

CATEGORY		Page
1-	Photocatalytic degradation of Rhodamine-B under visible light region by ZnO nanoparticles loaded on activated carbon made from longan seed biomass - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Bui Thi Thuy Linh, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son	1
2-	Effect of synthesis conditions on methylene blue adsorption capacity of electrochemically prepared graphene - Pham Van Hao, Ha Xuan Linh, Phung Thi Oanh, Phan Ngoc Hong, Nguyen Nhat Huy, Dang Van Thanh, Nguyen Van Dang	9
3-	Study on the preparation of TiO ₂ /SiO ₂ and the treatment capacity of 2-chloroethyl ethyl sulfide on the surface of sensitive equipment and components - Hoang Kim Hue, Le Van Long, Hoang Thanh Thai, Le Minh Thao	15
4-	Synthesis of TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ material for visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue - Dang Thi Ngoc Hoa, Nguyen Thi Thanh Tu	21
5-	Multiwalled carbon nanotubes synthesis from methane using a stainless steel foils as a catalyst - Huynh Minh Thuan, Nguyen Sura, Nguyen Thi Kim Ngan, Nguyen Manh Huan, Do Pham Noa Uy, Nguyen Anh Thu Hang, Nguyen Cong Danh, Nguyen Huu Luong, Nguyen Cat Tien	27
6-	Sorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by activated biomass of common reed - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Nguyen Kim Nuong, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son	31
7-	Synthesis of Fe ₃ O ₄ /MIL-101 material and evaluation of photocatalytic activity - Nguyen Van Kim, Huynh Thi Minh Thanh	40
8-	Preparation and optimization of the composition of novel nZVI/(Fe-Mn) binary oxide/bentonite adsorbent for removal of reactive yellow 145 dye (RY-145) from aqueous solution - Pham Thi Thanh Huyen, Nguyen Binh Duong, Quan Thi Thu Trang, Phan Thi Ngoc Bich, Pham Van Lam	45
9-	Photocatalytic activities of NiFe ₂ O ₄ /nitrogen-doping graphene oxide synthesized by hydrothermal method - Nguyen Ngoc Minh, Le Thi Cam Nhung, Truong Cong Duc, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Van Thang, Dinh Quang Khieu, Nguyen Thi Vuong Hoan	52
10-	Synthesis of ZnMn ₂ O ₄ nanostructure via hydrothermal method - Nguyen Le My Linh, Do Mai Nguyen	58
11-	Synthesis and application of Fe-BTC nanocomposites as highly efficient photocatalysts in the dye degradation - Nguyen Ba Manh, Vu Anh Tuan, Le Ha Giang	63
12-	A theoretical study on the influence of non-metal (B, C, N, O, F) doping on the electronic and optical properties of graphitic carbon nitride (g-C ₃ N ₄) - Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha	69
13-	Synthesis, characterization and photocatalytic application of CNTs/ZnO composite - Nguyen Duc Vu Quyen, Tran Ngoc Tuyen, Dang Xuan Tin, Ho Van Minh Hai, Bui Thi Hoang Diem, Dang Do, Ho Thi Thuy Dung	75
14-	Adsorption PO ₄ ³⁻ ion in aqueous solution using ZnO nanomaterials fabricated by electrochemical method - Pham Huong Quynh, Luong Thi Anh, Luu Thi Liu, Ha Nam Phuong, Nguyen Phuong Chi, Nguyen Thanh Trung, Phung Thi Oanh	82
15-	Fischer-Tropsch synthesis over Co/γ-Al ₂ O ₃ catalyst loaded on ceramic monolith-structured substrate - Do Pham Noa Uy, Nguyen Manh Huan, Hoang Van Loc, Luc Minh Chien, Nguyen Thi Chau Giang, Truong Van Nhan, Phan Minh Quoc Bonh, Nguyen Huu Luong, Huynh Minh Thuan	88
16-	Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/CuO composite for the degradation of methyl blue under visible light irradiation - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vu Thi Thanh Tuyen, Vu Vien	94
17-	Synthesis nanocomposite TiO ₂ -ZrO ₂ for photocatalytic degradation of phenol and methylene blue (MB) - Nguyen Thi Hai Yen, Le Thi Hong Hai, Pham Thi Minh Thao	101
18-	Study on the synthesis of porphyrin-modified copper ferrite as photocatalyst for treatment of MB organic dye in aqueous media - Tran Van Chinh, Nguyen Tuan Anh, Nguyen Thi Hoai Phuong, Mai Huu Thuan, Tran Van Khanh, Dinh The Dung, Nguyen Thi Hong Phuong, Tran Dai Lam, Lo Duc Duong	107
19-	Study on Fabrication and investigation of the effects of copper salt precursor with different anions SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CH ₃ COO ⁻ and NO ₃ ⁻ on the structure and photocatalytic properties for decomposition of methyl orange dye of octahedral Cu ₂ O nanoparticles - Nguyen Thi Tuyet Mai, Dang Thi Minh Hue, Nguyen Thi Lan, Tran Thi Thu Huyen, Nguyen Kim Nga, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Nguyen Cong Tu, Trinh Xuan Anh, Truong Thi May, Luu Thi Lan Anh	112
20-	Studying effect of temperature on to formation and red congo absorption ability of copper oxide - Nguyen Thi Lan, Nguyen Thi Tuyet Mai, Pham Van Thang, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Luu Thi Lan Anh	118



