

CHẾ TẠO THAN HOẠT TÍNH TỪ BÃ CHÈ VÀ ỨNG DỤNG ĐỂ HẤP PHỤ THUỐC DIỆT CỎ BENTAZON TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Đến tòa soạn 21 - 5 - 2 015

Đặng Văn Thành

Trường Đại học Y dược- Đại học Thái Nguyên

Đỗ Trà Hương

Trường Đại học Sư phạm- Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

PREPARATION OF ACTIVATED CARBON FROM TEA WASTE AND ITS APPLICATIONS FOR ADSORPTION OF BENTAZON FROM AQUEOUS SOLUTION

Activated carbon was prepared from tea waste by H_2SO_4 activation (TAC), and was applied to remove bentazon from aqueous solution. The TAC was characterized by Raman Spectrometer, X-ray diffractometer (XRD), and scanning electron microscope (SEM). The influence of pH (1,5 – 11), contact time (30 - 300 min), and the amount of adsorbent (0,01 – 0,05 g) on bentazon efficiency by the TAC were also investigated. The results show that the time to reach adsorption equilibrium and the optimal pH value for adsorption of bentazon are 180 min and 3.0; 0,05g, respectively. The maximum monolayer adsorption capacity of TAC is 117,647 mg/g. The as-prepared TAC therefore acts as a promising adsorbent for the pesticide removal from the polluted water.

Keywords: *Adsorption; tea waste; Langmuir isotherm; pesticides; bentazon.*

1. MỞ ĐẦU

Ở Việt Nam để bảo vệ cây trồng người ta thường dùng các hóa chất như thuốc trừ sâu và thuốc diệt cỏ. Bên cạnh lợi ích về bảo vệ thực vật, sử dụng các hóa chất trên cũng để lại các ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường. Các hóa chất này là những hợp chất hữu cơ bền vững, bị phân hủy chậm trong môi trường theo thời gian, Bentazon là một loại thuốc diệt cỏ chọn lọc sử dụng chủ yếu

cho lúa, đậu nành, đậu phộng, lúa mì và các cây trồng khác. Con người tiếp xúc với bentazon gây ra kích ứng mắt và đường hô hấp [8]. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu sự hấp phụ thuốc diệt cỏ bentazon trong môi trường nước sử dụng vật liệu hấp phụ là than hoạt tính chế tạo từ bã chè hoạt hóa bằng axit H_2SO_4 .

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo vật liệu than hoạt tính từ bã chè

Bã chè được rửa sạch bằng nước cất đun sôi để loại bỏ tất cả các hạt bụi bẩn, sau đó cho phản ứng với axit H_2SO_4 nồng độ 98% (tỷ lệ khối lượng bã chè: thể tích H_2SO_4 = 1: 1,5), duy trì nhiệt độ 90°C trong 4h. Hỗn hợp sau phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phòng rồi lọc qua phin lọc, rửa sạch nhiều lần với nước cất, trung hòa bằng dung dịch natribicarbonate 1% để loại bỏ axit dư. Sau đó tiếp tục rửa nhiều lần với nước cất, làm khô tại 120°C trong 24 giờ trong tủ sấy. Vật liệu thu được có màu đen mang ra nghiền nhỏ trong cối mã não, rây đến kích thước khoảng 180 -300 μm và bảo quản trong bình hút ẩm [5]. Vật liệu này được kí hiệu là TAC và sử dụng khảo sát các đặc trưng của nó.

2.2. Khảo sát tính chất lý hóa, đặc điểm bề mặt của TAC

Cấu trúc của TAC được kiểm tra bởi máy nhiễu xạ kế D2 sử dụng bức xạ Cu-K_α và phin lọc Ni có bước sóng $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$. Các phép đo khảo sát cấu tạo phân tử của TAC sử dụng máy quang phổ Raman Horiba Jobin Yvon Lab RAM HR 800 nguồn kích thích là laze He-Ne với bước sóng kích thích là 632 nm. Hình thái học của TAC được khảo sát sử dụng kính hiển vi điện tử quét Hitachi SU 8000 hoạt động tại điện thế tại 15 kV. Tính chất vật lý của than hoạt tính chế tạo được trong báo cáo này được so sánh thêm với than hoạt tính thương mại (Showa, Japan Industries) thông qua việc ghi giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ Raman.

