

NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ MÀU METYLEN XANH BẰNG VẬT LIỆU BÃ CHÈ

Đến tòa soạn 29 - 4 - 2014

Đỗ Trà Hương, Trần Thúy Nga

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

ADSORPTION STUDIES ON THE REMOVAL OF COLOR OF METHYLEN BLUE USING MATERIAL TEA WASTE

The potentiality of tea waste for the adsorptive removal of methylene blue, a cationic dye, from aqueous solution was studied. Batch kinetics and isotherm studies were carried out under varying experimental conditions of contact time, initial methylene blue concentration, adsorbent dosage, pH... The nature of the possible adsorbent and methylene blue interactions was examined by the FTIR technique. The pH_{pzc} of the adsorbent was estimated by titration method and a value of 5,23 was obtained. An adsorption-desorption study was carried out resulting the mechanism of adsorption was reversible and ion-exchange. Adsorption equilibrium of tea waste reached within 2 h for methylene blue. The extent of the dye removal increased with increasing initial dye concentration. The equilibrium data in aqueous solutions were well represented by the Langmuir isotherm model. The adsorption capacity of methylene blue onto tea waste was found to be as high as 178,57 mg/g. Tea waste appears as a very prospective adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solution.

Keywords: Adsorption; tea waste; isothermal Langmuir; methylene blue; cationic dye.

1. MỞ ĐẦU

Đặc điểm nổi bật của nước thải dệt nhuộm là chứa một nồng độ cao chất màu hữu cơ bền vi sinh. Những hợp chất màu là những chất ô nhiễm dễ nhận thấy nhất bởi màu sắc của chúng. Hầu hết các ngành công nghiệp như dệt, giấy, in ấn...

đều sử dụng phẩm màu và sơn để tạo màu cho các sản phẩm. Nước thải của các ngành công nghiệp này nếu không được xử lý hoặc chưa được xử lý triệt để có thể chứa các hợp chất hữu cơ độc hại khi thải vào các nguồn nước tự nhiên như sông suối sẽ làm nhiễm độc môi trường nước

và phá hủy cảnh quan môi trường tự nhiên. Do đó việc tìm ra phương pháp nhằm loại bỏ chúng ra khỏi môi trường nước có ý nghĩa hết sức to lớn. Hiện nay có nhiều phương pháp khác nhau đã được nghiên cứu và áp dụng để tách loại các hợp chất hữu cơ ra khỏi môi trường nước như các phương pháp vi sinh, phương pháp điện hóa, phương pháp hóa học, các phương pháp liên quan đến UV hay ozon, phương pháp hấp phụ. Trong đó phương pháp hấp phụ được lựa chọn và mang lại kết quả cao. Ưu điểm của phương pháp là tận dụng các phụ phẩm nông nghiệp, công nghiệp làm vật liệu hấp phụ để xử lý nguồn nước ô nhiễm. Hơn nữa nguồn nguyên liệu này rẻ tiền, sẵn có và không đưa thêm vào môi trường các tác nhân độc hại khác.[1-9].

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu sự hấp phụ các chất màu hữu cơ (dùng metylen xanh làm ví dụ) trong môi trường nước của vật liệu hấp phụ chế tạo từ bã chè.

2. THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

Nước cất hai lần, dung dịch NaOH, HCl, NaCl, metylen xanh (MB). Tất cả hóa chất đều có độ tinh khiết PA.

2. Chế tạo vật liệu hấp phụ bã chè (VLHP)

Bã chè được thu thập từ các hộ gia đình, các hàng quán được rửa với nước cất nhiều lần để loại bỏ tất cả các hạt bụi bẩn. Sau đó đem đun sôi với nước cất để loại bỏ caffein, tannin Tiếp tục rửa lại bằng nước cất nhiều lần cho đến khi nước rửa không còn màu, rồi đem sấy khô ở 95°C trong 16 giờ, sau đó được nghiền nát và rây đến kích thước 180 - 300 μm . và được bảo vệ trong bình hút ẩm để sử dụng

3. Phương pháp nghiên cứu

Đặc điểm bề mặt, hình thái học của vật liệu hấp phụ được xác định qua phổ hồng ngoại FT-IR. kính hiển vi điện tử quét SEM.

