

# Vật liệu composite từ nano hydroxit (hoặc oxit) lớp kép và than sinh học hình cầu: Ứng dụng trong xử lý màu Congo đỏ và xanh methylen trong nước

Mai Thuận Triều<sup>1</sup>, Nguyễn Duy Đạt<sup>1</sup>, Nguyễn Thành Đồng<sup>2</sup>, Vũ Thị Mai<sup>3</sup>, Trần Nguyễn Hải<sup>4,\*</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP. HCM, Hồ Chí Minh, Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam

<sup>3</sup>Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội, Bộ Tài nguyên và Môi trường, Hà Nội, Việt Nam

<sup>4</sup>Viện Nghiên cứu Khoa học Cơ bản và Ứng dụng, trường Đại học Duy Tân, Hồ Chí Minh, Việt Nam

## Liên hệ

**Trần Nguyễn Hải**, Viện Nghiên cứu Khoa học Cơ bản và Ứng dụng, trường Đại học Duy Tân, Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: trannguyenhai@duytan.edu.vn

## Lịch sử

- Ngày nhận: 02/7/2021
- Ngày chấp nhận: 19/8/2021
- Ngày đăng: 03/9/2021

DOI : 10.32508/stdjet.v4iS11.864



## Bản quyền

© ĐHQG TP.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu composite (LDH-SB) được tổng hợp từ Mg/Al hydroxit lớp kép (LDH) và than sinh học hình cầu (SB) bằng phương pháp thủy nhiệt. LDH-SB được nung ở 500 °C để tạo thành vật liệu composite (LDO-SB). Tại nhiệt độ này, LDH trên bề mặt LDH-SB chuyển thành Mg/Al oxit lớp kép (LDO). Các đặc tính vật liệu composite (LDH-SB và LDO-SB) được nghiên cứu. Kết quả phân tích SEM cho thấy các hạt nano LDH hoặc LDO đã liên kết thành công trên bề mặt của SB. Kết quả phổ XRD đã chứng minh sự tồn tại của LDH hoặc LDO trong composite. Diện tích bề mặt của LDH-SB và LDO-SB lần lượt là 81,7 m<sup>2</sup>/g và 192 m<sup>2</sup>/g. Giá trị pH<sub>PZC</sub> của LDH-SB và LDO-SB lần lượt là 8,49 và 10,23. Kết quả khảo sát sự phóng thích Al và Mg (pH 2,0-10) cho thấy vật liệu composite có độ bền hóa học cao trong khoảng pH từ 3,0 đến 10. Kết quả khảo sát ảnh hưởng pH đến quá trình hấp phụ chỉ ra rằng cả LDH-SB và LDO-SB đều hấp phụ tốt màu xanh methylen (MB) trong môi trường kiềm (pH 10) và màu Congo đỏ (CR) trong môi trường axit (pH 3,0). Nghiên cứu về động học, đường đẳng nhiệt và nhiệt động học hấp phụ MB và CR bởi hai composite được tiến hành trong thí nghiệm dạng mẻ. Dung lượng hấp phụ tối đa đối với MB<sup>+</sup> và CR<sup>-</sup> của LDH-SB (lần lượt là 92,2 và 266 mg/g) và LDO-SB (lần lượt là 64,4 và 795 mg/g) được tính dựa vào phương trình đẳng nhiệt Langmuir. LDO-SB có khả năng hấp phụ màu CR trong nước tốt hơn so với LDH-SB.

**Từ khóa:** Composite, hydroxit lớp kép, oxit lớp kép, than sinh học hình cầu, hấp phụ, Congo đỏ, xanh methylen

## MỞ ĐẦU

Hiện nay, ô nhiễm môi trường nước đang là vấn đề được chú ý ở các nước đang phát triển, đặc biệt là Việt Nam. Việc nghiên cứu và đề xuất các giải pháp ngăn ngừa và giảm thiểu ô nhiễm nước đang được chú trọng. Hầu hết các nghiên cứu tập trung vào việc loại bỏ các chất gây màu và khó phân hủy trong nước; nước thải dệt nhuộm trở thành đối tượng được thu hút sự chú ý vì đây là ngành đóng vai trò quan trọng trong nền kinh tế của Việt Nam và phát thải một lượng lớn nước thải với nồng độ các chất gây màu cao<sup>1,2</sup>. Có nhiều phương pháp để loại bỏ các chất ô nhiễm trong môi trường nước như hấp phụ, lọc màng, oxy hóa bậc cao, ... Trong số các phương pháp đó thì hấp phụ được xem là phương pháp hiệu quả và kinh tế nhất bởi hiệu quả loại bỏ cao, dễ dàng thi công và vận hành, chi phí thấp<sup>3-5</sup>.

Theo xu hướng hiện nay, việc sử dụng các loại vật liệu nano làm vật liệu hấp phụ để loại bỏ chất ô nhiễm đang là hướng được nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới và trong nước quan tâm phát triển. Trong số đó, các vật liệu hydroxit (cấu trúc) lớp kép (layered double hydroxides; LDH) là loại vật liệu nano đã được

báo cáo là có tiềm năng ứng dụng xử lý các chất ô nhiễm có trong nước đặc biệt là các chất ô nhiễm có bản chất là các anion vì chúng mang lại hiệu suất xử lý cao, chi phí nguyên liệu rẻ và dễ dàng tổng hợp<sup>6,7</sup>. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra vật liệu LDH có khả năng hấp phụ cao các chất gây màu trong nước<sup>2,3,8</sup>. Tuy nhiên, các hydroxit lớp kép này lại không có khả năng chống chịu về mặt cơ học trong quá trình sử dụng liên tục cũng như hoàn nguyên bởi vì chúng có thể bị rửa trôi<sup>4</sup>. Mặt khác, than sinh học được biết đến là một loại vật liệu hấp phụ vượt trội bởi chúng có diện tích bề mặt cao, thể tích lỗ xốp lớn, mật độ các nhóm chức chứa oxy (-COOH và -OH) và khả năng thu hồi cao<sup>9,10</sup>. Theo các nghiên cứu trước đây, than hoạt tính hình cầu tổng hợp từ đường glucose thể hiện một số ưu điểm nổi trội, chẳng hạn như khả năng chống mài mòn, độ bền cơ học cao, dung lượng hấp phụ cao, hàm lượng tạp chất và tro thấp, bề mặt mịn, mật độ khối cao, khối lượng vi hạt cao, phân bố kích thước lỗ có thể dễ dàng kiểm soát, mật độ nhóm chức chứa oxy cao hơn khi so sánh với than hoạt tính không hình cầu<sup>11</sup>. Tuy nhiên, quá trình chuẩn bị của than hoạt tính hình cầu luôn tiêu tốn nhiều năng lượng hơn và

**Trích dẫn bài báo này:** Triều M T, Đạt N D, Đồng N T, Mai V T, Hải T N. **Vật liệu composite từ nano hydroxit (hoặc oxit) lớp kép và than sinh học hình cầu: Ứng dụng trong xử lý màu Congo đỏ và xanh methylen trong nước.** *Sci. Tech. Dev. J. - Eng. Tech.*; 4(S11):S11-S15.

cần các bước hoạt hóa tiếp theo (hóa học hoặc vật lý)<sup>12</sup>. Để tăng tính ứng dụng và khắc phục các nhược điểm của vật liệu LDH, chúng cần được kết hợp với các loại vật liệu hấp phụ tiềm năng khác như than sinh học đặc biệt là than sinh học hình cầu<sup>6</sup>. Bề mặt LDH được bao quanh bởi các lớp  $-OH_2^+$  tích điện dương ngược lại với than sinh học là các lớp  $OH^-$  tích điện âm, chúng có thể tương hỗ lẫn nhau nếu được kết hợp hợp lý và sẽ tạo ra một vật liệu nanocomposite lưỡng cực với khả năng xử lý đa chất ô nhiễm, đặc biệt là chất ô nhiễm cation và anion có trong nước<sup>5</sup>.

Ở Việt Nam, mặc dù có một vài nghiên cứu sử dụng LDH để loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước<sup>1,2,13</sup>, tuy nhiên chưa có nghiên cứu nào tổng hợp vật liệu composite bằng việc kết hợp LDH và vật liệu giàu cacbon. Tóm lại, việc nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite bằng việc kết hợp LDH và than hình cầu là cần thiết nhằm nâng cao tính ứng dụng và khả năng loại bỏ đa chất ô nhiễm trong nước.

## PHƯƠNG TIỆN VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Tổng hợp vật liệu composite

#### Tổng hợp than sinh học hình cầu (SB)

Khoảng 30 g (glucose thương mại) được hoà tan trong 100 mL nước cất. Sau đó, hỗn hợp được cho vào cốc Teflon và đặt vào autoclave để cacbon hóa thủy nhiệt (hydrothermal carbonization) ở nhiệt độ 190 °C trong 24 giờ. Kết quả thu được là chất rắn có màu nâu được biết đến như than thủy nhiệt có cấu trúc hình cầu (SH)<sup>11,12</sup>. Bước tiếp theo là tiến hành nhiệt phân vật liệu vừa thu được trong điều kiện nhiệt độ 500 °C trong 3 giờ. Sau đó, vật liệu được rửa lại nhiều lần bằng nước cất và sấy ở 105 °C trong 24 giờ để thu được than sinh học có cấu trúc hình cầu (spherical biochar; SB).

