

## KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP PHỤ XANH METYLEN CỦA SÉT HỮU CƠ ĐIỀU CHẾ TỪ BENTONIT ẨM ĐỘ VỚI PROPYLTRIPHENYLPHOTPHONI BROMUA

Đến tòa soạn 02-10-2019

Phạm Thị Hà Thanh, Vương Thị Kim Yến  
Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

### SUMMARY

#### THE INVESTIGATION OF METHYLENE BLUE ADSORPTION CAPACITY OF ORGANOCLEYS SYNTHESIS FROM INDIA BENTONITE WITH PROPYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM BROMIDE

*Organoclays synthesized from Indian bentonite (bent-A) and propyltriphenylphosphonium bromide (PTPB) according to [2] has been studied for its effect on methylene blue adsorption capacity compared to bent-A due to some of its factors. The results show that, under the survey conditions: time to reach adsorption equilibrium is 90 minutes (bent-A) and 60 minutes (organoclays); The amount of adsorbent which is 0.05 grams gives the largest adsorption capacity and stable adsorption performance. The methylene blue adsorption process of bent-A and modulated organoclays described by the Langmuir adsorption isothermal model, which has determined that the maximum absorption capacity of bent-A and organoclays is 28.09 mg/g and 384.60 mg/g respectively and Langmuir constant is: 0.012 and 0.021, respectively. Therefore synthetic organoclays has much better ability to adsorb methylene blue than bent-A.*

**Keywords:** Organoclays, bentonite, propyltriphenylphosphonium bromide, adsorption, methylene blue.

### 1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, các ngành công nghiệp phát triển mạnh, bên cạnh những thành tựu đạt được, xã hội đang phải đối mặt với ô nhiễm môi trường bởi các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học (phenol và các dẫn xuất, thuốc nhuộm...). Có rất nhiều vật liệu đã được nghiên cứu sử dụng để xử lý, hấp phụ các hợp chất hữu cơ, nhưng các vật liệu này bị hạn chế bởi kích thước mao quản nhỏ dẫn đến không phát huy được tác dụng khi hấp phụ các phân tử phức tạp, cồng kềnh [1], [2]. Hiện nay, các nhà khoa học trên thế giới và trong nước đã và đang nghiên cứu việc sử dụng bentonit biến tính có cấu trúc lớp và khoảng cách giữa các lớp lớn để khắc phục nhược điểm trên của than hoạt tính và zeolit [5], [6], [7], [8].

Sét hữu cơ tổng hợp ở điều kiện tối ưu từ bentonit Ẩm Độ và propyltriphenyl phosphoni bromua (PTPB) đã được nghiên cứu một số đặc điểm cấu trúc [2]. Kết quả cho thấy với khoảng cách  $d_{001}$  lớn sét hữu cơ tổng hợp có khả năng hấp phụ tốt các hợp chất hữu cơ có kích thước lớn. Vì vậy chúng tôi đã nghiên cứu khả năng hấp phụ xanh metylen của vật liệu tổng hợp, hi vọng sét hữu cơ sẽ có khả năng được ứng dụng xử lý ô nhiễm chất hữu cơ trong môi trường nước.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Hóa chất, thiết bị

Hóa chất: Bentonit Ẩm Độ (bent-A) có thành phần chính là  $\text{SiO}_2$  (53,44%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (16,12%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (13,65%),  $\text{MgO}$  (2,84%),  $\text{CaO}$  (1,28%),  $\text{K}_2\text{O}$  (0,27%) và  $\text{Na}_2\text{O}$  (2,31%). Tác nhân hữu cơ hóa là

propyltriphenylphosphoni bromua (PTPB) có công thức phân tử  $C_{21}H_{22}PBr$  ( $M = 371g/mol$ ), hãng Sigma-Aldrich. Các hóa chất khác: HCl, NaOH,  $AgNO_3$  (P.A). Xanh metylen: công thức phân tử  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  ( $M=373,9 g/mol$ ) (Trung Quốc).

Thiết bị: Các mẫu dung dịch được đo bằng máy đo quang Serial A110245 04275UV-1700 tại khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên.

**2.2. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ xanh metylen của bent-A và sét hữu cơ điều chế**

*Xây dựng đường chuẩn của xanh metylen:* Lấy 0,05 gam xanh metylen pha với nước rồi cho vào bình định mức 1000ml để được xanh metylen có nồng độ 50mg/l. Sau đó tiếp tục pha thành các dung dịch có nồng độ lần lượt là: 0,5mg/l, 1mg/l, 1,5mg/l, 2mg/l, 2,5mg/l, 4mg/l, 6mg/l, 8mg/l, 9mg/l, 10mg/l. Đo độ hấp thụ quang của xanh metylen ở bước sóng 663 nm.

*Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ:* Chuẩn bị 6 bình tam giác có dung tích 100ml, cho vào bình 0,05gam bentonit và 50ml dung dịch xanh metylen có nồng độ ban đầu 50mg/l. Các mẫu được lắc đều trong khoảng thời gian lần lượt là: 15, 30, 45, 60, 90, 100 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó đem mẫu li tâm để loại bỏ chất rắn, xác định nồng độ xanh metylen còn lại sau mỗi khoảng thời gian trên. Tiến hành tương tự như trên thay bent-A bằng sét hữu cơ điều chế.

*Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng:* Chuẩn bị 7 bình tam giác có dung tích 100ml, cho vào bình khối lượng bentonit lần lượt là: 0,01g, 0,02g; 0,03g; 0,05g; 0,06g; 0,08g; 0,10g và 50ml dung dịch xanh metylen có nồng độ ban đầu 50mg/l. Các mẫu được lắc đều cùng khoảng thời gian 90 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó đem mẫu li tâm để loại bỏ chất rắn, xác định nồng độ xanh metylen còn lại sau mỗi khoảng thời gian trên. Tiến hành tương tự như trên thay bent- A bằng sét hữu cơ điều chế nhưng lắc trong khoảng thời gian 60 phút.

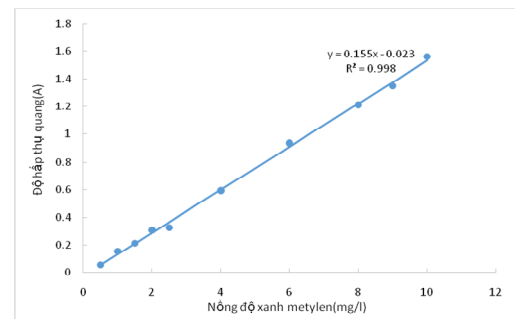
*Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ xanh metylen:* Chuẩn bị 8 bình tam giác có dung tích 100ml, cho vào mỗi bình 0,05 gam bentonit và

50ml dung dịch xanh metylen ở các nồng độ ban đầu lần lượt là: 50mg/l; 100mg/l; 150mg/l; 200mg/l; 250mg/l; 300mg/l; 350mg/l; 400mg/l; 450mg/l. Các mẫu được lắc đều cùng khoảng thời gian 90 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó đem mẫu li tâm để loại bỏ chất rắn, xác định nồng độ xanh metylen còn lại sau mỗi khoảng thời gian trên. Tiến hành tương tự như trên thay bent-A bằng sét hữu cơ điều chế với nồng độ ban đầu của xanh metylen lần lượt là: 51,50ml; 101,50ml; 150,50ml; 198,80ml; 250,50ml; 302,00ml; 349,50ml; 403,00ml và lắc trong khoảng thời gian 60 phút.

**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1. Xây dựng đường chuẩn của xanh metylen**

Cách tiến hành xây dựng đường chuẩn của xanh metylen được thực hiện theo quy trình mục 2.2.



Hình 1. Đường chuẩn của xanh metylen

Từ hình 1 có thể thấy rằng, trong khoảng nồng độ khảo sát độ hấp thụ quang phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ xanh metylen. Vậy phương trình đường chuẩn xác định nồng độ xanh metylen có dạng:

$$y = 0,1557x - 0,0232 \text{ với } R^2 = 0,9983$$

**3.2. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ**

Cách tiến hành khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ xanh metylen của bent-A và sét hữu cơ được trình bày ở phần 2.2. Kết quả được chỉ ra bằng bảng 1.

Trong khoảng thời gian khảo sát từ 15 ÷ 100 phút, dung lượng hấp phụ xanh metylen của bent-A và sét hữu cơ đều tăng theo thời gian. Dung lượng hấp phụ xanh metylen đối với sét

hữu cơ (tăng từ 25,26 ÷ 31,49mg/g) cao hơn nhiều so với bent-A (từ 1,61 ÷ 8,66mg/g).

Đối với sét hữu cơ sau 60 phút dung lượng hấp phụ đã dần ổn định nhưng đối với bent-A sau 90 phút dung lượng hấp phụ mới dần

ổn định. Do đó, trong các nghiên cứu tiếp theo chúng tôi chọn thời gian đạt cân bằng hấp phụ xanh metylen của sét hữu cơ là 60 phút và của bent-A là 90 phút.

