

CATEGORY	Page
1- Metal-Organic Framework Cu ₂ (OBA) ₂ (BPY) as efficient catalyst for C–O bond formation via oxidative cross-coupling reaction of benzaldehyde and 1,4-dioxane - Huynh Quoc Thai, Nguyen Thi Ngoc Tran, Ha Thanh My Phuong, Dang Huynh Giao, Doan Hoai Son, Phan Thanh Son Nam	2
2- Well-defined rod coil diblock copolymers based on poly(3-hexylthiophene) and poly(methyl methacrylate) via metal-free atom transfer radical polymerization - Nguyen Huu Tam, Tran Minh Hoan, Truong Thu Thuy, Nguyen Tran Ha	10
3- Study the effects of reaction parameter on degradation of janus green B by using nano zinc oxide loaded on activated carbon - Pham Quang Minh, Nguyen Thi Van, Vu Anh Tuan	16
4- Improved photocatalytic activity of ZnO by modification with CuO - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Tran Thi Thanh Cam, Pham Thi Trinh, Nguyen Thi Lan, Nguyen Van Nghia, Tran Thi Thu Phuong, Vo Vien	23
5- Study on preparation of TiO ₂ Sol using TiCl ₄ as a Precursor for catalytic applications - Pham Minh Tu, Do Manh Hung, Au Thi Hang, Nguyen Bich Ngoc, Vu Thi Thu Ha	30
6- Synthesis of TiO ₂ -V ₂ O ₅ composites for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation - Le Thi Thanh Thuy, Nguyen Anh Thoang, Le Si	36
7- Synthesis and photocatalytic activity of magnetic Fe ₃ O ₄ -ZnO composite - Tran Thi Phuong Hong, Nguyen Thi Hong Nhung, Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vo Vien	43
8- Synthesis of Fe-MIL-101 material and evaluation of photocatytic activity under visible light - Huynh Thi Minh Thanh, Tran Ngoc Tuyen, Dinh Quang Khieu	49
9- Study on phenol adsorption onto Fe-MIL101 in aqueous solution - Tran Ngoc Tuyen, Nguyen Duc Vu Quyen, Ha Thi Thu Hoai, Nguyen Thanh Tan, Huynh Thi Minh Thanh	54
10- Study on the preparation of activated carbon from coffee husk toward the adsorption of dye in aqueous solution - Ta Huu Son, Le Van Khu, Luong Thi Thu Thuy	61
11- Study on building Sylop graph of H ₂ S after activated carbon layer - Bui Van Tai, Hoang Trung Hieu	67
12- Research on column adsorption of Pb ²⁺ by hydroxyapatite granules - Le Thi Duyen, Le Thi Phuong Thao, Do Thi Hai, Vo Thi Hanh, Pham Tien Dung, Pham Thi Nam, Nguyen Thi Thom, Cao Thi Hong, Le Thi Sau, Dinh Thi Mai Thanh	71
13- Synthesis, structural characterization and adsorption capacity of H-δ-MnO ₂ - Dang Thi To Nu, Nguyen Thi My Duyen, Cao Van Hoang, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Phi Hung	80
14- Study on catalyst based on CuO modified with Boron applied for selective oxidation of propylene to acrolein - Pham Thi Mai Phuong, Vu Quoc Quan, Le Minh Thang	86
15- Immobilization of glucose oxidase onto core-shell structure materials Fe ₃ O ₄ NP@SiO ₂ and testing it's catalytic activity - Hoang Ngoc Anh Nhan, Nguyen Ba Trung	92
16- Preparation of bio-char from Acacia Sawdust and Sugarcane bagasse for Solid acid Catalyst Fabrication - Le Quang Dien, Nguyen Trung Thanh, Nguyen Thanh Long, Nguyen Thi Nhi, Nguyen Minh Chau, Nguyen Hoang Chung	98
17- Synthesis of alkanolamide nonionic surfactant using used cooking oil - Tran Thi Thanh Ngoc, Nguyen Thanh Nhat, Bui Tan Nghia	105
18- Mathematical model and simulation of a heterogeneous catalytic reactor for reforming process of heavy gasoline - Nguyen Huu Duong, Vu Hong Thai	111
19- Synthesis of adsorbed materials from Bentonite Co Dinh – Thanh Hoa, Application for removal of ammonium in water treatment - Truong Quoc Anh, Mai Van Tien, Bui Thi Thu	116
20- Study on preparation of nano-ZIF-67 in ethanol - Le Van Duong, Dinh Quang Toan, Pham Thu Huong, Le Ngoc Duong, Nguyen Thi Xuan, Ninh Thi Phuong, Ta Ngoc Don	122
21- Hydropolymerization of ethylene - A future manufacture of fuel production - Nguyen Quang Minh, Dao Quoc Tuy	128