Chế tạo và tối ưu hóa thành phần của chất hấp phụ mới nZVI/oxit phức hợp (Fe-Mn)/bentonit cho loại bỏ thuốc nhuộm hoạt tính RY-145 trong nước Preparation and optimization of the composition of novel nZVI/(Fe-Mn) binary oxide/bentonite adsorbent for removal of reactive yellow 145 dye (RY-145) from aqueous solution

Phạm Thị Thanh Huyền¹, Nguyễn Bình Dương¹, Quàn Thị Thu Trang¹, Phan Thị Ngọc Bích¹,
Phạm Văn Lâm^{1,2*}

¹Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH và CN Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

²Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm KH và CN Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: lamvcvh@yahoo.com

ARTICLE INFO

Received: 10/8/2020

Accepted: 20/9/2020

Keywords:

Removal, IFMB composite, reactive yellow 145 dye, adsorption, response surface methodology

ABSTRACT

In this study, a new composite of nZVI/ (Fe - Mn) binary oxide/bentonite (IFMB) was synthesized and used as an adsorbent for the removal of reactive yellow 145 dye (RY- 145) from aqueous solution. Optimization of composition of IFMB composite for removal of RY - 145 dye was conducted with the help of surface response method (SRM). Three independent variables affecting to the RY-145 adsorption efficiency were selected for optimization study: Fe/Mn ratio (mol/mol), Bentonite content (wt. %) and nZVI content (wt. %). The study reveals that optimal compositions of IFMB composite for RY-145 removal was Fe/Mn = 1,75; Bentonite 9,46 wt. % and nZVI 16,97 wt. %. In the adsorption condition: adsorbent dose of 1g.L^{-1} , initial dye concentration of 200 mg.L^{-1} , contact time of 120 min at 120 rpm and at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, the adsorption capacity for RY-145 dye on IFMB composite is 197 mg.g^{-1} . The value of RY-145 adsorption efficiency calculated by the model at the optimal point has been compared with the experimental value and the error is very small (0,36%). This proves that the RSM model has good repeatability.

Giới thiệu chung

Việc gia tăng dân số, đô thị hóa, công nghiệp hóa và biến đổi khí hậu đã dẫn đến ô nhiễm nghiêm trọng các nguồn nước [1]. Thuốc nhuộm đã được sử dụng rất nhiều trong các ngành công nghiệp như sơn, thuốc da, giấy, cao su, mỹ phẩm, nhựa đặc biệt là ngành dệt nhuộm [2,3]. Ước tính, chỉ riêng ngành dệt may trên thế giới hiện sử dụng hơn 10.000 loại thuốc nhuộm và

tiêu thụ mỗi năm hơn 1000 tấn thuốc nhuộm, trong đó khoảng 10-15% số thuốc nhuộm này đi vào nước thải trong quá trình nhuộm [4]. Thuốc nhuộm là các hợp chất hữu cơ mang màu, bền hóa học, kháng ánh sáng và vi sinh vật, vì vậy chúng rất khó phân hủy. Cho đến nay, nhiều phương pháp khác nhau đã được sử dụng để loại bỏ thuốc nhuộm trong nước như: oxy hóa hóa học, oxy hóa điện hóa, oxy hóa nâng cao AOPs, keo tụ, hấp phụ, màng, phương pháp sinh học v.v [5].

Trong số các phương pháp kể trên, hấp phụ được đánh giá là một kỹ thuật hiệu quả có tính khả thi cao do dễ vận hành, thiết kế đơn giản, chi phí thấp [5, 6]. Rất nhiều vật liệu đã được thử nghiệm để hấp phụ thuốc nhuộm như: than hoạt tính, nano carbon, nano composit, chất hấp phụ giá rẻ, chất hấp phụ sinh học, nano sắt hóa trị không, khoáng sét và khoáng sét biến tính, vật liệu composit hydrogel.v.v.

Gần đây oxit phức hợp Fe-Mn (FMO) được đánh giá như một chất xúc tác - hấp phụ hiệu quả để loại bỏ chất ô nhiễm từ dung dịch nước. Do có cấu trúc vô định hình (hoặc có độ tinh thể thấp) FMO có diện tích bề mặt riêng cao, dung lượng hấp phụ lớn. Ngoài khả năng hấp phụ, FMO còn thể hiện như một chất xúc tác oxy hóa. Thế oxy hóa khử của MnO_2 , α -FeOOH và α -Fe₂O₃ là 1,23; 0,67 và 0,66, tương ứng [7]. Sự kết hợp giữa thế oxy hóa – khử và diện tích bề mặt lớn của composit đã tạo ra khả năng xúc tác hấp phụ tốt của vật liệu. Đã có một số nghiên cứu sử dụng FMO cho loại bỏ thuốc nhuộm [8, 9]. Ngoài ra, nano sắt hóa trị không (nZVI–nanoscale zero-valent iron) đã được chứng minh là rất hiệu quả trong xử lý ô nhiễm. Do có cấu trúc lõi-vỏ (Fe⁰-FeOOH) với lớp vỏ luôn biến dạng được hình thành trong môi trường nước, các điện tử từ lõi có thể vận chuyển qua lớp oxy-hydroxit mỏng để thực hiện phản ứng khử các tác nhân ô nhiễm như các hợp chất thơm, hữu cơ clo và kim loại nặng... Lớp oxy-hydroxit này cũng có thể hoạt động như một chất hấp phụ hiệu quả cho các chất gây ô nhiễm khác nhau [10, 11]. Cũng đã có rất nhiều các nghiên cứu sử dụng nZVI để xử lý thuốc nhuộm [12-14].

