

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ THUỐC NHUỘM METHYLEN XANH CỦA VẬT LIỆU HẤP PHỤ CHẾ TẠO TỪ VỎ BƯỞI

● TỐNG THỊ MINH THU

TÓM TẮT:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu hấp phụ từ vỏ bưởi và áp dụng vào xử lý thuốc nhuộm màu methylen xanh trong nước. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như pH của dung dịch hấp phụ, liều lượng vật liệu hấp phụ, thời gian hấp phụ, nồng độ chất hấp phụ được tiến hành khảo sát ở cùng nhiệt độ 25°C. Kết quả cho thấy, hiệu suất hấp phụ đạt 98.1% ở điều kiện khảo sát tương ứng là: pH = 6, nồng độ methylen xanh ban đầu $C_{bd} = 110$ mg/l, liều lượng vật liệu hấp phụ vỏ bưởi $m_{chp} = 0.35$ g, thời gian hấp phụ $t_{khuấy} = 75$ phút. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich.

Từ khóa: vỏ bưởi, metyle xanh, vật liệu hấp phụ, thuốc nhuộm, hấp.

1. Đặt vấn đề

Các chất nhuộm màu thường được ứng dụng phổ biến trong các ngành công nghiệp dệt nhuộm; in; sản xuất giấy; nhựa; thực phẩm; mỹ phẩm,... Chất nhuộm màu được phân thành ba loại: chất nhuộm anion (anionic dyes), chất nhuộm cation (anionic dyes), chất nhuộm phi ion (non-ionic dyes). Methylen xanh (methylene blue) thuộc chất nhuộm cation. Các chất nhuộm màu thải ra ngoài trong quá trình sản xuất nếu không được xử lý sẽ là nguồn gây ô nhiễm, ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người và sinh vật sống trong môi trường nước.[2]

Những năm gần đây, phương pháp sử dụng vật liệu hấp phụ xử lý các chất màu từ các phụ phẩm

nông nghiệp như rơm rạ, bã mía, bã cafe, xơ dừa, vỏ trái cây... đang được nghiên cứu và ứng dụng nhiều trên thế giới do có ưu điểm là nguồn sẵn có, rẻ tiền, thân thiện với môi trường và quy trình sản xuất, vận hành đơn giản.[1,2,3] Tuy nhiên, ở nước ta, việc đưa chúng vào xử lý nước thải còn ít được quan tâm và chưa được nghiên cứu một cách toàn diện.

Ở Việt Nam, cây bưởi đã và đang được phát triển trồng rộng rãi trên cả nước với diện tích và sản lượng lớn. Sau khi sử dụng, vỏ bưởi được tận dụng để chế biến các món ăn giải nhiệt, khử mùi tanh trong nhà bếp, chiết xuất tinh dầu,... hoặc được thải bỏ ra môi trường một lượng lớn. Thành phần chính của vỏ bưởi là cellulose, hemicellulose và lignin,

có tính ái nước lớn. Trên thế giới, vỏ bưởi đã được nghiên cứu như là chất hấp phụ tự nhiên để xử lý nước thải dệt nhuộm như methylen xanh, xử lý kim loại nặng và xử lý dầu tràn.[3,4,5] Tuy nhiên, ở Việt Nam vẫn chưa có công trình nghiên cứu nào về ứng dụng vỏ bưởi trong xử lý môi trường. Vì vậy, chúng tôi tiến hành nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ bưởi như là chất hấp phụ tự nhiên từ nguồn phụ phẩm nông nghiệp rẻ tiền, sẵn có, tái sử dụng lại để chế tạo thành vật liệu xử lý môi trường. Ở nghiên cứu này, vỏ bưởi được nghiên cứu ứng dụng trong việc xử lý methylen xanh trong dung dịch nước.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên vật liệu

Vỏ bưởi: Vỏ bưởi được sử dụng để nghiên cứu là loại bưởi đào được trồng tại huyện Vĩnh Cửu, tỉnh Đồng Nai.

