

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ XANH METYLEN VÀ PHENOL ĐỎ CỦA QUẶNG APATIT LÀO CAI

Đến tòa soạn 20-3-2017

Ngô Thị Mai Việt

Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

Nguyễn Thị Hoa

Khoa Cơ bản - Trường Đại học Nông lâm Thái Nguyên

SUMMARY

STUDY ON ADSORPTION CAPACITY OF METHYLENE BLUE AND PHENOL RED ON LAO CAI APATITE ORE

This paper focus on the adsorption of Methylene blue and Phenol red in aqueous solution on Lao Cai apatite ore. The isoelectric point of the material is 5.5. The experiments were conducted using the following parameters: time was 180 minutes for Methylene blue and was 120 minutes for Phenol red; adsorbent mass is 0.1 g; pH was 7.0 for both Methylene blue and Phenol red. Adsorption capacity for each aqueous solution was found as 10.93 mg/g (Methylene blue) and 9.98 mg/g (Phenol red) at 25⁰C, respectively. The results indicated that the flow speed of 1.0 mL/min is the best for adsorbing Methylene blue and Phenol red. Moving adsorption capacity for each aqueous solution was 3.20 mg/g for Methylene blue and 2.76 mg/g for Phenol red at flow speed of 1.0 mL/min.

1. MỞ ĐẦU

Ngành công nghiệp dệt nhuộm ở nước ta hiện nay đã trở thành một ngành công nghiệp có vị trí quan trọng trong nền kinh tế quốc dân. Xét về khía cạnh môi trường, dệt nhuộm là một trong những ngành công nghiệp gây ô nhiễm môi trường nhiều nhất do lưu lượng nước thải lớn, chứa nhiều chất hữu cơ khó phân huỷ sinh học, độ màu cao,...

Hiện nay, ở Việt Nam nói riêng, thế giới nói chung thường sử dụng phương

pháp hấp phụ để xử lý nước thải dệt nhuộm do tính ưu việt của phương pháp này [1 - 4, 6 - 10]. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu khả năng hấp phụ Metylen xanh, Phenol đỏ của quặng apatit Lào Cai.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

NaOH 98,5%, HNO₃ 65%; Metylen xanh; Phenol đỏ; quặng apatit Lào Cai loại II, nước cất 2 lần.

2.2. Thiết bị

- Máy nghiền, máy lắc, tủ sấy, máy đo pH.
- Máy quang phổ hấp thụ phân tử UV – 1700 PharmaSpec của hãng Shimadzu - Nhật Bản.
- Nồng độ của Metylen xanh và Phenol đỏ trong dung dịch trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

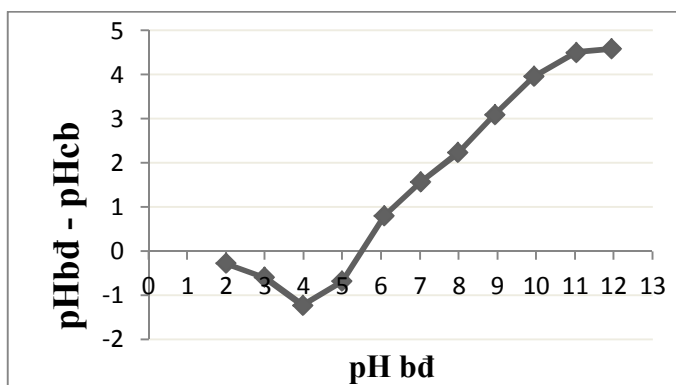
3.1. Các đặc trưng hoá lí và điểm đẳng điện của vật liệu

Các đặc trưng hoá lí của vật liệu đã được nghiên cứu và trình bày trong [5].

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}	1,99	2,99	3,97	4,99	6,08	7,01	7,98	8,93	9,93	11,02	11,94
pH _{cb}	2,26	3,58	5,19	5,67	5,27	5,44	5,74	5,83	5,97	6,51	7,35
ΔpH	-0,27	-0,59	-1,22	-0,68	0,81	1,57	2,24	3,1	3,96	4,51	4,59



Hình 1. Điểm đẳng điện của vật liệu

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

2.2. Khảo sát các thông số tối ưu cho sự hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ của vật liệu theo phương pháp tĩnh

Nghiên cứu các thông số tối ưu cho quá trình hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ 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 Phenol đỏ 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).

3.2.1. Khảo sát sự 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 Phenol đỏ của vật liệu apatit được chỉ ra trong bảng 2.