Điều khó khăn là hai vật liệu này đều dễ bị kết tụ và biến đổi trong môi trường nước dẫn đến giảm nhanh chóng hoạt tính của vật liệu. Với ý tưởng kết hợp khả năng xúc tác oxy hóa-hấp phụ của oxit phức hợp FMO với khả năng xúc tác khử-hấp phụ của nZVI đồng thời giảm hiệu ứng kết tụ của vật liệu chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo một vật liệu nanocomposit mới nZVI/oxit phức hợp(Fe-Mn)/Bentonit (ký hiệu là IFMB) cho mục tiêu hấp phụ thuốc nhuộm hoạt tính RY-145.

Bài báo này trình bày các kết quả tổng hợp và tối ưu hóa các thành phần của IFMB cho mục tiêu loại bỏ thuốc nhuộm RY-145 được thực hiện với sự trợ giúp của phương pháp đáp ứng bề mặt (Response surface methodology - RSM). RSM là phương pháp xử lý các số liệu thực nghiệm nhằm tối ưu hóa hàm mục tiêu. Đây là phương pháp dựa trên các thuật toán thống kê nhằm thiết lập mô hình toán phù hợp với các dữ liệu thực nghiệm. Phương pháp này được Box và các đồng sự phát triển và đã được sử dụng rộng rãi trong việc

tối ưu hóa trong kỹ thuật hóa học [15,16]. Một số các đặc trưng cơ bản của IFMB cũng được xác định.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu, hóa chất

Thuốc nhuộm RY-145, NaOH, HCl 36,5%, KMnO₄, MnCl₂.4H₂O, FeSO₄.7H₂O, FeCl₃.6H₂O, NaBH₄ đều là hóa chất tinh khiết của hãng Xilong - Trung Quốc.

Khoáng sét bentonit (Bent) chứa khoảng 50% khối lượng (% KL) montmorillonit, diện tích bề mặt 40-50 m².g⁻¹ là bentonit loại A của công ty Minh Hà (Mỏ bentonit Tuy phong, Bình Thuận).

Tổng hợp composit IFMB

Các mẫu composit IFBM được tổng hợp theo quy trình gồm ba bước.

Bước 1: Chuẩn bị các dung dịch tiền chất và huyền phù 10% KL Bent. Các dung dịch tiền chất được chuẩn bị trong nước cất với nồng độ M (mol.l⁻¹) xác định đưa ra trong bảng 1. Huyền phù 10% KL Bent với lượng Bent đưa ra trong Bảng 2 được chuẩn bị bằng cách khuấy trộn Bent trong nước ở pH=8-9 (sử dụng NaOH 1M) có sự hiện diện của polyetylen glycol (PEG) trong thời gian 2 h ở nhiệt độ 70 °C. Sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng.

Bảng 1: Nồng độ của các dung dịch tiền chất

KMnO ₄ (M)	FeSO ₄ (M)	FeCl ₃ (M)	MnCl ₂ (M)	NaBH ₄ (M)
A	B	C	D	E
0,075	0,225	0,367	0,26	0,47

Bước 2: Tổng hợp oxit phức hợp (Fe-Mn):

a) Trường hợp tỷ lệ Fe/Mn < 3 (0,2 và 2,6). Những lượng cần thiết của dung dịch KMnO₄ và huyền phù bentonit 10% KL được cho vào cốc thủy tinh và khuấy trộn trong 30 phút bằng máy khuấy từ. Thêm từ từ dung dịch FeSO₄ và MnCl₂, đồng thời sử dụng NaOH 1M để giữ pH của hệ trong khoảng 7- 8. Sau khi thêm hết dung dịch, tiếp tục khuấy trộn trong 2 h. Tiến hành rửa gạn với nước cất 2 lần, thu được kết tủa có màu nâu đen.

b) Trường hợp tỷ lệ Fe/Mn > 3 được thực hiện tương tự như trên ngoại trừ việc thay thế dung dịch MnCl₂ bằng dung dịch FeCl₃.

Bước 3: Tổng hợp nZVI trong huyền phù oxit phức hợp (Fe-Mn) để tạo thành IFBM. Các kết tủa thu được ở

bước 2 được cho vào bình cầu 3 cổ (có khuấy cơ), lượng cần thiết của dung dịch FeCl₃ 0,357M và cồn tuyệt đối được thêm vào với tỉ lệ về thể tích FeCl₃: cồn =1:4. Tiến hành sục khí N₂ trong 15 phút để đuổi oxy. Tiếp theo, phản ứng khử hình thành nZVI được thực hiện bằng cách thêm từ từ dung dịch NaBH₄ 0,47M với tốc độ 5 ml/phút trong khi vẫn khuấy mạnh và sục khí N₂. Sau khi thêm hết dung dịch NaBH₄, tiếp tục khuấy ở nhiệt độ phòng trong 4 h. Sản phẩm sau đó được rửa nhiều lần bằng nước khử ion. Ly tâm tách phần chất rời làm khô bằng phương pháp đông khô (nhiệt độ -60°C, áp suất 200-300 mmHg) sau đó nghiền mịn thu được các mẫu vật liệu composit IFMB có thành phần khác nhau.

