

# HẤP PHỤ CROM (III) TRONG DUNG DỊCH NƯỚC BẰNG CÁC HẠT NANO MANGAN FERRITE

ADSORPTION OF CHROMIUM (III) FROM AQUEOUS SOLUTION BY MANGANESE FERRITE NANOPARTICLES

Nguyễn Nho Dũng<sup>1</sup>, Đỗ Tâm Nhân<sup>2</sup>,  
Nguyễn Thanh Bình<sup>2,3</sup>, Nguyễn Mậu Thành<sup>4,\*</sup>

DOI: <https://doi.org/10.57001/huih5804.2023.123>

## TÓM TẮT

Trong bài báo này, vật liệu mangan ferit có kích thước nano được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ là 190°C trong 12 giờ. Kích thước và cấu trúc vi mô của  $MnFe_2O_4$  được phân tích dựa trên nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM). Quá trình hấp phụ - giải hấp nitơ được sử dụng để xác định diện tích bề mặt (Brunauer - Emmett - Teller (BET)) và độ xốp của vật liệu tổng hợp được. Sự hấp phụ của Cr (III) lên các hạt nano mangan ferit đã được khảo sát. Đặc tính hấp phụ và hiệu quả loại bỏ Cr (III) của chất hấp phụ đã được xác định bằng cách nghiên cứu ảnh hưởng của liều lượng ferit mangan. Dung lượng hấp phụ Cr (III) tối đa được xác định là 22,37mg/g khi sử dụng 0,08g/100mL  $MnFe_2O_4$  ở pH bằng 5, nhiệt độ 25°C và thời gian tiếp xúc là 24 giờ. Mô hình Langmuir, Freundlich và Dubinin - Radushkevich đã được sử dụng để thử nghiệm các dữ liệu, những mô hình này cho thấy có mối tương quan tốt.

**Từ khóa:**  $MnFe_2O_4$  kích thước nano, thủy nhiệt, hấp phụ, Cr (III).

## ABSTRACT

In the present paper, nanosized manganese ferrite material is synthesized by the hydrothermal method at temperatures of 190°C in 12 hours. The size and microstructure of  $MnFe_2O_4$  were analyzed based on X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). The nitrogen adsorption-desorption was used for determination of surface area (Brunauer - Emmett - Teller (BET)) and porosity of the fabricated material. The adsorption behavior of Cr (III) using a new magnetic adsorbent is investigated. The adsorption characteristic and Cr (III) removal efficiency of the adsorbent have been determined by investigating the influence of operating variables such as dosage of manganese ferrite. The maximum Cr (III) sorption capacity was found to be 22.371mg/g and obtained using 0.08g/100mL  $MnFe_2O_4$  when pH equals 5, a temperature of 25°C, and contact time as 24 hours. The Langmuir, Freundlich and Dubinin - Radushkevich models were used to fit the experimental data and these showed good correlations.

**Keywords:** Nanosized  $MnFe_2O_4$ , hydrothermal, adsorption, Cr (III).

## 1. MỞ ĐẦU

Loại bỏ kim loại nặng khỏi hệ sinh thái thủy sinh bao gồm các dòng nước thải công nghiệp và nguồn cung cấp nước tự nhiên được coi là một vấn đề quan trọng đối với sức khỏe toàn cầu do tính chất độc và không phân hủy của chúng [1]. Trong số đó, crom (Cr) được công nhận là một trong những nguyên tố vi lượng nguy hiểm chính, do được ứng dụng rộng rãi trong các quy trình công nghiệp khác nhau như hoàn thiện kim loại, mạ điện, mạ crom, thuộc da crom, sản xuất hóa chất crom, bảo quản gỗ, dệt nhuộm, nhuộm màu, khai thác mỏ, sản xuất bột giấy và giấy. Những hoạt động như vậy đã làm tăng mức độ ô nhiễm crom trong nước, đất và không khí, gây ra những tác hại đối với sức khỏe con người và môi trường [2]. Các ion Cr (III) và Cr (VI) là ion chính, phổ biến và có độ ổn định cao [3]. Cr (III) và Cr (VI) có thể chuyển đổi cho nhau tùy thuộc vào độ pH, sự hiện diện của các hợp chất oxy hóa và khử, tổng nồng độ crom trong các hệ thống đất, nước và khí quyển [4]. Cr (III) rất quan trọng đối với các cơ thể sống, chủ yếu là cho hoạt động bình thường, kiểm soát quá trình chuyển hóa glucose và lipid [5]. Nhưng ở nồng độ cao hơn, nó chủ yếu ảnh hưởng đến hệ thống hô hấp, miễn dịch và có khả năng tạo ra các hiệu ứng DNA gây độc gen trong nhân tế bào [6]. Có nhiều phương pháp khác nhau để loại bỏ crom và các kim loại độc hại khác ra khỏi dung dịch nước, chẳng hạn như kết tủa hóa học [7], trao đổi ion [8], lọc màng [9], đông tụ bằng điện [10], xử lý bằng thực vật [11] và hấp phụ [12]. Gần đây, người ta đã chú ý và thu hút nhiều hơn đến việc phát triển các chất hấp phụ có chi phí thấp, diện tích bề mặt cao, tính chất điện và từ tốt, để loại bỏ các kim loại nặng ra khỏi nước, chẳng hạn như nhôm [13], hạt nano oxit sắt [14], hạt nano oxit mangan [15]. Bên cạnh đó,  $MFe_2O_4$  (M = Mg, Ni, Cu, Mn, Co), được công nhận là spinel ferit với các đặc tính độc đáo bao gồm tính ổn định hóa học và tính từ tính đáng kể, nên đã được sử dụng rộng rãi để loại bỏ các kim loại nặng khỏi pha nước [16]. Trong số các spinel ferit kể trên thì  $MnFe_2O_4$  được công nhận là chất hấp phụ nổi tiếng do chứa các nhóm chức hoạt động và khả năng liên kết ion cao [17]. Mặt khác,  $MnFe_2O_4$  ở dạng cấu trúc nano không cho thấy độc tính trong các thử nghiệm khác nhau về ảnh hưởng độc tính [18]. Có nhiều phương

