAL OF MnFe_2O_4 AND ACTIVATED CARBON DERIVED FROM COFFEE HUSK

Pham Quang Huy, Nguyen Thi Ngoc Anh, Nguyen Thi Hien, Ha Thuy Linh, Hoang Thao Dan, Le Phuong Linh, Nguyen Phuong Anh, Do Thi Thanh Ngan, Do Thuy Tien*
Hanoi Pedagogical University 2

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	20/02/2025	In this study, a composite materials between MnFe_2O_4 and activated carbon from coffee husks (denoted MFO/ACF) was synthesized using co-precipitate and hydrothermal methods for the removal of ammonium from aqueous solutions. The characteristics of MFO/ACF were characterized evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectra (FTIR). The ammonium adsorption process of MFO/ACF was investigated through batch experiments, assessing parameters such as solution pH, contact time and initial ammonium concentration. The results show that ammonium could be removed well by using MFO/ACF due to electrostatic attraction and functional groups on the surface of composite materials. The maximum ammonium adsorption capacity of MFO/ACF calculated according to the Langmuir model was 55.13 mg.g^{-1} at pH 6, material dosage of 0.6 g.L^{-1} and contact time of 20 minutes. Adsorption kinetics studies showed that the ammonium adsorption kinetics by MFO/ACF composite materials were best described by the second-order kinetic model. This showed that the mechanism of the process was mainly chemical adsorption. The MFO/ACF composite material promises to be a material capable of treating ammonium in water quite well.
Revised:	28/3/2025	
Published:	04/4/2025	
KEYWORDS		
MnFe ₂ O ₄		
Ammonium		
Coffee husk		
Activated carbon		
Composite material		

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ AMONI TRONG NƯỚC CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP MnFe_2O_4 VÀ THAN HOẠT TÍNH TỪ VỎ CÀ PHÊ

Phạm Quang Huy, Nguyễn Thị Ngọc Ánh, Nguyễn Thị Hiền, Hà Thùy Linh, Hoàng Thảo Đan, Lê Phương Linh, Nguyễn Phương Anh, Đỗ Thị Thanh Ngân, Đỗ Thủy Tiên*
Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	20/02/2025	Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp giữa MnFe_2O_4 và than hoạt tính từ vỏ cà phê (ký hiệu là MFO/ACF) được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt và được sử dụng để khảo sát khả năng hấp phụ amoni trong nước. Đặc điểm bề mặt của vật liệu MFO/ACF được đánh giá bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Khảo sát khả năng hấp phụ amoni của vật liệu thông qua nghiên cứu ảnh hưởng của pH, thời gian hấp phụ và nồng độ amoni ban đầu. Kết quả chỉ ra rằng vật liệu MFO/ACF có khả năng hấp phụ amoni khá tốt nhờ lực hút tĩnh điện và các nhóm chức trên bề mặt vật liệu tổ hợp. Dung lượng hấp phụ amoni cực đại của MFO/ACF tính theo mô hình Langmuir là $55,13 \text{ mg/g}$ ở $\text{pH} = 6$, hàm lượng vật liệu hấp phụ là $0,6 \text{ g/L}$ và thời gian tiếp xúc là 20 phút. Nghiên cứu động học cho thấy quá trình hấp phụ amoni bằng vật liệu tổ hợp MFO/ACF tuân theo mô hình động học bậc 2. Điều này cho thấy cơ chế của quá trình chủ yếu là hấp phụ hóa học. Vật liệu tổ hợp MFO/ACF hứa hẹn sẽ là một vật liệu có khả năng xử lý khá tốt amoni trong nước.
Ngày hoàn thiện:	28/3/2025	
Ngày đăng:	04/4/2025	
TỪ KHÓA		
MnFe_2O_4		
Amoni		
Vỏ cà phê		
Than hoạt tính		
Vật liệu tổ hợp		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.12099>

* Corresponding author. Email: dothuytien@hpu2.edu.vn

1. Giới thiệu

Hiện nay, than hoạt tính chế tạo từ các phế phụ phẩm nông nghiệp như vỏ trấu, lõi ngô, bã mía, vỏ cà phê, vỏ dừa... đã và đang được sử dụng rộng rãi để hấp phụ các chất ô nhiễm trong môi trường nước, điển hình là amoni [1] – [3], nhưng vẫn có những khó khăn trong quá trình sử dụng như hay bị vỡ vụn, bờ mùn và trôi theo dòng nước, khó thu hồi vật liệu để tái sử dụng. Bên cạnh đó, cùng với sự phát triển không ngừng của công nghệ nano, các nhà khoa học đã nghiên cứu tổng hợp thành công các hạt nano có từ tính khác nhau cũng như chế tạo các vật liệu nano lai/tổ hợp giữa các hạt ferit từ với một số loại vật liệu nano chất mang khác và đã được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực xử lý môi trường như: tăng khả năng đông tụ lại của nước thải, xử lý các chất nhuộm hữu cơ và đất bị ô nhiễm... [4] – [7]. Vật liệu nano tổ hợp giữa MnFe_2O_4 với than hoạt tính từ phụ phẩm nông nghiệp có quy trình chế tạo đơn giản, thân thiện với môi trường, hơn nữa tính ưu việt của vật liệu này là sự hấp phụ đồng thời của cả than hoạt tính và MnFe_2O_4 , khá ổn định nhiệt và bền vững trong môi trường nước nên được ứng dụng nhiều trong xử lý môi trường [8] – [11]. Tuy nhiên, các nghiên cứu về vật liệu tổ hợp giữa MnFe_2O_4 và than hoạt tính từ vỏ cà phê ứng dụng trong xử lý môi trường còn khá khiêm tốn.

