



Khả năng loại bỏ methyl đỏ trong dung dịch nước bằng than hoạt tính từ vỏ cây keo lai (*Acacia Hybrid*)

Removal of methyl red from aqueous solution using activated carbon derived from *Acacia Hybrid* tree bark

Nguyễn Nho Dũng^a, Nguyễn Thanh Bình^b, Lê Thị Phường^c, Dương Viết Quảng^d,
Nguyễn Đức Bình^e, Nguyễn Mậu Thành^{g*}
Nguyen Nho Dung^a, Nguyen Thanh Binh^b, Le Thi Phuong^c, Duong Viet Quang^d,
Nguyen Duc Binh^e, Nguyen Mau Thanh^{g*}

^aTrường Đại học Thể dục Thể thao Đà Nẵng, Việt Nam

^aDa Nang University of Physical Education and Sports, 550000, Viet Nam

^bViện Nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt, Việt Nam

^bDat lat Nuclear Research Institute, 670000, Viet Nam

^cTrường THCS Sen Thủy, Quảng Bình, Việt Nam

^cSen Thuy Secondary School, Quang Binh, 510000, Viet Nam

^dTrung tâm Kiểm soát Bệnh tật, Sở Y tế Quảng Bình, Việt Nam

^dQuang Binh Center for Disease Control, Quang Binh, 510000, Viet Nam

^eTrường Đại học Y dược, Đại học Huế, Việt Nam

^eUniversity of Medicine and Pharmacy, Hue University, 530000, Viet Nam

^gTrường Đại học Quảng Bình, Việt Nam

^gQuang Binh University, Quang Binh, 510000, Viet Nam

(Ngày nhận bài: 19/9/2024, ngày phản biện xong: 18/10/2024, ngày chấp nhận đăng: 27/02/2025)

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, vỏ cây keo lai (*Acacia Hybrid*) được dùng làm tiền chất để điều chế than hoạt tính (ACT) thông qua hoạt hóa hóa học, bằng cách sử dụng KOH. Hình thái, cấu trúc và độ tinh khiết của vật liệu ACT được phân tích dựa trên kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ Raman và quang phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Than hoạt tính đã được chuẩn bị để loại bỏ thuốc nhuộm MR ra khỏi dung dịch nước. Dữ liệu hấp phụ được mô hình hóa bằng mô hình Langmuir và Freundlich. Khả năng hấp phụ thuốc nhuộm đơn lớp, dung lượng hấp phụ cực đại ($q_{\max}$) ở pH bằng 7, nhiệt độ 25°C và thời gian tiếp xúc là 24 giờ được tìm thấy là 429,9 mg/g. Vì vỏ cây keo lai là một chất thải rắn lâm nghiệp, được sử dụng trong nghiên cứu này, có sẵn tại địa phương, nên quá trình hấp phụ được kỳ vọng có hiệu quả kinh tế để xử lý nước.

Từ khóa: Than hoạt tính; vỏ cây keo lai (*Acacia Hybrid*); hấp phụ; methyl đỏ.

Abstract

In this study, *Acacia Hybrid* bark was used as a precursor to prepare activated carbon (ACT) through chemical activation, using KOH. The morphology, structure and purity of the ACT materials were analyzed based on scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Activated carbon was prepared for the removal of MR dye from aqueous solutions. The data were in good agreement with both Langmuir and Freundlich isotherms. The maximum monolayer dye adsorption capacity ($q_{\max}$) at pH 7, a temperature of 25°C, and

*Tác giả liên hệ: Nguyễn Mậu Thành

Email: thanhnm@quangbinhuni.edu.vn

a contact time of 24 hours was found to be 429.9 mg/g. Since Acacia Hybrid bark is a locally available forestry solid waste, the adsorption process is expected to be a cost-effective solution for water treatment.

Keywords: Activated carbon; Acacia Hybrid tree bark; adsorption; methyl red.

1. Mở đầu

Ngành dệt nhuộm là một trong những ngành quan trọng và có từ lâu đời vì nó gắn liền với nhu cầu cơ bản của loài người là may mặc. Sản lượng dệt trên thế giới ngày càng tăng cùng với gia tăng về chất lượng sản phẩm, đa dạng về mẫu mã, màu sắc của sản phẩm. Ở Việt Nam, ngành công nghiệp dệt may đang trở thành một trong những ngành mũi nhọn trong các ngành công nghiệp do đó lượng nước thải cần được xử lý triệt để trước khi thải ra môi trường bên ngoài là rất lớn. Thuốc nhuộm và một số chất hữu cơ là những chất gây ô nhiễm chính cho nguồn nước. Các chất gây ô nhiễm nước thải chủ yếu đến từ các ngành công nghiệp gồm dệt may, nhiếp ảnh, in ấn, sơn, da, thuốc trừ sâu và phân bón. Những chất ô nhiễm này gây nguy hiểm cho con người, động vật thủy sinh và vi sinh vật. Nó là mối đe dọa đối với hệ sinh thái và tác nhân gây ung thư [1]. Có nhiều loại thuốc nhuộm khác nhau, trong đó Methyl đỏ (Methyl red được ký hiệu MR) là thuốc nhuộm anion được ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp. Tuy nhiên, thuốc nhuộm có hại vì nó có thể gây kích ứng mắt, da và kích ứng đường tiêu hóa nếu hít phải [2]. Methyl đỏ được sử dụng trong dệt nhuộm, in giấy và làm chất chỉ thị trong chuẩn độ acid-base. Việc thải ra Methyl đỏ từ các ngành công nghiệp khác nhau gây ra những ảnh hưởng có hại cho con người, thực vật, động vật và môi trường. Nếu hít phải nó sẽ gây tổn thương hệ thần kinh trung ương, kích ứng đường tiêu hóa, suy thận và trầm cảm nặng. Ở động vật, nó gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến khả năng sinh sản và bào thai [3]. Bên cạnh đó, ngành công nghiệp dệt may là ngành tiêu thụ nước chủ yếu và chúng tạo ra một lượng màu vừa phải trong nước thải [4]. Thuốc nhuộm azo Methyl đỏ (MR) là một trong những chất không mong muốn và thường được sử dụng để tạo màu

cho sợi dệt. Nhiều phương pháp, quy trình và vật liệu khác nhau đã được sử dụng để loại bỏ thuốc nhuộm MR [5]. Hấp phụ là phương pháp được sử dụng rộng rãi để xử lý nước thải công nghiệp có chứa hợp chất màu, kim loại nặng và các tạp chất vô cơ và hữu cơ khác. Ưu điểm của quá trình hấp phụ là vận hành đơn giản, ít tốn kém và cho hiệu quả cao so với các quá trình khác [6]. Than hoạt tính là chất hấp phụ được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay, nhưng giá than hoạt tính thương mại được sản xuất từ nguyên liệu than và gỗ rất cao nên hạn chế ứng dụng, đặc biệt ở những nước thiếu nguồn tài nguyên này. Do đó, hiện nay than hoạt tính được điều chế từ phế phẩm nông nghiệp hay lâm nghiệp ngày càng nhận được nhiều sự quan tâm [7], [8].

