

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ METYLEN XANH VÀ METYL DA CAM CỦA VẬT LIỆU ĐÁ ONG BIẾN TÍNH

Đến Toà soạn 16 - 6- 2015

Ngô Thị Mai Việt

Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

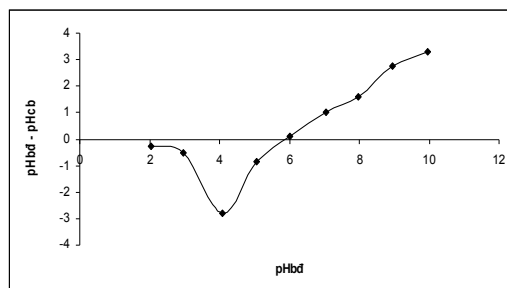
STUDY ON ADSORPTION CAPACITY OF METHYLENE BLUE AND METHYL ORANGE ON MODIFIED LATERITE MATERIAL

This paper focus on the adsorption of Methylene blue and Methyl orange in aqueous solution on modified laterite material. The material was modified by Fe^{3+} and SiO_3^{2-} solution with apatite ore additional cerium. The isoelectric point of the material is 5.91. The experiments were conducted using the following parameters: quilibrium time is 180 minutes for Methylene blue and Methyl orange; adsorbent mass is 0.1 g; pH is 7.0 for Methylene blue, 1.0 for Methyl orange. Adsorption capacity for each aqueous solution was found as 55.56mg/g (Methylene blue), 66.67mg/g (Methyl orange) at $25^{\circ}C$, respectively. The results indicated that the flow speed of 1.0mL/min is the best for adsorbing Methylene blue and Methyl orange.

1. MỞ ĐẦU

Tài nguyên nước ở đô thị, khu công nghiệp và làng nghề ngày càng bị ô nhiễm bởi nguồn nước thải độc hại. Trong số nhiều tác nhân gây ô nhiễm phải kể đến nước thải dệt nhuộm [6]. Phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm dùng chất hấp phụ có nhiều ưu việt. Vật liệu hấp phụ được chế tạo từ các nguồn nguyên liệu tự nhiên và các phế thải nông nghiệp sẵn có, dễ kiếm, quy trình xử lý đơn giản, công nghệ xử lý không đòi hỏi thiết bị phức tạp, chi phí thấp [1, 2, 4, 5]. Đặc biệt, các vật liệu hấp phụ này có độ bền khá cao, có thể tái sử dụng nhiều lần nên hiệu quả

kinh tế cao. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu khả năng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam của vật liệu đá ong biến tính.



Hình 1. Điểm đẳng điện của vật liệu

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

*Hóa chất: CeO_2 98%, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 99%; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 99%; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 99%; NaOH 98,5%, HNO_3 65%; Metylen xanh; Metyl da cam; đá ong tự nhiên; quặng apatit.

* Thiết bị:

- Máy nghiền, máy lọc, tủ sấy, máy đo pH.
- Máy quang phổ hấp thụ phân tử UV mini 1240 của hãng Shimadzu - Nhật Bản.
- Nồng độ của Metylen xanh và Metyl da cam trong dung dịch trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử.

2.2. Biến tính đá ong tự nhiên thành vật liệu hấp phụ

Đá ong tự nhiên được biến tính bằng dung dịch sắt (III) nitrat, dung dịch silicat và quặng apatit theo tài liệu [3]. Các đặc trưng hoá lí của vật liệu đã được nghiên cứu và trình bày trong tài liệu [3].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định điểm đẳng điện của vật liệu

Kết quả xác định điểm đẳng điện của vật liệu hấp phụ được thể hiện trong bảng 1 và hình 1.

Bảng 1. Điểm đẳng điện của vật liệu

pH _{bd}	2,03	2,97	4,07	5,06	6,00	7,04	7,98	8,96	9,97
pH _{cb}	2,30	3,49	6,87	5,90	5,91	6,01	6,40	6,21	6,69
ΔpH	-0,27	-0,52	-2,80	-0,84	0,09	1,03	1,58	2,75	3,28

Từ các kết quả ở bảng 1 và hình 1 xác định được giá trị điểm đẳng điện của vật liệu là $\text{pI} = 5,91$.

