

CHẾ TẠO VẬT LIỆU BENTONITE BIẾN TÍNH BẰNG CITRIC ACID ĐỂ XỬ LÝ METHYLENE BLUE TRONG NƯỚC

Trần Thị Xuân Mai¹, Nguyễn Thị Ngọc Quý² và Bùi Văn Thắng^{3*}

¹Trung tâm Thực hành - Thí nghiệm, Trường Đại học Đồng Tháp, Việt Nam

²Khoa Sư phạm Khoa học tự nhiên, Trường Sư phạm, Trường Đại học Đồng Tháp, Việt Nam

³Phòng Đào tạo, Trường Đại học Đồng Tháp, Việt Nam

*Tác giả liên hệ: Bùi Văn Thắng, Email: bvthang@dthu.edu.vn

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 13/11/2024; Ngày nhận chỉnh sửa: 22/11/2024; Ngày chấp nhận: 29/11/2024

Tóm tắt

Ngành dệt may là một trong những ngành có lượng chất thải gây ô nhiễm môi trường lớn nhất toàn cầu, để giải quyết vấn đề ô nhiễm nguồn nước nghiêm trọng do chất thải dệt nhuộm gây ra, bentonite biến tính bằng citric acid (BCA) được điều chế bằng cách hoạt hóa bentonite thô trực tiếp với citric acid. Sản phẩm được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và phổ FTIR. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ methylene blue (MB) của BCA như lượng chất hấp phụ, thời gian, nồng độ, nhiệt độ đã được khảo sát. Kết quả khảo sát cho thấy, dung lượng hấp phụ tăng khi lượng chất hấp phụ, nồng độ và thời gian và nhiệt độ tăng. Quá trình hấp phụ MB trên BCA phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir, với dung lượng hấp phụ đạt 244,45 mg/g. Động học hấp phụ MB trên BCA phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc 2. Quá trình hấp phụ MB trên vật liệu là quá trình thu nhiệt và tự xảy ra. Từ các kết quả cho thấy, BCA là một chất hấp phụ tiềm năng trong việc loại bỏ thuốc nhuộm từ dung dịch nước.

Từ khóa: Bentonite, bentonite biến tính bằng citric acid, methylene blue, hấp phụ.

DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.14.2.2025.1435>

Trích dẫn: Trần, T. X. M., Nguyễn, T. N. Q., & Bùi, V. T. (2025). Chế tạo vật liệu bentonite biến tính bằng citric acid để xử lý methylene blue trong nước. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 14(2), 41-52. <https://doi.org/10.52714/dthu.14.2.2025.1435>.

Copyright © 2025 The author(s). This work is licensed under a CC BY-NC 4.0 License.

PREPARING THE CITRIC ACID-MODIFIED BENTONITE MATERIAL TO ADSORB METHYLENE BLUE IN WATER

Tran Thi Xuan Mai¹, Nguyen Thi Ngoc Qui², and Bui Van Thang^{3*}

¹*IT and Lab Center, Dong Thap University, Cao Lanh 870000, Vietnam*

²*Faculty of Natural Sciences Teacher Education, School of Education, Dong Thap University, Cao Lanh 870000, Vietnam*

³*Academic Affairs Office, Dong Thap University, Cao Lanh 870000, Vietnam*

*Corresponding author: Bui Van Thang, Email: bvthang@dthu.edu.vn

Article history

Received: 13/11/2024; Received in revised form: 22/11/2024; Accepted: 29/11/2024

Abstract

The textile industry is one of the largest contributors to environmental pollution worldwide. Reducing serious water pollution by dyeing wastewater, the citric acid-modified bentonite material was prepared by directly activating the raw bentonite with citric acid. The material was characterized by X-ray diffraction and FT-IR spectrum. The adsorption process of methylene blue by the citric acid-modified bentonite was examined by the effect of the amount of material, time, concentration, and temperature. The results indicate that the adsorption capacity increases as the amount of adsorbent, concentration, time, and temperature increase. The methylene adsorption by the citric acid-modified bentonite fits the Langmuir model with the max adsorption capacity of 244.45 mg/g. The adsorption kinetic of this process is the second-order apparent kinetic model. This process is endothermic and spontaneous. Therefore, the citric acid-modified bentonite may be a potential adsorbent to remove the dye from water aqueous.

Keywords: *adsorption, bentonite, citric acid modified bentonite, methylene blue.*

1. Mở đầu

Thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như dệt may, in ấn, mỹ phẩm và nhựa do có bản chất màu sáng, giặt được và bất nắng (Taher & cs., 2018; Yu & cs., 2019). Tuy nhiên, nước thải từ các ngành công nghiệp này chứa một lượng lớn thuốc nhuộm chưa qua xử lý có thể gây hại cho sức khỏe con người và sinh vật thủy sinh, do đó cần được loại bỏ trước khi thải ra môi trường.

Hiện nay, một số kỹ thuật khác nhau đã được sử dụng để loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước thải gồm hấp phụ, xúc tác, oxi hóa điện hóa, ozone hóa, lọc màng, xử lý sinh học và enzym (My Linh & cs., 2020). Trong số những phương pháp đó, hấp phụ được xem là phương pháp phổ biến nhất, đơn giản, dễ vận hành và sử dụng nhiều loại vật liệu hấp phụ khác nhau (Bellifa & cs., 2017; Qu & cs., 2016). Trong số các loại vật liệu này, than hoạt tính được xem là vật liệu hấp phụ hiệu quả, tuy nhiên than hoạt tính có giá thành khá cao, làm hạn chế trong việc ứng dụng (Bellifa & cs., 2017; Qu & cs., 2016). Ngược lại, bentonite được biến tính bằng acid (Toor & cs., 2015), cát silica (Li & cs., 2018), hoa cọ biến tính bằng sulfuric acid (Rudzińska & cs., 2018) và khoáng đất sét (Bellifa & cs., 2017; Fosso-Kankeu & cs., 2016) là những chất hấp phụ có giá thành thấp và đã được sử dụng để xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm hiệu quả.