#### Tổng hợp hydroxit lớp kép (LDH)

Vật liệu hydroxit lớp kép (LDH) được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa hai muối. Phương pháp này đã được sử dụng phổ biến trong các nghiên cứu trước đây<sup>3,14</sup>. Đầu tiên, chuẩn bị hỗn hợp 25 mL dung dịch A ( $MgCl_2$  và  $AlCl_3$ ) 0,67 M và 25 mL dung dịch B ( $NaOH$  và  $Na_2CO_3$ ) 0,37 M. Sau đó, thực hiện đồng kết tủa hai muối bằng cách nhỏ giọt từ từ dung dịch A vào dung dịch B, kết hợp với khuấy từ và duy trì pH dung dịch ở  $12 \pm 0,2$ . Hỗn hợp huyền phù thu được sau đó được đem đi quay ly tâm. Tiếp theo, phần chất rắn được cho vào 100 mL nước cất và tiếp tục khuấy trong 12 giờ. Hỗn hợp này được chuyển vào cốc Teflon và đặt vào autoclave để thủy nhiệt trong 24 giờ ở 190 °C. Sản phẩm thu được sau khi ly tâm được sấy khô ở 60 °C trong 24 giờ. Kết quả thu được là chất

rắn màu trắng đục (được gọi là LDH). Quá trình thủy nhiệt này không làm thay đổi cấu trúc LDH. Mục đích của quá trình này là tăng cấu trúc tinh thể của LDH (crystal structure).

### Tổng hợp vật liệu composite LDH-SB và LDO-SB

Hai vật liệu composite bao gồm (1) hydroxit lớp kép kết hợp với than sinh học hình cầu (LDH-SB) và (2) oxit lớp kép kết hợp với than sinh học hình cầu (LDO-SB) được tổng hợp theo các bước như sau:

- **Bước 1:** Chuẩn bị vật liệu LDH từ các dung dịch như mục tổng hợp hydroxit lớp kép.
- **Bước 2:** Cho lượng LDH đã chuẩn bị ở trên và 4,5 g SB vào cốc chứa 100 mL nước cất khuấy liên tục 12 giờ. Sau đó hỗn hợp này được cho vào autoclave và thủy nhiệt ở 190 °C trong 24 giờ. Vật liệu sau khi quay ly tâm được sấy khô ở 105 °C trong 24 giờ là composite LDH-SB.
- **Bước 3:** Vật liệu composite LDO-SB được tổng hợp bằng cách nhiệt phân vật liệu LDH-SB trong lò nung chân không ở nhiệt độ 500 °C trong 3 giờ.

### Phân tích đặc tính vật liệu

Các đặc tính vật liệu được phân tích trong nghiên cứu này bao gồm: hình thái học bề mặt vật liệu được đo bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM; JSM-6510 LV), cấu trúc tinh thể của vật liệu được đo bằng máy quang phổ nhiễu xạ tia X (D6 Advance Bruker) và diện tích bề mặt được tính từ đường đẳng nhiệt hấp phụ khí nitơ tại 77 K (PMI's BET-Sorptometer; BET 201-A). Điểm trung hoà điện tích của vật liệu (pHpzc) được xác định dựa theo phương pháp đã công bố<sup>9</sup>.

Độ bền hóa học (chemical stability) của vật liệu composite dưới ảnh hưởng của các giá trị pH khác nhau được khảo sát. Khoảng 20 mg vật liệu được cho vào 40 mL (tỷ lệ rắn/lỏng là 0,5 g/L) nước cất đã chỉnh pH từ 2,0 đến 10, sau đó hỗn hợp được lắc tại nhiệt độ phòng trong 6 giờ. Nồng độ Mg và Al phóng thích từ vật liệu composite được phân tích bằng sắc ký ion (Mg) và phương pháp so màu (Al).

### Thí nghiệm hấp phụ màu trong nước bởi vật liệu composite

Các thí nghiệm hấp phụ màu trong nước được thực hiện trong điều kiện tĩnh (hấp phụ dạng mẻ; batch experiment) tại tỷ lệ rắn/lỏng là 0,5 g/L và tốc độ lắc là 150 vòng/phút. Hai chất ô nhiễm màu hữu cơ được lựa chọn bao gồm Congo đỏ (Congo red; CR) và xanh methylen (methylene blue; MB). CR là chất ô

nhiễm hữu cơ mang điện tích âm (anion), trong khi MB mang điện tích dương (cation). Khối lượng phân tử của màu MB (methylene blue trihydrate) là 373,9 g/mol và CR là 696,7 g/mol. Nồng độ màu CR và MB trong nước được đo bằng máy quang phổ tử ngoại khả kiến (HITACHI U2900; UV-Vis). CR là chất chỉ thị pH, vì thế cấu trúc của nó bị thay đổi theo sự thay đổi của pH. Kết quả là bước sóng hấp thụ cực đại ( $\lambda_{max}$ ) của CR cũng thay đổi theo pH<sup>15</sup>. Do đó, để hạn chế sai sót khi phân tích nồng độ CR trong nước, đường chuẩn của CR được tiến hành tại pH 7,0 ( $\lambda_{max} = 498$  nm). Nồng độ CR trước và sau hấp phụ được hiệu chỉnh tại pH 7,0 trước khi đo tại bước sóng  $\lambda_{max}$  là 498 nm. Ngược lại, cấu trúc MB không bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi pH từ 3,0 đến 10. Nồng độ MB trong nước được đo tại bước sóng cố định ( $\lambda_{max} = 664$  nm).

- Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH: pH dung dịch chứa chất bị hấp phụ (MB hoặc CR) được chỉnh từ 3–10 bằng dung dịch HCl 0,5 M và NaOH 0,5 M, nồng độ màu MB và CR được sử dụng là 200 mg/L và 800 mg/L và thời gian lắc là 6 giờ tại 30 °C.
- Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng thời gian đến quá trình hấp phụ: pH dung dịch được điều chỉnh tại 7,0, nồng độ màu MB và CR được sử dụng là 50 mg/L và 200 mg/L, nhiệt độ 30 °C, và thời gian lấy mẫu là 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 300 và 420 phút.
- Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ MB và CR: pH dung dịch được điều chỉnh đến giá trị 7,0, thời gian lắc là 6 giờ tại 30 °C, các nồng độ màu MB là 53, 109, 159, 216, 257, 296, 403 và 511 mg/L ) và các nồng độ màu CR là 52, 100, 195, 302, 402, 498, 604, 703, 802 và 1001 mg/L.
- Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ: được tiến hành như thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng nồng độ màu nhưng được thực hiện ở nhiệt độ 10 °C và 40 °C.

Khả năng hấp phụ màu của vật liệu composite ( $q_e$ ; mg/g) tại cân bằng và theo thời gian ( $q_t$ ; mg/g) được tính toán theo công thức (1) và (2).

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

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

Trong đó:  $C_0$ ,  $C_e$  và  $C_t$  (mg/L) lần lượt là nồng độ màu trong nước trước hấp phụ, sau hấp phụ cân bằng và theo thời gian;  $m$  (g) là trọng lượng khô của composite được sử dụng; và  $V$  (L) là thể tích màu được sử dụng.

## Thống kê và phân tích kết quả hấp phụ

Tất cả các thí nghiệm hấp phụ được lặp lại hai lần. Giá trị trung bình của hai lần lặp lại được sử dụng để trình bày trong nghiên cứu này. Nếu sự khác biệt giữa hai lần lặp lại lớn hơn 15%, một thí nghiệm lặp lại nữa được tiến hành.

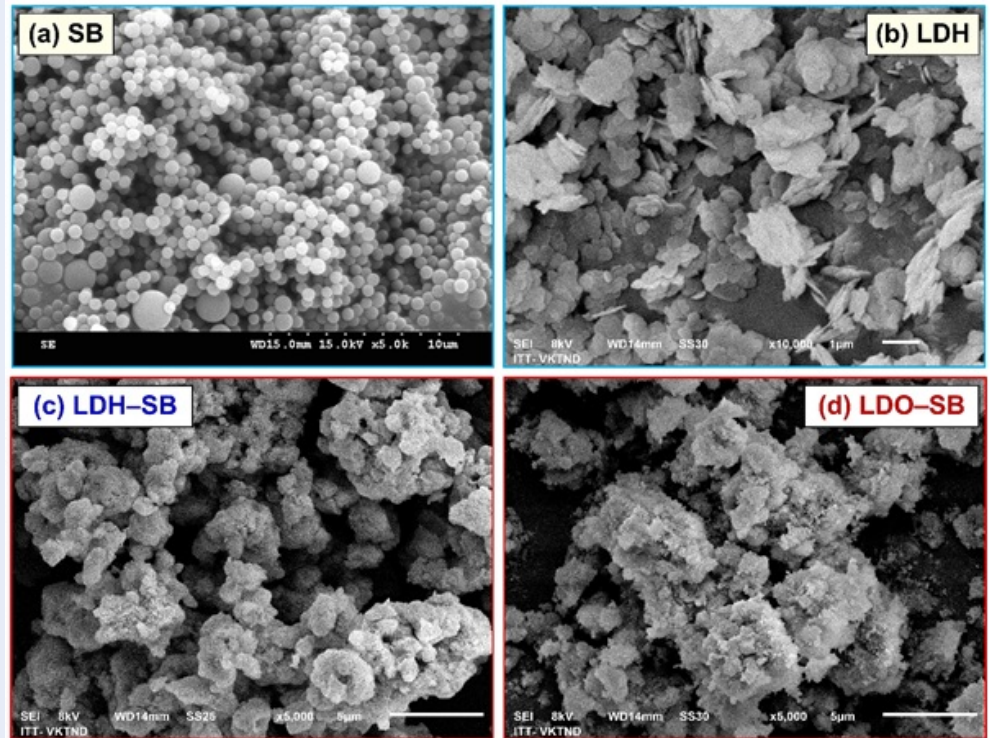
Để đánh giá sự phù hợp của các phương trình sử dụng trong thí nghiệm đường đẳng nhiệt hấp phụ và động học hấp phụ, một vài phép thống kê liên quan được thực hiện, bao gồm: hệ số xác định điều chỉnh ( $adj-R^2$ ) và kiểm định Chi bình phương giảm ( $red-\chi^2$ ). Hai thông số này được tính toán bằng phần mềm Origin. Phương trình phù hợp để mô tả số liệu thí nghiệm là phương trình có giá trị  $adj-R^2$  lớn nhất và  $red-\chi^2$  nhỏ nhất.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Đặc trưng của cấu trúc vật liệu tổng hợp