Cây keo lai được xác định là một trong những loài cây trồng chủ lực mang lại giá trị kinh tế lớn đối với ngành lâm nghiệp ở Việt Nam, trong đó có Quảng Bình [9]. Song trong quá trình khai thác phải tách vỏ bỏ lại hoặc đốt bỏ nên gây ô nhiễm đến môi trường. Cho nên, việc chuyển đổi các phế thải lâm nghiệp như vỏ cây keo lai để tạo ra các vật liệu cacbon là rất thiết thực. Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi đề cập đến khả năng loại bỏ methyl đỏ trong dung dịch nước bằng than hoạt tính từ vỏ cây keo lai.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu gồm: Methyl red ($C_{15}H_{15}O_2N_3$), HNO_3 , KOH, và HCl, C_2H_5OH , $(CH_3)_2NCHO$ (Guangzhou, Trung Quốc). Nước cất hai lần (cất trên thiết bị cất nước Fistream Cyclon, England) được sử dụng để pha chế hóa chất và tráng, rửa các dụng cụ thủy tinh. Cốc thủy tinh chịu nhiệt 100 mL, 200 mL, 250 mL, 500 mL, 1000 mL, các loại micropipet, cối chày mã não, cốc niken có nắp,

cân phân tích của hãng Ohaus AX224, máy khuấy từ gia nhiệt Velp Scientifica, máy lắc tròn Wise Shake Witeg, máy siêu âm Cole, Parmer 8890, lò nung SX- 5-12, Kenton và tủ sấy 101-2AB của hãng SHKT.

Vật liệu tổng hợp được nghiên cứu bằng các phương pháp hóa lý hiện đại, trong đó hình thái của sản phẩm quan sát bằng quét kính hiển vi điện tử (SEM) trên máy JEOL-JSM 5410 LV (Nhật) ở 10 kV thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ Raman của các mẫu nghiên cứu được ghi trên máy Xplora Plus (Horiba, Nhật Bản) với bước sóng ánh sáng kích thích 785 nm, tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng. Và hình thái, bản đồ điện tử nguyên tố (EDX) được đo trên kính hiển vi điện tử quét Hitachi S-4800 FESEM (Nhật Bản), được trang bị tia X phân tán năng lượng tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Nồng độ của Methyl đỏ trong dung dịch lọc được xác định bằng máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-vis (UV-1800, Nhật Bản) thuộc Trung tâm Kiểm soát Bệnh tật, Sở Y tế Quảng Bình.

2.2. Tổng hợp than hoạt tính từ vỏ cây keo tràm

Vỏ cây keo lai được thu thập từ khu vực ven vùng đồi núi thuộc huyện Quảng Ninh, tỉnh Quảng Bình và được tổng hợp theo qui trình đã công bố [10]. Nguyên liệu được rửa kỹ bằng nước cất nhiều lần rồi được cắt thành từng miếng bằng máy băm/cắt. Sau đó đem ngâm trong dung dịch HNO_3 1 M trong 24 giờ để loại bỏ các tạp chất. Tiếp theo là sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ $100 \pm 5^\circ\text{C}$ trong 24 giờ và bảo quản trong bình hút ẩm để sử dụng tiếp. Vỏ keo lai qua xử lý được chuyển sang cốc sứ chịu nhiệt có nắp và nung ở 500°C trong một giờ, mẫu được làm nguội từ từ ở nhiệt độ phòng để thu được than vỏ keo lai (BIOC). Sản phẩm thu được là tiền chất carbonate, sau đó được nghiền mịn và trộn đều với các KOH theo tỉ lệ 1:1 như sau: Trộn đều 5g

BIOC với 5g KOH trong chén nung bằng cốc sứ chịu nhiệt có nắp và nung hỗn hợp này ở 700°C trong hai giờ, sau đó để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, nhằm cố gắng tối ưu hóa quá trình cacbon hóa để thu được vật liệu ACT xốp. Sau đó, nghiền mẫu cacbon hóa thu được thành bột mịn và khuấy trong 30 phút với 50 mL HCl 1 M trên máy khuấy từ trước khi rửa kỹ bằng nước cất để loại bỏ KOH và HCl không phản ứng. Chất rắn thu được sau khi rửa và sấy khô là than hoạt tính từ vỏ keo lai và được ký hiệu là ACT.

2.3. Khả năng hấp phụ MR trên vật liệu ACT

Để khảo sát khả năng hấp phụ methyl đỏ trên vật liệu ACT, chúng tôi sử dụng phương pháp hấp phụ tĩnh. Cho 200 mL dung dịch chứa Methyl đỏ với nồng độ ban đầu khác nhau từ 20, 40, 60, 80 và 100 mg/L vào cốc bình tam giác đã có chứa 0,05 gam vật liệu ACT. Quá trình hấp phụ được tiến hành trong điều kiện đã công bố trước đây (pH = 7,0; tốc độ khuấy là 240 rpm, ở nhiệt độ phòng khoảng 28°C [11], thời gian khuấy 24 giờ). Sau khoảng thời gian 24 giờ, các mẫu được lọc để thu lấy dịch lọc. Nồng độ của Methyl đỏ trong dung dịch lọc được xác định bằng máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-vis (Nhật Bản) ở bước sóng 523 nm. Tất cả các thí nghiệm được lặp lại 3 lần và lấy kết quả trung bình cộng. Hàm lượng Methyl đỏ bị hấp phụ (milligram) trong mỗi gram vật liệu được xác định bằng cách sử dụng phương trình (1) và hiệu quả loại bỏ MR khỏi mẫu nước được nghiên cứu bằng phương trình (2) [12]:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$H\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

