

REMOVAL OF RHODAMINE B USING MESOPOROUS CARBON MATERIALS WITH SBA-15 AS TEMPLATE

Nguyen Thi Hong Hoa^{1*}, Pho Viet Hoang¹, Dang Thi Ly^{1,2}, Vu Xuan Manh^{1,3}

¹TNU - University of Sciences,

²Nguyen Duc Canh high school, Thai Binh

³Nguyen Hue high school, Thai Nguyen

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	28/02/2023	The objective of this work is to evaluate the Rhodamine B (RhB) adsorption capacity of mesoporous carbon material (OMC (SBA-15)) based on the structure of SBA-15 material. Synthetic material has the advantages of carbon materials, which have good organic adsorption capacity, and mesoporous materials, which have large pore sizes. The characteristic methods (X-ray diffraction method, transmission electron microscopy method, nitrogen adsorption-desorption method, etc.) show that the obtained material has a mesoporous structure with an average pore size of 4.5 nm and a surface area of 1126 m ² /g. The synthesized material OMC (SBA-15) adsorbed RhB well; the adsorption capacity increased with time and concentration. The maximum adsorption capacity of RhB on OMC (SBA-15) material, calculated according to the Langmuir adsorption isotherm model, is 400 mg/g. The adsorption process is consistent with the Langmuir isotherm model, and the kinetics are consistent with the apparent second-order kinetics equation.
Revised:	05/5/2023	
Published:	05/5/2023	
KEYWORDS		
Adsorption		
SBA-15		
Carbon material		
Mesoporous carbon		
Rhodamine B		

XỬ LÝ RHODAMINE B BẰNG VẬT LIỆU CACBON MAO QUẢN TRUNG BÌNH ĐƯỢC TỔNG HỢP TỪ CHẤT TẠO CẤU TRÚC SBA-15

Nguyễn Thị Hồng Hoa^{1*}, Phó Việt Hoàng¹, Đặng Thị Lý^{1,2}, Vũ Xuân Mạnh^{1,3}

¹Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

²Trường THPT Nguyễn Đức Cảnh, Thái Bình

³Trường THPT Nguyễn Huệ, Thái Nguyên

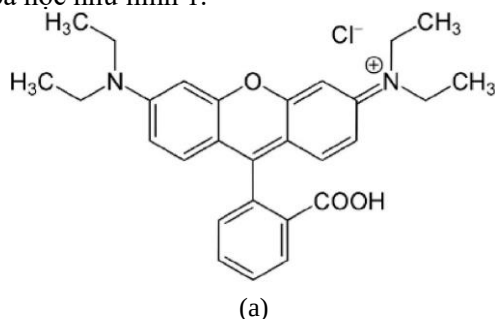
THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	28/02/2023	Mục tiêu của bài báo là đánh giá khả năng hấp phụ Rhodamine B (RhB) của vật liệu cacbon mao quản trung bình OMC(SBA-15) dựa trên cấu trúc của vật liệu SBA-15. Vật liệu tổng hợp được có ưu điểm của vật liệu cacbon là có khả năng hấp phụ chất hữu cơ tốt và ưu điểm của vật liệu mao quản trung bình là có kích thước mao quản lớn. Từ các phương pháp đặc trưng: phương pháp nhiễu xạ tia X, phương pháp hiển vi điện tử truyền qua, phương pháp hấp phụ - giải hấp phụ nitơ... cho thấy, vật liệu thu được có cấu trúc mao quản trung bình, với kích thước mao quản 4,5 nm, diện tích bề mặt 1126 m ² /g. Vật liệu đã tổng hợp OMC(SBA-15) hấp phụ tốt RhB, dung lượng hấp phụ tăng theo thời gian và nồng độ. Dung lượng hấp phụ cực đại RhB trên vật liệu OMC(SBA-15) tính theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir bằng 400 mg/g. Quá trình hấp phụ phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir và động học phù hợp với phương trình động học biểu kiến bậc hai.
Ngày hoàn thiện:	05/5/2023	
Ngày đăng:	05/5/2023	
TỪ KHÓA		
Hấp phụ		
SBA-15		
Vật liệu cacbon		
Cacbon mao quản trung bình		
Rhodamine B		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7443>

* Corresponding author. Email: hoanth@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Rhodamine B (RhB) có tên IUPAC là N-[9-(ortho-carboxyphenyl)-6-(diethylamino)-3H-xanthen-3-ylidene] diethyl amoni clorua) với khối lượng mol bằng $479,02 \text{ g.mol}^{-1}$, có công thức hóa học như hình 1.



