

## ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU NANO SiO<sub>2</sub> CẤU TRÚC XÓP TỪ TRO TRÁU ĐỂ HẤP PHỤ XANH METYLEN TRONG NƯỚC

Nguyễn Văn Hưng<sup>1</sup>, Nguyễn Ngọc Bích<sup>1</sup>, Nguyễn Hữu Nghị<sup>1</sup>, Trần Hữu Bằng<sup>2</sup>, Đặng Thị Thanh Lê<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa - Sinh - Kỹ thuật nông nghiệp, Trường Đại học Đồng Tháp

<sup>2</sup>Khoa Kỹ thuật xây dựng, Trường Cao đẳng GTVT - TP. Hồ Chí Minh

<sup>3</sup>Phòng Công nghệ Hóa - Môi trường, Viện Công nghệ HAUI, Đại học Công nghiệp Hà Nội

Đến Tòa soạn 20-02-2015; Chấp nhận đăng 26-8-2015

### Abstract

Mesoporous silica nanoparticles was extracted successfully from rice straw ash (RSA) by using sodium hydroxide solution to produce a sodium silicate solution and then precipitated by adding HCl solution until the pH value about 3. The prepared products were characterized by EDX, XRD, SEM, TEM, FT-IR and BET methods. It was found that the optimal synthesis conditions for the preparation of SiO<sub>2</sub> nanoparticles in the weight ratio RSA/NaOH = 1/2.4, respectively and products were calcined at 550°C in 2h. In this condition the obtained SiO<sub>2</sub> powders were monoclinic crystal system, mesoporous structure and large specific surface area (258.3 m<sup>2</sup>/g). Moreover, the performance of nanosized SiO<sub>2</sub> powders was tested by the adsorption of methylene blue in a batch system under different adsorbent dosage, different initial dye concentrations and different pH values. The results show that the maximum adsorption capacity was 20.41 mg.g<sup>-1</sup> and a high pH is favorable for adsorption. Further, equilibrium isotherms of the adsorption of methylene blue on SiO<sub>2</sub> fit well to both the Langmuir model and Freundlich model.

**Keywords.** Silica nanoparticles, mesoporous structure, rice straw ash, methylene blue, adsorbent.

### 1. GIỚI THIỆU

Vật liệu SiO<sub>2</sub> được biết đến từ lâu với nhiều ứng dụng như làm vật liệu xúc tác, vật liệu điện môi, chất hấp phụ khí, hấp phụ ion kim loại nặng, chất mang vô cơ [1]... Để chế tạo loại vật liệu này có thể thực hiện bằng nhiều phương pháp khác nhau như sol-gel, kết tủa hóa học, phương pháp vi nhũ tương và kỹ thuật thủy nhiệt [2]. Tuy nhiên, đa phần các nghiên cứu trên thường sử dụng nguồn chất đầu của silic ở dạng tinh khiết, đắt tiền và chỉ dừng lại ở quy mô thí nghiệm nên hạn chế khả năng ứng dụng thực tế của SiO<sub>2</sub>. Do vậy, xu hướng tìm ra nguồn nguyên liệu sẵn có, rẻ tiền và giàu silic để chế tạo loại vật liệu này đang được quan tâm.

Việt Nam là quốc gia sản xuất gạo đứng thứ hai trên thế giới với sản lượng gạo ước tính trung bình đạt khoảng 42 tỉ tấn trên năm [3]. Vỏ trấu sau khi cháy, các thành phần hữu cơ bị phân hủy và thu được tro trấu. Tro trấu là một trong những nguyên liệu giàu SiO<sub>2</sub> nhất, đạt khoảng 90 đến 98 % về khối lượng nên nó là nguồn nguyên liệu lý tưởng để tổng hợp vật liệu SiO<sub>2</sub> [3].

Trong công trình này, chúng tôi thông báo một số kết quả về chế tạo vật liệu nano SiO<sub>2</sub> có kích

thước hạt bé, độ xốp cao và diện tích bề mặt riêng lớn bằng cách hòa tan tro trấu trong dung dịch NaOH, sau đó tạo gel trong môi trường axit. Đặc trưng của sản phẩm được xác định bởi một số phương pháp hóa - lý hiện đại và tính chất hấp phụ của vật liệu SiO<sub>2</sub> được đánh giá thông qua khả năng loại bỏ hợp chất màu xanh metylen ở nồng độ cao trong dung dịch nước.

