

CHẾ TẠO THAN HOẠT TÍNH TỪ VỎ CÂY CHÙM NGÂY, ỨNG DỤNG HẤP PHỤ METHYLEN XANH TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Đến tòa soạn 20-11-2019

Đỗ Trà Hương, Dương Thị Tú Anh, Tạ Thị Quỳnh, Nghiêm Thị Hương
Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

PREPARATION OF ACTIVATED CARBON FROM MORINGA OLEIFERA SEED POD AND ITS APPLICATIONS FOR ADSORPTION OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION

Activated carbon was prepared from Moringa Oleifera Seed pod by NaOH activation (ACB), and was applied to remove methylene blue (MB) from aqueous solution. The ACB was characterized by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The influence of pH (4 - 10), contact time (30 - 180 min), and the amount of adsorbent (0.01 - 0.07 g) on MB efficiency by the ACB were also investigated. The results show that the time to reach adsorption equilibrium and the optimal pH value for adsorption of MB are 7, 90 min and 0.05g, respectively. The maximum monolayer adsorption capacity of ACB is 185.19 mg/g. The as-prepared ACB therefore acts as a promising adsorbent for the removal of MB from aqueous solution.

Keywords: Activated carbon, adsorption; Moringa Oleifera Seed pod; Langmuir isotherm; methylene blue

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 của họ. 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[1-7]. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu sự hấp phụ metylen xanh trong môi trường nước của than hoạt tính chế tạo từ vỏ cây chùm ngây.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Nước cất hai lần, dung dịch H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , $NaOH$, $NaCl$, metylen xanh (MB). Tất cả các hóa chất đều có độ tinh khiết phân tích PA.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chế tạo than hoạt tính từ vỏ cây chùm ngây

Vỏ thân cây chùm ngây được lấy từ tháng 8 năm 2019 tại thị trấn Cao Thượng, Tân Yên, tỉnh Bắc Giang) được sử dụng để chế tạo vật liệu hấp phụ. Trước hết rửa sạch vỏ thân cây chùm ngây đã thu thập được bằng nước máy để loại bỏ các chất bụi bẩn, rồi rửa lại nhiều lần bằng nước cất. Sau đó nung ở 300°C trong 4 giờ với tốc độ gia nhiệt 10⁰ C/ phút. Để nguội đến nhiệt độ phòng, nghiền nhỏ, rây đến kích thước $d \leq 1\text{mm}$ ta thu được nguyên liệu đầu, kí hiệu là MO [7].

Tiến hành hoạt hóa nguyên liệu đầu bằng dung dịch NaOH 0,5M: lấy 25 g nguyên liệu đầu cho vào cốc có 500 mL dung dịch NaOH 0,5M, ngâm trong 24 giờ. Sau đó rửa sạch bằng nước cất hai lần đến khi thử phần dung dịch có pH = 7. Ta đem mẫu sấy ở 105°C trong 2 giờ, để nguội ở nhiệt độ phòng. Nghiền nhỏ thu được than hoạt tính từ vỏ thân cây chùm ngây, kí hiệu là ACB [7]. Bảo quản vật liệu thu được trong bình hút ẩm.

2.2.2. Khảo sát tính chất tính chất vật lý, đặc điểm bề mặt

Hình thái học của nguyên liệu MO và vật liệu ACB được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL JSM-6500F hoạt động tại điện thế 15 kV. Thành phần của nguyên liệu MO và vật liệu ACB được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng (EDS). Các phép đo được tiến hành tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Nồng độ metylen xanh (MB) trước và sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp UV-Vis trên máy UV-1700 tại khoa Hóa học- Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên.

2.3. Nghiên cứu hấp phụ MB theo phương pháp hấp phụ tĩnh

2.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Đưa vào mỗi bình tam giác 0,05g ACB và 30mL dung dịch MB có nồng độ đầu là 96,75 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ), có pH thay đổi từ 4 đến 10, được giữ ổn định bởi dung dịch HNO₃ và NaOH. Lắc đều hỗn hợp trong các bình tam giác trên máy lắc

Vortex MS 3 Basic trong 90 phút, với tốc độ 300 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (25±1°C). Sau đó tiến hành tách lọc hai phần bằng li tâm với tốc độ 4000 vòng/phút trong thời gian 30 phút. Nồng độ MB sau hấp phụ được xác định lại bằng phương pháp UV-Vis.

