

Tổng hợp zeolite X và đánh giá khả năng hấp phụ chất màu crystal violet trong môi trường nước

Lê Văn Dương, Mai Thùy Trang, Đặng Trung Dũng, Nguyễn Xuân Trường*

Trường Hóa và Khoa học Sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 10/9/2024; ngày chuyển phản biện 13/9/2024; ngày nhận phản biện 13/10/2024; ngày chấp nhận đăng 21/10/2024

Tóm tắt:

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp zeolite X ứng dụng làm vật liệu hấp phụ loại bỏ chất màu crystal violet trong môi trường nước. Các đặc tính của vật liệu gồm liên kết đặc trưng, hình thái và cấu trúc; diện tích và điện tích bề mặt; nhiệt trọng lượng đã được phân tích. Kết quả đã khẳng định, vật liệu được tổng hợp thành công và có cấu trúc điển hình của zeolite X. Trong điều kiện tối ưu như môi trường pH 9, thời gian hấp phụ 2 giờ và nồng độ ban đầu của crystal violet là 15 mg/l, hiệu suất đạt ~92% ứng với dung lượng 6,9 mg/g. Nghiên cứu cho thấy quá trình hấp phụ crystal violet bằng zeolite X đã tổng hợp có động học hấp phụ bậc 2 giả định, tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, và là hấp phụ vật lý. Vật liệu zeolite X cho thấy khả năng tái sử dụng tốt sau khi xử lý nhiệt. Vật liệu zeolite X đã tổng hợp có thể sử dụng như một loại vật liệu hấp phụ loại bỏ crystal violet hiệu quả từ môi trường nước.

Từ khóa: crystal violet, hấp phụ, vật liệu mao quản, zeolite X.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.7

Evaluate the adsorption ability of crystal violet in water using synthesised zeolite X materials

Van Duong Le, Thuy Trang Mai, Trung Dung Dang, Xuan Truong Nguyen*

School of Chemistry and Life Sciences, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Received 10 September 2024; revised 13 October 2024; accepted 21 October 2024

Abstract:

This article investigated the adsorption ability of synthetic zeolite X materials for the removal of crystal violet from water. The characteristics of the synthesised materials including characteristic bonds, crystalline structure and morphology; specific surface area and surface charge; and thermogravimetric were examined. The results confirmed that the material was successfully synthesised and exhibited the typical structure of zeolite X. Under the optimal conditions of the adsorption process such as pH 9, adsorption time of 2 hours and initial concentration of crystal violet of 15 mg/l, the synthesised material bead adsorbed crystal violet up to ~92% efficiency corresponding to a capacity of 6.9 mg/g. The study showed that the adsorption process of crystal violet by synthesised zeolite X has assumed second-order adsorption kinetics, adhered to the Langmuir isotherm adsorption model, and physical adsorption. Zeolite X material showed good reusability after heat treatment. The synthesised zeolite X material can effectively be used as an effective adsorbent for removing crystal violet from an aqueous environment.

Keywords: adsorption, crystal violet, mesoporous materials, zeolite X.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: truong.nguyenxuan@hust.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Ngành công nghiệp dệt may chiếm một tỷ trọng lớn trong các ngành công nghiệp ở Việt Nam. Nước thải từ ngành công nghiệp này chứa nhiều loại chất màu hữu cơ khó phân hủy sinh học, khi bị thải ra môi trường, có độc tính cao đối với con người và động thực vật. Các nguồn nước thải từ công nghiệp dệt nhuộm nói chung và các ngành khác chứa thuốc nhuộm cần phải được xử lý, loại bỏ các chất ô nhiễm để đạt các tiêu chuẩn theo quy định của Bộ Tài nguyên và Môi trường [1] trước khi xả thải trực tiếp vào nguồn nước mặt xung quanh.

Zeolite X là tinh thể aluminosilicate thuộc họ faujasite (FAU) có cấu trúc bền vững và hệ thống vi mao quản đồng đều (hay rây phân tử) được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: xúc tác, sơn phủ, mỹ phẩm, hấp phụ và xử lý môi trường. Mặt khác, nhờ vào các ưu điểm như: diện tích bề mặt lớn, thể tích lỗ xốp lớn, độ bền cao, lại có thể được tổng hợp từ nguyên liệu đầu là cao lanh Việt Nam, đây là nguồn nguyên liệu rất dồi dào và giá thành thấp, nên zeolite X có tiềm năng dùng để chế tạo thành các vật liệu hấp phụ hiệu quả. Crystal violet (CV) còn gọi là methyl violet 10B hay basic violet 3 hoặc gentian violet, là chất màu cation cấu trúc triphenylmethane [2, 3] được sử dụng nhiều trong ngành dệt may và nghiên cứu y-sinh [4]. Một số loại chất hấp phụ khác nhau đã được nghiên cứu nhằm loại bỏ CV trong môi trường nước [5-7]. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp zeolite X từ nguyên liệu cao lanh của tỉnh Phú Thọ, Việt Nam và đánh giá khả năng hấp phụ CV của vật liệu.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Metacaolanh ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,74$) thu được bằng cách nung cao lanh của tỉnh Phú Thọ ở 650°C trong 3 giờ; NaOH 99%; crystal violet, ethylenediaminetetracetic acid disodium salt (EDTA); NaCl 96%, thủy tinh lỏng có tỷ khối $d=1,36-1,4$ g/ml, thành phần khối lượng: $\text{SiO}_2=25-29\%$; $\text{Na}_2\text{O}=8,5-9,5\%$; nước cất một lần.