### 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### 2.1. Thực nghiệm

Nguyên liệu tro trấu được lấy từ nhà máy Gạch Khối Tân Kỳ Nguyên, khu công nghiệp Thịnh Phác, huyện Bến Lức, tỉnh Long An. Các hóa chất chính được sử dụng trong thực nghiệm là NaOH và HCl đều của hãng Xilong, Trung Quốc.

- Điều chế bột nano SiO<sub>2</sub>: Tro trấu sau khi thu về được sàng đều qua rây có kích thước khoảng 2 mm và sấy đến khô. Lấy 100 gam tro trấu cho vào cốc 2 lít đã chứa sẵn 1 lít dung dịch NaOH 6 M, khuấy trộn đều và gia nhiệt hỗn hợp phản ứng trong 4 giờ ở 100 °C. Lọc lấy dung dịch và axit hóa bằng dung dịch HCl 4 M cho đến khi dung dịch có môi trường

axit đạt giá trị pH ~ 3. Lọc, rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất và etanol, sau đó sấy khô ở 100 °C qua đêm và cuối cùng nung ở 550 °C trong 2 giờ, thu được sản phẩm là SiO<sub>2</sub>. Hiệu suất của quá trình tách SiO<sub>2</sub> được xác định bằng cách cân sản phẩm cuối cùng và so với lượng của SiO<sub>2</sub> có trong 100 gam tro trấu.

- Đánh giá khả năng hấp phụ của sản phẩm: Khả năng hấp phụ của các mẫu được đánh giá bằng cách cho một lượng xác định bột SiO<sub>2</sub> vào 100 ml dung dịch xanh metylen có nồng độ và pH thích hợp. Khuấy trộn huyền phù ở nhiệt độ phòng đến khi đạt được cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ hoàn toàn. Hiệu suất hấp phụ của bột SiO<sub>2</sub> được xác định bằng cách so sánh nồng độ của xanh metylen trước và sau khi bị hấp phụ. Nồng độ của xanh metylen được xác định bằng cách đo độ hấp thụ quang (Abs) ở cực đại hấp thụ  $\lambda_{\max}$  khoảng 664 nm trên máy UV2450-Shimadzu, Nhật Bản.

## 2.2. Các phương pháp xác định

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu bột SiO<sub>2</sub> được ghi trên nhiễu xạ kế tia X D8 Advance Bruker, với tia CuK<sub>α</sub> có  $\lambda = 0,154056$  nm, ghi ở 25 °C, góc quét 2 $\theta$  từ 10 đến 80°, tốc độ quét 0,03 °/s.

Ảnh hiển vi điện tử quét SEM của mẫu bột SiO<sub>2</sub> được chụp trên thiết bị Hitachi-S4800. Ảnh TEM được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua JEM1010 (JEOL-Nhật Bản).

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được ghi trên thiết bị JED-2300 Analysis Station trong vùng giới hạn năng lượng quét từ 0-20 keV. Diện tích bề mặt BET được xác định từ đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ nitơ tại 77 K trên thiết bị Quantachrome NovaWin (Mỹ). Phổ FT-IR được ghi

bởi thiết bị TENSOR II - Bruker trên nền KBr.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Xác định một số đặc trưng của vật liệu SiO<sub>2</sub>

Trong quá trình điều chế SiO<sub>2</sub>, chúng tôi đã khảo sát một số yếu tố chính có ảnh hưởng đến quá trình tách SiO<sub>2</sub> từ tro trấu. Kết quả cho thấy, điều kiện thích hợp để tiến hành điều chế ứng với tỷ lệ khối lượng tro trấu/NaOH trong 1 lít dung dịch là 1/2,4, phản ứng được thực hiện ở 100 °C trong 4 giờ và sản phẩm được nung ở 550 °C trong 2 giờ.

