

## CHẾ TẠO CHẤT HẤP PHỤ TỪ BÃ CHÈ VÀ ỨNG DỤNG CHO HẤP PHỤ THUỐC DIỆT CỎ 2,4-DICHLOROPHENENOXYACETIC AXIT TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Đặng Văn Thành<sup>1\*</sup>, Đỗ Trà Hương<sup>2</sup>, Hà Ngọc Nghĩa<sup>2,3</sup>, Nguyễn Ngọc Minh<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Y dược, Đại học Thái Nguyên

<sup>2</sup>Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên

<sup>3</sup>Trường THPT Tam Dương, Tỉnh Vĩnh Phúc

Đến Tòa soạn 26-3-2015; Chấp nhận đăng 10-6-2016

### Abstract

Adsorbent was prepared from tea residue by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation (TRA), and was applied to remove 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solution. The TRA was characterized by scanning electron microscopy (SEM) technique. The influence of pH (1.5-11), contact time (30-240 min), and the amount of adsorbent (0.01-0.05 g) on 2,4-D removal efficiency by the TRA were also investigated. The results show that the time to reach adsorption equilibrium, the optimal pH value for adsorption of 2,4-D and the amount of adsorbent of TRA are 150 min, 2.5 and 0.05 g, respectively. The maximum monolayer adsorption capacity of TAC is 156.25 mg/g. The as-prepared TAC therefore acts as a promising adsorbent for the pesticide removal from the polluted water.

**Keywords.** Adsorption, tea residue, Langmuir isotherm, pesticides, 2,4-D.

### 1. MỞ ĐẦU

Việt Nam là một nước nông nghiệp, trong đó sản xuất lúa nước vẫn là chủ yếu, lượng hóa chất bảo vệ thực vật được sử dụng ngày tăng. Sử dụng thuốc trừ sâu, diệt cỏ giúp tăng năng suất cây trồng, mang lại lợi ích kinh tế cho người dân. Hầu hết các thuốc trừ sâu này là những hợp chất hữu cơ bền vững không bị phân hủy trong môi trường theo thời gian, thậm chí khi di chuyển từ vùng này đến vùng khác, có thể rất xa với nguồn xuất phát ban đầu vẫn không bị biến đổi. Thuốc trừ sâu còn có hại cho cuộc sống vì độc tính, gây ung thư và đột biến gen của nó. Ảnh hưởng có hại của thuốc trừ sâu đối với sức khỏe con người và môi trường đã dẫn đến việc áp dụng pháp luật nghiêm ngặt về uống chất lượng nước ở nhiều quốc gia... Để xử lý loại thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ, có thể sử dụng một số phương pháp sau: quang hóa, oxi hóa, hấp khí, ozon hóa, hấp phụ... Trong đó hấp phụ là một trong những phương pháp có nhiều ưu điểm so với các phương pháp vì các vật liệu sử dụng làm chất hấp phụ tương đối phong phú, dễ điều chế, không đắt tiền, thân thiện với môi trường [1-8]. Các nghiên cứu về chất hấp phụ rẻ tiền, hiệu quả được chế tạo từ vật liệu tự nhiên hoặc vật liệu phế thải trong các hoạt động công nghiệp và nông nghiệp hiện là vấn đề thu hút được sự quan tâm của rất

nhều các nhà khoa học trong và ngoài nước. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu sự hấp phụ thuốc diệt cỏ 2,4-D trong môi trường nước của vật liệu hấp phụ chế tạo từ bã chè.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Chế tạo vật liệu hấp phụ từ bã chè

Bã chè được rửa sạch dùng nước cất đun sôi để loại bỏ tất cả các hạt bụi bẩn. Vật liệu thu được sau đó được phản ứng với axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nồng độ 98 % (tỷ lệ khối lượng bã chè:thể tích H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>= 1:1,5), duy trì nhiệt độ 90 °C trong 4 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phòng và được lọc qua phin lọc, rửa sạch nhiều lần với nước cất, trung hòa bằng dung dịch natri bicarbonate 1 % để loại bỏ axit dư. Sau đó tiếp tục được rửa sạch nhiều lần với nước cất, làm khô tại 120 °C trong 24 giờ bằng tủ sấy. Vật liệu thu được có màu đen mang ra nghiền nhỏ trong cối mã não, rây đến kích thước khoảng 180-300 μm và bảo quản trong bình hút ẩm [5]. Vật liệu này được kí hiệu là TRA. Hình thái học của TRA được khảo sát sử dụng kính hiển vi điện tử quét Hitachi SU 8000 hoạt động tại điện thế tại 15 kV. Tất cả các phép đo trên được tiến hành tại Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học Giao thông Quốc gia Đài Loan.