2.2. Tổng hợp zeolite X

Vật liệu zeolite X được tổng hợp bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt [8, 9], theo quy trình có sửa đổi để rút ngắn thời gian tổng hợp và phù hợp với nguyên liệu cao lanh đầu vào. Tạo hỗn hợp với tỷ lệ: $3,5\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:4,5\text{SiO}_2:130\text{H}_2\text{O}:1,2\text{EDTA}:2\text{NaCl}$. Cân và hòa tan NaOH, NaCl vào nước trong thiết bị đồng thể hóa có khuấy. Sau đó bổ sung 1,8 kg metacaolanh và thủy tinh lỏng theo khối lượng (hoặc quy đổi theo thể tích) vào thiết bị. Sau 10 phút, chờ hỗn hợp được khuấy đều sẽ bổ sung EDTA. Hỗn hợp được đồng thể hóa ở nhiệt độ phòng ($25-30^\circ\text{C}$) trong 48 giờ và kết tinh ở nhiệt độ $90\pm3^\circ\text{C}$ trong 8 giờ, có khuấy trộn liên

tục. Kết thúc phản ứng, mẫu được đưa sang thiết bị lọc, rửa để giảm pH tới 9-10, sấy tại nhiệt độ 120°C trong 4 giờ, rồi nghiền và rây lấy cỡ hạt 0,18-0,35 mm.

2.3. Phân tích tính chất vật liệu

Các dao động đặc trưng ứng với các liên kết (nhóm chức) trong cấu trúc của vật liệu hấp phụ zeolite X đã tổng hợp được xác định bằng phương pháp đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (sử dụng thiết bị của hãng Thermo Scientific, Hoa Kỳ). Cấu trúc tinh thể vật liệu được xác định thông qua phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Siemens D8 Advance- Brucker (Đức). Hình thái học của vật liệu được xác định thông qua kính hiển vi điện tử quét (SEM), Hitachi S-4800 (Japan Electron Co., Nhật Bản). Bên cạnh đó, phân tích nhiệt trọng lượng (TGA), Linseis (Đức) được sử dụng để xác định sự thay đổi trọng lượng của vật liệu theo nhiệt độ. Diện tích bề mặt riêng Brunauer-Emmett-Teller (BET) và đường kính lỗ xốp của hạt vật liệu được xác định bởi thiết bị Micromeritics model ASAP 2060 - Hoa Kỳ. Điểm đẳng điện (PZC) của zeolite X được xác định bằng phương pháp khảo sát sự thay đổi pH của dung dịch CV trước và sau khi thêm vật liệu [10].

2.4. Đánh giá khả năng hấp phụ crystal violet bởi vật liệu zeolite X

Thí nghiệm khảo sát sự hấp phụ được thực hiện như sau: thêm 0,2 g vật liệu zeolite X vào cốc 250 ml chứa 100 ml dung dịch CV có nồng độ 15 mg/l ở nhiệt độ phòng, khuấy dung dịch với tốc độ 360 vòng/phút. Sau 15 phút lấy ra 3 ml mẫu, lọc qua màng lọc PTFE 0,22 μm và đưa dịch lọc vào cuvet thủy tinh để tiến hành phân tích. Nồng độ chất màu CV trong dịch lọc (C, mg/l) được phân tích bằng máy đo UV-Vis tại bước sóng hấp thụ 582 nm (A_{582}) theo phương trình $A_{582}=0,1062C-0,1322$. Tiếp tục thực hiện quá trình hấp phụ như trên liên tục, mỗi lần 15 phút, đến tổng 150 phút.

Khả năng hấp phụ chất màu CV và hiệu suất hấp phụ loại bỏ chúng khỏi nước được đánh giá bằng phương trình (1):

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

Hiệu suất hấp phụ chất màu CV (H%) của vật liệu được tính theo công thức (2):