Hiện nay, việc xử lý triệt để các chất thải độc hại gây ô nhiễm nguồn nước như amoni, các kim loại nặng, các chất hữu cơ, chất màu, MB,... đang là một vấn đề cần giải pháp quyết liệt để tránh gây ảnh hưởng đến con người và môi trường xung quanh [12]. Đặc biệt là amoni có thể gây hại cho cơ thể con người bởi vì thông qua chuỗi thức ăn amoni có thể được tổng hợp thành hợp chất nitroso, một chất gây ung thư mạnh [13]. Điều này gây ra những rủi ro đáng kể cho hệ sinh thái dưới nước cũng như sức khỏe con người. Trong những phương pháp xử lý amoni phổ biến hiện nay là hấp phụ, tháp tripping, kết tủa hóa học, điện hóa, trao đổi ion, sinh học... thì kỹ thuật hấp phụ được coi là mang lại hiệu quả xử lý amoni cao, tiết kiệm chi phí và bền vững hơn so với các kỹ thuật khác [14], [15]. Do đó, trong những năm gần đây, hấp phụ là phương pháp được ưa chuộng hơn để xử lý amoni trong nước do dễ hoạt động và chi phí thấp.

Tuy nhiên, các nghiên cứu hiện nay đang tập trung vào việc ứng dụng vật liệu tổ hợp với MnFe_2O_4 trong xử lý kim loại nặng và thuốc nhuộm [4] – [11] mà chưa quan tâm nghiên cứu ứng dụng vật liệu tổ hợp giữa MnFe_2O_4 và than hoạt tính trong hấp phụ amoni. Bên cạnh đó, sử dụng vật liệu tổ hợp giữa MnFe_2O_4 và than hoạt tính từ các phế phụ phẩm nông nghiệp để xử lý amoni trong nước cũng chưa được quan tâm nghiên cứu. Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp giữa MnFe_2O_4 và than hoạt tính từ vỏ cà phê (MFO/ACF) được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt, sau đó vật liệu tổ hợp được sử dụng để khảo sát khả năng hấp phụ amoni trong nước. Đánh giá khả năng hấp phụ amoni của vật liệu tổ hợp MFO/ACF thông qua khảo sát các yếu tố ảnh hưởng như pH, thời gian hấp phụ và nồng độ amoni ban đầu. Đồng thời mô hình động học và đẳng nhiệt hấp phụ amoni cũng được nghiên cứu, từ đó ước tính được dung lượng hấp phụ amoni cực đại của vật liệu tổ hợp.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất chính để chế tạo vật liệu tổ hợp MFO/ACF bao gồm: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%), HNO_3 (63%), NaOH (96%), ethanol (China). Để khảo sát khả năng hấp phụ amoni của vật liệu cần thêm dung dịch $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 50%, dung dịch amoni chuẩn được pha từ muối NH_4Cl (Merck), thuốc thử Nessler (Merck) và nước cất.

Các thiết bị cần thiết bao gồm máy li tâm (Vison, Hàn Quốc), máy lắc ngang SK-300 (Hàn Quốc), máy đo pH cầm tay CDC401- HACH, máy quang phổ UV- VIS 730 (Nhật Bản).

2.2. Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp

Chế tạo than hoạt tính: Vỏ cà phê được rửa sạch, đun sôi để loại bỏ màu và bụi bẩn sau đó được sấy ở 110°C trong 24h và nghiền nhỏ đến kích thước đồng đều khoảng từ 0,5 – 1 mm.

Ngâm vỏ cà phê với dung dịch HNO_3 3M ở 70°C trong 4 giờ (tỉ lệ ngâm tẩm là 1:10 g/mL). Sau đó, rửa chất rắn nhiều lần với nước cất cho đến khi pH ổn định ở mức 7-8 rồi sấy khô ở 80°C đến khối lượng không đổi. Cho 10 g chất rắn vào thuyền sứ, nung mẫu ở nhiệt độ 350°C trong thời gian 60 phút trong lò nung chứa khí argon [16]. Tiếp đó, ngâm than trong dung dịch NaOH 0,25 M ở nhiệt độ 70°C trong 24 giờ (tỉ lệ ngâm tẩm là 1:4 g/mL) [3]. Sau đó chất rắn được rửa nhiều lần với nước cất cho đến khi pH ổn định ở mức 7-8 rồi sấy khô ở 80°C đến khối lượng không đổi, thu được than hoạt tính ký hiệu là ACF.

Chế tạo vật liệu tổ hợp: Hòa tan các muối $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ theo tỷ lệ mol $\text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1:2$, khuấy trộn hỗn hợp trong dung dịch NaOH 2M bằng máy khuấy từ gia nhiệt với tốc độ ổn định ở 80°C trong 90 phút, thu được chất rắn kết tủa màu đen là MnFe_2O_4 (MFO), lọc rửa kết tủa bằng nước cất đến pH = 7 rồi sấy chất rắn ở nhiệt độ 80°C trong 24 giờ. Tiếp theo, trộn các hạt nano MFO với than hoạt tính ACF theo tỷ lệ khối lượng 1:3 (g:g). Sau đó cho vào bình đựng mẫu rồi thêm 70 mL nước cất, khuấy từ trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng. Cho hỗn hợp vào bình thủy nhiệt và thủy nhiệt ở 200°C trong 12 giờ. Để nguội và rửa chất rắn bằng nước cất đến pH = 7 rồi sấy ở nhiệt độ 80°C trong 24 giờ để thu được vật liệu nano tổ hợp ký hiệu là MFO/ACF.