2.2. Nghiên cứu sự hấp phụ bentazon của TAC bằng phương pháp hấp phụ tĩnh

**Khảo sát ảnh hưởng của pH*

Lấy các bình erlen có dung tích 100mL, mỗi bình chứa 0,05g TAC và 25mL dung dịch bentazon (Sigma-Aldrich, 97%) có nồng độ đầu là 98,548 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). 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 1,65; 2,96; 4,52; 5,97; 7,15; 8,54; 9,78; 11,03. Tiến hành lắc trên máy lắc với thời gian 180 phút, ở nhiệt độ phòng ($\sim 25^\circ\text{C}$) với tốc độ 200 vòng/phút.

**Khảo sát ảnh hưởng của thời gian*

Chuẩn bị các erlen có dung tích 100mL, cho vào mỗi erlen khoảng 0,05g TAC và 25mL dung dịch bentazon có các nồng độ đầu là 51,481; 75,895; 102,612mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). Lắc đều trong thời gian 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300 phút, ở nhiệt độ phòng ($\sim 25^\circ\text{C}$) với tốc độ 200 vòng/phút.

** Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng TAC*

Cân TAC vào mỗi erlen có dung tích 100mL với khối lượng lần lượt là: 0,01g; 0,05g; 0,1g; 0,2g; 0,3g. Cho tiếp vào mỗi erlen 25mL dung dịch bentazon có nồng độ là 98,653mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ) có pH = 3,0; thời gian lắc 180 phút, ở nhiệt độ phòng ($\sim 25^\circ\text{C}$) với tốc độ 200 vòng/phút.

**Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ*

Chuẩn bị 4 bình erlen có dung tích 100mL, cho vào mỗi erlen 25mL dung dịch bentazon có nồng độ 97,82mg/L, có pH là

3,0 (đã xác định chính xác nồng độ). Sử dụng máy khuấy từ gia nhiệt điều chỉnh nhiệt độ của mỗi bình tương ứng là 23⁰C, 30⁰C, 40⁰C, 50⁰C (± 1⁰C); tiếp đó cho vào mỗi erlen khoảng 0,05g TAC, lắc trong thời gian 180 phút, tốc độ 200 vòng/phút. Nồng độ trước và sau khi hấp phụ của bentazon trong dung dịch được xác định bằng phương pháp đo quang.

- 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), C₀ 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:

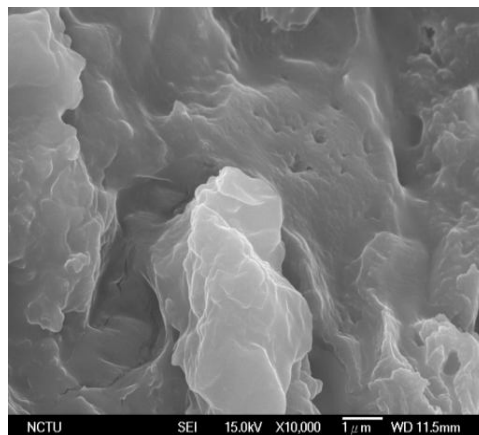
$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{q_{max}} \cdot C_{cb} + \frac{1}{q_{max} \cdot b}$$

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

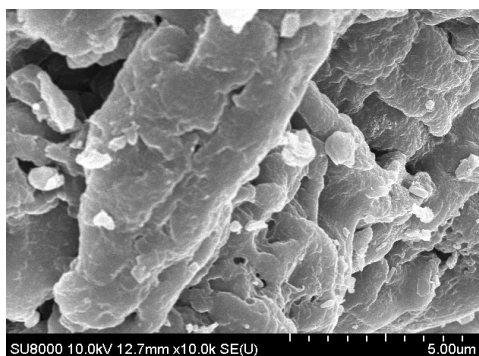
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát đặc điểm bề mặt, tính chất vật lý của VLHP

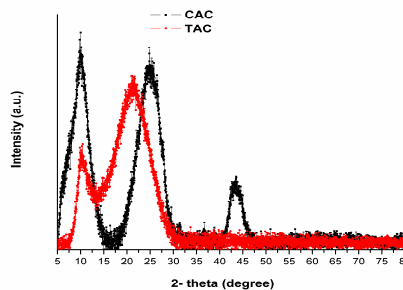
Kết quả chụp SEM của bã chè và TAC được trình bày trong hình 1, 2. Có thể nhận thấy, bề mặt của TAC khác biệt rõ rệt so với bã chè ban đầu, cấu trúc xốp và lớp. Kết quả này chứng tỏ TAC có khả năng làm vật liệu hấp phụ.