$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

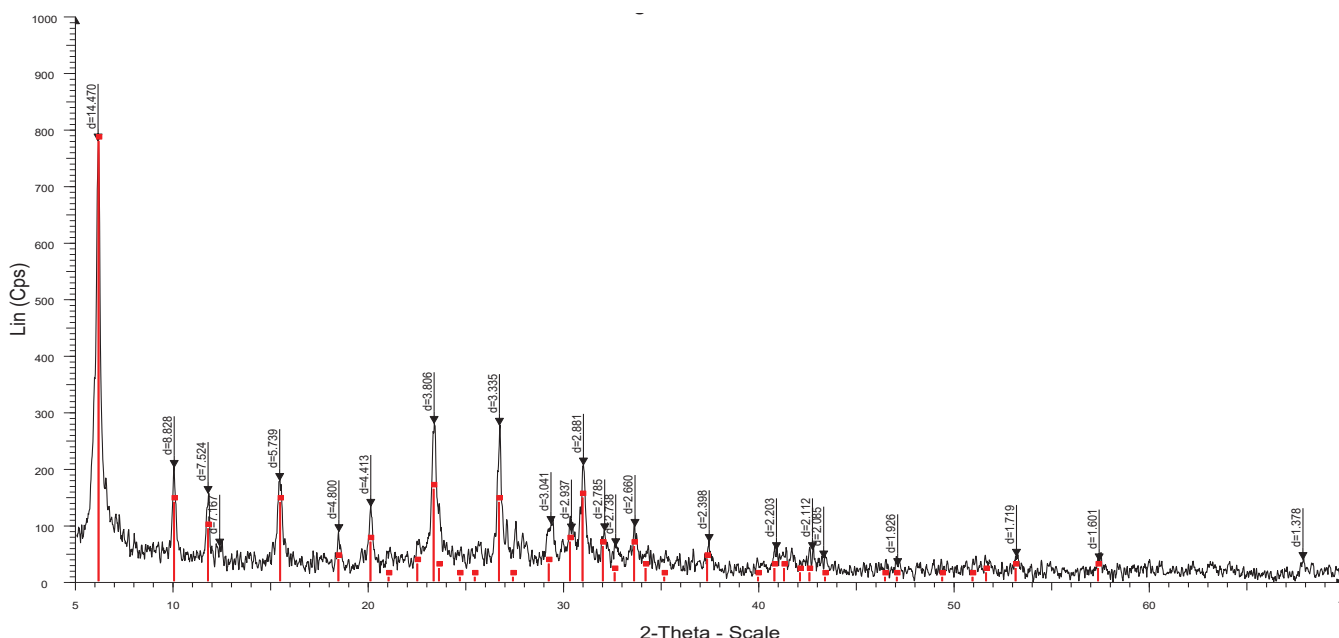
trong đó: C_0 , C_t và C_e tương ứng là nồng độ chất màu CV (mg/l) lúc ban đầu ($t=0$), sau thời gian t và tại thời điểm cân bằng hấp phụ (phút); m là khối lượng vật liệu (g); V là thể tích dung dịch (l).

3. Kết quả và bàn luận

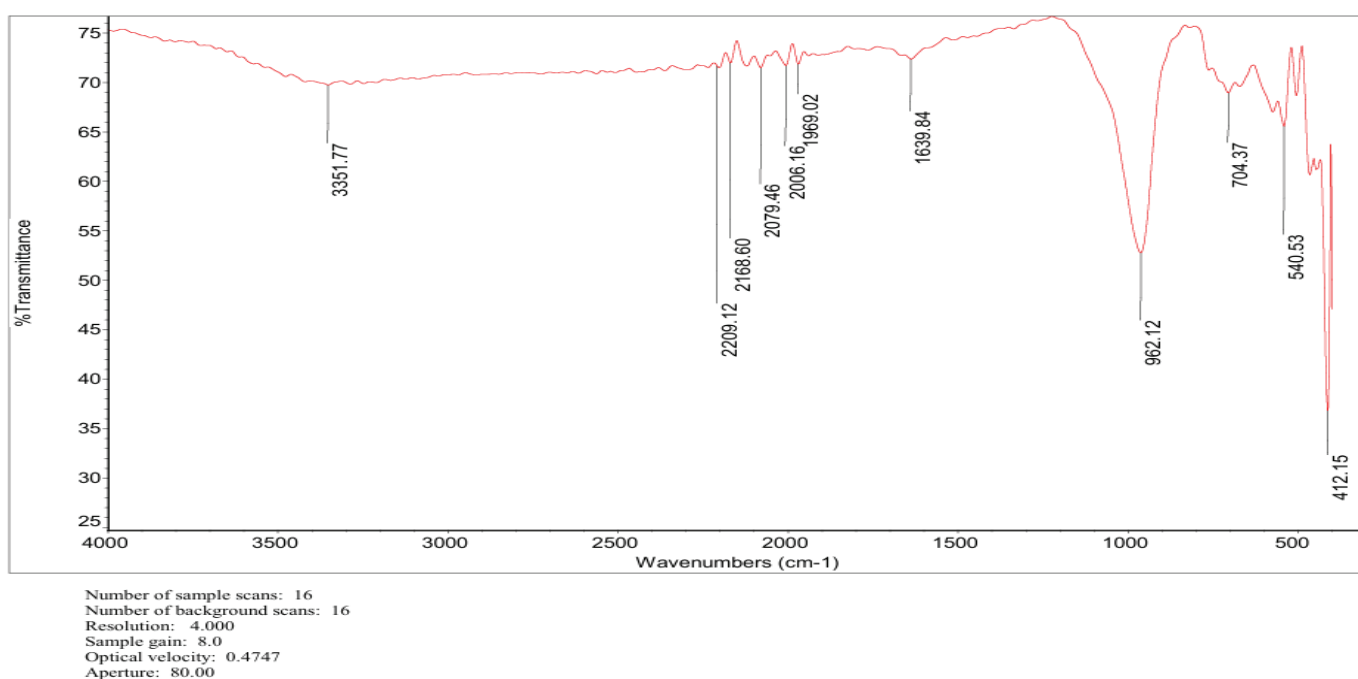
3.1. Đặc trưng vật liệu

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD): Từ hình 1 có thể thấy, trên phổ XRD của mẫu tổng hợp xuất hiện pic đặc trưng của zeolit X tại góc $2\theta=6,20^\circ$ (mẫu chuẩn JCPDS 38-0237) với cường độ pic cao và đường nền phẳng, nên có thể kết luận mẫu có chứa zeolit X với độ tinh thể cao.