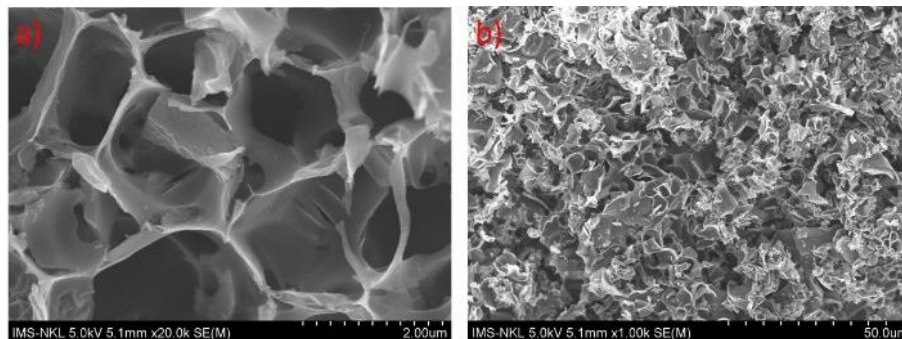
Trong đó, q là hàm lượng Methyl đỏ bị hấp phụ (mg/g) ở trạng thái cân bằng, C_0 và C_e là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng (mg/L) tương ứng. V là thể tích dung dịch (L) và m là khối lượng (g) của vật liệu hấp phụ được sử dụng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng các vật liệu bằng ảnh SEM

Để quan sát được hình thái học bề mặt của vật liệu sau khi hoạt hóa bằng KOH với tỷ lệ khối

lượng 1:1 ở nhiệt độ từ 700°C, chúng tôi tiến hành khảo sát vật liệu ACT qua ảnh hiển vi điện tử quét SEM với thang đo 2 μm và 50 μm , kết quả được hiện lần lượt trong Hình 1a và 1b.

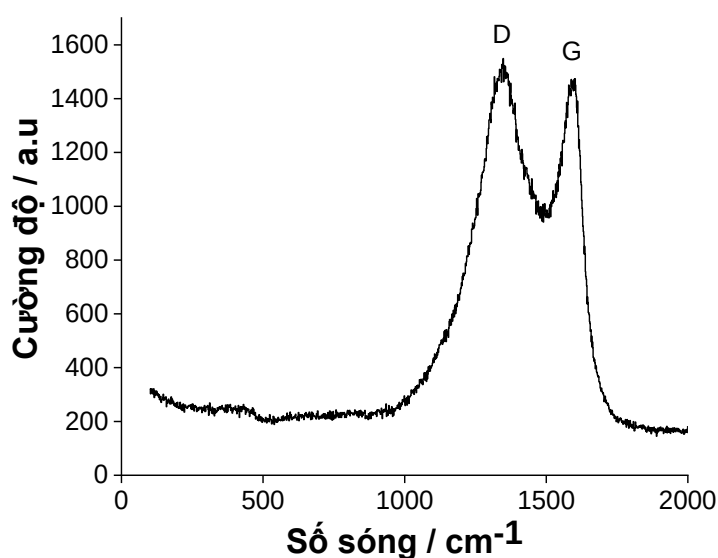


Hình 1. Ảnh SEM của vật liệu ACT ở các thang đo khác nhau 2 μm (a) và 50 μm (b)

Hình 1 cho thấy sự hiện diện của hình thái xốp cao với mạng lưới kết nối nhìn thấy rõ, kích thước lỗ rỗng khá đồng đều giống như tổ ong. Binod Kumar Pandey và cộng sự cho rằng, khi hoạt hóa bằng base mạnh thì các cấu trúc xốp với các rãnh sâu được tạo ra trên bề mặt do sự khuếch tán của KOH vào các cấu trúc xốp của cacbon tạo ra các lỗ rỗng [13]. Mặt khác, khi các lỗ rỗng lớn tạo ra diện tích bề mặt cao hơn từ đó cho phép than hoạt tính có khả năng hấp phụ tốt hơn [14].

3.2. Đặc trưng vật liệu bằng kết quả phổ Raman

Phương pháp phổ Raman là một kỹ thuật thường được sử dụng trong vật lý chất rắn và hóa học để nghiên cứu cơ chế dao động đặc trưng của phân tử và nhóm nguyên tử trong vật liệu tổ hợp, hoặc dao động tập thể của mạng tinh thể chất rắn và cung cấp khả năng nhận dạng vật liệu. Phổ Raman dựa trên sự tán xạ không đàn hồi của photon kích thích trên các dao động của mẫu cần phân tích. Kết quả phân tích bằng phổ Raman của vật liệu ACT-700 đã được tổng hợp ở số sóng 100 - 2000 cm^{-1} được thể hiện trên Hình 2.



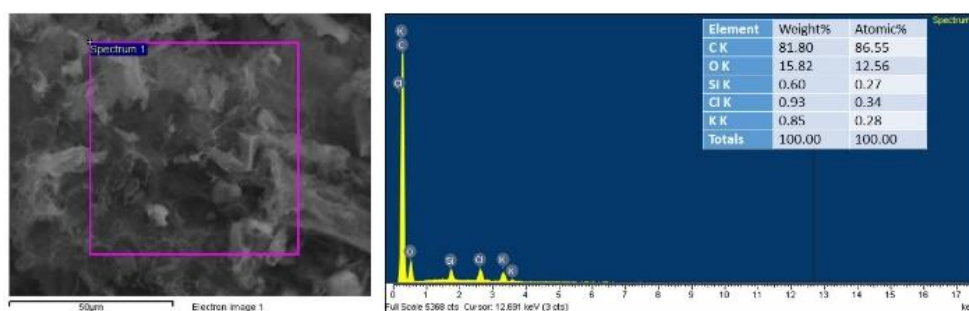
Hình 2. Phổ Raman của vật liệu ACT

Hình 2 cho thấy có hai chế độ dao động được dự đoán cho Raman rõ ràng nhất là dải D và G, lần lượt được hiển thị ở các số sóng 1348 cm^{-1} và 1598 cm^{-1} . Các vị trí đỉnh của phổ Raman được liệt kê, phù hợp với các báo cáo trước đó cho vật liệu gốc carbon [15]. Dải D là thường đặc trưng cho liên kết kéo dài của các nguyên tử carbon bị rối loạn ở các đầu phẳng/mạng tinh thể của cấu trúc than chì và dải G tương ứng với dao động E_{2g} của các nguyên tử carbon lai hóa sp^2 trong các vòng và liên kết đôi $C=C$. Kết quả cho thấy khi kích hoạt bởi KOH ở nhiệt độ 700°C trong 2 giờ, thì tỷ lệ I_D/I_G vật liệu ACT-700 là 1,05 hay khoảng cách giữa các lớp khoảng 1,05 nm, cao hơn nhóm Daouda A và cộng sự (0,98) [16], hay Qiu-Ping Luo và cộng sự (0,99) [17]. Từ đây, ta thấy rằng các liên kết trong mạng tinh thể graphite đã bị phá vỡ, các dao động $C=C/sp^2$

đã bị suy thoái nên xảy ra sự đứt gãy liên kết đôi $C=C$ và dẫn đến việc tạo ra carbon lai hóa sp^3 ($C-C/sp^3$), làm tăng mức độ mất trật tự trong vật liệu [18]. Mặt khác, khi được hoạt hóa bằng KOH thì dẫn đến có sự sắp xếp lại của các phân tử carbon làm tăng cường độ của dải D. Kết quả này khẳng định thêm một lần nữa hiệu quả của quá trình hoạt hóa bằng KOH khi tổng hợp than hoạt tính có nguồn gốc từ vỏ cây keo lai.