3.2. Khảo sát các thông số tối ưu cho sự hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam của vật liệu theo phương pháp tĩnh

Nghiên cứu các thông số tối ưu cho quá trình hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam của vật liệu hấp phụ, chúng tôi tiến hành theo phương pháp hấp phụ tĩnh. Quá trình đánh giá các thông số thông qua đại lượng q_e (dung lượng hấp phụ), đại lượng này được tính theo công thức:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V$$

Trong đó: C_0 là nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ (mg/L); C_e là nồng độ cân

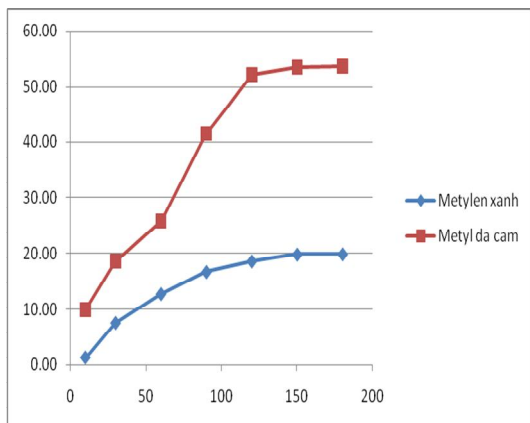
bằng của dung dịch Metylen xanh và Metyl da cam sau khi hấp phụ (mg/L); V là thể tích của chất bị hấp phụ ($25 \cdot 10^{-3}$ lít); m là khối lượng vật liệu hấp phụ (g); q_e là dung lượng hấp phụ (mg/g). Nồng độ của Metylen xanh và Metyl da cam trong dung dịch trước và sau khi hấp phụ trên vật liệu được xác định theo phương pháp trắc quang.

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc giữa dung dịch nghiên cứu và vật liệu hấp phụ

Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc tới khả năng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam của vật liệu đá ong biến tính được chỉ ra trong bảng 2 và hình 2.

*Bảng 2. Ảnh hưởng của thời gian đến
khả năng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam của vật liệu*

Dung dịch hấp phụ	t (phút)	C ₀ (mg/L)	C _{Cb} (mg/L)	q _e (mg/g)	H (%)
Metylen xanh	10	101,60	96,44	1,29	5,08
	30	101,60	71,52	7,52	29,61
	60	101,60	50,72	12,72	50,08
	90	101,60	34,88	16,68	65,67
	120	101,60	27,20	18,60	73,23
	150	101,60	22,32	19,82	78,03
	180	101,60	22,12	19,87	78,23
Metyl da cam	10	248,50	209,14	9,84	15,84
	30	248,50	174,46	18,51	29,79
	60	248,50	145,46	25,76	41,46
	90	248,50	82,70	41,45	66,72
	120	248,50	40,22	52,07	83,81
	150	248,50	34,78	53,43	86,00
	180	248,50	33,94	53,64	86,34



*Hình 2. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ
Metylen xanh và Metyl da cam vào thời gian*

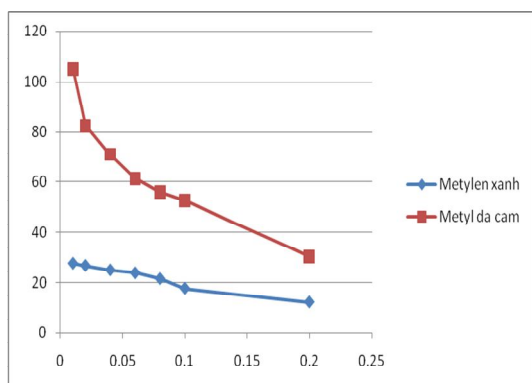
Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, thời gian đạt cân bằng hấp phụ giữa Metylen xanh và Metyl da cam trên vật liệu đá ong biến tính là 150 phút.

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Khảo sát sự ảnh hưởng của khối lượng tới khả năng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam của vật liệu, chúng tôi thu được các kết quả trong bảng 3 và hình 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam

Dung dịch hấp phụ	m (g)	C ₀ (mg/L)	C _{Cb} (mg/L)	q _e (mg/g)	H (%)
Metylen xanh	0,01	99,20	88,20	27,49	11,08
	0,02	99,20	77,90	26,63	21,48
	0,04	99,20	59,41	24,87	40,11
	0,06	99,20	42,25	23,73	57,41
	0,08	99,20	30,56	21,45	69,19
	0,10	99,20	28,64	17,64	71,13
	0,20	99,20	1,07	12,27	98,92
Metyl da cam	0,01	248,50	206,45	105,13	16,92
	0,02	248,50	182,67	82,29	26,49
	0,04	248,50	134,60	71,19	45,84
	0,06	248,50	101,33	61,32	59,22
	0,08	248,50	68,98	56,10	72,24
	0,10	248,50	37,86	52,66	84,76
	0,20	248,50	6,50	30,25	97,38



