

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ THUỐC NHUỘM REACTIVE BLUE 19 (RB19) VÀ BASIC VIOLET 4 (BV4) TRÊN QUẶNG MANGAN CAO BẰNG

Vũ Thị Hậu*, Phạm Ngọc Chương
 Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu hấp phụ thuốc nhuộm Reactive Blue 19 (RB19) và Basic Violet 4 (BV4) của chất hấp phụ là quặng mangan Cao Bằng. Các thí nghiệm được tiến hành với các thông số sau: khối lượng vật liệu hấp phụ: 0,1g; thể tích dung dịch thuốc nhuộm: 25 mL; pH=6; tốc độ lắc: 300 vòng/phút; thời gian đạt cân bằng hấp phụ đối với cả 2 loại thuốc nhuộm trên là 420 phút ở nhiệt độ phòng ($25\pm 1^{\circ}\text{C}$). Kết quả nghiên cứu cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại của quặng mangan Cao Bằng đối với RB19 theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir là 40,16 mg/g; đối với BV4 là 22,32 mg/g. Điều đó chứng tỏ quặng mangan Cao Bằng có khả năng hấp phụ RB19 tốt hơn BV4 trong cùng điều kiện nghiên cứu. Kết quả này mở ra hướng sử dụng nguồn khoáng sản tự nhiên, phong phú để xử lý nước thải công nghiệp chứa thuốc nhuộm.

Từ khóa: hấp phụ, thuốc nhuộm, RB19, BV4, quặng mangan Cao Bằng

MỞ ĐẦU

Thuốc nhuộm ngày càng được sử dụng rộng rãi trong các ngành như: dệt may, giấy, mỹ phẩm... Bên cạnh lợi nhuận mà các ngành này đem lại thì hàng năm chúng thải ra môi trường một lượng lớn nước thải, trong số đó chỉ có một phần được xử lý. Nhiều phương pháp hóa lý đã được nghiên cứu xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm, trong đó hấp phụ là phương pháp được đánh giá cao bởi tính đơn giản mà hiệu quả xử lý tương đối cao, vật liệu sử dụng làm chất hấp phụ rẻ tiền, dễ kiếm [1,3,5,7].

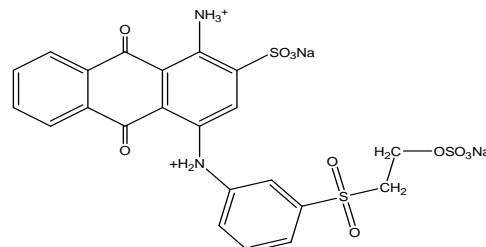
Việt Nam là một trong những quốc gia giàu khoáng sản, nhiều nhất là quặng kim loại chuyên tiếp [6], phân bố ở nhiều tỉnh thành trong cả nước [2] trong đó có quặng mangan. Mô mangan Cao Bằng có trữ lượng lớn, giá thành rẻ [7]. Quặng mangan được khai thác và đưa vào sử dụng chủ yếu trong các ngành công nghiệp như: sản xuất pin, luyện ferro... Việc sử dụng nguồn nguyên liệu tự nhiên, phổ biến này làm vật liệu hấp phụ và xúc tác còn chưa được quan tâm nghiên cứu. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu hấp phụ thuốc nhuộm Reactive Blue 19 (RB19) và Basic Violet 4 (BV4) sử dụng quặng mangan Cao Bằng làm chất hấp phụ.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất và thiết bị nghiên cứu

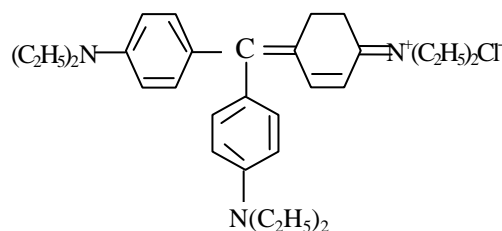
Hóa chất: Thuốc nhuộm khảo sát trong nghiên cứu này là:

+ RB19 có công thức phân tử $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}_3\text{Na}_2$ ($M=626$ g/mol) thuộc nhóm antraquinon, công thức cấu tạo như sau:



Hình 1. Công thức cấu tạo RB19

+ BV4 có công thức phân tử $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{Cl}$ ($M=491,5$ g/mol) thuộc nhóm aryl metan, công thức cấu tạo như sau:



Hình 2. Công thức cấu tạo BV4

Cả hai loại thuốc nhuộm nói trên đều là thuốc nhuộm thương phẩm có nguồn gốc từ Trung Quốc.

