

STUDY ON THE ADSORPTION CAPACITY OF DIRECT RED 79 DYE ON ACTIVATED CARBON PREPARED FROM LONGAN SEEDS

Vu Thi Hau

TNU - University of Education

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	18/3/2024	In this study, activated carbon was successfully synthesized from longan seeds (ACLS), using NaOH as the activating. The resulting ACLS exhibited a porous structure characterized by a specific surface area of 678.5 m ² /g. Investigations into the factors influencing the adsorption of Direct Red 79 (DR79) dye by ACLS using the static adsorption method revealed the following: the optimal adsorption pH was found to be 3.0; the adsorption equilibrium was reached within 150 minutes at room temperature (25±1 ⁰ C). As the temperature increases within the studied range of 298 to 318K, the adsorption efficiency increases, with determined values of $\Delta G^{\circ} < 0$; $\Delta H^{\circ} = 24.003$ kJ/mol, indicating a spontaneous and endothermic process. The adsorption process of DR79 by ACLS was investigated using the Langmuir, Freundlich, Temkin, and Elovich adsorption isotherm models. Among these, the Langmuir isotherm model provided the best description of the DR79 adsorption. The maximum adsorption capacity of DR79 onto ACLS, as determined by this model, was 684.93 mg/g at 298K.
Revised:	17/6/2024	
Published:	17/6/2024	

KEYWORDS

Adsorption
Direct red 79
Activated carbon
Longan seeds
Sodium hydroxide

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ THUỐC NHUỘM DIRECT RED 79 CỦA THAN HOẠT TÍNH CHẾ TẠO TỪ HẠT NHÃN

Vũ Thị Hậu

Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	18/3/2024	Trong nghiên cứu này than hoạt tính đã được chế tạo thành công từ hạt quả nhãn (ACLS) sử dụng tác nhân hoạt hoá là NaOH. ACLS chế tạo được có cấu trúc xốp với diện tích bề mặt riêng là 678,5 m ² /g. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ thuốc nhuộm Direct Red 79 (DR79) của ACLS theo phương pháp hấp phụ tĩnh chỉ ra rằng: pH hấp phụ tốt nhất là 3,0; thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 150 phút ở nhiệt độ phòng (25±1 ⁰ C). Khi nhiệt độ tăng trong khoảng nhiệt độ khảo sát từ 298 ÷ 318K thì hiệu suất hấp phụ tăng và xác định được các giá trị $\Delta G^{\circ} < 0$; $\Delta H^{\circ} = 24,003$ kJ/mol chứng tỏ quá trình là tự xảy ra và thu nhiệt. Quá trình hấp phụ DR79 của ACLS được khảo sát theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich, Temkin và Elovich. Theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir sự hấp phụ DR79 được mô tả tốt nhất. Dung lượng hấp phụ cực đại DR79 của ACLS xác định được theo mô hình này là 684,93 mg/g ở 298K.
Ngày hoàn thiện:	17/6/2024	
Ngày đăng:	17/6/2024	

TỪ KHÓA

Hấp phụ
Direct red 79
Than hoạt tính
Hạt nhãn
Natri hidroxit

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.9908>

Email: [vuthihaukhoa@gmail.com](mailto:vuthihaukhoa@tntnu.edu.vn)

<http://jst.tnu.edu.vn>

228

Email: jst@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Sự hiện diện của các chất ô nhiễm hữu cơ như thuốc nhuộm, kháng sinh, thuốc bảo vệ thực vật... ở bề mặt hay mạch nước ngầm là không an toàn với con người, động vật và các loại thủy sinh. Thuốc nhuộm azo chứa một hay nhiều nhóm azo là một trong những loại thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi nhất và thường trở thành chất gây ô nhiễm chính trong nước thải dệt may [1]. Người ta đã ghi nhận rằng một số thuốc nhuộm azo độc hại, thậm chí gây đột biến đối với sinh vật sống trong môi trường nước [2]. Việc xả nước thải chưa qua xử lý vào nguồn nước tự nhiên gây ra các vấn đề như tăng độ đục, phú dưỡng hoá, giảm sự xâm nhập của ánh sáng và ảnh hưởng xấu đến quá trình quang hợp. Vì vậy việc xử lý nguồn nước ô nhiễm này vẫn đã và đang là vấn đề đáng quan tâm. Một số kỹ thuật hoá lý đã được sử dụng nhưng hấp phụ được coi là vượt trội so với các kỹ thuật khác như chi phí thấp, vật liệu thường dễ tìm và sẵn có, quy trình xử lý đơn giản, hiệu quả cao [3]. Vật liệu hấp phụ là than hoạt tính thường cho hiệu quả xử lý cao. Gần đây, nguồn chế tạo than hoạt tính từ vỏ và hạt các loại quả như vỏ hạt macca [4], vỏ măng cụt [5], vỏ sầu riêng [6], hạt bơ [7]... được nhiều tác giả quan tâm nghiên cứu.