Gần đây, các nhà khoa học tập trung nghiên cứu khả năng ứng dụng của khoáng sét trong việc xử lý nước thải do chi phí thấp, hàm lượng dồi dào, không độc hại, bền và có dung lượng trao đổi ion cao. Một số loại khoáng sét như bentonite (Belachew & Bekele, 2020; Taher & cs., 2017), montmorillonite (Mahmoudian & cs., 2018), zeolite (Madan & cs., 2019) và kaolin (Niu & cs., 2021) đã được sử dụng và kết quả cho thấy hiệu quả loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước thải dệt nhuộm. Trong số các loại khoáng sét, bentonite được xem là chất hấp phụ hiệu quả do dung lượng hấp phụ cao, diện tích bề mặt lớn và giá thành thấp. Tarmizi Taher và cộng sự (Taher & cs., 2019) đã nghiên cứu khả năng loại bỏ chất nhuộm đỏ Congo (CR) bằng bentonite hoạt hóa bằng sulfuric acid với dung lượng hấp phụ cực đại tính theo Langmuir là 20,70 mg/g. Họ cũng đã khảo sát khả năng xử lý MB bằng bentonite được hoạt hóa bằng acid và bằng nhiệt, kết quả cho thấy bentonite hoạt

hoá có khả năng xử lý tốt hơn so với bentonite thô (Taher & cs., 2018). Nghiên cứu của Manjot Toor và cộng sự (Toor & cs., 2015), sử dụng bentonite biến tính bằng hydrochloric acid có hiệu quả xử lý CR tốt hơn so với bentonite nguyên liệu. Trong nghiên cứu của Yu và cộng sự (Yu & cs., 2019) đã sử dụng citric acid hoạt hóa bentonite và ứng dụng xử lý CR cho thấy, dung lượng hấp phụ CR của vật liệu này là khá cao. Từ các kết quả nghiên cứu trên cho thấy, bentonite biến tính bằng acid vô cơ/hữu cơ có khả năng hấp phụ tốt các loại thuốc nhuộm khác nhau.

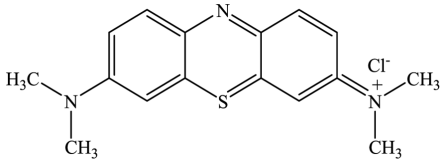
Tuy nhiên, việc sử dụng acid vô cơ mạnh như sulfuric acid và hydrochloric acid làm phá hủy cấu trúc của bentonite. Trong khi đó, các phương pháp biến tính sử dụng tác nhân hữu cơ như CTAB/polyacrylic acid (Li & cs., 2018) và chất hoạt động bề mặt Gemini chứa amine đa chức (Xu & cs., 2018) thường gặp vấn đề về độc tính, giá thành cao và quá trình biến tính phức tạp. Do đó, tác nhân citric acid là một giải pháp thân thiện với môi trường và tiết kiệm chi phí để biến tính bentonite. Citric acid (CA) là một acid hữu cơ và không độc hại, rất rẻ và dồi dào vì nó có thể được lấy từ sinh khối tự nhiên. Ngoài ra, nhóm -OH và -COOH trong CA không chỉ là nhóm liên kết hiệu quả để gắn kết CA trên bề mặt bentonite mà còn là nhóm tạo chelate mạnh với thuốc nhuộm hữu cơ và loại bỏ ion kim loại nặng. Trong những năm gần đây, một số chất hấp phụ biến tính CA được báo cáo về khả năng hấp phụ thuốc nhuộm và kim loại nặng (Wang & cs., 2018). Theo nghiên cứu của H. Zhang và cộng sự (Zhang & cs., 2019) cho thấy, CA không chỉ sử dụng biến tính bentonite thân thiện với môi trường bằng quá trình đơn giản và nhanh chóng mà còn tránh ô nhiễm thứ cấp. Do đó, CA đã được lựa chọn để biến tính bentonite Bình Thuận để thu được bentonite biến tính bằng CA (BCA) trong nghiên cứu này và ứng dụng để loại bỏ chất màu hữu cơ (methylene blue, v.v.) trong nước.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Bentonite (Bent) được sử dụng trong nghiên cứu này được lấy nguồn quặng bentonite Tuy Phong (Bình Thuận). Các hóa chất: citric acid (Trung Quốc), methylene blue (Trung Quốc) là các hóa chất sạch phân tích, không cần chế hóa thêm. Cấu trúc của MB được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Cấu trúc và tính chất chung của MB

Tên	Cấu trúc	Công thức phân tử	Khối lượng mol (g/mol)	λ (nm)
MB		$C_{16}H_{18}ClN_3S$	319,8	664

2.2. Điều chế bentonite biến tính bằng citric acid

Bentonite biến tính bằng citric acid được tiến hành tương tự như tác giả H. Zhang (Yu & cs., 2019) với một số cải tiến như sau: lấy 5 gam Bent phân tán trong 50 ml nước cất thu được huyền phù sét. 2,78 gam CA hòa tan trong 50 ml nước cất được dung dịch CA và thêm từng giọt dung dịch CA vào huyền phù sét. Hỗn hợp tiếp tục khuấy 50°C trong 3 giờ, sau đó hỗn hợp được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy khô ở 50°C trong 24 giờ; mẫu được nghiền mịn và giữ trong bình hút ẩm (ký hiệu BCA).

2.3. Phương pháp xác định đặc trưng của vật liệu

Bent, BCA, BCA-MB được xác định bởi XRD (máy đo nhiễu xạ X, D/Max 2500V) với bước xạ CuK α trong khoảng từ 1-50° với tốc độ quét là 5°/phút. Diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ xốp trung bình của Bent, BCA, BCA-MB được xác định bằng thiết bị hấp phụ/khử hấp phụ N₂ (máy Micromeritics). Các nhóm chức đặc trưng của mẫu được nghiên cứu bằng phổ FTIR (máy Shimadzu) trong vùng từ 4000–400 cm⁻¹.

2.4. Khảo sát quá trình hấp phụ MB của vật liệu

Các thí nghiệm hấp phụ MB trên Bent và BCA được thực hiện với 100 ml dung dịch MB (200 mg/L) với lượng chất hấp phụ khác nhau (0,25-2,0 g/L) chứa trong bình tam giác (250 mL) và đặt trên máy lắc với tốc độ 200 vòng/phút, ở nhiệt độ 30°C trong khoảng thời gian cố định. Các nghiên cứu động học về sự hấp phụ MB được thực hiện bằng cách khuấy liên tục 100 ml dung dịch MB (50-300 mg/L) trong bình tam giác 250 mL ở 30°C trong 180 phút cho đến khi đạt cân bằng hấp phụ. Dung dịch MB còn lại được lọc và xác định nồng độ trong khoảng thời gian khác nhau. Nồng độ MB còn lại được xác định bằng máy quang phổ UV-Vis (UV-2550, Shimadzu) ở bước sóng 664 nm. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ tính đơn vị khối lượng chất hấp phụ được tính theo phương trình (1-3):

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

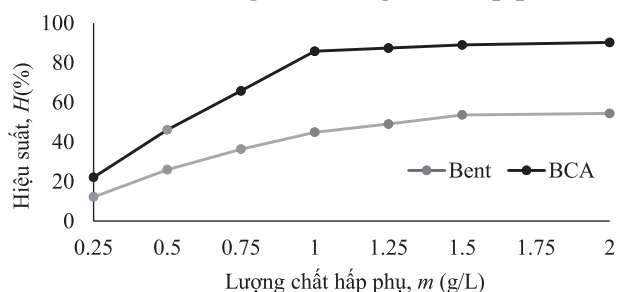
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (3)$$

