

## ADSORPTION OF METHYL ORANGE IN WATER BY COMPOSITE CHITOSAN - MAGNETITE: ISOTHERM, KINETIC, AND THERMODYNAMIC STUDIES

Bui Minh Quy

TNU - University of Sciences

| ARTICLE INFO                                                                                          | ABSTRACT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Received:</b> 17/3/2022</p> <p><b>Revised:</b> 23/5/2022</p> <p><b>Published:</b> 25/5/2022</p> | <p>The adsorption of methyl orange (MO) into the water by a chitosan-magnetite (CM) composite was investigated in the article. The adsorption process was investigated by parameters, such as pH, contact time, temperature and initial concentration of MO. Langmuir and Freundlich isotherm adsorption models were used to analyze the experimental data. The kinetic adsorption was studied using pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intra-molecular-diffusion models. The pseudo-second-order and Langmuir models fitted the adsorption of MO onto CM. The maximum adsorption capacity calculated using the Langmuir model decreased from 188.88 to 162.99 mg/g when the temperature increased from 293 to 313K. The adsorption of MO onto CM was an exothermic and spontaneous process. The adsorption was created electrostatic attraction between CM and MO. Because of the material's magnetism, CM could easily recover. After three times of reuse, CM had a quite high adsorption efficiency.</p> |
| <b>KEYWORDS</b>                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Adsorption                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Methylene Orange                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Chitosan                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Magnetite, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Adsorption Isotherm                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Adsorption Kinetic                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |

## HẤP PHỤ METHYL DA CAM TRONG NƯỚC BẰNG COMPOZIT CHITOSAN – MAGNETIT: NGHIÊN CỨU ĐẲNG NHIỆT, ĐỘNG HỌC VÀ NHIỆT ĐỘNG HỌC

Bùi Minh Quý

Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

| THÔNG TIN BÀI BÁO                                                                                                  | TÓM TẮT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Ngày nhận bài:</b> 17/3/2022</p> <p><b>Ngày hoàn thiện:</b> 23/5/2022</p> <p><b>Ngày đăng:</b> 25/5/2022</p> | <p>Bài báo nghiên cứu quá trình hấp phụ methyl da cam (MO) ra khỏi nước bằng vật liệu composit chitosan - magnetit (CM). Quá trình hấp phụ được nghiên cứu thông qua nghiên cứu ảnh hưởng của pH, thời gian hấp phụ, nhiệt độ và nồng độ ban đầu của methyl da cam. Các dữ liệu thực nghiệm được phân tích theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich. Động học hấp phụ được nghiên cứu theo các mô hình giả động học bậc 1, giả động học bậc 2, Elovich và khuếch tán nội phân tử. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ của MO trên CM phù hợp với mô hình động học bậc 2 và mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir giảm từ 188,88 đến 162,99 mg/g khi nhiệt độ tăng từ 293 đến 313K. Quá trình hấp phụ MO trên CM là quá trình tỏa nhiệt, tự diễn biến. Sự hấp phụ được tạo bởi lực hút tĩnh điện giữa CM và MO. CM có thể dễ dàng thu hồi nhờ từ tính của vật liệu. CM đạt hiệu suất khá cao sau 3 lần tái sử dụng.</p> |
| <b>TỪ KHÓA</b>                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Hấp phụ                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Methyl da cam                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Chitosan                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Magnetit, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Mô hình hấp phụ                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Động học hấp phụ                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.5702>

Email: quybm@tnus.edu.vn

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

348

Email: jst@tnu.edu.vn

## 1. Giới thiệu

Hiện nay ô nhiễm môi trường, đặc biệt là ô nhiễm môi trường nước đang là vấn đề nhận được nhiều quan tâm của các nhà khoa học ở Việt Nam và trên thế giới. Các phân tử hữu cơ có màu là nguyên nhân làm giảm oxy và khả năng quang hợp trong nước. Các nghiên cứu cho thấy, ô nhiễm nguồn nước bởi các chất màu hữu cơ là một trong những nguy cơ hàng đầu gây ra những căn bệnh hiểm nghèo cho con người như vô sinh, hiếm muộn hay ung thư [1]. Metyl da cam (MO) là một thuốc nhuộm màu mono-azo dạng anion được sử dụng nhiều trong công nghiệp dệt may, phòng thí nghiệm và các sản phẩm thương mại khác. Ngộ độc MO làm tăng nhịp tim, nôn mửa, vàng da, liệt tứ chi và hoại tử mô ở người [2]. Do đó cần phải loại bỏ MO ra khỏi môi trường nước. Có nhiều phương pháp được sử dụng để loại bỏ MO ra khỏi nước nhưng hấp phụ được sử dụng nhiều do chi phí thấp, dễ vận hành, không gây ô nhiễm thứ cấp và dung lượng hấp phụ cao.