Bảng 2: Đơn thực nghiệm tổng hợp 15 mẫu IFMB

Mẫu	Tổng hợp vật liệu						
	Bent (g)	Lượng dung dịch tiền chất cần cho tổng hợp 10 g vật liệu					
		Oxit phức hợp Fe-Mn				nZVI	
		A (ml)	B (ml)	C (ml)	D (ml)	C (ml)	E (ml)
1	2,75	272	41	-	100	100	380
2	5,0	129	124	-	2	25	95
3	5,0	679	68	27	-	62.5	238
4	2,75	172	166	-	2.7	62.5	238
5	5,0	86	83	-	1,3	100	380
6	5,0	194	29	-	71	62.5	238
7	5,0	258	249	-	4	25	958
8	2,75	350	53	-	129	25	958
9	2,75	1222	122	49	-	25	958
10	5,0	427	64	-	157	62.5	238
11	5,0	1494	150	59	-	62.5	238
12	2,75	172	166	-	2.7	62.5	238
13	5,0	215	207	-	3,3	100	380
14	2,75	172	166	-	2,7	62.5	238
15	2,75	951	95	38	-	100	380

Trên cơ sở ma trận thí nghiệm tối ưu hóa (sẽ được trình bày trong phần Kết quả và thảo luận), 15 mẫu vật liệu IFMB, mỗi mẫu có khối lượng 10 g với hàm lượng bentonit, nZVI và tỷ lệ mol Fe/Mn của oxit phức hợp

(Fe-Mn) khác nhau đã được tổng hợp, đơn thực nghiệm tổng hợp các mẫu được đưa ra trong Bảng 2.

Xác định hiệu suất hấp phụ RY-145

Các mẫu vật liệu IFMB được kiểm tra khả năng hấp phụ trong điều kiện như nhau: lượng chất hấp phụ 1g.l⁻¹, nồng độ RY-145 trong dung dịch đầu 200 mg/l, dung dịch ban đầu có độ pH=6. Mẫu được lắc trên máy lắc (IKA HS 260 Basic) tốc độ 120 v/phút, thời gian tiếp xúc 60 phút.

Với tất cả các thử nghiệm, huyền phù sau khi hấp phụ được lọc trên giấy lọc 0,2 μm. Nồng độ RY-145 trong dung dịch nước được đo bằng máy quang phổ UV-Vis (Lambda 35. Perkingelmer) ở bước sóng 421 nm. Hiệu quả hấp phụ thuốc nhuộm RY-145 của các mẫu được xác định theo công thức sau:

$$H(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \tag{1}$$

Trong đó:

H-Hiệu suất loại bỏ (%).

C₀-Nồng độ RY-145 của dung dịch đầu (mg.L⁻¹).

C_t-Nồng độ RY-145 của dung dịch tại thời điểm kết thúc hấp phụ (mg.L⁻¹).

Tối ưu hóa các thành phần của IFMB sử dụng RSM

Thuật toán tối ưu hóa các thành phần của composit IFMB cho mục tiêu hấp phụ thuốc nhuộm RY-145 được mô phỏng theo dạng phương trình đáp ứng:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i X_i + \sum_{i=1}^3 b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 b_{ij} X_i X_j \tag{2}$$

Với: Y-Hàm mục tiêu: hiệu suất hấp phụ RY-145 (%)

b₀- Hệ số hồi qui bậc 0

X_i- Nhân tố độc lập thứ i ảnh hưởng tới hàm mục tiêu

b_i- Hệ số hồi qui bậc 1 ứng với X_i

Các giá trị của các biến khảo sát được mã hóa thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3: Bảng mã hóa các giá trị của các biến khảo sát

Biến khảo sát	Mã hóa	Đơn vị	Cực đại (+1)	Tâm (0)	Cực tiểu (-1)
Bent	X ₁	% KL	50	27,5	5
Fe/Mn	X ₂	mol/mol	5	2,6	0,2
nZVI	X ₃	% KL	20	12,5	5

Phép phân tích phương sai được sử dụng để phân tích ảnh hưởng của các yếu tố, ảnh hưởng tương tác của

chúng lên hàm mục tiêu thể hiện thông qua trị số p (nếu $p < 0,05$ - theo kiểm định Fisher). Sau khi loại bỏ những yếu tố ảnh hưởng không đáng kể tới hàm mục tiêu, mô hình thống kê biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm RY-145 vào các biến khảo sát được thể hiện bằng phương trình hồi qui.