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR): Phổ FTIR của hạt zeolite X đã tổng hợp được trình bày ở hình 2. Đỉnh hấp thụ (chân rộng) ở $3351,77\text{ cm}^{-1}$ liên quan đến dao động kéo dãn của liên kết —OH , cho thấy sự có mặt của nước hấp phụ hoặc các nhóm hydroxyl trong cấu trúc zeolite. Thông thường, dải hấp thụ ở $2168,60\text{--}2209,12\text{ cm}^{-1}$ liên quan đến dao động của các nhóm $\text{C}\equiv\text{C}$ hoặc $\text{C}\equiv\text{N}$, nhưng trong vật liệu zeolite, nó có thể liên quan đến tạp chất hoặc các cấu



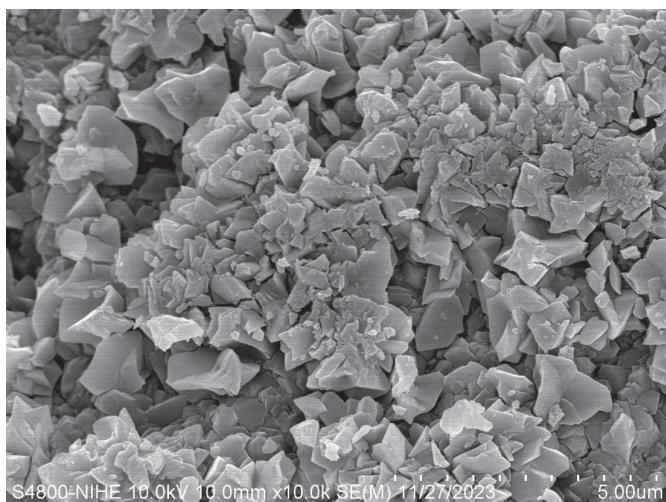
Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu zeolite X tổng hợp.



Hình 2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của vật liệu zeolite X tổng hợp.

trúc bề mặt. Đỉnh hấp thụ ở $962,12\text{ cm}^{-1}$ được gán cho dao động kéo giãn của liên kết Si–O hoặc Al–O trong khung zeolite, cho thấy sự có mặt của liên kết silicate và aluminat. Đỉnh hấp thụ tại $540,53\text{ cm}^{-1}$ là tín hiệu đặc trưng cho dao động liên kết ngoài tứ diện TO_4 của vòng kép 6 cạnh trong zeolite X có cường độ mạnh cũng góp phần khẳng định mẫu tổng hợp có độ tinh thể cao. Dải hấp thụ $704,37\text{ cm}^{-1}$ liên quan đến các dao động ngoài mặt phẳng của các nhóm Si–O hoặc Al–O trong khung zeolite. Như vậy, các đỉnh hấp thụ đặc trưng trong phổ FTIR đã khẳng định sự có mặt của các nhóm chức và cấu trúc điển hình của zeolite X có sự phù hợp với kết quả theo tài liệu [8, 9].

Hình ảnh hiển vi điện tử quét (SEM): Ảnh SEM (hình 3) cho thấy bề mặt của zeolite X có dạng đa diện, gồ ghề xen

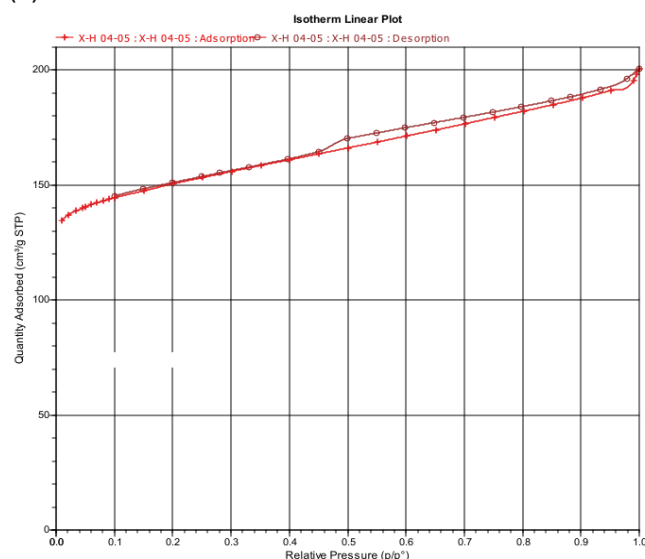


Hình 3. Hình ảnh hiển vi điện tử quét của bề mặt vật liệu zeolite X ở độ phóng đại x 10.000.

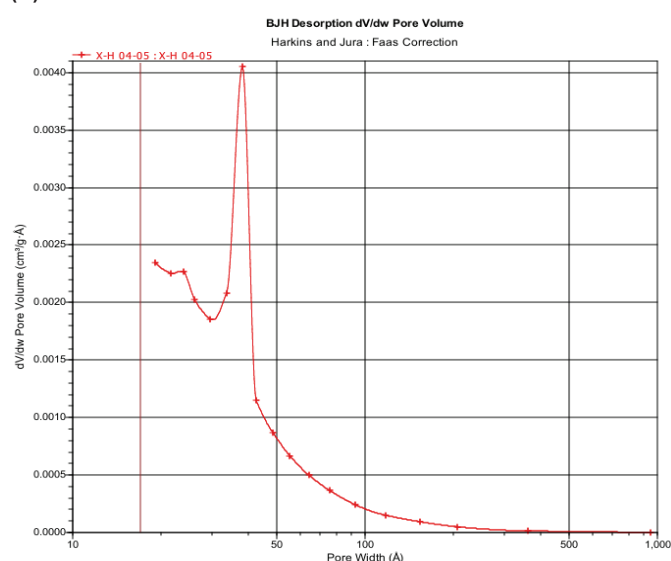
kẽ, có nhiều khe hở lớn. Hình thái này làm diện tích bề mặt tăng, tạo điều kiện thuận lợi cho CV gắn vào tâm hấp phụ và đồng thời tạo ra nhiều vị trí hấp phụ hơn. Hình ảnh SEM cũng cho thấy các tinh thể có kích thước dao động trong khoảng 1-2 micromet. Điều này có thể do các tinh thể đang vẩy bắt diện liên kết với nhau bởi sol silica trong quá trình tổng hợp, sau quá trình sấy sẽ tạo thành hạt zeolite X to hơn. Bên cạnh đó, cũng quan sát được hạt zeolite X có khe hở giữa các tinh thể hình thành vùng mao quản trung bình thứ cấp tương ứng với vòng trễ trên đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 khi đo diện tích bề mặt. Chính sự hình thành các hạt zeolite X đã làm tăng độ bền hóa lý và hỗ trợ hấp phụ các chất màu.