Hình 1: Hình thái học bề mặt của bã chè



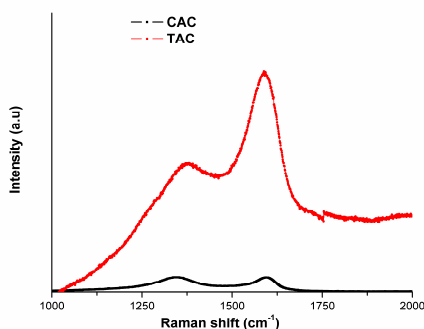
Hình 2: Hình thái học bề mặt của TAC



Hình 3: Giảm nhiễu xạ XRD của TAC và than hoạt tính thương mại (CAC)

Hình 3 và 4 là giản đồ nhiễu xạ XRD và phổ Raman của than hoạt tính chế tạo từ bã chè (TAC) và than hoạt tính thương mại trên thị trường (commercial activated carbon-CAC). Nhận thấy rằng CAC có các đỉnh nhiễu xạ rộng xung quanh 23,62⁰ và 43.02⁰, tương ứng với cấu trúc cacbon

graphit [3]. Tuy nhiên, ở TAC góc $23,62^{\circ}$ bị dịch chuyển về phía bên trái, xung quanh góc $20,6^{\circ}$, góc $43,02^{\circ}$ bị suy biến hoàn toàn và cường độ góc xung quanh đỉnh $10,5^{\circ}$ liên hệ với các liên kết oxy hoặc khuyết tật giảm rõ rệt, chỉ ra sự kết tinh tốt hơn trong TAC so với CAC. Phổ tán xạ Raman của hai vật liệu đều có đỉnh xung quanh 1590 cm^{-1} tương ứng với các dao động của đỉnh phổ đặc trưng G của cấu trúc cacbon graphite [9,10]. Chú ý rằng đỉnh phổ đặc trưng D trong TAC dịch đi rõ rệt, từ 1340 cm^{-1} (CAC) dịch đến 1370 cm^{-1} (TAC) và tỷ số cường độ tín hiệu của đỉnh D so với đỉnh G giảm rõ rệt, từ $I_D/I_G = 1,1$ (CAC) tới $I_D/I_G = 0,6$ (TAC) chỉ ra thành phần kết tinh của cấu trúc graphite nhiều hơn trong TAC so với CAC, phù hợp với kết quả XRD trong hình 4. Từ kết quả XRD và Raman có thể cho rằng than hoạt tính thu được từ hoạt hóa bã chè bằng H_2SO_4 có cấu trúc gần với các tinh thể carbon graphite dạng tấm hoặc lớp, và khá gần cấu trúc của graphene đa lớp [9,10], như đã được chỉ ra trong kết quả ảnh SEM trong hình 2.

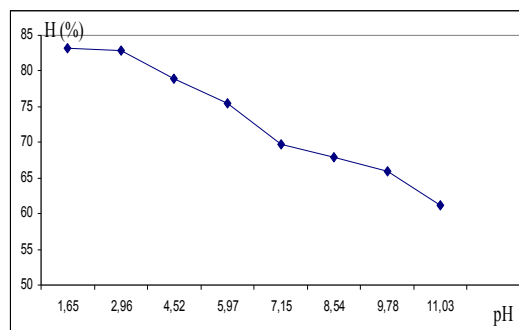


Hình 4: Phổ Raman của TAC và than hoạt tính thương mại (CAC)

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Quá trình hấp phụ bị ảnh hưởng rất nhiều bởi pH của môi trường. Sự thay đổi pH của