Để đánh giá và kiểm tra tính tương thích của mô hình với kết quả thực nghiệm, tiến hành tổng hợp ba mẫu có thành phần đã được tối ưu hóa sau đó xác định hiệu suất hấp phụ của ba mẫu. Tính giá trị hiệu suất thực nghiệm trung bình từ các kết quả thu được. Sai số giữa giá trị hiệu suất hấp phụ tính tối ưu theo mô hình và giá trị thực tế được tính theo công thức:

$$\Delta(\%) = \frac{(K_{qtn} - K_{qtt})}{K_{qtt}} \times 100 \quad (3)$$

Trong đó: Δ : Sai số (%); K_{qtn} : Giá trị hiệu suất hấp phụ trung bình xác định bằng thực nghiệm (%); K_{qtt} : Giá trị hiệu quả hấp phụ tính theo mô hình tại điều kiện tối ưu (%).

Đặc trưng của IFMB

Mẫu IFMB với thành phần tối ưu được xác định một số đặc trưng cơ bản: Thành phần pha của IFMB được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8- Advance (Bruker, Đức) nguồn bức xạ $\text{CuK}\alpha$, tại nhiệt độ phòng. Phổ EDX thu được trên thiết bị Oxford Instru EDS Microanalysis X-MAX-80 được sử dụng để xác định thành phần và phân bố các nguyên tố chính trên bề mặt IFMB. Diện tích bề mặt riêng của IFMB được xác định bằng phép đo BET từ đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 trên thiết bị Tristar-3000.

Kết quả và thảo luận

Tổng hợp các mẫu IFMB và xác định hiệu quả loại bỏ thuốc nhuộm RY-145

Các mẫu MFFB đã được tổng hợp với thành phần thay đổi và được xác định hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm RY-145 trong điều kiện hấp phụ như nhau (như đã đưa ra ở trên). Kết quả ma trận thực nghiệm tối ưu hóa và hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm RY-145 đưa ra trong Bảng 4.

Phương trình hồi quy và ảnh hưởng của các yếu tố đến hàm mục tiêu

Trên cơ sở các kết quả đưa ra trong Bảng 4, tương tác và ảnh hưởng của các biến độc lập đến hàm mục tiêu được phân tích bằng cách sử dụng phần mềm Minitab 16. Kết quả giá trị các hệ số của phương trình hồi quy đưa ra trong Bảng 5.

Bảng 5 cho thấy hệ số của X_{22} có giá trị $p > 0,05$ được cho là không có sự tương tác đến hàm mục tiêu nên bị loại bỏ. Do đó, phương trình hồi quy tương ứng có dạng:

$$Y = 36,32 + 1,333X_1 + 9,31X_2 + 5,61X_3 - 0,0125X_{12} - 0,1329X_{32} - 0,0949X_1X_2 - 0,35X_2X_3 - 0,0547X_1X_3 \quad (4)$$

Bảng 4: Bảng ma trận thí nghiệm tối ưu hóa

STN	Biến mã hóa			Hàm mục tiêu Y (%)
	Bent (X_1 -% KL)	Tỉ lệ Fe/Mn (X_2)	nZVI (X_3 -% KL)	
1	27,5	0,2	20	89
2	50	2,6	5	83,3
3	50	5	12,5	68,9
4	27,5	2,6	12,5	95,4
5	50	2,6	20	65,9
6	50	0,2	12,5	89,3
7	5	2,6	5	78,8
8	27,5	0,2	5	81,2
9	27,5	5	5	91,4
10	5	0,2	12,5	90,9
11	5	5	12,5	91
12	27,5	2,6	12,5	95,4
13	5	2,6	20	98,3
14	27,5	2,6	12,5	95,4
15	27,5	5	20	74