Tro trấu sau khi thu về được xác định thành phần bởi phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử AAS (bảng 1). Kết quả phân tích cho thấy, SiO<sub>2</sub> là thành phần chính trong tro trấu và chiếm tỷ lệ về khối lượng khoảng 85,40 %. Kết quả này khác một ít so với công trình [3] đã công bố khi cho rằng hàm lượng SiO<sub>2</sub> trong tro trấu thường chiếm khoảng 90 đến 98 % về khối lượng. Nguyên nhân có thể do thổ nhưỡng ở mỗi vùng khác nhau thì hàm lượng SiO<sub>2</sub> trong tro trấu sẽ không như nhau.

Với những điều kiện phản ứng đã khảo sát bên trên, trong 100 gam tro trấu (có khoảng 85,40 gam SiO<sub>2</sub>) chúng tôi tách được khoảng 85,00 gam SiO<sub>2</sub> và như vậy SiO<sub>2</sub> trong tro trấu gần như được tách hoàn toàn (hiệu suất > 99,5 %). Mặt khác, từ kết quả ghi phổ EDX (hình 1) cho thấy, vật liệu SiO<sub>2</sub> điều chế được có thành phần nguyên tử chủ yếu là Si (28,78 %) và O (57,92%), tỷ lệ % nguyên tử Si/O xấp xỉ 1/2. Ngoài ra, mẫu còn lẫn một ít C mà có thể do các hợp chất hữu cơ cháy chưa hết trong quá trình nung mẫu. Như vậy, vật liệu SiO<sub>2</sub> điều chế được khá tinh khiết và thích hợp sử dụng làm vật liệu hấp phụ cũng như một số ứng dụng khác có liên quan.

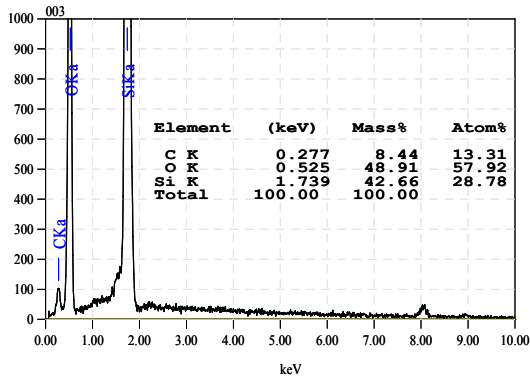
Bảng 1: Thành phần (%) theo khối lượng của các chất trong tro trấu

Các chất trong tro trấu	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Chất khác
Thành phần khối lượng (%)	85,40	0,25	0,83	0,65	1,53	2,15	9,19

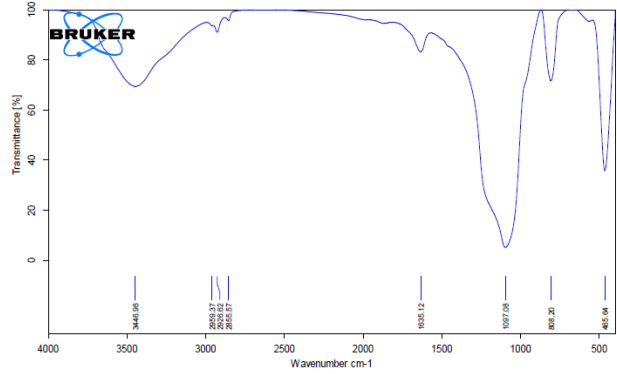
Kết quả ghi phổ EDX xác định thành phần các nguyên tố trong mẫu như trên cũng khá phù hợp khi chúng tôi chụp phổ FT-IR. Từ kết quả phổ FT-IR (hình 2) cho thấy, các vùng hấp thụ tại 465,64; 808,20 và 1097,08 cm<sup>-1</sup> là những dao động đối xứng và bất đối xứng của liên kết Si-O-Si [2]. Dải hấp thụ tại 3446,96 cm<sup>-1</sup> được quy gán cho dao động các nhóm -OH của nước bị hấp phụ và dải tại 1635,12 cm<sup>-1</sup> là dao động của các phân tử nước hấp phụ [2]. Ngoài ra, các dải hấp thụ rất yếu tại 2855,57; 2926,62 và 2959,37 cm<sup>-1</sup> được cho là dao động của

các liên kết C-H. Như vậy, kết quả ghi phổ FT-IR đã xác nhận được là đặc trưng cho vật liệu SiO<sub>2</sub> và kết quả của chúng tôi cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu đã được báo cáo trong công trình [4].