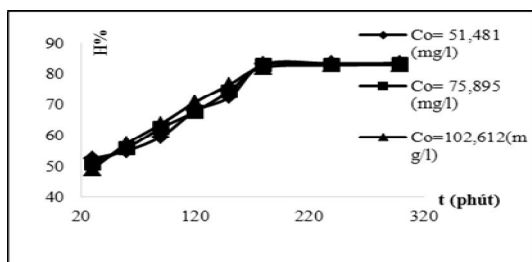
môi trường dẫn đến sự thay đổi về bản chất của chất bị hấp phụ, các nhóm chức bề mặt, thể oxy hóa khử, dạng tồn tại của hợp chất đó. Vì vậy, pH luôn là yếu tố đầu tiên và quan trọng ảnh hưởng tới tất cả các quá trình xử lý môi trường nước hiện nay. Việc xác định được khoảng pH nhất định cho một quá trình nào đó để đạt hiệu quả cao nhất là không thể thiếu được. Hình 5 cho thấy: Khi giá trị pH tăng thì hiệu suất hấp phụ bentazon của TAC giảm dần. Điều này được giải thích như sau: bentazon có giá trị pKa là 3,3 [8], tại các giá trị pH lớn hơn các giá trị pKa, bentazon tồn tại chủ yếu ở dạng anion hay khi giá trị pH tăng lên, mức độ phân ly của phân tử bentazon tăng lên. Do đó làm giảm hiệu suất hấp phụ của TAC. Mặt khác ở các giá trị pH cao (lớn hơn giá trị điểm đẳng điện) bề mặt vật liệu tích điện âm xuất hiện lực đẩy tĩnh điện giữa bề mặt TAC với bentazon tồn tại ở dạng anion. Vì vậy chúng tôi chọn giá trị pH = 3,0 cho quá trình hấp phụ bentazon đối với TAC, giá trị này được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 5: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ bentazon của TAC vào pH

3.3. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ bentazon được chỉ ra ở hình 6.

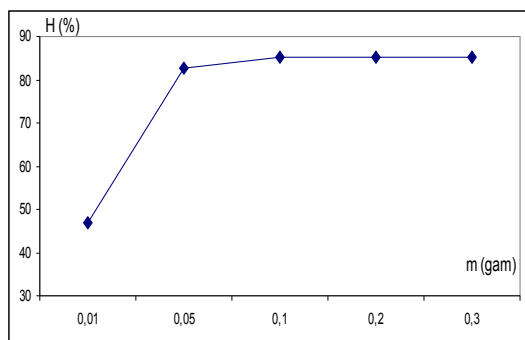


Hình 6: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ bentazon của TAC vào thời gian

Từ hình 6 ta thấy các đường đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ bentazon vào thời gian khi khảo sát ở những nồng độ khác nhau đều cho đáng điệu đồ thị như nhau. Cụ thể là: Trong khoảng thời gian 30-300 phút, hiệu suất hấp phụ bentazon tăng tương đối nhanh từ 30-180 phút và tăng theo quy luật gần như tuyến tính và dần ổn định trong khoảng thời gian 180 - 300 phút. Do vậy, chúng tôi chọn thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 180 phút với bentazon. Kết quả này được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng TAC

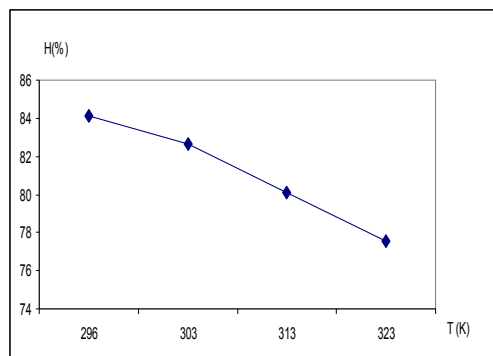
Hình 7 là đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của khối lượng của TAC đến hiệu suất hấp phụ bentazon.