Gần đây các nhà khoa học quan tâm nhiều đến chitosan - một polyme sinh học có nguồn gốc tự nhiên. Chitosan được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như y sinh [3], dược phẩm [4], [5], thực phẩm [6], vật liệu hấp phụ [7],... Do sự tồn tại của nhóm amino ( $-NH_2$ ) và hidroxy ( $-OH$ ) trong phân tử nên chitosan dễ dàng tạo các liên kết với các chất ô nhiễm, đặc biệt là các chất ô nhiễm hữu cơ [7], [8]. Chitosan cũng được kết hợp với một số các chất vô cơ để tăng khả năng xử lý các chất ô nhiễm, trong đó có magnetit - sắt từ oxit ( $Fe_3O_4$ ). Khi kết hợp với magnetit sẽ tạo thành vật liệu dạng compozit chitosan – magnetit (CM). Đây là vật liệu có nhiều ưu điểm như dung lượng hấp phụ cao, thời gian hấp phụ ngắn, dễ kết hợp với chất ô nhiễm, dễ thu hồi và tái sử dụng vật liệu nhờ tính chất từ của vật liệu [9], [10]. Tuy nhiên, ở Việt Nam còn chưa có nhiều nghiên cứu về vấn đề này. Do vậy, bài báo này nghiên cứu khả năng hấp phụ MO bằng vật liệu CM thông qua nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố như pH dung dịch, thời gian hấp phụ, nồng độ ban đầu của MO và nhiệt độ hấp phụ. Từ đó nghiên cứu về các mô hình động học hấp phụ, đẳng nhiệt hấp phụ và nhiệt động quá trình hấp phụ. Quá trình tái sử dụng vật liệu CM cũng được quan tâm nghiên cứu.

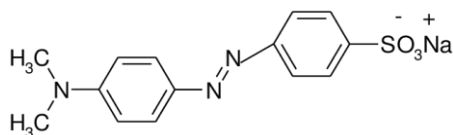
## 2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Hóa chất – Thiết bị – Vật liệu nghiên cứu

Các hóa chất được sử dụng trong bài báo gồm metyl da cam (Hình 1), NaOH, HCl (Xilong – Trung Quốc), nước cất 2 lần. Các hóa chất đều đảm bảo độ tinh khiết phân tích.

Các thiết bị gồm: Máy khuấy cơ, máy lắc, cân phân tích, máy quang phổ hấp thụ UV-Vis (Jasco V-770, Nhật Bản) được sử dụng để xác định nồng độ của MO tại bước sóng hấp thụ cực đại là 467 nm.

Vật liệu hấp phụ compozit chitosan – magnetit (CM) được tổng hợp bằng phương pháp in-situ kết hợp đồng trùng hợp, với tỉ lệ chitosan : magnetit là 7 : 3. Quá trình tổng hợp và các đặc trưng vật liệu được trình bày trong tài liệu [11], [12]. Các đặc trưng về cấu trúc, tính chất được xác định cho thấy: Vật liệu CM tồn tại ở dạng compozit có cấu trúc lập phương tâm mặt với kích thước tinh thể là 19,3 nm.



Hình 1. Cấu trúc phân tử metyl da cam

### 2.2. Nghiên cứu quá trình hấp phụ

Quá trình hấp phụ MO trên vật liệu compozit CM được nghiên cứu thông qua nghiên cứu ảnh hưởng của pH, thời gian hấp phụ, nhiệt độ và nồng độ ban đầu của MO. Ở mỗi thí nghiệm, thay đổi các yếu tố nghiên cứu và cố định các yếu tố còn lại như khối lượng vật liệu hấp phụ CM  $m = 0,01$  g; thể tích dung dịch hấp phụ  $V = 50$  mL, tốc độ khuấy  $v = 250$  vòng/phút.

Khi nghiên cứu ảnh hưởng của pH, tiến hành xác định dung lượng hấp phụ của 50 mL dung dịch MO ở nồng độ 100 mg/L, thời gian hấp phụ 30 phút, thay đổi pH của dung dịch từ 1 ÷ 11 (pH = 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 11) ở nhiệt độ phòng T = 293K.

Khi nghiên cứu ảnh hưởng thời gian hấp phụ, tiến hành xác định dung lượng hấp phụ của 50 mL dung dịch MO có nồng độ ban đầu là 218 mg/L, pH = 1, thời gian hấp phụ thay đổi từ 5 ÷ 120 phút (t = 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120 phút) tại nhiệt độ phòng T = 293K.