3.3. Đặc trưng các vật liệu bằng phổ tán xạ năng lượng tia X

Phương pháp quang phổ tán xạ năng lượng tia X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy-EDX) là phương pháp được sử dụng để phân tích bán định lượng các thành phần nguyên tố và độ tinh khiết của vật liệu, kết quả EDX của mẫu ACT được thể hiện ở trong Hình 3.



Hình 3. Phổ EDX của mẫu ACT

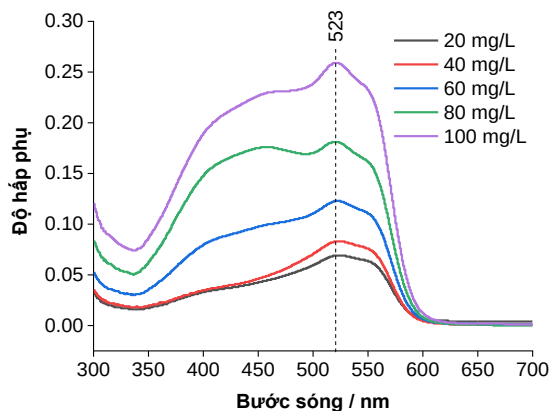
Hình 3 cho thấy bề mặt của mẫu gồm nguyên tố C (86,55%), và O (12,56%), các nguyên tố còn lại là Si, K và Cl thì có hàm lượng không đáng kể. Điều này giải thích tại sao than hoạt tính có khả năng hấp phụ được các ion kim loại nặng cũng như dung dịch phẩm nhuộm, vì lượng oxygen tồn tại nhiều dưới dạng các nhóm chức sẽ là các trung tâm hấp phụ tốt [19], [20]. Bên cạnh đó, hàm lượng của carbon và oxygen của chất hấp phụ ACT được quan sát lần lượt là 82% và 16%, kết quả này tương tự như tổng hàm lượng carbon và oxygen của than hoạt tính thương mại (CAC) dùng để loại bỏ kim loại nặng như nghiên cứu của Gutpa và cộng sự. Trong nghiên cứu của họ, hàm lượng carbon của chất hấp phụ than hoạt tính thương mại CAC thu

được từ phân tích EDX là 89%, trong khi hàm lượng oxygen là 10% [21]. Edidiong Asuquo và cộng sự cũng đã dùng than hoạt tính thương mại (CGAC) để hấp phụ ion $Cd(II)$ từ dung dịch nước. Kết quả EDX cho thấy than hoạt tính thương mại đều được lấy từ cùng một nhà sản xuất (Chemviron) có hàm lượng carbon (89%) và hàm lượng oxygen là 5,5% [22].

3.4. Nghiên cứu cân bằng hấp phụ Methyl đỏ vật liệu ACT

Trong điều kiện cho phép, chúng tôi chỉ nghiên cứu cân bằng hấp phụ của Methyl đỏ trên vật liệu ACT. Hình 4 thể hiện phổ UV-Vis và các màu sắc của Methyl đỏ ở các nồng độ khác nhau sau khi sử dụng vật liệu ACT để nghiên cứu

và nồng độ còn lại của Methyl đỏ trong dung dịch được xác định bằng phổ UV-Vis ở bước



sóng cực đại là 523 nm và kết quả được thể hiện qua Bảng 1.



Hình 4. Phổ UV-Vis của Methyl đỏ ở các nồng độ điểm thí nghiệm khác nhau và sự biến đổi màu sắc của Methyl đỏ sau khi sử dụng ACT để hấp phụ.

(ĐKTN: $m = 0.05\text{g}$; $V = 200\text{ mL}$; thời gian (t) = 24 giờ)

Bảng 1. Số liệu xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ Methyl đỏ

STT	1	2	3	4	5
C_0 (mg/L)	20	40	60	80	100
Abs (trước)	0,311	0,583	0,669	0,811	0,895
Abs (sau)	0,063	0,081	0,118	0,181	0,262
C_e (mg/L)	4,015	5,557	10,583	17,855	29,274

Dựa trên số liệu Bảng 1, hai mô hình đẳng nhiệt hai tham số thông dụng Langmuir và Freundlich được sử dụng để phân tích dữ liệu cân bằng tại các nồng độ khác nhau.

3.4.1. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir

Mô hình đường đẳng nhiệt Langmuir được dùng để đánh giá khả năng hấp phụ tối đa trên bề mặt đơn lớp của vật liệu ACT, theo phương trình (3):

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

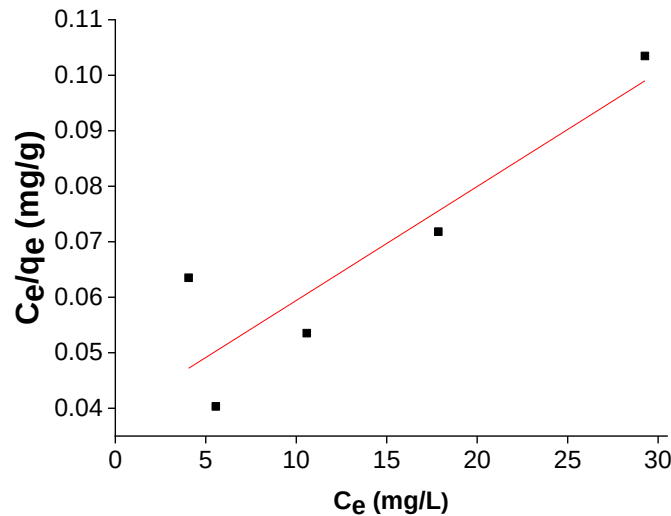
Trong đó, q_e (mg/g) là lượng chất tan bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng của mỗi thí nghiệm, $q_{\max}$ (mg/g) là lượng chất tan bị hấp phụ cực đại ứng với trường hợp tất cả các tâm trên bề mặt chất hấp phụ đã bị chiếm, K_L là hằng số hấp phụ

Langmuir (L/mg), C_e là nồng độ chất bị hấp phụ trong pha lỏng tại thời điểm cân bằng (mg/L).