Mẫu nước chứa chất nhuộm màu metylene xanh: Một lít dung dịch methylen xanh được chuẩn bị bằng cách hòa tan 50 mg hoặc 100 mg methylen xanh trong bình định mức 1.000 ml, tiếp theo là pha loãng bằng cách bổ sung nước cất. Nồng độ methylen xanh trong nghiên cứu này chủ yếu là 50 mg/l. Ngoài ra, khi tiến hành khảo sát nồng độ methylen xanh ban đầu thì lượng methylen xanh sẽ thay đổi trong khoảng từ 30 - 150 mg/l.

2.2. Quy trình xử lý vỏ bưởi để hấp phụ methylen xanh

Quy trình xử lý vỏ bưởi được tiến hành như sau: Vỏ bưởi thô sẽ được rửa sạch bằng nước cất để loại bỏ tạp chất và bụi bẩn. Sau đó sẽ được loại bỏ phần vỏ bên ngoài thu được cùi bưởi màu trắng, cùi của vỏ bưởi sẽ được phơi khô sơ bộ ở nhiệt độ môi trường (1- 2 ngày). Tiếp theo cùi bưởi được đưa vào tủ sấy và sấy ở nhiệt độ 70°C đến khối lượng không đổi (khoảng 2 giờ), sau đó sẽ được nghiền nhỏ và sàng (kích thước hạt khoảng 200 micromet). Cuối cùng là bảo quản trong lọ đựng ở nhiệt độ phòng và tránh ẩm.

2.3. Các phương pháp phân tích đặc trưng được sử dụng

Các phương pháp phân tích đặc trưng của vật liệu, mẫu thí nghiệm được sử dụng trong nghiên cứu này là:

- BET được đo tại Khoa Công nghệ vật liệu,

Viện Khoa học vật liệu ứng dụng, Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam, địa chỉ số 1 Mạc Đĩnh Chi, quận 1, TP. Hồ Chí Minh.

- SEM được chụp tại Phòng thí nghiệm công nghệ nano, Trung tâm Nghiên cứu triển khai khu công nghệ cao, quận 9, TP. Hồ Chí Minh.

- FTIR được chụp tại Phòng Hóa nông, Viện Công nghệ hóa học, Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam, số 1 Mạc Đĩnh Chi, quận 1, TP. Hồ Chí Minh.

- Độ hấp thụ quang của dung dịch methylen xanh nghiên cứu và dung dịch chuẩn bằng phép đo phổ UV-VIS thực hiện tại Sở Tài nguyên - Môi trường, tỉnh Bà Rịa Vũng Tàu.

- Các thí nghiệm đo lường, phân tích khác thực hiện tại Phòng thí nghiệm hóa học, Trường Đại học Bà Rịa-Vũng Tàu.

2.4. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ methylen xanh

2.4.1. Ảnh hưởng của pH

Khảo sát khả năng hấp phụ của vỏ bưởi được thực hiện trong khoảng pH từ 3 - 10. Lấy 50 ml dung dịch methylen xanh nồng độ 50 mg/l vào cốc và khuấy với 0.25 g vật liệu hấp phụ vỏ bưởi. Đo độ pH của mẫu bằng máy đo pH và điều chỉnh độ pH bằng NaOH 0.1 M hoặc HCl 0.1 M. Dung dịch được khuấy bằng máy khuấy từ trong thời gian 75 phút. Sau đó, mẫu được lọc qua máy lọc chân không và nồng độ methylen xanh sẽ được xác định thông qua phương pháp quang phổ UV-VIS ở bước sóng 662 nm. Các thử nghiệm về khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ methylen xanh của vật liệu hấp phụ vỏ bưởi thực hiện trong nghiên cứu này được tiến hành ở 25°C.