Tổng hợp, đặc trưng và khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu H- δ -MnO₂ Synthesis, structural characterization and adsorption capacity of H- δ -MnO₂

Đặng Thị Tố Nữ^{1,*}, Nguyễn Thị Mỹ Duyên¹, Cao Văn Hoàng¹, Nguyễn Thị Liễu¹, Nguyễn Phi Hùng^{1,2}

¹Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn, ²Viện nghiên cứu sư phạm và khoa học giáo dục (IPES), Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định.

*Email: dangthitonu@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 04/7/2018

Accepted: 19/7/2018

Keywords:

Solid-state reaction, K- δ -MnO₂,
H- δ -MnO₂, Adsorption,
Methylene blue

ABSTRACT

The H- δ -MnO₂ material was synthesized through proton exchange for K-containing δ -MnO₂ (K- δ -MnO₂) nanoparticles prepared by solid-state reaction. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), and nitrogen adsorption-desorption measurements (BET). The effects of contact time, initial pH, adsorbent dosage and initial concentration of dye were investigated. The adsorption of methylene blue (MB) as a model organic pollutant on the obtained material, is also followed by Langmuir and Freundlich adsorption isotherm. The high adsorption capacity of H- δ -MnO₂ for MB ($q_{\max} = 185.5$ mg/g) shows this material can be used as an effective adsorbent for dye wastewater treatment.

Giới thiệu chung

Nước thải từ các xí nghiệp, nhà máy sản xuất giấy, nhuộm, thuốc da, ... thường bị ô nhiễm bởi các chất phẩm màu. Những chất này thường bền, khó phân hủy, chúng tồn tại trong nước có thể làm giảm hoạt động quang hợp của các sinh vật sống trong nước và gây ra các vấn đề mất cân bằng thủy sinh [1]. Xanh metylen (MB, methylene blue), một chất nhuộm cation, được sử dụng phổ biến nhất làm chất tạo màu cho bông, len và lụa. Nó có một số tác động tiêu cực đến con người và động vật; chẳng hạn như kích ứng miệng, họng, thực quản và dạ dày với các triệu chứng buồn nôn, khó chịu ở bụng, nôn mửa và tiêu chảy. Do đó, việc loại bỏ thuốc nhuộm MB khỏi nước thải là rất cần thiết.

MnO₂ là một trong những oxit của mangan được ứng

dụng rộng rãi trong thực tiễn. Phụ thuộc vào sự sắp xếp của đơn vị cấu trúc tạo nên chúng là khối bất diện MnO₆, MnO₂ có thể tồn tại dưới một số dạng cấu trúc khác nhau (α -, β -, γ -, δ -, ϵ -...). Khác với các dạng α -, β -, γ -, trong đó MnO₂ có cấu trúc kiểu đường hầm, δ -MnO₂ là oxit có cấu trúc lớp với khoảng cách giữa các lớp $d = 7$ Å [2]. Khoảng cách này đủ lớn để giữ các ion khách như K⁺, MB⁺ trong các nghiên cứu trước đây [3,4] và tạo cho các ion giữa các lớp di chuyển dễ dàng mà không gây ra sự thay đổi cấu trúc. Liu Y. và cộng sự đã báo cáo rằng sự trao đổi cation như các ion K⁺ với H⁺ trong cấu trúc pha δ -MnO₂ đã làm tăng sự hấp phụ methyl da cam [5]. Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi trình bày phương pháp tổng hợp vật liệu K- δ -MnO₂ thông qua phản ứng nung pha rắn giữa KMnO₄ với (NH₄)₂C₂O₄.H₂O, sau đó trao đổi ion K⁺ với H⁺. Vật liệu H- δ -MnO₂ được khảo sát khả năng hấp phụ với MB ở các khía cạnh sau: ảnh hưởng của các

yếu tố thời gian hấp phụ, pH của dung dịch, khối lượng chất hấp phụ; nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ MB của vật liệu.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất: kali pemanganat (KMnO_4); axit nitric (HNO_3 0,7 M), amoni oxalat ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); xanh metylen ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$);

2.1. Tổng hợp vật liệu

Nung KMnO_4 và $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ theo tỉ lệ số mol 1:1,2 ở nhiệt độ, 550°C , trong thời gian 3 h. Vật liệu thu được siêu âm 30 phút với nước cất, và lọc rửa đến pH = 7, sau đó sấy khô ở 60°C . Sau 24 h, vật liệu đem cho khuấy với dung dịch HNO_3 0,7 M ở 60°C trong thời gian 90 phút. Lọc rửa đến pH = 7 với nước cất và sấy khô ở 60°C .