## 2.2. Nghiên cứu hấp phụ 2,4-D của TRA bằng phương pháp hấp phụ mở

### 2.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Cân khoảng 0,05 gam TRA rồi cho vào bình erlen dung tích 100ml, cho thêm vào bình 25 mL dung dịch 2,4-D (Sigma-Aldrich, 97 %) nồng độ 100 mg/L, điều chỉnh pH trong khoảng từ 1,5 đến 11, lắc đều trong thời gian 150 phút ở nhiệt độ phòng (~ 25 °C) với tốc độ 200 vòng/phút.

### 2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Cân 8 mẫu với khối lượng cho 1 mẫu là 0.05 gam TRA cho vào 8 bình erlen dung tích 100 ml, sau đó cho vào bình 25 ml 2,4-D nồng độ xác định, điều chỉnh pH đến giá trị 2,5, lắc trong các khoảng thời gian từ 30 đến 300 phút trên máy lắc ở nhiệt độ phòng (~25 °C) với tốc độ 200 vòng/phút.

### 2.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng TRA

Cân TRA vào mỗi erlen có dung tích 100 ml với khối lượng lần lượt là: 0,01 đến 0,3 g. Cho tiếp vào mỗi erlen 25 mL dung dịch 2,4-D có nồng độ 103,605 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). Điều chỉnh giá trị pH bằng 2,5; lắc đều trong thời gian 150 phút ở nhiệt độ phòng (~25 °C) với tốc độ 200 vòng/phút.

### 2.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Chuẩn bị các erlen có dung tích 100 mL, mỗi bình chứa 0,1 g TRA và 25 mL dung dịch 2,4-D có nồng độ 98,369 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). Dùng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để điều chỉnh pH của dung dịch đến giá trị pH bằng 2,5. Tiến hành gia nhiệt cho các dung dịch trên máy khuấy từ gia nhiệt với thời gian là 120 phút, tốc độ 200 vòng/phút ở các giá trị nhiệt độ tương ứng là 23, 30, 40, 50 °C ( $\pm 1$  °C).

Nồng độ trước và sau khi hấp phụ của 2,4-D trong dung dịch được xác định bằng phương pháp đo quang.

- Dung lượng hấp phụ 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),  $C_0$  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:

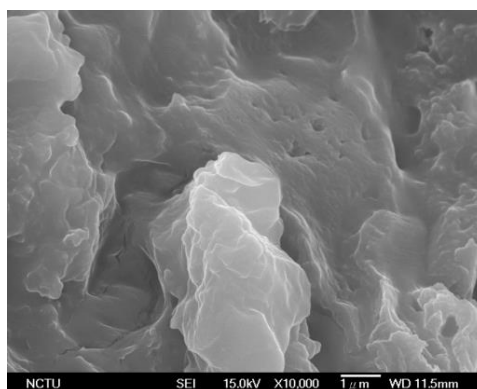
$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_{cb} + \frac{1}{q_{\max} \cdot b}$$

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

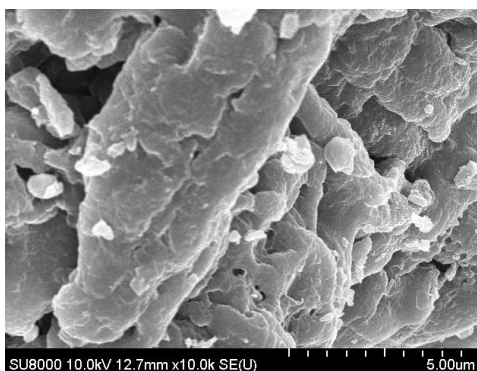
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Kết quả khảo sát đặc điểm bề mặt của VLHP

Kết quả chụp SEM của bã chè và TRA được trình bày trong hình 1 và 2. Có thể nhận thấy, bề mặt của TRA khác biệt rõ rệt so với bã chè ban đầu do sự xuất hiện các cấu trúc xốp và lớp. Kết quả này chứng tỏ TRA có khả năng làm vật liệu hấp phụ.