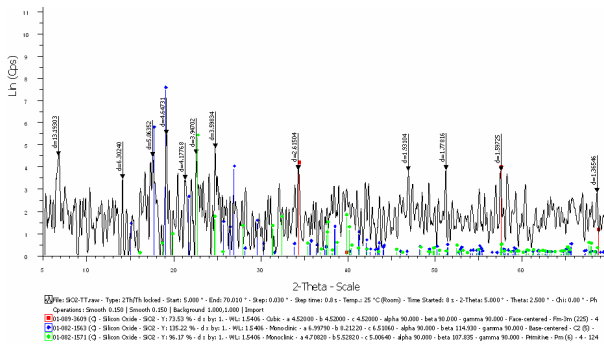
Kết quả XRD (hình 3) cho thấy, mẫu nghiên cứu tồn tại chủ yếu ở dạng pha tinh thể SiO<sub>2</sub> thuộc hệ mạng một nghiêng monoclinic, đỉnh pic đặc trưng ứng với các góc 2 $\theta$  khoảng 6,83° (d = 13,19); 19,76° (d = 4,64); 22,82° (d = 3,94); 24,92° (d = 3,59)... Bên cạnh pha tinh thể mẫu SiO<sub>2</sub> còn lẫn một ít pha SiO<sub>2</sub> vô định hình.



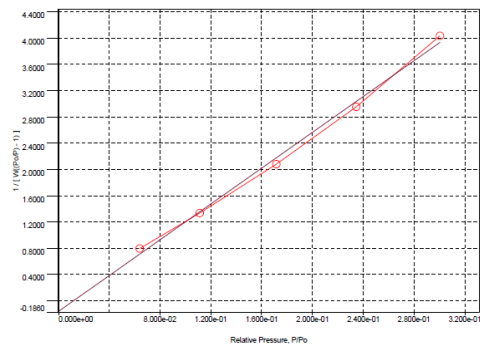
Hình 1: Phổ EDX và thành phần các nguyên tố trong mẫu SiO<sub>2</sub>



Hình 2: Phổ FT-IR của mẫu SiO<sub>2</sub>



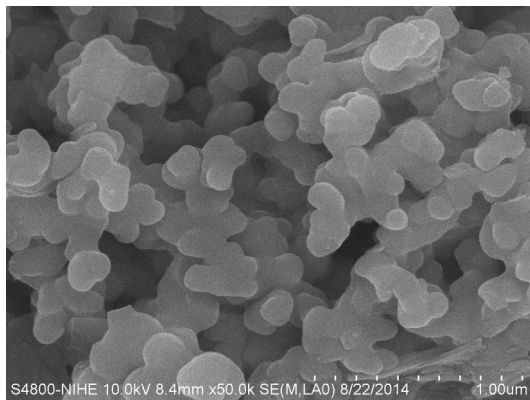
Hình 3: Giảm đồ XRD của mẫu SiO<sub>2</sub>



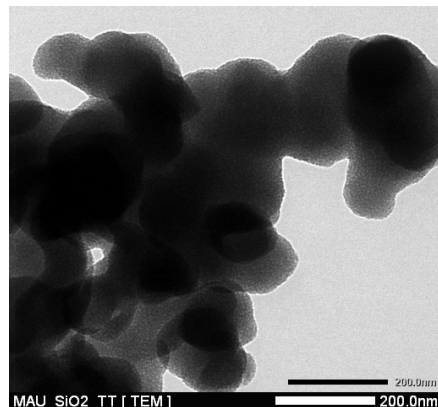
Hình 4: Phổ FT-IR của mẫu SiO<sub>2</sub>