Trong đó, H% là hiệu suất loại bỏ chất hấp phụ; q_e và q_t là dung lượng hấp phụ (mg/g) tại cân bằng và tại thời gian t (phút); C_0 , C_e và C_t lần lượt là nồng độ (mg/L) của MB tại thời gian ban đầu, tại cân bằng và tại thời gian t; m là khối lượng (g) chất hấp phụ và V là thể tích (L) dung dịch MB.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ



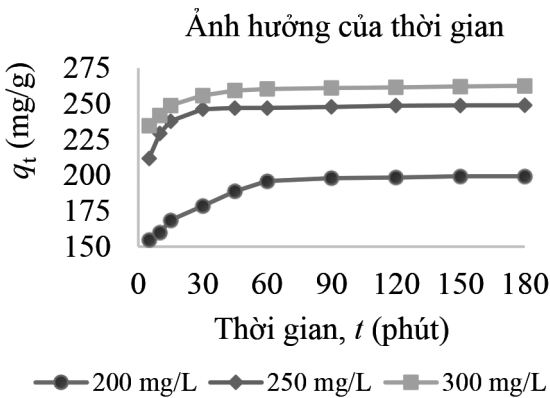
Hình 1. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ MB của Bent và BCA

Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ Bent và BCA khác nhau đến sự hấp phụ MB được khảo sát và kết quả được trình bày trong Hình 1. Dung lượng hấp phụ MB tăng khi lượng chất BCA tăng từ 0,25 lên 1,0 gam/L và sau đó đạt đến trạng thái cân bằng. Đối với mẫu Bent, dung lượng hấp phụ MB tăng dần trong khoảng khối lượng khảo sát, điều này cho thấy mối quan hệ trực tiếp giữa lượng chất hấp phụ và vị trí tâm hoạt động (Patil, 2016). Các vị trí tâm hấp phụ hoạt động tăng lên khi lượng chất hấp phụ tăng. Hiệu suất loại bỏ MB của Bent và BCA lần lượt tăng từ 20,18 lên 54,31% và 30,06 lên 90,17% khi lượng chất hấp phụ tăng từ 0,25 lên 2,0 g/L. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ MB giảm khi lượng chất

hấp phụ tăng, điều này có thể là do sự keo tụ của vị trí tâm hấp phụ với nhau dẫn đến giảm tổng diện tích bề mặt hoạt động cho sự hấp phụ MB và tăng chiều dài đường khuếch tán. Trong Hình 1, lượng chất hấp phụ tối ưu của Bent là 1,5 g/L và BCA là 1 g/L được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của thời gian và động học hấp phụ

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến sự hấp phụ MB lên BCA được chỉ ra trong Hình 2. Đồ thị cho thấy quá trình hấp phụ diễn ra nhanh chóng trong 30 phút đầu và sau đó dần dần chậm lại cho đến khi đạt trạng thái cân bằng ở 60 phút. Trong giai đoạn đầu của quá trình hấp phụ, nhiều vị trí tâm hoạt động của BCA có sẵn và theo thời gian, số lượng vị trí tâm hoạt động sẵn có để hấp phụ MB giảm dần. Tương tự như thời gian tiếp xúc, khi nồng độ MB ban đầu tăng, dung lượng hấp phụ MB trên BCA cũng tăng dần do tăng cường lực đẩy của gradient nồng độ MB để chiếm các vị trí tâm hoạt động của BCA.



Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ MB của BCA

Tham số động học là một trong những yếu tố quan trọng trong nghiên cứu hiệu quả loại bỏ chất màu bằng kỹ thuật hấp phụ. Tham số động học được sử dụng để mô tả quá trình hấp phụ, cũng phản ánh sự phụ thuộc của các đặc tính hấp phụ vật lý hoặc hóa học. Nhiều mô hình động học được áp dụng để khảo sát cơ chế hấp phụ bao gồm phản ứng hóa học, kiểm soát khuếch tán và cũng như truyền khối.

(a) Mô hình động học biểu kiến bậc nhất

Mô hình động học biểu kiến bậc nhất được xác định bằng phương trình sau (4):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (4)$$

Trong đó: q_t và q_e là dung lượng hấp phụ MB lên BCA tại thời điểm t và tại vị trí cân bằng, k_1 là hằng số tốc độ hấp phụ MB (1/phút). Hằng số tốc độ hấp phụ được xác định từ độ dốc và độ chặn của đồ thị vẽ $\ln(q_e - q_t)$ theo t . Nếu đồ thị này tạo thành một đường thẳng, điều đó có nghĩa là quá trình hấp phụ tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc nhất.

(b) Mô hình động học biểu kiến bậc hai

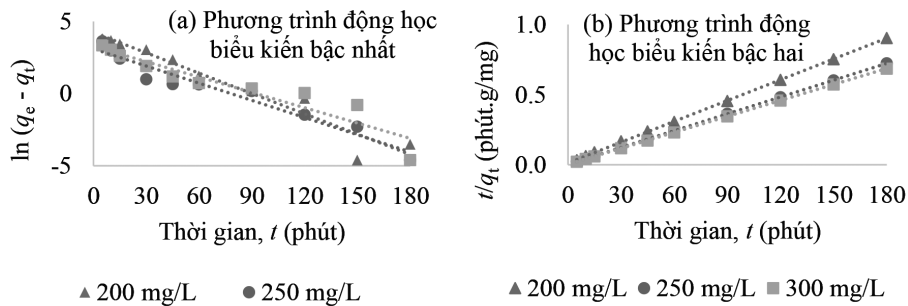
Mô hình động học biểu kiến bậc hai được biểu diễn như sau (5):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (5)$$

Trong đó, k_2 là hằng số tốc độ của mô hình động học biểu kiến bậc hai (g/mg.phút). Bằng cách vẽ đồ thị t/q_t theo t , hằng số tốc độ của mô hình động học biểu kiến bậc hai được xác định từ độ dốc và độ chặn của đồ thị. Mô hình động học bậc hai áp dụng cho sự hấp phụ MB lên BCA phù hợp tốt nếu đồ thị tạo thành một đường thẳng.

Đồ thị $\ln(q_e - q_t)$ qua t mô tả cho mô hình động học biểu kiến bậc nhất và đồ thị t/q_t qua t cho mô hình động học biểu kiến bậc hai đã được minh họa trong Hình 3. Kết quả cho thấy rằng động học hấp phụ của MB lên BCA tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc hai với giá trị hệ số tương quan rất cao ($R_1^2 = 0,9996-0,9999$) so với mô hình động học biểu kiến bậc một ($R^2 = 0,8870-0,9482$).