2.2. Đặc trưng vật liệu

Vật liệu tổng hợp được đặc trưng cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Hình thái bề mặt và thành phần hóa học của vật liệu rắn được phân tích bằng ảnh SEM – EDS. Diện tích bề mặt, thể tích và kích thước lỗ xốp được đặc trưng bằng phương pháp BET.

2.3. Thí nghiệm khảo sát hấp phụ

Các thí nghiệm được tiến hành với 50 mL dung dịch MB có nồng độ và pH thích hợp trong cốc 100 mL có chứa lượng H- δ - MnO_2 xác định. Các cốc này được khuấy đều trên máy khuấy từ với tốc độ khuấy 150 rpm ở nhiệt độ phòng. Tại các khoảng thời gian nhất định, hút lấy 6 mL hỗn hợp trên và ly tâm (tốc độ 6000 rpm trong 15 phút) để tách pha rắn và lỏng. Phần dung dịch ở phía trên sau ly tâm được xác định lại nồng độ. Hiệu suất hấp phụ (H%) của H- δ - MnO_2 được xác định bằng cách so sánh nồng độ của MB trước và sau khi bị hấp phụ. Nồng độ của các dung dịch MB được xác định bằng phương pháp đo quang UV-VIS ở bước sóng 662,5 nm trên máy UV2450- Shimadzu, Nhật Bản. pH ban đầu của dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0,1 M hoặc HCl 0,1 M. Các giá trị pH được xác định bằng máy đo pH HI-Hana. Mỗi thí nghiệm được làm ba lần để thu được số liệu chính xác. Hiệu suất loại bỏ MB (H%) và dung lượng hấp phụ MB của vật liệu sau các thời điểm t (q_t) được xác định theo phương trình (1) và (2).

$$H = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

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

Trong đó: C_0 , C_e và C_t là nồng độ ban đầu, nồng độ tại trạng thái cân bằng và nồng độ tại thời điểm t của MB (mg/L); q_t là dung lượng chất hấp phụ tại thời điểm t (mg/g); m là khối lượng H- δ - MnO_2 sử dụng (g); V là thể tích dung dịch MB sử dụng (L).

2.4. Đẳng nhiệt hấp phụ

Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich được sử dụng rộng rãi để mô tả sự phân bố của các phân tử chất bị hấp phụ giữa pha lỏng và pha rắn tại trạng thái cân bằng. Phương trình đẳng nhiệt Langmuir (3) và phương trình đẳng nhiệt Freundlich (4) được đưa ra tương ứng dưới đây:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (3)$$

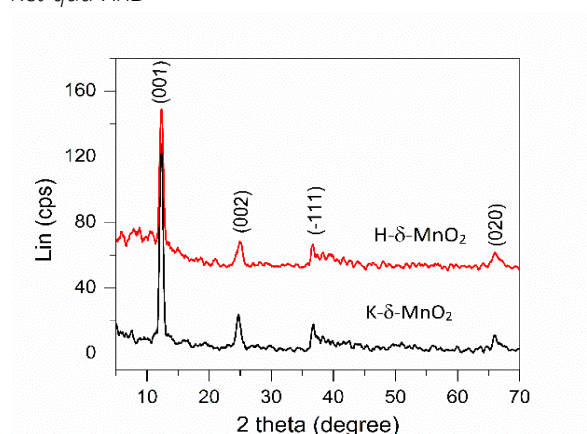
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (4)$$

Trong đó: K_L là hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir (L/mg); q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); q_m là dung lượng hấp phụ cực đại của chất hấp phụ (mg/g); C_e là nồng độ dung dịch hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L), n_F là hằng số chỉ cường độ hấp phụ và K_F (mg/g) là hằng số cân bằng hấp phụ Freundlich.

Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng vật liệu

Kết quả XRD



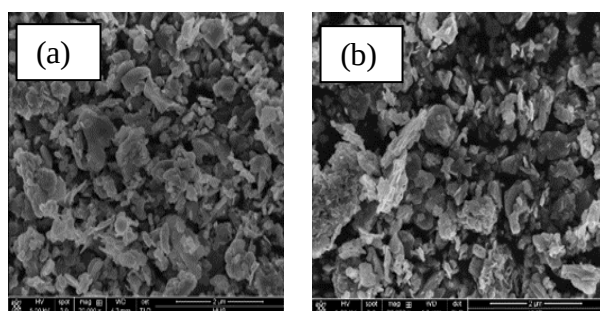
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của K- δ - MnO_2 và K- δ - MnO_2

Vật liệu δ - MnO_2 được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày ở hình 1. Từ

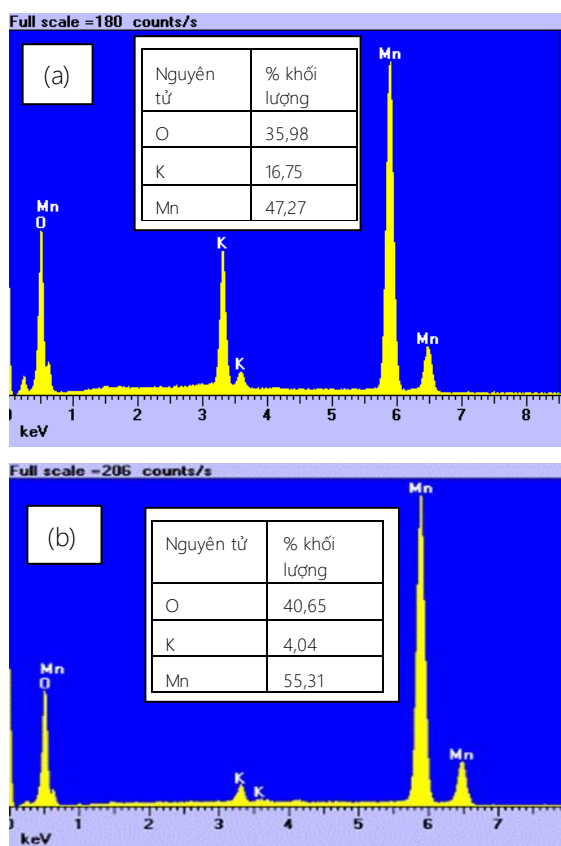
giản đồ nhiễu xạ tia X ở hình 1 chứng tỏ sự hình thành $\delta\text{-MnO}_2$ với cấu trúc lớp nano 2D mong muốn với sự xuất hiện các pic tại các vị trí 2θ lần lượt là ở vị trí $2\theta = 12,37^\circ$; $25,07^\circ$; $36,89^\circ$ và $66,02^\circ$ tương ứng với các mặt (001), (002), (-111) và (020) của $\delta\text{-MnO}_2$ [3,5-7]. Mặc dù, cường độ pic của hai mẫu tương đối hơi khác nhau nhưng cấu trúc $\delta\text{-MnO}_2$ vẫn còn nguyên vẹn. Như vậy việc thay H^+ không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của vật liệu.

Kết quả SEM và EDS

Hình thái của các mẫu $\delta\text{-MnO}_2$ qua ảnh SEM (hình 2) cho thấy các $\delta\text{-MnO}_2$ có hình vảy, mảnh, tạo các khối xếp có cấu trúc lớp chồng lên nhau.



Hình 2. Ảnh SEM của K- $\delta\text{-MnO}_2$ (a) và H- $\delta\text{-MnO}_2$ (b)



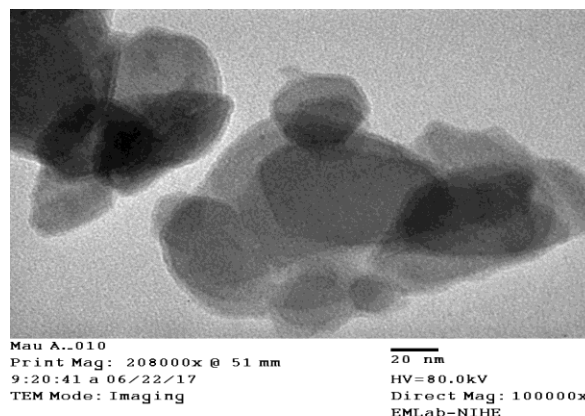
Hình 3: Phổ EDS của K- $\delta\text{-MnO}_2$ (a) và H- $\delta\text{-MnO}_2$ (b)

Từ kết quả phân tích EDS (hình 3), lượng K trong mẫu K- $\delta\text{-MnO}_2$ chiếm 16,75% và mẫu H- $\delta\text{-MnO}_2$ chiếm

4,04%, điều này chứng tỏ rằng các cation K^+ trong cấu trúc lớp $\delta\text{-MnO}_2$ đã được loại bỏ đáng kể sau khi xử lý với acid.