Hình 1. Cấu tạo của RhB (a) và dung dịch RhB (b)

Thuốc nhuộm RhB tan tốt trong nước, tạo ra dung dịch màu đỏ (Hình 1b). Thuốc nhuộm RhB là một trong những loại thuốc nhuộm tổng hợp lâu đời và được sử dụng rộng rãi nhất. Chúng được sử dụng trong các lĩnh vực công nghiệp khác nhau. Tuy nhiên, RhB là một trong những loại thuốc nhuộm độc hại do có tác dụng gây ung thư, nhiễm độc thần kinh và có khả năng gây ra một số bệnh cho con người...[1]

Có nhiều phương pháp để loại bỏ RhB ra khỏi dung dịch nước như oxi hóa [2], phân hủy sinh học [3], phân hủy bằng xúc tác quang [4], và hấp phụ [5], [6]. Trong các phương pháp trên, hấp phụ là một trong các phương pháp loại bỏ chất hữu cơ ra khỏi dung dịch nước hiệu quả vì thiết kế đơn giản, dễ thực hiện và nếu chọn chất hấp phụ thích hợp thì khả năng loại bỏ RhB ra khỏi dung dịch nước cao. Tuy nhiên, theo cấu trúc hình 1a phân tử RhB có kích thước phân tử lớn, cồng kềnh nên khó khăn trong việc sử dụng chất hấp phụ như cacbon hoạt tính [5], Fe-N-BC (than sinh học biến tính) [6], cacbon hoạt tính từ đường trắng [7], graphene [8]... Cacbon mao quản trung bình có kích thước mao quản lớn và có bản chất cacbon nên có khả năng hấp phụ tốt những chất hữu cơ có kích thước phân tử lớn.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu cacbon mao quản trung bình được tổng hợp dựa trên cơ sở vật liệu SBA-15 có cấu trúc mao quản trung bình (SBA-15 được tổng hợp tại phòng thí nghiệm từ thủy tinh lỏng), đường tinh luyện hay đường mía đóng vai trò là nguồn cacbon (Việt Nam), ngoài ra, H_2SO_4 (98% - Trung Quốc) là chất xúc tác cho quá trình cacbon hóa, HF (Trung Quốc) là chất loại bỏ silic. Cụ thể, hỗn hợp đường tinh luyện và H_2SO_4 được tẩm lên SBA-15. Hỗn hợp được sấy ở 100°C trong 6 giờ và 160°C trong 12 giờ. Hỗn hợp rắn được nung trong dòng khí nitơ ở 900°C trong 2 giờ. Sản phẩm thu được có thành phần chính là C và SiO_2 . Để loại bỏ SiO_2 dùng dung dịch HF 10%. Sau đó, vật liệu được rửa bằng nước, hỗn hợp etanol – nước và sấy khô 80°C trong 3 giờ. Vật liệu thu được kí hiệu là OMC(SBA-15).

2.2. Các phương pháp phân tích mẫu

Các thiết bị dùng để đặc trưng, phân tích mẫu gồm: thiết bị XRD, HUT-PCM D8 Advance (Đức), tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội; thiết bị JEOL 1010 tại Viện vệ sinh dịch tễ trung ương; thiết bị Micromeritics Tristar 3030, tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3. Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu

2.3.1. Thực nghiệm

Cho 0,05 g vật liệu OMC(SBA-15) vào 100 mL dung dịch RhB (nồng độ từ 100 – 400 mg/L) tốc độ 150 vòng/phút, nhiệt độ ở 25 °C, sau thời gian nhất định lấy 5 mL mẫu. Mẫu này được ly tâm và lọc tách chất rắn. Xác định nồng độ trước và sau hấp phụ của dung dịch theo phương pháp đường chuẩn trên máy quang phổ UV- Vis (LARHBDA 35UV/Vis) với bước sóng cực đại $\lambda_{\max} = 554 \text{ nm}$.