Diện tích bề mặt riêng (BET): Hình 4 biểu diễn các kết quả phân tích BET của zeolite X đã tổng hợp. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở 77K (hình 4A) cho thấy, vật liệu Zeolit X thuộc dạng vật liệu vi mao quản, có dung lượng hấp phụ lớn ngay cả ở P/Po thấp. Kết quả đo cho thấy, mẫu có diện tích bề mặt riêng lớn, S_{BET} đạt $\sim 492\text{ (m}^2/\text{g)}$, thể tích lỗ xốp vi mao quản (t-Plot) và thể tích lỗ xốp nhả hấp phụ (theo BJH) có giá trị tương ứng là $0,174\text{ (cm}^3/\text{g)}$ và $0,117\text{ (cm}^3/\text{g)}$; diện tích vi mao quản: $\sim 358\text{ (m}^2/\text{g)}$; diện tích bề mặt ngoài $\sim 134\text{ (m}^2/\text{g)}$. Các giá trị này ở mức cao trung bình của vật liệu zeolite X (diện tích bề mặt riêng 400-600 m^2/g), tương đương với các vật liệu zeolite FAU (X, Y) đã được đề cập trong [8, 9]. Đặc biệt mẫu có phần diện tích bề mặt ngoài cao là do mao quản trung bình thứ cấp hình thành giữa các hạt tinh thể zeolite X, ứng với vòng trễ nhỏ trên đường hấp phụ-giải hấp phụ N_2 , phù hợp với kết quả SEM. Theo phân bố tại hình 4B, kích thước lỗ xốp của vật liệu có mao quản trung bình (mesoporous) thứ cấp tập trung ở vùng

(A)



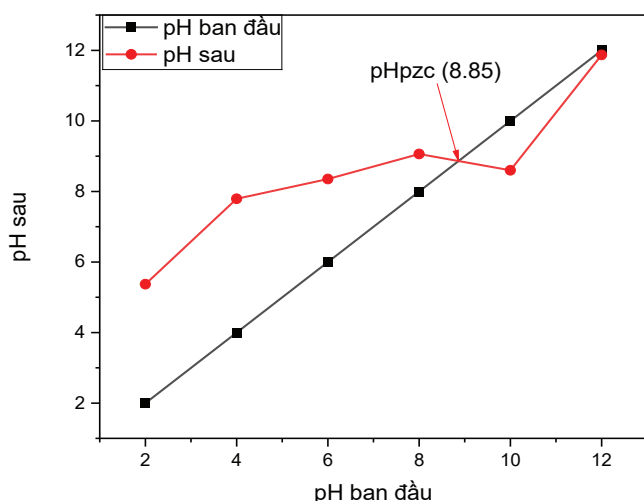
(B)



Hình 4. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở 77K và (B) phân bố kích thước lỗ xốp của vật liệu zeolite X.

30-40 Å. Kích thước lỗ mao quản thuộc vào loại mesopore nên làm cho việc hấp phụ các phân tử CV được dễ dàng.

Điểm đẳng điện (PZC) của vật liệu zeolite X: Hình 5 biểu diễn kết quả xác định điểm đẳng điện của zeolite X tổng hợp. Theo đó, khi $\text{pH} < 8,85$ bề mặt vật liệu sẽ tích điện dương, ngược lại khi $\text{pH} > 8,85$ bề mặt của vật liệu sẽ tích điện âm, và điểm đẳng điện của vật liệu là $\text{pH}_{\text{PZC}} = 8,85$. Từ đó có thể dự đoán rằng, cation tím tinh thể (dạng CV^+) sẽ bị hấp phụ tốt bởi bề mặt hạt vật liệu khi $\text{pH} > 8,85$ phù hợp với tính chất của zeolite X là vật liệu có dung lượng trao đổi cation (CEC) cao.