* Tel: 0917 505976, Email: vutihaukhoa@hva.com

Thiết bị nghiên cứu: Máy nghiền bi, thiết bị rây, cân phân tích 4 số, máy lắc, máy đo pH, tủ sấy, máy đo quang.

Chất hấp phụ

Chất hấp phụ được sử dụng trong nghiên cứu này là quặng mangan lấy ở mỏ Rộng Tháy, huyện Trùng Khánh, tỉnh Cao Bằng (Mn-CB) được nghiền nhỏ bằng máy nghiền bi, phân loại hạt với kích thước $d \leq 63 \mu\text{m}$, rửa sạch bằng nước cất, sấy khô, bảo quản trong lọ polietilen, sau đó được xác định thành phần hóa học chính và một số đặc trưng như XRD, BET.

Quy trình thực nghiệm và các thí nghiệm nghiên cứu

Quy trình thực nghiệm

Trong mỗi thí nghiệm hấp phụ:

- Thể tích dung dịch RB19 hoặc BV4: 25 mL với nồng độ xác định, pH = 6
- Lượng chất hấp phụ: 0,1g
- Thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng, sử dụng máy lắc với tốc độ 300 vòng/phút

Các thí nghiệm nghiên cứu

+ Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ RB19, BV4 trên Mn-CB:

- Thời gian đạt cân bằng hấp phụ
- Ảnh hưởng của nồng độ đầu RB19, BV4 và xác định dung lượng hấp phụ cực đại.

+ Động học hấp phụ RB19, BV4 trên Mn-CB
Nồng độ thuốc nhuộm RB19, BV4 trước và sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp đo mật độ quang ở bước sóng tương ứng 590, 575nm.

Hiệu suất hấp phụ của quá trình hấp phụ được tính theo công thức:

$$H = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100$$

Trong đó:

- H: hiệu suất hấp phụ (%)
- C_o, C_t : nồng độ đầu và nồng độ tại thời điểm t của dung dịch thuốc nhuộm RB19 (BV4) (mg/L)

Dung lượng hấp phụ cực đại của mỗi loại thuốc nhuộm được xác định dựa vào phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir dạng tuyến tính:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} b}$$

Trong đó:

- q, q_{\max} : dung lượng hấp phụ và dung lượng hấp phụ cực đại
- C_e : nồng độ tại thời điểm cân bằng của dung dịch thuốc nhuộm RB19 hoặc BV4
- b: hằng số

Vẽ đồ thị $C_e/q = f(C_e)$ từ đây ta tính được dung lượng hấp phụ cực đại của chất hấp phụ đối với RB19 hoặc BV4.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Một số đặc trưng của Mn-CB

Kết quả xác định thành phần hoá học chính của Mn-CB được cho trong bảng 1: hàm lượng Mn lớn (41%), hàm lượng Fe thấp (5,7%).

Kết quả nhiễu xạ tia X cho biết trong Mn-CB, mangan ôxit tồn tại ở dạng alpha.

Diện tích bề mặt riêng của Mn-CB đo được theo phương pháp BET là $44 \text{ m}^2/\text{g}$.

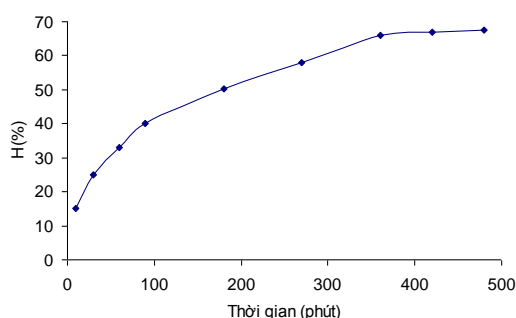
Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ RB19 và BV4 trên Mn-CB