Kết quả TEM

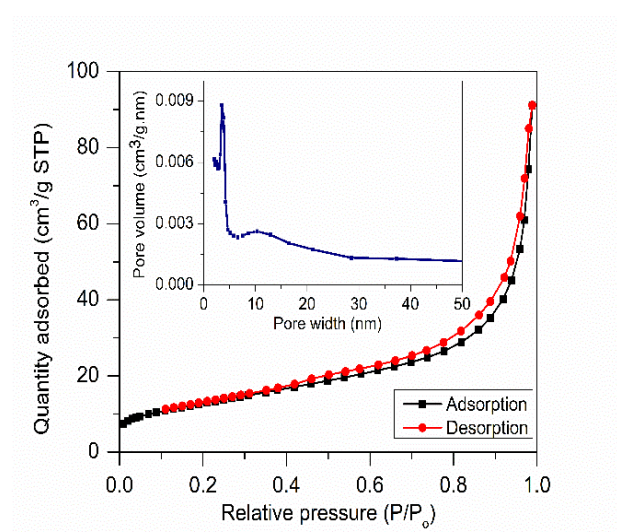
Hình thái và kích thước nanocủa vật liệu H- $\delta\text{-MnO}_2$ được đặc trưng rõ ràng hơn qua ảnh TEM ở hình 4 với dạng vi tinh thể gồm nhiều hạt nhỏ kết tụ lại với nhau, các hạt có kích thước từ 20 nm - 300 nm.



Hình 4: Ảnh TEM của vật liệu H- $\delta\text{-MnO}_2$

Kết quả BET

Mẫu H- $\delta\text{-MnO}_2$ được đặc trưng theo phương pháp BET, kết quả thu được thể hiện trên hình 5, đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ theo kiểu IV có vòng trễ dạng H3 với phạm vi áp suất tương quan từ 0,45 - 1 của vật liệu mao quản trung bình [8]. Diện tích bề mặt riêng theo BET là $46,32 \text{ m}^2/\text{g}$, kích thước lỗ xốp trung bình 13,24 nm và thể tích lỗ xốp trung bình là $0,137 \text{ cm}^3/\text{g}$.



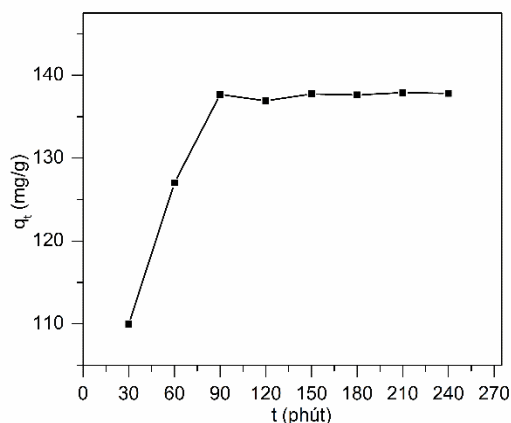
Hình 5: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 của H- $\delta\text{-MnO}_2$ (hình chèn bên trong là đường phân

bố kích thước lỗ xốp hấp phụ BJH)

3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ MB trong dung dịch nước trên H- δ -MnO₂

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

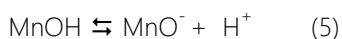
Mối quan hệ giữa thời gian hấp phụ và dung lượng hấp phụ MB của vật liệu H- δ -MnO₂ được thể hiện trong hình 6. Dung lượng hấp phụ của vật liệu tăng nhanh ở giai đoạn đầu, sau đó chậm dần và đạt cân bằng trong thời gian 90 phút. Vì vậy, thời gian hấp phụ được giữ cố định 90 phút cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 6: Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ MB trên H- δ -MnO₂ (lượng chất hấp phụ: 0,2 g/L; nồng độ MB ban đầu 49,9 mg/L, pH = 6,0)