Đặc trưng hình thái học bề mặt của các vật liệu composite được đánh giá bằng kỹ thuật SEM. Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng SH và SB có cấu trúc hình cầu<sup>12</sup>. Quá trình nhiệt phân ở nhiệt độ cao (thậm chí lên đến 1200 °C) cũng không làm thay đổi cấu trúc hình cầu ban đầu của vật liệu. Đặc trưng hình thái học bề mặt của than sinh học hình cầu (SB) được thể hiện qua Hình 1a<sup>11,12</sup>. Trong khi đó, LDH (hydroxit lớp kép) sở hữu một hình thái gồm các mảng tinh thể lục giác không đều xếp lớp (Hình 1b)<sup>16</sup>. Đây là một hình thái điển hình của vật liệu khoáng sét<sup>3,7</sup>. Sau khi được nung lên, hydroxit lớp kép chuyển thành oxit lớp kép (layered double oxides; LDO), các ion  $CO_3^{2-}$  và  $OH^-$  nằm ở lớp xen giữa bị phân hủy dẫn đến cấu trúc lớp kép bị sập và không còn hình thái của các mảng tinh thể hình lục giác như ban đầu<sup>8,16</sup>. Sự hiện diện của  $CO_3^{2-}$  ở lớp xen giữa chủ yếu là do muối  $Na_2CO_3$  được sử dụng trong quá trình tổng hợp LDH. Đối với vật liệu composite (LDH-SB hoặc LDO-SB), kết quả phân tích SEM cho thấy sự kết hợp hình thái giữa LDH và SB (Hình 1c) hoặc giữa LDO và SB (Hình 1d). Như mong đợi, LDH (hoặc LDO) với cấu trúc nano và kích thước hạt nano đã liên kết thành công trên bề mặt của SB và tạo thành vật liệu composite (Hình 1).

Vật liệu cacbon SB là sản phẩm than hóa có nguồn gốc từ glucose, do đó nó có cấu trúc vô định hình (tương tự than hoạt tính hoặc than sinh học)<sup>12</sup>. Ngược lại, LDH có cấu trúc dạng tinh thể đặc trưng của hydroxide talc<sup>7,16</sup>. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu composite (LDH-SB) thể hiện sự hiện diện của vật liệu LDH (Hình 2). Khoảng cách giữa hai lớp hydroxit ( $d_{003}$ ) được xác định (dựa vào định luật Bragg; công thức 3) là 0,772 nm. Kết quả này tương đồng với các



**Hình 1:** Ảnh SEM của vật liệu ban đầu (a) than sinh học hình cầu (SB) và (b) hydroxit lớp kép (LDH); và ảnh SEM của vật liệu composite (c) LDH-SB và (d) LDO-SB

ngiên cứu trước đây về các loại vật liệu LDH<sup>3,7,16</sup>. Sau khi nung ở nhiệt độ 500 °C, LDH trên bề mặt vật liệu composite đã được chuyển đổi thành LDO. Kết quả được thể hiện rõ trong giản đồ XRD đối với vật liệu LDO-SB (Hình 2) và phù hợp với nghiên cứu của Hương<sup>16</sup>.

Kích thước tinh thể trung bình của LDH và LDO trên bề mặt composite (LDH-SB và LDO-SB) được tính toán theo phương trình Scherrer (công thức 4)<sup>14</sup> theo thứ tự là  $11,6 \pm 1,93$  nm và  $16,9 \pm 6,27$  nm.

$$d_{(003)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3)$$

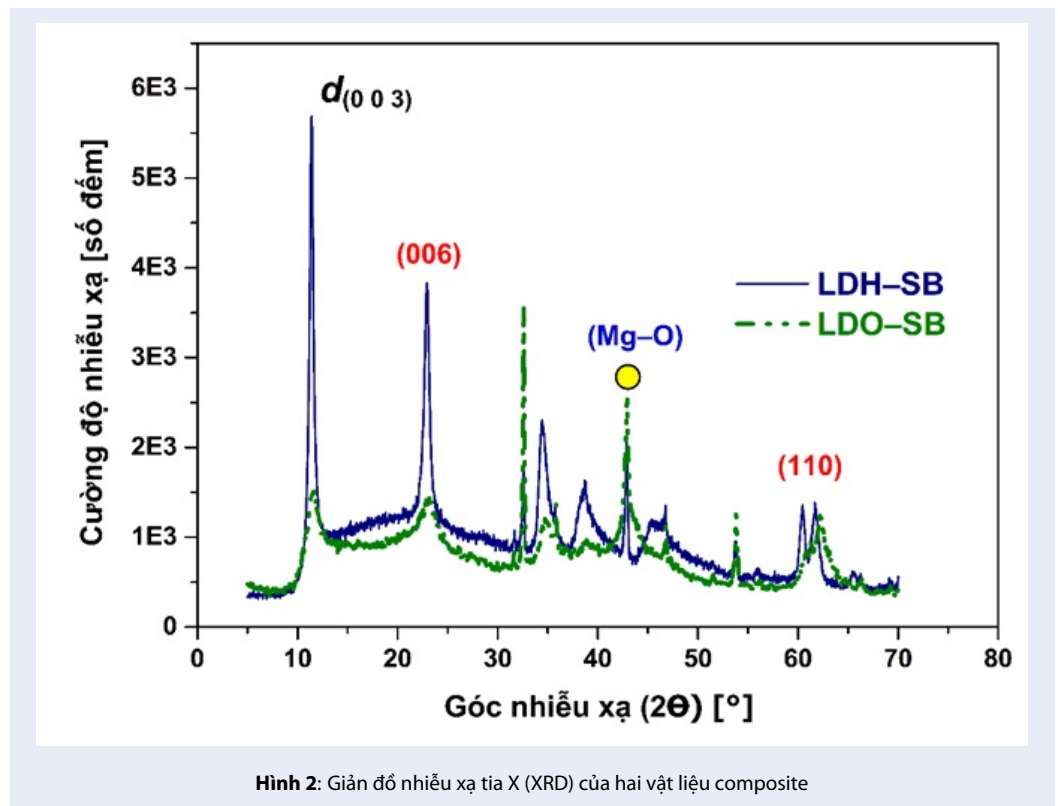
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Trong đó:  $\lambda$  là bước sóng của tia X ( $\lambda = 0,15406$  nm);  $\theta$  là góc nhiễu xạ (độ),  $K$  là nhân tố hình thù của tinh thể ( $\sim 0,89$ ) và  $\beta$  là toàn độ rộng ở nửa cực đại được xác định dựa vào phần mềm Origin.

Đặc tính cấu trúc lỗ xốp (mao quản) của vật liệu được thể hiện qua Bảng 1. Kết quả chỉ ra rằng sự hiện diện của LDH hoặc LDO trên bề mặt SB dẫn đến giảm diện tích bề mặt ( $S_{BET}$ ) của vật liệu composite. Giá

trị  $S_{BET}$  của vật liệu giảm theo thứ tự SB ( $220 \text{ m}^2/\text{g}$ ) > LDO-SB ( $192 \text{ m}^2/\text{g}$ ) > LDH-SB ( $81,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Diện tích bề mặt của LDO-SB được cải thiện sau quá trình nung chủ yếu là do sự tăng diện tích bề mặt của vật liệu LDO. Bảng 1 chỉ ra rằng diện tích bề mặt của LDO ( $79,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) cao hơn gấp đôi LDH ( $40,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Nhìn chung, hai vật liệu composite (LDH-SB và LDO-SB) có diện tích bề mặt thấp hơn so với than hoạt tính thương mại ( $S_{BET} > 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>9</sup>. Do đó, sự loại bỏ màu trong nước của hai vật liệu này nhờ cơ chế hấp phụ vào mao quản của vật liệu có thể đóng vai trò ít quan trọng so với cơ chế hấp phụ bề mặt (như lực hút tĩnh điện hoặc liên kết hydro).

Đặc tính điện tích bề mặt vật liệu được đánh giá thông qua điểm trung hoà điện tích (point of zero charge; PZC). Giá trị pH mà ở đó bề mặt vật liệu trung hòa điện tích (diện tích âm cân bằng với điện tích dương) được gọi là  $pH_{PZC}$ . Giá trị  $pH_{PZC}$  của hai vật liệu composite được mô tả tại Hình 3.  $pH_{PZC}$  của LDH-SB là 8,49 bởi vì LDH sở hữu đối đảo các nhóm chức -OH ( $pK_a$  thường >10) trên bề mặt<sup>7</sup>. Bề mặt vật liệu LDO-SB có thể mang nhiều điện tích dương thông qua quá trình nung LDH-SB tại 500 °C. Do đó,  $pH_{PZC}$  của LDO-SB ( $pH_{PZC} = 10,23$ ) cao hơn so với



**Bảng 1:** Đặc tính cấu trúc lỗ xốp của vật liệu composite (LDH-SB và LDO-SB) và vật liệu ban đầu (SH, SB, LDH và LDO)

|             | Đơn vị   | Vật liệu ban đầu |       |       |       | Vật liệu composite |        |
|-------------|----------|------------------|-------|-------|-------|--------------------|--------|
|             |          | SH               | SB    | LDH   | LDO   | LDH-SB             | LDO-SB |
| $S_{BET}$   | $m^2/g$  | 5,95             | 220   | 40,4  | 79,7  | 81,7               | 192    |
| $S_{Micro}$ | $m^2/g$  | —                | 170   | 8,35  | 19,8  | 12,8               | 80,1   |
| $V_{Total}$ | $cm^3/g$ | 0,015            | 0,114 | 0,464 | 0,580 | 0,398              | 0,471  |
| $L_o$       | nm       | —                | 2,07  | 45,97 | 29,10 | 19,5               | 9,81   |

**Ghi chú:**  $S_{BET}$ : BET diện tích bề mặt;  $S_{Micro}$ : diện tích lỗ rỗng có kích thước micro;  $V_{Total}$ : tổng thể tích lỗ xốp; và  $L_o$ : kích thước mao quản trung bình.

LDH-SB (Hình 3). Nhìn chung, cả hai vật liệu composite có thể hấp phụ các chất ô nhiễm mang cực âm (như CR) thông qua lực hút tĩnh điện khi pH dung dịch thấp hơn giá trị  $pH_{PZC}$  của nó.