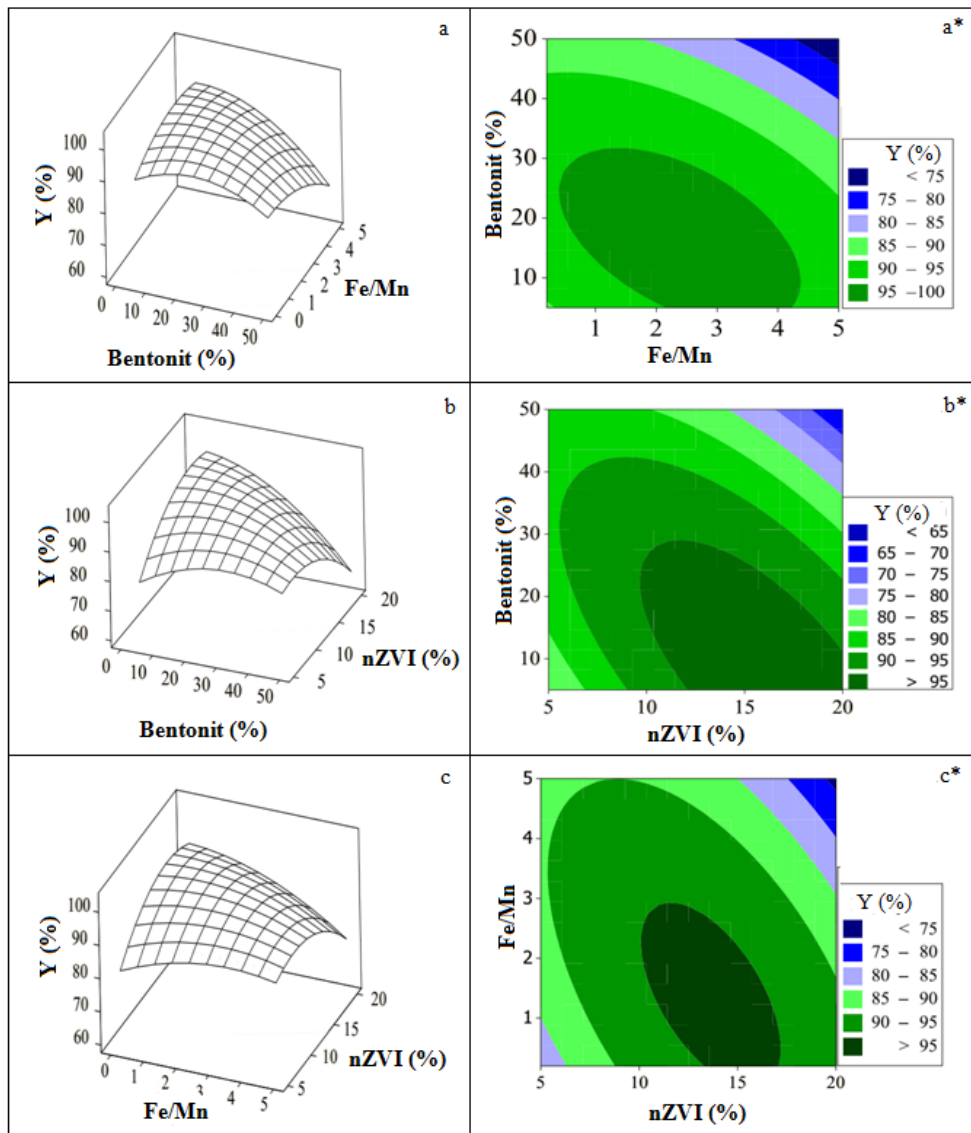
Như vậy, 3 ba biến độc lập là hàm lượng Bent, tỉ lệ Fe/Mn, hàm lượng nZVI đều có ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm. Trong đó, tỉ lệ Fe/Mn là yếu tố có ảnh hưởng lớn nhất do giá trị tuyệt đối của hệ số tương ứng là lớn nhất. Hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm tỉ lệ thuận với giá trị bậc nhất và tỷ lệ nghịch với giá trị bậc hai của ba biến, đồng thời cũng tỷ lệ nghịch với tích của từng cặp biến số. Tuy nhiên giá trị của các hệ số của các biến bậc hai và cặp biến là nhỏ cho thấy ảnh hưởng này là tương đối nhỏ. Hệ số tương quan của phương trình Y xác định được là $R^2 = 0,9657$ chứng tỏ rằng mô hình tương đối tương hợp với các số liệu thực nghiệm.

Bảng 5: Giá trị của các hệ số của phương trình hồi quy

Hệ số tự do	Trị số	P (< 0,05)	Ý nghĩa
X ₀	36,32	0,003	+
X ₁	1,333	0,02	+
X ₂	9,31	0,06	+
X ₃	5,61	0,01	+
X ₁₂	-0,0125	0,012	-
X ₂₂	-0,6988	0,057	Không
X ₃₂	-0,1329	0,006	-
X _{1X₂}	-0,0949	0,022	-
X _{2X₃}	-0,35	0,010	-
X _{1X₃}	-0,0547	0,002	-
R ²	0,9657		Có

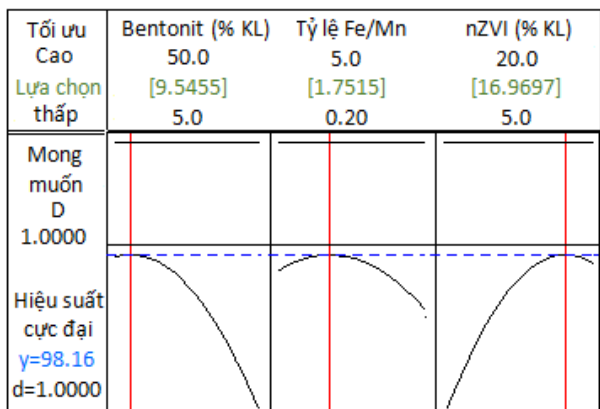
Hình 1a, 1b, 1c lần lượt là các mặt đáp ứng hiển thị ảnh hưởng của hiệu suất hấp phụ vào các cặp biến: Bent-tỷ lệ Fe/Mn, Bent-nZVI và nZVI-tỷ lệ Fe/Mn. Hình 1a*, 1b*, 1c* là các đường đồng mức (hiệu suất hấp phụ Y) tương ứng. Quan sát Hình 1 ta thấy mỗi mặt đáp ứng đều có một vùng tối ưu có Y>95%. Hình 1a và 1b cho thấy hiệu suất hấp phụ RY-145 giảm khi hàm lượng Bent tăng và ứng với mỗi giá trị của hàm lượng Bent hiệu suất hấp phụ đều đạt cực trị khi thay đổi tỷ lệ mol Fe/Mn và hàm lượng nZVI.