<sup>1</sup>Trường Đại học Thể dục Thể thao Đà Nẵng

<sup>2</sup>Viện Nghiên cứu Hạt nhân

<sup>3</sup>Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

<sup>4</sup>Trường Đại học Quảng Bình

\*Email: thanhnm@quangbinhuni.edu.vn

Ngày nhận bài: 20/12/2022

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 15/4/2023

Ngày chấp nhận đăng: 15/6/2023

pháp để tổng hợp hạt nano ferit bao gồm phương pháp gốm, đồng kết tủa [19], sol-gel [20], sấy phun [21] và phương pháp thủy nhiệt là sử dụng nhiệt độ và áp suất [22]. Trong số đó, phương pháp thủy nhiệt có thể tạo ra các hạt nhỏ hơn nhiều, chẳng hạn như cụm, phân tử, ion và nguyên tử [23]. Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi đề cập đến các kết quả nghiên cứu sự hấp phụ Cr (III) trong dung dịch nước trên vật liệu  $MnFe_2O_4$  có kích thước nano được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết được mua từ Hãng Merck, Đức gồm:  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ , NaOH,  $Cr(NO_3)_3$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$ . Ethanol ( $C_2H_5OH$ ) được mua từ Hãng Guangzhou, Trung Quốc. Nước cất hai lần (cất trên thiết bị cất nước Fistream Cyclon, England) được sử dụng để pha chế hóa chất và tráng, rửa các dụng cụ thủy tinh. Cốc thủy tinh chịu nhiệt 100ml, 200ml, 500ml, micropipet các loại, cân phân tích, máy khuấy từ gia nhiệt, cối chày mã nã, lò nung, tủ sấy, bình thủy nhiệt (bộ Autoclave).

Vật liệu tổng hợp được nghiên cứu bằng các phương pháp vật lý hiện đại như: Cấu trúc và độ tinh thể của vật liệu nhận dạng bởi sự nhiễu xạ tia X (XRD) đo trên máy D8-Advance, Bruker với tia phát xạ  $CuK_{\alpha}$  có bước sóng  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , công suất 40kV, góc quét  $2\theta$  đến  $80^\circ$ . Hình thái của sản phẩm quan sát bằng quét kính hiển vi điện tử (SEM) và phổ EDX được thực hiện trên SEM-JEOL-JSM 5410 LV (Nhật Bản) ở 10kV, phổ Raman được ghi trên máy Micro Raman LABRAM. Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ sử dụng Micromeritics Tristar 3000, nơi các mẫu trước đó đã được khử khí ở  $120^\circ C$  trong 12 giờ, tiến hành gia nhiệt từ  $120$  đến  $180^\circ C$  với thời gian thay đổi trong khoảng 6 - 12 giờ.

### 2.2. Tổng hợp $MnFe_2O_4$

Cho 0,693g  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  và 1,892g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  vào một cốc thủy tinh 250mL, thêm 180mL nước cất, dùng máy khuấy từ khuấy đều thu được dung dịch A. Hòa tan 1,400g NaOH vào 20mL nước cất, sau đó nhỏ từng giọt dung dịch NaOH vào bình chứa dung dịch A tiếp tục khuấy đều bằng máy khuấy từ, giữ dung dịch ở nhiệt độ phòng trong thời gian 15 phút, xuất hiện kết tủa màu nâu đen (B). Cho hỗn hợp B vào bình teflon 250mL đậy nắp rồi đưa vào bộ Autoclave, vận hành. Thủy phân hỗn hợp trên bằng cách cho bộ Autoclave có chứa dung dịch B vào lò nung. Tiến hành gia nhiệt ở nhiệt độ là  $190^\circ C$  với thời gian 12 giờ [24, 25], sau đó để nguội bình thủy nhiệt đến nhiệt độ phòng, thu được dung dịch chứa kết tủa và các chất hoà tan. Gạn lấy kết tủa rồi rửa bằng ethanol và nước cất nhiều lần đến pH  $\approx 7$ . Cuối cùng sản phẩm được sấy khô ở  $60^\circ C$  trong vòng 12 giờ, nghiền mịn ta được  $MnFe_2O_4$ .

### 2.3. Khả năng hấp phụ Cr (III) trên vật liệu $MnFe_2O_4$

Để khảo sát khả năng hấp phụ Cr (III) trên vật liệu  $MnFe_2O_4$ , chúng tôi sử dụng phương pháp hấp phụ tĩnh. Cho

100ml dung dịch chứa Cr (III) với nồng độ ban đầu khác nhau từ 5, 10, 20, 30, 40 và 50mg/L vào cốc bình tam giác đã có chứa 0,08 gam vật liệu  $MnFe_2O_4$ . Quá trình hấp phụ được tiến hành trong điều kiện tối ưu (pH = 5, tốc độ khuấy là 240 rpm, thời gian khuấy 24 giờ) ở nhiệt độ phòng khoảng  $25^\circ C$ . Sau khoảng thời gian 24 giờ, các mẫu được lọc để thu lấy dịch lọc. Nồng độ của ion kim loại trong dung dịch lọc được xác định bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AA-7000-Shimadzu). Tất cả các thí nghiệm được lặp lại 3 lần và lấy kết quả trung bình cộng. Hàm lượng Cr (III) bị hấp phụ (milligram) trong mỗi gram vật liệu được xác định bằng cách sử dụng phương trình cân bằng khối lượng sau đây [26]:

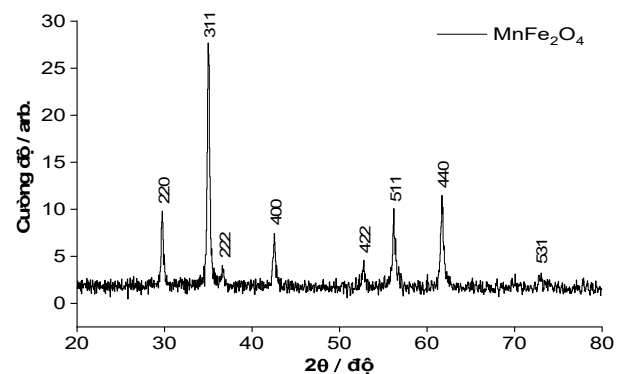
$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1) \text{ và hiệu suất hấp phụ được tính bằng công thức: } H\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2).$$

Trong đó, q là hàm lượng ion kim loại bị hấp phụ (mg/g) ở trạng thái cân bằng,  $C_0$  và  $C_e$  là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng (mg/L) tương ứng. V là thể tích dung dịch (L) và m là khối lượng (g) của vật liệu hấp phụ được sử dụng.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Đặc trưng vật liệu bằng XRD và ảnh SEM

Phương pháp nhiễu xạ tia X là một trong những phương pháp thường được sử dụng để nhận dạng cấu trúc và độ tinh thể của vật liệu. Nó còn cho phép tính toán kích thước hạt và phân tích bán định lượng hàm lượng các chất có trong vật liệu. Kết quả phân tích bằng nhiễu xạ tia X được thể hiện trên hình 1.



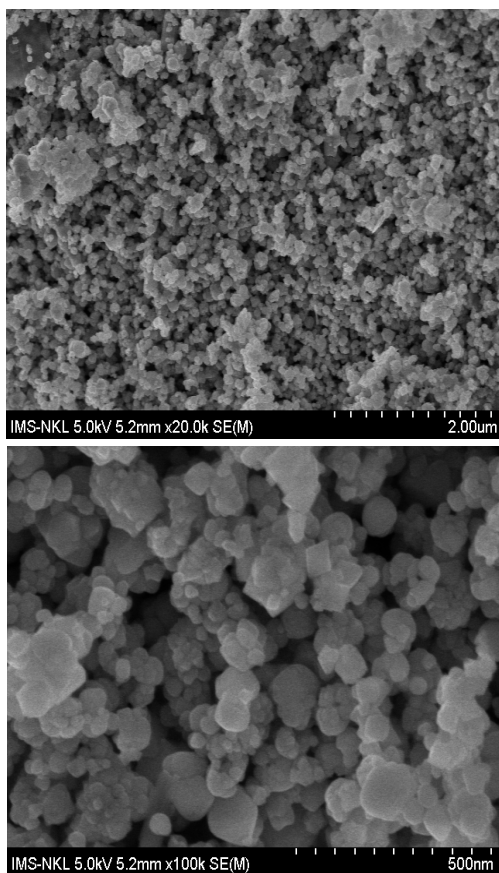
Hình 1. Giản đồ XRD của vật liệu  $MnFe_2O_4$

Từ hình 1 cho thấy, mẫu chuẩn bị hoàn toàn bao gồm chất rắn  $MnFe_2O_4$  tinh thể nano tốt. Thật vậy, mẫu XRD chứa tám đường sắc nét trùng với dữ liệu chuẩn của pha spinel mangan ferit (Jacobsite) lập phương (thẻ JCPDS số 75-0034) [27]. Các đỉnh nhiễu xạ ở  $2\theta$  thu được lần lượt ở  $29,7$ ;  $35,0$ ;  $36,3$ ;  $42,5$ ;  $52,8$ ;  $56,4$ ;  $61,7$  và  $73,0$  tương ứng cho mặt phẳng tinh thể của spinen mangan ferit là (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) và (531). Trên thực tế, mẫu XRD không chứa các cực đại phụ đối với bất kỳ tạp chất nào cho thấy sự hình thành mangan ferit ở dạng đơn pha.

### 3.2. Đặc trưng các vật liệu bằng ảnh SEM

Để quan sát được hình thái học bề mặt của vật liệu, chúng tôi tiến hành khảo sát vật liệu  $MnFe_2O_4$  qua ảnh hiển

vi điện tử quét SEM ở các độ phóng đại là 2µm và 500nm. Kết quả hiện trên hình 2.