### Kết quả hấp phụ màu MB và CR bởi hai vật liệu composite

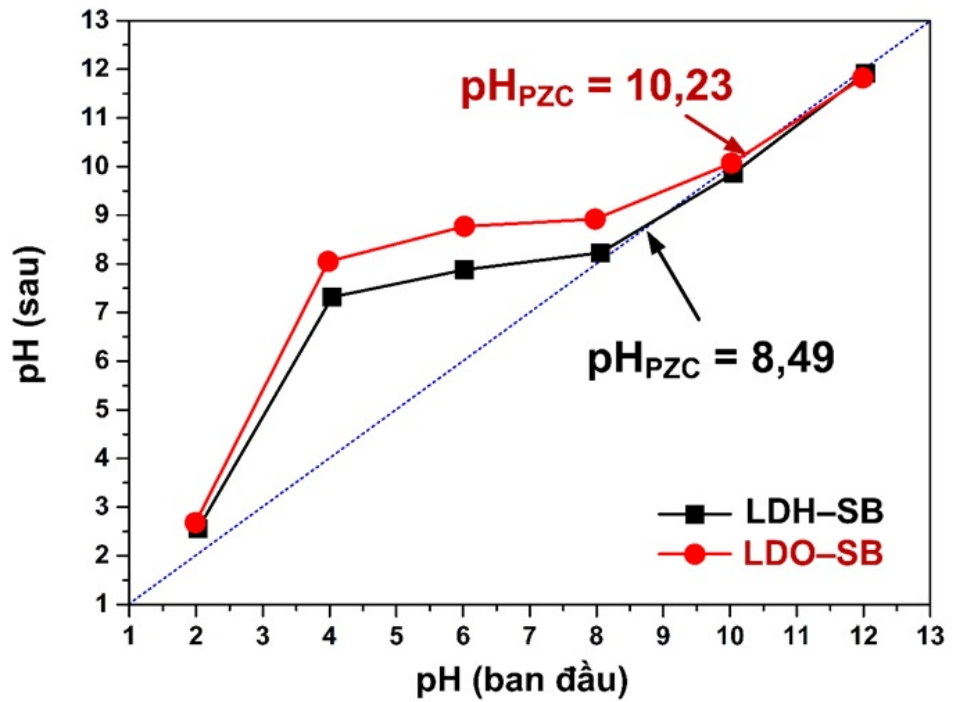
#### So sánh hiệu quả hấp phụ màu bởi vật liệu composite và các vật liệu ban đầu

Kết quả hấp phụ màu bởi vật liệu composite (LDH-SB và LDO-SB) và các vật liệu ban đầu (SH, SB, LDH và LDO) thể hiện qua Hình 4. Vật liệu cacbon hình cầu (SH và SB) có khả năng hấp phụ tốt MB. Ngược lại,

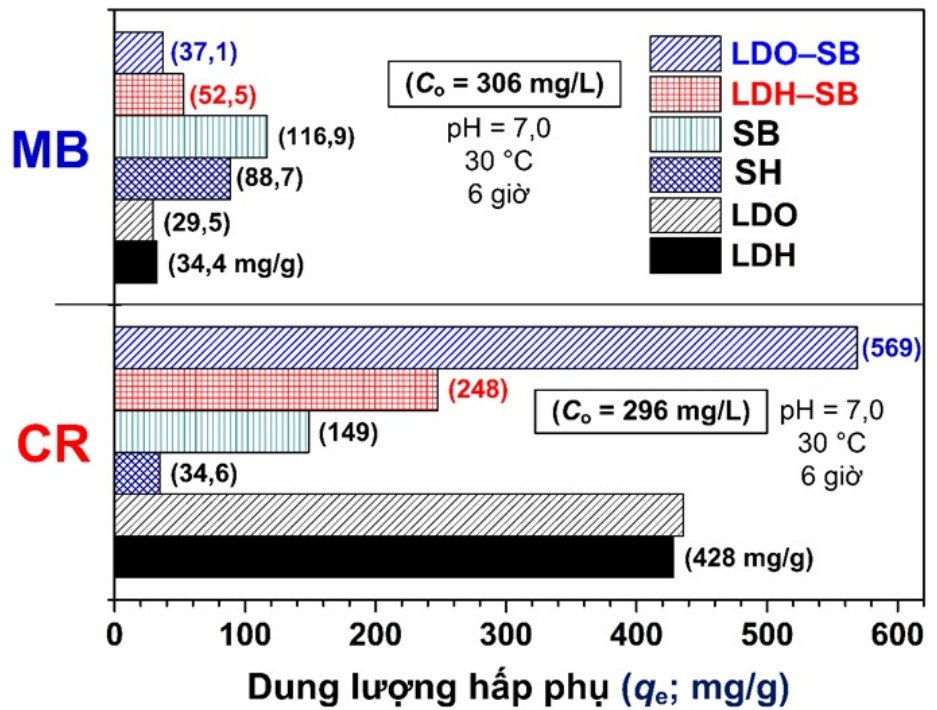
vật liệu khoáng sét tổng hợp (LDH và LDO) có ái lực hấp phụ cao đối với CR. Do đó, sự hiện diện của LDH hoặc LDO trên bề mặt vật liệu composite đóng vai trò quan trọng trong hấp phụ CR. Tuy nhiên, sự hiện diện này dẫn đến sự giảm dung lượng hấp phụ MB. Nguyên nhân có thể do một số điểm hấp phụ màu MB trên bề mặt vật liệu SB bị bao phủ bởi LDH hoặc LDO.

#### Ảnh hưởng của pH đến độ bền hóa học của hai vật liệu composite và quá trình hấp phụ

Độ bền hóa học của vật liệu composite được đánh giá thông qua sự phóng thích Mg và Al ở các pH khác



Hình 3: Đồ thị xác định điểm trung hoà điện tích ( $pH_{PZC}$ ) của hai vật liệu composite



Hình 4: So sánh hiệu quả hấp phụ màu (CR và MB) bởi hai vật liệu composite (LDH-SB và LDO-SB) và các vật liệu ban đầu (SH, SB, LDH và LDO)

nhau. Vật liệu LDH được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa tại pH 12, do đó trong môi trường axit (pH ~ 2,0), sự phóng thích Mg và Al từ vật liệu composite cần được đánh giá. Tuy nhiên, sự phóng thích này gần như không đáng kể khi pH nước cất dao động từ 3,0 đến 10 (Hình 5a-b). Do đó, vật liệu composite có độ bền hóa học cao trong điều kiện pH từ 3,0 đến 10.

Kết quả ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ màu bởi hai vật liệu composite được thể hiện qua Hình 5c-d. Quá trình hấp phụ màu MB<sup>+</sup> tăng mạnh khi pH dung dịch tăng từ 3,0 đến 10 (Hình 5c). Nguyên nhân có thể do giảm lực đẩy điện tích giữa bề mặt vật liệu (mang điện tích dương) và phân tử màu MB<sup>+</sup> trong dung dịch. Ngược lại quá trình hấp phụ màu CR<sup>-</sup> giảm mạnh khi pH dung dịch tăng từ 3,0 đến 10 (Hình 5b). Trong môi trường axit (pH ~ 3,0), bề mặt composite mang nhiều điện tích dương do quá trình proton hóa xảy ra đối với các nhóm -OH của vật liệu và biến đổi các nhóm này thành dạng -OH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Kết quả là quá trình hấp phụ màu CR<sup>-</sup> do lực hút tĩnh điện chiếm ưu thế. Mặc dù khả năng hấp phụ màu MB và CR đạt hiệu quả tối đa lần lượt tại pH 10 và pH 3,0, nhưng để phù hợp với môi trường nước thực tế, các nghiên cứu tiếp theo được tiến hành tại pH 7,0.

### Động học hấp phụ

Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ MB và CR bởi hai vật liệu composite được trình bày tại Hình 6. Kết quả đã cho thấy trong 15 phút đầu, tốc độ hấp phụ MB và CR tăng nhanh và sau đó giảm dần theo thời gian. Quá trình hấp phụ màu CR đạt cân bằng sau khoảng 120 phút. Tuy nhiên, trạng thái cân bằng hấp phụ màu MB xảy ra chậm hơn (khoảng 300 phút). Kết quả cho thấy, vật liệu composite có ái lực hấp phụ mạnh đối với CR hơn MB.

Ba mô hình động học hấp phụ được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: mô hình động học biểu kiến bậc 1 (PFO), biểu kiến bậc 2 (PSO) và mô hình Avrami. Thông tin chi tiết về các mô hình này có thể tham khảo tại tài liệu<sup>9,15</sup>. Chi tiết về cách tính toán các hằng số trong các mô hình động học bằng phương pháp phi tuyến tính đã được trình bày chi tiết bởi Trần và cộng sự<sup>15</sup>.

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (5)$$

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

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_{AV} t)^{n_{AV}}] \quad (7)$$

Trong đó:  $q_t$ ,  $q_e$  và  $C_t$  được định nghĩa như công thức (1)-(2);  $k_1$  (1/phút),  $k_2$  [g/(mg×phút)], và  $k_{AV}$  (1/phút) là hằng số tốc độ phản ứng theo mô hình động học bậc 1 (PFO), bậc 2 (PSO) và Avrami;  $n_{AV}$  là phân số bậc hấp phụ của phương trình Avrami.

Kết quả tính toán từ các mô hình (Bảng 2) chỉ ra rằng số liệu thí nghiệm được mô tả bởi mô hình Avrami ( $\text{adj-}R^2 = 0,992-0,997$  và  $\text{red-}\chi^2 = 0,047-169$ ) phù hợp hơn mô hình PSO (0,898-0,986 và 1,39-284) và PFO (0,276-0,780 và 2,99-14908). Kết quả này phù hợp với kết quả dự đoán các mô hình động học ở Hình 6. Do đó, hằng số tốc độ hấp phụ ( $k_A$ ) được thảo luận dựa vào phương trình Avrami. Đối với hấp phụ MB, vật liệu LDH-SH ( $k_A = 0,0835/\text{phút}$ ) có khả năng loại bỏ MB trong nước nhanh hơn vật liệu LDO-SB (0,0363/phút). Tuy nhiên, khuynh hướng ngược lại được quan sát đối với trường hợp hấp phụ màu CR như sau: LDO-SB ( $k_A = 0,0854/\text{phút}$ ) > LDH-SH (0,0673/phút).