Khi nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ ban đầu của MO, tiến hành xác định dung lượng của 50 mL dung dịch MO có nồng độ ban đầu thay đổi  $C_0 = 24 \div 670$  mg/L, pH = 1, thời gian hấp phụ t = 60 phút ở các nhiệt độ hấp phụ T = 293, 303, 313K.

Dung lượng hấp phụ của MO tại thời điểm cân bằng ( $q_e$ , mg/g) và tại thời điểm t ( $q_t$ , mg/g) được xác định lần lượt theo phương trình (1) và (2).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Trong đó:  $C_0$ ,  $C_e$ ,  $C_t$  là nồng độ của MO tại các thời điểm ban đầu, thời điểm cân bằng và tại thời điểm t (mg/L); V là thể tích của dung dịch hấp phụ (L), m là khối lượng của vật liệu hấp phụ (g).

### 2.3. Nghiên cứu tái sử dụng vật liệu hấp phụ

Quá trình tái sử dụng vật liệu hấp phụ MO được nghiên cứu thông qua chu trình hấp phụ - giải hấp phụ - tái sinh vật liệu hấp phụ CM. Cụ thể, vật liệu CM sau khi được sử dụng để hấp phụ lần đầu ( $m = 0,01$  g,  $V = 50$  mL,  $C_0 = 50$  mg/L,  $t = 60$  phút, pH = 1) sẽ được tiến hành giải hấp, tái sinh bằng 50 mL dung dịch  $\text{NH}_3$  1M, khuấy trộn trong thời gian 60 phút. CM được thu hồi bằng nam châm, rửa 2- 3 lần bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ 70 °C trong vòng 24 giờ (chu trình 0). Chất hấp phụ CM sau khi tái sinh tiếp tục được sử dụng làm vật liệu hấp phụ MO (giống chu trình 0). Quá trình hấp phụ - giải hấp phụ - tái sinh được thực hiện 3 lần. Sau mỗi chu trình, nồng độ MO trước và sau khi hấp phụ được xác định giống như phần 2.1.

## 3. Kết quả và thảo luận

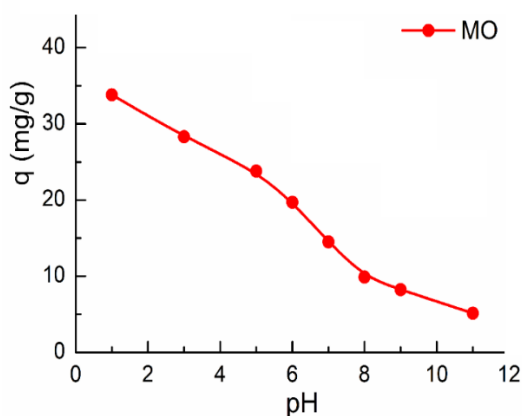
### 3.1. Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ MO trên vật liệu CM được thể hiện trên Hình 2. Kết quả cho thấy, khi pH của dung dịch tăng từ 1 ÷ 11, dung lượng hấp phụ của MO trên CM giảm. Ở môi trường axit và trung tính (pH = 1 ÷ 7), dung lượng hấp phụ giảm từ 33,80 đến 14,50 mg/g. Dung lượng MO thấp ( $q_e = 9,89 \div 5,15$  mg/g) ở môi trường bazo (pH = 8 ÷ 11). Dung lượng hấp phụ MO cực đại tại pH = 1. Điều này có thể giải thích do liên kết tĩnh điện giữa MO và vật liệu CM trong dung dịch. Ở môi trường axit, nhóm sulfuro trong phân tử MO tồn tại ở dạng anion ( $-\text{SO}_3^-$ ), nhóm amin ( $-\text{NH}_2$ ) và hydroxyl ( $-\text{OH}$ ) trong phân tử chitosan tồn tại ở dạng cation ( $-\text{NH}_3^+$  và  $-\text{OH}_2^+$ ). Do vậy đã xảy ra tương tác tĩnh điện giữa các nhóm chức có điện tích trái dấu. Điều này làm dung lượng hấp phụ của MO tăng khi pH giảm. Ở môi trường bazo, nồng độ  $\text{H}^+$  giảm, các nhóm amin và hydroxyl trong phân tử chitosan tích điện âm, bề mặt vật liệu tích điện âm sẽ xảy ra tương tác đẩy giữa các ion âm [13]. Do vậy dung lượng hấp phụ MO của CM giảm.