Các tham số động học bao gồm hằng số tốc độ (k) và giá trị (R^2) của cả hai mô hình động học được mô tả trong Bảng 2. Dựa trên dữ liệu trong bảng, khi nồng độ MB ban đầu tăng lên, các hằng số tốc độ hấp phụ giảm dần. Hiện tượng này có thể được giải thích là do sự gia tăng nồng độ MB khiến điều kiện dung dịch tự động bão hòa với phân tử MB, điều này làm giảm độ phản ứng của các vị trí tâm hoạt động trên BCA. Giá trị của hệ số tương quan R^2 cho mô hình động học biểu kiến bậc hai gần bằng 1 ($> 0,999$) so với mô hình động học biểu kiến bậc nhất đối với 3 nồng độ MB ban đầu được nghiên cứu (đối với 200 mg/L, 250 mg/L và 300 mg/L). Các giá trị q_e tính toán (thu được ở mô hình động học biểu kiến bậc hai) rất gần với giá trị thực nghiệm q_e,tn (Bảng 2). Những kết quả này chỉ ra rằng sự hấp phụ MB lên BCA phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc hai.



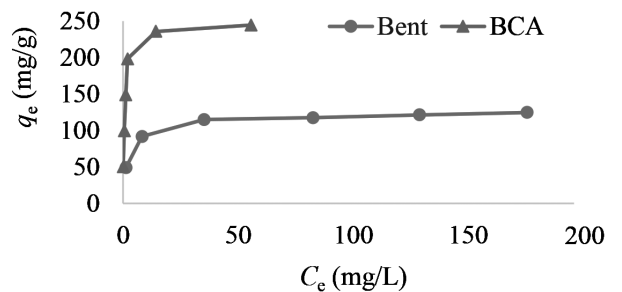
Hình 3. Đồ thị biểu diễn dạng tuyến tính
(a) mô hình động học biểu kiến bậc nhất và (b) mô hình động học biểu kiến bậc hai.

Bảng 2. Một số thông số động học hấp phụ MB trên BCA

Nồng độ MB (mg/L)	Phương trình động học biểu kiến bậc nhất			
	$q_{e,m}$ (mg/g)	q_e (mg/g)	k_1 (1/phút)	R^2
200	199,14	68,31	0,0468	0,9368
250	248,94	22,30	0,0397	0,9482
300	262,47	26,20	0,0353	0,8870
	Phương trình động học biểu kiến bậc hai			
	$q_{e,m}$ (mg/g)	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.phút)	R^2
200	199,14	204,08	0,0068	0,9996
250	248,94	250,01	0,0053	0,9999
300	262,47	263,16	0,0047	0,9998

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ và đường đẳng nhiệt hấp phụ

Dữ liệu cân bằng thường được biết đến là các đẳng nhiệt hấp phụ, là những yêu cầu cơ bản cho việc thiết kế hệ hấp phụ. Đẳng nhiệt hấp phụ thường mô tả mối quan hệ cân bằng giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Hình 4 cho thấy cân bằng hấp phụ của MB (q_e qua C_e) trên Bent và BCA. Để tối ưu hóa thiết kế hệ hấp phụ loại bỏ thuốc nhuộm MB khỏi nước thải bằng vật liệu thì việc thiết lập mối quan hệ phù hợp nhất cho đường đẳng nhiệt hấp phụ là rất quan trọng. Do đó, sự tương quan của dữ liệu hấp phụ bằng cách sử dụng phương trình đẳng nhiệt là cần thiết cho việc giải thích và dự đoán mức độ hấp phụ. Các mô hình đường đẳng nhiệt hấp phụ rất hữu ích để dự đoán khả năng hấp phụ và các mối quan hệ truyền khối trong thiết kế hệ xử lý. Vì vậy, để tối ưu hóa thiết kế hệ hấp phụ để loại bỏ thuốc nhuộm MB khỏi nước thải, điều quan trọng là phải thiết lập mối tương quan phù hợp nhất cho các đường cong cân bằng. Về mặt này, dữ liệu thực nghiệm cân bằng hấp phụ MB trên Bent và BCA được đánh giá bằng hai mô hình đẳng nhiệt: Langmuir và Freundlich.



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ MB đến khả năng hấp phụ của Bent và BCA

(a) Mô hình đẳng nhiệt Langmuir

Mô hình hấp phụ Langmuir giả định rằng các lực liên kết phân tử giảm nhanh theo khoảng cách và dự đoán sự tồn tại của đơn lớp của chất hấp phụ ở bề mặt ngoài của chất hấp phụ. Ngoài ra, mô hình đẳng nhiệt giả định rằng sự hấp phụ xảy ra tại các vị trí đồng nhất trong chất hấp phụ. Người ta cho rằng khi một phân tử thuốc nhuộm chiếm một vị trí, không thể xảy ra sự hấp phụ nào nữa tại vị trí đó. Hơn nữa, phương trình Langmuir dựa trên giả định về chất hấp phụ đồng nhất về mặt cấu trúc, trong đó tất cả các vị trí hấp phụ đều giống nhau và tương đương về mặt năng lượng.

Về mặt lý thuyết, chất hấp phụ có khả năng hấp phụ hữu hạn đối với chất bị hấp phụ. Do đó, khi đạt đến giá trị bão hòa không thể xảy ra sự hấp phụ nữa. Phương trình đẳng nhiệt Langmuir dạng tuyến tính được chỉ ra trong phương trình (6) (Yu & cs., 2019):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (6)$$

Trong đó, q_e (mg/g) là lượng thuốc nhuộm MB bị hấp phụ trên đơn vị khối lượng của chất hấp phụ, C_e (mg/L) là nồng độ thuốc nhuộm còn lại trong dung dịch tại thời điểm cân bằng, q_m (mg/g) là dung lượng hấp phụ đơn lớp cực đại, K_L (L/mg) là hằng số đẳng nhiệt Langmuir. Hằng số đẳng nhiệt Langmuir, K_L và q_m được xác định qua đồ thị tuyến tính vẽ C_e/q_e qua C_e , xác định giá trị $1/q_m$ và $1/K_L \cdot q_m$ từ phương trình (6).

Đường đẳng nhiệt Langmuir của quá trình hấp phụ MB trên cả Bent và BCA ở 30°C được trình bày trong Hình 5. Phân tích hồi quy cho thấy mô hình Langmuir phù hợp với dữ liệu thực nghiệm với hệ số tương quan cao hơn 0,98 đối với Bent và BCA.

Một thông số quan trọng của đường đẳng nhiệt Langmuir được biểu thị bằng hằng số không thứ nguyên gọi là hệ số tách, R_L (Imane & cs., 2023) được đưa ra bởi phương trình (7):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (7)$$

Trong đó, C_0 (mg/L) là nồng độ thuốc nhuộm ban đầu và K_L (L/mg) là hằng số Langmuir liên quan đến năng lượng hấp phụ. Giá trị R_L biểu thị hình dạng của đường đẳng nhiệt là không thuận lợi ($R_L > 1$), tuyến tính ($R_L = 1$), thuận lợi ($0 < R_L < 1$) hoặc không thuận nghịch ($R_L = 0$). Các giá trị R_L là 0,011–0,062 đối với Bent và 0,002–0,013 đối với BCA như thể

hiện trong Bảng 3 cho thấy quá trình hấp phụ MB trên cả hai chất hấp phụ là một quá trình thuận lợi.