Hình 7: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của khối lượng TAC đến hiệu suất hấp phụ bentazon

Từ hình 7 ta thấy khi tăng khối lượng TAC hiệu suất hấp phụ bentazon tăng, dung lượng hấp phụ giảm trong khoảng khối lượng vật liệu hấp phụ được khảo sát. Điều này có thể lý giải do có sự tăng của số vị trí các tâm hấp phụ. Tuy nhiên trong khoảng khối lượng TAC tăng từ 0,01- 0,05g, hiệu suất hấp phụ tăng nhiều (từ 46,89% đến 82,73%), còn khi giá trị khối lượng TAC tăng từ 0,05 - 0,3g thì hiệu suất hấp phụ tăng không đáng kể (từ 82,73% đến 85,35%). Vì vậy tôi lựa chọn khối lượng TAC bằng 0,05g cho các nghiên cứu tiếp theo đối với bentazon.

3.5. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

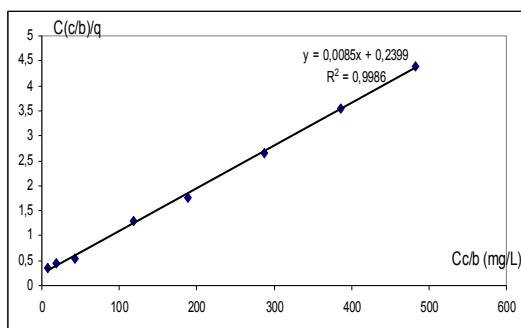


Hình 8: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ vào nhiệt độ

Kết quả được chỉ ra ở hình 8 cho thấy khi tăng nhiệt độ thì cả hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ đều giảm. Điều này chứng tỏ sự hấp phụ bentazon của TAC là quá trình tỏa nhiệt. Vì vậy, 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. Điều này cũng cho thấy sự hấp phụ bentazon trên TAC là hấp phụ vật lý [8].

3.6. Khảo sát dung lượng hấp phụ theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Chúng tôi tiến hành khảo sát cân bằng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Kết quả được thể hiện trong các hình 9.



Hình 9: Sự phụ thuộc C_{cb}/q vào C_{cb} của bentazon

Từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của C_{cb}/q (g/l) vào C_{cb} (mg/l) đối với bentazon tính được các giá trị dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} và hằng số Langmuir b như sau:

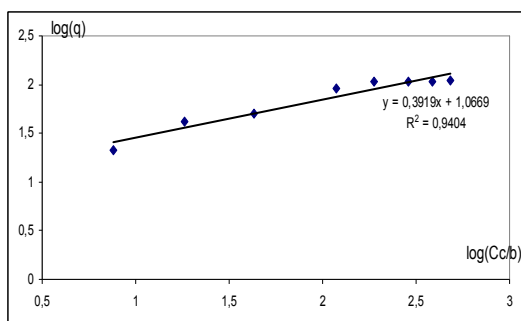
Bảng 1: Dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số Langmuir

Dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} (mg/g)	117,647
Hằng số Langmuir b	0,0354

Từ các kết quả thực nghiệm cho thấy hệ số hồi quy tuyến tính $R^2 > 0,99$ cho thấy quá trình hấp phụ bentazon tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, hấp phụ xảy ra trên bề mặt TAC là hấp phụ đơn lớp và quá trình hấp phụ cân bằng khi dung lượng hấp phụ đạt cực đại.

3.7. Khảo sát quá trình hấp phụ theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Kết quả được trình bày ở hình 10.



Hình 10: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc lgq vào lgC_{cb} đối với sự hấp phụ bentazon

Từ đồ thị sự phụ thuộc của lgq vào lgC_{cb} đối với sự hấp phụ bentazon của TAC ta xác định được:

Bảng 2: Các hằng số của phương trình Freundlich

k	n
11,665	2,552

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich mô tả tương đối chính xác sự hấp phụ bentazon của TAC. Điều này thể hiện qua hệ số tương quan R^2 của đường đẳng nhiệt hấp phụ bentazon là 0,9404. Tuy nhiên mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả thích hợp hơn quá trình hấp phụ bentazon của TAC so với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir thường được áp dụng cho quá trình hấp phụ đơn lớp, tất cả các tâm hấp phụ đều ở trạng thái cân bằng và bề mặt là đồng nhất, mỗi phân tử chỉ hấp phụ trên một tâm xác định và các phân tử bị hấp phụ độc lập không tương tác với nhau. Điều này cũng cho thấy sự hấp phụ bentazon trên TAC là hấp phụ vật lý xảy ra đơn lớp [8].