*Bảng 1. Sự phụ thuộc của dung lượng và hiệu suất hấp phụ vào thời gian*

Mẫu	Thời gian (phút)	C <sub>i</sub> (mg/l)	C (mg/l)	q (mg/g)	H (%)
<b>Bent-A</b>	15	50	48,40	1,61	3,21
	30	50	46,94	3,06	6,12
	45	50	44,07	5,93	11,86
	60	50	42,44	7,56	15,12
	<b>90</b>	<b>50</b>	<b>41,44</b>	<b>8,56</b>	<b>17,12</b>
	100	50	41,34	8,66	17,32
<b>Sét hữu cơ</b>	15	50	24,74	25,26	50,52
	30	50	21,09	28,91	57,82
	45	50	20,09	29,92	59,83
	<b>60</b>	<b>50</b>	<b>18,56</b>	<b>31,44</b>	<b>62,88</b>
	90	50	18,55	31,46	62,91
	100	50	18,52	31,49	62,97

### 3.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng bent-A và sét hữu cơ

Cách tiến hành khảo sát ảnh hưởng khối lượng

vật liệu được trình bày ở phần 2.2. Kết quả được chỉ ra ở bảng 2.

*Bảng 2. Ảnh hưởng của khối lượng bent-A, sét hữu cơ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ xanh metylen*

Mẫu	Khối lượng (g)	C <sub>i</sub> (mg/l)	C <sub>f</sub> (mg/l)	q (mg/g)	H (%)
<b>Bent-A</b>	0,01	50	46,41	17,95	7,18
	0,02	50	45,19	12,03	9,62
	0,03	50	44,11	9,82	11,79
	<b>0,05</b>	<b>50</b>	<b>41,47</b>	<b>8,53</b>	<b>17,06</b>
	0,06	50	41,27	7,28	17,46
	0,08	50	41,06	5,59	17,89
	0,10	50	40,74	4,63	18,53
<b>Sét hữu cơ</b>	0,01	50	37,95	60,23	24,09
	0,02	50	27,48	56,29	45,03
	0,03	50	23,70	43,83	52,59
	<b>0,05</b>	<b>50</b>	<b>18,61</b>	<b>31,39</b>	<b>62,78</b>
	0,06	50	18,88	25,94	62,25
	0,08	50	18,72	19,55	62,56
	0,10	50	19,09	15,45	61,81

Trong khoảng khối lượng khảo sát, khi tăng khối lượng vật liệu thì hiệu suất hấp phụ xanh metylen tăng và dung lượng hấp phụ giảm.

Điều này có thể giải thích là khi tăng khối lượng vật liệu hấp phụ, sẽ làm tăng diện tích bề mặt hấp phụ do đó dung lượng hấp phụ giảm

và hiệu suất hấp phụ tăng. Tuy nhiên khi khối lượng vật liệu hấp phụ tăng từ 0,01 gam ÷ 0,05 gam thì hiệu suất hấp phụ tăng mạnh nhưng khi khối lượng vật liệu tăng từ 0,06 gam ÷ 0,10 gam thì hiệu suất hấp phụ thay đổi không nhiều và tương đối ổn định (quá trình hấp phụ đã đạt cân bằng).

Do vậy chúng tôi lựa chọn khối lượng của bent-A, sét hữu cơ là 0,05 gam để tiến hành các khảo sát tiếp theo.

### 3.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ xanh metylen

Cách tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ xanh metylen được trình bày ở phần 2.2. Kết quả được chi ra ở bảng 3.

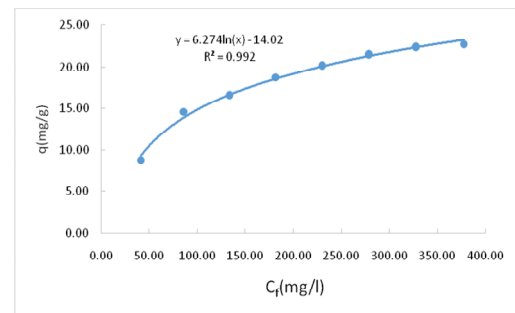
Bảng 3. Ảnh hưởng nồng độ đầu của xanh metylen đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ của sét hữu cơ

Mẫu	$C_i$ (mg/l)	$C_f$ (mg/l)	$q$ (mg/g)	$C_f/q$ (g/l)	H (%)
Bent-A	50,00	41,22	8,78	4,69	17,56
	100,00	85,44	14,56	5,87	14,56
	150,00	133,37	16,64	8,02	11,09
	200,00	181,26	18,74	9,67	9,37
	250,00	229,83	20,18	11,39	8,07
	300,00	278,52	21,48	12,97	7,16
	350,00	327,64	22,37	14,65	6,39
	400,00	377,36	22,64	16,67	5,66
Sét hữu cơ	51,50	6,75	44,75	0,15	86,90
	101,50	14,41	87,09	0,17	85,80
	150,50	22,35	128,15	0,17	85,15
	198,80	34,43	164,37	0,21	82,68
	250,50	50,73	199,77	0,25	79,75
	302,00	70,52	231,48	0,30	76,65
	349,50	92,23	257,27	0,36	73,61
	403,00	120,21	282,79	0,43	70,17
	450,00	156,87	293,13	0,54	65,14

