

RESEARCH ON THE ADSORPTION ABILITY OF DIRECT RED 79 DYE OF ADSORPTOR MATERIALS MADE FROM SNAIL SHELL

Nguyen Thi Anh Tuyet¹, Vu Thi Hau^{2*}

¹TNU - University of Medicine and Pharmacy, ²TNU - University of Education

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 03/7/2025 Revised: 17/10/2025 Published: 20/10/2025 KEYWORDS Adsorption Direct red 79 Denature Snail shell Ethylene diamine tetraacetic acid	In this study, the adsorbent material was prepared from snail shells using ethylene diamine tetraacetic acid as a denaturing agent. The scanning electron microscopy, specific surface area according to BET, energy dispersive spectroscopy, and fourier transform infrared spectroscopy of the original snail shell powder sample and the prepared adsorbent material were studied. In addition, some factors affecting the adsorption process of Direct red 79 dye on the prepared adsorbent material was investigated. The results showed that the best conditions for adsorption were pH 3, contact time of 90 minutes with a material mass of 0.125 g/25 mL of solution. The adsorption process followed the Langmuir isotherm model which was the best among the three models Langmuir, Freundlich and Tempkin surveyed. According to the Langmuir isotherm adsorption model, the maximum adsorption capacity was determined to be 10.78 mg/g at room temperature (25 ± 1 °C); the adsorption process of Direct red 79 on the studied material follows the pseudo-second-order kinetic model and was exothermic. The research results of this paper open up a direction for effective, low-cost, friendly and sustainable environmental treatment.

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ THUỐC NHUỘM DIRECT RED 79 CỦA VẬT LIỆU HẤP PHỤ CHẾ TẠO TỪ VỎ ỐC

Nguyễn Thị Ánh Tuyết¹, Vũ Thị Hậu^{2*}

¹Trường Đại học Y Dược - ĐH Thái Nguyên, ²Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 03/7/2025 Ngày hoàn thiện: 17/10/2025 Ngày đăng: 20/10/2025 TỪ KHÓA Hấp phụ Đỏ trực tiếp 79 Biến tính Vỏ ốc Ethylene diamine tetraacetic acid	Trong nghiên cứu này, vật liệu hấp phụ đã được chế tạo từ vỏ ốc sử dụng Ethylene diamine tetraacetic acid là tác nhân biến tính. Nghiên cứu phân tích ảnh hưởng vi điện tử quét, diện tích bề mặt riêng BET, phổ tán xạ năng lượng, phổ hồng ngoại biến đổi của mẫu bột vỏ ốc ban đầu và vật liệu hấp phụ chế tạo được; đồng thời khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ thuốc nhuộm anion Direct red 79 trên vật liệu hấp phụ chế tạo. Kết quả cho thấy, điều kiện để sự hấp phụ xảy ra tốt nhất là pH 3, thời gian tiếp xúc 90 phút với khối lượng vật liệu là 0,125 g/25 mL dung dịch. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir là tốt nhất trong số 03 mô hình được khảo sát (Langmuir, Freundlich và Tempkin). Theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại xác định được là 10,78 mg/g ở nhiệt độ phòng (25 ± 1 °C). Quá trình hấp phụ Direct red 79 trên vật liệu nghiên cứu tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2 và có tính tỏa nhiệt. Kết quả nghiên cứu của bài báo này mở ra một hướng đi xử lý môi trường hiệu quả, chi phí thấp, thân thiện và bền vững.

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.13171>

* Corresponding author. Email: vuthihaukhoahoa@gmail.com

1. Giới thiệu

Ngày nay, do sự phát triển kinh tế, các khu công nghiệp, nhà máy và ngành nông nghiệp đã làm cho môi trường nước đang ngày càng cạn kiệt và ô nhiễm. Nguồn nước bị ô nhiễm chứa nhiều chất độc hại như nước thải dệt nhuộm có tác động đáng kể đến sức khỏe con người và môi trường. Việc xả chất thải màu vào các nguồn nước tự nhiên đã bị cấm theo các quy định mới về môi trường quản lý các sản phẩm dệt may. Do đó, việc xử lý hiệu quả về mặt chi phí đối với các chất thải có chứa nhiều loại thuốc nhuộm đã trở thành một yêu cầu đối với công nghệ sản xuất sạch trong ngành dệt may [1]. Công nghệ xử lý nước thải dệt may bao gồm sinh học, lọc màng, hấp phụ, sử dụng chất lỏng ion gốc phosphonium [2]. Trong đó, hấp phụ là một trong những phương pháp xử lý có nhiều ưu điểm như vật liệu sử dụng làm chất hấp phụ tương đối phong phú, dễ điều chế, dễ thực hiện, cùng với chi phí thấp, thân thiện với môi trường [2], [3].

Hiện nay, các trang trại nuôi động vật biển và động vật thủy sinh đang trở nên phổ biến hơn ở các quốc gia, đặc biệt là ở các nước châu Á như Việt Nam, Trung Quốc và Thái Lan [4]. Chất thải từ động vật biển và động vật thủy sinh ngày càng tăng vì nguồn thức ăn này luôn được mọi người ưa chuộng. Vật liệu có nguồn calcium dồi dào và giá thành thấp được coi là nguồn vật liệu tốt để xử lý ô nhiễm môi trường [2]. Do đó, nhiều nghiên cứu đã được tiến hành để tìm hiểu cách sử dụng các loại chất thải này nhằm tạo ra vật liệu xử lý môi trường nước bị ô nhiễm với chi phí thấp. Thời gian gần đây, việc sử dụng chất thải thủy sản như vỏ các loại: tôm [5], cua [6], hàu [7], ốc [8], trai [9], xương cá [10] hay sò [11], v.v. làm chất hấp phụ có hiệu quả cao trong việc loại bỏ chất độc hại gây ô nhiễm nước đã được quan tâm nghiên cứu.