Đường biểu diễn theo tọa độ BET trong quá trình hấp phụ - giải hấp phụ N<sub>2</sub> ở 77 K trên chất xúc tác SiO<sub>2</sub> được đưa ra ở hình 4. Kết quả xác định được diện tích bề mặt riêng của vật liệu SiO<sub>2</sub> khoảng 258,3 m<sup>2</sup>/gam. Kết quả này cho thấy, vật liệu SiO<sub>2</sub> điều chế được từ tro trấu có diện tích bề mặt riêng khá lớn và cũng phù hợp với các kết quả chụp ảnh SEM và chụp ảnh TEM. Từ ảnh SEM (hình 5) và

ảnh TEM (hình 6) nhận thấy, mẫu SiO<sub>2</sub> ở dạng vi tinh thể gồm nhiều hạt nhỏ kết tụ lại với nhau tạo nên các khối SiO<sub>2</sub> có cấu trúc xốp. Đây là đặc điểm quan trọng giúp cho vật liệu SiO<sub>2</sub> tách từ tro trấu có đặc tính hấp phụ tốt cũng như giúp tăng nhanh quá trình khoáng hóa khi được sử dụng làm chất phụ gia xi măng.



Hình 5: Ảnh SEM của mẫu SiO<sub>2</sub>



Hình 6: Ảnh TEM của mẫu SiO<sub>2</sub>

### 3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ xanh metylen trong dung dịch nước trên bột nano SiO<sub>2</sub>

#### 3.2.1. Xác định thời gian cân bằng hấp phụ - giải hấp

Để xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ xanh metylen (MB) trên bột SiO<sub>2</sub>, chúng tôi thay đổi thời gian hấp phụ từ 0 đến 90 phút và giữ cố định các lượng: SiO<sub>2</sub> 0,3 g, nồng độ

MB 100 mg/l (pH ~ 7). Dung lượng hấp phụ MB trên bột SiO<sub>2</sub> được xác định thông qua biểu thức:

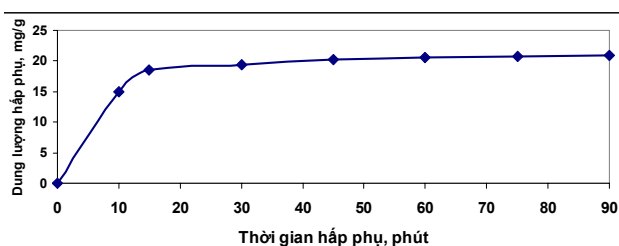
$$q_t = V(C_0 - C_t)/m \quad (1)$$

Trong đó,  $q_t$  là dung lượng hấp phụ tại thời điểm  $t$  (mg/g);  $V$  là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (l);  $C_0$  là nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ (mg/l);  $C_t$  là nồng độ tại thời điểm  $t$  của chất bị hấp phụ (mg/l) và  $m$  là lượng chất hấp phụ (g).

Các thông số cho quá trình hấp phụ MB trên vật liệu SiO<sub>2</sub> được trình bày trong bảng 2. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa dung lượng và thời gian hấp phụ được đưa ra ở hình 7. Kết quả cho thấy, khi tăng dần thời gian hấp phụ dung lượng hấp phụ tăng. Quá trình hấp phụ xảy ra nhanh chóng trong khoảng 30 phút đầu tiên, sau đó tốc độ hấp phụ chậm lại và gần như đạt cân bằng tại thời điểm 45 phút. Tuy nhiên, để đảm bảo cân bằng được thiết lập hoàn toàn, thời gian hấp phụ 60 phút được chúng tôi giữ cố định cho các thí nghiệm tiếp theo.