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu bã chè được xác định theo phương pháp BET.

Xác định nồng độ trước và sau khi hấp phụ của metylen xanh (MB) bằng phương pháp đo quang.

4. Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm

* Nghiên cứu khả năng hấp phụ MB của VLHP

- Thể tích của metylen xanh là 30 ml với nồng độ và pH xác định (dung dịch HNO_3 loãng và dung dịch NaOH để điều chỉnh pH).

- Lượng vật liệu hấp phụ là 0,05 g

- Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng

($25 \pm 1^\circ\text{C}$), hỗn hợp hấp phụ được lắc bằng máy lắc với tốc độ 200 vòng/phút.

+ Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ.

+ Khảo sát ảnh hưởng của pH

+ Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu.

+ Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ (25°C , 35°C , 45°C , 55°C).

+ Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu đến sự hấp phụ MB của VLHP.

- Dung lượng hấp phụ tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_0 - C_{cb})V}{m}$$

Trong đó: V là thể tích dung dịch (l). m là khối lượng chất hấp phụ (g), C_0 là nồng độ dung dịch ban đầu (mg/l), C_{cb} là nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l), q là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g).

- Dung lượng hấp phụ cực đại được xác định theo phương trình hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính:

$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{q_{max}} \cdot C_{cb} + \frac{1}{q_{max} \cdot b}$$

Trong đó: q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g),

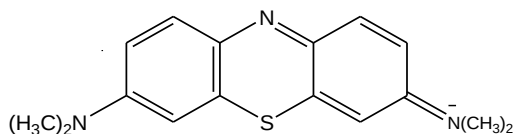
b là hằng số Langmuir.

* Nghiên cứu hấp phụ MB của VLHP

Cân 0,05g VLHP vào 12 erlen có dung tích 100ml, đánh số thứ tự từ 1 - 12; cho tiếp vào mỗi erlen 30ml dung dịch MB có nồng độ là 23,66 mg/l (đã được xác định chính xác nồng độ) có pH = 8,50, lắc trong 120 phút, ở nhiệt độ phòng ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) với tốc độ lắc 200 vòng/phút. Sau đó lấy 1 mẫu, tiến hành li tâm xác định lại nồng độ MB. Với 11 mẫu còn lại, dùng dung dịch NaOH 0,1M và HCl 0,1M để điều chỉnh pH của các dung dịch đến các giá trị tương ứng là 8,50; 8,10; 7,50; 6,50; 6,0; 5,50; 4,50; 4,00; 3,20; 2,30; 1,50. Sau đó tiến hành lắc trong 120 phút, ở nhiệt độ phòng ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) với tốc độ lắc 200 vòng/phút. Lấy mẫu li tâm và xác định lại nồng độ MB sau khi hấp phụ.

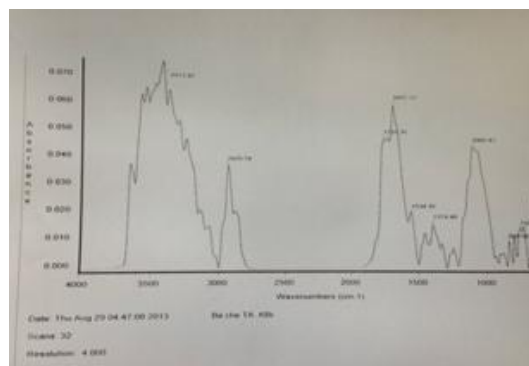
6. Thuộc nhuộm metylen xanh (MB)

Metylen xanh (MB) là một chất màu thuộc họ thiôzin, phân ly dưới dạng cation MB^+ là $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$:



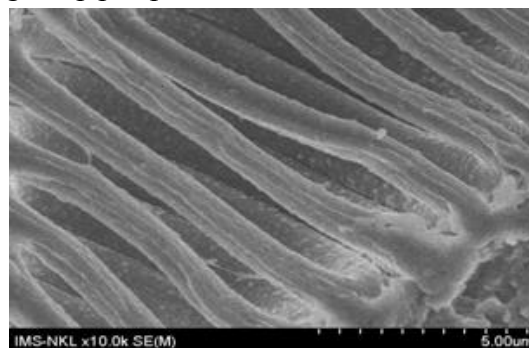
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát đặc điểm bề mặt của (VLHP)

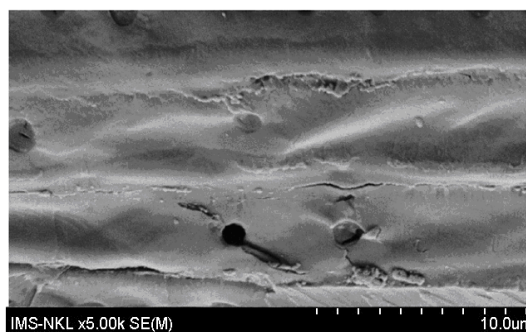


Hình 1: Phổ FT – IR của VLHP

Phân tích quang phổ hồng ngoại của VLHP (hình 1) cho thấy vân phổ rộng ở $3413,42\text{cm}^{-1}$, đại diện cho nhóm $-\text{OH}$. Vân phổ ở tần số $2925,79\text{cm}^{-1}$ cho thấy sự hấp thụ của nhóm C-H no. Tại tần số $1731,35\text{cm}^{-1}$ có một vân phổ có thể gán cho nhóm cacbonyl C=O (cacboxylic). Dải hấp thụ có tần số từ $1657,12\text{cm}^{-1}$ tương ứng với sự hấp thụ của nhóm C=O kéo dài liên hợp với NH . Các vân phổ quan sát thấy ở $1534,35\text{cm}^{-1}$ tương ứng với nhóm amin bậc hai. Sự hấp thụ của nhóm CH_3 đối xứng được chỉ ra tại vân phổ $1374,46\text{cm}^{-1}$. Vân phổ quan sát thấy ở $1060,41\text{cm}^{-1}$ có thể gán cho sự hấp thụ của nhóm $\text{C}-\text{O}$. Do đó, có thể nói rằng các loại nhóm chức trên có khả năng tham gia hấp phụ phẩm nhuộm [2,4].



a

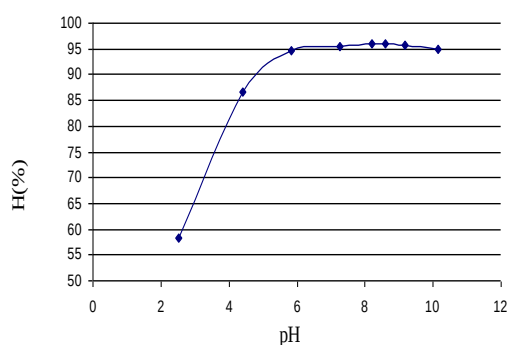


b

Hình 2: Ảnh SEM của VLHP: a, trước khi hấp phụ metylen xanh; b, sau khi hấp phụ metylen xanh

Kết quả chụp ảnh SEM của VLHP trước và sau hấp phụ được chỉ ra trong hình 2 cho thấy bề mặt VLHP trước khi hấp phụ metylen xanh, có hình dạng ống, xốp. Sau khi hấp phụ bề mặt VLHP mịn, không xốp. Điều này chứng tỏ metylen xanh đã hấp phụ trên bề mặt VLHP. Diện tích bề mặt riêng của VLHP đã được xác định theo phương pháp BET là $0,3394 \text{ m}^2/\text{g}$

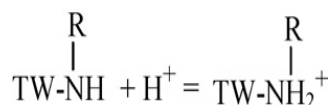
3.2. Khảo sát ảnh hưởng pH



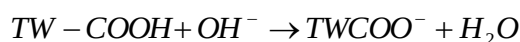
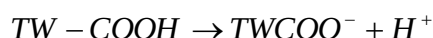
Hình 3: Đồ thị ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ MB của VLHP