Với môi trường và khí hậu lý tưởng của Việt Nam, thì nước ta hiện nay là nơi sống và phát triển của rất nhiều loại động thực vật. Song sự phát triển ấy cũng dẫn đến một thực trạng vô cùng khó giải quyết là ô nhiễm do các phụ phẩm từ ngành chế biến thực phẩm gây ra. Vỏ ốc là một trong số chúng, tuy chứa hàm lượng CaCO_3 (có tiềm năng cao trong xử lý nước thải) lớn nhưng chưa được chú trọng nghiên cứu nhiều, điều này thể hiện ở chỗ số lượng công trình sử dụng vỏ ốc làm chất hấp phụ vẫn còn khá hạn chế. Theo tìm hiểu của tác giả trong các tài liệu khoa học hiện có, chưa có công trình nào công bố về việc sử dụng vỏ ốc biến tính Ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) để xử lý thuốc nhuộm Direct Red 79. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ thuốc nhuộm Direct red 79 trên vật liệu hấp phụ chế tạo từ vỏ ốc biến tính bởi EDTA.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và thiết bị nghiên cứu

Hóa chất: EDTA, HCl, NaOH, DR 79. Tất cả các hoá chất sử dụng đều có xuất xứ Trung Quốc và đạt tiêu chuẩn tinh khiết phân tích.

Thiết bị nghiên cứu: Máy lắc IKA®KS 260 (Anh), tủ sấy Memert (Đức), máy khuấy từ gia nhiệt CMAG HS, IKA (Anh), cân phân tích điện tử 4 số Mettler Toledo (Thụy Sĩ), máy đo pH Sartorius PB-10 (Đức), máy UV-1700 Shimadzu (Nhật) và một số dụng cụ cần thiết khác.

2.2. Sơ chế nguyên liệu

Bài báo này sử dụng nguyên liệu ban đầu là vỏ ốc vặn, được lấy từ quán ốc trên địa bàn phường Phan Đình Phùng, thành phố Thái Nguyên, tỉnh Thái Nguyên vào tháng 02 năm 2025. Loài ốc vặn này có tên khoa học là *Bellamya* (hoặc *Sinotaia*, tùy theo từng phân loài), thuộc họ Viviparidae. Chúng sinh sống ở ao hồ, kênh, rạch, đồng ruộng nước ngọt, hô hấp bằng mang, hình thức sinh sản hữu tính. Vỏ ốc có hình xoắn ốc nhọn, có nhiều vòng xoắn, màu xanh nâu hoặc nâu đen, chiều dài vỏ thường từ 3 đến 5 cm hoặc có thể lớn hơn tùy vào tuổi [12]. Vỏ ốc sau khi thu thập về được rửa nhiều lần bằng nước máy, tráng lại bằng nước cất, sấy khô rồi mang đi nghiền mịn bằng máy nghiền dân dụng, thu được nguyên liệu (NL), bảo quản NL trong túi polietilen.

2.3. Các bước chế tạo vật liệu hấp phụ từ bột vỏ ốc

Vật liệu hấp phụ được chế tạo bằng cách biến tính mẫu NL ban đầu bằng EDTA. Các bước tiến hành như sau: hòa tan 5,000 g EDTA trong 100 mL nước cất. Sau đó đưa vào dung dịch này 15,000 g NL, dùng máy khuấy từ gia nhiệt khuấy hỗn hợp liên tục ở 60 °C trong 2 giờ, tiếp theo tách lấy phần rắn rồi sấy khô, thu bột vỏ ốc đã biến tính (vật liệu hấp phụ - VLHP) [9].

2.4. Nghiên cứu một số đặc trưng hóa lý của NL và VLHP

Mẫu NL và VLHP được xác định các đặc trưng sau:

- + Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) để xác định hình thái học của mẫu, được chụp trên máy S-4800, Hitachi;
- + Phổ hồng ngoại biến đổi (FT – IR) nhằm xác định nhóm chức bề mặt của mẫu được đo trên máy Nicolet Nexus 670;
- + Phương pháp BET nhằm xác định diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp của mẫu được đo bằng máy MicroActive for TriStar II Plus 2.03;
- + Phổ tán xạ năng lượng (EDX) nhằm xác định thành phần hóa học của mẫu được xác định trên máy Oxford – Instrument.

Các đặc trưng này đều được gửi dạng mẫu dịch vụ tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.5. Khảo sát khả năng hấp phụ DR 79 của NL và VLHP

Cân vào 02 bình tam giác, mỗi bình 0,125 g NL và VLHP chế tạo được ở trên, sau đó cho tiếp vào mỗi bình 25 mL dung dịch DR 79 có nồng độ đầu là 50,67 mg/L đã được điều chỉnh đến pH ~ 3 bằng dung dịch HCl 0,01M và dung dịch NaOH 0,01M, lắc trong 90 phút với tốc độ 300 vòng/phút ở nhiệt độ phòng (khoảng 25 °C). Sau đó tiến hành tách lấy phần dung dịch, xác định nồng độ DR 79 sau hấp phụ.

2.6. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ DR 79 của VLHP

Trong mỗi thí nghiệm sau, khảo sát ảnh hưởng của yếu tố nào thì thay đổi yếu tố đó. Điều kiện tiến hành mỗi thí nghiệm như sau: Khối lượng VLHP: 0,125 g; Thể tích dung dịch DR 79: 25 mL; Nồng độ dung dịch DR 79: khoảng 50 mg/L; pH: 3; Thời gian: 90 phút; Nhiệt độ: 25 °C; Tốc độ (lắc/khuấy trộn): 300 vòng/phút.

+ Ảnh hưởng của pH: điều chỉnh pH dung dịch DR 79 đến khoảng 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10.

+ Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc: các mốc thời gian lấy mẫu phân tích là: 5, 15, 30, 45, 60, 90 và 120 phút.

+ Ảnh hưởng của nồng độ đầu DR 79: các nồng độ được nghiên cứu là: 29,41 mg/L; 42,02 mg/L; 50,85 mg/L; 59,42 mg/L; 69,88 mg/L; 82,56 mg/L.

+ Ảnh hưởng của nhiệt độ: Dùng máy khuấy từ gia nhiệt điều chỉnh nhiệt độ của mỗi dung dịch DR 79 lần lượt đến các nhiệt độ: 303 K, 313 K, 323 K và 333 K, khi dung dịch đạt đến nhiệt độ cần nghiên cứu mới đưa VLHP vào.