Các Hình 1a*, 1b*, 1c* đều thể hiện vùng có hiệu suất Y>95% tương đối lớn tức là thành phần vật liệu có thể thay đổi trong khoảng khá rộng. Điều này có nghĩa là trong thực tế hoàn toàn có thể lựa chọn chế tạo vật liệu với hàm lượng Bent tương đối lớn để giảm giá thành mà vẫn đạt hiệu suất hấp phụ cao (trên 95%).



Hình 1: 1a-Mặt đáp ứng Y(Bent, Fe/Mn); 1a* - Vùng đồng mức Y(Bent, Fe/Mn)
 1b - Mặt đáp ứng Y(Bent, nZVI); 1b* - Vùng đồng mức Y(Bent, nZVI)
 1c - Mặt đáp ứng Y(Fe/Mn, nZVI); 1c* - Vùng đồng mức Y(Fe/Mn, nZVI)

Từ dữ liệu ở Hình 1 và áp dụng phần mềm Minitab 16 xác định được điểm tối ưu (đưa ra trên Hình 2) bao gồm: hàm lượng Bent (9,56% KL), hàm lượng nZVI (16,97% KL), lượng oxit phức hợp 73,74% KL (có tỷ lệ mol Fe/Mn=1,75), hiệu quả hấp phụ RY-145 đạt 98,16% (điều kiện hấp phụ: lượng chất hấp phụ 1g.L⁻¹, nồng độ thuốc nhuộm ban đầu là 200 mg.L⁻¹, thời gian tiếp xúc 120 phút, tốc độ lắc 120 vòng/phút và ở 25°C).



Hình 2: Kết quả tối ưu sử dụng minitab 16

Đánh giá tính tương thích của mô hình

Các kết quả đo hiệu suất hấp phụ RY-145 trong cùng điều kiện của ba mẫu chế tạo có thành phần tối ưu trong thực tế và so sánh với giá trị tính theo mô hình đưa ra trong Bảng 4.

Sai số tương đối của hiệu suất hấp phụ RY-145 giữa giá trị thực nghiệm và giá trị tính theo mô hình tại điểm tối ưu là 0,358. Như vậy, mô hình có độ lặp lại tốt. Composit IFMB có thành phần tối ưu được chọn để chế tạo vật liệu hấp phụ RY-145.

Bảng 4: Kết quả kiểm tra tính tương thích của mô hình

Mẫu	Điều kiện hấp phụ	Hiệu suất (%)
1	Lượng chất hấp phụ 1g.L ⁻¹ , C _o = 200 mg.L ⁻¹ , t=120 phút, tốc độ lắc 120 vòng / phút và ở 25°C).	99,05
2		98,0
3		98,5
Giá trị thực nghiệm trung bình		98,51
Giá trị tính theo mô hình		98,16
Sai số Δ(%)		0,358

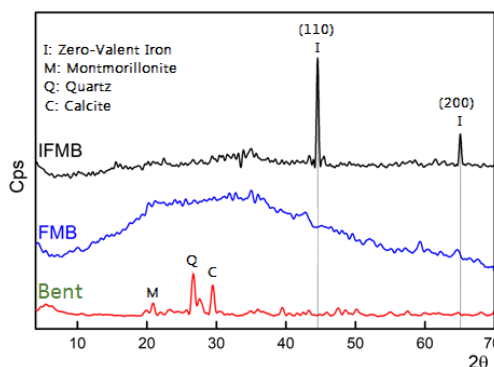
Một số đặc trưng cơ bản của IFMB

Hình 3 đưa ra giản đồ XRD của bentonit nguyên khai, composit (Fe-Mn) oxit phức hợp/bentonit chứa 9,56% KL Bent (ký hiệu là FMB) và của IFMB. Quan sát Hình 3 cho thấy:

Giản đồ XRD của Bent xuất hiện các pic đặc trưng cho montmorillonit (thành phần chính của bentonit) ngoài ra còn xuất hiện pic đặc trưng cho quartz (thạch anh-SiO₂) và calcite (CaCO₃) như là các tạp chất trong bentonit.

Giản đồ XRD của mẫu IFMB xuất hiện các pic rất sắc nét đặc trưng cho sắt hóa trị không (ZVI) tại 2θ = 44,7° và 64,9°. Đặc biệt, giản đồ XRD của IFMB không xuất hiện pic của oxit sắt chứng tỏ rằng nZVI không (hoặc ít) bị oxy hóa. Các nghiên cứu trước đây cho thấy ngay cả khi có mặt bentonit các hạt nZVI vẫn bị oxy hóa một phần. Do đó, có thể cho rằng các hạt nZVI trong IFMB bền hơn không những do sự có mặt của Bent mà còn do sự có mặt đồng thời của oxit phức hợp Fe-Mn.

Giản đồ XRD của các mẫu FMB và IFMB đều không xuất hiện các pic đặc trưng cho các oxit của Mn và Fe, điều này chứng tỏ oxit phức hợp Fe-Mn trong hai vật liệu này đều ở trạng thái vô định hình. Hơn nữa, việc không phát hiện các pic đặc trưng cho Bent có thể là do Bent đã được tách lớp hoặc do hàm lượng nhỏ của chúng trong mẫu (hai mẫu cùng chứa 9,56% KL Bent).