Nhãn có tên khoa học là *Dimocarpus longan* Lour, nhãn thuộc họ Sapindaceae (Bồ hòn). Nhãn là trái cây phổ biến của mùa hè ở một số quốc gia châu Á, có thể ăn tươi hoặc sấy khô. Loại quả này có vị ngọt, dễ ăn và tốt cho sức khỏe [8]. Tuy nhiên, sau khi dùng hoặc chế biến, phần rất ít hạt nhãn được dùng nghiên cứu sản xuất còn [9], còn phần rất lớn hạt nhãn và vỏ bị thải bỏ, gần như không dùng vào mục đích gì, gây ô nhiễm môi trường và biện pháp giải quyết nhất thời là gom lại rồi đem đến khu vực tập trung rác để vứt đi. Hạt nhãn có thành phần hoá học chủ yếu là carbohydrate (75,57%), ngoài ra nó còn chứa protein (7,17%), lipid (0,23%), tro (1,73%), chất xơ thô (7,89%) và độ ẩm (7,40%) [10]. Với thành phần hoá học như vậy, hạt nhãn rất thích hợp cho việc chế tạo than hoạt tính. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo than hoạt tính từ hạt nhãn và khả năng hấp phụ thuốc nhuộm Direct red 79 của sản phẩm.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và thiết bị nghiên cứu

Hóa chất:

DR79; NaOH rắn; dung dịch NaOH 0,1M; dung dịch HNO₃ 0,1M. Tất cả hóa chất nêu trên đều có độ tinh khiết PA, xuất xứ Trung Quốc.

Thiết bị nghiên cứu:

Cân phân tích 4 số Precisa XT 120A-Switland (Thụy Sĩ), lò nung Carbolite (Anh), máy lắc IKA HS-260 (Malaysia), máy li tâm, máy đo pH Precisa 900 (Thụy Sĩ), tủ sấy Jeitech (Hàn Quốc), máy đo quang UV-Vis 1700 Shimadzu (Nhật).

2.2. Chế tạo than hoạt tính

Bảng 1. Các mẫu ACLS chế tạo được

$m_{H_0}:m_{NaOH}$	1:1	1:2	1:4	1:1	1:2	1:4	1:1	1:2	1:4	1:4	1:4
Nhiệt độ nung (°C)	600	600	600	600	600	600	600	600	600	400	500
Thời gian nung (giờ)	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Kí hiệu	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H6-4	H6-5

Hạt nhãn tươi được gom về rửa sạch bằng nước máy để loại bỏ bụi bẩn, sau đó rửa lại bằng nước cất, sấy khô rồi được nghiền thành bột bằng máy nghiền, sấy khô ở 100°C trong 24 giờ, được bột hạt nhãn khô - nguyên liệu đầu.

Nung nguyên liệu đầu ở 350°C trong không khí (có đậy nắp chén nung) với thời gian 90 phút được mẫu than hạt nhãn không hoạt hoá, kí hiệu là H0.

Trộn H0 với NaOH rắn theo các tỷ lệ khối lượng khác nhau, đem nung ở các nhiệt độ khác nhau trong những khoảng thời gian khác nhau, sau nung các mẫu ACLS được làm nguội, rửa sạch bằng nước cất đến pH7, sấy khô và bảo quản trong bình hút ẩm [11]. Điều kiện chế tạo và kí hiệu các mẫu ACLS được thể hiện trong Bảng 1.

2.3. Quy trình thực nghiệm và các thí nghiệm nghiên cứu

2.3.1. Quy trình thực nghiệm

Trong mỗi thí nghiệm hấp phụ:

- Thể tích dung dịch DR79: 50 mL với nồng độ xác định.
- Lượng chất hấp phụ: 0,02 g.
- Thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), sử dụng máy lắc với tốc độ 250 vòng/phút.

2.3.2. Các thí nghiệm nghiên cứu

+ Khảo sát sơ bộ khả năng hấp phụ DR79 của các mẫu ACLS chế tạo được: nồng độ dung dịch DR79 ban đầu là 151,19 mg/L; thời gian hấp phụ: 150 phút. Các điều kiện khác như: thể tích dung dịch DR79, khối lượng chất hấp phụ, nhiệt độ hấp phụ, tốc độ lắc như ghi ở trên.

+ Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ DR79 của ACLS:

- Ảnh hưởng của pH: thời gian hấp phụ 150 phút; nồng độ dung dịch DR79 ban đầu là 151,19 mg/L; pH dung dịch thay đổi từ 3 đến 11.

- Thời gian đạt cân bằng hấp phụ: sử dụng giá trị pH tối ưu đã xác định ở thí nghiệm trước; nồng độ dung dịch DR79 ban đầu là 186,9 mg/L; thời gian hấp phụ khác nhau ($5 \div 240$ phút).

- Ảnh hưởng của nhiệt độ: sử dụng giá trị pH; thời gian tối ưu đã xác định ở thí nghiệm trước; nồng độ dung dịch DR79 ban đầu là 222,62 mg/L; nhiệt độ thí nghiệm thay đổi 298 - 318K.