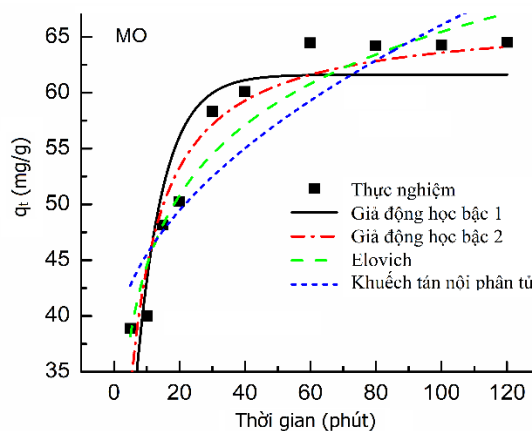
### 3.2. Động học quá trình hấp phụ

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian và các mô hình động học quá trình hấp phụ MO trên vật liệu CM được thể hiện trên Hình 3. Kết quả cho thấy, khi thời gian hấp phụ tăng từ 5 ÷ 60 phút, dung lượng hấp phụ tăng nhanh, khi thời gian tăng từ 60 ÷ 120 phút, dung lượng hấp phụ tăng chậm và dần đến trạng thái ổn định. Điều này có thể giải thích do ở thời điểm ban đầu, các vị trí hấp phụ trên bề mặt vật liệu CM còn trống, do vậy các phân tử MO dễ dàng tìm thấy

chúng nên tốc độ hấp phụ tăng nhanh. Từ 60 phút, các vị trí hấp phụ giảm dần nên tốc độ và dung lượng hấp phụ MO trên CM giảm dần.



**Hình 2.** Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ MO trên CM



**Hình 3.** Ảnh hưởng của thời gian và mô hình động học quá trình hấp phụ MO trên vật liệu CM

Từ kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ, các mô hình động học hấp phụ đã được nghiên cứu: mô hình giả động học bậc 1 (phương trình 3), mô hình giả động học bậc 2 (phương trình 4), mô hình Elovich (phương trình 5), mô hình khuếch tán nội phân tử (phương trình 6) [13], [14].

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (4)$$

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

$$q_t = K_{in} t^{0.5} + C \quad (6)$$

Trong đó:  $K_1$  (1/phút),  $K_2$  (g/mg.phút) lần lượt là hằng số tốc độ của mô hình giả động học bậc 1 và bậc 2;  $\alpha$  (mg/g.phút) là tốc độ hấp phụ đầu;  $\beta$  (g/mg) là hằng số Elovich;  $K_{in}$  (mg.phút<sup>0.5</sup>/g) là hằng số tốc độ khuếch tán; C là hằng số.

**Bảng 1.** Các tham số của mô hình động học hấp phụ

| Mô hình                | Các tham số                          | MO     |
|------------------------|--------------------------------------|--------|
| Giả động học bậc 1     | $K_1$ (1/phút)                       | 0,117  |
|                        | $q_e$ (mg/g)                         | 62,22  |
|                        | $R^2$                                | 0,751  |
| Giả động học bậc 2     | $K_2$ (g/mg.phút)                    | 0,003  |
|                        | $q_e$ (mg/g)                         | 67,59  |
|                        | $R^2$                                | 0,999  |
| Elovich                | $\alpha$ (mg/g.phút)                 | 106,35 |
|                        | $\beta$ (g/mg)                       | 0,106  |
|                        | $R^2$                                | 0,923  |
| Khuếch tán nội phân tử | $K_{in}$ (mg.phút <sup>0.5</sup> /g) | 3,123  |
|                        | C                                    | 35,583 |
|                        | $R^2$                                | 0,815  |

Kết quả các tham số của các mô hình thể hiện trong Bảng 1 cho thấy, giá trị hệ số tương quan  $R^2$  xác định theo mô hình giả động học bậc 2 lớn, gần đến 1 ( $R^2 = 0,999$ ), cao hơn giá trị  $R^2$  của các mô hình giả động học bậc 1 ( $R^2 = 0,751$ ), Elovich ( $R^2 = 0,923$ ) và khuếch tán nội phân tử ( $R^2 = 0,815$ ). Mặt khác dung lượng hấp phụ của MO tại thời điểm 120 phút ( $q_{ex} = 64,52$  mg/g) gần

với giá trị dung lượng cân bằng tính theo mô hình giả động học bậc 2 ( $q_e = 67,59 \text{ mg/g}$ ). Do vậy, quá trình hấp phụ MO trên vật liệu CM phù hợp với mô hình giả động học bậc 2, với hằng số tốc độ phản ứng là  $0,003 \text{ g/mg.phút}$ . Kết quả nghiên cứu này trùng với kết quả nghiên cứu động học hấp phụ MO trên một số vật liệu hấp phụ đã nghiên cứu như các hạt nano NiO, CuO [15], cacbon mao quản CMK-13 [16], chitosan/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  [17].

