

ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ FUCHSIN ACID TRÊN VẬT LIỆU AL-BENTONITE

Đến tòa soạn 10-05-2024

Nguyễn Lê Mỹ Linh*, Võ Văn Tân

Đại học Sư phạm, Đại học Huế

*Email: nlmlinh@hueuni.edu.vn

SUMMARY

ADSORPTION KINETICS OF FUCHSIN ACID ONTO AL-BENTONITE

In the present work, the Al-bentonite was prepared by the modification of Wyoming bentonite with cation aluminium by ultrasound-assisted cation exchange. X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), and nitrogen adsorption/desorption isotherms were utilized to characterize the modified bentonite. The Al-bentonite was employed for the removal of fuchsin acid from aqueous solution. Fuchsin acid adsorption followed the pseudo-second-order kinetic model. The determined activation energy of this fuchsin acid adsorption was 5.17 kJ/mol.

Keywords: *Al pillared bentonite, fuchsin acid, isotherms, adsorption kinetics*

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu Al-bentonite là sản phẩm của quá trình chèn các polycation aluminium vào bentonite [1-5]. Các polycation này được hình thành trong quá trình thủy phân các cation Al^{3+} trong môi trường kiềm. Sự thủy phân này sẽ thu các cation hydrat Al^{3+} , cation monomer Al, cation polymer Al, cation oligome Al_{13} ... Nhiều tác giả đã chèn vào khoảng giữa các lớp bentonite các ion Keggin Al_{13} bằng phương pháp trao đổi cation [6-8] và có thêm sự hỗ trợ của siêu âm, vi sóng [9-12]. Các công bố cho rằng vật liệu Al-bentonite có diện tích bề mặt lớn nên chúng có nhiều ứng dụng trong lĩnh vực hấp phụ [13-15].

Với sự phát triển nhanh chóng của ngành công nghiệp, vấn đề đáng lo ngại là nước sạch không đạt tiêu chuẩn do các loại chất

ô nhiễm khác nhau gây ra [16]. Chất thải hóa học từ công nghiệp, nông nghiệp và đô thị là những chất gây ô nhiễm nguy hiểm nhất vì chúng gây ung thư và cần phải được xử lý. Trong số các chất gây ô nhiễm, thuốc nhuộm hữu cơ khó xử lý do cấu trúc phức tạp và rất bền hóa học. Fuchsin acid là một loại thuốc nhuộm gây ung thư được sử dụng trong ngành công nghiệp dệt may, thuốc thử trong phòng thí nghiệm và làm chất ức chế ăn mòn [17]. Fuchsin acid trong môi trường nước thường được loại bỏ bằng phương pháp đơn giản nhưng hiệu quả, đó là hấp phụ.

Trong báo cáo này, bentonite Wyoming được chèn chống bằng cation aluminium. Vật liệu thu được dùng làm chất hấp phụ fuchsin acid. Động học hấp phụ fuchsin acid trên vật liệu Al-bentonite cũng sẽ được thảo luận.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

AlCl₃ (Guang zhou, Trung Quốc), NaOH (Xilong, Trung Quốc), bentonite Wyoming (Mỹ), fuchsin acid (Xilong, Trung Quốc).

2.2. Tổng hợp vật liệu

Quy trình tổng hợp Al-bentonite như sau:

- Tổng hợp dung dịch trụ chống: Cho từ từ từng giọt cho đến hết 200 mL dung dịch NaOH 0,1M vào hỗn hợp chứa 100 mL dung dịch Al(NO₃)₃ 0,1M, tiến hành khuấy ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ, sau đó đun cách thủy ở 70 °C trong 7 giờ, để hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 48 giờ.

- Tạo dung dịch huyền phù bentonite: Cho 1 gam bentonite Wyoming hoà tan vào 100 mL nước cất, khuấy mạnh trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng được huyền phù bentonite.