Hình 1: Hình thái học bề mặt của bã chè

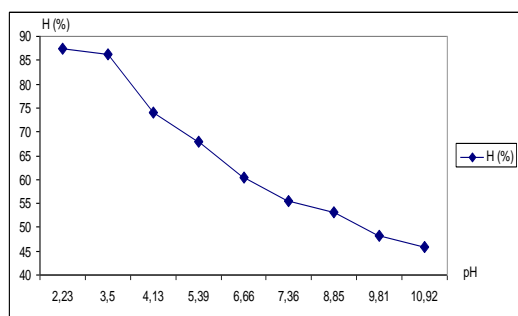


Hình 2: Hình thái học bề mặt của TRA

### 3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Quá trình hấp phụ bị ảnh hưởng rất nhiều bởi pH của môi trường. Sự thay đổi pH của môi trường dẫn đến sự thay đổi về bản chất của chất bị hấp phụ, các nhóm chức bề mặt, thế oxy hóa khử, dạng tồn tại của hợp chất đó. Vì vậy, pH luôn là yếu tố đầu tiên và quan trọng ảnh hưởng tới tất cả các quá trình xử lý môi trường nước hiện nay. Việc xác định được khoảng pH nhất định cho một quá trình nào đó để đạt hiệu quả cao nhất là không thể thiếu được. Hình 3 cho thấy, khi giá trị pH tăng thì hiệu suất hấp phụ

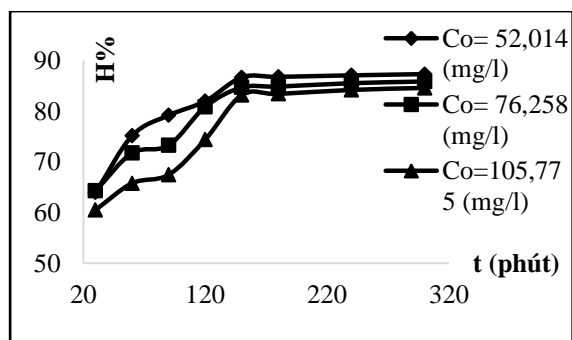
2,4-D của TRA giảm dần. Điều này được giải thích như sau: 2,4-D là axit yếu với pKa nằm trong khoảng 2,6-3,0 [8], tại các giá trị pH lớn hơn các giá trị pKa, thuốc diệt cỏ 2,4-D tồn tại chủ yếu ở dạng anion hay khi giá trị pH tăng lên, mức độ phân ly của phân tử 2,4-D tăng lên. Do đó làm giảm hiệu suất hấp phụ của TRA. Ngoài ra, tại các giá trị pH lớn bề mặt TRA sẽ phải tích điện tích âm và 2,4-D tồn tại ở dạng anion, do đó xuất hiện lực đẩy tĩnh điện giữa bề mặt TRA và 2,4-D ở dạng anion. Vì vậy chúng tôi chọn giá trị pH = 2,5 sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 3: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ 2,4-D của TRA vào pH

### 3.3. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ 2,4-D được chỉ ra ở hình 4.



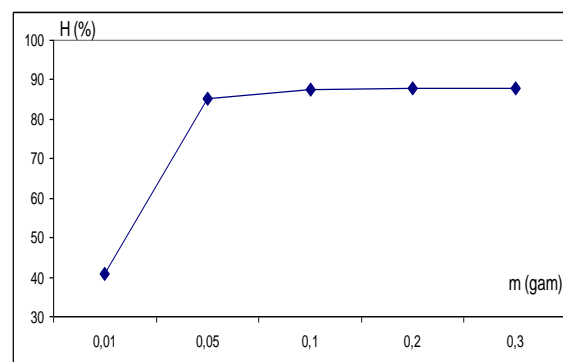
Hình 4: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ 2,4-D của TRA vào thời gian

Từ hình 4 cho thấy, các đường đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ 2,4-D vào thời gian khi khảo sát ở những nồng độ khác nhau đều cho dáng điệu đồ thị như nhau. Cụ thể là: trong khoảng thời từ 30-240 phút, hiệu suất hấp phụ tăng tương đối nhanh từ 30-150 phút và tăng theo quy luật gần như tuyến tính và dần ổn định trong khoảng thời gian 150-300 phút. Do vậy, thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 150 phút. Kết quả này được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

### 3.4. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng TRA

Hình 5 là đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của khối lượng TRA đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D.