Xác định hiệu suất, dung lượng hấp phụ của chất hấp phụ:

Khả năng hấp phụ của chất hấp phụ được đánh giá qua hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ:

$$H = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100 \quad (1); \quad q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Động học quá trình hấp phụ được xác định theo phương trình động học bậc 1 (3) và động học bậc 2 (4) của Lagergren dạng tuyến tính:

$$\log(q_{cb} - q_t) = \log q_{cb} - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3); \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{cb}^2} + \frac{t}{q_{cb}} \quad (4)$$

Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ:

+ Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:
$$\frac{C_{cb}}{q_{cb}} = \frac{1}{q_m} \cdot C_{cb} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (5)$$

+ Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich:
$$\ln q_{cb} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{cb} \quad (6)$$

+ Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Tempkin:
$$q_{cb} = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_{cb} \quad (7)$$

Trong đó: H: Hiệu suất hấp phụ (%); C_0 : Nồng độ dung dịch ban đầu (mg/L); C: Nồng độ dung dịch sau hấp phụ (mg/L); q: dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g); q_m : dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); V: thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (L); m: khối lượng chất hấp phụ (g); k_1 : hằng số tốc độ hấp phụ bậc 1 (phút^{-1}); k_2 : hằng số tốc độ hấp phụ bậc 2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{phút}^{-1}$); t: thời gian hấp phụ (phút); C_{cb} : Nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/L); K_L , K_F , K_T lần lượt là hằng số cân bằng Langmuir, Freundlich và Tempkin; n: số lũy thừa của nồng độ trong phương trình Freundlich; b_T : hằng số Tempkin; R: hằng số khí ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$); T: nhiệt độ tuyệt đối (K).

Các đại lượng nhiệt động: biến thiên năng lượng tự do (ΔG°), enthalpy (ΔH°) và entropy (ΔS°) của quá trình hấp phụ được tính toán bằng cách sử dụng các phương trình sau:

$$K_D = \frac{q_{cb}}{C_{cb}} \quad (8); \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (9); \quad \ln K_D = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (10)$$

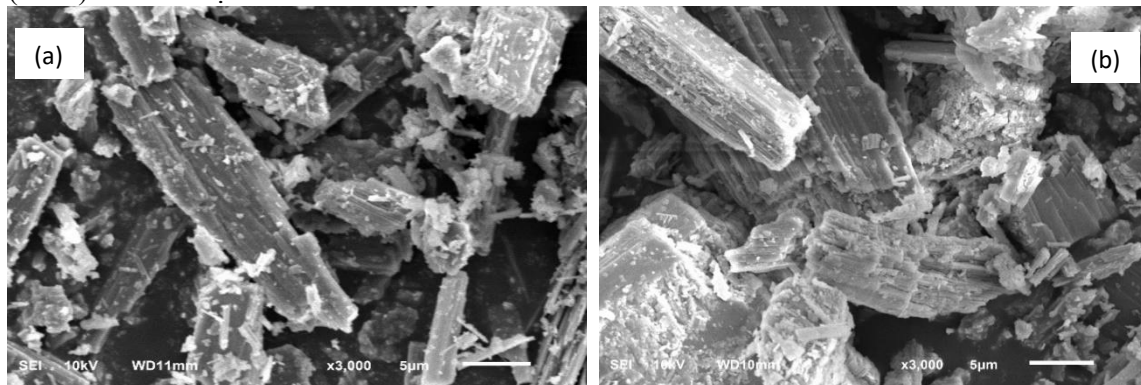
Trong đó: K_D : hằng số cân bằng; R: hằng số khí ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả một số đặc trưng hóa lý của NL và VLHP

3.1.1. Hình thái cấu trúc

Hình thái bề mặt của mẫu NL và VLHP được nghiên cứu dựa trên ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) như thể hiện trên Hình 1.



Hình 1. Ảnh SEM của mẫu bột NL (a) và VLHP (b)

Có thể thấy mẫu bột NL có cấu trúc dạng mảnh, dài là chủ yếu và các mảnh nhỏ, góc cạnh. Trên bề mặt của các mảnh dài thấy xuất hiện các hạt kích thước rất nhỏ. Cấu trúc vật liệu này tồn tại nhiều khoảng trống và lỗ rỗng. Vật liệu sau biến tính (VLHP) có cấu trúc tương tự như mẫu bột nguyên liệu ban đầu (NL), tuy nhiên, các mảnh cấu trúc dài đã được thu gọn và sắp xếp sát nhau hơn, dẫn đến sự thu hẹp rõ rệt của các lỗ rỗng và khoảng trống. Điều này phản ánh ảnh hưởng rõ nét của quá trình biến tính lên hình thái vật liệu. Nhờ đó, VLHP trở nên xốp hơn với kích thước nhỏ hơn, giúp các phân tử chất ô nhiễm dễ bám lại, từ đó tạo điều kiện thuận lợi hơn cho quá trình hấp phụ.

3.1.2. Diện tích bề mặt riêng

Một số đặc trưng bề mặt quan trọng của mẫu NL và VLHP đã được xác định, bao gồm: diện tích bề mặt riêng (BET), thể tích riêng của lỗ rỗng và chiều rộng trung bình của các lỗ rỗng. Kết quả được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Một số thông số hấp phụ BET của NL và VLHP

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)	Chiều rộng lỗ rỗng trung bình (nm)
NL	1,1833	0,004595	11,9689
VLHP	1,7280	0,007675	14,0932

Có thể nhận thấy rằng mẫu bột VLHP sở hữu diện tích bề mặt riêng (BET), thể tích lỗ xốp và chiều rộng trung bình của các lỗ rỗng đều lớn hơn so với mẫu bột NL ban đầu, mà diện tích bề mặt riêng càng lớn thì càng nhiều vị trí để “giữ lại” phân tử hấp phụ, giúp nâng cao hiệu quả quá trình hấp phụ.