Hình 3. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam vào khối lượng vật liệu

Như vậy, khi khối lượng vật liệu hấp phụ tăng thì hiệu suất hấp phụ

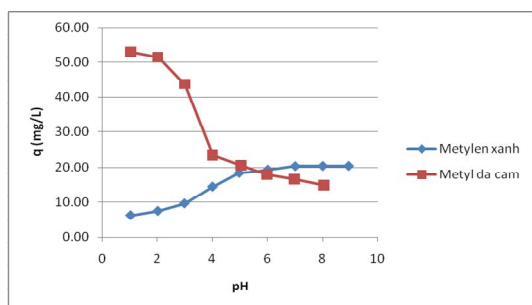
Metylen xanh và Metyl da cam tăng nhưng dung lượng hấp phụ giảm. Với khối lượng vật liệu là 0,1g thì dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ các dung dịch là 17,64mg/g và 71,13% (đối với Metylen xanh), 52,66mg/g và 84,76% (đối với Metyl da cam). Trong các thí nghiệm tiếp theo, chúng tôi cân khối lượng của vật liệu hấp phụ là 0,1g.

3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam của vật liệu được trình bày trong bảng 4 và hình 4.

Bảng 4. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam của vật liệu

Dung dịch hấp phụ	pH	C ₀ (mg/L)	C _{cb} (mg/L)	q _e (mg/g)	H (%)
Metylen xanh	1,02	102,1	77,29	6,20	24,30
	2,01	102,1	72,36	7,44	29,13
	2,98	102,1	63,71	9,60	37,60
	4,00	102,1	44,46	14,41	56,46
	4,97	102,1	28,74	18,34	71,86
	6,01	102,1	24,84	19,31	75,67
	7,01	102,1	20,88	20,31	79,55
	8,01	102,1	20,61	20,37	79,82
	8,95	102,1	20,56	20,39	79,87
Metyl da cam	1,03	248,5	36,51	53,00	85,31
	2,02	248,5	42,82	51,42	82,77
	3,00	248,5	73,53	43,74	70,41
	4,01	248,5	154,78	23,43	37,71
	5,04	248,5	166,28	20,55	33,09
	5,98	248,5	176,70	17,95	28,89
	6,99	248,5	182,34	16,54	26,62
	8,06	248,5	189,16	14,84	23,88



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam của vật liệu

Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, trong miền pH khảo sát, dung lượng hấp phụ Metylen xanh của vật liệu giảm khi pH giảm. Điều này có thể được giải thích như sau, ở giá trị pH thấp (nồng độ ion H^+ cao) thì xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion H^+ và cation MB^+ [2], do đó làm giảm dung lượng hấp phụ Metylen xanh của vật liệu. Ngược lại với Metylen xanh, dung lượng hấp phụ Metyl da cam của đá ong biến tính

giảm khi pH tăng. Vì ở pH cao, Metyl da cam tồn tại ở dạng anion, khi đó xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa anion với ion OH^- trong dung dịch nên dung lượng hấp phụ của VLHP đối với dung dịch nghiên cứu giảm [2]. Với giá trị pH từ 7,0 – 9,0 thì bề mặt vật liệu tích điện âm (do các giá trị pH này lớn hơn điểm đẳng điện của vật liệu), tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ cation MB^+ . Ngược lại, với giá trị pH = 1,0, nhỏ hơn điểm đẳng điện của vật liệu nên bề mặt vật liệu tích điện dương, tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ anion. Vì vậy, với các kết quả thu được, chúng tôi nhận thấy giá trị pH tối ưu cho quá trình hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam của vật liệu lần lượt là 7,0 – 9,0 và 1,0. Các kết quả nghiên cứu cho phép nhận định rằng, sự hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam trên vật liệu đã ong biến tính là sự hấp phụ tĩnh điện giữa cation (Metylen xanh) hoặc anion

(Metyl da cam) trên bề mặt vật liệu tích điện âm hoặc tích điện dương.