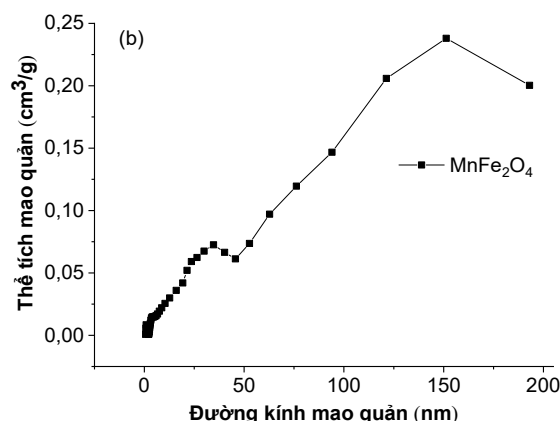
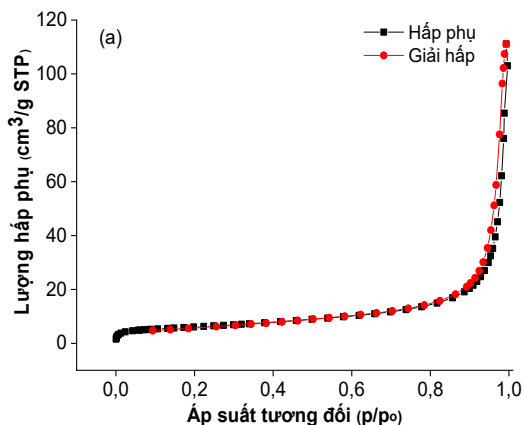


Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Từ hình 2 cho thấy sự hình thành của chất rắn kết tụ nhiều hạt với các tinh thể nhỏ rời rạc có hình dạng tương tự như các hạt cầu, có cấu trúc rõ ràng, tương đối đồng đều, với đường kính trong khoảng 10nm < d < 55nm.

### 3.3. Đặc trưng bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp BET

Khả năng hấp phụ bề mặt của các hạt nano MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được xác định bằng kỹ thuật diện tích bề mặt Brunauer - Emmett - Teller (BET) sử dụng các nghiên cứu hấp phụ/giải hấp N<sub>2</sub> và phân bố mao quản trung bình theo BJH cũng được thể hiện lần lượt trong hình 3a và 3b.

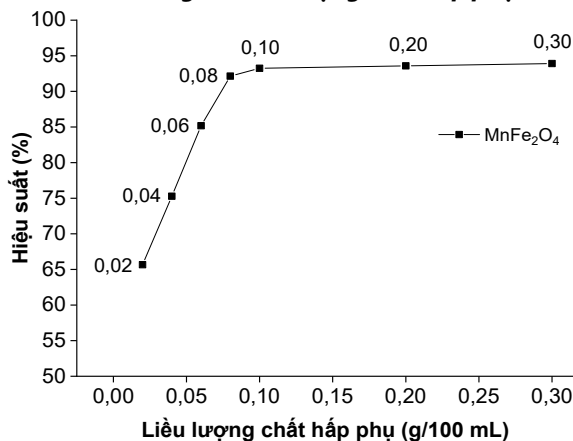


Hình 3. Giải đồ hấp phụ - giải hấp N<sub>2</sub> (a) và phân bố mao quản (b) của MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Từ đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp nitơ của mangan ferit ở hình 3, có thể thấy đây là đường cong đẳng nhiệt thuộc loại III theo phân loại IUPAC. Diện tích bề mặt riêng tính theo mô hình BET là 21,40m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Bên cạnh đó, từ hình 3b cho thấy vật, liệu có cấu trúc đa mao quản, phân bố rộng, pic tập trung trong khoảng 1,5 đến 50nm phù hợp với nhận định khi quan sát ảnh SEM và xuất hiện các vùng mao quản lớn có đỉnh pic ở 151,3nm. Mặt khác, đường kính đa mao quản nên thể tích lỗ trống khác nhau phù hợp cho quá trình hấp phụ các phân tử có kích thước khác nhau. Từ đó, dự kiến rằng diện tích bề mặt cao của MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có thể tăng cường các đặc tính của xúc tác, hấp phụ tốt những phân tử nhỏ cũng như những phân tử có cấu trúc công kênh như phẩm nhuộm và ngay cả kim loại nặng [28].

### 3.4. Khả năng loại bỏ Cr (III) trong nước của MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### 3.4.1. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ



Hình 4. Ảnh hưởng của liều lượng tới hiệu suất hấp phụ

Một trong những thông số quan trọng nhất để loại bỏ kim loại nhanh chóng và hiệu quả là kích thước và lượng chất hấp phụ phải được tối ưu hóa. Liều lượng chất hấp phụ là một thông số quan trọng trong nghiên cứu hấp phụ vì nó quyết định khả năng của chất hấp phụ đối với một nồng độ ban đầu nhất định của dung dịch crom. Do đó, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của khối lượng hạt nano MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đến phần trăm Cr (III) bị hấp phụ từ môi trường

nước trong khoảng khối lượng chất hấp phụ là 0,02 - 0,30g/100mL, ở nồng độ Cr (III) là 20mg/L, giá trị pH = 5 [29] và nhiệt độ 25°C, kết quả thể hiện ở hình 4.

Từ hình 4 cho thấy, trong khoảng 0,02 - 0,08g hiệu suất hấp phụ Cr (III) tăng tương đối nhanh (từ 65,7 - 91,2%) và dần ổn định (92,1 - 93,9%) trong khoảng khối lượng 0,08 - 0,30g. Chúng tôi cho rằng, khả năng hấp phụ giảm là do các vị trí còn lại đã bão hòa trong quá trình hấp phụ. Mặt khác, sự gia tăng tỷ lệ phần trăm hấp phụ của các ion Cr (III) này có thể là do sự gia tăng các vị trí hấp phụ về phía các ion kim loại và diện tích bề mặt của chất hấp phụ [30]. Tuy nhiên, đến một giá trị nhất định hiệu quả hấp phụ là cực đại thì việc tăng liều lượng chất hấp phụ không còn ý nghĩa, do vậy chúng tôi chọn liều lượng chất hấp phụ là 0,08g để sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.