2.4.2. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Khảo sát sự ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đối với methylen xanh được thực hiện bằng cách cho lượng vỏ bưởi khác nhau (0.1; 0.2; 0.25; 0.3; 0.35; 0.4; 0.45; 0.5 g) vào 50 ml dung dịch methylen xanh nồng độ 50 mg/l. Áp dụng điều kiện pH tối ưu đã khảo sát ở mục 2.4.1.

2.4.3. Ảnh hưởng của thời gian

Khảo sát thời gian tiếp xúc của methylen xanh với vỏ bưởi trong khoảng thời gian khuấy là (30; 60; 75; 90; 120; 150 và 180 phút). Áp dụng lượng chất hấp phụ đạt tối ưu ở mục 2.4.2.

2.4.4. Ảnh hưởng của nồng độ

Khảo sát nồng độ bằng cách thay đổi nồng độ ban đầu của dung dịch methylen xanh (30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 110; 120; 130; 140; 150 mg/l). Áp dụng các điều kiện tối ưu đã khảo sát.

2.5. Phương pháp xác định hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ

- Tỷ lệ loại bỏ methylen xanh có thể tính theo công thức:

$$\text{Hiệu suất \%} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$$

Trong đó: C_t : Nồng độ dung dịch ở thời điểm t (mg/l).

C_0 : Nồng độ dung dịch ở thời điểm ban đầu t_0 (mg/l).

- Lượng hấp phụ methylen xanh ở trạng thái cân bằng được kí hiệu là q_e (mg/g) và được tính bằng công thức:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{W}$$

Trong đó: C_0 : Nồng độ dung dịch ở thời điểm ban đầu (mg/l).

C_e : Nồng độ dung dịch ở thời điểm cân bằng (mg/l).

V: Thể tích của dung dịch (l).

W: Khối lượng chất hấp phụ sử dụng (g).

2.6. Nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu thông

qua mô hình đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich.

- Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir dạng tuyến tính:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L * q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$$

- Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich dạng tuyến tính:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Trong đó:

q_{max} và q_e : Dung lượng hấp phụ cực đại và tại thời điểm cân bằng (mg/g).

C_e : Nồng độ của chất bị hấp phụ trong dung dịch tại thời điểm cân bằng (mg/l).

K_L : Hằng số hấp phụ Langmuir (l/mg)

K_f : Hằng số hấp phụ Freundlich (l/g)

n: Hằng số đặc trưng Freundlich.

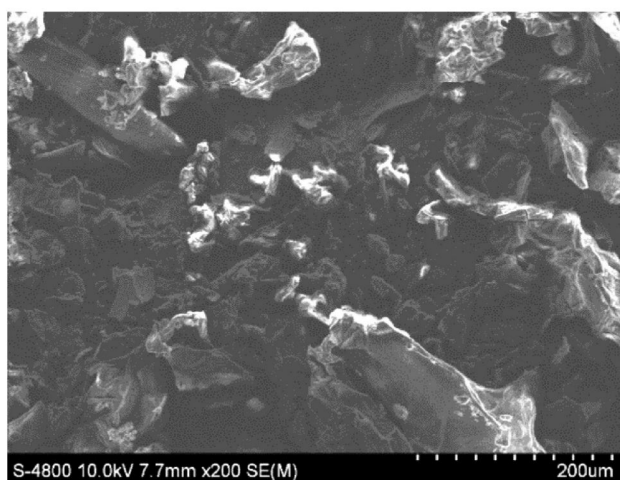
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả phân tích các tính chất đặc trưng của vật liệu hấp phụ vỏ bưởi