### Đường đẳng nhiệt hấp phụ

Đường đẳng nhiệt hấp phụ MB và CR tại các nhiệt độ khác nhau (10, 30 và 40 °C) được thể hiện qua Hình 7. Kết quả chỉ ra rằng, vật liệu LDH-SH và LDO-SB có khả năng xử lý tốt màu CR (Hình 7c-d) ở nồng độ đầu vào thấp (hiệu quả xử lý đạt trên 99%), nhưng lại không hiệu quả đối với màu MB (Hình 7a-d). Nhìn chung, khả năng hấp phụ màu bởi vật liệu LDH-SH và LDO-SB có khuynh hướng tăng khi nhiệt độ thí nghiệm tăng (Hình 7a-c). Tuy nhiên, khả năng hấp phụ màu CR bởi vật liệu LDO-SB có khuynh hướng ngược lại (Hình 7d). Kết quả này có lẽ chứng tỏ cơ chế hấp phụ màu bởi vật liệu LDO-SB là khác với các trường hợp còn lại.

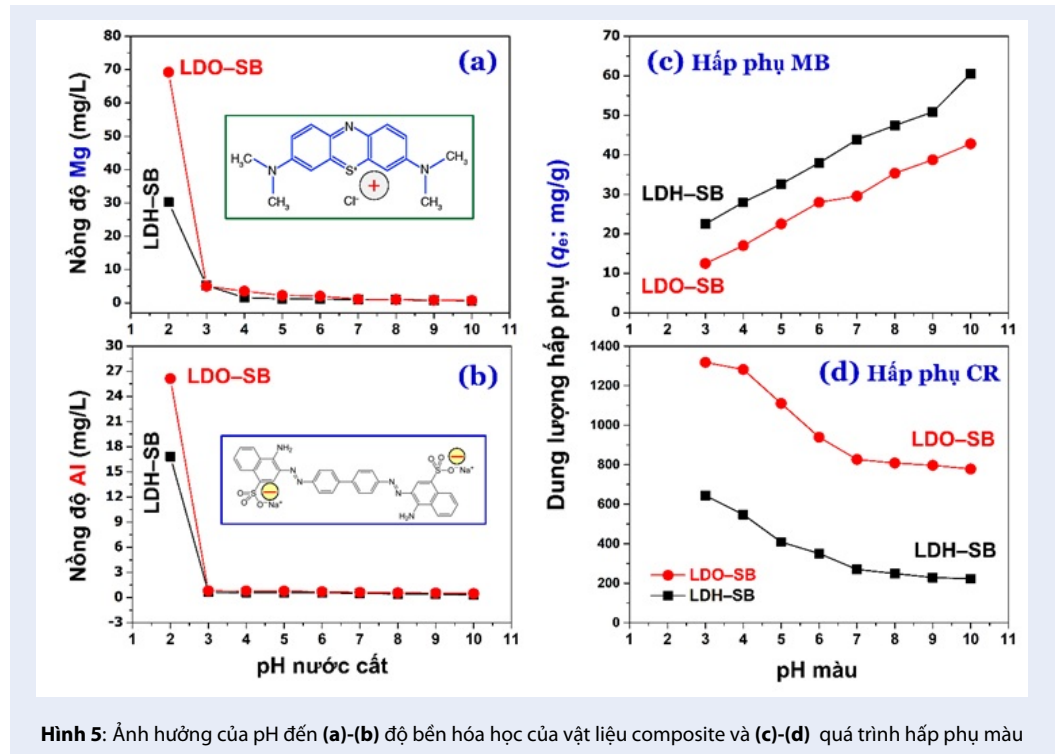
Ba phương trình đẳng nhiệt hấp phụ được sử dụng phổ biến để mô tả quá trình cân bằng hấp phụ, bao gồm: phương trình Langmuir (công thức 8), Freundlich (công thức 9) và Redlich-Peterson (công thức 10)<sup>9,15,17,18</sup>.

$$q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

$$q_e = K_F C_e^{n_F} \quad (9)$$

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^g} \quad (10)$$

Trong đó:  $Q_{max}$  (mg/g) là dung lượng hấp thụ tối đa của vật liệu đối với màu;  $K_L$  (L/mg) là hằng số hấp phụ cân bằng của phương trình Langmuir;  $K_F$  [(mg/g)/(L/mg)<sup>n</sup>] là hằng số của phương trình

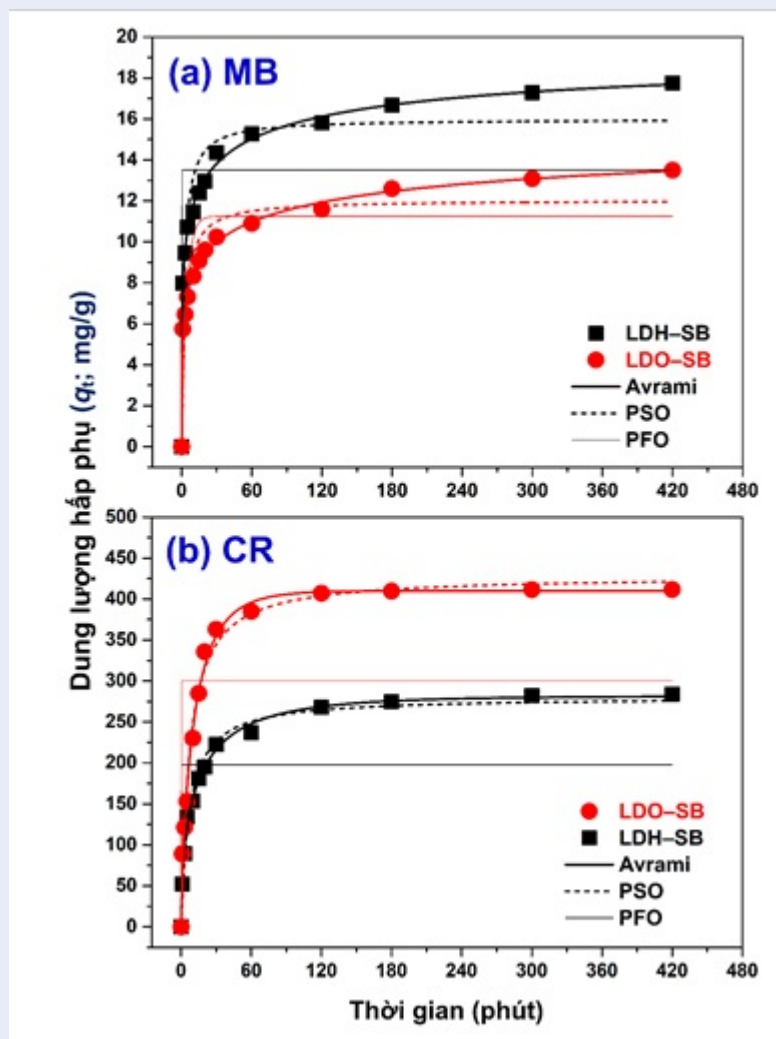


Hình 5: Ảnh hưởng của pH đến (a)-(b) độ bền hóa học của vật liệu composite và (c)-(d) quá trình hấp phụ màu

Bảng 2: Thông số động học hấp phụ màu MB và CR bởi các loại vật liệu composite

|                        | Đơn vị      | Hấp phụ MB |        | Hấp phụ CR |         |
|------------------------|-------------|------------|--------|------------|---------|
|                        |             | LDH-SH     | LDO-SB | LDH-SH     | LDO-SB  |
| 1. Mô hình bậc 1 (PFO) |             |            |        |            |         |
| $q_e$                  | mg/g        | 13,5       | 11,2   | 198        | 300     |
| $k_1$                  | 1/phút      | 51,0       | 0,241  | 99,1       | 147     |
| adj-R <sup>2</sup>     | —           | 0,565      | 0,780  | 0,292      | 0,276   |
| red- $\chi^2$          | —           | 10,2       | 2,99   | 6076       | 14908   |
| 2. Mô hình bậc 2 (PSO) |             |            |        |            |         |
| $q_e$                  | mg/g        | 16,0       | 12,0   | 281        | 428     |
| $k_2$                  | g/(mg×phút) | 0,0291     | 0,0293 | 5,0E-04    | 3,2E-04 |
| adj-R <sup>2</sup>     | —           | 0,911      | 0,898  | 0,985      | 0,986   |
| red- $\chi^2$          | —           | 2,07       | 1,39   | 126        | 284     |
| 3. Mô hình Avrami      |             |            |        |            |         |
| $q_e$                  | mg/g        | 19,2       | 15,6   | 282        | 410     |
| $k_A$                  | 1/phút      | 0,0835     | 0,0363 | 0,0673     | 0,0854  |
| $n_A$                  | —           | 0,261      | 0,252  | 0,538      | 0,740   |
| adj-R <sup>2</sup>     | —           | 0,997      | 0,997  | 0,995      | 0,992   |
| red- $\chi^2$          | —           | 0,0695     | 0,0471 | 47,2       | 169     |