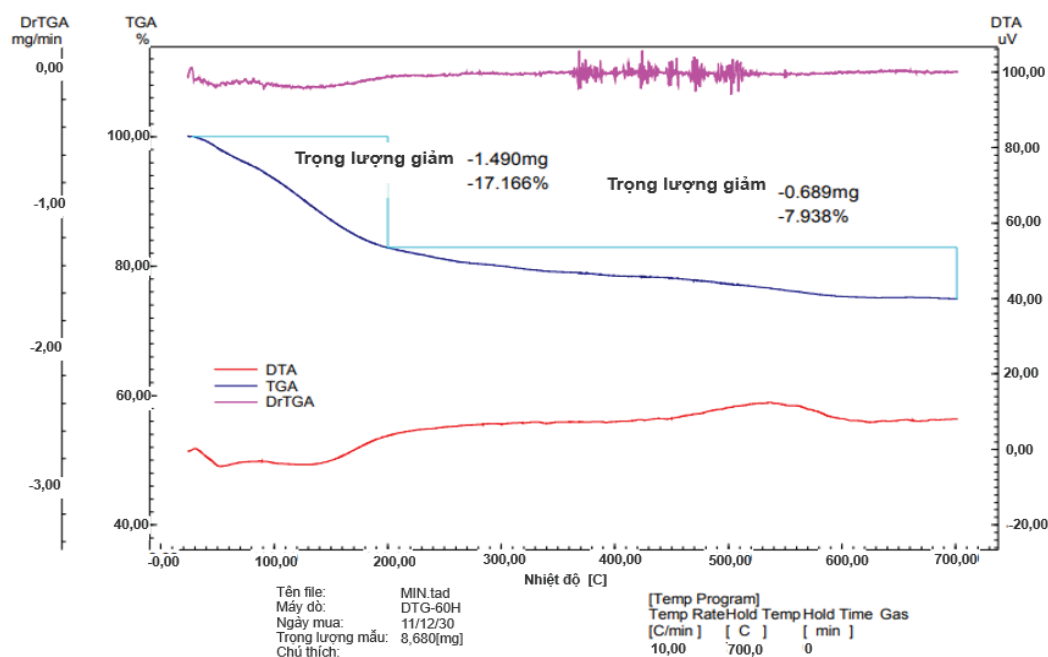


Hình 5. Điểm đẳng điện của vật liệu zeolite X.

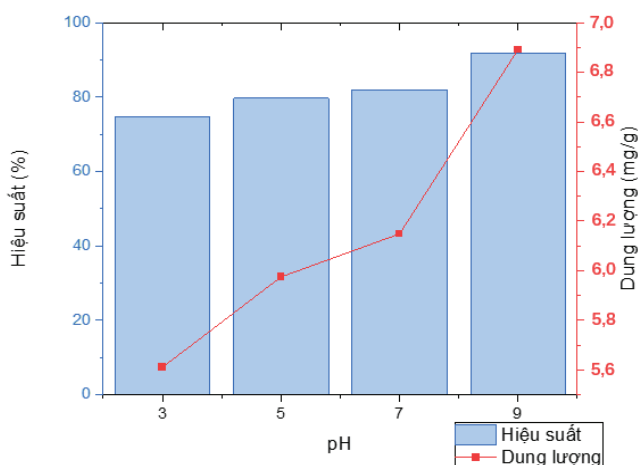
Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA): Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của hạt vật liệu zeolite X được biểu diễn ở hình 6. Đường cong TGA biểu thị 2 giai đoạn suy giảm khối lượng. Ở giai đoạn 1, có pic thu nhiệt khoảng 100 đến 200°C với mức giảm 17,2% khối lượng. Khối lượng bị mất là do sự bay hơi của nước bề mặt và trong mao quản. Giai đoạn 2 khoảng 250 đến 600°C với mức giảm 7,9% khối lượng, chủ yếu ở vùng 500-600°C ứng với pic tỏa nhiệt nhẹ và có thể do sự phân hủy hoặc cháy của các hợp chất hữu cơ còn lại trong vật liệu, cụ thể là phức chất tạo cấu trúc còn dư chưa lọc rửa hết. Từ 600°C trở lên, biểu đồ không cho thấy sự thay đổi khối lượng đáng kể, chứng tỏ vật liệu còn lại ổn định và có thể không bị phá hủy thêm trong khoảng nhiệt độ cao hơn chứng tỏ cấu trúc của zeolite có độ bền nhiệt cao.

3.2. Quá trình hấp phụ crystal violet bởi vật liệu zeolite X

Ảnh hưởng của pH: Kết quả khảo sát (pH 3-9) chỉ ra rằng, hiệu suất hấp phụ tăng theo pH (hình 7). Ở pH 3 hiệu suất hấp phụ chỉ đạt 74,8% do bề mặt vật liệu tích điện dương không thuận lợi cho quá trình hấp phụ. Ở các giá trị pH 5, 7, 9 hiệu suất hấp phụ tương ứng là 79,7%, 82,0% và 91,90%. CV trong nước tồn tại ở dạng cation CV^+ . Khi ở pH 9 điện tích âm trên bề mặt vật liệu sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ. Mặt khác, giá trị pH 9 vẫn thuộc trong khoảng cho phép theo Quy chuẩn Việt Nam (QCVN 24:2009/BTNMT) [1] về nước thải công nghiệp đối với nguồn nước tiếp nhận, nên pH 9 được chọn để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tiếp theo.

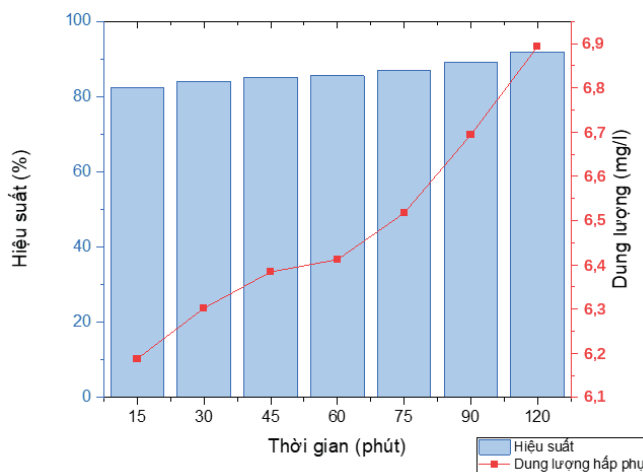


Hình 6. Biểu đồ phân tích nhiệt trọng lượng của vật liệu zeolite X.