Từ kết quả được chỉ ra ở hình 3 ta thấy khi pH tăng hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ đều tăng. Trong khoảng pH từ $2,51 \div 5,83$, khi tăng pH dung lượng hấp phụ của VLHP tăng nhanh, trong khoảng pH từ $5,83 \div 8,61$ dung lượng hấp

phụ của VLHP tăng chậm và trong khoảng pH từ $9,17 \div 10,14$ cả hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ đều giảm. Điều này có thể giải thích như sau: khi giá trị $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ bề mặt VLHP tích điện dương do có sự hấp phụ ion H^+ . Đồng thời nhóm amin (NH) có trong VLHP nhận H^+ và mang điện tích dương theo phương trình sau:



Vì vậy, xuất hiện lực đẩy giữa thuốc nhuộm cation và bề mặt chất hấp phụ. Ngoài ra, ở pH thấp hơn nồng độ của H^+ lớn xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh với các thuốc nhuộm cation tích điện dương tại các trung tâm hấp phụ. Do đó, ở giá trị pH thấp, hiệu suất hấp phụ là rất thấp. Ở giá trị $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ bề mặt VLHP tích điện âm do hấp phụ OH^- , mặt khác các nhóm cacboxylic ($-\text{COOH}$) có trong VLHP tham gia phản ứng theo phương trình sau:



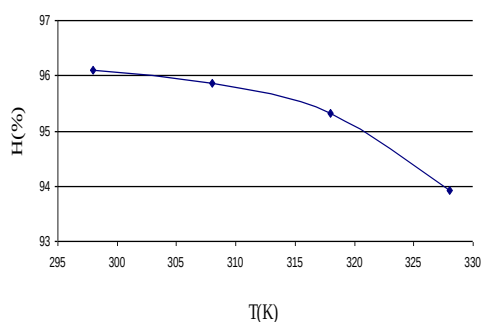
Trong đó: TW là

VLHP

Xuất hiện lực hút tĩnh điện giữa VLHP mang điện tích âm và thuốc nhuộm mang điện tích dương. Nên tại các giá trị pH lớn, hiệu suất hấp phụ lớn. Do vậy, chúng tôi lựa chọn pH hấp phụ tốt nhất đối với dung dịch MB là khoảng $\text{pH} = 8$. Giá trị này được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

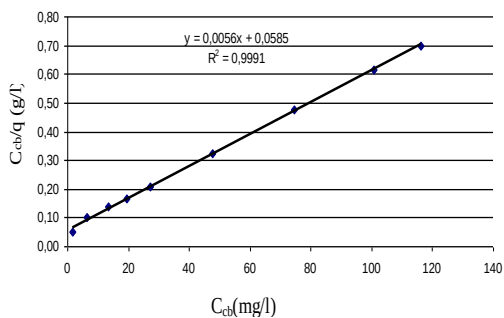
Kết quả được chỉ ra ở hình 4.



Hình 4: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ MB vào nhiệt độ
Ta thấy khi tăng nhiệt độ thì hiệu suất hấp phụ giảm. Điều này có thể giải thích như sau: Do hấp phụ là quá trình tỏa nhiệt cho nên khi tăng nhiệt độ, cân bằng hấp phụ chuyển dịch theo chiều nghịch tức làm tăng nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch và dẫn đến làm giảm hiệu suất và dung lượng hấp phụ của quá trình hấp phụ.

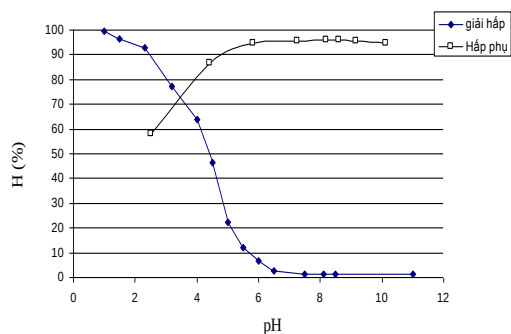
3.4. Khảo sát dung lượng hấp phụ

Kết quả khảo sát cân bằng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của VLHP được thể hiện trong hình 9 cho thấy mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả khá tốt sự hấp phụ của VLHP đối với MB và xác định được dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max} = 178,57 \text{ mg/g}$ và hằng số $b = 0,096$