- Tổng hợp Al-bentonite: Cho dung dịch trụ chống vào huyền phù bentonite, khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 30 phút, rồi siêu âm 30 phút. Để dung dịch này trong 48 giờ, sau đó li tâm, lọc rửa sản phẩm bằng nước cất nhiều lần và sấy khô bằng máy sấy ở nhiệt độ 80 °C, thu được vật liệu Al-bentonite

Đặc trưng vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 Advanced Buckler, Đức) với tia phát xạ CuK α , phổ hồng ngoại được đo trên máy FT-IR 8010M (Shimadzu), hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen (BET) bằng thiết bị Tri Star 3000 (Mỹ).

2.3. Động học hấp phụ fuchsin acid trên vật liệu Al-bentonite

Hiệu suất hấp phụ fuchsin acid trên bentonite và Al-bentonite

Cho 0,05 gam bentonite hoặc Al-bentonite tổng hợp được vào 50 mL dung dịch fuchsin acid 100 mg/L, đậy kín và

khuấy bằng máy khuấy ở nhiệt độ phòng trong 4 giờ. Sau khi cân bằng thiết lập, ly tâm loại bỏ chất rắn lấy phần chất lỏng. Nồng độ dung dịch fuchsin acid còn lại được xác định bằng phương pháp UV - VIS ở bước sóng 546 nm. Hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức sau:

$$H\% = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Với C_o và C_e là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng (mg/L) của dung dịch fuchsin acid.

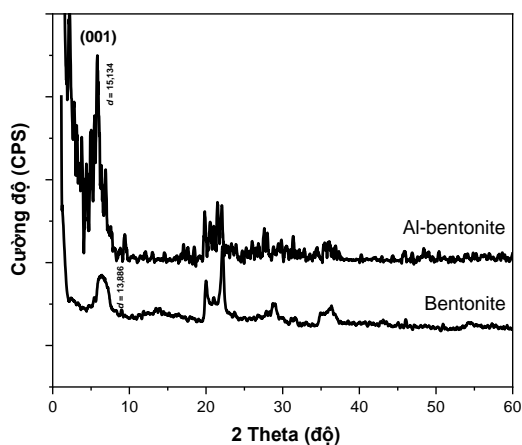
Động học của quá trình hấp phụ fuchsin acid trên vật liệu Al-bentonite.

Cho 0,15 gam chất hấp phụ Al-bentonite vào 250 mL dung dịch fuchsin acid 100 mg/L. Khuấy dung dịch bằng máy khuấy từ và xem đây là thời gian bắt đầu quá trình hấp phụ. Sau những khoảng thời gian xác định 10, 20, 30, 60, 120, 240 phút, lấy 5 mL dung dịch đem ly tâm. Xác định nồng độ dung dịch fuchsin acid còn lại bằng phép đo UV-Vis. Tiến hành làm thí nghiệm ở 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu

Giản đồ XRD của vật liệu Al-bentonite được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Giản đồ XRD của mẫu bentonite Wyoming và Al-bentonite

Mẫu bentonite Wyoming có phổ XRD gồm các peak đặc trưng ở:

- $2\theta = 6,4$ là peak đại diện cho mao quản (khoảng cách d_{001} giữa các lớp), $d_{001} = 13,89$ Å.

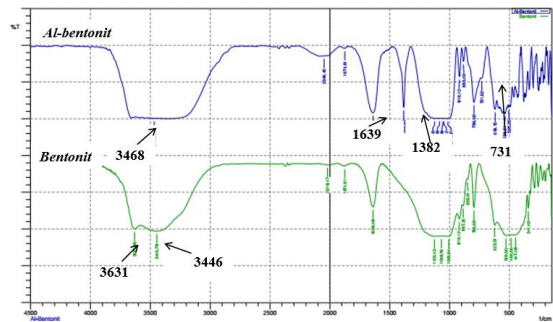
- $2\theta = 12,16^\circ$ và $24,6^\circ$ đại diện cho cao lanh (kaolinite).

- $2\theta = 20,02^\circ$ đại diện cho thạch anh (quartz).

- $2\theta = 28,99^\circ$ đại diện cho calcite (CaCO_3).