2.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Đưa vào mỗi bình tam giác 0,05g ACB và 30mL dung dịch MB có nồng độ đầu là 97,66 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). Lắc đều hỗn hợp trong các bình tam giác trên máy lắc Vortex MS 3 Basic trong các thời gian 30 đến 180 phút; ở nhiệt độ phòng (25±1°C), pH = 7, với tốc độ lắc 300 vòng/phút. Sau đó tiến hành tách lọc hai phần bằng li tâm với tốc độ là 4000 vòng/phút, thời gian 60 phút. Nồng độ MB sau hấp phụ được xác định lại bằng phương pháp UV-Vis.

2.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng ACB

Đưa vào mỗi bình tam giác có dung tích 100 mL những khối lượng khác nhau của ACB thay đổi lần lượt từ 0,01- 0,07g, thêm tiếp vào mỗi bình tam giác 30mL dung dịch MB có nồng độ 50,727mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). Các dung dịch trên được giữ ổn định ở pH = 7. Lắc đều hỗn hợp trong các bình tam giác trên máy lắc Vortex MS 3 Basic trong 90 phút, với tốc độ 200 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (25±1°C). Sau đó tiến hành tách lọc hai phần bằng li tâm với tốc độ là 4000 vòng/phút, thời gian 60 phút. Nồng độ MB sau hấp phụ được xác định lại bằng phương pháp UV-Vis.

2.3.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ

Đưa vào mỗi bình tam giác 0,05g ACB và 30mL dung dịch MB có nồng độ đầu thay đổi: 100,26; 151,30; 210,91; 272,73; 302,34; 359,74; 416,62 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). Các dung dịch trên được giữ ổn định ở pH = 7 bằng dung dịch HNO₃. Lắc đều hỗn hợp trong các bình tam giác trên máy lắc Vortex MS 3 Basic trong 90 phút, với tốc độ 200 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (25±1°C). Sau đó tiến hành tách lọc hai phần bằng li tâm với tốc độ là 4000 vòng/phút, thời gian 60 phút. Nồng độ MB sau hấp phụ được xác định lại bằng phương pháp UV-Vis.

- Dung lượng hấp phụ được 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).

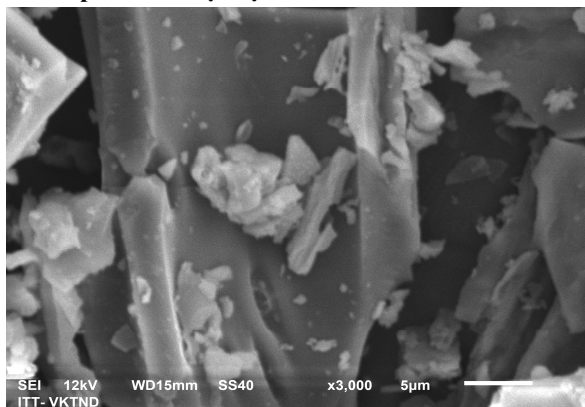
- Dung lượng hấp phụ cực đại được xác định theo phương trình hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính:

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

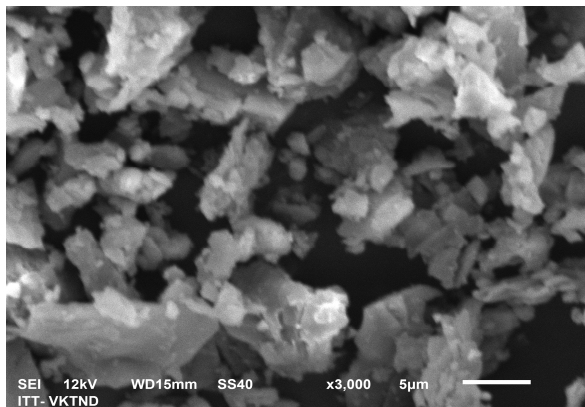
Trong đó: q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g), b là hằng số Langmuir.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát đặc điểm bề mặt, thành phần của vật liệu ACB



