



Hấp phụ xanh methylene trong nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ bùn đỏ hoạt hóa với than trấu.

Adsorption of methylene blue in aqueous solution by adsorbent fabricating through activation of red mud with rice husk char

Nguyễn Thị Mai^{1,2}, Nguyễn Mạnh Khải¹, Phùng Thị Oanh³, Nguyễn Thị Khánh Vân⁴, Đặng Văn Thành^{1,5}, Trần Quốc Toàn^{6,*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

²Trường Đại học Nông Lâm - Đại học Thái Nguyên

³Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Tiên Tiến, Hà Nội

⁴Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên

⁵Trường Đại học Y Dược - Đại học Thái Nguyên

⁶Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

*Email: toantq@tnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 25/4/2021

Accepted: 12/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Red mud, rice husk char, methylene blue, Langmuir isotherm, adsorption mechanism.

ABSTRACT

Red mud modifying by rice husk char (HM₁₀₅) was successfully fabricated through activation of red mud slurry (RM) by rice husk char (RH). HM₁₀₅ was then characterized by scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray diffraction and employed as an adsorbent for the removal of methylene blue (MB) from aqueous solutions. Some impact parameters on the adsorption of MB as contact time and initial concentration were studied. The results showed that the removal of MB on HM₁₀₅ was the highest at 90 min and initial concentration of 200 ppm and adsorption data well fitted with Langmuir adsorption isotherm model with the maximum adsorption capacity of HM₁₀₅ was 220.26 mg/g. It demonstrated that HM₁₀₅ was potential adsorbent for treatment of MB as well as other dyes in wastewater.

Giới thiệu chung

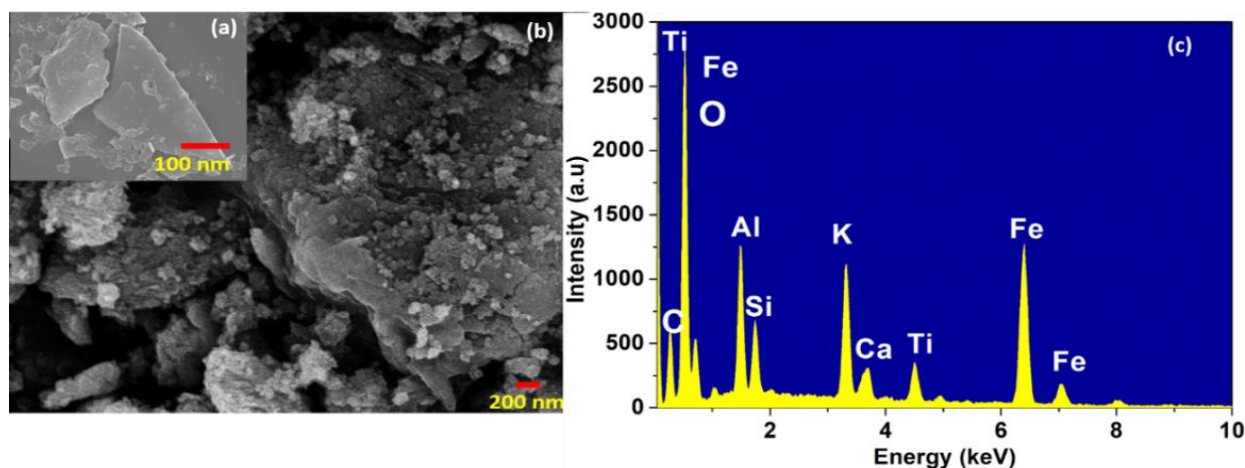
Xanh methylene (MB) là một loại chất màu thuộc họ thiôzin được sử dụng phổ biến làm chất nhuộm trong ngành công nghiệp dệt nhuộm, làm chất chỉ thị và làm thuốc sát trùng trong y học. Sự phát thải MB ra môi trường với nồng độ cao gây cản trở cho quá trình hòa tan oxy vào nước từ không khí do đó sẽ gây ảnh hưởng có hại đến sự sinh trưởng và phát triển của hệ động thực vật trong nước, gây xáo trộn cho các vi sinh vật có