2.3. Thực nghiệm hấp phụ amoni

Để đánh giá khả năng hấp phụ amoni của vật liệu nano tổ hợp MFO/ACF, 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 một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu tổ hợp, khảo sát ở điều kiện nào thì giá trị của điều kiện đó được điều chỉnh theo một thang, các giá trị khác cố định với điều kiện hấp phụ ban đầu là: hàm lượng chất hấp phụ 0,6 g/L; thời gian hấp phụ 20 phút; nồng độ amoni ban đầu 20 mg/L [17]. Các điều kiện khảo sát bao gồm: pH (3÷8), thời gian hấp phụ (5÷120 phút) và nồng độ amoni ban đầu (10÷60 mg/L). Các thí nghiệm hấp phụ được thực hiện trên máy lắc ngang với tốc độ 120 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Sau khi hấp phụ, lắng, li tâm và xác định nồng độ amoni còn lại. Mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần, lấy kết quả trung bình để đánh giá.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Phương pháp xác định đặc điểm, cấu trúc của vật liệu

Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR): Xác định sự có mặt một số nhóm chức đặc trưng của than dựa trên phương pháp đo phổ hồng ngoại biến đổi FTIR (SHIMADZU, Nhật) với vùng phổ đo từ 4000 đến 400 cm^{-1} . Phép đo được thực hiện tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới – Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phương pháp hiển vi điện tử quét (FE-SEM): Cấu trúc và hình thái học của than được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét bức xạ trường FE – SEM, Hitachi S – 4800 (Nhật) tại Viện Khoa học Vật liệu – Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phương pháp xác định pH tại điểm đẳng điện tích (pH_{pzc}): Để xác định pH_{pzc} của vật liệu dùng phương pháp chuẩn độ pH với chất điện ly là dung dịch muối NaCl 0,1M ở 25°C . Cách tiến hành như sau: Chuẩn bị các bình tam giác chứa 50 ml dung dịch NaCl 0,1 M, điều chỉnh pH dung dịch bằng axit HCl 0,1 M hoặc NaOH 0,1 M để thu được các giá trị pH_i tương ứng 2; 4; 6; 8; 10 và 12. Cho 1 gam vật liệu nghiên cứu vào các bình trên, đậy kín, khuấy trộn trong 24 giờ. Để lắng, lọc và đo giá trị pH gọi là pH_f . Lập đồ thị sự phụ thuộc của pH_i vào ΔpH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$) và cắt trục hoành tại điểm $\Delta\text{pH}_i = 0$, hoành độ chính là giá trị pH tại điểm điện tích không của vật liệu.

2.4.2. Phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm

Nồng độ amoni trước và sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-VIS ở bước sóng 450 nm, đường chuẩn $y = 0,1053x - 0,0004$ với $R^2 = 0,9991$.

2.4.3. Phương pháp xử lý số liệu

Dung lượng hấp phụ được tính toán thông qua phương trình (1) và hiệu suất hấp phụ được tính toán theo phương trình (2).

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1); \quad H = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100\% \quad (2)$$

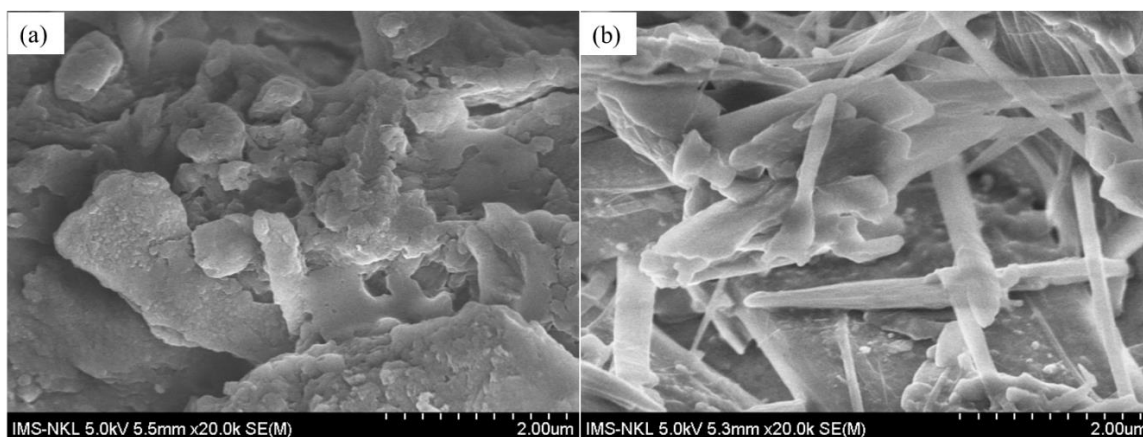
Trong đó: q : dung lượng hấp phụ của vật liệu (mg/g); H : hiệu suất hấp phụ (%); C_o : nồng độ amoni ban đầu (mg/L); C_e : nồng độ amoni còn lại sau khi hấp phụ (mg/L); m : khối lượng chất hấp phụ (g); V : thể tích dung dịch amoni (L).

Số liệu được phân tích bằng phần mềm Excel, đồ thị và mô hình hấp phụ được thực hiện bằng phần mềm OriginPro 2025. Số liệu trên đồ thị được trình bày dưới dạng trung bình $\pm$ độ lệch chuẩn.

3. Kết quả và thảo luận

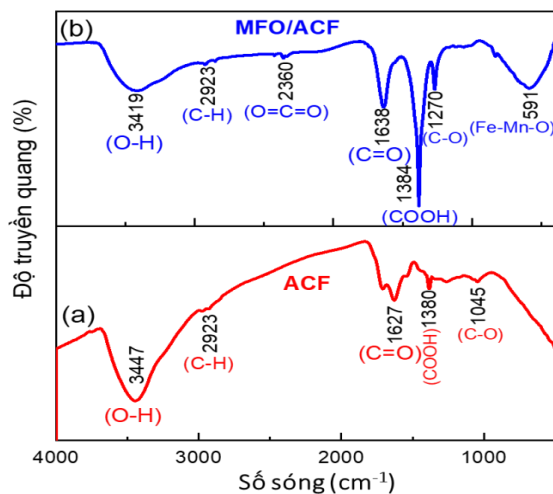
3.1. Đặc điểm cấu trúc bề mặt của vật liệu tổ hợp MFO/ACF

Hình ảnh SEM trong Hình 1 cho thấy hình thái của than hoạt tính (ACF) có hình dạng không rõ ràng, trơn và có ít lỗ rỗng (Hình 1a). Ngược lại, bề mặt của vật liệu tổ hợp MFO/ACF hiển thị các hạt phản xạ nhỏ phân tán không đều trên một chất nền mịn và xốp (Hình 1b). Hình ảnh SEM cũng cho thấy vật liệu tổ hợp có hình dạng rõ ràng hơn (chủ yếu là dạng hình que xếp chồng lên nhau). Điều này chỉ ra rằng quá trình tổ hợp đã tạo điều kiện cho các hạt $MnFe_2O_4$ bám dính vào bề mặt của than hoạt tính, tạo ra vật liệu tổ hợp có nhiều lỗ rỗng, độ xốp tăng lên và bề mặt mịn hơn.