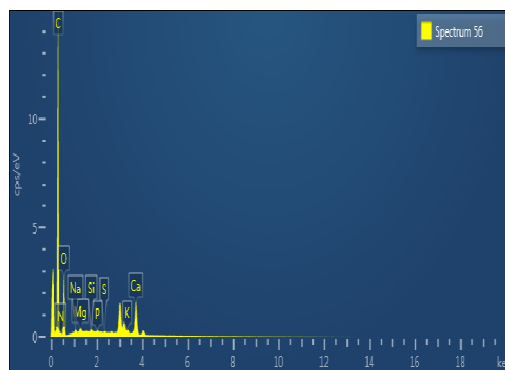
Hình 1. Hình thái học bề mặt của MO



Hình 2. Hình thái học bề mặt của ACB

Từ hình 1, 2 nhận thấy rằng vỏ cây chùm ngây sau khi được hoạt hóa bằng NaOH đã có hình thái học bề mặt thay đổi rõ rệt so với khi chưa

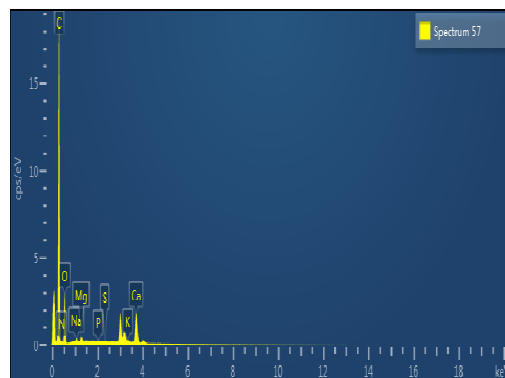
hoạt hóa. Cụ thể, trước khi hoạt hóa (hình 1), mẫu vật liệu vỏ cây chùm ngây (MO) có bề mặt nhẵn, kém xốp. Sau khi được hoạt hóa bằng bazo (hình 2) đã hình thành các mao quản dạng lớp, tạo nên nhiều khoảng trống, tăng độ xốp bề mặt trên bề mặt hơn dẫn đến tiềm năng ứng dụng làm chất hấp phụ tốt hơn.



Hình 3. Phổ đồ EDS của nguyên liệu MO

Bảng 1. Kết quả phân tích EDS nguyên liệu MO

Nguyên tố	% Khối lượng	% Nguyên tử
C	55,06	63,82
O	27,25	23,71
Ca	5,07	1,73
N	5,29	5,16
S	0,10	0,04
P	0,11	0,05
Mg	0,25	0,14
K	0,07	0,02
Si	0,16	0,08
Na	0,26	0,16
Tổng cộng	100,00	100,00



Hình 4. Phổ đồ EDS của vật liệu ACB

Bảng 2. Kết quả phân tích EDS vật liệu ACB

Nguyên tố	% Khối lượng	% Nguyên tử
C	61,73	69,75
O	26,87	22,79
Ca	5,08	1,72
N	5,44	5,27
P	0,07	0,03
S	0,10	0,04
K	0,10	0,04
Mg	0,30	0,17
Na	0,32	0,19
Tổng cộng	100,00	100,00

Kết quả phân tích phổ tán xạ năng lượng EDS được chỉ ra trong bảng 1, 2. Kết quả phân tích cho thấy mẫu nguyên liệu MO có hàm lượng carbon tính theo % khối lượng là 55,06% (theo % nguyên tử là 63,82%) và lượng oxy tính % khối lượng là 27,25% (theo % nguyên tử là 23,71%). Mẫu vật liệu ACB có hàm lượng carbon tính theo % khối lượng là 61,73% (theo % nguyên tử là 69,75%) và lượng oxy tính theo % khối lượng là 26,87% ((theo % nguyên tử là 22,79%). Theo kết quả trên, hàm lượng C của vật liệu ACB (61,73 %) cao hơn so với nguyên liệu MO (55,06%); còn hàm lượng O của vật liệu ACB (26,87%) thấp hơn so với nguyên liệu MO (27,25%). Như vậy, mẫu vật liệu ACB có lượng carbon cao và lượng oxy thấp được cho là mẫu có tiềm năng hấp phụ hiệu quả trong việc loại bỏ phẩm nhuộm, ion kim loại nặng và các chất hữu cơ khác gây chất ô nhiễm trong môi trường nước.