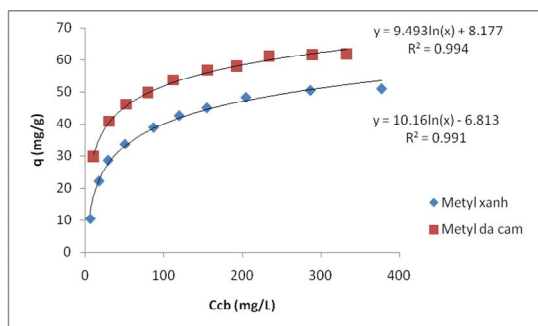
Như vậy, các thông số tối ưu cho quá trình hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam trên vật liệu đã được nghiên cứu. Đó là: thời gian đạt cân bằng hấp phụ (đối với Metylen xanh và Metyl da cam là 150 phút); pH của dung dịch nghiên cứu (đối với Metylen xanh là 7,0 – 9,0; đối với Metyl da cam là 1,0). Trên cơ sở các kết quả này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ đầu của các dung dịch nghiên cứu để xác định dung lượng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam cực đại của vật liệu.

3.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu của dung dịch nghiên cứu

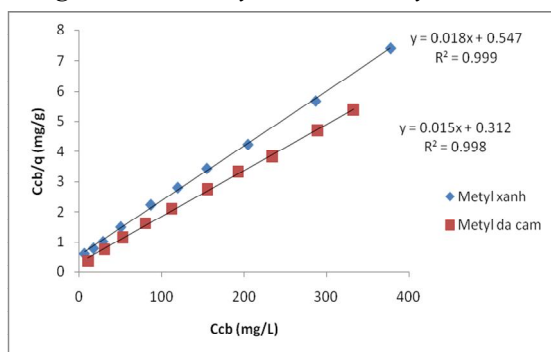
Quá trình khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ đầu của dung dịch Metylen xanh và Metyl da đến khả năng hấp phụ của vật liệu, chúng tôi thu được các kết quả trong các bảng và hình sau.

Bảng 5. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Metylen xanh và Metyl da cam đến dung lượng hấp phụ của vật liệu

Metylen xanh				Metyl da cam			
C_0 (mg/L)	C_{cb} (mg/L)	q (mg/g)	C_{cb}/q	C_0 (mg/L)	C_{cb} (mg/L)	q (mg/g)	C_{cb}/q
48,20	6,41	10,45	0,61	49,50	10,40	29,78	0,35
98,40	17,51	20,22	0,87	101,80	30,68	40,78	0,75
147,80	29,11	29,67	0,98	148,90	52,58	46,08	1,14
197,40	50,53	36,72	1,38	199,10	80,11	49,75	1,61
250,50	86,98	40,88	2,13	248,50	112,08	53,64	2,09
297,90	119,59	44,58	2,68	298,70	155,65	56,76	2,74
346,80	154,89	47,98	3,23	348,20	193,06	57,99	3,33
407,80	204,70	50,77	4,03	398,60	234,35	61,06	3,84
448,90	286,73	50,45	5,68	449,74	289,43	61,54	4,70
498,50	377,50	50,94	7,41	498,67	332,98	61,78	5,39



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir đối với Metylen xanh và Metyl da cam



Hình 6. Sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb}

Bảng 6. Các thông số hấp phụ theo mô hình Langmuir của vật liệu

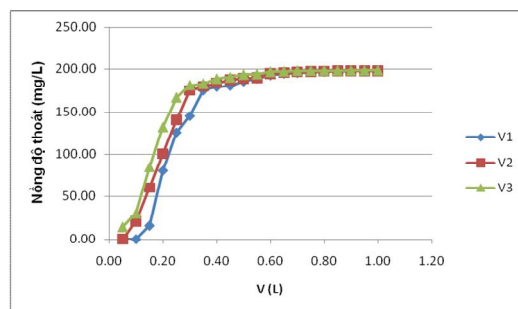
Dung dịch hấp phụ	$q_{\max}$ (mg/g)	K (L/g)	R^2
Metylen xanh	55,56	0,033	0,999
Metyl da cam	66,67	0,048	0,998

Các kết quả nghiên cứu cho thấy sự hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam trên vật liệu đá ong biến tính tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Giá trị dung lượng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam cực đại của vật liệu lần lượt là: 55,56mg/g và 66,67mg/g. Dung lượng hấp phụ Metyl da cam lớn hơn Metylen xanh. Điều này có thể được giải thích dựa vào bán kính ion của các phẩm nhuộm.