### 3.3. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ban đầu MO đến dung lượng hấp phụ tại các nhiệt độ khác nhau (Hình 4) cho thấy, khi nồng độ ban đầu của MO tăng thì dung lượng hấp phụ tăng. Điều này có thể giải thích như sau: Nồng độ ban đầu của các chất bị hấp phụ trong dung dịch có vai trò cung cấp động lực cần thiết để phân tử chất bị hấp phụ vượt qua quá trình chuyển khối từ pha lỏng sang pha rắn. Khi nồng độ ban đầu của MO tăng thì tương tác giữa các phân tử MO trong dung dịch và vật liệu hấp phụ CM tăng dẫn đến động lực quá trình chuyển khối tăng, MO chuyển vào pha rắn của CM nên dung lượng hấp phụ tăng. Khi nồng độ ban đầu của MO tăng từ 24,0 đến 348,6 mg/L, tốc độ dung lượng hấp phụ tăng nhanh, đặc biệt là ở nhiệt độ 293K. Tuy nhiên, tốc độ này giảm dần khi nồng độ MO ban đầu tiếp tục tăng lên. Khả năng hấp phụ giảm dần khi nhiệt độ tăng từ 293K ÷ 313K. Kết quả này cho thấy nhiệt độ là một yếu tố tiêu cực trong quá trình hấp phụ để loại bỏ MO ra khỏi dung dịch nước.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ là một trong các yếu tố quan trọng trong việc thiết kế hệ thống hấp phụ. Trên thực tế, đường đẳng nhiệt hấp phụ mô tả sự tương tác giữa bề mặt chất hấp phụ và chất hấp phụ. Vì vậy, nó luôn được coi là yếu tố cơ bản để xác định khả năng hấp phụ và tối ưu hóa chất hấp phụ. Trong nghiên cứu này, từ các dữ liệu thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ MO ban đầu tại các nhiệt độ khác nhau, các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt đã áp dụng bao gồm mô hình Langmuir và Freundlich. Dạng các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich không tuyến tính được mô tả lần lượt theo các phương trình (7), (8) [13].

$$q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (7)$$

$$q_e = K_F \exp(C_e^{1/n}) \quad (8)$$

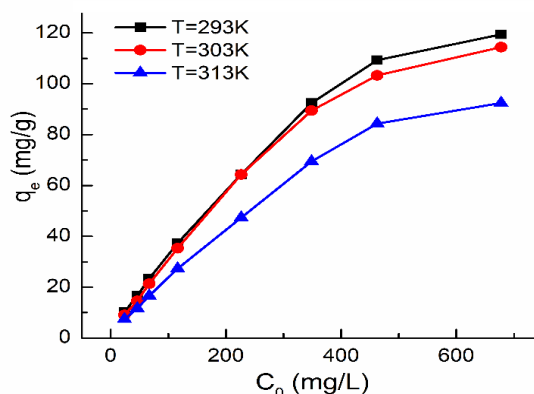
Trong đó:  $Q_{\max}$  (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại.  $K_L$  (L/mg) là hằng số Langmuir; ,  $K_F$  ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} / \text{g}$ ) là hằng số Freundlich,  $n$  là hệ số.

Thực nghiệm và các tham số tính toán từ các mô hình (Hình 5, Bảng 2) cho thấy, hệ số tương quan giữa thực nghiệm và lý thuyết ( $R^2$ ) ở các nhiệt độ khác nhau khá cao, đều lớn hơn 0,95. Tuy nhiên, các giá trị  $R^2$  tính theo mô hình Langmuir là cao hơn cả ( $R^2 > 0,99$ ). Ngoài ra, sự phù hợp của mô hình còn được xác định dựa vào giá trị tham số Langmuir  $R_L$  (xác định theo phương trình (10)). Kết quả cho thấy, các giá trị  $R_L$  lần lượt nằm trong khoảng giá trị  $0,108 \div 0,004$ ;  $0,110 \div 0,004$ ;  $0,123 \div 0,005$  khi nhiệt độ thay đổi từ 293K, 303K và 313K.  $R_L$  nằm trong khoảng từ 0 ÷ 1, là khoảng thuận lợi cho quá trình hấp phụ [13].