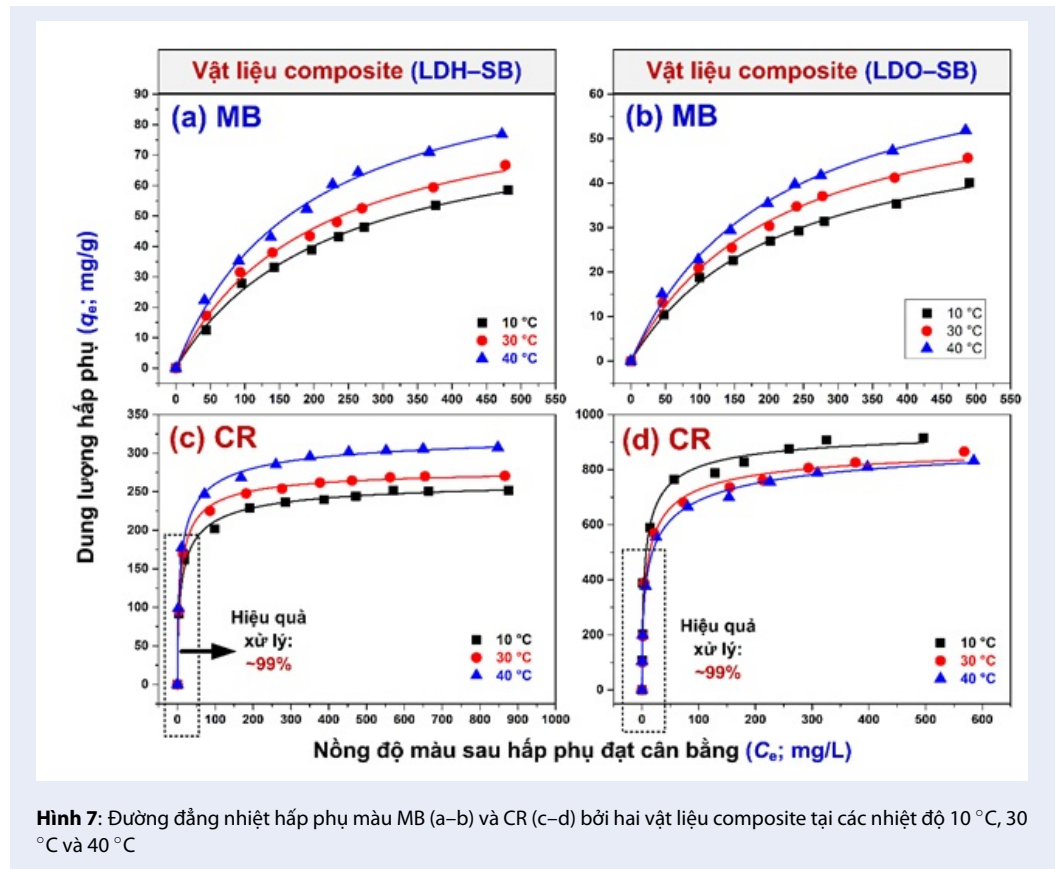
Hình 6: Ảnh hưởng thời gian đến quá trình hấp phụ màu (a) MB và (b) CR bởi hai vật liệu composite.

Freundlich;  $n_F$  ( $0 < n < 1$ ) là hằng số mũ của phương trình Freundlich;  $K_{RP}$  (L/g) là hằng số của phương trình Redlich–Peterson;  $a_{RP}$  (L/mg)<sup>g</sup> là hằng số hấp phụ cân bằng của phương trình Redlich–Peterson; và  $g$  ( $0 < g < 1$ ) là hằng số mũ của phương trình Redlich–Peterson.

Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich và Redlich–Peterson của vật liệu được thể hiện tại Bảng 3 và Bảng 4. Khả năng hấp phụ tối đa ( $Q_{max}$ ; mg/g) của vật liệu tại 30 °C giảm dần theo thứ tự: hấp phụ CR (795 mg/g đối với LDO-SB và 266 mg/g đối với LDH-SB) > MB (92,2 mg/g đối với LDH-SB và 64,4 mg/g đối với vật liệu LDO-SB). Kết quả cho thấy vật liệu LDO-SB có khả năng hấp phụ CR tốt hơn vật liệu LDH-SB. Tuy nhiên, vật liệu LDH-SB có khả năng hấp phụ MB tốt hơn vật liệu LDO-SB. Sự trái ngược trong khuynh hướng hấp phụ hai loại màu

giữa hai composite có thể do sự khác biệt giữa hai vật liệu nền LDH và LDO (giản đồ XRD; Hình 2).

Khả năng hấp phụ CR tối đa của vật liệu LDO-SB được so sánh với các vật liệu trước đó để đánh giá tiềm năng ứng dụng của vật liệu này. Như mong đợi, giá trị  $Q_{max}$  của LDO-SB (795 mg/g) cao hơn nhiều so với một số vật liệu tương đồng như Mg/Al-LDH biến tính với polydopamine (585 mg/g)<sup>19</sup>, biochar biến tính với ZnO (556 mg/g)<sup>17</sup>, nano carbon dạng ống biến tính với chitosan (450 mg/g)<sup>18</sup>, than hoạt tính thương mại (491 mg/g)<sup>10</sup>, than sinh học biochar (250 mg/g)<sup>17</sup> và Mg/Al-LDH (37,2 mg/g)<sup>3</sup>. Kết quả này cũng cho thấy nghiên cứu đã thành công khi tổng hợp được vật liệu có khả năng hấp phụ CR cao hơn nhiều so với các vật liệu cùng loại được nghiên cứu tại Việt Nam, ví dụ như vật liệu Ni/Fe-LDH, Ca/Al-LDH và Zn/Al-LDH có dung lượng hấp phụ CR lần lượt là 245 mg/g, 68,6



**Hình 7:** Đường đẳng nhiệt hấp phụ màu MB (a–b) và CR (c–d) bởi hai vật liệu composite tại các nhiệt độ 10 °C, 30 °C và 40 °C

mg/g và 48,4 mg/g<sup>2</sup>.

Sự thay đổi pH sau thí nghiệm đường đẳng nhiệt hấp phụ màu được khảo sát tại pH ban đầu là khoảng 7,0. Nhìn chung vật liệu than sinh học hình cầu (SB) có khả năng đệm pH tốt, vì thế sự thay đổi pH sau hấp phụ màu là không đáng kể (Hình 8). Kết quả Hình 8 cho thấy sự gia tăng pH sau hấp phụ của các vật liệu composite chủ yếu tạo ra bởi sự có mặt vật liệu khoáng sét tổng hợp ban đầu (LDH hoặc LDO). Do đó, khi áp dụng vào điều kiện xử lý chất ô nhiễm trong điều kiện thực tế, cần xem xét yếu tố bất lợi này (tăng pH sau quá trình xử lý).

### Nhiệt động học hấp phụ

Ảnh hưởng nhiệt độ (10 °C, 30 °C và 40 °C) đến quá trình hấp phụ màu được đánh giá thông qua đường đẳng nhiệt hấp phụ (Hình 7). Hằng số cân bằng  $K_L$  của phương trình Langmuir (Bảng 3 và 4) được áp dụng để tính toán các thông số nhiệt động học hấp phụ ở điều kiện tiêu chuẩn ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  và  $\Delta S^\circ$ ). Sự thay đổi (hay biến thiên) năng lượng tự do Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) được tính từ phương trình (11). Mối quan hệ giữa ba thông số nhiệt động học hấp phụ được chỉ ra theo công thức (12). Sự thay đổi entanpi (enthalpy;

$\Delta H^\circ$ ) và entropi (entropy;  $\Delta S^\circ$ ) được tính toán dựa vào phương trình (13). Mối quan hệ giữa hằng số  $K_C$  và  $K_L$  được thể thể hiện qua công thức (14)<sup>20</sup>.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C^\square \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

$$\ln K_C^\square = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (13)$$

$$K_C^\square = \frac{K_L^\square (L/mol) \times C^\circ (mol/L)}{\gamma} \quad (14)$$

Trong đó:  $K_C$  (L/mol) là hằng số cân bằng được tính dựa vào hằng số  $K_L$  của phương trình Langmuir ( $K_L$ ; L/mol),  $C^\circ$  là nồng độ chất ô nhiễm tại điều kiện tiêu chuẩn (~1 mol/L),  $\gamma$  là hệ số hoạt hóa của chất ô nhiễm (không có đơn vị) và  $R$  là hằng số khí [8,314 J/(mol×K)].

Kết quả (Bảng 5) chỉ ra rằng quá trình hấp phụ màu bởi hai vật liệu composite xảy ra một cách tự nhiên ( $\Delta G^\circ < 0$ ) và không cần sự bổ sung thêm năng lượng (ví dụ như gia nhiệt thêm vào). Giá trị enthalpy ( $\Delta H^\circ < 40$  kJ/mol<sup>21</sup>) chỉ ra rằng cơ chế hấp phụ vật lý (lực

**Bảng 3: Thông số đẳng nhiệt hấp phụ màu MB của vật liệu composite theo phương trình Langmuir, Freundlich và Redlich–Peterson**

| Đơn vị                                      |                            | LDH–SB  |         |         | LDO–SB  |         |         |
|---|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|   |                            | 10 °C   | 30 °C   | 40 °C   | 10 °C   | 30 °C   | 40 °C   |
| 1. Phương trình đẳng nhiệt Langmuir         |                            |         |         |         |         |         |         |
| $Q_{max}$                                   | mg/g                       | 85,1    | 92,2    | 107     | 56,3    | 64,4    | 73,6    |
| $Q_{max}$                                   | mol/kg                     | 0,228   | 0,247   | 0,286   | 0,151   | 0,172   | 0,197   |
| $K_L$                                       | L/mg                       | 4,5E-03 | 5,0E-03 | 5,4E-03 | 4,6E-03 | 4,8E-03 | 4,8E-03 |
| adj-R <sup>2</sup>                          | —                          | 0,996   | 0,995   | 0,995   | 0,997   | 0,996   | 0,997   |
| red- $\chi^2$                               | —                          | 1,44    | 2,24    | 3,08    | 0,448   | 0,792   | 0,811   |
| 2. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich       |                            |         |         |         |         |         |         |
| $K_F$                                       | (L/mg)/(mg/g) <sup>n</sup> | 2,44    | 3,16    | 4,16    | 1,79    | 2,18    | 2,50    |
| n   | —                          | 0,521   | 0,497   | 0,481   | 0,505   | 0,496   | 0,496   |
| adj-R <sup>2</sup>                          | —                          | 0,985   | 0,994   | 0,988   | 0,993   | 0,993   | 0,993   |
| red- $\chi^2$                               | —                          | 5,31    | 2,79    | 7,36    | 1,12    | 1,37    | 2,02    |
| 3. Phương trình đẳng nhiệt Redlich–Peterson |                            |         |         |         |         |         |         |
| $K_{RP}$                                    | L/g                        | 0,406   | 0,700   | 0,677   | 0,342   | 0,429   | 0,453   |
| $a_{RP}$                                    | (L/mg) <sup>g</sup>        | 7,1E-03 | 3,9E-02 | 1,4E-02 | 2,1E-02 | 2,7E-02 | 1,9E-02 |
| g   | —                          | 0,939   | 0,752   | 0,883   | 0,810   | 0,787   | 0,829   |
| adj-R <sup>2</sup>                          | —                          | 0,996   | 0,997   | 0,995   | 0,998   | 0,998   | 0,998   |
| red- $\chi^2$                               | —                          | 1,62    | 1,11    | 3,24    | 0,251   | 0,510   | 0,631   |