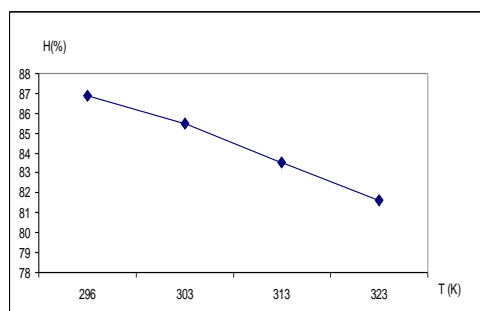
Từ hình 5 nhận thấy, khi tăng khối lượng TRA hiệu suất hấp phụ 2,4-D tăng, dung lượng hấp phụ giảm trong khoảng khối lượng vật liệu hấp phụ được khảo sát (0,01-0,3 g). Điều này có thể lí giải do sự tăng lên của số vị trí các tâm hấp phụ. Ngược lại lượng 2,4-D đã bị hấp phụ trên một đơn vị trọng lượng của TRA giảm do tăng khối lượng của TRA. Tuy nhiên đối với 2,4-D trong khoảng khối lượng TRA tăng từ 0,01-0,05 g, hiệu suất hấp phụ tăng nhiều (từ 41,61 % đến 85,96 %), còn khi khối lượng TRA tăng từ 0,05-0,3 g thì hiệu suất hấp phụ tăng không đáng kể. Do đó, chúng tôi lựa chọn khối lượng TRA bằng 0,05 g cho các nghiên cứu tiếp theo đối với 2,4-D.



Hình 5: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của khối lượng TRA đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D

### 3.5. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

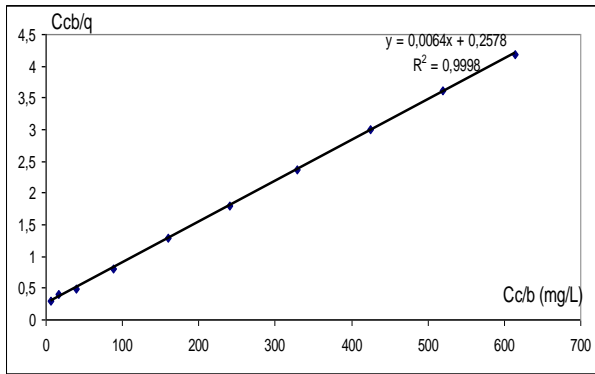
Kết quả được chỉ ra ở hình 6 cho thấy, khi tăng nhiệt độ thì cả hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ đều giảm. Điều này chứng tỏ sự hấp phụ 2,4-D của TRA là quá trình tỏa nhiệt. Vì vậy, khi tăng nhiệt độ, cân bằng hấp phụ chuyển dịch theo chiều nghịch tức làm tăng nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch và dẫn đến làm giảm hiệu suất và dung lượng hấp phụ của quá trình hấp phụ. Điều này cũng cho thấy sự hấp phụ 2,4-D trên TRA là hấp phụ vật lý [8].



Hình 6: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ vào nhiệt độ

### 3.6. Khảo sát dung lượng hấp phụ theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Chúng tôi tiến hành khảo sát cân bằng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Kết quả được thể hiện trong các hình 7.



Hình 7: Sự phụ thuộc  $C_{cb}/q$  vào  $C_{cb}$  của 2,4-D

Từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $C_{cb}/q$  (g/l) vào  $C_{cb}$  (mg/l) đối với 2,4-D tính được các giá trị dung lượng hấp phụ cực đại  $q_{max}$  và hằng số Langmuir  $b$  như sau:

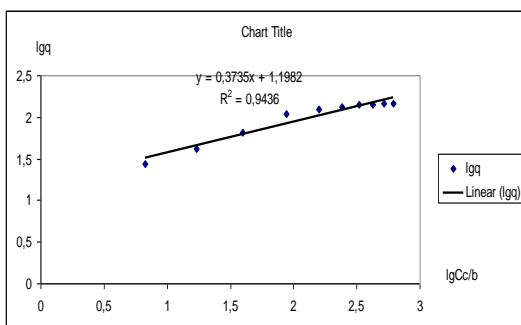
Bảng 1: Dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số Langmuir

Dung lượng hấp phụ cực đại $q_{max}$ (mg/g)	156,25
Hằng số Langmuir $b$	0,0248

Từ các kết quả thực nghiệm cho thấy hệ số hồi quy tuyến tính  $R^2 > 0,99$  cho thấy quá trình hấp phụ 2,4-D tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, hấp phụ xảy ra trên bề mặt TRA là hấp phụ đơn lớp.