2.3.2. Xác định dung lượng hấp phụ

Dung lượng hấp phụ RhB của vật liệu càng cao thì khả năng hấp phụ càng lớn. Do vậy, dung lượng hấp phụ tại thời điểm t (q_t , mg/g) được tính theo công thức (1) và dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (q_e , mg/g) được tính theo công thức (2):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Trong đó:

q_t, q_e : dung lượng hấp phụ tại thời điểm t và thời điểm cân bằng (mg/g);

C_0, C_t, C_e : nồng độ của dung dịch RhB ban đầu, tại thời điểm t và tại thời điểm cân bằng (ppm);

V: thể tích của dung dịch (L);

m: khối lượng của chất hấp phụ (g);

2.3.3. Thiết lập đẳng nhiệt hấp phụ

Khi nghiên cứu về đẳng nhiệt hấp phụ, hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich thường được sử dụng.

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} k_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (4)$$

Trong đó:

$q_{\max}$: Lượng chất bị hấp phụ cực đại đơn lớp trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ (mg/g);

k_L : Hằng số hấp phụ Langmuir;

K_F : Hằng số hấp phụ Freundlich;

n: số mũ Freundlich.

2.3.4. Thiết lập động học hấp phụ

Khi nghiên cứu về động học hấp phụ, hai mô hình động học biểu kiến bậc một và mô hình động học biểu kiến bậc hai thường được sử dụng.

Phương trình động học biểu kiến bậc một:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

Phương trình động học biểu kiến bậc hai

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot (q_e)^2} - \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

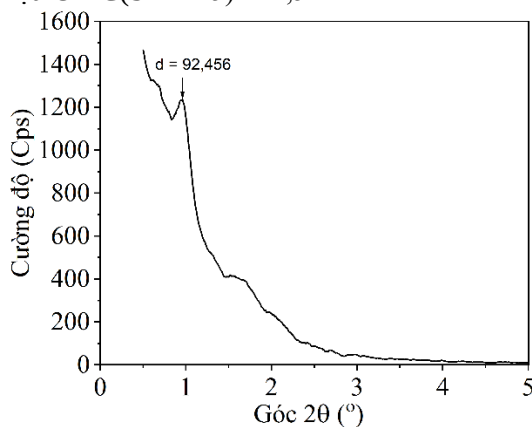
Trong đó:

k_1, k_2 : hằng số tốc độ hấp phụ của quá trình động học hấp phụ biểu kiến bậc một ($L \cdot \text{phút}^{-1}$) và bậc hai ($g \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{phút}^{-1}$).

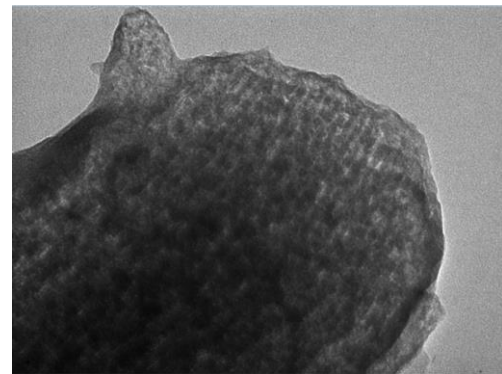
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phân tích đặc trưng cấu trúc của cacbon mao quản trung bình