Sự tương thích của mô hình Langmuir thường được đánh giá thông qua hằng số phân tách không thứ nguyên R_L [23] như phương trình (4):

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 \cdot K_L} \quad (4)$$

Nếu $R_L < 1$ thì mô hình tương thích; $R_L = 0$ thì mô hình tuyến tính; $R_L > 1$ thì không tương thích. Và dựa vào mô hình đẳng nhiệt Langmuir có thể xác định được khả năng hấp phụ tối đa ($q_{\max}$) trên bề mặt đơn lớp của vật liệu. Như vậy, bề mặt chất hấp phụ sẽ đạt đến điểm bão hòa, tại đó mức hấp phụ cực đại đạt được. Khi áp dụng phương trình tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt Langmuir được đưa ra bởi công thức (3) thì đồ thị tuyến tính đã thu được thể hiện ở Hình 5.



Hình 5. Đồ thị đường đẳng nhiệt Langmuir

Hình 5 cho thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả tương đối chính xác sự hấp phụ MR trên vật liệu ACT thông qua hệ số xác định của quá trình hồi quy là $R^2 = 0,801$. Từ phân tích hồi quy trên ta tính được dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số hấp phụ K_L của MR. Sau khi xác

định được hằng số hấp phụ K_L , để xác định quá trình hấp phụ MR trên vật liệu ACT có phù hợp với dạng hấp phụ đơn lớp theo mô tả của mô hình Langmuir hay không, tham số cân bằng R_L được tính toán và phân tích dựa trên công thức (4), thu được kết quả thể hiện như trong Bảng 2.

Bảng 2. Các thông số mô hình Langmuir đối với quá trình hấp phụ MR trên ACT

Mô hình	Thông số	Đơn vị	Giá trị
Langmuir	$q_{\max}$	mg/g	429,9
	K_L	L/mg	0,054
	R^2	-	0,801
	R_L	-	$0,156 \div 0,481$

Kết quả ở Bảng 2 cho thấy dữ liệu hấp phụ phù hợp với mô hình Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình này là 476,190 mg/g và giá trị R_L nằm trong khoảng $0 < R_L < 1$ nên quá trình hấp phụ là thuận lợi [12].

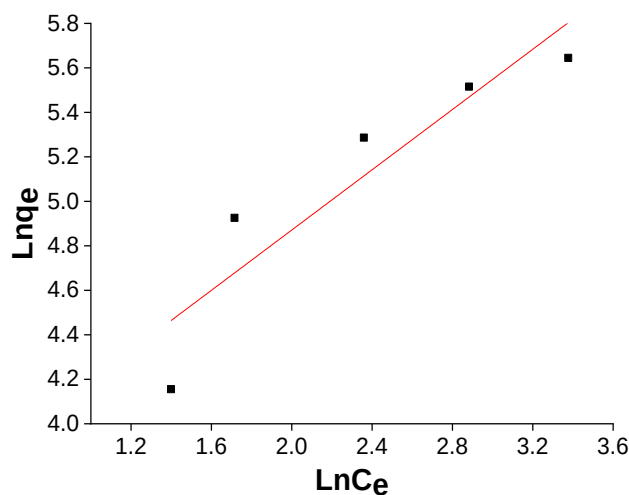
3.4.2. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich dựa trên liên quan thực nghiệm hấp phụ của chất bị hấp phụ trên bề mặt dị thể. Phương trình Freundlich dạng tuyến tính được diễn tả qua phương trình (5) [24].

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \cdot \ln C_e + \ln K_F \quad (5)$$

Trong đó, C_e (mg/L) là nồng độ tại thời điểm cân bằng và q_e (mg/g) là lượng MR bị hấp phụ

trên một đơn vị khối lượng vật liệu hấp phụ. Hằng số n là số mũ trong phương trình Freundlich, đặc trưng cho tính không đồng nhất về năng lượng của bề mặt hấp phụ. Hệ số $1/n$ là hệ số không đồng nhất và n là số đo độ lệch so với tuyến tính của sự hấp phụ, giá trị của nó cho biết mức độ không tuyến tính giữa nồng độ dung dịch và chất hấp phụ như sau: nếu giá trị của $n = 1$ thì sự hấp phụ là tuyến tính; nếu $n < 1$ thì quá trình hấp phụ là hóa học; còn nếu $n > 1$ thì quá trình hấp phụ là quá trình vật lý và thuận lợi [25]. K_F là hằng số Freundlich để chỉ khả năng hấp phụ tương đối của các vật liệu hấp phụ. Đồ thị của phương trình đẳng nhiệt Freundlich được biểu thị trên Hình 6 và các thông số của đường đẳng nhiệt được đưa ra trong Bảng 3.



Hình 6. Đồ thị đường đẳng nhiệt Freundlich

Bảng 3. Các thông số mô hình Freundlich đối với quá trình hấp phụ MR trên ACT

Mô hình	Thông số	Đơn vị	Giá trị
Freundlich	n		1,477
	K_F	L/g	33,724
	R^2	-	0,851

Quan sát kết quả ở Bảng 3, giá trị thu được với $n > 1$ (tức $1/n < 1$), ta thấy mô hình đẳng nhiệt Freundlich là phù hợp với quá trình hấp phụ của MR trên vật liệu ACT và hấp phụ trong điều kiện bề mặt hạt không đồng nhất và có sự tương tác mạnh mẽ giữa MR với ACT [26]. Bên cạnh đó, hệ số tương quan đạt được từ mô hình Freundlich là $R^2 = 0,851$ lớn hơn hệ số tương quan từ mô hình Langmuir ($R^2 = 0,801$). Điều này cho thấy rằng mô hình Freundlich phù hợp

hơn với dữ liệu hấp phụ MR trên vật liệu than hoạt tính được tổng hợp từ vỏ cây keo lai.

Những kết quả trên xác nhận quá trình hấp phụ đơn lớp xảy ra và sự tồn tại một bề mặt không đồng nhất đối với vật liệu ACT khi hấp phụ MR. Chúng tôi đem so sánh kết quả dung lượng hấp phụ cực đại (q_{max}) ở Bảng 2 với một số công trình đã được công bố trước đây khi sử dụng các chất khác nhau để hấp phụ MR, kết quả được thể hiện ở Bảng 4.