- Ảnh hưởng của nồng độ đầu DR79: thời gian hấp phụ, pH tối ưu như xác định được ở thí nghiệm trước; nồng độ ban đầu DR79 thay đổi từ 143,26 - 301,99 mg/L.

Nồng độ DR79 trước và sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp đo mật độ quang ở bước sóng 510 nm.

Dung lượng và hiệu suất hấp phụ được xác định theo phương trình (1) và (2).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1); \quad H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

Trong đó:

- q_t : dung lượng hấp phụ ở thời điểm t (mg/g)
- V : thể tích dung dịch DR79 được lấy để hấp phụ (L)
- m : khối lượng chất hấp phụ (g)
- H : hiệu suất hấp phụ (%)
- C_0, C_t : nồng độ đầu và nồng độ tại thời điểm t của dung dịch DR79 (mg/L)

Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ dạng tuyến tính:

+ Phương trình đẳng nhiệt Langmuir:
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (3)$$

+ Phương trình đẳng nhiệt Freundlich:
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} C_e \quad (4)$$

+ Phương trình đẳng nhiệt Temkin:
$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (5)$$

+ Phương trình đẳng nhiệt Elovich:
$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E \cdot q_{\max} + \frac{1}{q_{\max}} q_e \quad (6)$$

Trong đó:

- q_e, q_{max} : dung lượng hấp phụ cân bằng và dung lượng hấp phụ cực đại
- C_e : nồng độ tại thời điểm cân bằng của dung dịch DR79
- K_L, K_F, A_T, K_F : lần lượt là hằng số Langmuir, Freundlich, Temkin và Elovich.

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

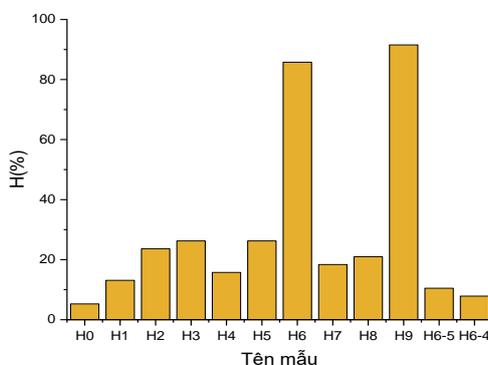
$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (7); \quad \Delta G^o = -RT \ln K_D \quad (8); \quad \ln K_D = -\frac{\Delta G^o}{RT} = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (9)$$

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

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khảo sát sơ bộ khả năng hấp phụ DR79 của các mẫu ACLS

Kết quả khảo sát sơ bộ khả năng hấp phụ DR79 của các mẫu ACLS chế tạo được thể hiện ở Hình 1.



Hình 1. Biểu đồ so sánh khả năng hấp phụ DR79 của các mẫu ACLS

Kết quả ở Hình 1 chứng tỏ rằng hiệu quả hoạt hoá NaOH đối với các mẫu than hạt nhân: mẫu than không hoạt hoá (H0) cho khả năng hấp phụ DR79 thấp nhất (5,25%). Kết quả thực nghiệm cũng chứng tỏ rằng các mẫu ACLS được chế tạo ở cùng nhiệt độ nung (600°C) với các thời gian nung khác nhau (30, 60 và 90 phút) thì tỷ lệ khối lượng H0: NaOH là 1:4 luôn luôn cho hiệu suất hấp phụ DR79 cao nhất, đặc biệt mẫu H9 được chế tạo trong điều kiện tỷ lệ khối lượng H0: NaOH là 1:4, nung ở 600°C trong 1,5 giờ cho hiệu suất hấp phụ DR79 cao nhất (91,55%).