Hình 3: Giản đồ XRD của Bent, FMB và IFMB. Kết quả phân tích EDX của mẫu IFMB tại 3 vị trí khác nhau đưa ra trong Bảng 5.

Bảng 5: Kết quả phân tích EDX của mẫu IFMB

Nguyên tố	Khối lượng (%)			
	Vị trí 1	Vị trí 2	Vị trí 3	Trung bình
Fe	44,27	44,24	44,62	44,37
Mn	12,43	11,55	11,03	11,67
Al	0,78	0,23	0,99	0,666
Si	1,87	0,41	3,36	1,88
O	30,38	27,16	29,79	32,11
C	10,27	13,76	10,21	11,41
Tổng	100	100	100	100

Kết quả phân tích EDX cho thấy các nguyên tố có % khối lượng tại các vị trí khác nhau của mẫu là ít thay đổi chứng tỏ sự phân bố tương đối đồng đều của chúng trên bề mặt vật liệu.

Diện tích bề mặt riêng của 2 mẫu FMB và IFMB xác định được là 282,9 và 218 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Có thể thấy diện tích bề mặt riêng của các mẫu là tương đối cao và chủ yếu do sự đóng góp của oxit phức hợp Fe-Mn. Trong IFMB, một phần oxit phức hợp Fe-Mn (16,97% KL) được thay thế bằng nZVI thì diện tích bề mặt riêng đã giảm từ 282,8 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ xuống 218 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Như vậy, IFMB là một composit trong đó pha oxit phức hợp Fe-Mn là pha vô định hình và các hạt tinh thể nZVI được phân bố đồng đều trên bentonit tách lớp. Vật liệu có diện tích bề mặt riêng cao (218 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

Kết luận

Chất hấp phụ mới: composit nZVI/oxit phức hợp (Fe-Mn)/Bentonit (IFMB) với các thành phần được tối ưu hóa nhờ sự trợ giúp của phương pháp đáp ứng bề mặt (RSM) cho mục tiêu hấp phụ thuốc nhuộm RY-145 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp hóa học ướt. Vật liệu gồm pha oxit phức hợp Fe-Mn là pha vô định hình và các hạt tinh thể nZVI tương đối bền được phân bố đồng đều trên bentonit tách lớp với diện tích bề mặt riêng khá lớn là 218 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Các kết quả tối ưu hóa thành phần vật liệu chứng tỏ rằng hàm lượng Bent, tỉ lệ Fe/Mn, hàm lượng nZVI đều có ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm. Trong đó, tỉ lệ Fe/Mn là yếu tố có ảnh hưởng lớn nhất.

Nano composit IFMB chứa 9,56% KL Bent, 16,97% KL nZVI và 73,74% KL oxit phức hợp (có tỷ lệ mol Fe/Mn=1,75), là thành phần tối ưu cho hấp phụ thuốc nhuộm RY-145. Hiệu suất hấp phụ đạt 98,51% (trong trường hợp nồng độ thuốc nhuộm ban đầu $C_0=200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m=1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $t=120$ phút).

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (đề tài cơ sở - 2020).

Tài liệu tham khảo

1. V.S. Munagapati, V. Yarramuthi, D.S. Kim, J. Mol. Liq. 240 (2017) 329–339. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.099>
2. W. Gong, X. Meng, X. Tang, P. Ji, Catalysts 7(1) (2017). <https://doi.org/10.3390/catal7010019>
3. K.A. Adegoke, O.S. Bello, Water Resour. Indus. 12 (2015) 8–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2015.09.002>
4. M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Advances in Colloid and Interface Science 209 (2014) 172–184. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
5. Md. A. Islam, M. J. Angove et al., Journal of Water Process Engineering 32 (2019) 100911. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100911>
6. T. Seow, C. K. Lim, International Journal of Applied Engineering Research, 11(4) (2016), 2675–2679.
7. J. Huang, H. Zhang, Environ. Sci. Eng. 14(5): 76 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11783-020-1255-8>
8. K. Lu, T. Wang, L. Zhai, W. Wu, S. Dong, S. Gao, L. Mao, Journal of Colloid and Interface Science (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.094>
9. T. A. Khan, E. A. Khan, Shahjahan, Applied Clay Science 107 (2015) 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.005>
10. D. O'Carroll, C. Kocur et al, Advances in Water Resources 51 (2013) 104–122. <https://doi.org/10.1016/j.adwatres.2012.02.005>
11. T. Pasinszki and M. Krebsz, Nanomaterials 10 (2020) 917. <https://doi.org/10.3390/nano10050917>
12. A. Hamdy; M. K. Mostafa; M. Nasr, Water Sci Technol 78 (2018) 367–378. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.306>
13. M. Khashij, A. A. Ebrahimi et al, Pigment & Resin Technology 49/3 (2020) 215–221. <https://doi.org/10.1108/prt-10-2019-0092>
14. N. A. Zarime, W. Z. Wan Yaacob, H. Jamil, Chemical engineering transactions, 73 (2019). <https://doi.org/10.3303/CET1973015>
15. M. A. Bezerra, L. A. Escalera et al., Talanta, 76 (2008) 965–977. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>
16. A. I. Khuri and S. Mukhopadhyay, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat. 2 (2010) 128–149. <https://doi.org/10.1002/wics.73>