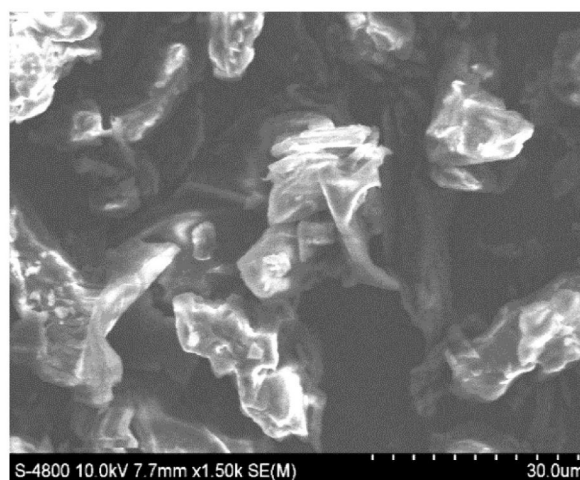
3.1.1. Kết quả phân tích SEM của vật liệu hấp phụ vỏ bưởi

Một trong những đặc điểm quan trọng của chất hấp phụ rắn là độ xốp. Dựa vào kết quả ở Hình 1, ta thấy vật liệu hấp phụ từ vỏ bưởi có tính nhám, xốp nhẹ, hình thành cấu trúc có lỗ hổng.

Hình 1: Kết quả chụp SEM của vật liệu hấp phụ vỏ bưởi



Độ phóng đại x200



Độ phóng đại x1500

Nguồn: Tác giả thực hiện

3.1.2. Kết quả đo kích thước lỗ xốp của vỏ bưởi

Dựa vào kết quả thu được ở Hình 2, đường kính lỗ xốp phân bố từ 12 - 60 Å và tập trung chủ yếu ở khoảng 30 Å.

3.1.3. Kết quả chụp phổ FTIR của vật liệu hấp phụ vỏ bưởi

Kết quả phân tích FTIR của vật liệu hấp phụ vỏ bưởi được chế tạo trong nghiên cứu này (Hình 3) tương tự so với các nghiên cứu trước đây.[3,4,5] Các nhóm chức đặc trưng của cellulose, hemicellulose, pectin, lignin có trong cấu trúc của vỏ bưởi có thể quan sát thấy là: tại peak 3420 cm^{-1} tương ứng với nhóm chức -OH. Tại peak 2923 cm^{-1} tương ứng với nhóm chức -CH-CH₂. Tại peak 1635 - 1746 cm^{-1} tương ứng với nhóm chức C=O. Tại peak 1054 cm^{-1} tương ứng nhóm chức C-O-C.

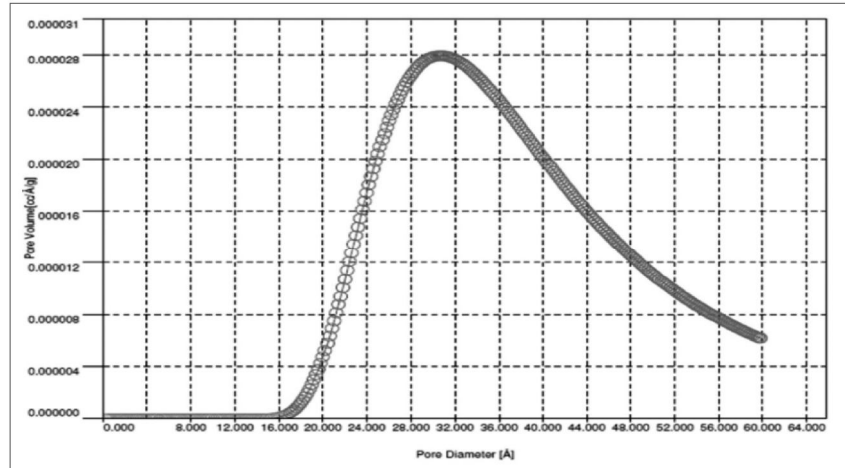
3.2. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý methylen xanh của vật liệu hấp phụ vỏ bưởi

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch

Điều kiện thực hiện thí nghiệm: Nồng độ ban đầu của methylen xanh $C_{bd} = 50 \text{ mg/l}$, liều lượng vỏ bưởi $m_{chp} = 0.25 \text{ g}$, thể tích dung dịch methylen xanh cần hấp phụ $V_{dd} = 50 \text{ ml}$, thời gian hấp phụ $t_{khuấy} = 75'$. Kết quả được thể hiện ở Hình 4.