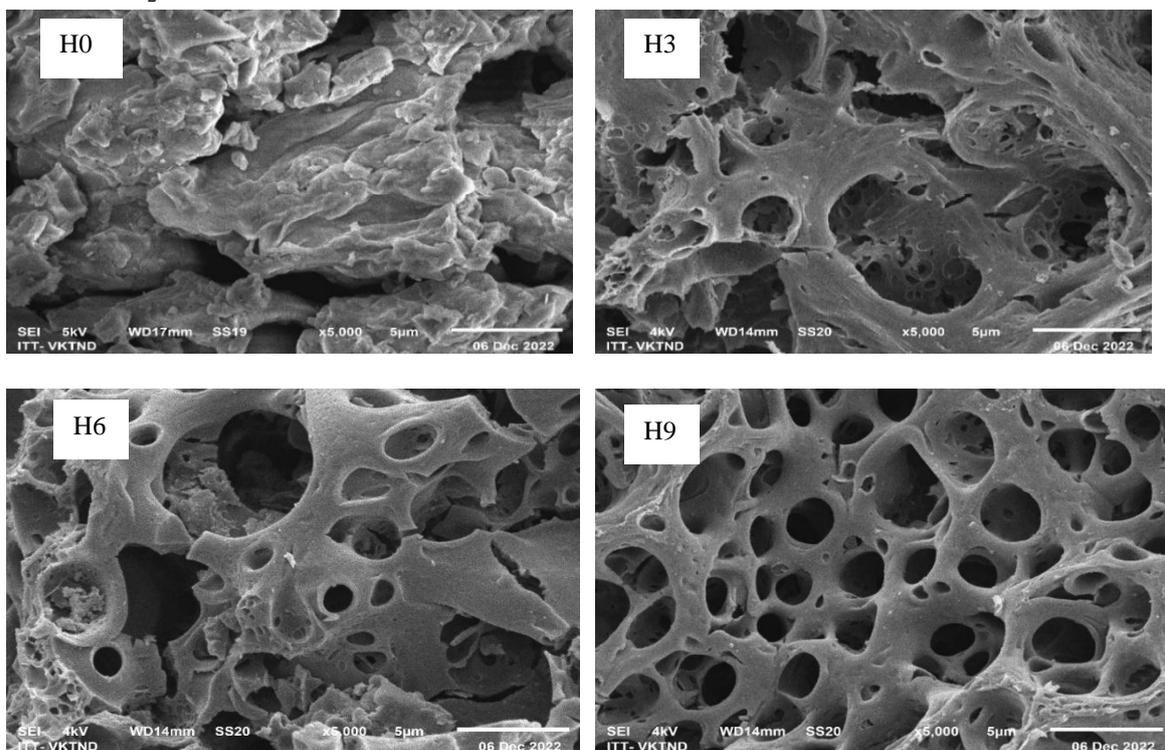
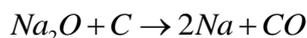
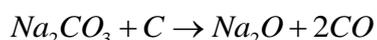
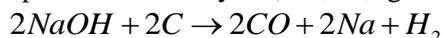
Đồng thời, kết quả thực nghiệm cũng chỉ ra rằng trong khoảng nhiệt độ $400 - 600^{\circ}\text{C}$ đã khảo sát nhiệt độ nung mẫu tăng thì hiệu suất hấp phụ DR79 của ACLS cũng tăng. Than hạt nhân thu được khi hoạt hoá với NaOH ở 400°C cho hiệu suất hấp phụ DR79 đạt 7,87% - chỉ cao hơn 2,62% so với mẫu không hoạt hoá (5,25%). Tăng nhiệt độ hoạt hoá lên 500°C thì hiệu suất hấp phụ DR79 cũng tăng không nhiều (10,5%) so với ở 400°C . Nhưng khi tăng nhiệt độ hoạt hoá đến 600°C thì hiệu suất hấp phụ DR79 đã tăng lên rất nhiều (đạt 91,55%) và là mẫu ACLS cho hiệu suất hấp phụ DR79 cao nhất trong số 11 mẫu than chế tạo được. Kết quả này cũng phù hợp với diện tích bề mặt riêng theo BET và ảnh SEM của một số mẫu ACLS được trình bày ở mục 3.2.

3.2. Đặc trưng của một số mẫu ACLS

3.2.1. Ảnh SEM

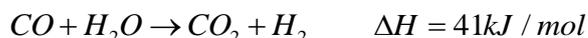
Kết quả xác định hình thái học bề mặt của 1 số mẫu ACLS được trình bày ở Hình 2. Kết quả SEM cho thấy có sự khác nhau giữa bề mặt các mẫu than chưa hoạt hoá và bề mặt các mẫu than hoạt hoá bằng NaOH một cách rõ rệt. Bề mặt mẫu than chưa hoạt hoá (H0) trơn, hầu như không thấy xuất hiện các lỗ xốp, các mẫu than đã hoạt hoá H3, H6, H9 xuất hiện nhiều lỗ xốp với kích thước khác

n nhau. Sự xuất hiện các lỗ xốp khi hoạt hoá H0 bằng NaOH có thể giải thích như sau: Khi hoạt hoá H0 (thành phần chủ yếu là carbon) bằng NaOH thì ion kim loại kiềm đóng vai trò quan trọng trong việc tạo ra các phân tử khí dễ bay hơi, hoạt động ở nhiệt độ cao, ví dụ:



Hình 2. Ảnh SEM của 1 số mẫu than ACLS chế tạo được

Kim loại Na được hình thành dễ dàng phản ứng với các nhóm chức phân cực còn lại của H0 để tạo hơi H₂O; hơi H₂O và CO, CO₂ lại tiếp tục hoạt hoá H0 [12]:



Kết quả là bề mặt mẫu hoạt hoá bởi NaOH xuất hiện nhiều lỗ xốp và do đó diện tích bề mặt tăng lên so với mẫu than chưa hoạt hoá (H0). Trong số 3 mẫu than đã hoạt hoá có hiệu suất hấp phụ DR79 cao nhất ở từng nhiệt độ hoạt hoá nghiên cứu, mẫu H9 xuất hiện nhiều lỗ xốp và kích thước các lỗ xốp đồng đều hơn cả. Điều này dự đoán khả năng hấp phụ cao của mẫu H9.