Hình 7. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu zeolite X ($t=120$ phút, $C_0=15$ mg/l, $m=0,2$ g, $V=360$ vòng/phút).

Thời gian hấp phụ: Hình 8 chỉ ra kết quả đánh giá sự hấp phụ CV bởi zeolite X theo thời gian. Theo đó, hiệu suất hấp phụ đạt được là 91,9% sau 2 giờ ứng với dung lượng hấp phụ là 6,9 mg/g. Sự hấp phụ diễn ra nhanh trong khoảng thời gian từ 15-60 phút.



Hình 8. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ crystal violet bởi vật liệu zeolite X ($pH=9$, $C_0=15$ mg/l, $m=0,2$ g, $V=360$ vòng/phút).

Động học hấp phụ: Phương trình động học biểu kiến bậc 1 (a) và bậc 2 (b) dạng tuyến tính được biểu diễn như sau:

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

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

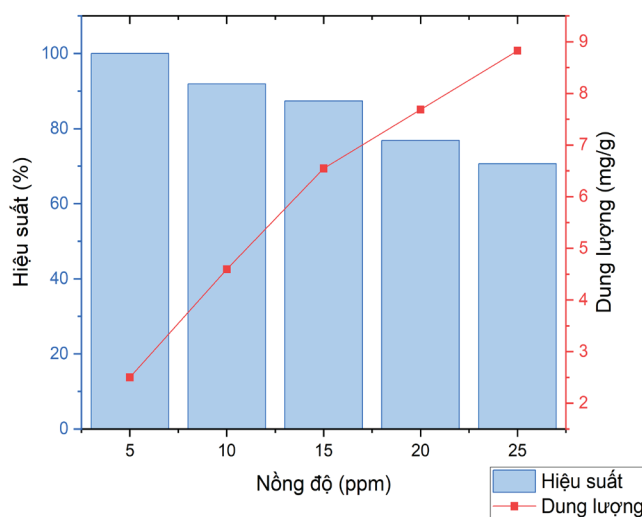
trong đó, q_e và q_t (mg/g) lần lượt là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và thời gian t ; k_1 và k_2 là hằng số tốc độ bậc 1 (1/giờ) và bậc 2 (g/mg.giờ) giả định.

Đánh giá các tham số của phương trình (a) và (b) thu được kết quả như ở bảng 1. Giá trị $q_e=1,54$ mg/g thấp hơn nhiều so với thực nghiệm chứng tỏ phương trình động học bậc một giả định là không phù hợp. Giá trị $R^2=0,9983$ và $q_e=6,99$ mg/g gần với thực nghiệm dẫn đến kết luận rằng phương trình động học bậc hai giả định là hoàn toàn phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ CV bởi zeolite X.

Bảng 1. Các tham số động học bậc một và bậc hai giả định.

Thông số	Bậc 1	Bậc 2
a	-0,0071	0,143
b	0,4297	0,5352
q_e (mg/g)	1,54	6,99
k_1	0,0071	-
k_2	-	0,0382
R^2	0,9435	0,9983

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch crystal violet ban đầu: Kết quả ở hình 9 cho thấy, khi nồng độ dung dịch CV tăng (5-25 mg/l) thì hiệu suất hấp phụ giảm (100%-70,6%), nhưng dung lượng hấp phụ lại tăng ~3,5 lần (2,50-8,83 mg/g). Điều này có thể được giải thích do, dung dịch với nồng độ thuốc nhuộm thấp có gradient nồng độ nhỏ, do đó sự khuếch tán CV vào trong cấu trúc của zeolite X chậm hơn so với dung dịch ở nồng độ cao. Tuy nhiên, dung dịch có nồng độ thuốc nhuộm thấp lại cho hiệu suất hấp phụ của vật liệu lớn hơn do lượng tâm hấp phụ chưa bão hòa trên bề mặt vật liệu còn nhiều.



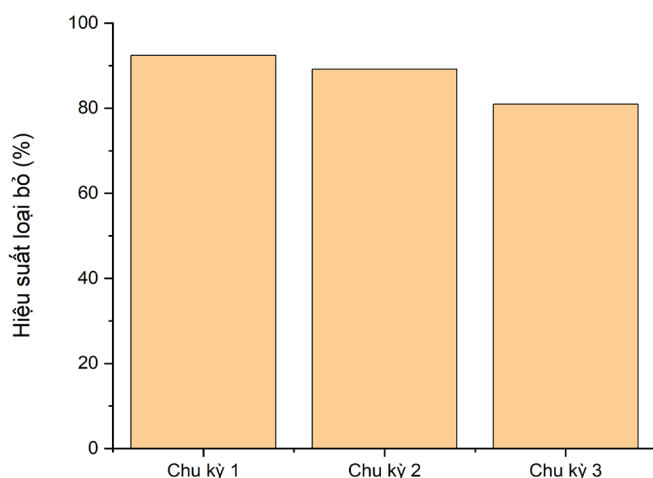
Hình 9. Ảnh hưởng của nồng độ crystal violet ban đầu đến khả năng hấp phụ của vật liệu zeolite X ($pH=9$, $t=75$ phút, $m=0,2$ g, $V=360$ vòng/phút).