Bảng 4. So sánh khả năng hấp phụ Methyl đỏ với một số nghiên cứu trước đây

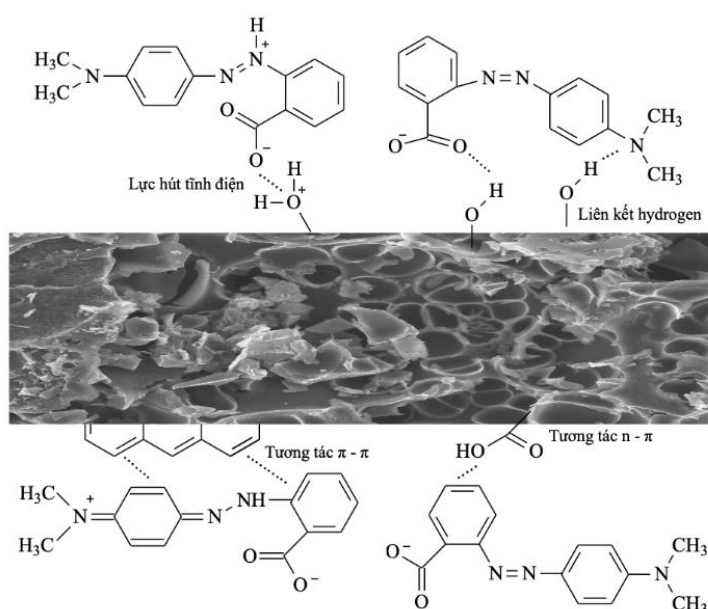
TT	Chất hấp phụ	Dung lượng hấp phụ (mg/g)	pH	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (phút)	Tài liệu tham khảo
1	Than hoạt tính được chế biến từ hạt cây <i>Annona squamosa</i>	40,5	7	27	100	[11]
2	Than hoạt tính từ lá sả	72,3	2	30	300	[27]
3	Chitosan biến tính bằng thiosemicarbazide (TSFCS)	17,3	8	25	250	[28]
4	$Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$, với silica vô định hình từ vỏ trấu	81,3	5,2	25	120	[29]
5	Than hoạt tính có nguồn gốc từ bùn thải và than thải	312,7	4	28	180	[30]

6	MIL-53 (Fe)	183,5	4,0	25	120	[31]
7	Than hoạt tính có nguồn gốc từ quả măng cầu	272,3	4,0	30	80	[2]
8	Hạt Alginate liên kết với Polyethyleneimine	672,7	5	-	180	[32]
9	Fe ₃ O ₄ @MIL-100(Fe)	686,3	4	25	360	[33]
10	Ống nano carbon nhiều vách bị oxy hóa	108,7	4	25	25	[34]
11	Than hoạt tính từ hạt sầu riêng	384,6	6	360	30	[35]
12	Bột guar gum	66,7	3,0	27	60	[36]
13	Than hoạt tính có nguồn gốc từ hạt cây thì là	135,0	6	25	360	[37]
14	Biocarbon thu được từ cây thì là	141,0	2	65	480	[38]
15	Sợi vỏ thân cây chuối	88,5	3	25	50	[39]
16	Zeolite biến tính	7,0	4,7	25	30	[40]
17	Than hoạt tính thương mại	30,0	4,3	25	20	[40]
18	Biocarbon thu được từ chất thải sinh học	115,0	7,3	22	480	[41]
19	Than hoạt tính từ vỏ cây keo lai	429,9	7,0	25	1440	Nghiên cứu này

Bảng 4 cho thấy với thời gian hấp phụ là 24 giờ (1440 phút), khả năng hấp phụ MR trong dung dịch nước của vật liệu than hoạt tính (ACT) mà chúng tôi tổng hợp được từ vỏ cây keo lai là khá tốt so với các vật liệu khác đã được công bố trước đây. Do đó, ACT có thể là một vật liệu đầy hứa hẹn được sử dụng hấp phụ MR trong dung dịch nước.

3.5. Cơ chế hấp phụ Methyl đỏ trên vật liệu ACT

Hình 7 minh họa các tương tác có thể có giữa phân tử Methyl đỏ và bề mặt của than hoạt tính được điều chế từ vỏ cây keo lai.



Hình 7. Đề xuất cơ chế hấp phụ Methyl đỏ trên bề mặt của than hoạt tính.

Về cơ chế hấp phụ, MR có thể liên kết theo tương tác tĩnh điện giữa phân tử thuốc hấp phụ và bề mặt chất hấp phụ. Khả năng hấp phụ thu được có thể liên quan đến tương tác tĩnh điện và sự hình thành liên kết hydrogen. Cơ chế hấp phụ MR cũng có thể liên quan đến tương tác π - π và n - π . Cần nhấn mạnh rằng khả năng hấp phụ của MR có thể bị ảnh hưởng không chỉ bởi cấu trúc của thuốc nhuộm (MR) mà còn bởi tính chất bề mặt của chất hấp phụ carbon [38]. Do đó, MR có thể được hấp phụ thông qua các cơ chế khác nhau như sau:

+ Các tương tác với bề mặt tích điện dương hoặc âm của chất hấp phụ thông qua lực hút tĩnh điện;

+ Tương tác π - π liên quan đến các chất thơm vòng được tìm thấy trong cả chất hấp phụ và chất bị hấp phụ;

+ Liên kết hydrogen giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ;

+ Tương tác giữa một chất thơm vòng và vòng phức hợp có chứa các cặp electron tự do.

4. Kết luận

Than hoạt tính (ACT) đã được điều chế thành công từ phế thải lâm nghiệp là vỏ cây keo lai bằng phương pháp hoạt hóa với KOH có chi phí thấp. Cấu trúc hóa học và hình thái của vật liệu đã được xác nhận thông qua phổ Raman và bằng quét kính hiển vi điện tử (SEM). Kết quả EDX cho thấy vật liệu có độ tinh khiết cao, hàm lượng của carbon và oxygen của chất hấp phụ ACT được quan sát lần lượt là 82% và 16%, kết quả này tương tự như tổng hàm lượng carbon và oxygen của than hoạt tính thương mại (CAC). Vật liệu ACT sau khi tổng hợp đã được nghiên cứu để hấp phụ Methyl đỏ trong dung dịch nước. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ MR trên vật liệu ACT tổng hợp được tuân theo cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt là Langmuir và Freundlich. Trong đó, phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich là phù hợp hơn với hệ số

tương quan $R^2 = 0,851$. Dung lượng hấp phụ cực đại tính toán được từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir đối với MR là 429,9 mg/g trong 24 giờ. Khả năng hấp phụ của Methyl đỏ có thể bị ảnh hưởng không chỉ bởi cấu trúc của MR mà còn bởi tính chất bề mặt của chất hấp phụ carbon.