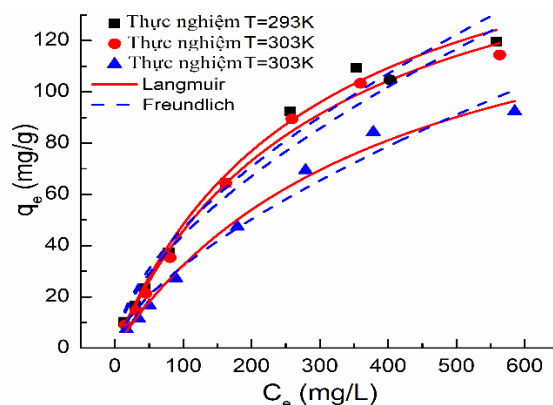
Mặt khác, giá trị  $n$  cho biết sự phù hợp giữa chất hấp phụ và vật liệu hấp phụ. Giá trị  $n$  được xác định từ mô hình Freundlich cũng nằm trong khoảng thuận lợi từ 1 ÷ 10 [13].

Từ các phân tích trên cho thấy, vật liệu CM là vật liệu phù hợp cho quá trình hấp phụ MO ra khỏi môi trường nước. Quá trình hấp phụ MO trên CM phù hợp với mô hình hấp phụ Langmuir, với dung lượng hấp phụ cực đại giảm 188,879 - 181,933 - 162,988 mg/g khi nhiệt độ tăng từ 293K - 303K - 313K.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (10)$$



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu MO đến dung lượng hấp phụ



Hình 5. Các mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich

Bảng 2. Các tham số hấp phụ tại các nhiệt độ khác nhau

| Nhiệt độ (K) | Mô hình Langmuir   |                                                                    |       |
|--------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------|-------|
|              | $q_{\max}$ (mg/g)  | $K_L \cdot 10^{-2}$ (L/mg)                                         | $R^2$ |
| 293          | 188,88             | 0,344                                                              | 0,992 |
| 303          | 181,93             | 0,336                                                              | 0,992 |
| 313          | 162,99             | 0,298                                                              | 0,990 |
| Nhiệt độ (K) | Mô hình Freundlich |                                                                    |       |
|              | n                  | $K_F$<br>( $\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} / \text{g}$ ) | $R^2$ |
| 293          | 1,675              | 2,998                                                              | 0,963 |
| 303          | 1,653              | 2,718                                                              | 0,957 |
| 313          | 1,542              | 1,620                                                              | 0,965 |

### 3.4. Nhiệt động học quá trình hấp phụ

Để nghiên cứu nhiệt động học quá trình hấp phụ MO trên vật liệu CM, các giá trị năng lượng tự do tiêu chuẩn ( $\Delta G^0$ ), enthalpy tiêu chuẩn ( $\Delta H^0$ ) và entropy ( $\Delta S^0$ ) đã được xác định theo phương trình (11).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (11)$$

Trong đó,  $\Delta G^0$  được xác định theo phương trình  $\Delta G^0 = -RT \ln K_C$ ; Hằng số cân bằng  $K_C$  có thể thay bằng một số giá trị như hằng số đẳng nhiệt Langmuir ( $K_L$ ), hằng số đẳng nhiệt Freundlich ( $K_F$ ) và hệ số khuếch tán ( $K_d$ ) [19]. Trong nghiên cứu này,  $K_C$  được xác định từ giá trị  $K_L$ . Do  $K_C$  là giá trị không thứ nguyên nên giá trị  $K_L$  được nhân với  $10^6$  [19]. Giá trị  $\Delta H^0$  và  $\Delta S^0$  được xác định từ đồ thị của  $\Delta G^0$  với nhiệt độ T. Kết quả các tham số nhiệt động được trình bày trong Bảng 3. Giá trị  $\Delta G^0$  và  $\Delta H^0$  âm chứng tỏ quá trình hấp phụ MO trên CM là quá trình tự diễn biến và tỏa nhiệt. Giá trị  $\Delta S^0$  dương, chứng tỏ quá trình hấp phụ giữa MO và vật liệu hấp phụ là một quá trình ngẫu nhiên. Kết quả này cũng trùng với một số kết quả nghiên cứu đã được công bố [20]–[24].