Ảnh hưởng của thời gian

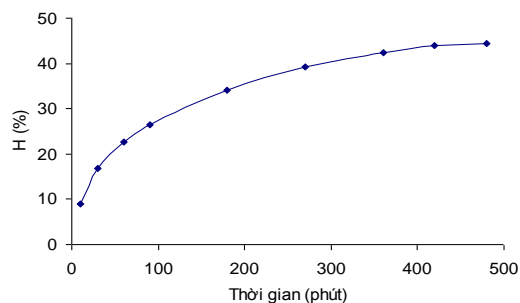
Tiến hành các thí nghiệm hấp phụ với nồng độ đầu của RB19 là 192,08mg/L, của BV4 là 108,98mg/L; khối lượng Mn-CB là (0,1g/25mL); pH=6; nhiệt độ phòng ($25 \pm 1^\circ\text{C}$); thời gian hấp phụ khác nhau (10, 30, 60, 90, 180, 270, 360, 420, 480 phút). Kết quả được trình bày ở hình 3.

Bảng 1. Thành phần hóa học chính của Mn-CB

Thành phần	Mn	Fe	SiO ₂	Khác
Thành phần khối lượng (%)	41	5,7	20,1	33,2



(a)

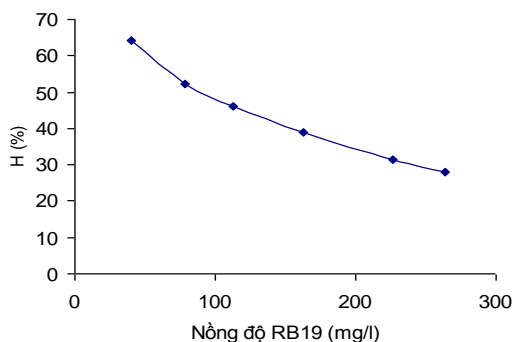


(b)

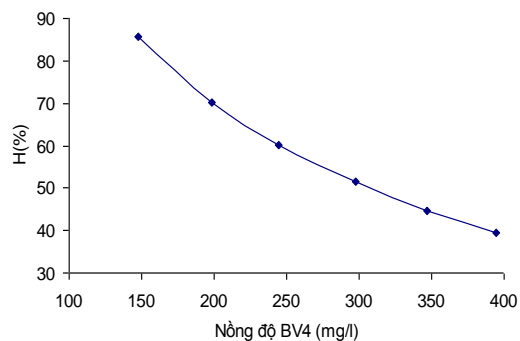
Hình 3. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào thời gian đối với RB19 (a) và BV4 (b)

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ RB19 và BV4 ban đầu đến hiệu suất hấp phụ của Mn-CB

RB19					BV4				
C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	H(%)	q (mg/g)	C_e/q (g/l)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	H(%)	q (mg/g)	C_e/q (g/l)
147,73	21,10	85,71	31,66	0,67	40,65	14,56	64,2	6,52	2,23
198,60	58,95	70,32	34,91	1,69	78,60	37,47	52,32	10,28	3,65
244,36	97,67	60,03	36,67	2,66	112,85	60,99	45,95	12,97	4,70
297,33	143,84	51,62	38,37	3,75	162,40	99,12	38,96	15,82	6,27
346,51	191,63	44,70	38,72	4,95	226,57	155,36	31,43	17,80	8,73
394,88	239,01	39,47	38,97	6,13	263,35	189,64	27,99	18,43	10,30



(a)



(b)

Hình 4. Sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ vào nồng độ ban đầu RB19 (a) và BV4 (b)

Kết quả hình 3 cho thấy trong khoảng thời gian đầu hiệu suất hấp phụ tăng nhanh, càng về sau càng chậm lại và dần ổn định ở 420 phút. Từ đây xác định được thời gian đạt cân bằng hấp phụ đối với mỗi loại thuốc nhuộm là 420 phút.

Ảnh hưởng của nồng độ RB19, BV4 ban đầu và xác định dung lượng hấp phụ cực đại

Tiến hành sự hấp phụ với RB19 và BV4 với khối lượng Mn-CB xác định (0,1g/25mL dung dịch); pH= 6; nhiệt độ phòng ($25 \pm 1^\circ\text{C}$);

thời gian hấp phụ 420 phút; nồng độ ban đầu các dung dịch RB19 và BV4 khác nhau. Kết quả được trình bày ở bảng 2 và hình 4.

Các kết quả thực nghiệm đã chứng tỏ hiệu suất hấp phụ của Mn-CB giảm khi nồng độ đầu của RB19 và BV4 tăng. Điều này là hoàn toàn phù hợp với quy luật.