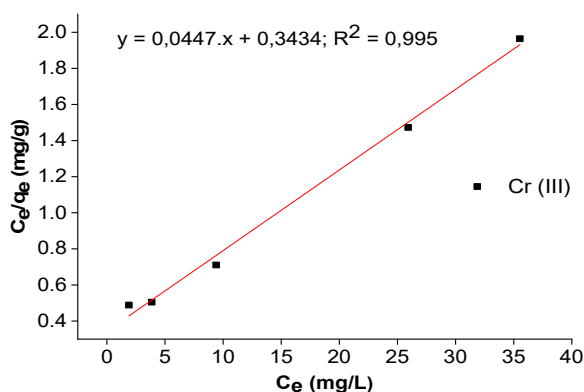
**3.4.2. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir**

Mô hình đường đẳng nhiệt Langmuir được dùng để đánh giá khả năng hấp phụ tối đa trên bề mặt đơn lớp của vật liệu MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, theo phương trình:  $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e$

(3). Trong đó, q<sub>e</sub> (mg/g) là lượng chất tan bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng của mỗi thí nghiệm, q<sub>max</sub> (mg/g) là lượng chất tan bị hấp phụ cực đại ứng với trường hợp tất cả các tâm trên bề mặt chất hấp phụ đã bị chiếm, K<sub>L</sub> là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg), C<sub>e</sub> là nồng độ chất bị hấp phụ trong pha lỏng tại thời điểm cân bằng (mg/L).

Sự tương thích của mô hình Langmuir thường được đánh giá thông qua hằng số phân tách không thứ nguyên R<sub>L</sub> [31] như phương trình:  $R_L = \frac{1}{1 + C_0 \cdot K_L}$  (4). Nếu: R<sub>L</sub> < 1 thì

mô hình tương thích; R<sub>L</sub> = 0 thì mô hình tuyến tính; R<sub>L</sub> > 1 thì không tương thích. Và dựa vào mô hình đẳng nhiệt Langmuir có thể xác định được khả năng hấp phụ tối đa (q<sub>max</sub>) trên bề mặt đơn lớp của vật liệu. Như vậy, bề mặt chất hấp phụ sẽ đạt đến điểm bão hòa tại đó mức hấp phụ cực đại đạt được. Khi áp dụng phương trình tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt Langmuir được đưa ra bởi công thức (3), thì đồ thị tuyến tính đã thu được thể hiện ở hình 5.



Hình 5. Đồ thị đường đẳng nhiệt Langmuir

Từ hình 5 cho thấy, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả tương đối chính xác sự hấp phụ Cr (III) trên vật liệu MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thông qua hệ số xác định của quá trình

hồi quy là R<sup>2</sup> = 0,995. Từ phân tích hồi quy trên ta tính được dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số hấp phụ K<sub>L</sub> của Cr (III). Sau khi xác định được hằng số hấp phụ K<sub>L</sub>, để xác định quá trình hấp phụ ion kim loại trên vật liệu MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có phù hợp với dạng hấp phụ đơn lớp theo mô tả của mô hình Langmuir hay không, tham số cân bằng R<sub>L</sub> được tính toán và phân tích dựa trên công thức (4) thu được kết quả thể hiện như trong bảng 1.

Bảng 1. Các thông số mô hình Langmuir đối với quá trình hấp phụ Cr (III) trên MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Mô hình	Thông số	Đơn vị	Giá trị
Langmuir	q <sub>max</sub>	mg/g	22,37
	K <sub>L</sub>	L/mg	65,17
	R <sup>2</sup>	-	0,995
	R <sub>L</sub>	-	0,00031 ÷ 0,00306

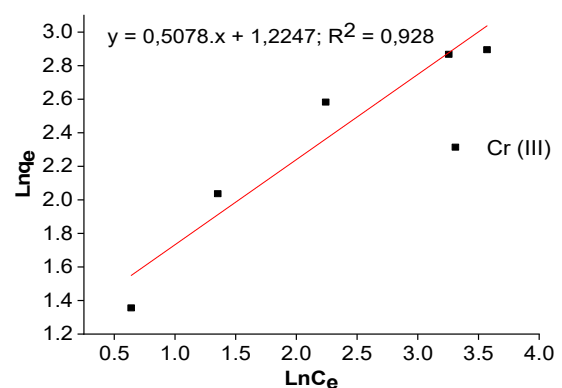
Từ kết quả ở bảng 1 cho thấy, dữ liệu hấp phụ phù hợp với mô hình Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình này là 22,37mg/g và giá trị R<sub>L</sub> nằm trong khoảng 0 < R<sub>L</sub> < 1 nên quá trình hấp phụ là thuận lợi [26].

**3.4.3. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich**

Đẳng nhiệt Freundlich: mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich dựa trên liên quan thực nghiệm hấp phụ của chất bị hấp phụ trên bề mặt dị thể. Phương trình Freundlich dạng tuyến tính được diễn tả qua phương trình

5 [32].  $\ln q_e = \frac{1}{n} \cdot \ln C_e + \ln K_f$  (5). Trong đó, C<sub>e</sub> (mg/L) là nồng

độ tại thời điểm cân bằng và q<sub>e</sub> (mg/g) là lượng ion kim loại bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng vật liệu hấp phụ. Hằng số n là số mũ trong phương trình Freundlich, đặc trưng cho tính không đồng nhất về năng lượng của bề mặt hấp phụ. Hệ số 1/n là hệ số không đồng nhất và n là số đo độ lệch so với tuyến tính của sự hấp phụ, giá trị của nó cho biết mức độ không tuyến tính giữa nồng độ dung dịch và chất hấp phụ như sau: nếu giá trị của n = 1 thì sự hấp phụ là tuyến tính; nếu n < 1 thì quá trình hấp phụ là hóa học; còn nếu n > 1 thì quá trình hấp phụ là quá trình vật lý và thuận lợi [33]. K<sub>f</sub> là hằng số Freundlich để chỉ khả năng hấp phụ tương đối của các vật liệu hấp phụ. Đồ thị của phương trình đẳng nhiệt Freundlich được biểu thị trên hình 6 và các thông số của đường đẳng nhiệt được đưa ra trong bảng 2.