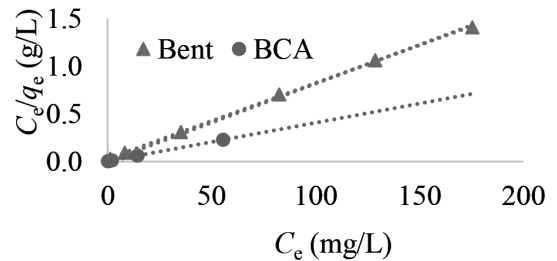
(b) Mô hình đẳng nhiệt Freundlich

Phương trình đẳng nhiệt Freundlich thường được sử dụng để mô tả đặc tính hấp phụ của bề mặt không đồng nhất của vật liệu, ở đó khả năng hấp phụ không đồng đều trên bề mặt. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich được biểu diễn dưới dạng tuyến tính (8):

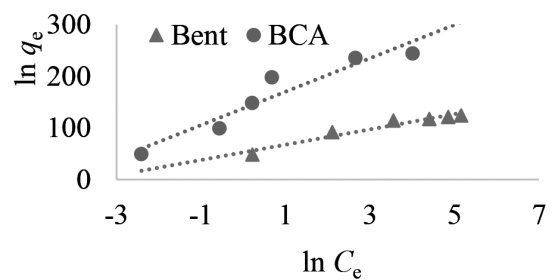
$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (8)$$

Trong đó: K_F (mg/g) là hằng số Freundlich liên quan đến năng lượng liên kết và $1/n$ là thông số cường độ hấp phụ Freundlich. Từ độ dốc và độ chặn của đồ thị tuyến tính vẽ $\ln q_e$ qua $\ln C_e$ xác định được giá trị $1/n$ và $\ln K_F$ cho phương trình (8).

(a) Phương trình Langmuir



(b) Phương trình Freundlich



Hình 5. Dạng tuyến tính của đường đẳng nhiệt: (a) Langmuir và (b) Freundlich áp dụng cho quá trình hấp phụ MB trên Bent và BCA

Bảng 3. Hằng số Langmuir và Freundlich quá trình hấp phụ MB trên Bent và BCA

Vật liệu	Phương trình đẳng nhiệt Langmuir			
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L
Bent	126,6	0,30	0,9995	0,011–0,062
BCA	249,4	1,54	0,9999	0,002–0,013
	Phương trình đẳng nhiệt Freundlich			
	$1/n$	K_F (mg/g)	R^2	
Bent	0,1799	53,50	0,8955	
BCA	0,2457	118,12	0,8429	

Hình 5b cho thấy các đồ thị vẽ $\ln q_e$ qua $\ln C_e$ đối với sự hấp phụ thuốc nhuộm MB trên Bent và BCA. Các giá trị của K_F và $1/n$ lần lượt thu được từ độ chặn và độ dốc. Các giá trị này là 53,50 và 0,1799 đối với Bent và 118,12 và 0,2457 đối với BCA. Điều này chỉ ra rằng cả hai hệ hấp phụ đều thuận lợi và bentonit hoạt hóa bằng acid có khả năng hấp phụ cao hơn. Cả hai tham số đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich cho quá trình hấp phụ MB lên bentonite và BCA và các hệ số tương quan được tóm tắt trong Bảng 3. Các hệ số tương quan của mô hình Langmuir cao hơn mô hình Freundlich, cho thấy quá trình hấp phụ đơn lớp đồng nhất phù hợp hơn.

3.4. Ảnh hưởng nhiệt độ và nhiệt động học hấp phụ

Trong quá trình hấp phụ, cơ chế hấp phụ là một trong những yếu tố quan trọng cần được nghiên cứu. Quá trình hấp phụ có thể là hấp phụ vật lý hoặc hấp phụ hóa học. Trong hấp phụ vật lý, lực tương tác giữa các phân tử tương đối yếu, chẳng hạn như lực Van der Waals. Ngược lại, trong hấp phụ hóa học, có thể xảy ra cơ chế trao đổi electron giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, tạo ra liên kết hóa học bền (Mahmoud & cs., 2016). Cả hai cơ chế hấp phụ này có thể được nhận biết thông qua các thông số nhiệt động học, bao gồm biến thiên năng lượng tự do Gibbs (ΔG°), enthalpy (ΔH°) và entropy (ΔS°).

Các thông số nhiệt động học được tính toán dựa trên các định luật nhiệt động lực học thể hiện qua các phương trình (9–11):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (9)$$

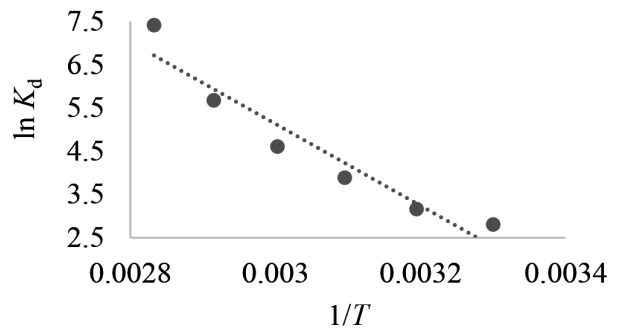
$$\ln K_d = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (10)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

Trong đó: K_d là hằng số cân bằng, C_e là nồng độ

cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/L), q_e là nồng độ cân bằng của pha rắn (mg/g), R là hằng số khí lý tưởng và T là nhiệt độ tuyệt đối (K). Giá trị của các thông số ΔH° và ΔS° được xác định dựa trên độ dốc và độ chặn của đồ thị $\ln K_d$ qua $1/T$. Kết quả thực nghiệm đã cho một đường thẳng tương đối phù hợp với hệ số tương quan (R^2) bằng 0,911 (Hình 6).