lợi và tác động xấu đến quá trình tự làm sạch của nước từ đó gây ảnh hưởng gián tiếp đến con người. Do đó, có rất nhiều phương pháp được sử dụng để loại bỏ MB trong nước như hấp phụ, phân hủy sinh học, hóa học, quang xúc tác [1-4]. Trong đó, hấp phụ là phương pháp phổ biến nhất vì chi phí xử lý thấp, thân thiện với môi trường và tận dụng được những nguồn nguyên liệu loại thải như bùn đỏ, vỏ trấu, lõi ngô, khoáng sét, oxit kim loại,... làm vật liệu hấp phụ. Ưu điểm của các vật liệu trên là sẵn có, dễ sử dụng với giá thành khá thấp,

Trong đó, hematite (Fe_2O_3), gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) và muscovite ($(\text{KF})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_6$) là những thành phần chính trong bùn đỏ. Sau khi kết hợp với than trấu, thành phần pha và cường độ đỉnh của vật liệu chế tạo được (HM_{105}) tương tự như trong bùn đỏ. Tuy nhiên, có sự biến mất của $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{15}$ ở vị trí $2\theta=14^\circ$ do đã chuyển sang pha vô định hình hoặc bị phân hủy thành nepheline ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_4$) [5].

Ngoài ra, ảnh SEM của HM_{105} (hình 3b) cho thấy các mảnh của than trấu (hình 3a) đã được bao phủ và xen kẽ

thêm bởi các hạt nhỏ của RM. Thành phần hóa học của HM_{105} được xác định thêm bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) tiến hành đồng thời với quan sát ảnh SEM. Kết quả thể hiện trong hình 3c. Nhận thấy rõ, Fe là thành phần chiếm ưu thế trong HM_{105} với 11,82 % khối lượng, và các thành phần chủ yếu khác là các oxit của Al, Ti và K. Từ kết quả SEM, EDX và XRD chúng tôi cho rằng vật liệu chế tạo là tổ hợp của các mảnh than trấu và các hạt bùn đỏ chứa các cấu trúc oxit kim loại khác nhau, ở đó có thể tạo thuận lợi cho sự hấp phụ của MB.



Hình 3: Ảnh SEM (a) của RH, (b) HM_{105} , (c) phổ EDX của HM_{105}

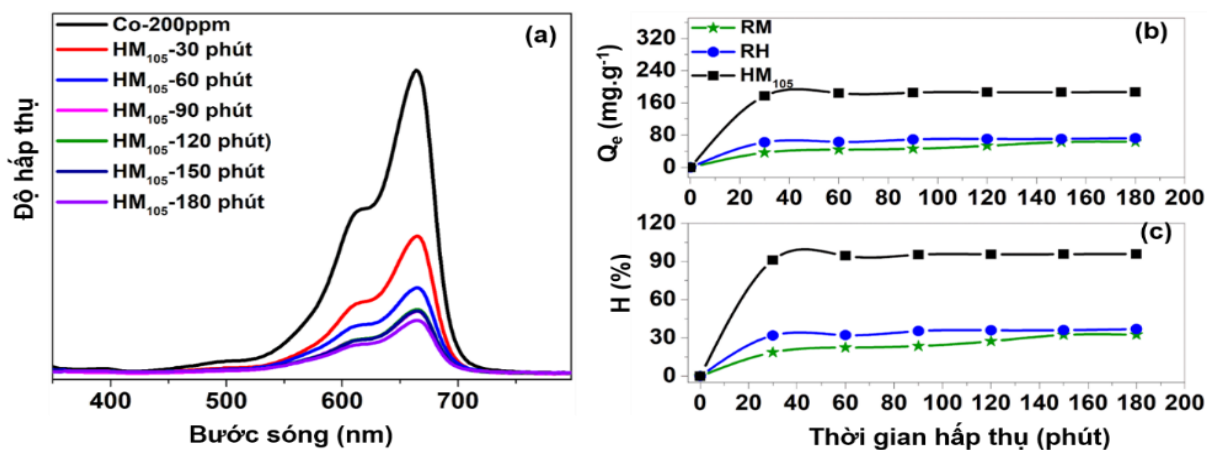
Đánh giá khả năng hấp phụ xanh methylen trong dung dịch nước của HM_{105}

Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của HM_{105}

Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ của vật liệu chế tạo cũng như nguyên liệu đầu được trình bày trong hình 4. Dung lượng hấp phụ của vật liệu được tính theo công thức:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

Trong đó: Q_e là dung lượng hấp phụ của vật liệu, C_0 là nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ (ppm), C_t là nồng độ của chất hấp phụ tại thời điểm t (ppm), V là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (L), m là khối lượng chất hấp phụ (g).



Hình 4: Ảnh hưởng của thời gian đến độ hấp thụ của HM_{105} (a) dung lượng (b) và hiệu suất hấp phụ (c) của RM, RH, HM_{105} ($C_0=197,37\text{ppm}$, $V=50\text{mL}$, $T=298\text{K}$, tốc độ lắc 200v/phút , khối lượng chất hấp phụ $0,05\text{g}$)

Hiệu suất hấp phụ (H%) của vật liệu được tính theo công thức:

$$H = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100\%$$

Trong đó: C_o là nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ (ppm); C_e là nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (ppm).

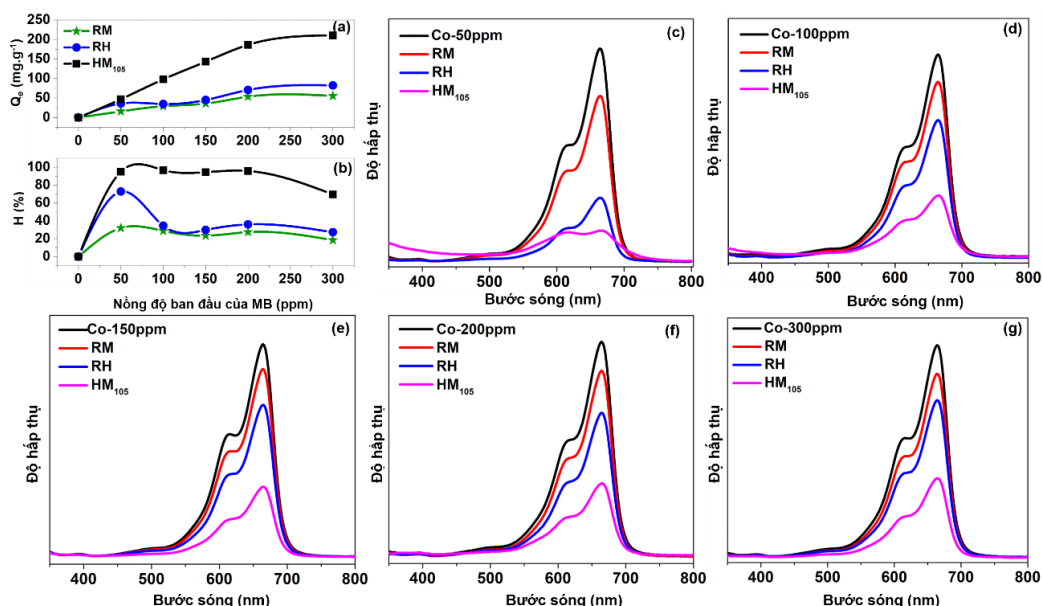
Từ hình 4, ta thấy độ hấp thụ của dung dịch MB sau khi được hấp phụ bởi vật liệu HM_{105} giảm nhanh chóng tỏ nồng độ MB giảm dần theo thời gian hay quá trình hấp phụ đạt hiệu quả tốt. Hơn nữa, hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ MB của vật liệu đầu (RM và RH) cũng như vật liệu hấp phụ (HM_{105}) tăng dần theo thời gian hấp phụ. Đối với nguyên liệu ban đầu, quá trình hấp phụ xảy ra chậm trong khoảng 30 phút đầu, sau đó tăng dần và đạt cân bằng ở khoảng 120 phút. Tuy nhiên, để đảm bảo cân bằng được thiết lập hoàn toàn, thời gian hấp phụ được duy trì thêm 60 phút nữa. So với RM và RH, quá trình hấp phụ HM_{105} xảy ra rất nhanh trong 30 phút đầu, sau đó tăng chậm và đạt đến cân bằng tại thời điểm 90 phút.