3.1.3. Phổ tán xạ năng lượng

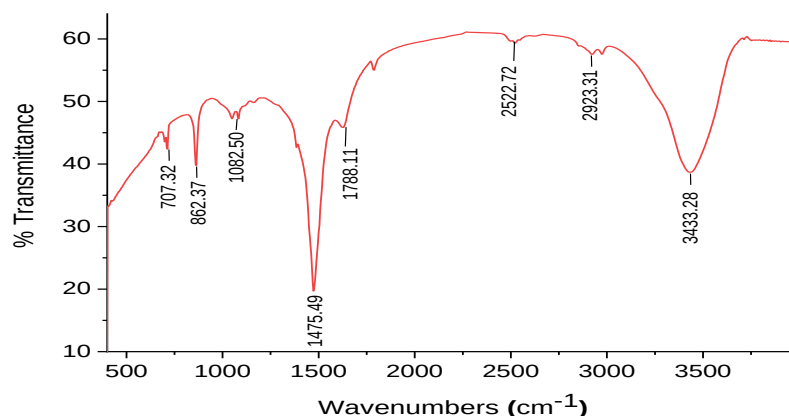
Thành phần hoá học của NL và VLHP được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng (EDX). Dữ liệu tổng hợp trong Bảng 2 cho thấy thành phần nguyên tố chủ yếu của mẫu NL là carbon (C) và oxygen (O), chiếm trên 90% tổng khối lượng. Các nguyên tố calcium (Ca) và nitrogen (N) xuất hiện với hàm lượng thấp hơn, trong khi manganese (Mn), iron (Fe) và sulfur (S) chỉ hiện diện với lượng rất nhỏ. Sau quá trình biến tính, mẫu VLHP ghi nhận sự suy giảm hàm lượng O, trong khi C và Ca tăng lên rõ rệt, đặc biệt hàm lượng Ca tăng từ 1,9% đến 10,6%. Sự hiện diện của ion Ca²⁺ trên bề mặt vật liệu có ý nghĩa quan trọng đối với cơ chế hấp phụ thuốc nhuộm anion như DR 79. Trong môi trường nước, DR 79 tồn tại dưới dạng mang điện âm do chứa các nhóm sulfonate (–SO₃[–]). Vì vậy, sự có mặt của Ca²⁺ đóng vai trò như các tâm mang điện dương trên bề mặt vật liệu, từ đó tăng cường tương tác tĩnh điện giữa vật liệu và phân tử DR 79. Hơn nữa, VLHP được tạo thành thông qua quá trình biến tính NL bởi EDTA, ion Ca²⁺ có thể được giữ ổn định bởi các nhóm carboxyl (–COOH) của EDTA do liên kết phối trí, tạo ra các tâm hấp phụ trên bề mặt, góp phần cải thiện khả năng hấp phụ của VLHP đối với các chất ô nhiễm mang điện âm như DR 79. Đáng chú ý, các nguyên tố vi lượng như Mn, Fe và S không còn được phát hiện trong thành phần của mẫu VLHP, do đó bề mặt VLHP “sạch” hơn và có thể ít phản ứng phụ hơn.

Bảng 2. Thành phần nguyên tố trong mẫu NL và VLHP

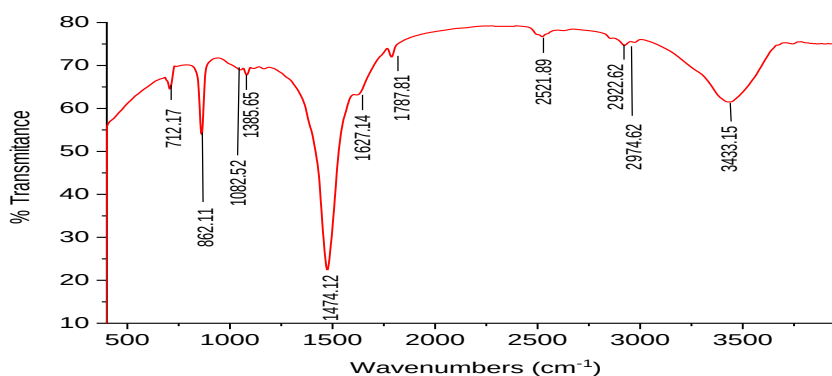
Tên mẫu	% khối lượng									
	O	C	Ca	N	Mn	Fe	S	Si	Al	Mg
NL	70,5	23,6	1,9	1,9	0,8	0,6	0,5	0,1	0,1	0,1
VLHP	45,7	43,5	10,6	-	-	-	-	-	-	-

3.1.4. Phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại (FT-IR) của các mẫu được thể hiện trong Hình 2 và Hình 3 cho thấy đặc điểm tương đối tương đồng, với sự xuất hiện của hai đỉnh hấp thụ đặc trưng cho liên kết O–H tại 3433,28 cm^{–1} đối với mẫu NL và 3433,15 cm^{–1} đối với mẫu VLHP. Liên kết C=C được nhận diện tại 1475,49 cm^{–1} trên phổ của mẫu NL và dịch chuyển về 1385,65 cm^{–1} đối với mẫu VLHP. Vị trí các đỉnh của hai mẫu có sự thay đổi nhẹ, cho thấy ảnh hưởng nhất định từ quá trình biến tính. Ngoài ra, phổ còn ghi nhận các tín hiệu hấp thụ đặc trưng cho liên kết C–H (~2923 cm^{–1}) và liên kết C=O (~1788,11 cm^{–1}) xuất hiện đồng thời ở cả hai mẫu. Tín hiệu xuất hiện tại 1627,14 cm^{–1} ở mẫu VLHP có liên quan đến sự có mặt của EDTA. Những thay đổi này cho thấy khả năng hình thành liên kết giữa nhóm carboxyl của EDTA và các ion calcium trên bề mặt, khẳng định quá trình biến tính đã diễn ra hiệu quả [9].



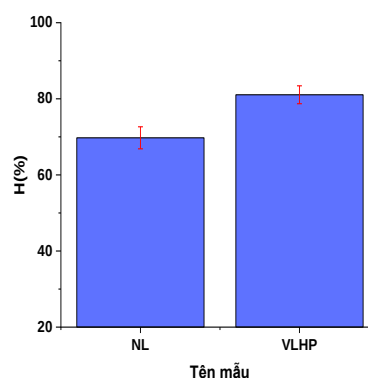
Hình 2. Phổ FT- IR của NL



Hình 3. Phổ FT- IR của VLHP

3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ DR 79 của NL và VLHP

Hình 4 trình bày kết quả đánh giá hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm DR 79 của NL và VLHP. Từ Hình 4 nhận thấy VLHP có hiệu suất hấp phụ DR 79 (81,07%) cao hơn NL (69,75%), nghĩa là sau khi biến tính NL đã cho khả năng hấp phụ DR 79 tốt hơn. Kết quả này được giải thích là do VLHP có đặc trưng hóa lý khác so với NL như diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp, đường kính trung bình lỗ rỗng đều cao hơn so với NL như được chỉ ra ở mục 3.1.2. Thành phần Ca, C và O trong mẫu VLHP cũng cao hơn nhiều so với NL (Bảng 2), sự khác biệt các thông số này đã góp phần làm tăng hiệu quả hấp phụ của VLHP.