3.2.2. Diện tích bề mặt riêng (BET)

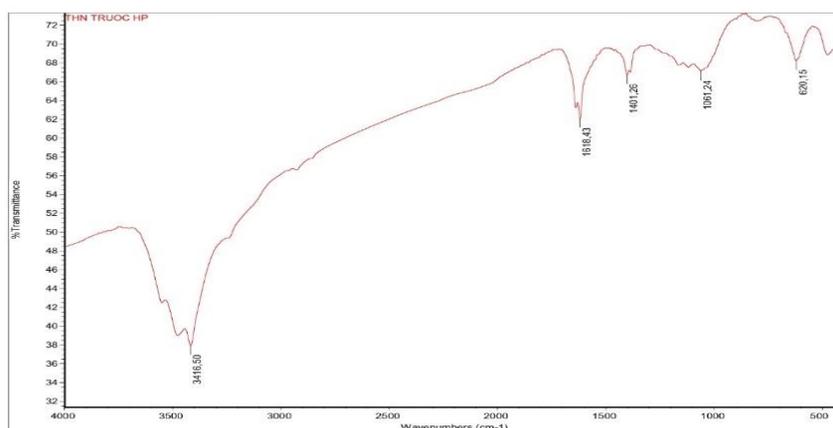
Kết quả đo diện tích bề mặt riêng theo phương pháp BET của một số mẫu được chỉ ra ở Bảng 2.

Bảng 2. Diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp theo phương pháp BET của các mẫu

Kí hiệu mẫu	H0	H3	H6	H9
$S_{BET}, m^2/g$	0,3810	241,5551	393,4676	678,5089
Thể tích lỗ xốp (t-Plot micropore volume), cm^3/g	0,000670	0,003679	0,129724	0,260241

Kết quả Bảng 2 cho thấy, diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp tăng dần từ mẫu H0 đến H9, mẫu H9 có diện tích bề mặt lớn nhất, mẫu H0 nhỏ nhất. Sự khác nhau rõ rệt về ảnh SEM và diện tích bề mặt riêng của mẫu H9 so với các mẫu còn lại cho thấy khả năng hấp phụ cao của mẫu này. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả khảo sát khả năng hấp phụ DR79 thu được ở mục 3.1 bên trên.

3.2.2. Phổ hồng ngoại (IR)



Hình 3. Phổ FT-IR của mẫu H9

Các nhóm chức trên bề mặt của than hoạt tính hạt nhân (mẫu H9) đã được xác định thông qua quang phổ hồng ngoại FT-IR và được trình bày trên Hình 3. Hình 3 cho thấy, có một vân phổ rộng ở $3416,50\text{ cm}^{-1}$, được quy cho nhóm -OH của nước hấp phụ. Một vân phổ khác ở $1618,43\text{ cm}^{-1}$, được quy gán cho dao động hoá trị của nhóm C=O hoặc C=C . Đỉnh ở $1401,26\text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động uốn cong C-C vòng thơm và C-H alkane. Phổ hấp thụ nằm ở $1061,24\text{ cm}^{-1}$ có thể được quy cho dao động của nhóm C-O-C [5], [12].

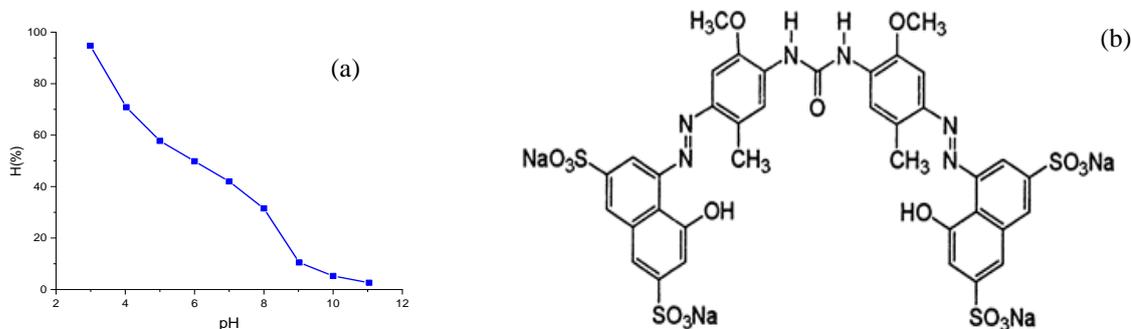
Kết quả xác định điểm đẳng điện của H9 là $\text{pI} = 7,45$. Điều này cho thấy khi $\text{pH} < \text{pI}$ thì bề mặt H9 tích điện dương, khi $\text{pH} > \text{pI}$ thì bề mặt H9 tích điện âm.

Từ các kết quả phân tích trên, chúng tôi chọn mẫu H9 làm chất hấp phụ để khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ DR79 trong mục 3.3 dưới đây.

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

3.3.1. Ảnh hưởng của pH

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ DR79 của mẫu H9 được chỉ ra ở Hình 4.