Như vậy, trong bentonite Wyoming, ngoài montmorillonite (MMT) ra còn có các khoáng tạp chất khác. Từ hình 1 nhận thấy rằng so với mẫu bentonite ban đầu, mẫu Al-bentonite có sự dịch chuyển peak đại diện cho mao quản về phía 2θ nhỏ hơn, độ rộng của peak thay đổi đáng kể, còn cường độ của peak mạnh hơn. Khoảng cách không gian d_{001} của mẫu Al-bentonite (15,13 Å) lớn hơn mẫu bentonite (13,89 Å). Sự tăng khoảng cách d_{001} là do các cation Al monomer hay cation oligomer Al_{13} đã chèn vào khoảng giữa các lớp của MMT, trao đổi cation với các cation Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ hidrat trong bentonite. Giá trị d_{001} của vật liệu Al-bentonite trong các công bố là khác nhau: 18,6 Å [16], 15,44 Å, 18,16 Å, 17,33 Å [6]. Với giá trị d_{001} thu được trong nghiên cứu này, chúng tôi cho rằng các cation monomer Al hay cation polymer Al có kích thước bé hơn cation Al_{13} (khoảng 9,0 Å) đã chèn vào khoảng giữa các lớp của MMT. Ngoài ra, từ giản đồ XRD, các peak đặc trưng cho pha $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hay $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ không xuất hiện, chứng tỏ các hydroxide và oxide dạng tinh thể này không hình thành trong quá trình tổng hợp vật liệu.

Hình 2 trình bày phổ hồng ngoại IR của mẫu bentonite Wyoming và Al-bentonite.



Hình 2. Phổ IR của bentonite Wyoming và Al-bentonite

Phổ IR của các mẫu Al-bentonite và bentonite tương tự nhau. Với mẫu bentonite ban đầu, peak hấp thụ ở 3631 cm^{-1} đặc trưng cho dao động trị nhóm OH liên kết với các cation Al^{3+} , Mg^{2+} trong mạng bát diện [6, 8]. Peak này ở mẫu Al-bentonite chuyển về tần số thấp hơn 3468 cm^{-1} . Điều này cho thấy dao động của nhóm OH cấu trúc bị ảnh hưởng bởi hàm lượng và bản chất của các cation ở giữa khoảng giữa các lớp của MMT. Peak đặc trưng cho dao động biến dạng $\delta_{\text{H-O-H}}$ của nước hấp phụ vật lý và nước giữa các lớp của MMT ở 1639 cm^{-1} ở mẫu bentonite có cường độ yếu hơn mẫu Al-bentonite, chứng tỏ hàm lượng H_2O trong bentonite tăng do các cation hidrat ở khoảng giữa các lớp của MMT đã bị thay thế bởi các cation hidrat monomer Al hay polymer Al. Với sự xuất hiện peak mới ở 731 cm^{-1} với cường độ yếu đặc trưng cho dao động Al-O trong Al-OH [6] cho thấy cation monomer Al hay polymer Al đã chèn vào khoảng giữa của MMT nhưng với hàm lượng không nhiều. Nhận định này phù hợp với kết quả phân tích XRD ở trên. Ở mẫu Al-bentonite có peak hấp thụ mới ở 1382 cm^{-1} đặc trưng cho dao động nhóm NO_3^- . Kết quả này cho thấy vật liệu Al-bentonite có các cation aluminium nằm ngoài khoảng giữa các lớp của MMT, và các anion NO_3^- đóng vai trò cân bằng điện tích với các cation aluminium.

Bentonite Wyoming và Al-bentonite được đặc trưng thêm bởi phương pháp hấp phụ

- khử hấp phụ nitrogen. Diện tích bề mặt của Al-bentonite và bentonite Wyoming lần lượt là 125,68 m²/g và 84,2 m²/g. Việc chèn các cation aluminium vào bentonite làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu ban đầu.