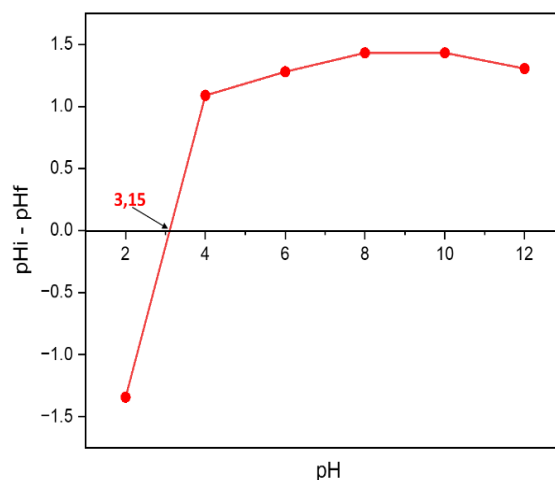


Hình 1. Hình ảnh SEM của ACF (a) và vật liệu tổ hợp MFO/ACF (b)

Kết quả phân tích phổ FTIR của than hoạt tính từ vỏ cà phê (ACF) trên Hình 2a cho thấy trên bề mặt ACF xuất hiện dao động tại vị trí 3447 cm^{-1} tương ứng với liên kết của O-H, dao động tại vị trí 2923 cm^{-1} tương ứng với liên kết của C-H [18]. Dao động ở các vị trí 1627 cm^{-1} ; 1045 cm^{-1} tương ứng với liên kết C-O. Quá trình biến tính than đã xuất hiện nhóm -COOH trên bề mặt ACF tại vị trí 1380 cm^{-1} [19]. Kết quả trên Hình 2b cho thấy tất cả các liên kết trên ACF đều xuất hiện trên bề mặt vật liệu tổ hợp MFO/ACF với cường độ mạnh hơn và có sự dịch chuyển số sóng. Trên Hình 2b cũng cho thấy vật liệu MFO tồn tại trong composít MFO/ACF qua dao động của nhóm C=O tại vị trí 1638 cm^{-1} và dao động của nhóm O=C=O (CO_2 trong không khí) tại vị trí 2360 cm^{-1} [20], [21]. Ngoài ra còn quan sát thấy dao động tại vị trí 591 cm^{-1} trên vật liệu tổ hợp MFO/ACF, nguồn gốc của dao động này đặc trưng cho liên kết Fe-Mn-O trong vật liệu [21]. Kết quả này cho thấy, vật liệu tổ hợp tồn tại ở dạng lại hoá giữa MFO và than hoạt tính ACF. Bên cạnh đó, dao động của nhóm COO^- trên MFO/ACF mạnh hơn so với ACF, điều này có thể là do các nhóm carboxylic acid trên than ACF đã phản ứng với OH^- trong môi trường bazơ chuyển thành các nhóm COO^- , do đó vật liệu tổ hợp MFO/ACF có hiệu quả hấp phụ tốt các ion dương trong dung dịch như amoni [22].



Hình 2. Phổ hồng ngoại FTIR của ACF (a) và vật liệu tổ hợp MFO/ACF



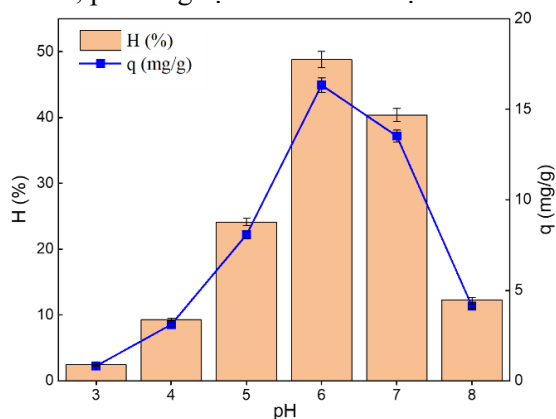
Hình 3. Đồ thị xác định điểm đẳng điện pH_{PZC} của MFO/ACF

Điểm đẳng điện (pH_{PZC}) hay còn gọi là pH của ion lưỡng cực, đặc trưng cho thời điểm mà vật liệu trung hoà về điện (điện tích bằng 0). Khi giá trị pH của dung dịch < pH_{PZC}, bề mặt vật liệu tích điện dương nên hấp phụ các anion tốt hơn. Ngược lại khi pH của dung dịch > pH_{PZC}, bề mặt vật liệu tích điện âm, kết quả hấp phụ các cation tốt hơn [23]. Kết quả xác định điểm đẳng điện pH_{PZC} của vật liệu tổ hợp MFO/ACF trên Hình 3 cho thấy bề mặt vật liệu tổ hợp có tính axit (pH_{PZC} = 3,15). Điểm đẳng điện pH_{PZC} là cơ sở để xác định giá trị pH tối ưu đối với quá trình hấp phụ amoni trong nước của vật liệu tổ hợp.