Cũng từ các kết quả thực nghiệm này, dựa vào phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính (hình 5) ta tính được dung lượng hấp phụ cực đại của Mn-CB

đối với RB19 là 40,16 mg/g, đối với BV4 là 22,32 mg/g. Kết quả này cho thấy Mn-CB có khả năng hấp phụ RB19 tốt hơn BV4.

Động học hấp phụ RB19, BV4 trên Mn-CB

Theo Lagergren [4], sự hấp phụ có thể xảy ra theo phương trình động học bậc 1:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 (q_e - \theta) \quad (1)$$

Nghĩa là, tốc độ hấp phụ tăng theo hàm bậc nhất của bề mặt tự do $(q_e - \theta)$ (bề mặt chưa bị hấp phụ)

Vì $\theta = \frac{q_t}{q_e}$

q_t : dung lượng hấp phụ ở thời điểm t

q_e : dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng

thay θ vào (1), ta có:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2)$$

Tích phân (2) ta được: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (3)

(3) được gọi là phương trình biểu kiến bậc 1 Lagergren.

Hoặc sự hấp phụ có thể xảy ra theo phương

trình động học bậc 2: $\frac{d\theta}{dt} = k_2 (q_e - \theta)^2$ (4)

Hoặc viết dưới dạng: $\frac{dq_t}{dt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (5)

Dạng tích phân của phương trình (5) là:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

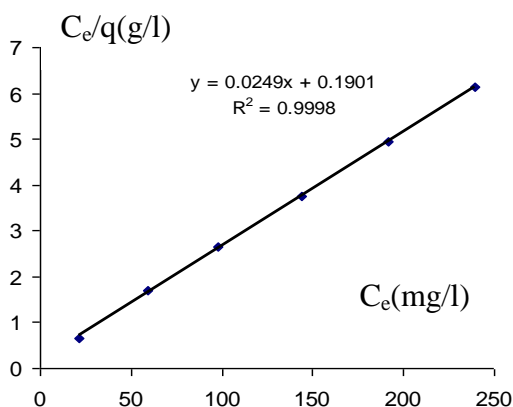
(6) được gọi là phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc 2.

Thay các số liệu ở bảng 3 vào phương trình (3) và (6) ta nhận được các đồ thị động học biểu kiến bậc 1 và biểu kiến bậc 2 đối với RB19 như thể hiện trên hình 6.

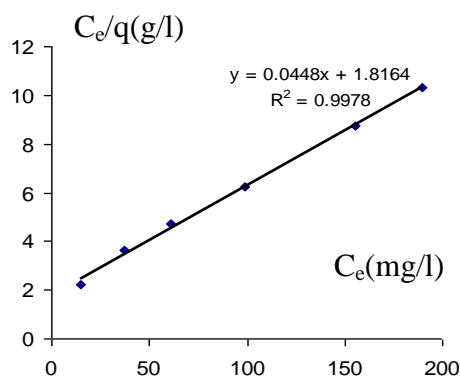
Từ hình 6 nhận thấy rằng sự hấp phụ RB19 trên Mn-CB tuân theo mô hình biểu kiến bậc 2 khá tốt ($R^2 \sim 0,99$) mà không phù hợp nhiều với mô hình động học biểu kiến bậc 1 ($R^2 = 0,9$). Nguyên nhân của kết quả này thực sự là một vấn đề chưa được xác định rõ ràng.

Tương tự như RB19, BV4 cũng được nghiên cứu trong cùng điều kiện và phương pháp. Các kết quả về động học hấp phụ đối với BV4 được chỉ ra ở bảng 4.

Thay các số liệu ở bảng 4 vào phương trình (3) và (6) ta nhận được các đồ thị động học biểu kiến bậc 1 và biểu kiến bậc 2 đối với BV4 như thể hiện trên hình 7.