Hình 6. Đồ thị đường đẳng nhiệt Freundlich

Bảng 2. Các thông số mô hình Freundlich đối với quá trình hấp phụ Cr (III) trên MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Mô hình	Thông số	Đơn vị	Giá trị
Freundlich	n		1,969
	K <sub>f</sub>	L/g	3,403
	R <sup>2</sup>	-	0,928

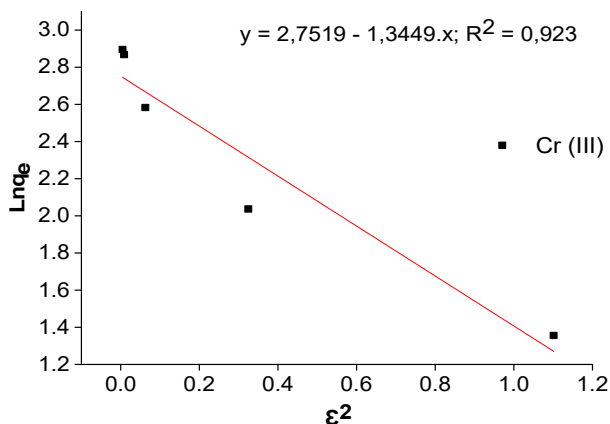
Từ kết quả ở bảng 2 cho thấy, giá trị thu được n > 1 (tức 1/n < 1) cho ta thấy mô hình đẳng nhiệt Freundlich là phù hợp với quá trình hấp phụ của Cr (III) trên vật liệu nano MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và hấp phụ trong điều kiện bề mặt hạt không đồng nhất.

### 3.4.4. Mô hình đẳng nhiệt Dubinin - Radushkevich

Mô hình đẳng nhiệt Dubinin - Radushkevich (D - R) [34] là mô hình thực nghiệm được dùng để xác định bản chất của quá trình hấp phụ (vật lý hoặc hóa học). Dạng tuyến tính của mô hình D-R được trình bày như phương trình sau đây:  $\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \epsilon^2$  (6). Trong đó, q<sub>e</sub> (mg/g) là lượng ion kim loại bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng vật liệu hấp phụ MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, q<sub>m</sub> (mg/g) là khả năng hấp phụ tối đa (mg/g), β là hằng số của năng lượng hấp phụ (mol<sup>2</sup>/J<sup>2</sup>), có liên quan đến năng lượng trung bình của mỗi mol chất hấp phụ trên một mol chất bị hấp phụ và ε là thế Polanyi, được mô tả như sau:  $\epsilon = R \cdot T \ln(1 + \frac{1}{C_e})$  (7). Trong đó T là nhiệt

độ dung dịch (K) và R là hằng số khí và bằng 8.314.10<sup>-3</sup> kJ/mol.K. Giá trị của năng lượng hấp phụ trung bình E (kJ/mol), có thể được tính toán từ D-R theo tham số β như sau:  $E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}$  (8).

Được biết, độ lớn của E cung cấp thông tin về loại quá trình hấp phụ: nếu giá trị E nhỏ hơn 8kJ/mol thì quá trình hấp phụ là hấp phụ vật lý, giá trị E trong khoảng 8 - 16kJ/mol là quá trình trao đổi ion và nếu giá trị E > 16kJ/mol là quá trình hấp phụ hóa học [33, 35]. Đồ thị đường đẳng nhiệt Dubinin - Radushkevich được trình bày ở hình 7 và các thông số đường đẳng nhiệt được cho trong bảng 3.



Hình 7. Đồ thị đường đẳng nhiệt Dubinin - Radushkevich

Bảng 3. Các thông số mô hình Dubinin - Radushkevich đối với quá trình hấp phụ Cr (III) trên MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Mô hình	Thông số	Đơn vị	Giá trị
Dubinin - Radushkevich	q <sub>max</sub>	mg/g	15,672
	E	kJ/mol	0,610
	β	mol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup>	-1,345
	R <sup>2</sup>	-	0,923

Từ bảng 3 cho thấy, Giá trị E tính được cho quá trình hấp phụ Cr (III) trên vật liệu MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> là 0,610kJ/mol < 8kJ/mol, có nghĩa là quá trình hấp phụ các ion Cr (III) trên vật liệu MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> là hấp phụ vật lý.

Từ kết quả dung lượng hấp phụ (q<sub>max</sub>) ở trên (mục 3.4.2), chúng tôi đem so sánh với một số công trình đã được công bố trước đây khi sử dụng các chất hấp phụ khác nhau để hấp phụ ion Cr (III), kết quả được thể hiện ở bảng 4.