3.2.2. Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH dung dịch MB đến dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ MB được trình bày trong bảng 1. Kết quả cho thấy, khi pH của dung dịch tăng từ 3,5 đến 9,5 thì dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ giảm. Điều này chứng tỏ H- δ -MnO₂ thể hiện khả năng loại bỏ MB trong môi trường axit trung bình tốt hơn trong môi trường bazơ trung bình. Ở đây, việc loại bỏ MB khỏi dung dịch xảy ra do sự kết hợp của nhiều cơ chế, cơ chế chính là sự hấp phụ. Điện tích của chất bị hấp phụ và chất hấp phụ thường phụ thuộc vào pH của dung dịch nên cũng ảnh hưởng đến sự trao đổi ion H⁺. Sự hấp phụ xảy ra ở bề mặt chất hấp phụ và sự chèn MB vào giữa các lớp bát diện. Trong quá trình hấp phụ xảy ra sự trao đổi giữa ion H⁺ và MB⁺, điều này thể hiện ở sự thay đổi pH của dung dịch MB sau quá trình hấp phụ. Các nhóm chức hydroxyl trên bề mặt MnO₂ tồn tại cân bằng acid-bazơ như sau [9]:



Và sự hình thành phức monodentate xảy ra như sau:



Như vậy, sự hấp phụ MB lên vật liệu còn do sự tạo phức.

Điểm điện tích không (pH_{PZC}) của vật liệu nhỏ hơn 2 [10] nên bề mặt vật liệu tích điện dương ở pH < 2 và tích điện âm khi pH > 2. Điều kiện thí nghiệm pH từ 3,5 đến 9,5 thì bề mặt H- δ -MnO₂ tích điện âm. Sự hấp phụ cation sẽ thuận lợi khi bề mặt vật liệu tích điện âm do lực hút tĩnh điện tăng.

Bảng 1: Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ MB của vật liệu (lượng chất hấp phụ: 0,2 g/L; nồng độ MB ban đầu 50,3 mg/L)

pH đầu	pH sau	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	H%
3,5	3,93	16,5	169,0	67,2
4,5	5,85	17,2	165,5	65,9
6,0	6,13	17,6	163,5	65,1
7,05	6,31	17,7	163,0	64,9
7,5	6,37	20,9	147,0	58,4
8,5	6,42	22,3	140,0	55,7
9,5	6,93	23,6	133,5	53,1

MB là thuốc nhuộm bazơ dạng cation, sự có mặt lượng dư các ion H⁺ đã proton hóa điện tích dương trên MB (MBH²⁺). Sự proton hóa các điện tích bề mặt bởi các ion H⁺ nâng cao trường tĩnh điện giữa MB và bề mặt của MnO₂, chính điều này đã làm tăng hiệu suất loại bỏ MB ở pH thấp [4]. Khi pH tăng, mật độ điện tích âm bề mặt lớn hơn thì lực đẩy tĩnh điện giữa MB⁺ và bề mặt MnO₂ giảm, thuận lợi cho sự hấp phụ tĩnh điện và sự tạo phức bề mặt. Tại pH cao, hiệu suất hấp phụ giảm nhẹ vì vùng bề mặt của chất hấp phụ bị proton hóa nhiều hơn và sự hấp phụ cạnh tranh xảy ra giữa H⁺, cation MB tự do và OH⁻ đối với các tâm cố định. Do đó, ion H⁺ phản ứng với các nhóm chức anion trên bề mặt của chất hấp phụ và kết quả là hạn chế số tâm liên kết có lợi cho sự loại bỏ MB [11].

3.2.3. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

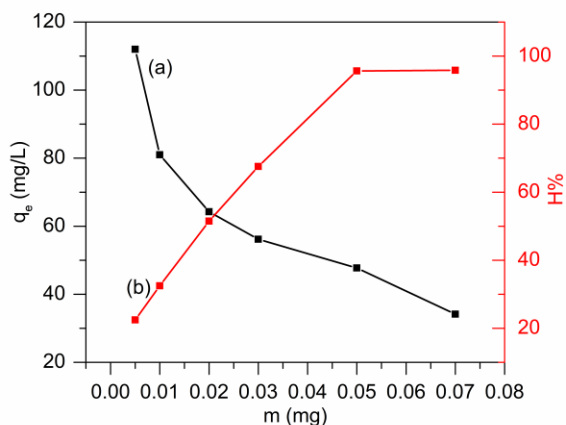
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ MB của vật liệu được thể hiện trong bảng 2, và hình 7.