4. KẾT LUẬN

- Đã bước đầu chế tạo thành công vật liệu hấp phụ than hoạt tính từ bã chè.
- Đã xác định được đặc điểm bề mặt, tính chất vật lý, cấu trúc của TAC qua ảnh hiển vi điện tử quét, phổ Raman và giản đồ nhiễu xạ tia X.
- Khảo sát được một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ bentazon của TAC theo phương pháp hấp phụ tĩnh cho kết quả:
 - + Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 180 phút.
 - + pH hấp phụ tốt nhất đối với 2,4-D là 3,0.
 - + Trong khoảng khối lượng vật liệu hấp phụ đã khảo sát thì khối lượng vật liệu tối ưu cho sự hấp phụ bentazon là 0,05g.
 - + Khi tăng nhiệt độ từ 23°C - 50°C thì hiệu suất hấp phụ bentazon giảm.

- Xác định được dung lượng hấp phụ cực đại đối với bentazon là $q_{\max} = 117,647 \text{ mg/g}$.
- Từ kết quả tính toán theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, cho phép kết luận quá trình hấp phụ bentazon là quá trình tỏa nhiệt. Sự hấp phụ bentazon trên TAC là hấp phụ vật lý xảy ra đơn lớp. Việc sử dụng TAC để hấp phụ bentazon cho kết quả tốt. Các kết quả thu được sẽ là cơ sở cho định hướng nghiên cứu nhằm ứng dụng TAC trong việc xử lý nguồn nước bị ô nhiễm.

Lời cảm ơn: *Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02_2014.68.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Đỗ Trà Hương, Lê Xuân Quế. (2014) “Nghiên cứu hấp phụ Cr(VI), Ni(II) bằng vật liệu hấp phụ oxit từ tính nano Fe_3O_4 phân tán trên bã chè”. *Tạp chí Hóa học*, tập 52, số 5A, tr 41-46.
- [2]. Đỗ Trà Hương, Lê Xuân Quế, Đặng Văn Thành. (2014) “Nghiên cứu hấp phụ màu phẩm đỏ hoạt tính ĐH 120 bằng vật liệu bã chè”. *Tạp chí Hóa học*, tập 52, số (6ABC), tr 46-52.
- [3]. Rajesh Madhu, Kalimuthu Vijaya Sankar, Shen-Ming Chen, Ramakrishnan Kalai Selvan, (2014) “Eco-friendly synthesis of activated carbon from dead mango leaves for the ultra high sensitive detection of toxic heavy metal ions and energy storage applications”, *RSC Advances*, 4, pp 1225-1233.
- [4]. S. Senthilkumaar, P.R. Varadarajan, K. Porkodi, C.V. Subbhuraam, (2005) “Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies”, *J. Colloid Interf. Sci.* 284, pp 78-82.
- [5]. T Celal Durana, Duygu Ozdesa, Ali Gundogdub, Mustafa Imamogluc, Hasan Basri Senturk, (2011) “Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbent for separation, preconcentration and speciation of chromium”. *Analytica Chimica Acta*, 688, pp 75-83.
- [6]. V. Vadivelan, K.V. Kumar, (2005) “Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk”, *J. Colloid Interf. Sci.* 286, pp 90–100.
- [7]. Xiaoping Yang, Xiaoning Cui, (2013) “Adsorption characteristics of Pb(II) on alkali treated tea residue”. *Water Resources and Industry*, 3, pp 1-10.
- [8]. J.M. Salmana, V.O. Njokua, B.H. Hameeda; (2011) “Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon”, *Chemical Engineering Journal*, 174, pp 41– 48.
- [9]. Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K.: (2006) “Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers”. *Physical Review Letters*, 97, pp 187- 401.
- [10]. Geng, J.; Kong, B.-S.; Yang, S. B.; Jung, H.-T. (2010) “Preparation of graphene relying on porphyrin exfoliation of graphite”. *Chemical Communications*, 46, pp 5091-5093.