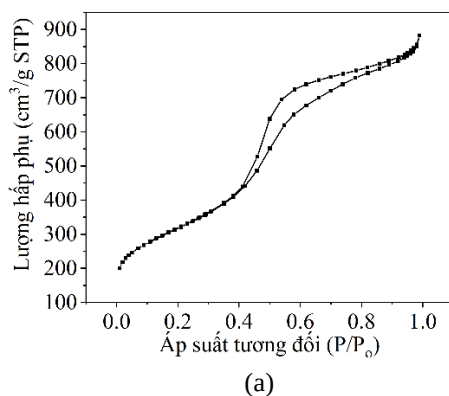
Vật liệu tổng hợp được đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), điện tử hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 (BET). Góc đo 2θ nhỏ của mẫu OMC(SBA-15) được thể hiện ở hình 2. Hình 2 cho thấy xuất hiện một đỉnh ở 2θ bằng $0,96^\circ$ đặc trưng của cấu trúc vật liệu mao quản trung bình [9]. Hình 3 là ảnh TEM của mẫu OMC(SBA-15) cho thấy các mao quản song song, đều nhau, giống như cấu trúc lục lăng của SBA-15. Hình 4a biểu diễn đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 có dạng IV đặc trưng của vật liệu mao quản trung bình [9]. Diện tích bề mặt của vật liệu được tính theo phương pháp BET, kết quả thu được bằng $1126 \text{ m}^2/\text{g}$. Hình 4b cho biết đường kích thước mao quản của vật liệu OMC(SBA-15) là $4,5 \text{ nm}$.



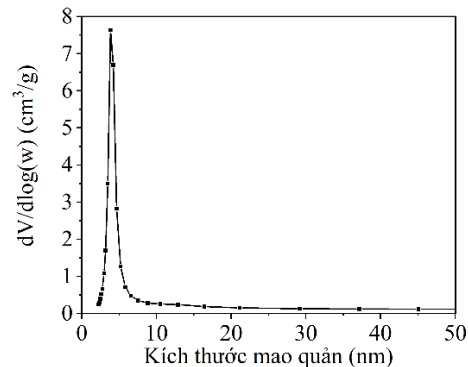
Hình 2. XRD của vật liệu OMC(SBA-15)



Hình 3. TEM của vật liệu OMC(SBA-15)



(a)



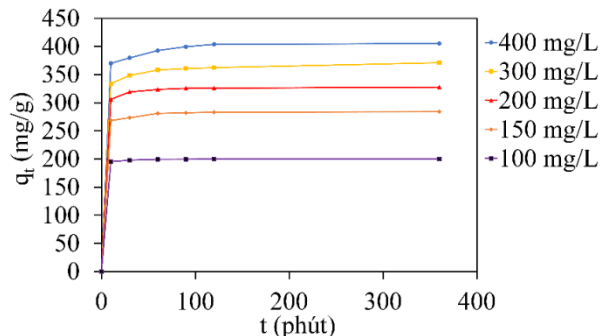
(b)

Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 (a) và đường phân bố mao quản (b) của vật liệu OMC(SBA-15)