Các giá trị ΔH° và ΔS° từ phương trình tuyến tính được tính và thể hiện trong Bảng 4. Đối với hấp phụ vật lý, nhiệt lượng sinh ra trong quá trình hấp phụ tương đương với nhiệt ngưng tụ, thường nằm trong khoảng 2–20 kJ/mol. Trong khi đó, với hấp phụ hóa học, nhiệt lượng sinh ra thường trong khoảng 80–200 kJ/mol. Trong nghiên cứu này, ΔH° của quá trình hấp phụ MB trên BCA vào khoảng 78,74 kJ/mol. Giá trị này lớn hơn 20 kJ/mol nhưng nhỏ hơn 80 kJ/mol, cho thấy rằng quá trình hấp phụ là hấp phụ vật lý, nhưng có xu hướng gần với hấp phụ hóa học (Amrhar & cs., 2015). Giá trị ΔG° âm ở tất cả các nhiệt độ thí nghiệm, trong khi ΔH° có giá trị dương. Điều này chỉ ra rằng quá trình hấp phụ MB trên Bent và BCA là tự xảy ra trong khoảng nhiệt độ thí nghiệm và mang tính chất thu nhiệt (Al-Rashed & Al-Gaid, 2012). Hơn nữa, khi tăng nhiệt độ hấp phụ từ 303 lên 353 K, giá trị ΔG° càng âm, cho thấy rằng quá trình hấp phụ thuận lợi hơn ở nhiệt độ cao.



Hình 6. Đồ thị biểu diễn $\ln K_d$ qua $1/T$

Bảng 4. Thông số hấp phụ nhiệt động của xanh methylene lên BCA

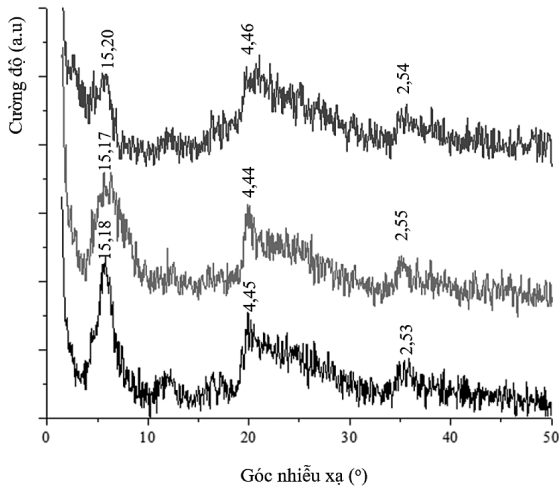
ΔG° (kJ/mol)					ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
303 K	313 K	323 K	333 K	343 K	353 K	
-6,10	-8,90	-11,70	-14,50	-17,30	-20,10	78,74
						0,28

3.5. Đặc trưng của vật liệu trước và sau khi hấp phụ MB

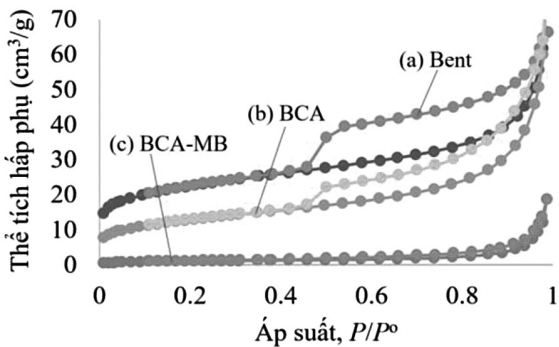
Phổ XRD, đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 và đường phân bố kích thước lỗ xốp của mẫu

Bent, BCA và BCA-MB được chỉ ra trong Hình 8, Hình 8 và Hình 9. Các thông số về khoảng cách lớp và cấu trúc lỗ xốp của mẫu Bent, BCA và BCA-MB được trình bày trong Bảng 5. So với Bent, diện tích

riêng của BCA giảm là do sự hoạt hóa CA dẫn đến giảm các lỗ xốp siêu nhỏ và tăng số lượng các lỗ xốp trung bình. Đường kính lỗ xốp của BCA lớn hơn Bent, tương ứng với tốc độ phản ứng cao hơn được thể hiện trong Bảng 2 (Yu & cs., 2019). Sự giảm diện tích bề mặt Bent của BCA-MB có thể do hai cơ chế: (i) Các ion MB chiếm trên bề mặt BET, bề mặt mà các phân tử nitrogen không thể tiếp cận được; (ii) Các phân tử MB có thể đã chặn một số lỗ xốp nhỏ hơn và ngăn cản sự đi qua của các phân tử nitrogen vào các lỗ xốp này (Mahmoudian & cs., 2018). Bảng 5 cũng cho thấy giá trị khoảng cách lớp của Bent, BCA và BCA-MB. Góc 2θ của Bent ở $5,82^\circ$ là khoảng cách lớp đặc trưng (d_{001}) là 15,18 Å đối với calcium-bentonite (Zhang & cs., 2011). Sau khi hoạt hóa bằng CA, khoảng cách lớp của BCA thay đổi so với Bent, khoảng cách d_{001} của BCA-MB tăng 0,02 Å, cho thấy rằng phân tử MB không xâm nhập vào không gian xen giữa của BCA, tức là sự hấp phụ MB lên BCA chủ yếu được kiểm soát bởi sự hấp phụ bề mặt vì kích thước phân tử của MB là $17,0 \times 7,6 \times 3,3$ Å (Arias & cs., 1999).



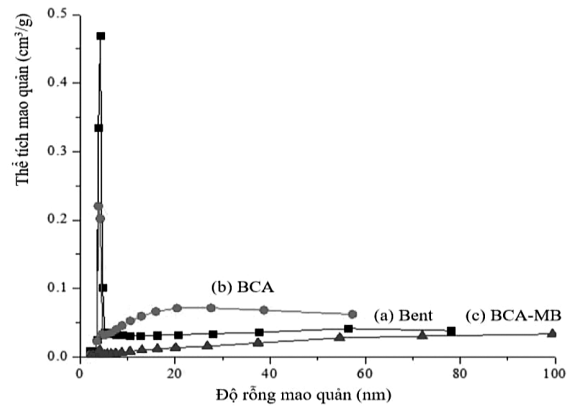
Hình 7. Giải đồ XRD của Bent, BCA và BCA-MB



Hình 8. Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 của Bent, BCA và BCA-MB

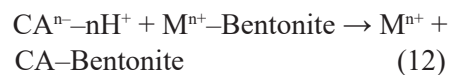
Bảng 5. Khoảng cách lớp, diện tích bề mặt BET, thể tích lỗ xốp và đường kính lỗ của Bent, BCA và BCA-MB

Chất	d_{001} (Å)	S_{BET} (m ² /g)	$V_{lỗ}$ (cm ³ /g)	$d_{lỗ}$ (nm)
Bent	15,18	76,26	0,081	9,12
BCA	15,17	45,08	0,085	11,18
BCA-MB	15,20	3,76	0,031	28,73