Hình 4. Biểu đồ so sánh hiệu suất hấp phụ DR 79 của NL và VLHP

3.3. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ DR79

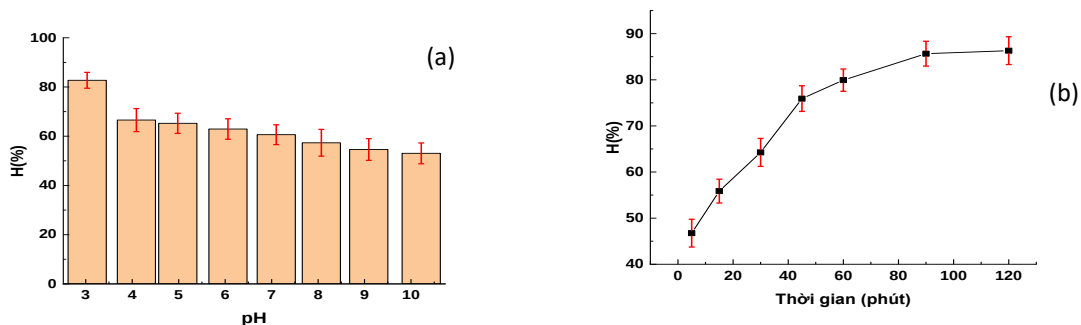
3.3.1. Ảnh hưởng của pH

Hình 5a cho thấy pH dung dịch có ảnh hưởng rõ rệt đến hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm DR 79 của VLHP. Kết quả quan sát cho thấy hiệu suất hấp phụ DR 79 giảm theo xu hướng tăng của pH. Cụ thể, trong khoảng pH từ 3 đến 4, hiệu suất hấp phụ giảm mạnh từ 82,72% xuống còn

66,56%. Tuy nhiên, trong khoảng pH từ 5 đến 10, hiệu suất tiếp tục giảm nhưng với tốc độ chậm hơn. Điều này phù hợp với bản chất của vật liệu hấp phụ và thuốc nhuộm. Cụ thể, điểm đẳng điện của VLHP được xác định là 8,05, cho thấy: Khi $\text{pH} < 8,05$, bề mặt VLHP mang điện dương, thuận lợi cho hấp phụ DR 79⁻ nhờ lực hút tĩnh điện, tại pH 3, vật liệu được proton hóa mạnh, làm điện tích bề mặt dương hóa tối đa, do đó thúc đẩy mạnh mẽ sự hấp phụ thuốc nhuộm anion (DR 79 là thuốc nhuộm anion, tồn tại chủ yếu dưới dạng DR79⁻ trong dải pH rộng). Khi $\text{pH} > 8,05$, bề mặt VLHP mang điện âm, tương tác hút bị thay thế bằng lực đẩy tĩnh điện, làm hiệu suất giảm rõ rệt. Đồng thời, sự hiện diện của ion OH^- ở pH cao cũng góp phần gây cạnh tranh hấp phụ với thuốc nhuộm [13], [14]. Vì vậy, khả năng hấp phụ DR 79 giảm khi pH tăng. Theo nghiên cứu [15], sự hấp phụ thuốc nhuộm cation được ưa chuộng ở mức pH cao, trong khi sự hấp phụ thuốc nhuộm anion được ưa chuộng ở mức pH thấp hơn. Quy luật của sự phụ thuộc này cũng tương tự như kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả Hanadi. K. Ibrahim khi thực nghiệm hấp phụ thuốc nhuộm CBB G-250 trên bột vỏ ốc [8] hay khi nghiên cứu hấp phụ DR 79 trên than hoạt tính chế tạo từ hạt nhãn [3], than sinh học chế tạo từ bã sả [16]. Dựa trên những kết quả này, chúng tôi đã xác định pH tối ưu cho quá trình hấp phụ DR 79 trên VLHP là 3 và sử dụng kết quả này cho các thí nghiệm tiếp theo.

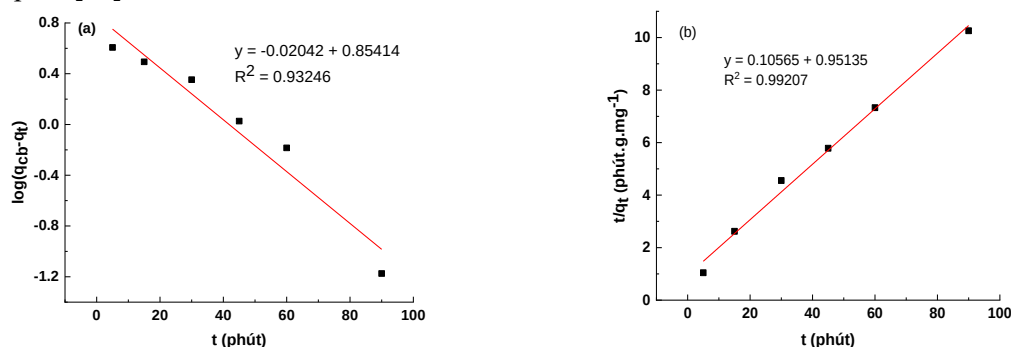
3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian

Hình 5b thể hiện kết quả khảo sát về ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả hấp phụ DR 79 trên VLHP.