3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ RhB của vật liệu

3.2.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian và nồng độ đầu RhB

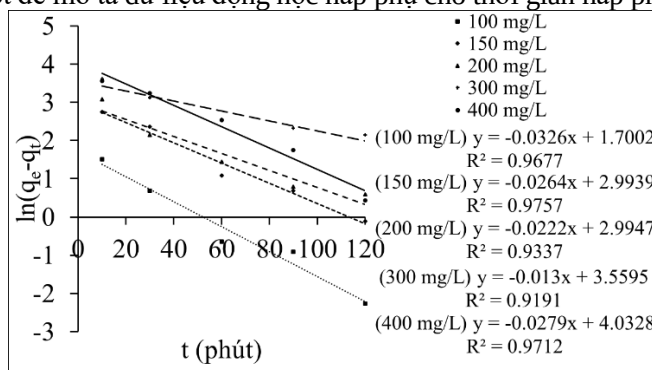
Từ Hình 5, tốc độ hấp phụ tăng nhanh khi tăng nồng độ thuốc nhuộm RhB. Tốc độ hấp phụ tăng nhanh trong giai đoạn đầu và sau đó tốc độ hấp phụ dần dần chậm lại. Tại một số thời điểm, lượng thuốc nhuộm RhB được hấp phụ trên OMC(SBA-15) ở trạng thái cân bằng động và ở đó, tốc độ hấp phụ đạt đến một giá trị không đổi. Theo hình 5, trạng thái cân bằng được thiết lập sau 60 phút. Như vậy, toàn bộ quá trình hấp phụ thuốc nhuộm RhB lên OMC(SBA-15) chủ yếu bao gồm 3 giai đoạn: Giai đoạn hấp phụ nhanh, giai đoạn hấp phụ chậm và giai đoạn cân bằng. Ở giai đoạn đầu, do còn nhiều vị trí trống nên tồn tại gradient nồng độ cao giữa chất hấp phụ trong dung dịch và chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ, do đó làm tăng tốc độ hấp phụ thuốc nhuộm ở giai đoạn đầu. Sau đó, theo thời gian, gradient nồng độ này và các vị trí hấp phụ bị giảm do sự tích tụ của các phân tử thuốc nhuộm RhB ở các vị trí trống, nên tốc độ hấp phụ của thuốc nhuộm tăng chậm và cuối cùng đạt đến trạng thái cân bằng. Từ hình 5, các đường cong hấp phụ đơn, trơn và liên tục dẫn đến bão hòa. Nó chỉ ra khả năng hấp phụ đơn lớp trên bề mặt của chất hấp phụ bởi các phân tử thuốc nhuộm [10].



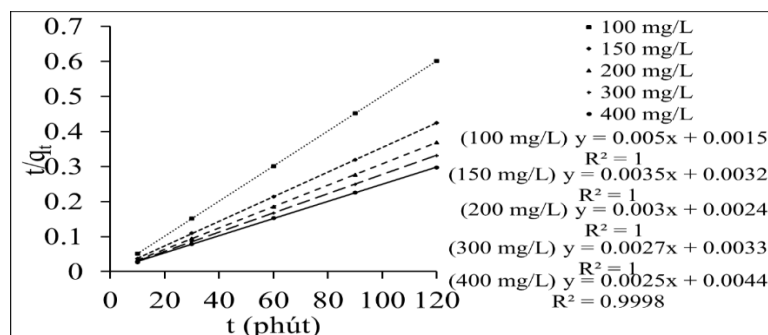
Hình 5. Đường cong động học hấp phụ RhB của OMC(SBA-15) theo thời gian ở nồng độ ban đầu khác nhau

3.3.2. Nghiên cứu động học hấp phụ

Nghiên cứu động học hấp phụ đóng vai trò quan trọng trong việc lựa chọn chất hấp phụ. Động học biểu kiến bậc một và động học biểu kiến bậc hai của quá trình hấp phụ RhB trên OMC(SBA-15) được nghiên cứu để đánh giá về động học hấp phụ của quá trình này. Từ hình 6,7 và bảng 1, chỉ ra hệ số tương quan R^2 của mô hình động học biểu kiến bậc hai cao hơn mô hình động học biểu kiến bậc một. Theo bảng 1, giá trị q_e được tính theo động học biểu kiến bậc một không phù hợp với dữ liệu thực nghiệm, trong khi đó, giá trị q_e được tính theo động học biểu kiến bậc hai lại phù hợp với dữ liệu thực nghiệm. Do đó, mô hình động học biểu kiến bậc hai phù hợp hơn mô hình động học biểu kiến bậc một để mô tả dữ liệu động học hấp phụ cho thời gian hấp phụ nghiên cứu.