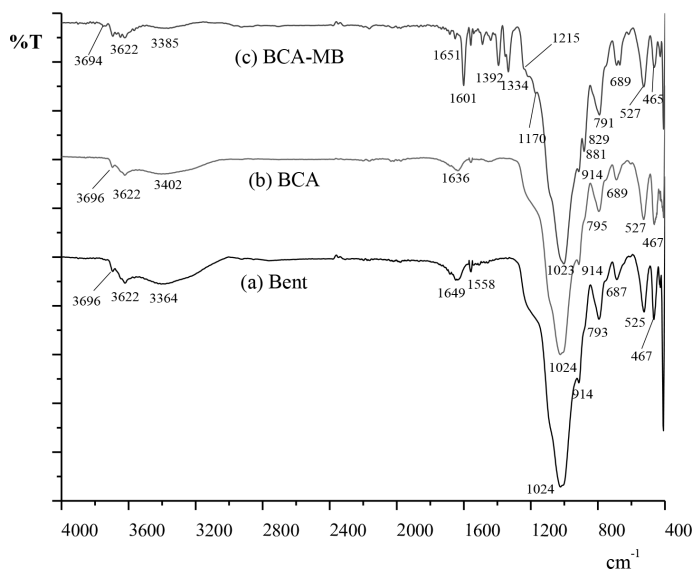


Hình 9. Phân bố kích thước mao quản của Bent, BCA và BCA-MB

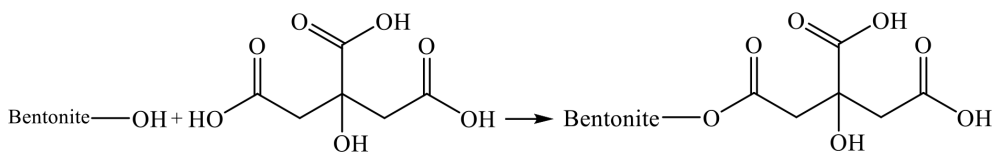
Phổ FTIR của Bent và BCA trước và sau khi hấp phụ MB được thể hiện trong Hình 10. Đối với Bent và BCA, các pic ở 1.024 và 525 cm^{-1} lần lượt là do dao động hóa trị của nhóm Si–O–Si và Si–O–Al (trong đó Al là cation bát diện) (Brito & cs., 2018). Các pic ở 3.622 và 3.410 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị nhóm –OH của nước hấp phụ và liên kết hydrogen giữa các phân tử nước và bề mặt Si–O (C. Zhang & cs., 2014). Pic hấp phụ xuất hiện trong BCA ở 1.636 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị đối xứng C=O, liên quan đến nhóm carboxyl của CA (Segovia-Sandoval & cs., 2018). Các mô hình liên kết chính của CA trên bentonite như sau: (i) phản ứng este hóa giữa bentonite và CA. Các nhóm –OH dồi dào trên bề mặt Bent có thể phản ứng với CA bằng cách hình thành liên kết este và do đó đưa các nhóm carboxyl vào BCA (Hình 11) (El-Sheikh & cs., 2018; Yu & cs., 2019); (ii) phản ứng trao đổi cation giữa ion hydrogen của CA và cation trao đổi lớp giữa bentonite (như Na, Ca, Mg, v.v.) theo phương trình phản ứng (12):



Trong đó M và n là cation trao đổi lớp giữa của bentonite và hóa trị tương ứng của cation đó. Theo phản ứng trao đổi cation, CA có thể liên kết dễ dàng với bentonite (Gong & cs., 2018; Yu & cs., 2019).



Hình 10. Phổ FTIR của Bent, BCA và BCA-MB



Hình 11. Phản ứng ester hóa giữa bentonite và citric acid

Một số pic mới xuất hiện sau khi BCA hấp phụ MB ở 1601 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm $\text{CH}=\text{N}$, dao động hóa trị vòng bên $\text{C}=\text{C}$ xuất hiện từ $1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, dao động hóa trị của $-\text{CH}_2$ hoặc $-\text{CH}_3$ ở vùng từ $1400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, các pic dao động hóa trị của nhóm $-\text{C}-\text{N}$ và $\text{N}-\text{N}$ lần lượt 1251 cm^{-1} và 1215 cm^{-1} , $\text{C}-\text{H}$ dao động biến dạng mặt phẳng ngoài của vòng ở 881 cm^{-1} (Alshehri & Malik, 2019). Do đó, mẫu BCA-MB xuất hiện nhiều pic mới đặc trưng cho các vị trí tâm hấp phụ hoạt động chính.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, sét bentonite và bentonite biến tính bằng citric acid được chọn làm chất hấp phụ để loại bỏ MB khỏi dung dịch nước. Bentonite hoạt hóa bằng citric acid được đặc trưng bằng XRD và FTIR. Bentonite tự nhiên được sử dụng với thành phần chính là montmorillonite, các phân tích FTIR xác nhận sự biến tính của bentonite bằng citric acid. Điều này dẫn đến khả năng hấp phụ của bentonite biến tính tăng lên. Dung lượng hấp phụ MB được cải thiện từ $124,55\text{ mg/g}$ đối với Bent lên tới $244,45\text{ mg/g}$ đối với BCA. Lượng chất hấp phụ tối đa đối với Bent và BCA lần lượt là $1,5\text{ g/L}$ và $1,0\text{ g/L}$. Các nghiên cứu động học hấp phụ cho thấy quá trình loại bỏ MB là một quá trình nhanh chóng và quá trình hấp phụ tuân

theo mô hình động học biểu kiến bậc hai, cho thấy thuốc nhuộm cation có ái lực rất mạnh trên bề mặt bentonite. Dữ liệu đẳng nhiệt cũng cho thấy sự phù hợp tốt với mô hình đẳng nhiệt Langmuir.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi đề tài mã số SPD2022.01.10.

Tài liệu tham khảo

- Al-Rashed, S. M., & Al-Gaid, A. A. (2012). Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin. *Journal of Saudi Chemical Society*, *16*(2), 209-215. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.01.002>.
- Alshehri, A. A., & Malik, M. A. (2019). Biogenic fabrication of ZnO nanoparticles using Trigonella foenum-graecum (Fenugreek) for proficient photocatalytic degradation of methylene blue under UV irradiation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *30*(17), 16156-16173. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01985-8>.
- Amrhar, O., Nassali, H., & Elyoubi, M. (2015). Adsorption of a cationic dye, Methylene Blue, onto Moroccan Illitic Clay. *Journal of Materials and Environmental Science*, *6*, 3054-3065.