(a)

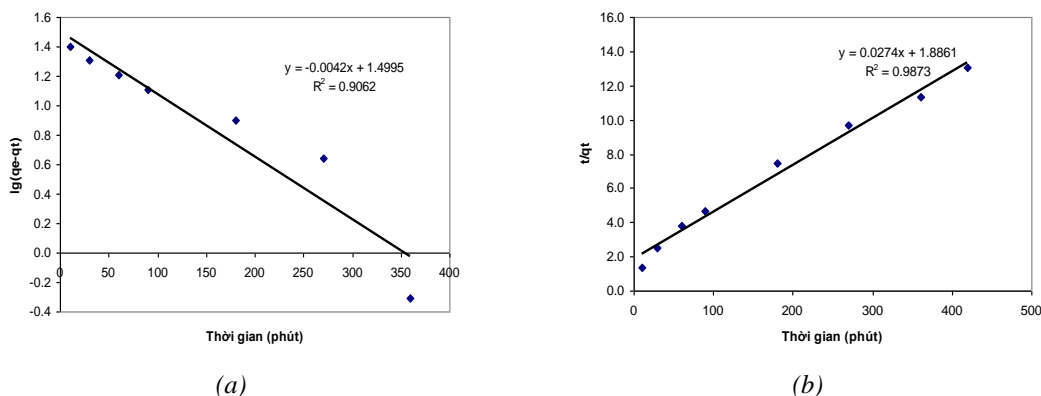


(b)

Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính của Mn-CB đối với RB19 (a) và BV4 (b)

Bảng 3. Các số liệu hấp phụ RB19 theo thời gian trên Mn-CB

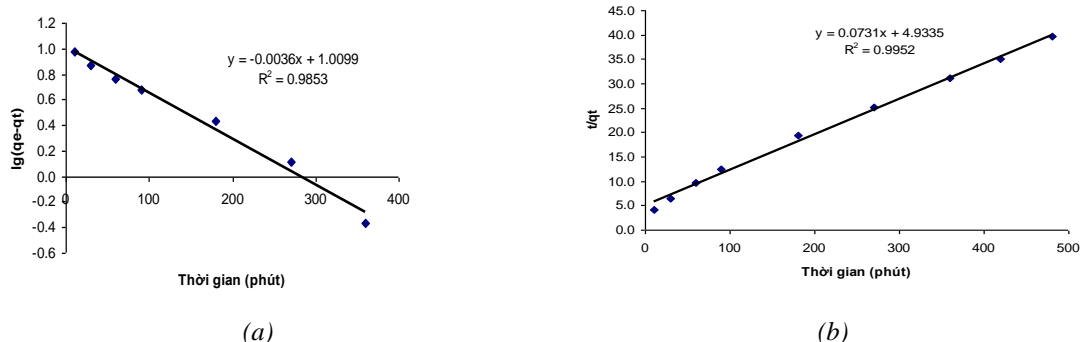
t, phút	0	10	30	60	90	180	270	360	420
C_t , mg/L	192,08	162,97	144,36	128,60	115,17	95,35	80,81	65,41	63,43
H, %	0	15,16	24,84	33,05	40,04	50,36	57,93	65,95	66,98
q_t , mg/g	0	7,28	11,93	15,87	19,23	24,18	27,82	31,67	32,16



Hình 6. Động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (a) và biểu kiến bậc 2 (b) của RB19 trên Mn - CB

Bảng 4. Các số liệu hấp phụ BV4 theo thời gian trên Mn-CB

t, phút	0	10	30	60	90	180	270	360	420
C _t , mg/L	108,98	99,25	90,57	84,23	80,09	71,88	66,23	62,71	60,99
H, %	0	8,93	16,98	22,71	26,51	34,04	39,23	42,46	44,04
q _t , mg/g	0	2,43	4,60	6,19	7,22	9,28	10,69	11,57	12,00



Hình 7. Động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (a) và biểu kiến bậc 2 (b) của BV4 trên Mn – CB

Từ hình 7 nhận thấy rằng sự hấp phụ BV4 trên Mn-CB cũng xảy ra với động học biểu kiến bậc 2 với độ tin cậy cao ($R^2 \sim 0,99$).

KẾT LUẬN

Sự hấp phụ thuốc nhuộm RB19 và BV4 trong dung dịch nước của Mn-CB đã được nghiên cứu dưới các điều kiện thí nghiệm khác nhau. Kết quả thu được:

- Thời gian đạt cân bằng hấp phụ của Mn-CB là 7 giờ (420 phút) đối với cả RB19 và BV4.
- Theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir xác định được dung lượng hấp phụ cực đại

đối với RB19 là 40,16 mg/g; đối với BV4 là 22,32 mg/g.