3.2. Động học quá trình hấp phụ fuchsin acid trên vật liệu Al-bentonite

Trong phần này, chúng tôi đã khảo sát sơ bộ về khả năng hấp phụ fuchsin acid của bentonite Wyoming và Al-bentonite trong điều kiện như nhau: nồng độ dung dịch fuchsin acid 100 mg/L, khối lượng chất hấp phụ 0,05 g, nhiệt độ phòng. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ fuchsin acid của mẫu Al-bentonite (84,3 %) lớn hơn so với mẫu bentonite Wyoming (38,7%). Điều này được giải thích là do bề mặt bentonite chủ yếu chứa các nhóm silanol kém hoạt động nên khả năng hấp phụ fuchsin acid thấp. Sau khi chèn các cation aluminium vào khoảng giữa các lớp của MMT, diện tích bề mặt vật liệu tăng (và khoảng cách không gian d_{001} lớn nên khả năng hấp phụ fuchsin acid tăng. Trên cơ sở khảo sát sơ bộ sự hấp phụ fuchsin acid trên bentonite và Al-bentonite, nghiên cứu động học hấp phụ fuchsin acid sẽ được khảo sát trên vật liệu Al-bentonite.

Mô hình động học của quá trình hấp phụ

Phương trình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 được sử dụng để mô tả quá trình hấp phụ fuchsin acid trên vật liệu Al-bentonite:

- Phương trình động học biểu kiến bậc nhất:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2)$$

- Phương trình động học biểu kiến bậc hai:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (3)$$

Trong đó, q_e và q_t (mg/g) là dung lượng hấp phụ (DLHP) ở thời điểm cân bằng và

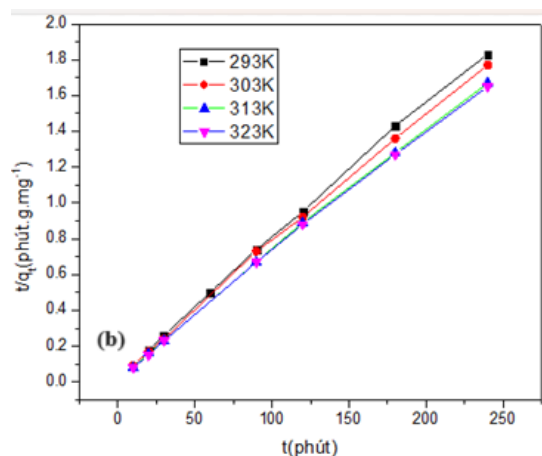
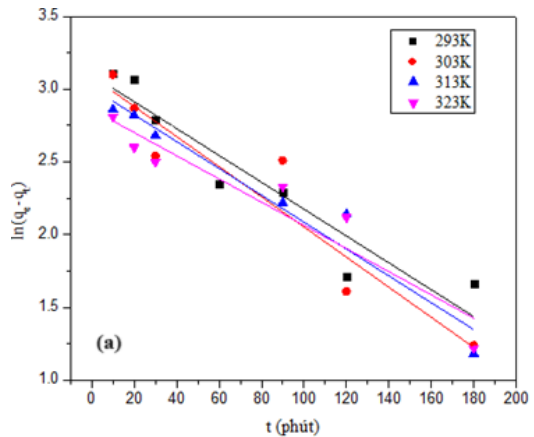
thời điểm t bất kỳ, k_1 (phút⁻¹), k_2 (mg/g.phút) là các hằng số.

q_t được tính theo phương trình:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m} \text{ (mg / g)} \quad (4)$$

Trong đó: C_o và C_t (mg/L) là nồng độ dung dịch fuchsin acid ở thời điểm ban đầu và thời điểm t , V (L) là thể tích dung dịch fuchsin acid, m (g) là khối lượng chất hấp phụ (Al-bentonite).

Hình 3a và 3b là đồ thị mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 của sự hấp phụ fuchsin acid ở các nhiệt độ khác nhau trên vật liệu Al-bentonite.



Hình 3. Đồ thị mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (a) và bậc 2 (b) của sự hấp phụ fuchsin acid trên vật liệu Al-bentonite ở các nhiệt độ khác nhau

Các tham số động học của phương trình được tóm tắt ở bảng 1.