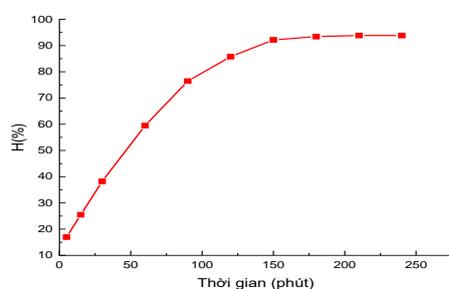


Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ DR79 (a) và công thức cấu tạo DR79 (b)

Môi trường pH là một trong những yếu tố quan trọng vì nó liên quan trực tiếp đến điện tích bề mặt chất hấp phụ, sự phân ly chất bị hấp phụ. Từ Hình 4 cho thấy hiệu suất hấp phụ giảm khi pH tăng. Trong khoảng pH từ 3 ÷ 4, hiệu suất hấp phụ của H9 giảm nhanh (94,70 - 70,87%), trong khoảng pH từ 4 ÷ 9 hiệu suất hấp phụ của H9 giảm chậm hơn. Trong khoảng pH cao hơn, từ 9 ÷ 11 sự hấp phụ DR79 trên H9 rất kém, ở pH 11 sự hấp phụ gần như không xảy ra (hiệu suất hấp phụ đạt 2,62%). Khả năng hấp phụ DR79 trên H9 giảm khi pH tăng có thể được lý giải như sau: Ở pH thấp, bề mặt than hạt nhân (H9) tích điện dương, DR79 thuộc loại thuốc nhuộm anion nên khả năng hấp phụ tăng. Khi pH dung dịch tăng, số lượng các vị trí tích điện âm cũng tăng, điện tích âm thì không phù hợp với thuốc nhuộm anion do lực đẩy tĩnh điện và xảy ra hiện tượng hấp phụ cạnh tranh [13], [14], vì vậy khả năng hấp phụ DR79 giảm khi pH tăng. Do đó, chúng tôi chọn pH tối ưu là 3 cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3.2 Ảnh hưởng của thời gian

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ DR79 của H9 được trình bày ở Hình 5.



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ DR79

Kết quả Hình 5 cho thấy sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ DR79 vào thời gian như sau: trong khoảng thời gian từ 0 - 30 phút hiệu suất hấp phụ tăng tương đối nhanh; từ 30 - 150 phút tăng theo quy luật gần như tuyến tính và dần ổn định trong khoảng thời gian 150 – 240 phút vì ban đầu hấp phụ nhanh do các vị trí hấp phụ còn trống trên bề mặt chất hấp phụ. Sau 150 phút, quá trình hấp phụ bị chậm lại do giảm số lượng các vị trí hấp phụ có sẵn [5]. Do vậy, thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 150 phút. Kết quả này được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ DR79 của H9 được trình bày ở Bảng 3.

Bảng 3. Sự phụ thuộc dung lượng và hiệu suất hấp phụ DR79 của H9 vào nhiệt độ

T(K)	C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	q (mg/g)	H (%)
298	222,62	28,33	485,71	87,27
303		25,83	491,96	88,40
308		22,50	500,30	89,89
313		20,83	504,46	90,64
318		15,83	516,96	92,89

Kết quả Bảng 3 cho thấy trong khoảng nhiệt độ khảo sát từ 298 đến 318K dung lượng và hiệu suất hấp phụ DR79 tỷ lệ thuận với sự gia tăng nhiệt độ. Quy luật phụ thuộc này cũng trùng hợp với kết quả nghiên cứu của tác giả [5] khi nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ Ciprofloxacin của than hoạt tính chế tạo từ vỏ măng cụt. Có thể giải thích quy luật ảnh hưởng này như sau: sự hấp phụ của DR79 trên than hạt nhân là thu nhiệt và khi tăng nhiệt độ, cân

bằng hấp phụ chuyển dịch theo chiều làm giảm nồng độ chất hấp phụ trong dung dịch (chiều thuận) và do đó làm tăng hiệu quả và khả năng hấp phụ của quá trình hấp phụ.

Từ các kết quả 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 4.