Lời cảm ơn: Tác giả xin chân thành cảm ơn sự tài trợ của Sở Khoa học và Công nghệ tỉnh Quảng Bình, theo hợp đồng Thực hiện Nhiệm vụ Khoa học và Công nghệ, số 22 /HĐ-KHCN ngày 18 tháng 9 năm 2023.

Tài liệu tham khảo

- [1] Adeleke J, Theivasanthi T, Thirupathi M, Swaminathan M, Akomolafe T, Alabi A. (2018). "Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO/NiFe₂O₄ nanoparticles". *Applied surface science*, vol. 455, pp. 195-200. DOI: org/10.1016/j.apsusc.2018.05.184.
- [2] Khan EA, Khan TA. (2018). "Adsorption of methyl red on activated carbon derived from custard apple (*Annona squamosa*) fruit shell: equilibrium isotherm and kinetic studies". *Journal of Molecular Liquids*, vol. 249, pp. 1195-1211. DOI: org/10.1016/j.molliq.2017.11.125.
- [3] Parvathi KS, Santhi T, Makeswari M, Nirmaladevi V, Rathinam R. (2022). "Ricin Communis Activated Charcoal Preparation, Characterization and Application for Methyl Red Adsorptive Removal". *Oriental Journal of chemistry*, vol. 38, no 1, pp. 110. DOI:10.13005/ojc/380114.
- [4] Chakraborty S, De S, DasGupta S, Basu JK. (2005). "Adsorption study for the removal of a basic dye: experimental and modeling". *Chemosphere*, vol. 58, no 8, pp. 1079-1086. DOI: org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.066.
- [5] Romdhane DF, Satlaoui Y, Nasraoui R, Charef A, Azouzi R. (2020). "Adsorption, Modeling, Thermodynamic, and Kinetic Studies of Methyl Red Removal from Textile-Polluted Water Using Natural and Purified Organic Matter Rich Clays as Low-Cost Adsorbent". *Journal of Chemistry*, vol. 2020, no 1, pp. 4376173. DOI: org/10.1155/2020/4376173.
- [6] Kuganathan N, Anurakavan S, Abiman P, Iyngaran P, Gkanas EI, Chroneos A. (2021). "Adsorption of lead on the surfaces of pristine and B, Si and N-doped graphene". *Physica B: Condensed Matter*, vol. 600, pp. 412639. DOI: org/10.1016/j.physb.2020.412639.
- [7] Diaz E, Manzano FJ, Villamil J, Rodriguez JJ, F. Mohedano A. (2019). "Low-cost activated grape seed-derived hydrochar through hydrothermal

- carbonization and chemical activation for sulfamethoxazole adsorption". *Applied Sciences*, vol. 9, no 23, pp. 5127. DOI: org/10.3390/app9235127.
- [8] Momčilović M, Purenović M, Bojić A, Zarubica A, Randelović M. (2011). "Removal of lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon". *Desalination*, vol. 276, no 1-3, pp. 53-59. DOI: org/10.1016/j.desal.2011.03.013
- [9] Le DK, Ha HT. (2017). "Research and development of acacia hybrids for commercial planting in Vietnam". *Vietnam Journal of Science, Technology Engineering*, vol. 59, no 1, pp. 36-42. DOI: org/10.31276/VJSTE.59(1).36.
- [10] Dung NN, Binh NT, Phuong TL, Thanh NM. (2024). "Tổng hợp than hoạt tính từ vỏ cây keo lai (acacia hybrids) và ứng dụng hấp phụ Cd (II) trong dung dịch nước ". *HaUI Journal of Science and Technology*, vol. 60, no 3, pp. 61-67. DOI: org/10.57001/huih5804.2024.099.
- [11] Santhi T, Manonmani S, Smitha T. (2010). "Removal of methyl red from aqueous solution by activated carbon prepared from the Annona squamosa seed by adsorption". *Chemical engineering research bulletin*, vol. 14, no 1, pp. 11-18.
DOI: org/10.3329/cerb.v14i1.3767.
- [12] Tsai W-C, Ibarra-Buscano S, Kan C-C, Futralan CM, Dalida MLP, Wan M-W. (2016). "Removal of copper, nickel, lead, and zinc using chitosan-coated montmorillonite beads in single-and multi-metal system". *Desalination Water Treatment*, vol. 57, no 21, pp. 9799-9812.
DOI: org/10.1080/19443994.2015.1035676.
- [13] Pandey BK, Khan SH, Chattree A. (2015). "Preparation and characterization of activated carbon derived from rice husk by NaOH activation". *International Journal of Mathematics Physical Sciences Research*, vol. 3, no 2, pp. 158-164.
- [14] Oh G-H, Yun C-H, Park C-R. (2003). "Role of KOH in the one-stage KOH activation of cellulosic biomass". *Carbon letters*, vol. 4, no 4, pp. 180-194.
- [15] Das S, Mishra. (2020). "Insight into the isotherm modelling, kinetic and thermodynamic exploration of iron adsorption from aqueous media by activated carbon developed from Limonia acidissima shell". *Materials Chemistry Physics*, vol. 245, no, pp. 122751. DOI: org/10.1016/j.matchemphys.2020.122751.
- [16] Daouda A, Domga T, Richard D, Koyang J, Bertrand NG, Massai H. (2022). "Facile Synthesis of Activated Carbon Derived from Rice Husk and Jatropha Shell, Characterization and its Application in the Enhanced Adsorption of Cu²⁺ and Fe²⁺ in Aqueous Solution". *research square*, pp.1-9. DOI: org/10.21203/rs.3.rs-1420050/v1.
- [17] Luo Q-P, Huang L, Gao X, Cheng Y, Yao B, Hu Z, et al. (2015). "Activated carbon derived from melaleuca barks for outstanding high-rate supercapacitors". *Nanotechnology*, vol. 26, no 30, pp. 304004. DOI: 10.1088/0957-4484/26/30/304004.
- [18] Tuinstra F, Koenig JLTJocp. (1970). "Raman spectrum of graphite". vol. 53, no 3, pp. 126-130.
- [19] Zhang X, Hao Y, Wang X, Chen Z. (2017). "Adsorption of iron (III), cobalt (II), and nickel (II) on activated carbon derived from Xanthoceras Sorbifolia Bunge hull: mechanisms, kinetics and influencing parameters". *Water Science Technology*, vol. 75, no 8, pp. 1849-1861. DOI: org/10.2166/wst.2017.067.
- [20] Pezoti Jr O, Cazetta AL, Souza IP, Bedin KC, Martins AC, Silva TL, et al. (2014). "Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (Mauritia flexuosa L.)". *Journal of industrial engineering chemistry* vol. 20, no 6, pp. 4401-4407. DOI: org/10.1016/j.jiec.2014.02.007.
- [21] Gupta VK, Ganjali M, Nayak A, Bhushan B, Agarwal S. (2012). "Enhanced heavy metals removal and recovery by mesoporous adsorbent prepared from waste rubber tire". *Chemical Engineering Journal*, vol. 197, no, pp. 330-342. DOI: org/10.1016/j.cej.2012.04.104.
- [22] Asuquo E, Martin A, Nzerem P, Siperstein F, Fan X. (2017). "Adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies". *Journal of environmental chemical engineering*, vol. 5, no 1, pp. 679-698. DOI: org/10.1016/j.jece.2016.12.043.
- [23] Meng M, Yang L, Wei B, Li H, Yu JJJoE, Environment R. (2018). "Contamination assessment and spatial distribution of heavy metals in greenhouse soils in China". vol. 34, no 11, pp. 1019-1026. DOI: 10.11934/j.issn.1673-4831.2018.11.009.
- [24] Freudlich H. (1906). "Unber die adsorption in losungen". *Z Phys Chem*, vol. 57, pp. 385-470.
- [25] Javadian H, Ghorbani F, Tayebi H-a, Asl SH. (2015). "Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies". *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 8, no 6, pp. 837-849. DOI: org/10.1016/j.arabjc.2013.02.018.
- [26] Rajoriya S, Saharan VK, Pundir AS, Nigam M, Roy K. (2021). "Adsorption of methyl red dye from aqueous solution onto eggshell waste material: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies". *Current Research in Green Sustainable Chemistry*, vol. 4, pp. 100180. DOI: org/10.1016/j.crgsc.2021.100180.
- [27] Ahmad MA, Ahmed NAB, Adegoke KA, Bello OS. (2019). "Sorption studies of methyl red dye removal using lemon grass (Cymbopogon citratus)". *Chemical Data Collections*, vol. 22, pp. 100249. DOI: org/10.1016/j.cdc.2019.100249.