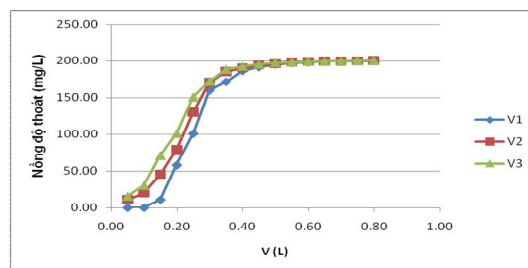
3.3. Khảo sát sự ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy đến khả năng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam của vật liệu theo phương pháp động

Lần lượt cho dung dịch Metylen xanh có nồng độ 198,7mg/L và dung dịch Metyl da cam có nồng độ 200,34mg/L chảy qua 02 cột hấp phụ (cột hấp phụ là cột thủy tinh có chiều cao 25cm, đường kính 1cm) chứa 2 gam vật liệu. Điều chỉnh tốc độ dòng chảy qua cột hấp phụ ở ba tốc độ: 1,0mL/phút (V1); 2,0mL/phút (V2) và 3,0mL/phút (V3). Dung dịch sau khi chảy qua cột được lấy liên tục theo từng phân đoạn thể tích. Xác định nồng độ của dung dịch Metylen xanh và Metyl da cam trước và sau khi hấp phụ trên vật liệu bằng phương pháp UV-Vis.

Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ động của vật liệu đối với dung dịch Metylen xanh và Metyl da cam được chỉ ra trong các hình dưới đây.



Hình 7. Ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Metylen xanh



Hình 8. Ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Metyl da cam

Các kết quả nghiên cứu cho thấy, khi tốc độ dòng càng lớn thì dung lượng hấp phụ

Metylen xanh và Metyl da cam càng giảm. Điều này được giải thích như sau: khi tốc độ dòng càng nhỏ thì thời gian tiếp xúc giữa dung dịch nghiên cứu và chất hấp phụ càng lớn nên dung lượng hấp phụ càng tăng và ngược lại. Với tốc độ dòng là 1mL/phút thì dung lượng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam lần lượt là: 23,20mg/g và 23,57mg/g; với tốc độ dòng là 2mL/phút thì dung lượng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam tương ứng là: 19,3mg/g và 19,78mg/g; với tốc độ dòng là 3mL/phút thì dung lượng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam là: 15,91mg/g và 17,45mg/g. Như vậy có thể sử dụng vật liệu đá ong biến tính để hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam trong nước thải chứa phẩm nhuộm.

4. KẾT LUẬN

1. Đã biến tính đá ong thành vật liệu hấp phụ.
2. Đã xác định được điểm đẳng điện của vật liệu ($pI = 5,91$).
3. Đã xây dựng đường chuẩn xác định Metylen xanh và Metyl da cam bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử.
4. Đã xác định được các thông số tối ưu cho quá trình hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam của vật liệu. Đó là: thời gian đạt cân bằng hấp phụ 150 phút đối với cả hai dung dịch Metylen xanh và Metyl da cam; khối lượng vật liệu là 0,1g; pH là 7,0 (đối với Metylen xanh); 1,0 (đối với Metyl da cam).
5. Sự hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam trên bề mặt đá ong biến tính tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Dung lượng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam cực đại của vật liệu lần lượt là: 55,56 mg/g và 66,67mg/g.

6. Đã nghiên cứu khả năng hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam trên vật liệu theo phương pháp động.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Đỗ Trà Hương, Trần Thuý Nga (2014), *Nghiên cứu hấp phụ màu metylen xanh bằng vật liệu bã chè*, Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, tập 19, số 4, tr.27 – 32.
- [2]. Lê Hữu Thiêng (2011), *Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng và chất hữu cơ độc hại trong môi trường nước của các vật liệu hấp phụ chế tạo từ bã mía và khảo sát khả năng ứng dụng của chúng*, Đề tài Khoa học và Công nghệ cấp Bộ.
- [3]. Ngô Thị Mai Việt (2014), *Nghiên cứu, đánh giá khả năng hấp phụ Mn(II), Ni(II) của các vật liệu đá ong biến tính bằng quặng apatiti*, Tạp chí hóa học, tập 52, (số 5A), tr.10 – 15.
- [4]. A. Gurses, S. Karaca, C. Dogar, R. Bayrak, M. Acikyildiz, and M. Yalcin (2003), *Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption*, Journal of Colloid and Interface Science 269 (2004) pp. 310 – 314.
- [5]. Shaobin Wang, Z.H. Zhu, Anthony Coomes, F. Haghseresht, G.Q. Lu (2004), *The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from waste water*, Journal of Colloid and Interface Science 284 (2005), pp. 440 – 446.
- [6]. V.M. Correia, T. Stephenson, and S.J. Judd (1994), *Characterization of textile wastewaters - a review*, Environmental Technology, vol.15, pp. 917 – 929.