**Bảng 2. Ảnh hưởng của thời gian đến
khả năng hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ**

Dung dịch hấp phụ	t (phút)	C ₀ (mg/L)	C _{Cb} (mg/L)	q _e (mg/g)	H (%)
Metylen xanh	10	49,59	30,99	4,65	37,51
	30	49,59	28,7	5,22	42,13
	60	49,59	24,02	6,39	51,56
	90	49,59	19,91	7,42	59,85
	120	49,59	17,39	8,05	64,93
	150	49,59	13,99	8,90	71,79
	180	49,59	11,43	9,54	76,95
	210	49,59	11,43	9,54	76,95
Phenol đỏ	10	49,40	31,65	4,44	35,93
	30	49,40	28,18	5,30	42,95
	60	49,40	19,74	7,42	60,05
	90	49,40	16,56	8,21	66,47
	120	49,40	14,79	8,65	70,05
	150	49,40	14,79	8,65	70,05
	180	49,40	14,79	8,65	70,05

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, thời gian đạt cân bằng hấp phụ giữa Metylen xanh và Phenol đỏ trên vật liệu quặng apatit lần lượt là 180 phút và 120 phút.

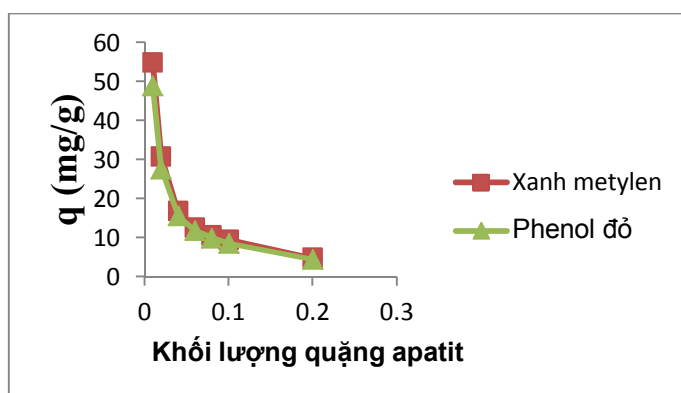
3.2.2. Khảo sát sự ảnh hưởng của khối

lượng vật liệu

Khảo sát sự ảnh hưởng của khối lượng tới khả năng hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ của vật liệu, chúng tôi thu được các kết quả trong bảng 3 và hình 2.

**Bảng 3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ Metylen xanh
và Phenol đỏ**

Dung dịch hấp phụ	m (g)	C ₀ (mg/L)	C _{Cb} (mg/L)	q _e (mg/g)	H (%)
Metylen xanh	0,01	49,59	27,65	54,85	44,24
	0,02	49,59	24,95	30,80	49,69
	0,04	49,59	22,72	16,79	54,18
	0,06	49,59	19,23	12,65	61,22
	0,08	49,59	15,57	10,63	68,60
	0,1	49,59	11,43	9,40	76,95
	0,2	49,59	10,31	4,10	79,21
Phenol đỏ	0,01	49,40	29,82	48,95	39,64
	0,02	49,40	27,31	27,62	44,73
	0,04	49,40	24,31	15,68	50,78
	0,06	49,40	20,86	11,89	57,77
	0,08	49,40	17,29	10,03	65,00
	0,10	49,40	14,79	8,65	70,05
	0,20	49,40	13,09	4,54	73,50



Hình 2. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ vào khối lượng vật liệu

Như vậy, khi khối lượng vật liệu hấp phụ tăng từ 0,01 đến 0,1 g thì hiệu suất hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ tăng dần nhưng dung lượng hấp phụ giảm dần. Khi khối lượng vật liệu tăng từ 0,1 g lên 0,2 g thì hiệu suất hấp phụ tăng không nhiều nhưng dung lượng hấp phụ giảm đột ngột. Với khối lượng vật liệu là 0,1g thì dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ các dung dịch là

9,54 mg/g và 76,95 % (đối với Metylen xanh); 8,65 mg/g và 70,05 % (đối với Phenol đỏ). Trong các thí nghiệm tiếp theo, chúng tôi cân khối lượng của vật liệu hấp phụ là 0,1g.