Hình 6. Đồ thị phụ thuộc giữa $\ln(q_e - q_t)$ và t của quá trình hấp phụ RhB trên vật liệu OMC(SBA-15)



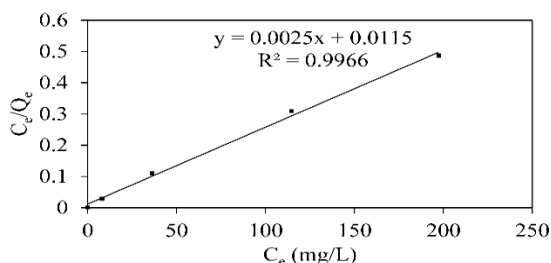
Hình 7. Đồ thị phụ thuộc giữa $\ln t/q_t$ và $\ln t$ của quá trình hấp phụ RhB trên vật liệu OMC(SBA-15)

Bảng 1. Các thông số động học cho quá trình hấp phụ thuốc nhuộm RhB trên OMC(SBA-15)

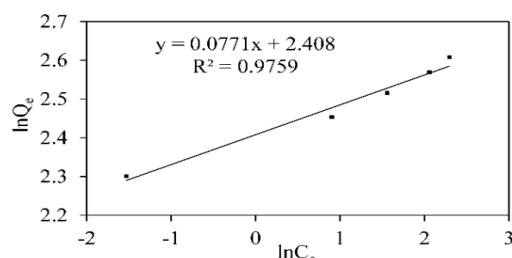
C (mg/L)	Động học biểu kiến bậc một			Động học biểu kiến bậc hai			q_{exp} (mg/g)
	k_1	q_e (mg/g)	R^2	k_2	q_e (mg/g)	R^2	
100	0,0326	5	0,9677	0,0167	200	1	200
150	0,0264	20	0,9757	0,0038	286	1	284
200	0,0222	20	0,9337	0,0038	333	1	328
300	0,0130	35	0,9191	0,0022	370	1	371
400	0,0279	56	0,9712	0,0014	400	0.9998	405

3.3.3. Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ

Đường đẳng nhiệt hấp phụ biểu thị sự phân bố của các phân tử bị hấp phụ trong pha lỏng và pha rắn khi quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng. Các thí nghiệm hấp phụ cân bằng đã được thực hiện để đánh giá khả năng hấp phụ của OMC(SBA-15) đối với dung dịch RhB. Hình 8, 9 cho thấy hai mô hình tuyến tính hấp phụ cân bằng của các phân tử RhB lên OMC(SBA-15). Dữ liệu cân bằng hấp phụ của thuốc nhuộm RhB trên OMC(SBA-15) được phân tích với các mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich. Hai mô hình đẳng nhiệt được liệt kê trong Bảng 2.



Hình 8. Đồ thị phụ thuộc giữa C_e/q_e và C_e của quá trình hấp phụ RhB trên vật liệu OMC(SBA-15)



Hình 9. Đồ thị phụ thuộc giữa $\ln q_e$ và $\ln C_e$ của quá trình hấp phụ RhB trên vật liệu OMC(SBA-15)

Bảng 2. Hai mô hình đường đẳng nhiệt và hệ số tương quan cho thuốc nhuộm RhB hấp phụ trên OMC(SBA-15)

Langmuir			Freundlich		
Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F	R^2
400	0,2174	0,9966	12,97	11,11	0,9759

Từ Hình 8, 9 và bảng 2 cho thấy dữ liệu thực nghiệm hấp phụ của RhB trên OMC(SBA-15) được mô tả tốt khi sử dụng mô hình đẳng nhiệt Langmuir với hệ số tương quan tốt hơn so với mô hình Freundlich. Điều này có thể là do sự phân bố đồng nhất của các vị trí hấp phụ hoạt động trên bề mặt của OMC(SBA-15). Theo kết quả thí nghiệm đẳng nhiệt hấp phụ, khả năng hấp phụ cực đại của thuốc nhuộm RhB là 400 mg/g. So sánh với các chất hấp phụ khác theo bảng 3 cho thấy vật liệu OMC(SBA-15) có khả năng hấp phụ RhB cao hơn một số vật liệu như cacbon hoạt tính [5], [7], than sinh học [6], graphene [8].... Ngoài ra, giá trị K_L khá cao cho thấy ái lực cao. K_F là

một trong những hằng số Freundlich được sử dụng làm thước đo tương đối của khả năng hấp phụ và giá trị n được sử dụng làm cường độ hấp phụ [11]. Giá trị $1/n$ nhỏ hơn 1 cho thấy thuốc nhuộm RhB hấp phụ thuận lợi trên OMC(SBA-15).