- [28] Mozaffari M, Emami MRS, Binaeian E. (2019). "A novel thiosemicarbazide modified chitosan (TSFCS) for efficiency removal of Pb (II) and methyl red from aqueous solution". *International journal of biological macromolecules*, vol. 123, pp. 457-467. DOI: org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.106.
- [29] Ghorbani F, Kamari S. (2019). "Core-shell magnetic nanocomposite of Fe₃O₄@ SiO₂@ NH₂ as an efficient and highly recyclable adsorbent of methyl red dye from aqueous environments". *Environmental Technology Innovation*, vol. 14, pp. 100333. DOI: org/10.1016/j.eti.2019.100333.
- [30] Masengo JL, Mulopo J. (2022). "Synthesis and performance evaluation of adsorbents derived from sewage sludge blended with waste coal for nitrate and methyl red removal". *Scientific Reports*, vol. 12, no 1, pp. 1670. DOI: org/10.1038/s41598-022-05662-5.
- [31] Yılmaz E, Sert E, Atalay FS. (2016). "Synthesis, characterization of a metal organic framework: MIL-53 (Fe) and adsorption mechanisms of methyl red onto MIL-53 (Fe)". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 65, pp. 323-330. DOI: org/10.1016/j.jtice.2016.05.028.
- [32] Kim H, Purev O, Myung E, Choi N, Cho K. (2022). "Removal of methyl red from aqueous solution using polyethyleneimine crosslinked alginate beads with waste foundry dust as a magnetic material". *International Journal of Environmental Research Public Health*, vol. 19, no 15, pp. 9030. DOI: org/10.3390/ijerph19159030.
- [33] Dadfarnia S, Shabani AH, Moradi S, Emami S. (2015). "Methyl red removal from water by iron based metal-organic frameworks loaded onto iron oxide nanoparticle adsorbent". *Applied Surface Science*, vol. 330, no, pp. 85-93. DOI: org/10.1016/j.apsusc.2014.12.196.
- [34] Ghaedi M, Kokhdan SN. (2012). "Oxidized multiwalled carbon nanotubes for the removal of methyl red (MR): kinetics and equilibrium study". *Desalination Water Treatment*, vol. 49, no 1-3, pp. 317-325. DOI: org/10.1080/19443994.2012.719355.
- [35] Ahmad MA, Ahmad N, Bello OS. (2015). "Modified durian seed as adsorbent for the removal of methyl red dye from aqueous solutions". *Applied Water Science*, vol. 5, pp. 407-423. DOI: org/10.1007/s13201-014-0208-4.
- [36] Saxena R, Sharma S. (2016). "Adsorption and kinetic studies on the removal of methyl red from aqueous solutions using low-cost adsorbent: guar gum powder". *Int J Sci Eng Res*, vol. 7, no 3, pp. 685.
- [37] Paluch D, Bazan-Wozniak A, Wolski R, Nosal-Wiercińska A, Pietrzak R. (2023). "Removal of methyl red from aqueous solution using biochar derived from fennel seeds". *Molecules*, vol. 28, no 23, pp. 7786. DOI: org/10.3390/molecules28237786.
- [38] Bazan-Wozniak A, Paluch D, Wolski R, Cielecka-Piontek J, Nosal-Wiercińska A, Pietrzak R. (2022). "Biocarbons obtained from fennel and caraway fruits as adsorbents of methyl red sodium salt from water system". *Materials*, vol. 15, no 22, pp. 8177. DOI: org/10.3390/ma15228177.
- [39] Har MRHM, Sathasivam K. (2009). "The removal of methyl red from aqueous solutions using banana pseudostem fibers". *American Journal of applied sciences*, vol. 6, no 9, pp. 1690-1700.
- [40] Ioannou Z, Karasavvidis C, Dimirkou A, Antoniadis V. (2013). "Adsorption of methylene blue and methyl red dyes from aqueous solutions onto modified zeolites". *Water Science Technology*, vol. 67, no 5, pp. 1129-1136. DOI: org/10.2166/wst.2013.672.
- [41] Wolski R, Bazan-Wozniak A, Pietrzak R. (2023). "Adsorption of methyl red and methylene blue on carbon bioadsorbents obtained from biogas plant waste materials". *Molecules*, vol. 28, no 18, pp. 6712. DOI: org/10.3390/molecules28186712.