Ảnh hưởng của nồng độ xanh methylene

Kết quả ảnh hưởng của nồng độ MB đến khả năng hấp phụ của RM, RH và HM_{105} được đưa ra trong hình 5.

Từ hình 5a cho thấy, khi nồng độ MB tăng dần thì dung lượng hấp phụ Q_e của vật liệu ban đầu cũng như vật liệu hấp phụ tăng dần. Tuy nhiên, đối với HM_{105} , dung lượng hấp phụ tăng nhanh (đạt 186,33 mg/g ở nồng độ MB là 197,37 ppm) trong khi đó của RM và RH tăng chậm. Điều này chứng tỏ có sự tăng hiệu ứng gradien nồng độ khi tăng nồng độ MB ban đầu [4]. Ngược lại, hiệu suất hấp phụ MB (hình 5b) trên RM, RH và HM_{105} lại giảm khi nồng độ MB tăng. Cụ thể, hiệu suất hấp phụ của các nguyên liệu đầu đặc biệt giảm mạnh khi nồng độ MB ban đầu > 100 ppm trong khi hiệu suất hấp phụ của HM_{105} chỉ giảm nhanh khi nồng độ MB > 300 ppm.

Kết quả độ hấp thụ của dung dịch MB theo nồng độ đầu (hình 5 c, d, e, f, g) cũng chỉ ra rằng, khả năng hấp phụ MB của vật liệu HM_{105} được cải thiện rất nhiều so với nguyên liệu đầu.



Hình 5: Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu đến dung lượng (a) và hiệu suất (b) hấp phụ của RM, RH, HM_{105} (thời gian hấp phụ 120 phút, $V = 50$ mL, $T = 298$ K, tốc độ lắc 200 v/phút, khối lượng chất hấp phụ 0,05g) và phổ UV-Vis của dung dịch MB với các nồng độ 50 ppm (c), 100 ppm (d), 150 ppm (e), 200 ppm (f) và 300 ppm (g) sau khi được hấp phụ trên RM, RH và HM_{105}

Đẳng nhiệt hấp phụ

Langmuir (1), Freundlich (2) và Temkin (3) là ba mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến nhất để mô tả trạng thái cân bằng hấp phụ. Các phương trình này được cho tương ứng dưới đây:

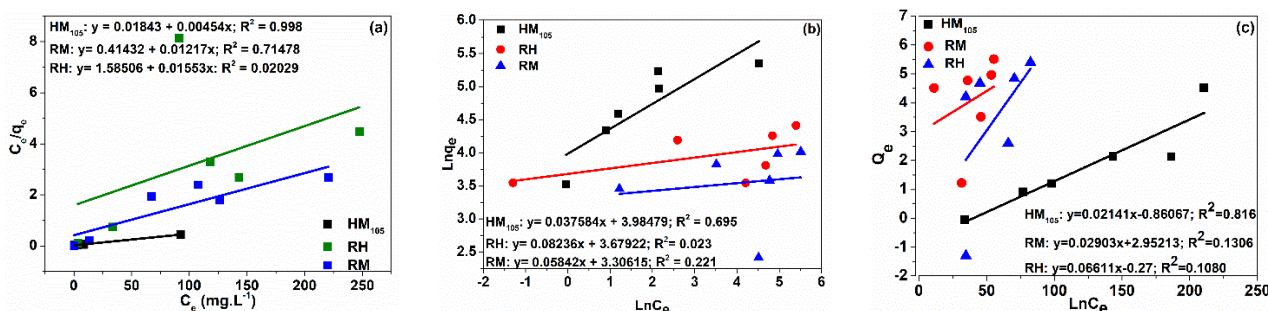
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{k_L Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (1)$$