Hình 5: Sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb} đối với sự hấp phụ MB

3.5. Nghiên cứu giải hấp phụ



Hình 6: Đồ thị thể hiện quá trình giải hấp phụ MB của VLHP

Nghiên cứu giải hấp cho thấy khi giảm pH hiệu suất hấp phụ giảm. Nồng độ cân bằng của metylen xanh ở pH bằng 8,50 là 0,86 mg/l. Nồng độ metylen xanh sau giải hấp tăng 0,86 – 22,86 mg/l khi làm giảm pH từ 8,50 – 1,5. Điều này có thể được giải thích như sau: Ở pH thấp, các proton nhiều, xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh các cation MB⁺ nên đẩy các cation MB⁺ ra khỏi bề mặt VLHP.

4. KẾT LUẬN

1. Đã chế tạo thành công vật liệu hấp phụ từ bã chè.
2. Đã xác định được đặc điểm bề mặt, một số nhóm chức của VLHP qua ảnh hiển vi điện tử quét và phổ hồng ngoại.
3. Khảo sát được một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ metylen xanh của VLHP theo phương pháp hấp phụ tĩnh cho kết quả:
+ pH hấp phụ tốt nhất đối với metylen xanh là 8.
+ Khi tăng nhiệt độ từ 25⁰C - 55⁰C thì hiệu suất hấp phụ metylen xanh giảm.
4. Quá trình hấp phụ metylen xanh được thực hiện bởi cơ chế trao đổi ion.
5. Quá trình hấp phụ của metylen xanh trên VLHP tuân theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và xác định

được dung lượng hấp phụ cực đại đối với metylen xanh $q_{\max} = 178,57$ mg/g, hằng số $b = 0,096$.

Như vậy việc sử dụng VLHP bã chè để hấp phụ MB cho kết quả tốt. Các kết quả thu được sẽ là cơ sở cho định hướng nghiên cứu nhằm ứng dụng VLHP trong việc xử lý nguồn nước bị ô nhiễm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K.G. Bhattacharyya, A. Sharma, “Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder”, *Dyes Pigments*, 65, pp 51–59 (2005).
2. Md. Tamez Uddin, Md. Akhtarul Islam, Shaheen Mahmud, Md. Rukanuzzaman, “Adsorptive removal of methylene blue by tea waste” *Journal of Hazardous Materials*, 164, pp 53–60 (2009).
3. N. Dizadji; N. Abootalebi Anaraki, “Adsorption of chromium and copper in aqueous solutions using tea residue” *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 8 (3), pp 631–638 (2011).
4. P. Panneerselvam, Norhashimah Morad, Kah Aik Tan, “Magnetic nanoparticle (Fe_3O_4) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution”, *Journal of Hazardous Materials* 186, pp 160–168 (2011).
- 5]. R N. Nasuha, B.H. Hameed, Azam T. Mohd Din, “Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue”. *Journal of Hazardous Materials*, 175, pp 126–132 (2010).
6. S. Senthilkumaar, P.R. Varadarajan, K. Porkodi, C.V. Subbhuraam, “Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies”, *J. Colloid Interf. Sci.* 284, pp 78–82 (2005).
7. T Celal Durana, Duygu Ozdesa, Ali Gundogdub, Mustafa Imamoglu, Hasan Basri Senturk, “Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbent, for separation, preconcentration and speciation of chromium” *Analytica Chimica Acta* 688, pp 75–83 (2011).
8. V. Vadivelan, K.V. Kumar, “Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk”, *J. Colloid Interf. Sci.* 286, pp 90–100 (2005).
9. Xiaoping Yang, Xiaoning Cui, “Adsorption characteristics of Pb (II) on alkali treated tea residue” *Water Resources and Industry*, 3, pp 1–10 (2013).