3.2. Một số thông số vật lý của than ACB

Bảng 3. Kết quả một số thông số vật lý của vật liệu ACB

Độ tro (%)	26,33 ± 1
Độ ẩm (%)	2,67 ± 0,03
Khối lượng riêng (g/cm³)	0,67 ± 0,05

Theo tiêu chuẩn quốc gia TCVN 9068 quy định về than hoạt tính có khả năng xử lý nước thải: Độ ẩm không vượt quá 8%; Khối lượng riêng lớn hơn 0,336 g/cm³; Tỷ lệ tro càng lớn càng cho hiệu quả hấp phụ cao. Từ bảng 3 cho

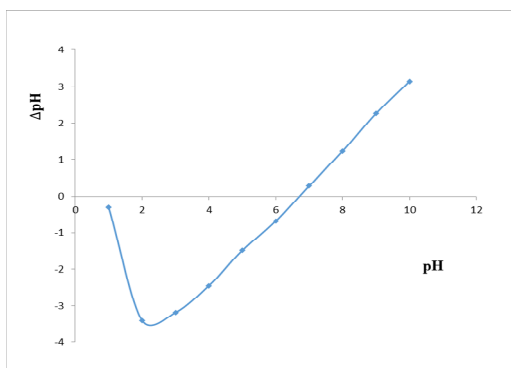
thấy các thông số vật lý của than ACB đạt tiêu chuẩn TCVN 9068 quy định về than hoạt tính nên được sử dụng trong việc xử lý nước.

3.3. Chỉ số iot của vật liệu ACB

Chỉ số iot là một tham số cơ bản được sử dụng để đánh giá khả năng hấp phụ của than hoạt tính. Nó là thước đo hàm lượng mesopores của vật liệu ACB bằng cách hấp phụ iot trong dung dịch. Các mesopores chịu trách nhiệm làm thay đổi diện tích bề mặt riêng của than hoạt tính được tạo ra trong quá trình hoạt hóa bằng axit và bazơ. Kết quả tính được chỉ số iot của ACB là 889 mg/g. Theo tiêu chuẩn AWWAB 604 chỉ số iot càng cao thì khả năng hấp phụ càng lớn. Do đó than hoạt tính ACB chế tạo được có khả năng hấp phụ tốt và được dùng xử lý nước thải. Vì vậy, chúng tôi sử dụng ACB làm vật liệu nghiên cứu khả năng hấp phụ MB trong môi trường nước.

3.4. Xác định điểm đẳng điện của ACB

Chuẩn bị các dung dịch NaCl 0,1M có pH ban đầu (pH_i) đã được điều chỉnh tăng dần từ 1 đến 10. Lấy 10 bình tam giác có dung tích 100mL cho vào mỗi bình 0,05g ACB. Sau đó cho lần lượt vào các bình tam giác 50mL dung dịch có pH_i tăng dần đã chuẩn bị sẵn ở trên. Để yên trong vòng 48h, sau đó đem lọc lấy dung dịch và xác định lại pH (pH_f) của các dung dịch trên. Sự chênh lệch giữa pH ban đầu (pH_i) và pH cân bằng (pH_f) là $\Delta pH = pH_i - pH_f$, vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH vào pH_i, điểm giao nhau của đường cong với tọa độ mà tại đó giá trị $\Delta pH = 0$ cho ta điểm đẳng điện cần xác định. Kết quả từ hình 5 xác định được điểm đẳng điện của ACB là bằng 6,8. Điều này cho thấy khi pH < pH_{pzc} thì bề mặt vật liệu ACB tích điện dương, khi pH > pH_{pzc} thì bề mặt vật liệu ACB tích điện âm.