Bảng 2: Các thông số hấp phụ xanh metylen (MB) trên bột SiO<sub>2</sub>

Thời gian hấp phụ (phút)	Lượng SiO <sub>2</sub> (g)	Thể tích dung dịch (l)	Nồng độ C <sub>0</sub> của MB (mg/l)	Nồng độ C <sub>t</sub> của MB (mg/l)	Dung lượng hấp phụ q <sub>t</sub> (mg/g)
0	0,3	0,1	100	100	0
10	0,3	0,1	100	52,92	15,69
15	0,3	0,1	100	44,49	18,50
30	0,3	0,1	100	41,97	19,34
45	0,3	0,1	100	39,45	20,18
60	0,3	0,1	100	38,29	20,57
75	0,3	0,1	100	37,92	20,69
90	0,3	0,1	100	37,20	20,93



Hình 7: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa dung lượng hấp phụ và thời gian hấp phụ

### 3.2.2. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Để khảo sát ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ, bột SiO<sub>2</sub> với lượng thay đổi trong khoảng từ 0,10 đến 0,50 gam được cho vào cốc chứa 100 ml dung dịch MB có nồng độ 40 mg/l (pH ~ 7). Khuấy huyền phù trong 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ-giải hấp phụ. Các thông số cho quá trình hấp phụ tại thời điểm cân bằng được trình bày trong bảng 3.

Kết quả ở bảng 3 cho thấy, dung lượng hấp phụ ( $q_e$ ) tăng khi giảm lượng SiO<sub>2</sub> và  $q_e$  đạt giá trị cực đại (28,48 mg/g) ứng với lượng SiO<sub>2</sub> 0,1 gam. Điều này có thể được giải thích khi hàm lượng SiO<sub>2</sub> bé đã tạo điều kiện thuận lợi cho các phân tử MB phân tán nhanh đến bề mặt SiO<sub>2</sub>, dẫn đến khả năng hấp phụ mạnh hơn và hệ nhanh đạt đến trạng thái cân bằng

hơn, có nghĩa là cứ trên một đơn vị gam SiO<sub>2</sub> sẽ có nhiều phân tử MB được hấp phụ lên. Mặc dù với hàm lượng tương đối bé nhưng SiO<sub>2</sub> lại có dung lượng hấp phụ cao, chứng tỏ đây là loại vật liệu có ái lực hấp phụ mạnh đối với MB.

Bởi vì chúng tôi quan tâm đến việc loại bỏ hiệu quả các hợp chất hữu cơ độc hại có nồng độ cao trong môi trường nước nên tuy với hàm lượng SiO<sub>2</sub> 0,1 gam, vật liệu có  $q_e$  đạt giá trị lớn nhất nhưng hiệu suất hấp phụ chỉ đạt khoảng 71,20 %. Do đó, chúng tôi chọn lượng SiO<sub>2</sub> 0,3 gam (có hiệu suất hấp phụ lớn hơn 90 %) làm điều kiện thích hợp cho các khảo sát tiếp theo.

Bảng 3: Ảnh hưởng của lượng bột SiO<sub>2</sub> đến dung lượng hấp phụ ( $q_e$ ) và hiệu suất hấp phụ (H%)

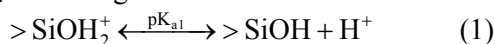
Lượng SiO <sub>2</sub> , (g)	0,1	0,2	<b>0,3</b>	0,4	0,5
C <sub>0</sub> (mg/l)	40	40	<b>40</b>	40	40
C <sub>e</sub> (mg/l)	11,52	9,68	<b>3,07</b>	1,61	0,75
q <sub>e</sub> (mg/g)	28,48	15,16	<b>12,31</b>	9,60	7,85
H (%)	71,20	75,80	<b>92,33</b>	95,98	98,13

### 3.2.3. Ảnh hưởng của pH dung dịch xanh metylen

Để khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch MB

đến quá trình hấp phụ, 0,3 g bột SiO<sub>2</sub> được cho vào 100 ml dung dịch MB 40 mg/l. Dung dịch MB được điều chỉnh pH trong khoảng từ 1,5 đến 9,5 (bằng HCl 0,1 M hoặc NaOH 0,1 M). Khuấy huyền phù trong 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ-giải hấp phụ.