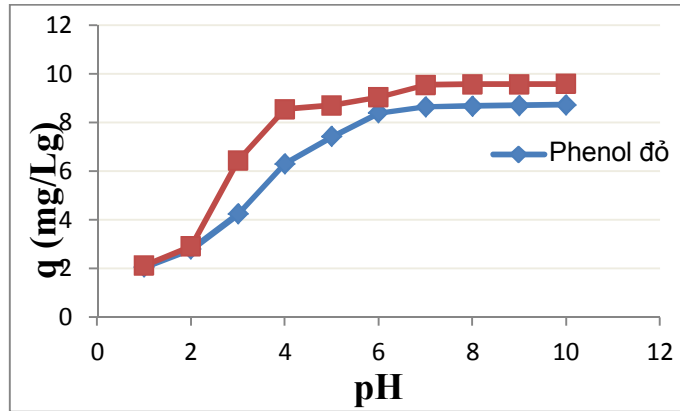
3.2.3. Khảo sát sự ảnh hưởng của pH

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ của vật liệu được trình bày trong bảng 4 và hình 3.

Bảng 4. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ của vật liệu

Dung dịch hấp phụ	pH	C ₀ (mg/L)	C _{Cb} (mg/L)	q _e (mg/g)	H (%)
Metylen xanh	1,0	49,59	41,10	2,12	17,12
	2,0	49,59	37,97	2,91	23,43
	3,0	49,59	23,88	6,43	51,85
	4,0	49,59	15,43	8,54	68,88
	5,0	49,59	14,79	8,70	70,18
	6,0	49,59	13,45	9,04	72,88
	7,0	49,59	11,43	9,54	76,95
	8,0	49,59	11,37	9,56	77,07
	9,0	49,59	11,30	9,57	77,21
	10,0	49,59	11,27	9,58	77,27
Phenol đỏ	1,0	49,40	41,19	2,05	16,62
	2,0	49,40	38,25	2,79	22,58
	3,0	49,40	32,45	4,24	34,32
	4,0	49,40	24,21	6,30	50,98
	5,0	49,40	19,74	7,42	60,05

	6,0	49,40	15,80	8,40	68,01
	7,0	49,40	14,79	8,65	70,05
	8,0	49,40	14,73	8,67	70,19
	9,0	49,40	14,61	8,70	70,42
	10,0	49,40	14,53	8,72	70,59



Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ của vật liệu

Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, trong miền pH khảo sát, dung lượng hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ 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 chất màu, do đó làm giảm dung lượng hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ của vật liệu. Với giá trị pH từ 6,0 – 10,0 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 chất màu. Vì vậy, với các kết quả thu được, chúng tôi nhận thấy khoảng pH tối ưu cho quá trình hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ của vật liệu là 7,0 – 10,0. Các kết quả nghiên cứu cho phép nhận định rằng, sự hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ trên quặng apatit là sự hấp phụ tĩnh điện giữa cation chất màu trên

bề mặt vật liệu tích điện âm.

Như vậy, các thông số tối ưu cho quá trình hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ trên vật liệu đã được nghiên cứu. Đó là: thời gian đạt cân bằng hấp phụ (đối với Metylen xanh là 180 phút và Phenol đỏ là 120 phút); pH của dung dịch nghiên cứu đối với Metylen xanh và Phenol đỏ là 7,0 – 10,0. 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 Phenol đỏ cực đại của vật liệu.

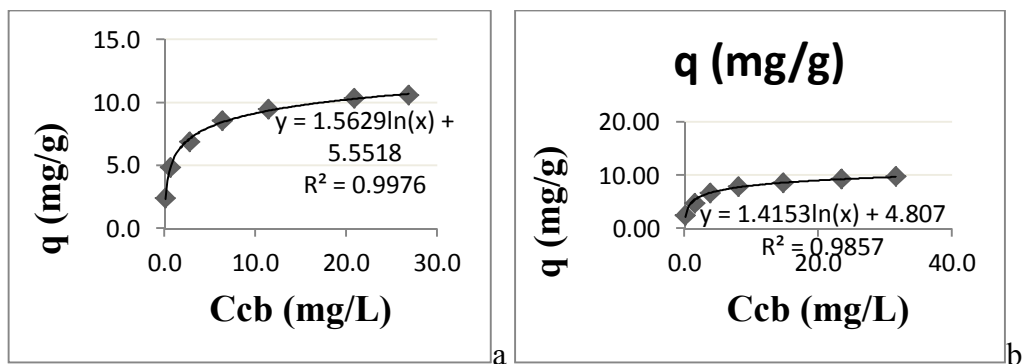
3.2.4. Khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ đầu của dung dịch nghiên cứu