Dung lượng hấp phụ cân bằng (q_e) giảm khi tăng lượng H- δ -MnO₂. Điều này có thể giải thích khi lượng

chất hấp phụ bé đã tạo điều kiện thuận lợi cho các phân tử hấp phụ mạnh hơn, sự gia tăng lượng chất hấp phụ H- δ -MnO₂ sẽ làm giảm tỉ lệ sử dụng các tâm hoạt động. Mặc dù với khối lượng rất bé 0,005 g H- δ -MnO₂ lại có dung lượng hấp phụ rất cao ($q_e = 112$ mg/g), như vậy đây là loại vật liệu có ái lực hấp phụ mạnh đối với MB. Hiệu suất hấp phụ đạt trên 95% với khối lượng 0,05 g chất hấp phụ.

Bảng 2: Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ MB (thời gian hấp phụ 90 phút tại pH = 6,0)

m (g)	C _o (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	H%
0,005	49,9	38,7	112,00	22,45
0,01	49,9	33,7	81,00	32,47
0,02	49,9	24,2	64,25	51,50
0,03	49,9	16,2	56,17	67,55
0,05	49,9	2,18	47,72	95,63
0,07	49,9	2,09	34,15	95,81



Hình 7: Đồ thị biểu thị mối quan hệ giữa khối lượng với dung lượng hấp phụ (a) và hiệu suất loại bỏ MB (b) của H- δ -MnO₂

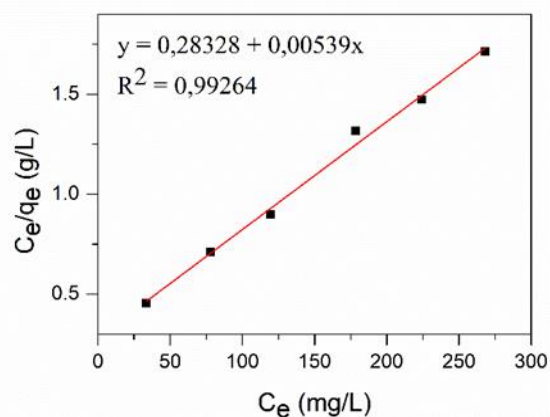
Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ

Dung lượng hấp phụ của vật liệu δ -MnO₂ đối với MB được trình bày ở Bảng 3.

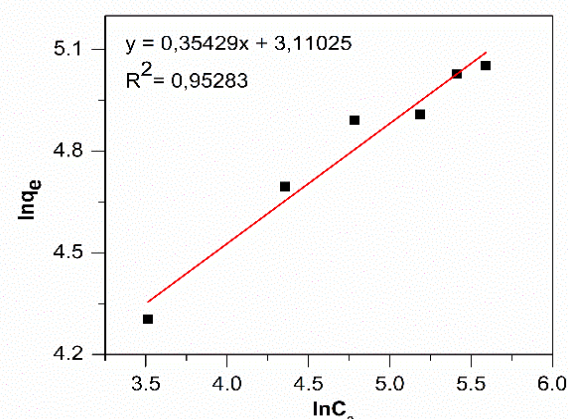
Bảng 3: Ảnh hưởng của nồng độ đầu của MB đến dung lượng hấp phụ của vật liệu H- δ -MnO₂ (lượng chất hấp phụ: 0,2 g/L; tại pH = 6,0; thời gian hấp phụ 90 phút)

Co (mg/L)	Ce (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e	lnq _e	lnC _e
48,4	33,6	74,0	0,454	3,515	4,304
99,8	77,9	109,5	0,711	4,355	4,696
146,0	119,4	133,1	0,897	4,782	4,891
205,6	178,5	135,5	1,317	5,185	4,909
255,0	224,5	152,5	1,472	5,414	5,027
299,4	268,1	156,5	1,713	5,591	5,053

Dung lượng hấp phụ tăng từ 74 mg/g đến 156,5 mg/g khi nồng độ MB tăng từ 48,4 mg/L đến 299,4 mg/L. Điều này có thể là do sự tăng hiệu ứng gradient nồng độ khi tăng nồng độ MB ban đầu. Đồ thị biểu thị mối liên hệ giữa C_e/q_e với nồng độ cân bằng C_e (mg/L) và $\ln C_e$ với $\ln q_e$ được thể hiện trong hình 8a và 8b.



Hình 8a: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính của H- δ -MnO₂



Hình 8b: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich dạng tuyến tính của H- δ -MnO₂

Các thông số q_{max} , K_L và hệ số tương quan R^2 , K_F , n_F được thể hiện trong Bảng 4.

Bảng 4: Các thông số của mô hình Langmuir và Freundlich.