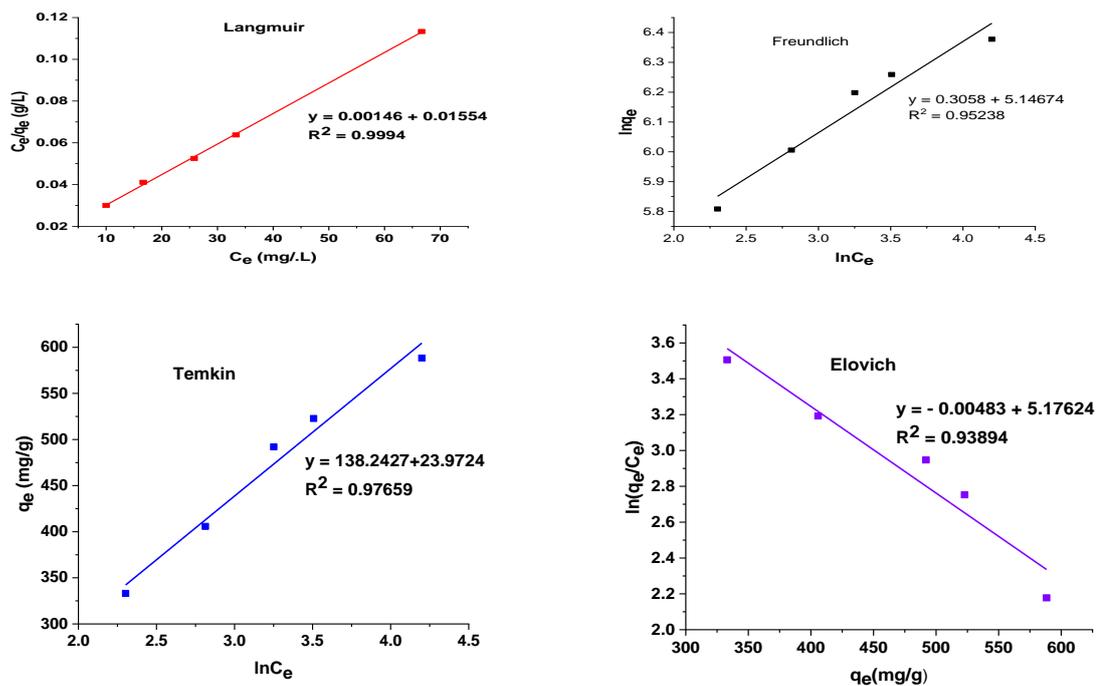
Kết quả Bảng 4 cho thấy: Năng lượng tự do (ΔG^0) thu được có giá trị âm chứng tỏ quá trình hấp phụ DR79 của H9 là quá trình tự xảy ra; biến thiên năng lượng enthalpy (ΔH^0) có giá trị dương cho thấy quá trình hấp phụ là quá trình thu nhiệt.

Bảng 4. Các thông số nhiệt động đối với quá trình hấp phụ DR79 của H9

C_0 (mg/L)	$1/T$ (K^{-1})	$\ln K_D$	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)
222,62	0,00336	2,84	-7,04	24,003	0,104
	0,00330	2,95	-7,42		
	0,00325	3,10	-7,94		
	0,00319	3,19	-8,29		
	0,00310	3,49	-9,22		

3.3.4. Khảo sát các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Kết quả nghiên cứu hấp phụ DR79 trên H9 theo các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich, Temkin và Elovich được thể hiện trên Hình 6.



Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich, Temkin và Elovich của đối với sự hấp phụ DR79

Kết quả Hình 6 cho thấy sự hấp phụ DR79 trên H9 tuân theo mô hình Langmuir là tốt nhất, thể hiện ở hệ số hồi quy R^2 là cao nhất ($R^2 = 0,9994$). Vậy sự hấp phụ DR79 trên than hoạt tính hạt nhân là đơn lớp, giá trị R_L tính toán được theo mô hình Langmuir là 0,033972 (Bảng 5) nằm trong khoảng 0 -1 cho thấy sự hấp phụ DR79 trên H9 xảy ra là thuận lợi [15].

Từ các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ thu được từ thực nghiệm như trên ta tính được các hằng số trong các phương trình này. Kết quả được trình bày ở Bảng 5. Theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại của H9 chế tạo được là 684,93 mg/g. Như vậy, dung lượng hấp phụ DR79 cực đại thu được là cao hơn nhiều lần so với sự hấp phụ

DR79 trên vỏ cải dầu ($q_m = 3,1$ mg/g) [14] hay trên vỏ cam ($q_m = 151,50$ mg/g) [13] và kể cả trên vật liệu nano $Fe_2Fe_{1-x}Mn_xO_4$ ($x = 0-1$) ($q_m = 220,75$ mg/g) [2].

Bảng 5. Các hằng số trong các phương trình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, Temkin và Elovich

Langmuir	q_{max} (mg/g)	K_L	R_L	R^2
	684,93	0,094194	0,033972	0,9994
Freundlich	K_F	$1/n$		R^2
	171,8703	0,3058		0,95238
Temkin	A_T (L g ⁻¹)	B	b_T (J mol ⁻¹)	R^2
	1,1894	138,2427	17,9223	0,97659
Elovich	q_{max} (mg/g)	K_E		R^2
	207,039	0,8550		0,93894