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_F \quad (2)$$

$$Q_e = B \ln k_T + B \ln C_e \quad (3)$$

Trong đó: Q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g), k_L là hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir (L/mg), n là hằng số chỉ cường độ hấp phụ, k_F là hằng số cân bằng hấp phụ Freundlich,

Phương trình Langmuir, Freundlich và Temkin của RM, RH và HM₁₀₅ được đưa ra trong hình 6 và các thông số tính toán thu được theo ba mô hình trên được trình bày trong bảng 1.



Hình 6: Đường đẳng nhiệt Langmuir (a), Freundlich (b) và Temkin (c) của HM₁₀₅, RM và RH

Bảng 1: Các thông số theo ba mô hình đẳng nhiệt hấp phụ MB trên HM₁₀₅

Langmuir			Freundlich		Temkin			
K_L	Q_{max}	R^2	n	K_F	R^2	B	k_T	R^2
0,2463	220,26	0,998	2,6601	53,77	0,757	39,834	3,751	0,853

Từ hình 6 và bảng 1 cho thấy, các mô hình này đều có hệ số tương quan R^2 của vật liệu hấp phụ cao hơn so với nguyên liệu ban đầu thể hiện tính phù hợp bản chất vật liệu hấp phụ theo các mô hình này. Trong đó, mô hình Langmuir phù hợp hơn cả, với giá trị R^2 đạt 0,998. Từ phương trình Langmuir, ta tính được giá trị Q_{max} của HM₁₀₅ là 220,26 mg/g trong khi đó dung lượng hấp phụ cực đại của RM và RH chỉ đạt 64, 39 và 82,16 mg/g, thấp hơn rất nhiều so với vật liệu chế tạo. Điều này cho thấy, vật liệu tạo thành do sự kết hợp của RM và RH đã làm tăng dung lượng hấp phụ MB một cách rõ rệt. Giá trị của hằng số k_L là 0,2463 cũng được tính dựa vào phương trình Langmuir. Trong khi đó R_L thể hiện sự ưa thích hấp phụ và được tính theo công thức:

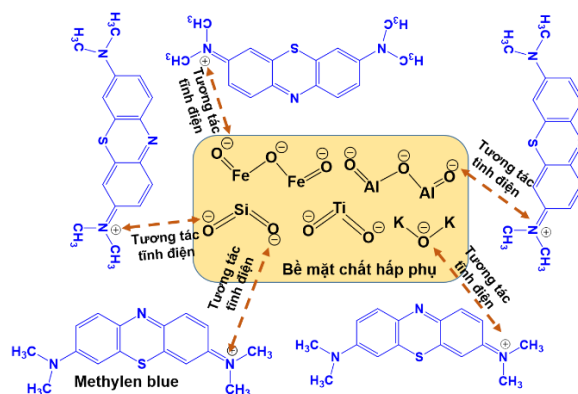
$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} = 0,0134$$

Kết quả này chứng tỏ mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là mô hình thuận lợi để mô tả quá trình hấp phụ của MB trên vật liệu HM₁₀₅ bởi giá trị nằm trong khoảng $0 < R_L < 1$ [4].

Giá trị n trong phương trình Freundlich được sử dụng để xác định loại hấp phụ là hấp phụ tuyến tính ($n = 1$), hấp phụ hóa học ($n < 1$) hay hấp phụ vật lý ($n > 1$). Từ phương trình ta tính được $n = 2,6607 > 1$ chứng tỏ quá trình hấp phụ của MB trên HM₁₀₅ là hấp phụ vật lý. Điều này phù hợp với cơ chế hấp phụ được đề xuất (hình 7) cho quá trình hấp phụ của MB trên bề mặt vật liệu [6].