Langmuir			Freundlich		
K_L	R^2	$Q_{\max}$	K_F	R^2	n_F
0,02	0,9926	185,53	22,43	0,9528	2,82

Kết quả phân tích Langmuir và Freundlich ở Bảng 4 chỉ ra rằng, quá trình hấp phụ MB trên vật liệu H- δ -MnO₂ phù hợp theo cả hai mô hình Langmuir và Freundlich với hằng số tương quan cao, nhưng hệ số tương quan theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir lớn hơn hệ số tương quan theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich. Do vậy chúng tôi đề nghị sử dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir để mô tả quá trình hấp phụ MB trên vật liệu H- δ -MnO₂. Thông số Langmuir R_L thể hiện hiệu quả của sự hấp phụ, R_L được tính theo phương trình sau:

$$R_L = 1/(1+K_L C_0) \quad (7)$$

Trong nghiên cứu này với C_0 từ 48,4 mg/L đến 299,4 mg/L thì R_L có giá trị từ 0,51 đến 0,14 cho thấy sự hấp phụ MB thuận lợi xảy ra bởi vì giá trị nằm trong khoảng 0 và 1 [5].

Kết luận

Đã tổng hợp thành công H- δ -MnO₂ bằng phương pháp nung trực tiếp KMnO₄ và (NH₄)₂C₂O₄ và thay K⁺ bằng H⁺. Vật liệu thu được có cấu trúc lớp nano 2D với diện tích bề mặt riêng là 46,32 m²/g. Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ cho thấy sự hấp phụ MB trên vật liệu phù hợp với cả hai mô hình Langmuir ($R^2 = 0,9926$) và Freundlich ($R^2 = 0,9528$). Dung lượng hấp phụ MB cực đại là 185,53 mg/g tại giá trị pH = 6,0 với lượng chất hấp phụ là 0,2 g/L. Điều đó cho thấy, vật liệu tổng hợp có khả năng ứng dụng xử lý tác nhân thuốc nhuộm trong nước thải.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ một phần kinh phí bởi dự án Team (mã số ZEIN2016PR431).

Tài liệu tham khảo

1. S. Shakoor and A. Nasar, "Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 66 (2016), 154–163.

2. S. Devaraj and N. Munichandraiah, "Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 11 (2008), 4406–4417.
3. T. Gopi *et al.*, "Catalytic decomposition of ozone on nanostructured potassium and proton containing δ -MnO₂ catalysts," *Catalysis Communications*, vol. 92 (2017), 51–55.
4. E. Using, M. O. Diatomite, S. J. Allen, and M. N. M. Ahmad, "Molecular Size on the Removal of Dyes from Textile Effluent Using Manganese The Effect of pH, Temperature, and Oxides-Modified Diatomite," vol. 76, no. 7 (2016), 2655–2663.
5. Y. Liu, C. Luo, J. Sun, H. Li, Z. Sun, and S. Yan, "Enhanced adsorption removal of methyl orange from aqueous solution by nanostructured proton-containing δ -MnO₂," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 10 (2015), 5674–5682.
6. A. Zahoor, H. S. Jang, J. S. Jeong, M. Christy, Y. J. Hwang, and K. S. Nahm, "A comparative study of nanostructured α and δ -MnO₂ for lithium oxygen battery application," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 18 (2014), 8973.
7. W. Xiao, W. Zhou, H. Yu, Y. Pu, Y. Zhang, and C. Hu, "Template synthesis of hierarchical mesoporous δ -MnO₂ hollow microspheres as electrode material for high-performance symmetric supercapacitor," *Electrochim. Acta*, vol. 264 (2018), 1–11.
8. B. Zhao, R. Ran, X. Wu, and D. Weng, "Phase structures, morphologies, and NO catalytic oxidation activities of single-phase MnO₂ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 514 (2016), 24–34.
9. M. A. Al-Ghouti, Y. S. Al-Degs, M. A. M. Khraisheh, M. N. Ahmad, and S. J. Allen, "Mechanisms and chemistry of dye adsorption on manganese oxides-modified diatomite," *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 11 (2009), 3520–3527.
10. W. F. Tan, S. J. Lu, F. Liu, X. H. Feng, J. Z. He, and L. K. Koopal, "Determination of the point-of-zero charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method," *Soil Sci.*, vol. 173, no. 4 (2008), 277–286.
11. D. Jirekar, A. Pathan, and M. Farooqui, "Adsorption studies of Methylene blue dye from aqueous solution onto phaseolus aureus biomaterials," *Orient. J. Chem.*, vol. 30, no. 3 (2014), 1263–1269.