4. Kết luận

Nghiên cứu đã khảo sát khả năng hấp phụ DR79 của 11 mẫu than hoạt tính chế tạo được từ hạt nhãn, kết quả nghiên cứu cho thấy mẫu có tỉ lệ khối lượng than hạt nhãn chưa hoạt hoá và NaOH là 1:4 cho diện tích bề mặt riêng lớn nhất, bề mặt chứa nhiều lỗ xốp và khả năng hấp phụ DR79 cao nhất. Sự hấp phụ DR79 của than hạt nhãn đã được nghiên cứu dưới các điều kiện thí nghiệm khác nhau. Kết quả thu được: pH tốt nhất cho sự hấp phụ của than hạt nhãn đối với DR79 là ở pH3; Thời gian đạt cân bằng hấp phụ của than hạt nhãn đối với DR79 là 150 phút. Khi tăng nhiệt độ từ 298÷318K thì hiệu suất hấp phụ tăng; các tính toán nhiệt động cho thấy quá trình hấp phụ DR79 trên than hạt nhãn là quá trình tự xảy ra và thu nhiệt. Sự hấp phụ DR79 trên than hạt nhãn tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là tốt nhất và theo mô hình này đã xác định được dung lượng hấp phụ cực đại là 684,93 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] T. A. T. Nguyen, H. T. T. Nguyen, and H. T. Vu, "Preparation of active carbons from bamboo stalks and investigation of methylene orange adsorption of it," *Journal of Analytical Sciences*, vol. 26, no. 4A, pp. 136-141, 2021.
- [2] L. H. Pham, D. Q. Nguyen, and K. V. Nguyen, "Adsorption of direct red 79 in wastewater on $Fe_2Fe_{1-x}Mn_xO_4$ ($x = 0-1$) nanoparticles prepared by co-precipitation method," *Vietnam Journal of Science and Technology*, vol. 61, no.1, pp. 91-107, 2023, doi:10.15625/2525-2518/17242.
- [3] T. A. T. Nguyen, A. N. Phung, and H. T. Vu, "Preparation of carbon from bamboo stalks and study of methylene blue adsorption of it," *Journal of Analytical Sciences*, vol.25, no. 03, pp. 46-52, 2020.
- [4] T. M. Dao and T. T. T. Nguyen, "Research on carbon modified from macadamia nut shells using H_2O_2 agent to apply lead treatment in hypothetical wastewater," *Sci. Tech. Dev. J. - Sci. Earth Environ.*, vol.4, no.2, pp. 231-239, 2020.
- [5] T. Q. Tran, H. T. Do, L. X. Ha, P. H. Nguyen, T. A. Nguyen, Q. C. T. Ngo, and D. H. Chau, "Study of the Ciprofloxacin Adsorption of Activated Carbon Prepared from Mangosteen Peel," *Appl. Sci.*, vol. 12, 2022, Art. no. 8770, doi: 10.3390/app12178770.
- [6] Yuliusman, M. P. Ayu, A. Hanafi, and A. R. Nafisah, "Activated Carbon Preparation from Durian Peel Wastes using Chemical and Physical Activation," *AIP Conf. Proc.*, 2020, doi: 10.1063/5.0002348.
- [7] A. B. Leite, C. Saucier, E. C. Lima, G. S. D. Reis, C. S. Umpierrez, B. L. Mello, M. Shirmardi, S. L. P. Dias, and C. H. Sampaio, "Activated carbons from avocado seed: optimisation and application for removal of several emerging organic compounds," *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 25, no. 8, pp. 7647-7661, 2018, doi: 10.1007/s11356-017-1105-9.
- [8] Giadinhnet, "Effects of longan and notes when eating," *Dong Thap Newspaper*, 2016. [Online]. Available: <https://baodongthap.vn/suc-khoe/tac-dung-cua-qua-nhan-va-nhung-luu-y-khi-an-62054.aspx>. [Accessed Feb. 19, 2024].
- [9] H. M. Huynh, "Research on alcohol production from waste longan seeds in Cai Be district, Tien Giang province," Tien Giang Department of Education and Training, 2019. [Online]. Available: <http://sgddt.tien Giang.gov.vn/chi-tiet-tin/?nghien-cuu-san-xuat-con-tu-hat-nhan-phe-thai/18594659>. [Accessed Feb. 02, 2024].

-
- [10] C. X. Le, "Research on the effects of longan seeds in Tilapia feed," Vietnam Academy of Agriculture, 2022. [Online]. Available: <https://xahoi.vnua.edu.vn/tin-tuc-va-su-kien/nghien-cuu-anh-huong-cua-hat-nhan-trong-thuc-an-cua-ca-ro-phi-50855>. [Accessed Apr. 12, 2024].
- [11] J. Yang, M. Yu, and W. Chen, "Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: kinetics, equilibrium and thermodynamics," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 414 – 422, 2015.
- [12] T. K. T. Nguyen, A. V. Nguyen, N. T. Nguyen, C. T. Tran, L. D. Tran, V. X. Do, D. X. Mai, and H. T. T. Dang, "One – step synthesis of activated carbon from sugarcane bagasse," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 226, no. 11, pp. 47 – 52, 2021.
- [13] 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, 2012, doi: 10.1108/RJTA-17-04-2013-B004.
- [14] 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, doi: 10.1002/app.33406.
- [15] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, and D. Wankasi, "Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms," *Journal of Chemistry*, vol. 2017, 2017, Art. no. 3039817, doi: 10.1155/2017/3039817.