Trong khoảng nhiệt độ khảo sát, giá trị R^2 của mô hình động học bậc 2 lớn hơn so với mô hình động học bậc 1 đối với sự hấp phụ fuchsin acid trên vật liệu Al-bentonite. Dựa vào giá trị R^2 và sự khác biệt q_e tính toán theo hai mô hình so với q_e thực nghiệm, mô hình động học bậc 2 phù hợp hơn mô hình động học bậc 1. Ngoài ra, nhận thấy giá trị k_2 tăng theo nhiệt độ khảo sát nên năng lượng hoạt hóa của quá trình hấp phụ fuchsin acid trên Al-bentonite sẽ được tính toán theo phương trình Arrhenius:

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (5)$$

Trong đó: E_a là năng lượng hoạt hóa; k_2 là hệ số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc 2; A là thừa số tần số, tỉ lệ với số tâm hấp phụ.

Bảng 1. Các tham số của phương trình động học biểu kiến bậc 1, bậc 2 của sự hấp phụ fuchsin acid ở các nhiệt độ khác nhau trên vật liệu Al-bentonite

T (K)	q_e (tn) (mg/g)	Phương trình động học bậc 1			Phương trình động học bậc 2		
		k_1 (phút ⁻¹)	q_e (tt) (mg/g)	R^2	k_2 (mg/g.phút)	q_e (tt) (mg/g)	R^2
293	131,30	0,0092	22,19	0,906	$1,596.10^{-3}$	131,58	0,999
303	135,70	0,0103	21,87	0,905	$1,719.10^{-3}$	136,99	0,999
313	143,42	0,0092	21,73	0,928	$1,815.10^{-3}$	142,86	0,999
323	145,08	0,0080	17,48	0,905	$1,951.10^{-3}$	144,93	0,999

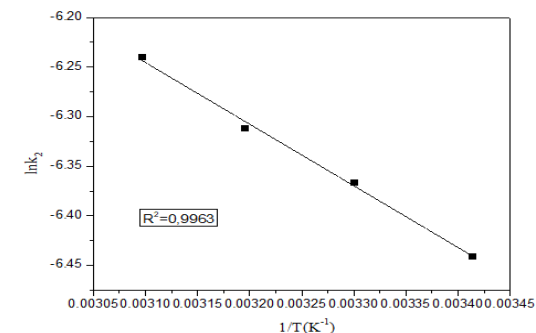
q_e (tn): dung lượng hấp phụ cân bằng tính theo nồng độ đầu và nồng độ cân bằng

q_e (tt): dung lượng hấp phụ cân bằng tính theo phương trình động học

4. KẾT LUẬN

Các kết quả đặc trưng của vật liệu Al-bentonite bằng các phương pháp XRD, IR cho thấy vật liệu Al-bentonite có khoảng cách không gian d_{001} tăng so với MMT ban đầu, các cation aluminium đã chèn vào bentonite. Vật liệu Al-bentonite thu được có bề mặt riêng 125,68 m²/g. Sự hấp phụ fuchsin acid trên Al-bentonite tuân

theo mô hình động học biểu kiến bậc 2. Năng lượng hoạt hóa của sự hấp phụ fuchsin acid tính được là 5,17 kJ/mol.



Hình 4. Sự phụ thuộc $\ln k_2$ vào $1/T$ của sự hấp phụ fuchsin acid trên vật liệu Al-bentonite

Từ hình 4, năng lượng hoạt hóa của quá trình hấp phụ fuchsin acid trên vật liệu Al-bentonite tính được là 5,17 kJ/mol. Giá trị E_a không lớn nên chúng tôi cho rằng quá trình hấp phụ fuchsin acid trên vật liệu Al-bentonite chủ yếu mang bản chất vật lý (do tương tác tĩnh điện).