liên kết yếu vì độ lớn của  $\Delta H^\circ$  chỉ dao động từ 1,01 đến 19,9 kJ/mol) đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ MB và CR. Quá trình hấp phụ MB và CR bởi LDH–SB là thu nhiệt ( $\Delta H^\circ > 0$ ). Kết quả tương tự ( $\Delta H^\circ > 0$ ) đối với hấp phụ màu MB bởi LDO–SB. Tuy nhiên, quá trình hấp phụ màu CR bởi LDO–SB là tỏa nhiệt ( $\Delta H^\circ < 0$ ). Sự đối lập về dấu enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ) cũng giải thích vì sao LDO–SB hấp phụ CR tốt hơn LDH–SB.

## KẾT LUẬN

Nhóm nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu composite từ vật liệu khoáng sét tổng hợp (LDH) và than sinh học hình cầu (SB) bằng phương pháp thủy nhiệt. Sự hiện diện của các hạt nano (LDH hoặc LDO) trên bề mặt than SB được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (thông qua phân tích SEM). Cấu trúc tinh thể của LDO hoặc LDH trên vật liệu composite được xác định bằng nhiễu xạ tia X (thông qua kết quả phân tích giản đồ XRD). Kết quả phân tích đường đẳng nhiệt hấp phụ khí nitơ chỉ ra rằng vật liệu composite mang đặc tính cấu trúc ít lỗ xốp ( $S_{BET}$  của LDH–SB và LDO–SB là 86,1 m<sup>2</sup>/g và 192 m<sup>2</sup>/g). Giá trị pH<sub>PZC</sub>

của LDH–SB và LDO–SB lần lượt là 8,49 và 10,23.

Quá trình hấp phụ MB và CR bởi hai vật liệu composite bị ảnh hưởng mạnh bởi giá trị pH của dung dịch và đạt hiệu quả cao nhất tương ứng tại pH 10 và pH 3,0. Kết quả động học hấp phụ chỉ ra rằng thời gian hấp phụ đạt cân bằng sau 120 phút đối với màu CR và 300 phút đối với màu MB. Dung lượng hấp phụ tối đa của: (1) LDH–SB là 92,2 mg/g (đối với màu MB) và 266 mg/g (CR) và (2) LDO–SB là 64,4 mg/g (đối với MB) và 795 mg/g (CR). Bởi vì vật liệu composite LDO–SB có khả năng xử lý hiệu quả màu CR trong nước, do đó nó có thể xem xét thay thế than hoạt tính thương mại trong xử lý chất ô nhiễm này.

## LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số: 103.02-2019.54, tên đề tài “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu tiên tiến (cacbon hình cầu/hydroxide cấu trúc lớp kép) ứng dụng trong xử lý nước ô nhiễm”. Nhóm tác giả cũng cảm ơn Ngô Thị Kiều Nữ đã thực hiện một số thí nghiệm trong bài báo.

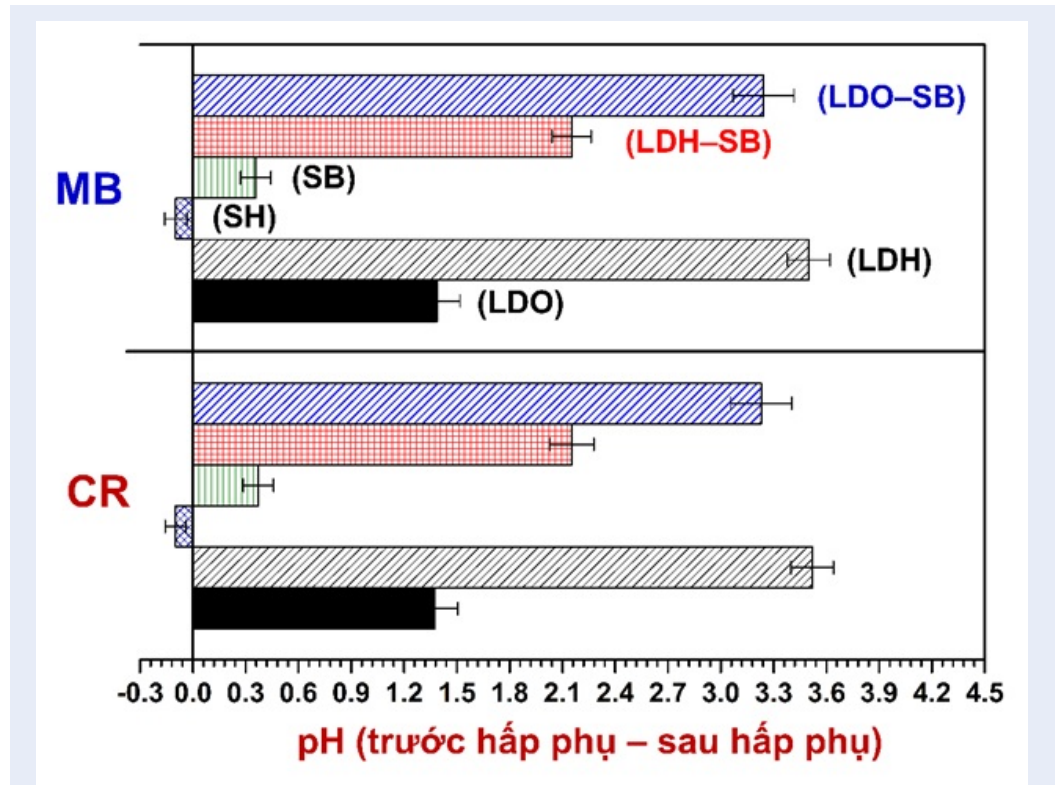
**Bảng 4: Thông số đẳng nhiệt hấp phụ màu CR của vật liệu composite theo phương trình Langmuir, Freundlich và Redlich–Peterson**

| Đơn vị                                      |                            | LDH–SB  |         |         | LDO–SB  |         |         |
|---|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|   |                            | 10 °C   | 30 °C   | 40 °C   | 10 °C   | 30 °C   | 40 °C   |
| 1. Phương trình đẳng nhiệt Langmuir         |                            |         |         |         |         |         |         |
| $Q_{max}$                                   | mg/g                       | 246     | 266     | 298     | 852     | 795     | 780     |
| $Q_{max}$                                   | mol/kg                     | 0,353   | 0,382   | 0,428   | 1,223   | 1,141   | 1,120   |
| $K_L$                                       | L/mg                       | 1,0E-01 | 1,2E-01 | 1,4E-01 | 3,3E-01 | 2,0E-01 | 1,5E-01 |
| adj-R <sup>2</sup>                          | —                          | 0,986   | 0,992   | 0,983   | 0,965   | 0,975   | 0,965   |
| red- $\chi^2$                               | —                          | 93,3    | 65,9    | 178     | 4181    | 2493    | 3252    |
| 2. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich       |                            |         |         |         |         |         |         |
| $K_F$                                       | (L/mg)/(mg/g) <sup>n</sup> | 95,5    | 107     | 116     | 298     | 260     | 254     |
|   | —                          | 0,153   | 0,147   | 0,154   | 0,194   | 0,199   | 0,197   |
| adj-R <sup>2</sup>                          | —                          | 0,969   | 0,962   | 0,969   | 0,938   | 0,955   | 0,970   |
| red- $\chi^2$                               | —                          | 204     | 296     | 317     | 7334    | 4486    | 2745    |
| 3. Phương trình đẳng nhiệt Redlich–Peterson |                            |         |         |         |         |         |         |
| $K_{RP}$                                    | L/g                        | 40,0    | 39,7    | 68,3    | 427     | 287     | 407     |
| $a_{RP}$                                    | (L/mg) <sup>g</sup>        | 0,244   | 0,189   | 0,358   | 0,783   | 0,618   | 1,07    |
| g   | —                          | 0,933   | 0,958   | 0,926   | 0,915   | 0,903   | 0,873   |
| adj-R <sup>2</sup>                          | —                          | 0,997   | 0,990   | 0,999   | 0,986   | 0,997   | 0,996   |
| red- $\chi^2$                               | —                          | 17,9    | 30,5    | 11,1    | 1702    | 284     | 387     |

**Bảng 5: Thông số nhiệt động học hấp phụ màu bởi các vật liệu composite tại các nhiệt độ (283, 303 và 313 K)**

|                               | Hấp phụ MB |                  |                           |                  | Hấp phụ CR |                  |                           |                  |
|-------------------------------|------------|------------------|---------------------------|------------------|------------|------------------|---------------------------|------------------|
|                               | $K_C$      | $\Delta G^\circ$ | $\Delta H^\circ$          | $\Delta S^\circ$ | $K_C$      | $\Delta G^\circ$ | $\Delta H^\circ$          | $\Delta S^\circ$ |
| 1. Vật liệu composite: LDH–SB |            |                  |                           |                  |            |                  |                           |                  |
| 283 K                         | 1671       | -17,5            | 4,36                      | 77,1             | 72885      | -26,3            | 6,42                      | 116              |
| 303 K                         | 1862       | -19,0            | (y = -524x + 9,27)        |                  | 86316      | -28,6            | (y = -772x + 13,9)        |                  |
| 313 K                         | 2004       | -19,8            | (R <sup>2</sup> = 0,989)  |                  | 94955      | -29,8            | (R <sup>2</sup> = 0,997)  |                  |
| 2. Vật liệu composite: LDO–SB |            |                  |                           |                  |            |                  |                           |                  |
| 283 K                         | 1727       | -17,5            | 1,01                      | 65,6             | 231221     | -29,1            | -19,9                     | 32,4             |
| 303 K                         | 1784       | -18,9            | (y = -122x + 7,89)        |                  | 138294     | -29,8            | (y = 2396x + 3,90)        |                  |
| 313 K                         | 1798       | -19,5            | (R <sup>2</sup> = 0,9876) |                  | 101399     | -30,0            | (R <sup>2</sup> = 0,9947) |                  |

Ghi chú: đơn vị của  $\Delta G^\circ$  (kJ/mol),  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) và  $\Delta S^\circ$  (J/mol×K); phương trình Van't Hoff và hằng số  $R^2$  của nó.