Hình 5. Sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ DR 79 của VLHP vào pH (a) và vào thời gian (b)

Theo Hình 5b, trong khoảng 45 phút đầu, tốc độ hấp phụ tăng đáng kể, sau đó tăng chậm và kết thúc bằng giá trị gần như không đổi. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ DR 79 của VLHP là 90 phút và chúng tôi sử dụng thời gian này cho các thí nghiệm tiếp theo. So sánh với các kết quả hấp phụ DR 79 trên các vật liệu khác thấy rằng thời gian đạt cân bằng hấp phụ DR 79 trên các vật liệu khác nhau là khác nhau: Sự hấp phụ DR 79 trên than hạt nhãn là 150 phút [3]; trên than bã sả là 50 phút [16].



Hình 6. Động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (a) và biểu kiến bậc 2 (b) của VLHP đối với sự hấp phụ DR 79

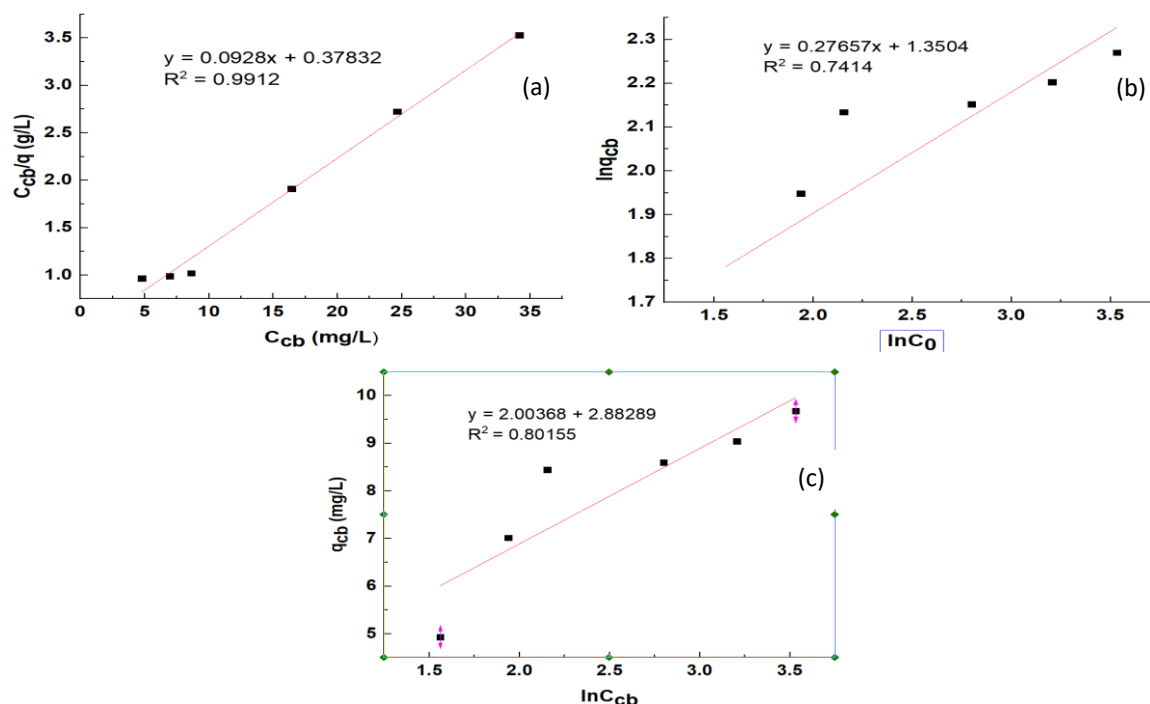
Bảng 3. Các tham số trong mô hình động học hấp phụ của Lagergren

Động học bậc 1			$q_{\text{thực nghiệm}}$ (mg/g)	Động học bậc 2		
R^2	q_{cb} (mg/g)	k_1 (phút ⁻¹)		R^2	q_{cb} (mg/g)	k_2 (g.mg ⁻¹ .phút ⁻¹)
0,93246	7,15	0,047	8,94	0,99207	9,47	0,012

Từ kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ, chúng tôi tiến hành nghiên cứu động học quá trình hấp phụ theo 2 mô hình động học hấp phụ bậc 1 và bậc 2. Kết quả trên Hình 6 và Bảng 3 cho thấy, hệ số tương quan R^2 tính theo mô hình động học hấp phụ bậc 2 cao hơn so với mô hình động học hấp phụ bậc 1. Mặt khác, giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng tương ứng tính theo mô hình động học bậc 2 ($q_{cb} = 9,47$ mg/g) gần với giá trị xác định theo thực nghiệm hơn ($q_{\text{thực nghiệm}} = 8,94$ mg/g). Do vậy, quá trình hấp phụ DR 79 trên VLHP phù hợp hơn với mô hình động học hấp phụ bậc 2 của Lagergren.

3.3.3. Ảnh hưởng của nồng độ đầu DR 79

Kết quả thực nghiệm cho thấy, hiệu suất hấp phụ giảm khi nồng độ đầu DR 79 tăng. Hiệu suất hấp phụ DR 79 giảm trên VLHP được giải thích là do số lượng các trung tâm hoạt động không đổi, trong khi đó số lượng các phân tử DR 79 cạnh tranh các trung tâm hoạt động tăng lên. Vì vậy, có nhiều phân tử DR 79 không được hấp phụ [13]. Từ số liệu thực nghiệm, ta vẽ các đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Tempkin dạng tuyến tính. Kết quả được chỉ ra ở Hình 7.



Hình 7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (a); Freundlich (b) và Tempkin (c) đối với sự hấp phụ DR 79 trên VLHP

Từ các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ thu được như trên ta tính được các hằng số trong các phương trình này, kết quả được trình bày ở Bảng 4.

Bảng 4. Các hằng số trong các phương trình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Tempkin

Langmuir			Freundlich			Tempkin		
K_L	R^2	q_{max} (mg/g)	K_F	R^2	$1/n$	b_T	R^2	K_T
0,2452	0,9912	10,78	3,85897	0,7414	0,27657	1236,51	0,8015	4,2156

Kết quả Hình 7 cho thấy sự hấp phụ DR79 trên VLHP tuân theo mô hình Langmuir là tốt nhất, thể hiện ở hệ số hồi quy R^2 là cao nhất ($R^2 = 0,9912$). Dung lượng hấp phụ cực đại DR 79 của VLHP theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là $q_{\max} = 1/0,0928 = 10,78$ (mg/g). So sánh khả năng hấp phụ DR 79 của VLHP chế tạo từ vỏ ốc với các vật liệu hấp phụ khác hấp phụ thuốc nhuộm anion, kết quả được chỉ ra ở Bảng 5.