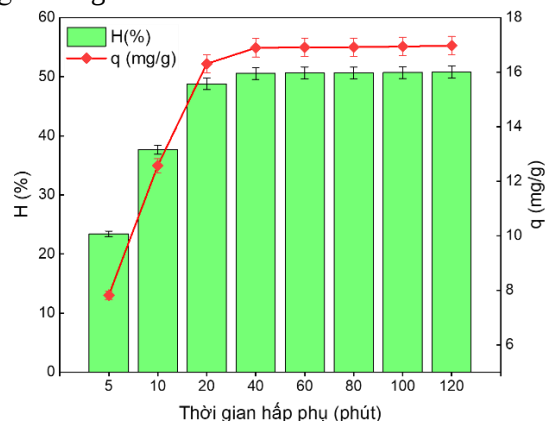
3.2. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu

3.2.1. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ

Trong nghiên cứu hấp phụ, độ pH của dung dịch là một yếu tố quan trọng 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 [24]. Do đó, pH dung dịch amoni đã được khảo sát trong khoảng từ 3÷8.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ amoni (Nồng độ amoni ban đầu 20 mg/L, hàm lượng vật liệu là 0,6 g/L)



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến khả năng hấp phụ amoni (pH = 6; C_o = 20 mg/L và hàm lượng vật liệu = 0,6 g/L)

Kết quả trên Hình 4 cho thấy khả năng hấp phụ amoni của vật liệu tổ hợp MFO/ACF có xu hướng tăng khá nhanh khi tăng giá trị pH dung dịch từ 3÷6, hiệu suất hấp phụ tăng từ 2,46% lên 48,82% và hiệu suất xử lý amoni cao nhất tại pH = 6 với H = 48,82%, tương ứng với dung lượng hấp phụ là 16,33 mg/g. Tuy nhiên, khả năng xử lý amoni của vật liệu giảm mạnh khi tiếp tục tăng

giá trị pH dung dịch lên (từ 6÷8). Điều này có thể được giải thích như sau: Amoni là chất có thể thay đổi dạng tồn tại tùy vào từng môi trường, trong môi trường axit dạng tồn tại chủ yếu là NH_4^+ còn trong môi trường bazơ dạng tồn tại là NH_3 [25], vì vậy vật liệu có bề mặt tích điện âm hấp phụ amoni tốt ở môi trường axit yếu hoặc trung hoà. Bên cạnh đó, vật liệu tổ hợp MFO/ACF có giá trị pH_{PZC} là 3,15 (Hình 3) cho thấy điện tích bề mặt của vật liệu là âm khi giá trị pH của dung dịch lớn hơn giá trị pH_{PZC} . Tuy nhiên, khả năng hấp phụ amoni của MFO/ACF cao nhất ở pH = 6 là do trong môi trường acid mạnh nồng độ ion H^+ cao nên có sự hấp phụ cạnh tranh của ion H^+ với ion NH_4^+ nên tại các giá trị pH < 5 hiệu suất xử lý amoni của vật liệu tổ hợp thấp. Ở pH > 6, khả năng hấp phụ amoni giảm mạnh là do sự gia tăng nồng độ OH^- trong dung dịch, bên cạnh đó ở pH > 7 amoni tồn tại chủ yếu ở dạng NH_3 do đó gia tăng điện tích âm trên bề mặt vật liệu nên lực hút tĩnh điện giữa bề mặt MFO/ACF và amoni giảm mạnh. Như vậy có thể kết luận rằng cơ chế hấp phụ amoni lên vật liệu MFO/ACF chủ yếu là hấp phụ trên bề mặt thông qua lực hút tĩnh điện giữa bề mặt MFO/ACF tích điện âm với amoni tồn tại ở dạng NH_4^+ . Kết quả này cũng tương tự như kết quả nghiên cứu của các tác giả khác đã công bố [26], [27]. Do đó, pH = 6 được sử dụng trong các thí nghiệm tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ và động học quá trình hấp phụ

Kết quả ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu tổ hợp MFO/ACF được thể hiện trên Hình 5. Kết quả cho thấy, trong khoảng thời gian từ 5÷20 phút đầu khả năng hấp phụ amoni của vật liệu tăng tương đối nhanh, dung lượng hấp phụ tăng từ 7,82 mg/g đến 16,31 mg/g và dần ổn định trong khoảng thời gian 20÷120 phút. Từ thời điểm t = 20 phút đến 120 phút, dung lượng hấp phụ amoni của vật liệu tổ hợp MFO/ACF dao động nhỏ trong khoảng từ 16,31 mg/g đến 16,97 mg/g và hiệu suất hấp phụ dao động từ 49% đến 51%. Kết quả này cũng phù hợp với thuyết hấp phụ đẳng nhiệt “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 này cũng phù hợp với kết quả của các nghiên cứu khác [17], [27].

Nghiên cứu động học hấp phụ:

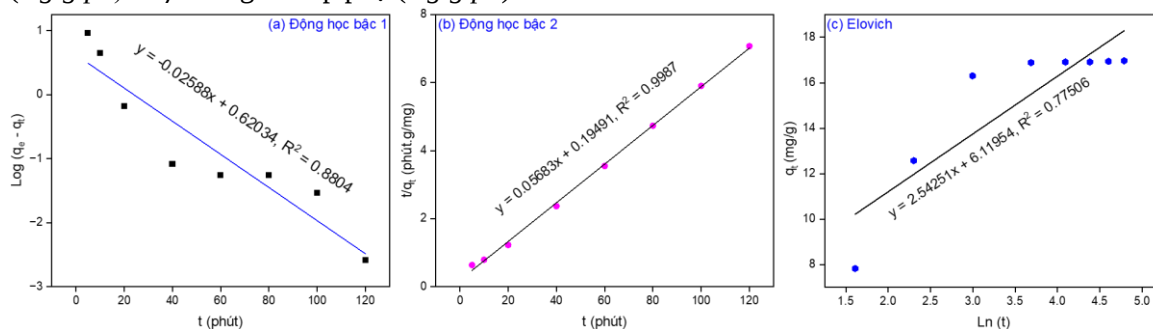
Trong nghiên cứu về động học hấp phụ thì các mô hình động học bậc 1 (3), động học bậc 2 (4) và phương trình động học hấp phụ Elovich (5) thường được sử dụng [28]. Các kết quả nghiên cứu động học hấp phụ được biểu diễn trên Hình 6 và Bảng 1.