**Hình 8:** Sự thay đổi pH sau khi hấp phụ MB và CR bởi các vật liệu ban đầu và composite (pH sau hấp phụ được đo từ thí nghiệm đường đẳng nhiệt hấp phụ màu; giá trị báo cáo được tính trung bình tại các nồng độ màu và nhiệt độ  $\pm$  sai số chuẩn)

## DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

**LDH:** hydroxit lớp kép (layered double hydroxides)  
**LDO:** oxit lớp kép (layered double oxides)  
**SH:** than thủy nhiệt hình cầu (spherical hydrochar)  
**SB:** than sinh học hình cầu (spherical biochar)  
**CR:** màu Congo đỏ (Congo red dye)  
**MB:** màu xanh methylen (methylene blue dye).

## XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam đoan rằng không có xung đột lợi ích trong công bố bài báo “Vật liệu composite từ nano hydroxit (hoặc oxit) lớp kép và than sinh học hình cầu: Ứng dụng trong xử lý màu Congo đỏ và xanh methylen trong nước”.

## ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Tác giả Mai Thuận Triệu trực tiếp làm các thí nghiệm hấp phụ. Tác giả Nguyễn Thanh Đồng và Vũ Thị Mai phân tích giả giải thích đặc tính vật liệu. Tác giả Trần Nguyễn Hải và Nguyễn Duy Đạt chịu trách nhiệm về độ chính xác của các thí nghiệm, đánh giá và xử lý số liệu, giải thích kết quả đạt được và viết bản thảo.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phương LTT. Nghiên cứu điều chế Hydroxit kép dạng lớp trên thể mang Cacbon hoạt tính làm xúc tác cho phản ứng Oxy hóa chất hữu cơ. Luận án Thạc sĩ, trường Đại học Huế, 2017;.
2. Đào TTUC, et al. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu LDHs Ca-Al và tối ưu hóa khả năng hấp phụ Congo Red bằng phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM). Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Trường Đại học Nguyễn Tất Thành, 2020. 11(3): p. 1-15;.
3. Shan R, et al. Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg-Al-layered double hydroxide. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. 21: p. 561-568; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.019>.
4. Meili L, et al. MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. Applied Clay Science, 2019. 168: p. 11-20; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.10.012>.
5. Mallakpour S and Behranvand V. Chapter 19 - Layered double hydroxide polymer nanocomposites for water purification, in Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites, S. Thomas and S. Daniel, Editors. 2020, Woodhead Publishing. p. 781-803; Available from: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101903-0.00019-2>.
6. Vithanage M, et al. Implications of layered double hydroxides assembled biochar composite in adsorptive removal of contaminants: Current status and future perspectives. Science of The Total Environment, 2020. 737: p. 139718; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139718>.
7. Tran HN, et al. Adsorption mechanism of hexavalent chromium onto layered double hydroxides-based adsorbents: A systematic in-depth review. Journal of Hazardous Materials, 2019. 373: p. 258-270; Available from:

- <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.018>.
8. El Gaini L, et al. Removal of indigo carmine dye from water to Mg-Al-CO<sub>3</sub>-calcined layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 161(2): p. 627-632; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.089>.
  9. Nguyen DT, et al. Adsorption process and mechanism of acetaminophen onto commercial activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020. 8(6): p. 104408; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104408>.
  10. Kannan N and Meenakshisundaram M. Adsorption of Congo Red on Various Activated Carbons. A Comparative Study. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002. 138(1): p. 289-305; Available from: <https://doi.org/10.1023/A:1015551413378>.
  11. Huang FC, et al. Preparation of activated carbon using micro-nano carbon spheres through chemical activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014. 45(5): p. 2805-2812; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.08.004>.
  12. Tran HN, et al. Saccharide-derived microporous spherical biochar prepared from hydrothermal carbonization and different pyrolysis temperatures: synthesis, characterization, and application in water treatment. *Environmental Technology*, 2018. 39(21): p. 2747-2760; Available from: <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1365941>.
  13. Phượng NTK, et al. Động học hấp phụ phốt-phát trên vật liệu hydroxit lớp kép (hạt Mg-Al LDH-polyvinyl ancol/alginat). *Vietnam Journal of Chemistry*, 2014. 52(4); Available from: <https://doi.org/10.15625/0866-7144.2014-0003>.
  14. Galvão TLP, et al. Control of crystallite and particle size in the synthesis of layered double hydroxides: Macromolecular insights and a complementary modeling tool. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016. 468: p. 86-94; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.038>.
  15. Tran HN, et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 2017. 120: p. 88-116; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
  16. Trần TH. Tổng hợp và xác định các đặc trưng của một số hydroxide cấu trúc lớp kép ứng dụng trong xử lý môi trường. 2011, Đại học Quốc gia Hà Nội (Luận án Thạc Sĩ);.
  17. Iqbal MM, et al. Effective sequestration of Congo red dye with ZnO/cotton stalks biochar nanocomposite: MODELING, reusability and stability. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2021. 25(2): p. 101176; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.101176>.
  18. Chatterjee S, Lee MM, and Woo MH. Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresource Technology*, 2010. 101(6): p. 1800-1806; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.051>.
  19. Li J, et al. Magnetic polydopamine decorated with Mg-Al LDH nanoflakes as a novel bio-based adsorbent for simultaneous removal of potentially toxic metals and anionic dyes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016. 4(5): p. 1737-1746; Available from: <https://doi.org/10.1039/C5TA09132B>.
  20. Lima EC, et al. CHAPTER 3 - Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment, in *Green Technologies for the Defluoridation of Water*, M. Hadi Dehghani, R. Karri, and E. Lima, Editors. 2021, Elsevier. p. 41-88; Available from: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85768-0.00004-X>.
  21. Chang R and Thoman JW. Intermolecular forces. *Physical Chemistry for Chemical Sciences*, 2014: p. 779-808;

# Composite synthesized from nano layered double hydroxides (or oxides) and spherical biochar: Application for removing Congo red and methylene blue dyes from water

Mai Thuan Trieu<sup>1</sup>, Nguyen Duy Dat<sup>1</sup>, Nguyen Thanh Dong<sup>2</sup>, Vu Thi Mai<sup>3</sup>, Tran Nguyen Hai<sup>4,\*</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

<sup>1</sup>Ho Chi Minh University of Technology and Education, Ho Chi Minh City, Viet Nam

<sup>2</sup>Institute of Environmental Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Viet Nam

<sup>3</sup>Hanoi University of Natural Resources and Environment, Ministry of Natural Resources and Environment, Hanoi, Vietnam

<sup>4</sup>Institute of Fundamental and Applied Sciences, Duy Tan University, Ho Chi Minh City, Vietnam

## Correspondence

**Tran Nguyen Hai**, Institute of Fundamental and Applied Sciences, Duy Tan University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: trannguyenhai@duytan.edu.vn

## History

- Received: 02/7/2021
- Accepted: 19/8/2021
- Published: 03/9/2021

DOI : 10.32508/stdjet.v4iS11.864



## Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



VNU-HCM Press

## ABSTRACT

In this study, a new composite (LDH–SB) was synthesized from layered double hydroxides (LDH) and spherical biochar (SB) through hydrothermal carbonization. LDH–SB was then calcinated at 500 °C to generate another composite (LDO–SB). Under such a temperature, LDH in the surface of LDH–SB was converted to layered double oxides (LDO). Their properties were thoroughly investigated. SEM images confirmed that the nano particles (LDH or LDO) were successfully loaded in the surface of SB. XRD data validated the existence of LDH or LDO in the structure of the composites. The BET surface area of LDH–SB và LDO–SB was 81.7 m<sup>2</sup>/g and 192 m<sup>2</sup>/g. The p*H*<sub>PZC</sub> of LDH–SB and LDO–SB was 8.49 and 10.23. Leaching test demonstrated that two composites exhibited a strong chemical stability within solution pH from 3.0 to 10. The results of pH-dependent adsorption indicated that two composites well adsorbed methylene blue (MB) dye under basic condition (pH 10) and Congo red (CR) dye under acid (pH 3.0). Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics were conducted under batch experiments. The maximum adsorption capacity of the MB<sup>+</sup> cations and CR<sup>-</sup> anions by LDH–SB (92.2 and 266 mg/g) and LDO–SB (64.4 and 795 mg/g, respectively) was calculated from the Langmuir model. LDO–SB exhibited an excellent adsorption capacity towards CR dye in water compared to LDH–SB.

**Key words:** Composite, layered double hydroxides, layered double oxides, spherical biochar, adsorption, Congo red dye, methylene blue dye

**Cite this article :** Trieu M T, Dat N D, Dong N T, Mai V T, Hai T N. **Composite synthesized from nano layered double hydroxides (or oxides) and spherical biochar: Application for removing Congo red and methylene blue dyes from water.** *Sci. Tech. Dev. J. – Engineering and Technology*; 4(S11):S11-S115.