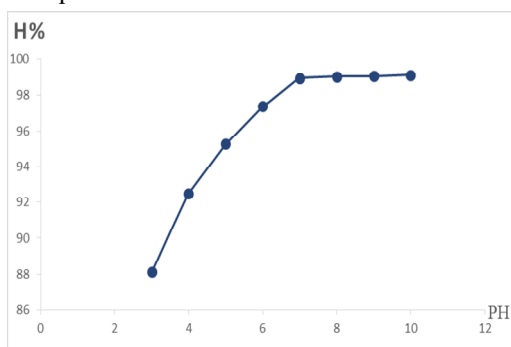


Hình 5. Đồ thị xác định điểm đẳng điện của ACB

3.5. Hấp phụ MB của vật liệu ACB theo phương pháp hấp phụ tĩnh

3.5.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Kết quả chỉ ra ở hình 6

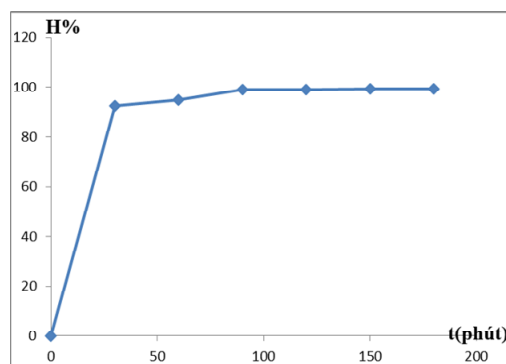


Hình 6. Đồ thị ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ MB của ACB

Từ hình 6 cho thấy khi pH tăng hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ đều tăng. Trong khoảng pH từ 4 ÷ 6, hiệu suất hấp phụ của ACB tăng nhanh khi tăng pH (88,12 - 97,4%), trong khoảng pH từ 7 ÷ 10 hiệu suất hấp phụ của ACB tăng chậm (98,94 - 99,09%). Điều này có thể giải thích như sau: khi giá trị pH < pH_{pzc} bề mặt ACB tích điện dương do có sự hấp phụ ion H^+ . 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, hiệu suất hấp phụ là thấp ở giá trị pH thấp, ở giá trị pH > pH_{pzc} bề mặt ACB tích điện âm do hấp phụ OH^- . Do vậy chúng tôi lựa chọn pH tối ưu là 7.

3.5.2. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ

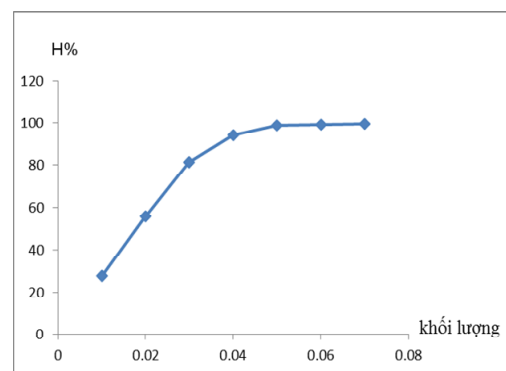
Kết quả được chỉ ra ở hình 7 cho thấy trong khoảng thời từ 0 - 30 phút hiệu suất hấp phụ tăng tương đối nhanh; từ 30 - 90 phút tăng theo quy luật gần như tuyến tính và dần ổn định trong khoảng thời gian 90 - 180 phút. Do vậy, thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 90 phút. Kết quả này được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 7. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ MB vào thời gian

3.5.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng ACB

Kết quả được chỉ ra ở hình 8



Hình 8. Sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ MB vào khối lượng ACB

Kết quả ở hình 8 cho thấy khi tăng khối lượng ACB hiệu suất hấp phụ metylen xanh tăng, sự tăng này là tuyến tính trong khoảng khối lượng vật liệu hấp phụ được khảo sát. Điều này có thể lí giải do sự tăng lên của diện tích bề mặt và sự tăng lên của số vị trí các tâm hấp phụ. Nhưng dung lượng hấp phụ lại giảm là do dung

lượng hấp phụ tỉ lệ nghịch với khối lượng. Tuy nhiên trong khoảng khối lượng ACB tăng từ 0,05 - 0,07 g, hiệu suất hấp phụ tăng không nhiều (từ 99,98 - 99,689%). Vì vậy chúng tôi lựa chọn khối lượng ACB bằng 0,05 g cho các nghiên cứu tiếp theo.