theo mô hình động học biểu kiến bậc 2. Năng lượng hoạt hóa của sự hấp phụ fuchsin acid tính được là 5,17 kJ/mol.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Nooshin Nouri, Mahboubeh Tasviri, Sohrab Z, (2023). Effect of poly(vinyl alcohol) on catalytic performance of Al-Pillared clay in alkylation of aromatic

- hydrocarbons with olefins. *Engineering Chemistry Research*, **62(17)**, 6612-6625.
- [2] Shin Y-S., Oh S-G., Ha B-, (2003). Pore structures and acidities of Al-pillared montmorillonite. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **20(1)**, 77-82.
- [3] Sánchez A., Montes M., (1998). Influence of the preparation parameters (particle size and aluminium concentration) on the textural properties of Al-pillared clays for a scale-up process", *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**, 117-125.
- [4] Oscar M., Julio L., Carmen P. Carmen B., Fernando G., (2006). Characterization and catalytic properties of montmorillonite pillared with aluminum/lanthanum. *Applied Catalysis A: General*, **314**, 23-31.
- [5] Ma L., Zhu J., He H., Tao Q., Zhu R., WeiShen, Benny Theng K.G., (2014). Al₁₃-pillared montmorillonite modified by cationic and zwitterionic surfactants: A comparative study. *Applied Clay Science*, **101**, 327-334.
- [6] Altunlu M., Yapar S., (2007). Effect of OH⁻/Al³⁺ and Al³⁺ /clay ratios on the adsorption properties of Al-pillared bentonites. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **306**, 88-94.
- [7] Bertella F., Sibebe B.C. P., (2015). Pillaring of bentonite clay with Al and Co. *Microporous and Mesoporous Materials*, **201**, 116-123.
- [8] Shin Y-S., Oh S-G., Ha B-H, (2003). Pore structures and acidities of Al-pillared montmorillonite. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **20(1)**, 77-82.
- [9] Gao Y., Li W., Sun H., Zheng Z., Cui X., Wang H., Meng F., (2014). A facile in situ pillaring method-the synthesis of Al-pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*, **88-89**, 228-232.
- [10] Guo H., Jing X., Zhang L., Wang J., (2007). Preparation of inorganic-organic pillared montmorillonite using ultrasonic treatment. *Journal of Materials Science*, **42**, 6951-6955.
- [11] Katdare S. P., Ramaswamy V., Ramaswamy A.V., (2000). Factors affecting the preparation of alumina pillared montmorillonite employing ultrasonics. *Microporous and Mesoporous Materials*, **37**, 329-336.
- [12] Trương Đình Đức, Nguyễn Văn , (2011). Nghiên cứu tổng hợp sét chống nhôm và khảo sát sự hấp phụ ion Cd²⁺ của chúng trong nước. *Tạp chí Hóa học*, **49(4)**, 409-412.
- [13] Banković P., Milutinović-Nikolić A., Mojović Z., Jović-Jovičić N., Žunić M., Dondur V., Jovanović D., (2012). Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. *Applied Clay Science*, **58**, 73-78.
- [14] Jalil M. E. R. J., Vieira R. S., Azevedo D., Baschini M., Sapag K., (2013). Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays. *Applied Clay Science*, **71**, 55-63.
- [15] Zonghua Qin, Peng Yuan, Jianxi Zhu, Hongping He, Dong Liu, Shuqin Yang, (2010). Influences of thermal pretreatment temperature and solvent on the organosilane modification of Al₁₃-intercalated/Al-pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*, **50**, 546-553.
- [16] Yuan-feng Hao, Liang-guoYan, Hai-qinYu, Kun Yang, Shu-junYu, Ran-ran Shan, Bin Du, (2014). Comparative study on adsorption of basic and acid dyes by hydroxy-aluminum pillared bentonite. *Journal of Molecular Liquids*, **199**, 202-207.
- [17] A. Annam Renita, D. Joshua Amarnath, Shanthana Lakshmi Duraikannu, (2021). Synthesis of peanut-shell magnetized biocarbon for acid fuchsin dye removal. *Materials Today: Proceedings*, **43(5)**, 3075-3078.