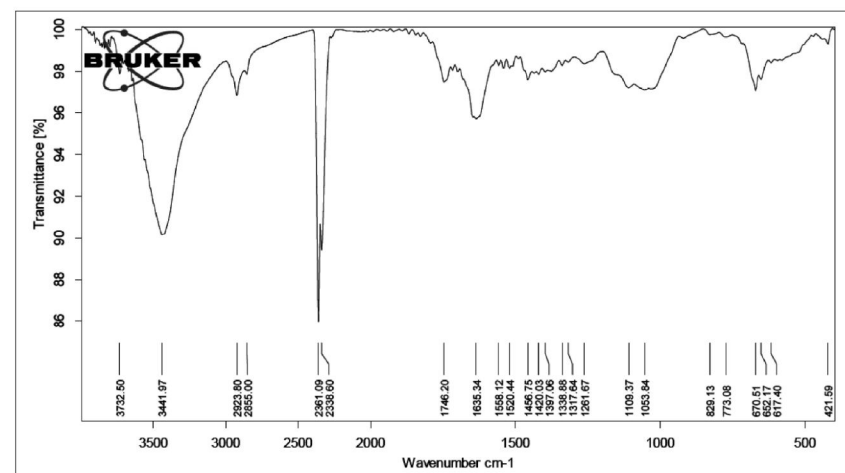
Dựa vào kết quả thu được ta thấy: Ở môi trường axit càng mạnh (pH = 3) thì khả năng hấp phụ của vỏ bưởi càng thấp (pH = 3 đạt hiệu suất khoảng 35.72%). Vì trong vỏ bưởi các thành phần cellulose, pectin, lignin chứa các nhóm chức như -OH, -C=O có thể bị proton hóa bởi H⁺ có trong dung dịch dẫn

Hình 2: Kết quả đo BET (kích thước lỗ xốp) của vật liệu hấp phụ vỏ bưởi



Nguồn: Tác giả thực hiện

Hình 3: Kết quả phân tích FTIR của vật liệu hấp phụ vỏ bưởi



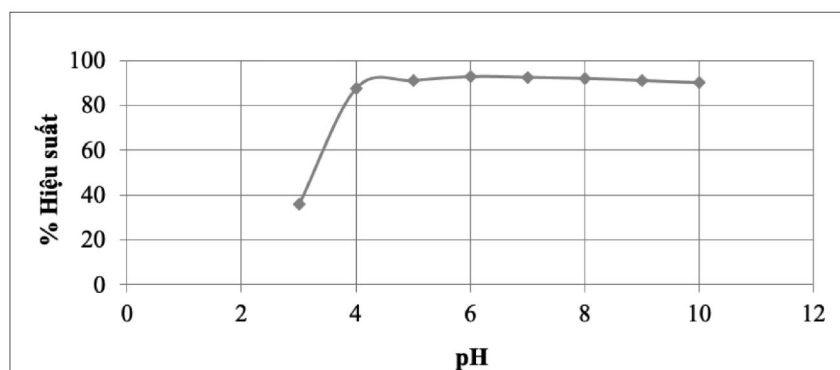
Nguồn: Tác giả thực hiện

đến làm giảm tâm hấp phụ. Khi điều chỉnh pH từ 4 - 6, khả năng hấp phụ của vỏ bưởi tăng dần và đạt hiệu suất tối đa tại pH = 6 (92.93%), sau đó bắt đầu giảm nhẹ dần từ pH = 7. Vì vậy, chúng tôi chọn pH = 6 làm điều kiện cho các khảo sát tiếp theo.