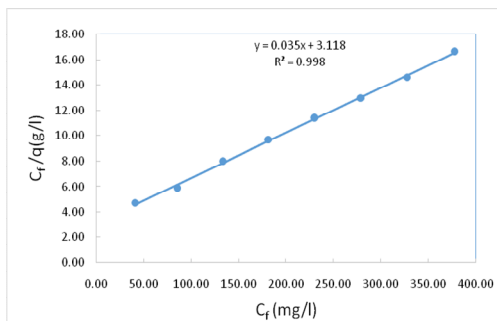
Kết quả bảng 3 cho thấy trong khoảng nồng độ khảo sát, khi tăng nồng độ đầu của xanh metylen thì dung lượng hấp phụ tăng, còn hiệu suất hấp phụ giảm. Điều này phù hợp với lý thuyết.

### 3.5. Khảo sát dung lượng hấp phụ xanh metylen theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

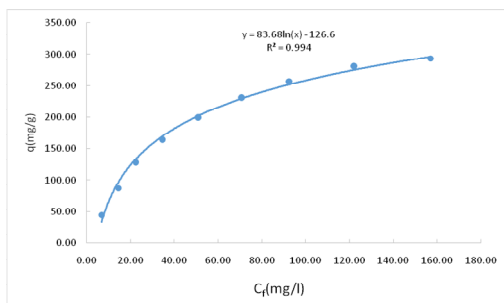
Từ kết quả ở bảng 3 đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của bent-A và sét hữu cơ được chi ra trên các hình 2; hình 3; hình 4 và hình 5.



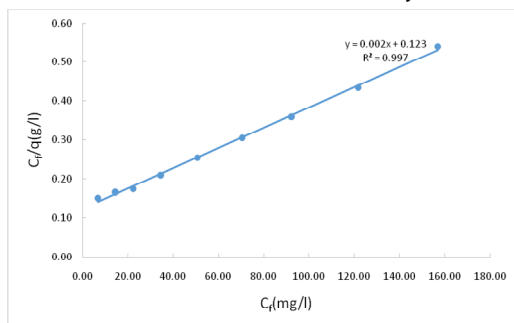
Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của bent-A đối với xanh metylen



Hình 3. Sự phụ thuộc của  $C_f/q$  vào  $C_f$  đối với sự hấp phụ xanh metylen của bent-A



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của sét hữu cơ đối với xanh metylen



Hình 5. Sự phụ thuộc của  $C_f/q$  vào  $C_f$  đối với sự hấp phụ xanh metylen của sét hữu cơ

Từ phương trình tuyến tính Langmuir hình 3 và hình 5 chúng tôi tính được các thông số cân bằng hấp phụ như sau:

Giá trị dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số Langmuir b của bent-A và sét hữu cơ điều chế

Mẫu	Bent-Aa	Sét hữu cơ
Dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max}$ (mg/g)	28,09	384,60
Hằng số Langmuir (b)	0,012	0,021

Các kết quả thực nghiệm cho thấy mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả khá tốt sự hấp phụ của bent-A và sét hữu cơ đối với xanh metylen, điều này được thể hiện qua hệ số hồi qui của các phương trình khá cao đều lớn hơn 0,99.

Bent-A sau khi được biến tính bằng muối photphoni bậc bốn tạo sét hữu cơ có khả năng hấp phụ xanh metylen tốt hơn nhiều so với bent-A khi chưa biến tính. Điều đó được thể hiện qua dung lượng hấp phụ cực đại của sét hữu cơ rất cao ( $q_{\max} = 384,60$  mg/g), còn của bent-A thấp ( $q_{\max} = 28,09$  mg/g). Từ giá trị b, tính được cho thấy quá trình hấp phụ của sét hữu cơ đối với xanh metylen là thuận lợi.

#### 4. KẾT LUẬN

Sét hữu cơ tổng hợp từ bentonit Ấn Độ và propyltriphenyl phosphoni bromua (PTPB) theo [2] đã được nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ xanh metylen so với bent-A. Kết quả cho thấy trong điều kiện khảo sát: thời gian đạt cân bằng hấp phụ 90 phút (bent-A) và 60 phút (sét hữu cơ); khối lượng vật liệu hấp phụ bằng 0,05 gam thì dung lượng hấp phụ lớn nhất và hiệu suất hấp phụ ổn định.