Dung lượng hấp phụ  $q_e$  và hiệu suất hấp phụ được trình bày trong bảng 4. Từ bảng 4 cho thấy, khi tăng dần giá trị pH dung dịch MB dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ tăng. Theo M. N. Ahmed và R. N. RAM [6], các nhóm hydroxyl trên bề mặt SiO<sub>2</sub> tồn tại cân bằng axit - bazơ như sau:



Từ các phương trình (1) và (2) nhận thấy, khi tăng dần giá trị pH cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều tăng tích điện âm trên bề mặt SiO<sub>2</sub> (>SiO<sup>-</sup>). Kết quả gây ra lực hút tĩnh điện mạnh mẽ giữa chất bị hấp phụ MB mang điện tích dương và chất hấp phụ SiO<sub>2</sub> mang điện tích âm và do đó làm tăng dung lượng và hiệu suất hấp phụ. Ngược lại, khi giảm dần giá trị pH cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều tăng tích điện dương trên bề mặt SiO<sub>2</sub> (>SiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>) và làm giảm dung lượng và hiệu suất hấp phụ. Các quy luật biến đổi trên trong nghiên cứu của chúng tôi cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu trong các công trình [5, 6]. Như vậy, môi trường pH dung dịch MB thích hợp để hấp phụ trên vật liệu SiO<sub>2</sub> nằm trong vùng pH lớn hơn 7.

Bảng 4: Ảnh hưởng của pH dung dịch MB đến dung lượng hấp phụ ( $q_e$ ) và hiệu suất hấp phụ (H%)

pH dung dịch MB	1,5	3,5	5,5	7,5	9,5
C <sub>0</sub> (mg/l)	40	40	40	40	40
C <sub>e</sub> (mg/l)	19,68	15,78	7,44	2,64	0,68
q <sub>e</sub> (mg/g)	6,77	8,07	10,85	12,45	13,12
H (%)	50,80	60,55	81,40	93,40	98,30

### 3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ xanh metylen

Nhằm xác định nồng độ MB thích hợp cho quá trình hấp phụ, 0,3 g bột SiO<sub>2</sub> được cho lần lượt vào trong 100 ml dung dịch MB (pH ~ 7) ở các nồng độ khác nhau: 20; 40; 60; 80 và 100 mg/l. Khuấy trộn huyền phù trong 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ-giải hấp phụ. Các giá trị thông số về ảnh hưởng của nồng độ MB đến hiệu suất hấp phụ MB trên bột SiO<sub>2</sub> được trình bày trong bảng 5.

Kết quả từ bảng 5 cho thấy, khi tăng dần nồng độ MB dung lượng hấp phụ  $q_e$  tăng. Điều này các tác [6] cho rằng, có sự tăng hiệu ứng gradien nồng độ

khí tăng nồng độ MB ban đầu. Bảng 5 còn cho thấy, khi tăng nồng độ MB hiệu suất hấp phụ MB trên SiO<sub>2</sub> giảm, đặc biệt giảm mạnh khi nồng độ MB ban đầu > 60 mg/l. Do đó, chúng tôi nhận thấy nồng độ MB thích hợp để khảo sát là 40 mg/l.

Bảng 5: Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu (C<sub>0</sub>) đến dung lượng hấp phụ ( $q_e$ ) và hiệu suất hấp phụ (H%)

C <sub>0</sub> (mg/l)	20	40	60	80	100
C <sub>e</sub> (mg/l)	0,43	3,03	17,30	25,82	33,38
q <sub>e</sub> (mg/g)	6,52	12,32	18,53	18,06	20,22

### 3.2.5. Đẳng nhiệt hấp phụ

Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến nhất để mô tả trạng thái cân bằng hấp phụ là phương trình Langmuir (2) và phương trình Freundlich (3), được cho tương ứng dưới đây [5]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (2)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (3)$$

Trong đó:  $q_{\max}$  là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g),  $q_e$  là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng,  $C_e$  là nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/l),  $K_L$  là hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir (L/mg),  $n_F$  là hằng số chỉ cường độ hấp phụ và  $K_F$  là hằng số cân bằng hấp phụ Freundlich.

$K_L$ ,  $q_{\max}$  được xác định dựa vào phương trình tuyến tính hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir biểu diễn sự phụ thuộc của  $C_e/q_e$  vào  $C_e$ .  $K_F$  và  $1/n_F$  được xác định dựa vào phương trình đường thẳng Freundlich biểu diễn sự phụ thuộc của  $\log q_e$  vào  $\log C_e$ . Các giá trị  $C_e$  và  $q_e$  cho sự tính toán được lấy từ bảng 5. Các thông số tính toán thu được theo hai mô hình trên được trình bày trong bảng 6.