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

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

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

Trong đó: q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ khi đạt cân bằng hấp phụ; q_t (mg/g) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t; k_1 , k_2 là hằng số tốc độ; α là hằng số hấp phụ tại thời điểm ban đầu (mg/g.ph) và β hằng số hấp phụ (mg/g.ph).



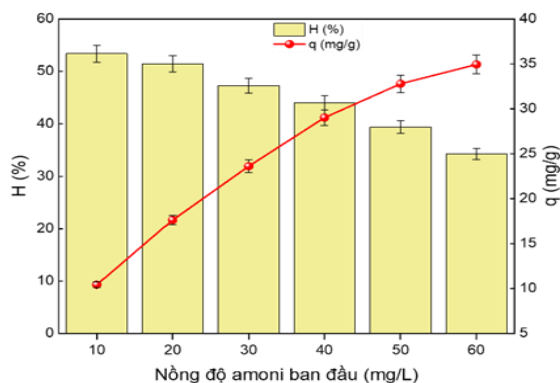
Hình 6. Phương trình động học hấp phụ bậc 1 (a), bậc 2 (b) và Elovich (c) dạng tuyến tính cho quá trình hấp phụ amoni của vật liệu tổ hợp MFO/ACF

Bảng 1. Các thông số của các mô hình động học hấp phụ amoni bằng MFO/ACF

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 (min ⁻¹)	R^2	$q_{m,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.ph)	R^2	α	β	R^2	
4,17	0,0596	0,8804	17,61	0,0165	0,9987	28,22	0,3933	0,775	16,97

Kết quả nghiên cứu cho thấy hệ số tương quan R^2 của các mô hình động học bậc 1, động học bậc 2 và mô hình Elovich lần lượt là 0,8804; 0,9987 và 0,775. Điều này cho thấy, động học hấp phụ amoni bằng vật liệu tổ hợp MFO/ACF được mô tả phù hợp hơn với mô hình động học bậc 2. Bên cạnh đó, kết quả tính dung lượng hấp phụ cực đại theo mô hình động học bậc 2 là 17,61 mg/g, gần với giá trị thực nghiệm của dung lượng hấp phụ cực đại hơn (16,97 mg/g). Như vậy, quá trình hấp phụ amoni trên MFO/ACF tuân theo mô hình động học bậc 2, nghĩa là tốc độ hấp phụ tại thời điểm t tỷ lệ thuận với bình phương của dung lượng hấp phụ nên tốc độ hấp phụ sẽ giảm đáng kể khi hệ thống tiến gần đến trạng thái cân bằng. Mô hình động học bậc 2 dựa trên giả thiết giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn hấp phụ hóa học. Sự hấp phụ hóa học này có liên quan đến liên kết hóa trị được hình thành từ sự góp chung hay trao đổi electron giữa ion NH_4^+ và chất hấp phụ (nhóm OH^- và nhóm thế COO^- trên bề mặt vật liệu tổ hợp).

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ amoni ban đầu và đẳng nhiệt hấp phụ



Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ amoni ban đầu đến khả năng hấp phụ (pH = 6, thời gian hấp phụ 20 phút; hàm lượng vật liệu 0,6 g/L)

Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich thường được sử dụng để giải thích quá trình hấp phụ đối với hệ rắn – lỏng, đặc biệt trong các nghiên cứu hấp phụ các chất ô nhiễm môi trường. Vì vậy, cân bằng hấp phụ của vật liệu MFO/ACF đối với amoni trong môi trường nước được nghiên cứu dựa trên mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được mô tả bởi phương trình: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m \cdot b}$ (6).

Trong đó: C_e là nồng độ amoni khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/L); q_e là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g); q_m : dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); b là hằng số Langmuir.

Mô hình hấp phụ Freundlich được biểu diễn bởi phương trình: $q = K_F \cdot C_e^{1/n}$ (7).

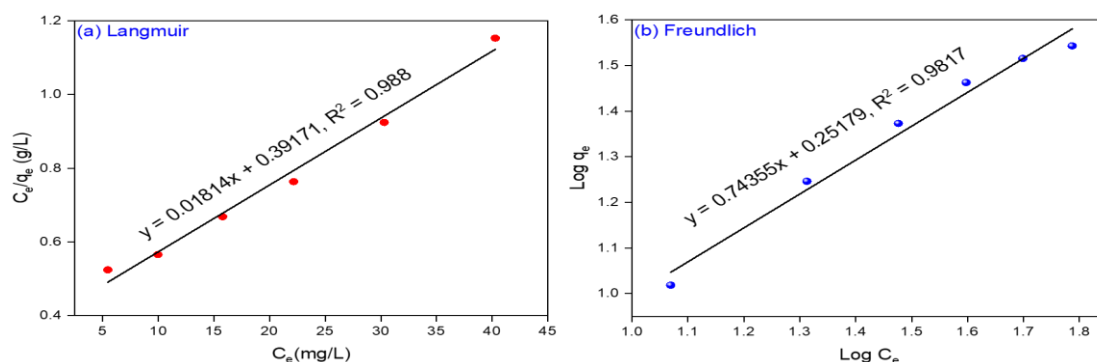
Trong đó, các hằng số trong mô hình hấp phụ Freundlich là K_F và n có liên quan đến dung lượng hấp phụ và cường độ hấp phụ.

Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ được thể hiện trên Hình 8 và Bảng 2.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich đều phù hợp để biểu diễn cho đẳng nhiệt hấp phụ amoni bằng vật liệu MFO/ACF thể hiện ở hệ số tương quan tương ứng là $R^2 = 0,988$ và $R^2 = 0,9817$. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ tính theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich là 9,86 mg/g, giá trị này khác nhiều so với dung lượng hấp phụ thực nghiệm (34,93 mg/g) và so với mô hình đẳng nhiệt Langmuir (53,13 mg/g). Do đó, mô hình đẳng nhiệt

Kết quả trên Hình 7 cho thấy nồng độ dung dịch amoni ban đầu càng cao thì hiệu suất xử lý amoni càng giảm, ngược lại dung lượng hấp phụ amoni lại tăng. Kết quả này cũng phù hợp với phương trình (1) và (2). Có thể giải thích như sau: khi nồng độ amoni ban đầu còn thấp các trung tâm hoạt động trên bề mặt MFO/ACF vẫn chưa được lấp đầy bởi amoni nên hiệu suất hấp phụ của vật liệu cao. Do đó, càng tăng nồng độ amoni thì hiệu suất hấp phụ của vật liệu sẽ giảm và đến một thời điểm nào đó, khi các trung tâm trên đã được lấp đầy bởi amoni thì bề mặt vật liệu tổ hợp MFO/ACF sẽ trở nên bão hòa.

hấp phụ Langmuir phù hợp hơn để mô tả cho quá trình hấp phụ amoni trên vật liệu tổ hợp MFO/ACF trong nghiên cứu này.



Hình 8. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) dạng tuyến tính quá trình hấp phụ amoni của vật liệu tổ hợp MFO/ACF

Bảng 2. Các thông số của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ amoni

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich			$q_{e,exp}$ (mg/g)
q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2	
55,13	0,046	0,988	1,785	0,743	0,9817	34,93

So sánh khả năng hấp phụ amoni với các vật liệu tổ hợp tương tự, thấy rằng vật liệu tổ hợp của chúng tôi có khả năng hấp phụ amoni cao hơn so với các chất hấp phụ khác như vật liệu nano Montmorillonite/Fe₃O₄ ($q_m = 10,48$ mg/g) [29], than sinh học từ vỏ cà phê biến tính bằng H₂O₂ ($q_m = 12,74$ mg/g) [17] và than sinh học có nguồn gốc từ bã cà phê sau khi chiết xuất ($q_m = 14,48$ mg/g) [30]. Hơn thế nữa, nghiên cứu này sử dụng hàm lượng chất hấp phụ ít hơn các vật liệu khác (0,6 g/L) và thời gian hấp phụ ngắn (20 phút).

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp giữa MnFe₂O₄ và than hoạt tính từ vỏ cà phê (MFO/ACF) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt, sau đó vật liệu tổ hợp được sử dụng để khảo sát khả năng hấp phụ amoni trong nước. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến khả năng hấp phụ amoni trên vật liệu MFO/ACF cho thấy vật liệu tổ hợp có khả năng hấp phụ tốt nhất ở pH = 6 và thời gian hấp phụ là 20 phút với hàm lượng chất hấp phụ là 0,6 g/L. Với những điều kiện tối ưu trên, dung lượng hấp phụ amoni cực đại của vật liệu MFO/ACF đạt được là 34,93 mg/g. Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ cho thấy, quá trình hấp phụ amoni của vật liệu MFO/ACF tuân theo tốt hơn mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, thể hiện ở hệ số tương quan $R^2 = 0,988$ và dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình này là 55,13 mg/g (gần so với giá trị thực nghiệm là 34,93 mg/g). Nghiên cứu động học hấp phụ thông qua các mô hình động học bậc 1, động học bậc 2 và mô hình động học hấp phụ Elovich cho thấy động học hấp phụ amoni bằng vật liệu tổ hợp MFO/ACF được mô tả phù hợp hơn với mô hình động học bậc 2 với cơ chế hấp phụ chủ yếu là hấp phụ hóa học. Vật liệu tổ hợp MFO/ACF hứa hẹn sẽ là một vật liệu có khả năng xử lý môi trường khá tốt, trong đó có amoni.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 qua đề tài có mã số SV.2024.HPU2.03.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] H. Yang, X. Li, Y. Wang, J. Wang, L. Yang, Z. Ma, J. Luo, X. Cui, B. Yan, and G. Chen, "Effective Removal of Ammonium from Aqueous Solution by Ball-Milled Biochar Modified with NaOH," *Processes, MDPI*, vol. 11, pp. 1–12, 2023.
- [2] V. P. Nguyen, K. H. Nguyen, V. L. Le, and V. T. Le, "Evaluation of NH_4^+ Adsorption Capacity in Water of Coffee Husk-Derived Biochar at Different Pyrolysis Temperatures," *Int. J. Agron.*, vol. 2021, pp. 1- 10, 2021.
- [3] T. M. Vu, V. T. Trinh, D. P. Doan, H. T. Van, T. V. Nguyen, S. Vigneswaran, and H. H. Ngo, "Removing ammonium from water using modified corncob-biochar," *Sci. Total Environ.*, vol. 579, pp. 612–619, 2017.
- [4] Y. Gao, Y. Ru, L. Zhou, X. Wang, and J. Wang, "Preparation and characterization of chitosan-zeolite molecular sieve composite for ammonia and nitrate removal," *Advanced Composites Letters*, vol. 27, no. 5, 2018, doi: 10.1177/096369351802700502.
- [5] Y. Xiao, H. Liang, and Z. Wang, "MnFe₂O₄/chitosan nanocomposites as a recyclable adsorbent for the removal of hexavalent chromium," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 10, pp. 3910–3915, 2013.
- [6] L. Yang, Y. Zhang, X. Liu, X. Jiang, Z. Zhang, T. Zhang, and L. Zhang, "The investigation of synergistic and competitive interaction between dye Congo red and methyl blue on magnetic MnFe₂O₄," *Chemical Engineering Journal*, vol. 246, pp. 88-96, 2014.
- [7] N. T. Nguyen, T. B. H. Pham, T. T. H. Le, N. A. Le, V. H. Tran, D. H. Vu, H. D. Le, V. K. Nguyen, and D. L. Tran, "Magnetic chitosan nanoparticles for removal of Cr(VI) from aqueous solution," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 3, pp. 1214–1218, 2013.
- [8] T. L. H. Pham, T. Nguyen, L. Hoang, H. T. Le, V. Q. Nguyen, A. T. Pham, X. D. Ngo, N. P. Vu, and A. T. Le, "Functional manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites: Effects of graphene oxide on the adsorption mechanisms of organic MB dye and inorganic As(v) ions from aqueous solution," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 22, pp. 12376–12389, 2018.
- [9] M. A. M. Taguba, D. C. Ong, B. M. B. Ensano, C. C. Kan, N. Grisdanurak, J. J. Yee, and M. D. G. de Luna, "Nonlinear Isotherm and Kinetic Modeling of Cu(II) and Pb(II) uptake from water by MnFe₂O₄/Chitosan Nano-adsorbents," *Water*, vol. 13, 2021, Art. no. 1662, doi: 10.3390/w13121662.
- [10] V. T. Trinh, K. C. Ngo, T. T. Do, T. Nguyen, V. Q. Nguyen, and T. L. H. Pham, "Carbon - encapsulated MnFe₂O₄ nanoparticles: effects of carbon on structure, magnetic properties and Cr (VI) removal efficiency," *Applied Physics. A*, vol. 126, pp. 577-589, 2020.
- [11] F. Liao, G. Diao, and H. Li, "Green synthesis of graphene oxide-MnFe₂O₄ composites and their application in removing heavy metal ions," *Micro Nano Lett.*, vol. 15, no. 1, pp. 7–12, 2020.
- [12] E. Stokstad, "Air pollution. Ammonia pollution from farming may exact hefty health costs," *Science*, vol. 343, 2014, Art. no. 238, doi: 10.1126/science.343.6168.238.
- [13] Y. Qin, X. Zhu, Q. Su, *et al.*, "Enhanced removal of ammonium from water by ball-milled biochar," *Environ. Geochem. Health*, vol. 42, pp. 1579-1587, 2020.
- [14] Z. Ma, Q. Li, Q. Yue, B. Gao, W. Li, X. Xu, and Q. Zhong, "Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw," *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, no. 3, pp. 1209-1217, 2011.
- [15] B. Wang, J. Lehmann, K. Hanley, R. Hestrin, and A. Enders, "Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH," *Chemosphere*, vol. 138, pp. 120-126, 2015.
- [16] T. T. Do, V. T. Trinh, and K. C. Ngo, "Experimental results of adsorption of Ni (II) from wastewater using coffee husk based activated carbon," *Vietnam Journal of Science and Technology*, vol. 56, no. 2C, pp. 126-132, 2018.
- [17] T. N. Nguyen, T. P. A. Nguyen, T. N. A. Nguyen, T. H. Pham, T. T. Do, and T. H. Nguyen, "Study on the effective removal of ammonium from water of H₂O₂ modified – biochar from coffee husk," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 229, no. 10, pp. 160-167, 2024.
- [18] Y. Yang, T. M. P. Nguyen, H. T. Van, *et al.*, "ZnO nanoparticles loaded rice husk biochar as an effective adsorbent for removing reactive red 24 from aqueous solution," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 150, 2022, Art. no. 106960, doi: 10.1016/j.mssp.2022.106960.