Bảng 4. So sánh khả năng hấp phụ Cr (III) với một số nghiên cứu trước đây

TT	Chất hấp phụ	Dung lượng hấp phụ (mg/g)	pH	Tài liệu tham khảo
1	Nano-magnetic (nMFO)	34,84	5,0	[24]
2	Carbon nanotubes (M-CNTs)	0,50	7,0	[36]
3	Jackfruit peel	13,50	4-5	[37]
4	Sludge	20,00	5,5	[38]
5	Biochar/nanosized zero-valent iron	28,89	4,0	[39]
6	Copper-Based Nanoparticles (Cu/TEG)	19,10	7,0	[40]
7	Copper-Based Nanoparticles (Cu-mix/TEG)	13,50	7,0	[40]
8	Vật liệu nano MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	22,37	5,0	Nghiên cứu này

Qua bảng 4 cho thấy, khả năng hấp phụ Cr (III) trong dung dịch nước của các hạt nano MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mà chúng tôi tổng hợp được là đáng chú ý so với các chất hấp phụ đã được công bố trước đây. Do đó, các hạt nano MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có thể là một vật liệu đầy hứa hẹn được sử dụng trong hấp phụ. Bởi các hạt nano MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> khi đã nạp các ion Cr (III) có thể được tái sinh, sau lần tái sinh thứ tư, nó có thể được làm khô và sử dụng trong xây dựng, xử lý an toàn và tiết kiệm [41].

## 4. KẾT LUẬN

Các hạt nano ferit mangan đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 190°C trong vòng 12 giờ, với kỹ thuật đồng kết tủa được sử dụng. Phân tích XRD đã chứng minh sự phát triển theo cấu trúc spinel của các hạt nano. Kết quả SEM và BET cho thấy các hạt ferit tương tự như các hạt cầu, được phân bố khá đồng nhất, kích thước hạt trung bình của mẫu vào khoảng 18,25nm và có diện tích bề mặt S<sub>BET</sub> = 21,40m<sup>2</sup>/g. Các hạt nano MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> này đã được nghiên cứu để hấp phụ Cr (III) trong dung dịch nước. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ của ion Cr (III) trên vật liệu MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tổng hợp được tuân theo cả ba mô hình hấp phụ đẳng nhiệt là Freundlich, Langmuir và



Dubinin- Radushkevich. Ion Cr (III) hấp phụ đơn lớp trên các hạt nano với bề mặt hạt không đồng nhất và quá trình hấp phụ là hấp phụ vật lý

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Jamshidi-Zanjani A, Saeedi M, Li LY, 2015. *A risk assessment index for bioavailability of metals in sediments: Anzali International Wetland case study*. Environmental Earth Sciences, 73(5), 2115-2126.
- [2]. Cheng H, Zhou T, Li Q, Lu L, Lin C, 2014. *Anthropogenic chromium emissions in China from 1990 to 2009*. PloS one, 9(2), 1-9.
- [3]. Sumathi K, Mahimairaja S, Naidu R, 2005. *Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent*. Bioresource technology, 96(3), 309-316.
- [4]. Deng B, Stone AT, 1996. *Surface-catalyzed chromium (VI) reduction: the TiO<sub>2</sub>-CrVI-mandelic acid system*. Environmental science technology, 30(2), 463-472.
- [5]. Anderson RA, 1989. *Essentiality of chromium in humans*. Science of the Total Environment, 86(1-2), 75-81.
- [6]. Lyu H, Zhao H, Tang J, Gong Y, Huang Y, Wu Q, et al., 2018. *Immobilization of hexavalent chromium in contaminated soils using biochar supported nanoscale iron sulfide composite*. Chemosphere, 194, 360-369.
- [7]. Meunier N, Drogui P, Montané C, Hausler R, Mercier G, Blais J-F, 2006. *Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate*. Journal of hazardous materials, 137(1), 581-590.
- [8]. Sahu S, Meshram P, Pandey B, Kumar V, Mankhand T, 2009. *Removal of chromium (III) by cation exchange resin, Indion 790 for tannery waste treatment*. Hydrometallurgy, 99(3-4), 170-184.
- [9]. Religa P, Kowalik A, Gierycz P, 2011. *A new approach to chromium concentration from salt mixture solution using nanofiltration*. Separation purification technology, 82, 114-120.
- [10]. Golder AK, Samanta AN, Ray S, 2007. *Removal of trivalent chromium by electrocoagulation*. Separation purification technology, 53(1), 33-41.
- [11]. Mandi L, Tiglyene S, Jaouad A, 2009. *Depuration of tannery effluent by phytoremediation and infiltration percolation under arid climate*. Options Mediterraneennes, 88, 199-205.
- [12]. Kuganathan N, Anurakavan S, Abiman P, lyngaran P, Gkanas EI, Chronos A, 2021. *Adsorption of lead on the surfaces of pristine and B, Si and N-doped graphene*. Physica B: Condensed Matter, 600, 412-439.
- [13]. Tabesh S, Davar F, Loghman-Estarki MR, 2018. *Preparation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles using modified sol-gel method and its use for the adsorption of lead and cadmium ions*. Journal of Alloys Compounds, 730, 441-449.
- [14]. Khan SU, Zaidi R, Hassan SZ, Farooqi I, Azam A, 2016. *Application of Fe-Cu binary oxide nanoparticles for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution*. Water Science Technology, 74(1), 165-175.
- [15]. Wan S, Ding W, Wang Y, Wu J, Gu Y, He F, 2018. *Manganese oxide nanoparticles impregnated graphene oxide aggregates for cadmium and copper remediation*. Chemical Engineering Journal, 350, 1135-1143.
- [16]. Sun W, Pan W, Wang F, Xu N, 2015. *Removal of Se (IV) and Se (VI) by MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles from aqueous solution*. Chemical Engineering Journal, 273, 353-362.
- [17]. Ren Y, Li N, Feng J, Luan T, Wen Q, Li Z, et al., 2012. *Adsorption of Pb (II) and Cu (II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosinzel MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Journal of colloid interface science, 367(1), 415-421.
- [18]. Beji Z, Hanini A, Smiri L, Gavard J, Kacem K, Villain F, et al., 2010. *Magnetic properties of Zn-substituted MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized in polyol as potential heating agents for hyperthermia. Evaluation of their toxicity on Endothelial cells*. Chemistry of Materials, 22(19), 5420-5429.
- [19]. A mighian J, Mozaffari M, Nasr B, 2006. *Preparation of nano-sized manganese ferrite (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) via coprecipitation method*. physica status solidic, 39(9), 3188-3192.
- [20]. Li J, Yuan H, Li G, Liu Y, Leng J, 2010. *Cation distribution dependence of magnetic properties of sol-gel prepared MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles*. Journal of Magnetism Magnetic Materials, 322(21), 3396-3400.
- [21]. Naseri MG, Saion EB, Ahangar HA, Hashim M, Shaari AH, 2011. *Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method*. Journal of Magnetism magnetic Materials, 323(13), 1745-1749.
- [22]. Zhang D, Zhang X, Ni X, Song J, Zheng H, 2006. *Low-temperature fabrication of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> octahedrons: magnetic and electrochemical properties*. Chemical Physics Letters, 426(1-3), 120-130.
- [23]. Rozman M, Drogenik M, 1995. *Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrites*. Journal of the American Ceramic Society, 78(9), 2449-2455.
- [24]. Guo P, Cui L, Wang Y, Lv M, Wang B, Zhao X, 2013. *Facile synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with tunable magnetic and sensing properties*. Langmuir, 29(28), 8997-9003.
- [25]. He X, Che R, Wang Y, Li Y, Wan L, Xiang X, 2015. *Core-nanoshell magnetic composite material for adsorption of Pb (II) in wastewater*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(3), 1720-1734.
- [26]. Tsai W-C, Ibarra-Buscato S, Kan C-C, Futalan CM, Dalida MLP, Wan M-W, 2016. *Removal of copper, nickel, lead, and zinc using chitosan-coated montmorillonite beads in single-and multi-metal system*. Desalination Water Treatment, 57(21), 9799-9812.
- [27]. Deraz N, Alarifi AJJES, 2012. *Controlled synthesis, physicochemical and magnetic properties of nano-crystalline Mn ferrite system*. Electrochem Sci., 7(6), 5534-5543.
- [28]. Rahman Mha, 2020. *Rice Husk Activated Carbon with NaOH Activation: Physical and Chemical Properties*. Sains Malaysiana, 49(9), 2261-2267.
- [29]. E yvazi B, Jamshidi-Zanjani A, Darban AKJEP, 2020. *Synthesis of nano-magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> to remove Cr (III) and Cr (VI) from aqueous solution: a comprehensive study*. Environmental Pollution, 265, 1-10.
- [30]. Hassan MR, Fikry RM, Yakout SM, 2020. *Artificial neural network approach modeling for sorption of cobalt from aqueous solution using modified maghemite nanoparticles*. Journal of Environmental Engineering, 146(4), 1-13.
- [31]. Meng M, Yang L, Wei B, Li H, Yu JJJE, Environment R, 2018. *Contamination assessment and spatial distribution of heavy metals in greenhouse soils in China*. 34(11), 19-26.
- [32]. Freundlich H, 1906. *Unber die adsorption in losungen*. Z Phys Chem., 57, 385-470.
- [33]. Javadian H, Ghorbani F, Tayebi H-a, Asl SH, 2015. *Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies*. Arabian Journal of Chemistry, 8(6), 837-849.