Quá trình hấp phụ xanh metylen của bent-A và sét hữu cơ mô tả theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir đã xác định được dung lượng hấp phụ cực đại của bent-A và sét hữu cơ lần lượt là 28,09 mg/g và 384,60 mg/g và hằng số Langmuir (b) tương ứng là: 0,012 và 0,021.

Như vậy sét hữu cơ tổng hợp có khả năng hấp phụ xanh metylen tốt hơn rất nhiều so với bent-A.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Lê Tự Hải, Phan Chi Uyển (2008), “Nghiên cứu quá trình biến tính bentonit Thuận Hải và ứng dụng hấp phụ ion  $Mn^{2+}$  trong nước”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Đà Nẵng* - Số 3(26), tr. 112 - 117.
- Phạm Thị Hà Thanh, Nguyễn Thị Hà (2017), “Khảo sát quá trình điều chế sét hữu cơ điều chế từ bentonit (Ấn Độ) với propyltriphenyl photphoni bromua và bước đầu nghiên cứu cấu trúc”, *Tạp chí phân tích Hóa, lý và sinh học, Tập 22* (2), tr. 82-87.

3. Phạm Thị Hà Thanh, “So sánh cấu trúc của sét hữu cơ tổng hợp từ etyltriphenyl photphoni bromua với bentonit (Ấn Độ) và bentonit (Bình Thuận)”, *Tạp chí phân tích Hóa, lý và sinh học*, Tập 23(1), 2018, tr. 100-106.
4. Phạm Thị Hà Thanh, Nguyễn Thị Thúy, Lê Văn Thuận, Nguyễn Mạnh Cường (2019), “Khảo sát quá trình điều chế sét hữu cơ điều chế từ bentonit (Ấn Độ) với butyltriphenyl photphoni bromua và bước đầu nghiên cứu cấu trúc”, *Tạp chí phân tích Hóa, lý và sinh học*, Tập 24 (1), tr. 169-174.
5. Kenan Cinku, Bruak Baysal (2014), “Investigation of adsorption behavior of phosphonium salts onto Na-Montmorillonite”, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 50(2), pp. 417-432.
6. Kumar K.V, Ramamurthi V, Sivanesan S, (2005), “Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash”, *J. Colloid Interf. Sci.* 284, pp. 14–21.
7. Lucilene Betega de Paiva, Ana Rita Morale, Francisco R. Valenzuela Díaz (2008), “Organoclays: Properties, preparation and applications”, *Applied Clay Science*, 42, pp. 8–24.
8. Ozturk N., Tabak A., Akgol S., Denizli A (2007), “Newly synthesized Bentonit-histidine (Bent-hist) micro-composite affinity sorbents for IgG adsorption”, *Colloids Surf., Aphysicochem. Eng. Asp.*, 301, pp. 490-497.

#### TĂNG CƯỜNG HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG VÙNG KHẢ KIẾN..... *Tiếp theo Tr. 136*

2. Shouli Bai, et al. Improvement of TiO<sub>2</sub> photocatalytic properties under visible light by WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composites, *Applied Surface Science*, 338, 61-68 (2015).
3. V. Sviridova, et al. Nanoengineered thin-film TiO<sub>2</sub>/h-MoO<sub>3</sub> photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 327, 44–50 (2016).
4. Liyan Xiea, Ping Liu, Zuyang Zheng, Sunxian Weng, Jianhui Huang. Morphology engineering of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced visible light-driven photofunctions for arsenic removal, *Applied Catalysis B: Environmental*, 184, 347-354 (2016).
5. Gregor Žerjav. Muhammad Shahid Arshad, Petar Djinović, Janez Zavašnik, Albin Pintar. Electron trapping energy states of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> composites and their influence on photocatalytic degradation of bisphenol A, *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 273-284 (2017).
6. S. Dominguez, M. Huebra, C. Han, P. Campo, M.N. Nadagouda, M.J. Rivero, I. Ortiz, D. D. Dionysiou. Magnetically recoverable TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> photocatalyst to oxidize bisphenol A from model wastewater under simulated solar light, [\*Environmental Science and Pollution Research\*](#), 24 (14), 12589–12598 (2017).
7. W.S. Abo El-Yazeed, Awad I. Ahmed. Photocatalytic activity of mesoporous WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites for the photodegradation of methylene blue, *Inorganic Chemistry Communications*, 105, 102-111 (2019).