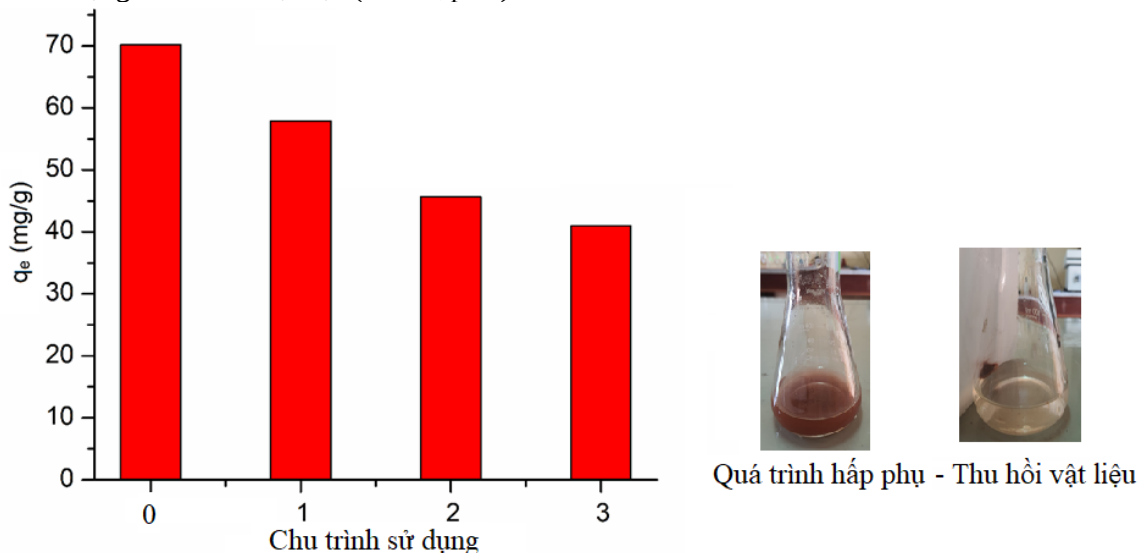
Bảng 3. Các tham số nhiệt động quá trình hấp phụ MO trên CM

| T (K) | $K_L \cdot 10^{-2}$ (L/mg) | $\Delta G^0$ (kJ/mol) | $\Delta H^0$ (kJ/mol) | $\Delta S^0$ (J/mol.K) |
|-------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| 293   | 0,344                      | -19,837               | -5,515                | 49                     |
| 303   | 0,336                      | -20,455               |                       |                        |
| 313   | 0,298                      | -20,817               |                       |                        |

### 3.5. Tái sử dụng quá trình hấp phụ

Khả năng tái sử dụng vật liệu hấp phụ CM được thể hiện trong Hình 6 (hình trái) cho thấy, vật liệu sau khi tiến hành giải hấp vẫn có khả năng loại bỏ MO ra nước. Dung lượng hấp phụ MO của CM giảm dần sau mỗi lần tái sinh. Cụ thể, dung lượng hấp phụ MO giảm xuống còn 82%, 65% và 58% so

với dung lượng hấp phụ ban đầu (chu trình 0) sau 3 lần tái sử dụng. Kết quả này có thể là do sự giảm vị trí hấp phụ trên vật liệu hấp phụ CM sau mỗi lần tái sinh [24]. Số lần tái sinh càng nhiều thì các vị trí hấp phụ càng giảm, do vậy dung lượng hấp phụ giảm. Quá trình thu hồi và làm sạch khá dễ dàng khi sử dụng từ tính của vật liệu (Hình 6, phải).



Hình 6. Dung lượng hấp phụ MO sau 3 lần tái sử dụng vật liệu CM (trái) và hình ảnh vật liệu thu hồi vật liệu bằng nam châm (phải)

#### 4. Kết luận

Vật liệu compozit chitosan – magnetit có khả năng loại bỏ MO ra khỏi môi trường nước bằng phương pháp hấp phụ tại pH = 1, thời gian cân bằng hấp phụ là 60 phút. Sự hấp phụ được tạo bởi lực hút tĩnh điện giữa MO và CM. Động học quá trình hấp phụ MO trên vật liệu CM tuân theo mô hình giả động học bậc 2. Sự hấp phụ tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Dung lượng hấp phụ cực đại giảm từ 188,88 đến 162,99 mg/g khi nhiệt độ tăng từ 293 đến 313K. Đây là quá trình tự diễn biến và tỏa nhiệt. Vật liệu CM được thu hồi dễ dàng nhờ tính chất từ của vật liệu. Dung lượng hấp phụ MO đạt 58% so với vật liệu ban đầu sau 3 lần tái sử dụng.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] W. Chen, J. Mo, X. Du, Z. Zhang, and W. Zhang, "Biomimetic dynamic membrane for aquatic dye removal," *Water Res.*, vol. 151, pp. 243-251, 2019.
- [2] B. Amit, S. D. Sivanesan, and C. Tapan, "Azo dyes: past, present and the future," *Environ. Rev.*, vol. 19, pp. 350-370, 2011.
- [3] S. Mohebbi *et al.*, "Chitosan in Biomedical Engineering: A Critical Review," *Curr. Stem Cell Res. Ther.*, vol. 14, no. 2, pp. 93-116, 2019.
- [4] Z. Shariatnia, "Pharmaceutical applications of chitosan," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 263, pp. 131-194, 2019.
- [5] A. Ali and S. Ahmed, "A review on chitosan and its nanocomposites in drug delivery," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 109, pp. 273-286, 2018.
- [6] F. Ham-Pichavant, G. Sèbe, P. Pardon, and V. Coma, "Fat resistance properties of chitosan-based paper packaging for food applications," *Carbohydr. Polym.*, vol. 61, no. 3, pp. 259-265, 2005.
- [7] L. Zhang, Y. Zeng, and Z. Cheng, "Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review," *J. Mol. Liq.*, vol. 214, pp. 175-191, 2016.
- [8] A. Szygula, E. Guibal, M. Ruiz, and A. M. Sastre, "The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 330, no. 2-3, pp. 219-226, 2008.
- [9] M. A. Zulfikar, S. Afrita, D. Wahyuningrum, and M. Ledyastuti, "Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan hybrid