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

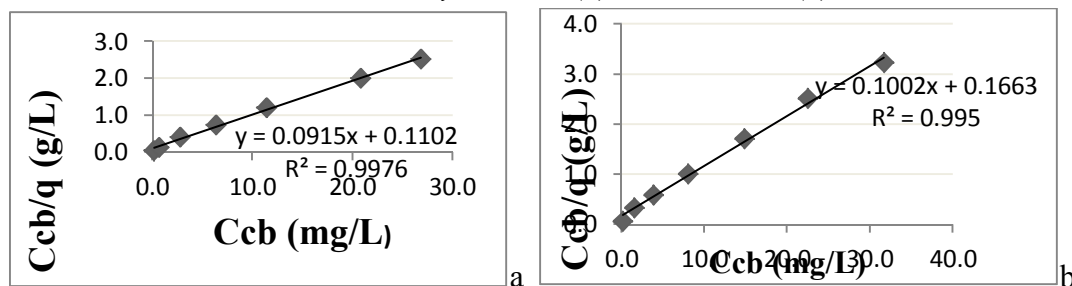
Bảng 5. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Metylen xanh đến dung lượng hấp phụ của vật liệu

Dung dịch nghiên cứu							
Metylen xanh				Phenol đỏ			
C_0 (mg/L)	C_{Cb} (mg/L)	q (mg/g)	C_{Cb}/q (L/g)	C_0 (mg/L)	C_{Cb} (mg/L)	q (mg/g)	C_{Cb}/q (L/g)

9,98	0,31	2,42	96,89	9,98	0,15	2,46	0,06
20,35	1,01	4,84	95,04	20,64	1,55	4,77	0,33
30,71	3,09	6,91	89,94	30,48	3,88	6,65	0,58
40,93	6,62	8,58	83,83	39,74	8,02	7,93	1,01
49,59	11,6	9,50	76,61	49,40	14,79	8,65	1,71
59,16	17,76	10,35	69,98	60,86	23,49	9,34	2,51
69,15	26,74	10,60	61,33	70,87	31,64	9,81	3,23



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir đối với Metylen xanh (a) và Phenol đỏ (b)



Hình 5. Sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb} đối với Metylen xanh (a) và Phenol đỏ (b)

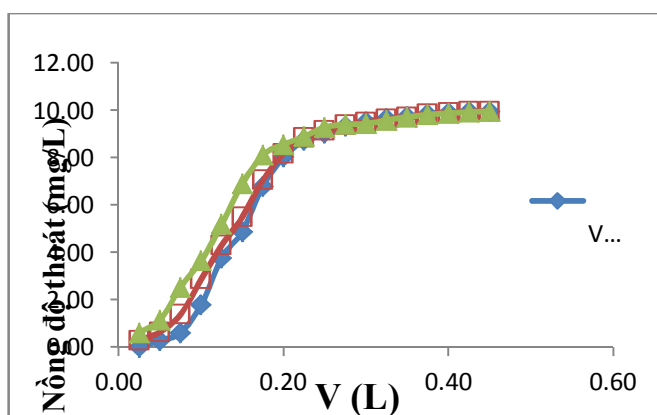
Các kết quả nghiên cứu cho thấy sự hấp phụ Metylen xanh và Metyl da cam trên quặng apatit tính tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Giá trị dung lượng hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ cực đại của vật liệu lần lượt là: 10,93 mg/g và 9,98 mg/g ở nhiệt độ phòng.

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

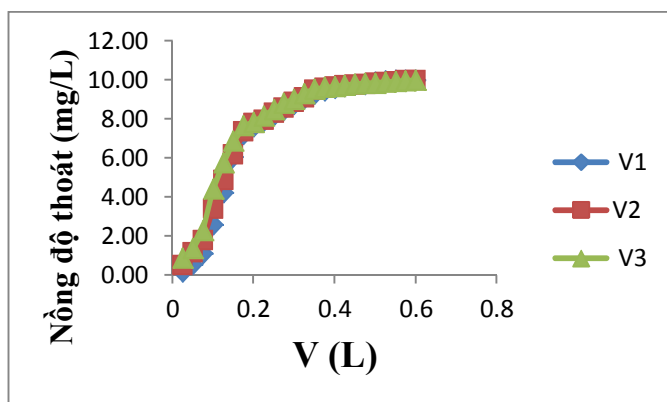
Lần lượt cho dung dịch Metylen xanh có nồng độ 9,66 mg/L và dung dịch Phenol đỏ có nồng độ 9,98 mg/L chảy

qua 02 cột hấp phụ chứa 4 gam vật liệu. Điều chỉnh tốc độ dòng chảy qua cột hấp phụ ở ba tốc độ: 1,0mL/phút (V_1); 2,0mL/phút (V_2) và 3,0mL/phút (V_3). 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 Phenol đỏ sau mỗi phân đoạn thể tích bằng phương pháp UV-Vis.

Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ động của vật liệu đối với dung dịch Metylen xanh và Phenol đỏ được chỉ ra trong hình 6.



Hình 6a. Ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Metylen xanh



Hình 6b. Ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Phenol đỏ

Các kết quả nghiên cứu cho thấy, khi tốc độ dòng càng lớn thì dung lượng hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ 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 Phenol đỏ lần lượt là: 3,20 mg/g và 2,76 mg/g; với tốc độ dòng là 2mL/phút thì dung lượng hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ tương ứng là: 2,90 mg/g và 2,43 mg/g; với tốc độ dòng là 3mL/phút thì dung lượng hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ là: 2,49 mg/g và 2,12 mg/g. Như vậy có thể sử dụng quặng apatit để hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ trong nước thải chứa phẩm nhuộm.

4. KẾT LUẬN

1. Đã xác định được điểm đẳng điện của quặng apatit Lào Cai ($pI = 5,5$).
2. Đã xác định được các thông số tối ưu cho quá trình hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ của vật liệu. Đó là: thời gian đạt cân bằng hấp phụ 180 phút đối với dung dịch Metylen xanh và 120 phút đối với Phenol đỏ; khối lượng vật liệu là 0,1g; khoảng pH là 7,0 – 10,0.
3. Sự hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ trên bề quặng apatit tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Dung lượng hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ cực đại của vật liệu lần lượt là: 10,93 mg/g và 9,98 mg/g.
4. Đã nghiên cứu khả năng hấp phụ Metylen xanh và Phenol đỏ trên vật liệu theo phương pháp động. Dung lượng hấp phụ động của Metylen xanh và Phenol đỏ đạt cao nhất ở tốc độ dòng là

1 mL/phút với các giá trị tương ứng là 3,20 mg/g và 2,76 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Nguyễn Văn Hưng, Nguyễn Ngọc Bích, Nguyễn Hữu Nghị, Trần Hữu Bằng, Đặng Thị Thanh Lê (2014), *Tổng hợp và khảo sát hấp phụ xanh metylen trên vật liệu SiO₂ tinh thể nano*, Tạp chí Hóa học, tập 52, số 5A, tr. 16 – 21.

[2]. Đỗ Trà Hương, Bùi Đức Nguyên (2013), *Nghiên cứu khả năng hấp phụ xanh metylen của vật liệu nonocompozit MWCNTs/Fe₂O₃*, Tạp chí Hóa học, tập 51 (3AB), tr. 137 – 141.

[3]. 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.

[4]. 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.

[5]. Ngô Thị Mai Việt, Lê Thị Hải Yên (2016), “*Nghiên cứu khả năng hấp phụ Mn(II), Ni(II) của quặng apatit Lào Cai biến tính bằng axit*”, Tạp chí Hoá học, T.54(5e1,2), trang 97-101.

[6]. A. Gurses, S. Karaca, C. Dogar, R. Bayrak, M. Acikyildiz, and M. Yalcin (2004), *Determination of adsorptive*

properties of clay/water system: methylene blue sorption, Journal of Colloid and Interface Science 269, pp. 310 – 314.

[7]. Aysegul Faki, Mustafa Turan, Ozgur Ozdemir and Abdullah Zahid Turan (2008), *Analysis of Fixed – Bed Column Adsorption of Reactive Yellow 176 onto Surfactant – Modified Zeolite*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 47, No. 18, p. 6999-7004.

[8]. Daimei Chen, Jian Chen, Xinlong Luan, Haipeng Ji, Zhiguo Xia (2011), *Characterization of anion – cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange*, Chemical Engineering Journal 171, p.1150-1158.

[9]. Mas Rosemal H.Mas Haris and Kathiresan Sathasivam (2009), *The removal of methyl red from aqueous solutions using banana Pseudostem Fibers*, American Journal of applied sciences 6(9): 1690-1700, ISSN 1546 – 9237.

[10]. 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.