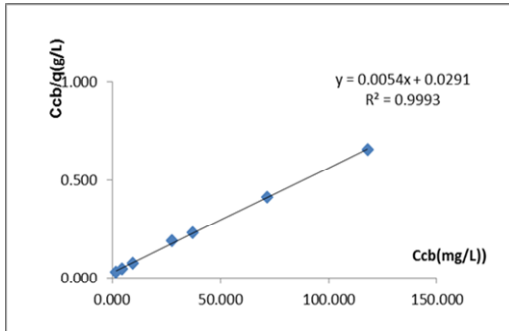
3.5.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu

Kết quả được đưa ra ở bảng 4. Từ bảng 4 ta thấy khi tăng nồng độ chất bị hấp phụ thì hiệu suất hấp phụ giảm và dung lượng hấp phụ MB

tăng. Từ các kết quả thực nghiệm thu được khi khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu của dung dịch MB đến dung lượng hấp phụ của vật liệu ACB. Chúng tôi tiến hành khảo sát cân bằng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Kết quả thể hiện trong hình 9. Từ hình 9 xác định được dung lượng hấp phụ cực đại $q_{max} = 185,19 \text{ mg/g}$ và hằng số $b = 0,19 \text{ L/g}$.

Bảng 4: Sự phụ thuộc của hiệu suất và dung lượng hấp phụ vào nồng độ MB

$C_o \text{ (mg/L)}$	$C_{cb} \text{ (mg/L)}$	$H \text{ (%)}$	$q \text{ (mg/g)}$	$C_{cb}/q \text{ (g/L)}$
100,26	1,82	98,19	59,06	0,03
151,30	4,42	97,08	88,13	0,05
210,91	9,48	95,51	120,86	0,07
272,73	27,79	89,81	146,96	0,18
302,34	37,14	87,82	159,12	0,23
359,74	71,69	80,07	172,83	0,41
416,62	117,92	71,70	179,22	0,65



Hình 9: Sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb} đối với sự hấp phụ MB

4. KẾT LUẬN

1. Đã chế tạo thành công vật liệu than hoạt tính vô cây chùm ngây hoạt hóa bằng bazo (ACB).
2. Đã xác định được đặc điểm bề mặt, nhóm chức, thành phần của ACB qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán xạ năng lượng (EDS).
3. Đã xác định được một số thông số vật lý của vật liệu ACB: Độ ẩm là 2,67 %, độ tro là 26,33 %, khối lượng riêng là $0,67 \text{ g/cm}^3$, chỉ số iot bằng 889 mg/g.

4. Khảo sát được một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ MB của ACB theo phương pháp hấp phụ tĩnh cho kết quả: Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 90 phút; pH hấp phụ tốt nhất đối với MB là 7; Trong khoảng khối lượng vật liệu hấp phụ khảo sát, khối lượng vật liệu tối ưu là 0,05g; Khi tăng nồng độ MB trong khoảng nồng độ khảo sát thì hiệu suất hấp phụ giảm, dung lượng hấp phụ tăng.

5. Quá trình hấp phụ của MB trên ACB tuân theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và xác định được dung lượng hấp phụ cực đại đối với MB của ACB là 185,19 mg/g và hằng số $b = 0,19 \text{ L/g}$.

Như vậy việc sử dụng vật liệu than hoạt tính vô cây chùm ngây hoạt hóa bằng bazo (ACB) 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 ACB trong việc xử lý nguồn nước bị ô nhiễm.

(Xem tiếp Tr. 184)