- [34]. Dubinin MM, Zaverina E, Radushkevich L, 1947. *Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors*. Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 21(3), 151-162.
- [35]. Chabani M, Amrane A, Bensmaili A, 2006. *Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin*. Chemical Engineering Journal, 125(2), 111-117.
- [36]. Atieh MA, Bakather OY, Tawabini BS, Bukhari AA, Khaled M, Alharthi M, et al., 2010. *Removal of chromium (III) from water by using modified and nonmodified carbon nanotubes*. Journal of Nanomaterials, 2010, 1-9.
- [37]. Ranasinghe S, Navaratne A, Priyantha N, 2018. *Enhancement of adsorption characteristics of Cr (III) and Ni (II) by surface modification of jackfruit peel biosorbent*. Journal of environmental chemical engineering, 6(5), 5670-5682.
- [38]. Chen T, Zhou Z, Xu S, Wang H, Lu W, 2015. *Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge*. Bioresource technology, 190, 388-394.
- [39]. Qiu Y, Zhang Q, Gao B, Li M, Fan Z, Sang W, et al., 2020. *Removal mechanisms of Cr (VI) and Cr (III) by biochar supported nanosized zero-valent iron: Synergy of adsorption, reduction and transformation*. Environmental Pollution, 265, 1-18.
- [40]. Noli F, Dafnomili A, Dendrinou-Samara C, Kapnisti M, Pavlidou E, 2023. *Critical Parameters and Mechanisms of Chromium Removal from Water by Copper-Based Nanoparticles*. Water, Air, Soil Pollution, 234(1), 1-12.
- [41]. Hassan MR, Aly MI, 2021. *Magnetically synthesized MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an effective adsorbent for lead ions removal from an aqueous solution*. AQUA-Water Infrastructure, Ecosystems Society, 70(6), 901-920.

---

#### AUTHORS INFORMATION

**Nguyen Nho Dzung<sup>1</sup>, Do Tam Nhan<sup>2</sup>, Nguyen Thanh Binh<sup>2,3</sup>,  
Nguyen Mau Thanh<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Danang Sport University, Vietnam

<sup>2</sup>Dalat Nuclear Research Institute, Vietnam

<sup>3</sup>University of Sciences, Hue University, Vietnam

<sup>4</sup>Quang Binh University, Vietnam