So sánh với kết quả công bố của các nghiên cứu về hấp phụ MB trên các vật liệu khác nguồn gốc tự nhiên (bảng 2) cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại của vật

liệu HM₁₀₅ cao hơn hầu hết các vật liệu khác. Từ đó cho thấy vật liệu HM₁₀₅ chế tạo được có triển vọng trong hấp phụ và xử lý MB trong môi trường nước.



Hình 7: Cơ chế đề xuất cho quá trình hấp phụ MB trên bề mặt HM₁₀₅

Bảng 2: So sánh dung lượng hấp phụ MB cực đại (Q_{max}) của vật liệu HM₁₀₅ và một số vật liệu hấp phụ khác

Vật liệu	Thời gian hấp phụ (phút)	Q_{max} (mg g ⁻¹)	Tài liệu tham khảo
HM ₁₀₅	90	220,26	Nghiên cứu này
Chitosan-montmorillonite/polyaniline	-	111	[5]
Vỏ đậu	180	246,91	[7]
Vỏ cây sheathiana	180	204,08	[8]
Fe ₃ O ₄ /activated montmorillonite nanocomposite	25	106,38	[9]

Kết luận

Đã thành công trong việc tận dụng phế thải bùn đỏ và vỏ trấu thành vật liệu hấp phụ (HM105) ứng dụng loại bỏ hiệu quả MB trong nước. Kết quả SEM, EDX và XRD cho thấy HM105 gồm các hạt oxit kim loại khác nhau phân bố trên bề mặt than trấu tạo thuận lợi cho sự hấp phụ của MB. Quá trình hấp phụ MB phù hợp với mô hình hấp phụ Langmuir, có dung lượng hấp phụ cực đại là 220,26 mg/g và hiệu suất hấp phụ cao (> 91,21 %, nồng độ ban đầu của MB là 197,37 ppm) cho thấy tiềm năng sử dụng HM105 làm chất hấp phụ để loại bỏ MB trong dung dịch nước cũng như trong xử lý nước thải thực.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin cảm ơn Công ty cổ phần tập đoàn HM đã tài trợ kinh phí cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. Vu Xuan Minh, Nguyen Thanh My, Le Thi Mai Huong, Nguyen Tuan Dung, Vietnam journal of Chemistry 53(4) (2015) 475-479.
2. Kim Tai Dang, Xuan Hong Vu, Journal of Science and Technology 62(1), (2020). 66-69.
3. Tran Dinh Trinh, Nguyen Thi Hoai Phuong, VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology 36(1) (2020) 9-19.
4. Nguyen Van Hung, Nguyen Ngoc Bich, Nguyen Huu Nghi, Tran Huu Bang, Dang Thi Thanh Le, Vietnam journal of Chemistry 53(4) (2015) 491-496.
5. Islam M. Minisy, Nehal A. Salahuddin, Mohamad M. Ayad, Applied Clay Science 203 Article (2021) 105993. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.105993>
6. Ning Yuan , Hui Cai, Tian Liu, Qi Huang and Xinling Zhang, Adsorption Science & Technology 37(3-4) (2019) 333-348.
7. Ünal Geçgel, Gülce Özcan, and Gizem Çağla Gürpınar, Journal of Chemistry (2013) 9 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/614083>.
8. Sharmeen Afroze, Tushar Kanti Sen, Ming Ang, Hiroshi Nishioka, Desalination and Water Treatment, (2015) 1-21. <https://10.1080/19443994.2015.1004115>
9. Jiali Chang, Jianchao Ma, Qingliang Ma, Duoduo Zhang, Nannan Qiao, Mengxiao Hu, Hongzhu Ma, Applied Clay Science 119 (1) (2016) 132-140.