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ vỏ bưởi

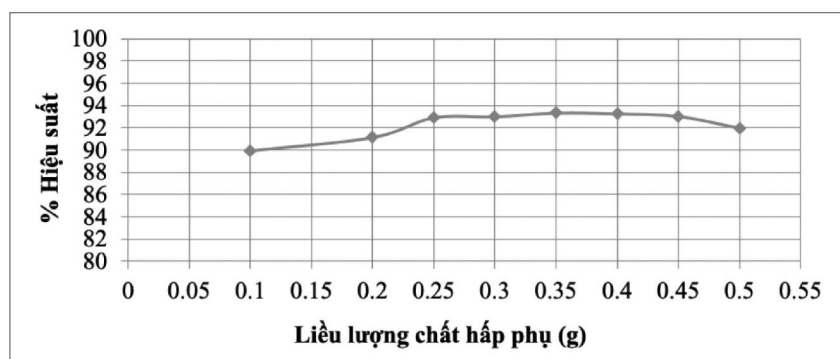
Điều kiện thực hiện thí nghiệm: Nồng độ ban đầu của methylen xanh $C_{bd} = 50 \text{ mg/l}$, pH = 6, thể tích dung dịch methylen xanh cần hấp phụ $V_{dd} = 50 \text{ ml}$, thời gian hấp phụ $t_{khuấy} = 75'$. Kết quả được thể hiện ở Hình 5.

Hình 4: Đồ thị biểu diễn hiệu suất hấp phụ theo pH



Nguồn: Tác giả thực hiện

Hình 5: Đồ thị biểu diễn hiệu suất hấp phụ theo liều lượng chất hấp phụ



Nguồn: Tác giả thực hiện

Dựa vào kết quả thu được ta thấy: khi thay đổi liều lượng vỏ bưởi từ 0.1 - 0.35 g thì khả năng hấp phụ methylen xanh cũng tăng đạt hiệu suất tối đa 93.35% ở liều lượng $m_{chp} = 0.35$ g. Tại đây, khả năng hấp phụ của vỏ bưởi đã bão hòa cho nên khi điều chỉnh liều lượng tăng từ 0.4 - 0.5 g hiệu suất có xu hướng giảm dần do giảm các tâm hấp phụ. Vì vậy chúng tôi chọn $m = 0.35$ g làm liều lượng cho các khảo sát tiếp theo.

3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng thời gian hấp phụ

Điều kiện thực hiện thí nghiệm: Nồng độ ban đầu của methylen xanh $C_{bd} = 50$ mg/l, pH = 6, thể tích dung dịch methylen xanh cần hấp phụ $V_{dd} = 50$ ml, liều lượng vỏ bưởi $m_{chp} = 0.35$ g. Khảo sát thời gian tiếp xúc của methylen xanh với vỏ bưởi trong khoảng thời gian khuấy là (30; 60; 75; 90; 120; 150 và 180 phút). Kết quả được thể hiện ở Hình 6.

Dựa vào kết quả thu được, ta thấy thời gian càng

ngắn thì hiệu suất hấp phụ sẽ không cao (thời gian $t = 30'$ thì hiệu suất chỉ đạt khoảng 86.76%). Khi tăng thời gian hấp phụ lên 60 phút, 75 phút và 90 phút, hiệu suất hấp phụ methylen xanh đạt lần lượt là 92.96%, 94.93% và 93.35%. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ của vỏ bưởi bắt đầu có xu hướng giảm dần sau thời gian 90 phút do quá trình hấp phụ đã đạt trạng thái bão hòa. Vì vậy, chúng tôi chọn thời gian tối ưu là $t = 75$ phút làm thời gian cho các khảo sát tiếp theo.