- Trong cùng điều kiện thí nghiệm Mn-CB có khả năng hấp phụ RB19 tốt hơn BV4.
 - Sự hấp phụ RB19 và BV4 trên Mn-CB đều tuân theo quy luật động học biểu kiến bậc 2.
- Kết quả nghiên cứu bước đầu này cho ta ý tưởng chọn nguồn nguyên liệu tự nhiên, phong phú là quặng mangan nói chung và Mn-CB nói riêng làm vật liệu hấp phụ để xử lý nước thải công nghiệp chứa thuốc nhuộm với quy trình đơn giản và chi phí thấp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Agnieszka Andrzejewska and et al (2004), “Adsorption of organic dyes on the aminosilane modified TiO₂ surface”, *Dyes and Pigments*, Volume 62 (2), pp. 121-130.
2. Nguyễn Văn Cần, Phạm Hồng Huân, Trần Anh Ngoan, Hoàng Đức Ngọc, Nguyễn Hùng Quốc (1993), *Địa chất các mỏ khoáng công nghiệp*, Nhà xuất bản Đại học Mỏ địa chất, Hà Nội.
3. Vũ Thị Hậu, Vũ Ngọc Duy, Cao Thế Hà (2010), “Khảo sát hoạt tính xúc tác của một số quặng tự nhiên trong phản ứng ôxi hoá pha lỏng xử lý thuốc nhuộm hoạt tính”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Viện khoa học & Công nghệ Việt Nam*, Tập 48 (2A), tr. 235 – 242.
4. Hà Thị Hồng Hoa, Vũ Trường Thành, Trần Văn Hùng, Đặng Kim Chi, Nguyễn Hữu Phú (2012), “Nghiên cứu sự hấp phụ của một số ion kim loại nặng (Me²⁺) trên vật liệu bentonit – Phần 2. Động học hấp phụ”, *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ*, Tập 1 (1), tr. 122-128.
5. Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Thị Thanh Tú (2010), “Nghiên cứu khả năng hấp phụ metyl đỏ trong dung dịch nước của vật liệu hấp phụ từ bã mía”, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, Tập 15(4), tr.165 – 170.
6. V.X.KRAXULIN, biên tập Nguyễn Như Mai (1981), *Sách tra cứu của nhà kỹ thuật địa chất*, Nhà xuất bản Khoa học & Kỹ thuật 70 – Trần Hưng Đạo, Hà Nội.
7. [http://www.dgmv.gov.vn/baotang/KSVN\(ct\).htm](http://www.dgmv.gov.vn/baotang/KSVN(ct).htm)

SUMMARY

RESEARCH ON THE ADSORBABILITY OF DYE-STUFF REACTIVE BLUE 19 (RB19) AND BASIC VIOLET 4 (BV4) ON CAO BANG MANGANESE ORE

Vũ Thị Hậu*, **Phạm Ngọc Chương**
College of Education - TNU

This report shows research results of adsorbability of dye-stuff Reactive Blue 19 (RB19) and Basic Violet 4 (BV4) of Cao Bang manganese ore as adsorbent desiccant. Experiments were conducted with the following parameters: the mass of absorbent desiccant: 0.1g; the volume of dye-stuff solution: 25mL; pH=6; shaking speed: 300 rounds/minute; time to reach adsorption equilibrium of both above dye-stuffs is 420 minutes at room temperature (25±1⁰C). The result shows that, according to the adsorption isothermal model Langmuir, the maximum adsorption capacity of Cao Bang manganese ore for RB19 was 40.16 mg/g and for BV4 was 22.32 mg/g. This means that in the same experiment conditions, Cao Bang manganese ore adsorbs RB19 much better than BV4. The results in this report represent the way of using diverse natural minerals to treat industrial effluent containing dye-stuff.

Key words: *adsorption, dye-stuff, RB19, BV 4, Cao Bang manganese ore*

Ngày nhận bài: 14/1/2014; Ngày phản biện: 20/1/2014; Ngày duyệt đăng: 09/6/2014
Phản biện khoa học: PGS.TS Lê Hữu Thiêng – Trường Đại học Sư phạm - ĐHTN

* Tel: 0917 505976, Email: vuthihaukhoahoa@gmail.com