- nano-particles used for humic acid adsorption,” *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 6, pp. 64-75, 2016.
- [10] H. Rasoulzadeh *et al.*, “Parametric modelling of Pb(II) adsorption onto chitosan-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles through RSM and DE hybrid evolutionary optimization framework,” *J. Mol. Liq.*, vol. 297, p. 111893, 2020.
- [11] M. Q. Bui, T. O. Do, D. V. Nguyen, T. N. L. Nguyen, T. H. H. Nguyen, and Q. T. Vu, “Studying adsorption of methylene blue onto chitosan – magnetite composite,” *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, vol. 11, no. 1, pp. 59-64, 2021.
- [12] Q. T. Vu, M. Q. Bui, and T. D. Hoang, “Synthesis composite chitosan-magnetite apply to adsorption antibiotic in aqueous,” *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, vol. 10, no. 1S, pp. 121-126, 2021.
- [13] M. Jamali and A. Akbari, “Facile fabrication of magnetic chitosan hydrogel beads and modified by interfacial polymerization method and study of adsorption of cationic/anionic dyes from aqueous solution,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 3, p. 105175, 2021.
- [14] A. I. A. Sherlala, A. A. A. Raman, M. M. Bello, and A. Buthiyappan, “Adsorption of arsenic using chitosan magnetic graphene oxide nanocomposite,” *Journal of Environmental Management*, vol. 246, pp. 547-556, 2019.
- [15] A. A. A. Darwish, M. Rashad, and H. A. AL-Aoh, “Methyl orange adsorption comparison on nanoparticles: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies,” *Dye. Pigment.*, vol. 160, pp. 563-571, 2019.
- [16] N. Mohammadi, H. Khani, V. K. Gupta, E. Amereh, and S. Agarwal, “Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material–kinetic and thermodynamic studies,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 362, no. 2, pp. 457-462, 2011.
- [17] B. Tanhaei, A. Ayati, M. Lahtinen, and M. Sillanpää, “Preparation and characterization of a novel chitosan/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption,” *Chem. Eng. J.*, vol. 259, pp. 1-10, 2015.
- [18] S. Radoor, J. Karayil, J. Parameswaranpillai, and S. Siengchin, “Adsorption Study of Anionic Dye, Eriochrome Black T from Aqueous Medium Using Polyvinyl Alcohol/Starch/ZSM-5 Zeolite Membrane,” *J. Polym. Environ.*, vol. 28, no. 10, pp. 2631-2643, 2020.
- [19] H. N. Tran, S. J. You, and H. P. Chao, “Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 2671–2682, 2016.
- [20] Z. Liu, A. Zhou, G. Wang, and X. Zhao, “Adsorption Behavior of Methyl Orange onto Modified Ultrafine Coal Powder,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 17, no. 6, pp. 942–948, 2009.
- [21] D. Chen, J. Chen, X. Luan, H. Ji, and Z. Xia, “Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange,” *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 3, pp. 1150-1158, 2011.
- [22] S. Rattanapan, J. Srikrum, and P. Kongsune, “Adsorption of Methyl Orange on Coffee grounds Activated Carbon,” in *Energy Procedia*, vol. 138, pp. 949-954, 2017.
- [23] I. Khurana, A. K. Shaw, Bharti, J. M. Khurana, and P. K. Rai, “Batch and dynamic adsorption of Eriochrome Black T from water on magnetic graphene oxide: Experimental and theoretical studies,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 468-477, 2018.
- [24] H. Al-Zoubi *et al.*, “Comparative Adsorption of Anionic Dyes (Eriochrome Black T and Congo Red) onto Jojoba Residues: Isotherm, Kinetics and Thermodynamic Studies,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 45, no. 9, pp. 7275-7287, 2020.