- [19] L. L. Díaz-Muñoz, A. Bonilla-Petriciolet, H. E. Reynel-Ávila, and D. I. Mendoza-Castillo, "Sorption of heavy metal ions from aqueous solution using acid-treated avocado kernel seeds and its FTIR spectroscopy characterization," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 215, pp. 555–564, 2016.
- [20] S. Kumar, R. R. Nair, P. B. Pillai, S. N. Gupta, M. A. R. Iyengar, and A. Sood, "Graphene oxide-MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 20, pp. 17426–17436, 2014.
- [21] A. M. Jacintha, V. Umapathy, P. Neeraja, and S. R. J. Rajkumar, "Synthesis and comparative studies of MnFe₂O₄ nanoparticles with different natural polymers by sol-gel method: structural, morphological, optical, magnetic, catalytic and biological activities," *J. Nanostructure Chem.*, vol. 7, no. 4, pp. 375–387, 2017.
- [22] T. M. Vu and V. T. Trinh, "Research on the ability to treat ammonium in water environment of biochar from corn cobs modified with H₃PO₄ and NaOH," *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*, vol. 32, no. 1S, pp. 274–281, 2016.
- [23] M. Kosmulski, "The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 251, pp. 115–138, 2018.
- [24] R. Gottipati and S. Mishra, "Preparation and Characterization of Microporous Activated Carbon from Biomass and its Application in the Removal of Chromium(VI) from Aqueous Phase," Thesis of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, National Institute of Technology Rourkela, Odisha, 2012.
- [25] E. Marañón, M. Ulmanu, Y. Fernández, I. Anger, and L. Castrillón, "Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, no. 3, pp. 1402–1409, 2006.
- [26] T. D. Nguyen, V. Q. Nguyen, H. T. Van, *et al.*, "Study on treatment of ammonium in aqueous solution by commercial Zeolite," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 227, no. 08, pp. 3–11, 2022.
- [27] T. T. H. Vu, T. H. Nguyen, T. N. Nguyen, Q. H. Pham, and T. T. Do, "Study on ammonium adsorption in aqueous solution using Fe₃O₄/ZnO," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 229, no. 10, pp. 84–91, 2024.
- [28] Z. Hussein, R. Kumar, and D. Meghavatu, "Kinetics and Thermodynamics of Adsorption Process Using a Spent-FCC Catalyst," *International Journal of Engineering & Technology*, vol. 7, pp. 84–287, 2018.
- [29] J. Song, V. Srivastava, T. Kohout, *et al.*, "Montmorillonite-anchored magnetite nanocomposite for recovery of ammonium from stormwater and its reuse in adsorption of Sc³⁺," *Nanotechnol. Environ. Eng.*, vol. 6, pp. 1–14, 2021.
- [30] H. L. Nguyen, K. C. Ngo, L. M. Tran, *et al.*, "Biochar of post-extraction coffee bean ground as materials for ammonium adsorption," *Vietnam journal of Science and Technology*, vol. 62, pp. 324–334, 2024.