Bảng 5. Khả năng hấp phụ thuốc nhuộm anion của các vật liệu hấp phụ khác nhau

Vật liệu hấp phụ	Thuốc nhuộm anion	$q_{\max}$ (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Than hoạt tính chế tạo từ hạt nhãn	Direct red 79	684,93	[3]
Vỏ cải dầu	Direct red 79	3,1	[13]
Vỏ cam	Direct red 79	151,5	[14]
Than bã chuối	Direct Red	5,92	
Than từ chất thải nấm	Direct Black 22	15,46	[17]
	Direct Red 5B	18,00	
	Direct Black 71	20,19	
Composite Fe-oxide/carbon	Congo Red	45,84	[18]
Nano composite $Fe_{1-x}Co_xFe_2O_4$	Direct red 79	44,07	[19]
Vỏ tôm tự nhiên	Brilliant Green	8,13	[20]
Vỏ ốc biến tính EDTA	Direct red 79	10,78	Bài báo này

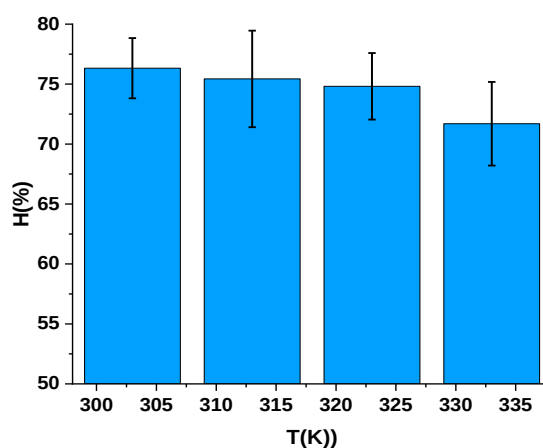
Trong nghiên cứu này, VLHP hấp phụ DR 79 cho dung lượng hấp phụ tối đa $q_{\max} = 10,78$ mg/g, giá trị này cao hơn so với vỏ tôm tự nhiên hấp phụ Brilliant Green ($q_{\max} = 8,13$ mg/g) [20] hay vỏ cải dầu hấp phụ DR 79 [13]. Các vật liệu như than hoạt tính từ nông sản, mặc dù chưa biến tính (biochar), đã ghi nhận $q_{\max}$ dao động trong khoảng 5,92–151 mg/g với các thuốc nhuộm anion như Direct Black 22, Direct Red 5B, Direct Black 71. Than hoạt tính được chế tạo từ hạt nhãn hoạt hóa bởi NaOH còn đạt $q_{\max} = 684,93$ mg/g đối với thuốc nhuộm DR 79 và composite Fe-oxide/carbon đạt 45,8 mg/g với Congo Red, nano composite $Fe_{1-x}Co_xFe_2O_4$ đạt 44,07 mg/g đối với DR 79. Như vậy, mặc dù dung lượng hấp phụ cực đại của VLHP đối với DR 79 không vượt trội so với các chất hấp phụ biến tính hay nano composite, nhưng vẫn cao hơn hoặc tương đương một số vật liệu sinh học đơn giản, đồng thời có ưu thế chi phí thấp, dễ chế tạo và thân thiện môi trường.

3.3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hấp phụ DR 79 của VLHP được thể hiện trong Hình 8.

Hình 8 cho thấy trong khoảng nhiệt độ khảo sát từ 303 đến 333K hiệu suất hấp phụ DR 79 giảm khi tăng nhiệt độ. Quy luật của phụ thuộc hiệu suất hấp phụ vào nhiệt độ này cũng tương tự như sự hấp phụ thuốc nhuộm CBB G -250 của vật liệu hấp phụ là vỏ ốc sên [8]. Có thể giải thích quy luật ảnh hưởng này như sau: quá trình hấp phụ DR 79 trên VLHP là quá trình tỏa nhiệt, do đó khi nhiệt độ tăng, cân bằng hấp phụ bị chuyển dịch theo chiều nghịch – tức là theo hướng làm tăng nồng độ chất hấp phụ còn lại trong dung dịch, dẫn đến hiệu suất hấp phụ giảm.

Từ các kết quả thực nghiệm thu được dựa vào các phương trình của nhiệt động lực học tính được các thông số nhiệt động. Kết quả được chỉ ra trong Bảng 6.



Hình 8. Sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ DR 79 vào nhiệt độ

Kết quả Bảng 6 cho thấy: Năng lượng tự do (ΔG^0) thu được có giá trị dương nhẹ tại các nhiệt độ nghiên cứu – rất ít gặp - chứng tỏ quá trình hấp phụ DR79 của VLHP là quá trình không hoàn toàn tự phát, cần thêm yếu tố hỗ trợ như: khuấy trộn, tối ưu pH; biến thiên năng lượng enthalpy (ΔH^0) có giá trị âm cho thấy quá trình hấp phụ là quá trình tỏa nhiệt.

Bảng 6. Các thông số nhiệt động đối với quá trình hấp phụ DR 79 của VLHP

C_0 (mg/L)	$1/T$ (K^{-1})	$\ln K_p$	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)
49,32	0,00330	-0,327	0,823	-10,12	-0,036
	0,00319	-0,493	1,281		
	0,00310	-0,616	1,655		
	0,00300	-0,686	1,898		

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã biến tính thành công vỏ ốc tự nhiên bằng tác nhân EDTA, tạo ra vật liệu hấp phụ thân thiện với môi trường. Các phương pháp phân tích như ảnh SEM, phổ EDX, phổ FT-IR và phân tích BET đã xác nhận sự thay đổi cấu trúc bề mặt và sự hiện diện của các nhóm chức mới, góp phần tăng khả năng hấp phụ của vật liệu.

Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ thuốc nhuộm DR 79 trên vật liệu hấp phụ đã được nghiên cứu, kết quả cho thấy pH 3, thời gian tiếp xúc 90 phút với khối lượng vật liệu là 0,125 g/25 mL dung dịch, sự hấp phụ xảy ra là tốt nhất. Theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại là 10,78 mg/g; quá trình hấp phụ Direct red 79 trên vật liệu nghiên cứu tuân theo mô hình động học bậc 2 của Lagergren và là tỏa nhiệt. Kết quả nghiên cứu này cho thấy phương pháp sử dụng vật liệu có nguồn gốc tự nhiên, chi phí thấp kết hợp với kỹ thuật biến tính đơn giản, mở ra hướng đi tiềm năng ứng dụng vỏ ốc trong xử lý nước thải dệt may theo hướng sản xuất sạch hơn, thân thiện môi trường và tận dụng phế thải địa phương.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] Institute of Strategy and Policy on Natural Resources and Environment, “Greening the textile industry - Necessary to protect the environment,” July, 2024. [Online]. Available: <https://isponre.gov.vn/vi/news/tin-tuc/xanh-hoa-nganh-det-may-dieu-can-thiet-de-bao-ve-moi-truong-2704.html>. [Accessed Mar. 12, 2025].
- [2] N. H. T. Nguyen, L. D. Vo, and T. A. Fujita, “Critical Review of Snail Shell Material Modification for Applications in Wastewater Treatment,” *Materials*, vol. 16, no. 3, 2023, Art. no. 1095.
- [3] H. T. Vu, “Study on the adsorption capacity of direct red 79 dye on activated carbon prepared from longan seeds,” *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 229, no. 10, pp. 47-52, 2024.
- [4] J. Luo, Z. Sun, L. Lu, and Z. Xiong, “Rapid expansion of coastal aquaculture ponds in Southeast Asia: Patterns, drivers and impacts,” *J. Environ. Manag.*, vol. 315, 2022, Art. no. 115100.
- [5] P. M. T. Do, V. H. Le, and L. X. Nguyen, “Adsorption capacity of methyl orange in solution by chitosan gel beads extracted from tiger prawn shells,” *Can Tho University Journal of Science*, vol. 59, no. 2A, pp. 27-38, 2023.
- [6] H. H. Beiragh, M. Samipourgiri, A. Rashidi, M. Ghasemi, and S. Pakseresht, “Crab shell-based hierarchical micro/meso-porous carbon as an efficient nano-adsorbent for CO₂/CH₄ separation: experiments and DFT modeling,” *Scientific Reports*, vol. 14, 2024, Art. no. 18566.
- [7] C. Xia, X. Zhang, and L. Xia, “Heavy metal ion adsorption by permeable oyster shell bricks,” *Construction and Building Materials*, vol. 275, 2021, Art. no. 122128.
- [8] H. K. Ibrahim, M. A. AL-Da' Amy, and E. T. Kreem, “Decolorization of Coomassie brilliant blue G-250 dye using snail shell powder by action of adsorption processes,” *Research J. Pharm. and Tech.*, vol. 12, no. 10, pp. 4921-4925, 2019.
- [9] T. M. D. Tran, “Research on the treatment of pearl shell powder and evaluation of the adsorption capacity of methylene blue dye in aqueous environment,” *Master's thesis in Environmental Technology*, Academy of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 2022.

-
- [10] N. Pei, W. Luo, Q. Huang, and Y. Sun, "Adsorption Properties of Fishbone and Fishbone-Derived Biochar for Cadmium in Aqueous Solution," *Agronomy*, vol. 14, no. 11, 2024, Art. no. 2717.
- [11] X. Xu, X. Liu, M. Oh, and J. Park, "Oyster Shell as a Low-Cost Adsorbent for Removing Heavy Metal Ions from Wastewater," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 28, no. 4, pp. 2949-2959, 2019.
- [12] T. T. Bai, *Textbook of Invertebrate Zoology*, 9th reprint edition. Vietnam Education Publishing House, 2013.
- [13] N. M. Mahmoodi, M. Arami, H. Bahrami, and S. Khorramfar, "The effect of pH on the removal of anionic dyes from colored textile wastewater using a biosorbent," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 120, pp. 2996-3003, 2011.
- [14] A. G. El – Said, A. M. Gamal, and H. F. Mansour, "Potential Application of Orange Peel (OP) as an Eco – friendly Adsorbent for Textile Dyeing Effluent," *Journal of Textile and Apparel Technology and Management*, vol. 7, no.3, pp. 1-13, 2012.
- [15] L. Dai, W. Zhu, L. He, F. Tan, N. Zhu, Q. Zhou, M. He, and G. Hu, "Calcium-rich biochar from crab shell: An unexpected super adsorbent for dye removal," *Bioresour. Technol*, vol. 267, pp. 510–516, 2018.
- [16] L. T. N. Do, A. M. Le, D. A. Phan, L. P. Duong, N. T. Dao, and T. T. T. Nguyen, "Study on characteristics and absorption capacity of Direct red 79 of biochar pyrolysis from lemongrass residue," *Journal of Educational Equipment: Education Anagement*, vol. 1, no. 312, pp. 357-359, 2024.
- [17] A. N. M. A. Haque, N. Sultana, A. S. M. Sayem, and S. A. Smriti, "Sustainable adsorbents from plant-derived agricultural wastes for anionic dye removal: a review," *Sustainability*, vol.14, no.17, 2022, Art. no. 11098.
- [18] K. P. Singh, B. Wareppam, K. G. Raghavendra, N. J. Singh, A. C. de Oliveira, V. K. Garg, S. Ghosh, and L. H. Singh, "Heterophased grain boundary-rich superparamagnetic Iron Oxides/carbon composite for Cationic and Anionic Dye Removal," *Advanced Engineering Materials*, vol. 25, no. 22, 2023, Art. no. 2300354.
- [19] H. T. Vu, L. H. Pham, H. T. Pham, C. T. Nguyen, V. M. T. Ngo, D. D. Dang, D. Q. Nguyen, and N. K. T. Tran, "Characterization and Application of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles in Direct Red 79 Adsorption," *Open Chemistry*, vol. 22, no. 1, 2024, Art. no. 20240102.
- [20] S. Sawasdee and P. Watcharabundit, "Effect of temperature on Brilliant Green adsorption by shrimp shell: equilibrium and kinetics," *Chiang Mai University Journal of Natural Sciences*, vol. 15, no. 3, pp. 221–236, 2016.