Bảng 6: Các thông số theo hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ MB trên bột nano SiO<sub>2</sub>

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
K <sub>L</sub> (L/mg)	q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
0,604	20,41	0,9934	3,96	8,515	0,9779

Từ bảng 6 cho thấy, mô hình Langmuir và mô hình Freundlich đều có hệ số tương quan R khá cao thể hiện tính phù hợp bản chất vật liệu hấp phụ theo cả hai mô hình này. Giá trị  $q_{\max}$  Langmuir là 20,41 mg/g và hằng số  $K_L$  là 0,604. Giá trị  $R_L$  thể hiện sự

ưa thích hấp phụ [ $R_L = 1/(1+K_L C_0)$ ] qua tính toán có giá trị 0,04 cho thấy sự hấp phụ MB thuận lợi xảy ra bởi vì giá trị nằm trong khoảng 0 và 1 [5].

Theo công trình [5] giá trị  $n_F$  trong phương trình Freundlich được sử dụng để xác định sự hấp phụ cho dù đó là hấp phụ tuyến tính ( $n_F = 1$ ), hấp phụ hóa học ( $n_F < 1$ ) hay hấp phụ vật lý ( $n_F > 1$ ). Như vậy, quá trình hấp phụ MB trên bột SiO<sub>2</sub> trong nghiên cứu của chúng tôi thuộc dạng hấp phụ vật lý do có giá trị  $n_F > 1$ .

#### 4. KẾT LUẬN

Đã điều chế thành công vật liệu SiO<sub>2</sub> có cấu trúc xốp từ tro trấu và đã xác định được một số đặc trưng của vật liệu. Bột SiO<sub>2</sub> điều chế được chủ yếu ở pha tinh thể một nghiêng monoclinic, có cấu trúc xốp và có diện tích bề mặt riêng lớn (khoảng 258,3 m<sup>2</sup>/gam). Đồng thời, đã đánh giá được một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ xanh metylen trong dung dịch nước trên bột nano SiO<sub>2</sub>. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ phù hợp theo cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich với các hằng số hấp phụ cân bằng tương ứng là 0,604 và 8,515. Vật liệu SiO<sub>2</sub> có ái lực hấp phụ vật lý mạnh đối với xanh metylen ( $q_{max} = 20,41$  mg/g và hiệu suất hấp phụ lớn hơn 90 % ở nồng độ đầu của xanh

metylen là 40 mg/l).

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. F. Chen, H. M. Ding, J. X. Wang, L. Shao. *Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application*, Biomaterials, **25(3)**, 723-727 (2003).
2. Z. Luo, X. Cai, R. Y. Hong, L. S. Wang, W. G. Feng. *Preparation of silica nanoparticles using silicon tetrachloride for reinforcement of PU*, Chemical Engineering Journal, **187**, 357-366 (2012).
3. Van Hai Le, Chi Nhan Ha Thuc and Huy Ha Thuc. *Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method*, Nanoscale Research Letters, **8**, 58 (2013).
4. I. A. Rahman, P. Vejayakumaran, C. S. Sipaut, J. Ismail, C. K. Chee. *Effect of the drying techniques on the morphology of silica nanoparticles synthesized via sol-gel process*, Ceramics International, **34**, 2059-2066 (2008).
5. A. A. Jalil and et al. *Amino modified mesostructured silica nanoparticles for efficient adsorption of methylene blue*, Journal of Colloid and Interface Science, **386**, 307-314 (2012).
6. M. N. Ahmed and R. N. Ram. *Removal of basic dye from waste-water using silica as adsorbent*, Environmental Pollution, **77**, 79-86 (1992).

Liên hệ: **Đặng Thị Thanh Lê**

Phòng Công nghệ Hóa - Môi trường, Viện Công nghệ HAU

Đại học Công nghiệp Hà Nội

Phường Minh Khai, Quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội

E-mail: thanhledang@yahoo.com; Điện thoại: 0904140542.