Bảng 3. Dung lượng hấp phụ RhB cực đại tính theo Langmuir (mg/g) của một số vật liệu

STT	Vật liệu	$q_{\max}$ (mg/g)	Tài liệu tham khảo
1	Cacbon hoạt tính	263,85	[5]
2	Fe-N-BC (than sinh học biến tính)	12,41	[6]
3	Cacbon hoạt tính từ đường trắng	123,46	[7]
4	Graphene	201,20	[8]
5	OMC(SBA-15)	400	Bài báo này

4. Kết luận

Vật liệu cacbon mao quản trung bình đã được tổng hợp thành công bằng cách tẩm đường tinh luyện lên bề mặt của SBA-15 và than hóa với H_2SO_4 là chất xúc tác. Vật liệu thu được có cấu trúc mao quản trung bình với diện tích bề mặt BET bằng $1126 \text{ m}^2/\text{g}$, kích thước mao quản trung bình là 4,4 - 5 nm thuận lợi cho quá trình hấp phụ.

OMC(SBA-15) có khả năng hấp phụ RhB tốt và nhanh sau thời gian 60 phút. Quá trình hấp phụ phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc hai. Quá trình hấp phụ phù hợp với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir là 400 mg/g. Vật liệu OMC(SBA-15) có thể được lựa chọn để sử dụng tốt để loại bỏ RhB trong môi trường nước.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên trong đề tài mã số: ĐH2020-TN06-05.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] A. A. Al-Gheethi, Q. M. Azhar, P. S. Kumar, A. A. Yusuf, A. K. Al-Buriah, R. M. S. R. Mohamed, and M. M. Al-shaibani, "Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review," *Chemosphere*, vol. 287, 2022, Art. no. 132080.
- [2] X. Chen, Z. Xue, Y. Yao, W. Wang, F. Zhu, and C. Hong, "Oxidation degradation of rhodamine B in aqueous by treatment system," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1–5, 2012.
- [3] S. Saravanan, P. S. Kumar, B. Chitra, and G. Rangasamy, "Biodegradation of textile dye Rhodamine-B by *Brevundimonas diminuta* and screening of their breakdown metabolites," *Chemosphere*, vol. 308, 2022, Art. no. 136266.
- [4] M. Zhang, X. Sun, C. Wang, Y. Wang, Z. Tan, J. Li, and B. Xi, "Photocatalytic degradation of rhodamine B using $Bi_4O_5Br_2$ -doped ZSM-5," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 278, 2022, Art. no. 125697.
- [5] H. M. H. Gad and A. A. El-Sayed, "Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 2–3, pp. 1070–1081, 2009.
- [6] X. Li, J. Shi, and X. Luo, "Enhanced adsorption of rhodamine B from water by Fe-N co-modified biochar: Preparation, performance, mechanism and reusability," *Bioresour. Technol.*, vol. 343, 2022, Art. no. 126103.
- [7] W. Xiao, Z. N. Garba, S. Sun, I. Lawan, L. Wang, M. Lin, and Z. Yuan, "Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye," *J. Clean. Prod.*, vol. 253, 2020, Art. no. 119989.
- [8] K. Liu, H. Li, Y. Wang, X. Gou, and Y. Duan, "Adsorption and removal of rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 477, pp. 35–41, 2015.
- [9] C. Liang, Z. Li, and S. Dai, "Mesoporous carbon materials: synthesis and modification," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, no. 20, pp. 3696–3717, 2008.
- [10] M. Alkan, M. Doğan, Y. Turhan, Ö. Demirbaş, and P. Turan, "Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions," *Chem. Eng. J.*, vol. 139, no. 2, pp. 213–223, 2008.
- [11] X. Peng, D. Huang, T. Odoom-Wubah, D. Fu, J. Huang, and Q. Qin, "Adsorption of anionic and cationic dyes on ferromagnetic ordered mesoporous carbon from aqueous solution: equilibrium, thermodynamic and kinetics," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 430, pp. 272–282, 2014.