3.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ methylen xanh trong dung dịch

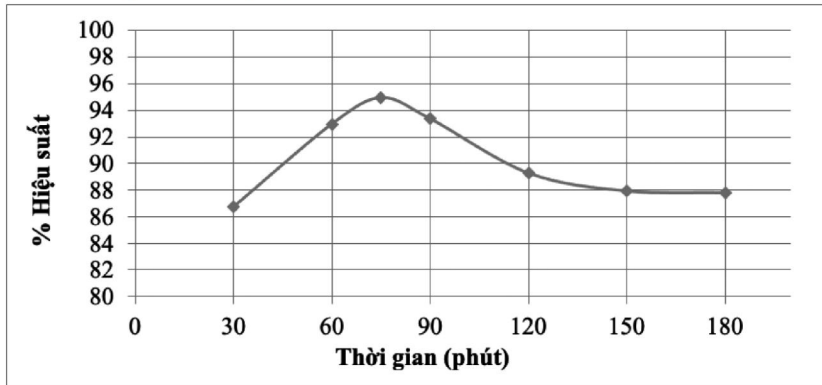
Điều kiện thực hiện thí nghiệm: pH = 6, thể tích dung dịch methylen xanh cần hấp phụ $V_{dd} = 50$ ml, liều lượng vỏ bưởi $m_{chp} = 0.35$ g, thời gian hấp phụ $t_{khuấy} = 75'$.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu (từ 30 - 150 mg/l) đến hiệu suất hấp phụ được trình bày ở Hình 7. Dựa vào kết quả thu được, ta thấy khi thay đổi nồng độ methylen xanh trong dung dịch ban đầu từ 30 - 150 mg/l thì hiệu suất hấp phụ tăng theo và đạt hiệu suất tối đa khoảng 98% ở nồng độ là 110 mg/l.

3.2. So sánh khả năng hấp phụ methylen xanh của vỏ bưởi và than hoạt tính

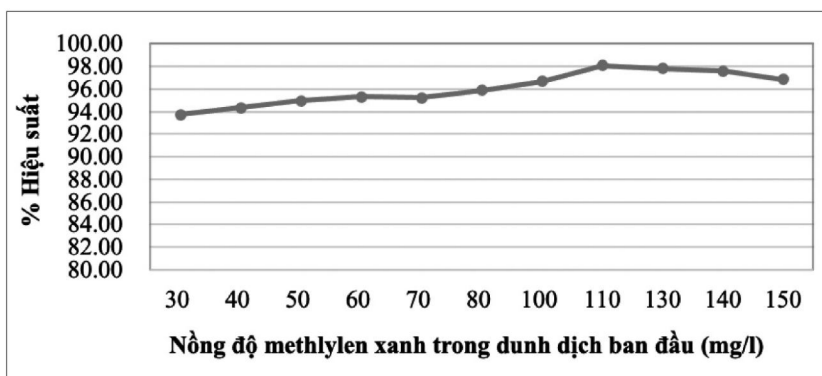
Sau khi tìm được điều kiện tối ưu, chúng tôi tiến hành kiểm tra khả năng hấp phụ methylen xanh và so sánh với kết quả khi sử dụng vật liệu hấp phụ là than hoạt tính thương mại ở cùng điều kiện. Điều kiện tối ưu tiến hành thí nghiệm: Nồng độ ban đầu $C_{bd} = 110$ mg/l, liều lượng vỏ bưởi $m_{chp} = 0.35$ g, thời gian hấp phụ $t_{khuấy} = 75$ phút, pH = 6, $V_{dd} = 50$ ml. Kết quả cho thấy, hiệu suất hấp phụ methylen xanh khi sử dụng vỏ bưởi và than hoạt tính tương ứng là: 98.1% và 99.5%. Điều này chứng

Hình 6: Đồ thị biểu diễn hiệu suất hấp phụ theo thời gian hấp phụ



Nguồn: Tác giả thực hiện

Hình 7: Đồ thị biểu diễn hiệu suất hấp phụ theo nồng độ methylen xanh



Nguồn: Tác giả thực hiện

Bảng 1. Các tham số đẳng nhiệt dạng tuyến tính

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
K_L	Q_m	R^2	K_F	n	R^2
-0.083	4.638	0.864	24.227	6.127	0.976

tỏ, khả năng xử lý chất nhuộm màu methylen xanh của vỏ bưởi trong nghiên cứu này là rất hiệu quả, tương đương với than hoạt tính thương mại.