Đẳng nhiệt hấp phụ: Kết quả các tham số hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được trình bày ở bảng 2. Kết quả cho thấy, theo mô hình Freundlich, hệ số tương quan tuyến tính ($R^2=0,9835$) thấp hơn so với theo mô hình Langmuir ($R^2=1$). Đối với mô hình Freundlich thì khi $n=-7,241$ hay $1/n=-0,1381$ thì quá trình hấp phụ có thể không ổn định hoặc không thuận lợi. Như vậy có thể kết luận rằng quá trình hấp phụ CV bằng hạt vật liệu zeolite X tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir - hấp phụ đơn lớp, một chiều ($K_L=0$).

Bảng 2. Các tham số hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

Thông số	Langmuir	Freundlich
K_L	0	-
q_{max}	7,502	-
K_F	-	91,791
n	-	-7,241
R^2	1	0,9835

Khả năng tái sử dụng vật liệu zeolite X: Nghiên cứu này đánh giá việc tái sử dụng vật liệu bằng phương pháp xử lý nhiệt, nung ở nhiệt độ 550 trong 3-4 giờ để loại bỏ chất hấp phụ, sau đó tái sử dụng vật liệu trong chu trình tiếp theo. Kết quả ở hình 10 cho thấy hiệu suất loại bỏ chất màu CV thay đổi không quá đáng kể trong ba chu kỳ khảo sát. Hiệu suất loại bỏ chất hấp phụ là 89,2% ở chu kỳ thứ 2 và còn 81,0% ở chu kỳ thứ 3. Điều này có thể thấy chất hấp phụ zeolite X là một loại vật liệu có độ bền cao và khả năng tái sử dụng tương đối tốt. Tuy nhiên, trong quá trình tái sử dụng, hạt vật liệu cũng có thể bị biến dạng hoặc vỡ, làm giảm một phần khả năng hấp phụ của nó.



Hình 10. Khả năng loại bỏ chất màu crystal violet qua ba chu kỳ tái sử dụng.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã tổng hợp thành công vật liệu zeolite X có khả năng hấp phụ tốt chất màu CV trong nước. Vật liệu thu được có cấu trúc vi mao quản và diện tích bề mặt riêng lớn với nhiều khe rãnh, lỗ xốp và mao quản thứ bậc, phân bố từ lớn đến nhỏ, từ ngoài vào trong, tạo ra nhiều vị trí hấp phụ. Vật liệu zeolite X cho hiệu suất hấp phụ CV đạt ~92% với dung lượng hấp phụ 6,9 mg/g ở các điều kiện tối ưu pH=9, nồng độ chất màu CV là 15 mg/l và thời gian là 2 giờ. Bên cạnh đó, vật liệu cho thấy khả năng tái sử dụng tương đối tốt với ba chu kỳ xử lý nhiệt liên tiếp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] The Vietnam Ministry of Natural Resources and Environment (2011), *National Technical Regulation on Industrial Wastewater*, 8pp (in Vietnamese).
- [2] S. Mani, R.N. Bharagava (2016), “Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety”, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **237**, Springer, pp.71-104, DOI: 10.1007/978-3-319-23573-8_4.
- [3] M. Akdemir, B. Isik, F. Cakar, et al.(2022), “Comparison of the adsorption efficiency of cationic (crystal violet) and anionic (congo red) dyes on Valeriana officinalis roots: Isotherms, kinetics, thermodynamic studies, and error functions”, *Mater. Chem. Phys.*, **291**, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126763.
- [4] A. Adak, M. Bandyopadhyay, A. Pal (2005), “Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina”, *Sep. Purif. Technol.*, **44**(2), pp.139-144, DOI: 10.1016/j.seppur.2005.01.002.
- [5] Z. Falaki, H. Bashiri (2021), “Preparing an adsorbent from the unused solid waste of rosewater extraction for high efficient removal of crystal violet”, *Journal of The Iranian Chemical Society*, **18**(10), pp.2689-2702, DOI: 10.1007/s13738-021-02222-y.
- [6] C. Muthukumar, V.M. Sivakumar, M. Thirumarimurugan (2016), “Adsorption isotherms and kinetic studies of crystal violet dye removal from aqueous solution using surfactant modified magnetic nano-adsorbent”, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **63**, pp.354-362, DOI: 10.1016/j.jtice.2016.03.034.
- [7] I.C.B. Pires, I.C.M. Candido, H.P. de Oliveira (2020), “Adsorptive removal of crystal violet from water by chemically modified coconut shell”, *Water Conservation Science and Engineering*, **5**(3-4), pp.159-168, DOI: 10.1007/s41101-020-00090-w.
- [8] T.X. Bai, T.N. Don (2009), *Synthesis method of 13X zeolite from kaolin in Vietnam*, Intellectual Property Office of Vietnam, Utility Solution No. 807 (in Vietnamese).
- [9] T.N. Don (2012), *Molecular Sieves and Adsorbent Materials*, Bach Khoa Publishing House, 128pp (in Vietnamese).
- [10] T. Mahmood, M.T. Saddique, A. Naeem, et al. (2011), “Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**(17), pp.10017-10023, DOI: 10.1021/ie200271d.