- Arias, M., López, E., Nuñez, A., Rubinos, D., Soto, B., Barral, M. T., & Díaz-Fierros, F. (1999). Adsorption of Methylene Blue by Red Mud, An Oxide- Rich Byproduct of Bauxite Refining. In J. Berthelin, P. M. Huang, J. M. Bollag, & F. Andreux (Eds.), *Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments* (pp. 361-365). Boston, MA: Springer US.
- Belachew, N., & Bekele, G. (2020). Synergy of magnetite intercalated bentonite for enhanced adsorption of congo red dye. *Silicon*, *12*(3), 603-612. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00152-2>.
- Bellifa, A., Makhlof, M., & Boumila, Z. H. (2017). Comparative study of the adsorption of methyl orange by bentonite and activated carbon. *Acta Phys. Pol. A*, *132*, 466-468. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.466>.
- Brito, D. F., da Silva Filho, E. C., Fonseca, M. G., & Jaber, M. (2018). Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *6*(6), 7080-7090. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.006>.
- El-Sheikh, A. H., Fafous, I. I., Al-Salamin, R. M., & Newman, A. P. (2018). Immobilization of citric acid and magnetite on sawdust for competitive adsorption and extraction of metal ions from environmental waters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *6*(4), 5186-5195. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.020>.
- Fosso-Kankeu, E., Waanders, F., & Fourie, C. L. (2016). Adsorption of Congo Red by surfactant-impregnated bentonite clay. *Desalination and Water Treatment*, *57*(57), 27663-27671. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1177599>.
- Gong, N., Liu, Y., & Huang, R. (2018). Simultaneous adsorption of Cu^{2+} and Acid fuchsin (AF) from aqueous solutions by CMC/bentonite composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, *115*, 580-589. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.075>.
- Imane, L. N., Oukebdane, K., & Didi, M. (2023). Enhanced Removal of Bemacid Blue Anthraquinone Dye by Magnetic Nanocomposite Bentonite- Fe_3O_4 : Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Malaysian Journal of Biochemistry and Molecular Biology*, *25*, 143-157.
- Li, P., Gao, B., Li, A., & Yang, H. (2018). Highly selective adsorption of dyes and arsenate from their aqueous mixtures using a silica-sand/cationized-starch composite. *Microporous and Mesoporous Materials*, *263*, 210-219. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.025>.
- Li, W., Bai, Y., Ma, Q., Chen, W., Wu, M., & Ma, H. (2018). Polyacrylic acid/CTAB-bentonite coated filter paper: Efficient and rapid removal of anionic and cationic dyes. *Applied Surface Science*, *458*, 903-909. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.169>.
- Madan, S., Shaw, R., Tiwari, S., & Tiwari, S. K. (2019). Adsorption dynamics of Congo red dye removal using ZnO functionalized high silica zeolitic particles. *Applied Surface Science*, *487*, 907-917. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.273>.
- Mahmoud, M. E., Nabil, G. M., El-Mallah, N. M., Bassiouny, H. I., Kumar, S., & Abdel-Fattah, T. M. (2016). Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *37*, 156-167. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.020>.
- Mahmoudian, M., Balkanloo, P. G., & Nozad, E. (2018). A facile method for dye and heavy metal elimination by pH sensitive acid activated montmorillonite/polyethersulfone nanocomposite membrane. *Chinese Journal of Polymer Science*, *36*(1), 49-57. <https://doi.org/10.1007/s10118-018-2004-3>.
- My Linh, N. L., Duong, T., Van Duc, H., Thi Anh Thu, N., Khac Lieu, P., Van Hung, N., ... Quang Khieu, D. (2020). Phenol red adsorption from aqueous solution on the modified bentonite. *Journal of Chemistry*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/1504805>.
- Niu, S., Xie, X., Wang, Z., Zheng, L., Gao, F., & Miao, Y. (2021). Enhanced removal performance for Congo red by coal-series kaolin with acid

- treatment. *Environmental technology*, 42(10), 1472-1481. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1670269>
- Patil, M. (2016). Adsorption of Methylene Blue in Waste Water by Low Cost Adsorbent Bentonite Soil.
- Qu, W., Hu, Q., Zhu, Y., Peng, J., & Zhang, L. (2016). Microwave-assisted regeneration of spent activated carbon containing zinc acetate and its application for removal of congo red. *Desalination and Water Treatment*, 57(58), 28496-28511. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1179675>.
- Rudzińska, M., Hassanein, M. M., Abdel-Razek, A. G., Kmiecik, D., Siger, A., & Ratusz, K. (2018). Influence of composition on degradation during repeated deep-fat frying of binary and ternary blends of palm, sunflower and soybean oils with health-optimised saturated-to-unsaturated fatty acid ratios. *International Journal of Food Science & Technology*, 53(4), 1021-1029. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13678>.
- Segovia-Sandoval, S. J., Ocampo-Pérez, R., Berber-Mendoza, M. S., Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., & Medellín-Castillo, N. A. (2018). Walnut shell treated with citric acid and its application as biosorbent in the removal of Zn(II). *Journal of Water Process Engineering*, 25, 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.06.007>.
- Taher, T., Mohadi, R., Rohendi, D., & Lesbani, A. (2017). *Kinetic and thermodynamic adsorption studies of congo red on bentonite*. Paper presented at the AIP Conference Proceedings.
- Taher, T., Rohendi, D., Mohadi, R., & Lesbani, A. (2018). Thermal and Acid Activation (TAA) of bentonite as adsorbent for removal of methylene blue: A kinetics and thermodynamic study. *Chiang Mai Journal of Science*, 45(4), 1770-1781.
- Taher, T., Rohendi, D., Mohadi, R., & Lesbani, A. (2019). Congo red dye removal from aqueous solution by acid-activated bentonite from sarolangun: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 26(1), 125-136. <https://doi.org/10.1080/25765299.2019.1576274>.
- Toor, M., Jin, B., Dai, S., & Vimonses, V. (2015). Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 653-661. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.033>
- Wang, H., Qin, X., Li, Z., Zheng, Z., & Fan, T.-Y. (2018). Preparation and characterization of citric acid-modified superparamagnetic iron oxide nanoparticles. Beijing da xue xue bao. Yi xue ban = Journal of Peking University. *Health sciences*, 50, 340-346.
- Xu, Y., Khan, M. A., Wang, F., Xia, M., & Lei, W. (2018). Novel multi amine-containing Gemini surfactant modified montmorillonite as adsorbents for removal of phenols. *Applied Clay Science*, 162, 204-213. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.023>
- Yu, Z., Zhang, J., Yu, B., Zhang, H., Zhou, J., Tang, R., . . . Tong, Z. (2019). Citric Acid Modified Bentonite for Congo Red Adsorption. *Frontiers in Materials*, 6, 2019. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00005>.
- Zhang, C., Qi, Y.-H., Qian, P., Zhong, M.-J., Wang, L., & Yin, H.-Z. (2014). Quantum chemical study of the adsorption of water molecules on kaolinite surfaces. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1046, 10-19. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.07.004>.
- Zhang, H., Tong, Z., Wei, T., & Tang, Y. (2011). Removal characteristics of Zn(II) from aqueous solution by alkaline Ca-bentonite. *Desalination*, 276(1), 103-108. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.026>.
- Zhang, H., Zhou, J., Muhammad, Y., Tang, R., Liu, K., Zhu, Y., & Tong, Z. (2019). Citric acid modified bentonite for Congo Red adsorption. *Frontiers in Materials*, 6, 5. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00005>.