hấp phụ lượng lớn chất màu. Chúng tôi đang tiếp tục nghiên cứu ứng dụng của vỏ bưởi trong xử lý nước nhiễm kim loại nặng và nhiễm dầu ■

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. Dương Thị Ngọc, Nguyễn Thị Mai Lương, Nguyễn Thị Thành (2013). Nghiên cứu khả năng hấp phụ thuốc nhuộm methylen xanh của các vật liệu hấp phụ chế tạo từ lõi ngô và vỏ ngô. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Lâm nghiệp*, số 2, 77-81.

3.3. Kết quả nghiên cứu mô hình đường đẳng nhiệt hấp phụ

Kết quả tính toán theo mô hình Langmuir và Freundlich của vật liệu hấp phụ vỏ bưởi được trình bày ở Bảng 1.

Từ Bảng 1 ta thấy giá trị hệ số R^2 của mô hình Langmuir là thấp, $R^2 = 0.864$, và tham số xác định theo mô hình Langmuir có giá trị âm. Trong khi đó, mô hình Freundlich cho các giá trị R^2 cao, $R^2 = 0.976$. Chứng tỏ mô hình Freundlich thích hợp để mô tả quá trình hấp phụ methylen xanh của vỏ bưởi đã khảo sát trong nghiên cứu này.

4. Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu hấp phụ từ vỏ bưởi ứng dụng trong xử lý thuốc nhuộm màu methylen xanh có trong nước. Qua các kết quả nghiên cứu ở trên cho thấy vật liệu hấp phụ được điều chế từ vỏ bưởi có tiềm năng ứng dụng rất lớn do là nguồn nguyên liệu phế phẩm rẻ tiền, quy trình hấp phụ đơn giản, dễ vận hành, hiệu suất cao, phù hợp trong khoảng rộng pH của dung dịch, thời gian xử lý ngắn và có khả năng

2. Sara Dawood, Tushar K Sen. (2014). Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 1 (104), 1-4.
3. Pranav D. Pathak, Sachin A. Mandavgane, Bhaskar D. Kulkarni. (2017). Fruit peel waste: characterization and its potential uses. *Current Science*, 113 (3), 444-451.
4. Koninika Tanzim, M. Z. Abedin. (2015). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by pomelo (Citrus Maxima) peel. *International Journal of Scientific & Technology Research*, 4 (12), 230-232.
5. Penpun Tasaso. (2014). Adsorption of copper using pomelo peel and depectinated pomelo peel. *Journal Of Clean Energy Technologies*, 2 (2), 154-157.

Ngày nhận bài: 9/4/2021

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 19/5/2021

Ngày chấp nhận đăng bài: 29/5/2021

Thông tin tác giả:

TS. TỐNG THỊ MINH THU

Khoa Công nghệ kỹ thuật - Nông nghiệp công nghệ cao

Trường Đại học Bà Rịa - Vũng Tàu

A STUDY ON THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE DYE BY USING THE ABSORBENT MATERIAL MADE FROM POMELO PEEL

● **PhD. TONG THI MINH THU**

Ba Ria - Vung Tau University

ABSTRACT:

The absorbent material is successfully prepared from pomelo peel and it is used for the removal of methylene blue in aqueous solution. Batch adsorption studies were carried out at 25°C under varying experimental conditions of pH of solution, adsorbent dose, retention time and dye concentration. The results of experiments show that the removal of methylene blue reaches 98.1% at following conditions: initial solution pH value of 6, initial concentration of methylene blue at 110 mg/L, 0.35 g pomelo peel and retention time of 75 minutes. The isothermal adsorption was well-described by Freundlich models.

Keywords: pomelo peel, methylene blue, adsorbent material, dye, steamed.