### 3.7. Khảo sát quá trình hấp phụ theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Kết quả được trình bày ở hình 8.



Hình 8: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc  $lgq$  vào  $lgC_{cb}$  đối với sự hấp phụ 2,4-D

Từ đồ thị sự phụ thuộc của  $lgq$  vào  $lgC_{cb}$  đối với sự hấp phụ 2,4-D của TRA xác định được các hằng số của phương trình Freundlich (bảng 2).

Bảng 2: Các hằng số của phương trình Freundlich

k	n
15,495	2,677

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich mô tả tương đối chính xác sự hấp phụ 2,4-D của TRA. Điều này thể hiện qua hệ số tương quan  $R^2$  của đường đẳng nhiệt hấp phụ 2,4-D là 0,9436. Tuy nhiên mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả thích hợp hơn quá trình hấp phụ 2,4-D của TRA so với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir thường được áp dụng cho quá trình hấp phụ đơn lớp, tất cả các tâm hấp phụ đều ở trạng thái đồng nhất, mỗi phân tử chỉ hấp phụ trên một tâm xác định và các phân tử bị hấp phụ độc lập không tương tác với nhau.

## 4. KẾT LUẬN

- Đã bước đầu chế tạo thành công vật liệu hấp phụ từ bã chè biến tính  $H_2SO_4$ .
  - Khảo sát được một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ 2,4-D của TRA theo phương pháp hấp phụ mở cho kết quả:
    - + Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 150 phút.
    - + pH hấp phụ tốt nhất đối với 2,4-D là 2,5.
    - + Lượng vật liệu tối ưu cho sự hấp phụ 2,4-D là 0,05 g.
    - + Khi tăng nhiệt độ từ 23-50 °C thì hiệu suất hấp phụ 2,4-D giảm.
  - Xác định được dung lượng hấp phụ cực đại đối với 2,4-D là  $q_{max} = 156,25$  mg/g.
  - Từ kết quả tính toán theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, cho phép kết luận quá trình hấp phụ 2,4-D là quá trình tỏa nhiệt. Sự hấp phụ 2,4-D trên TRA là hấp phụ vật lý xảy ra đơn lớp.
- Việc sử dụng TRA để hấp phụ 2,4-D cho kết quả tốt. Các kết quả thu được sẽ là cơ sở cho định hướng nghiên cứu nhằm ứng dụng TRA trong việc xử lý nguồn nước bị ô nhiễm.

**Lời cảm ơn.** Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), đề tài mã số 103.02-2014.68.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đỗ Trà Hương, Lê Xuân Quế. Nghiên cứu hấp phụ Cr(VI), Ni(II) bằng vật liệu hấp phụ oxit từ tính nano

- $Fe_3O_4$  phân tán trên bã chè, Tạp chí Hóa học, **52(5A)**, 41-46 (2014).
2. Đỗ Trà Hương, Lê Xuân Quế, Đặng Văn Thành. Nghiên cứu hấp phụ màu phẩm đỏ hoạt tính ĐH 120 bằng vật liệu bã chè, Tạp chí Hóa học, **52(6ABC)**, 46-52 (2014).
  3. Rajesh Madhu, Kalimuthu Vijaya Sankar, Shen-Ming Chen, Ramakrishnan Kalai Selvan. Eco-friendly synthesis of activated carbon from dead mango leaves for the ultra high sensitive detection of toxic heavy metal ions and energy storage applications, RSC Advances, **4**, 1225-1233 (2014).
  4. S. Senthilkumaar, P. R. Varadarajan, K. Porkodi, C. V. Subbhuraam. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies, J. Colloid Interf. Sci., **284**, 78-82 (2005).
  5. T. Celal Durana, Duygu Ozdesa, Ali Gundogdub, Mustafa Imamoglu, Hasan Basri Senturk. Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbent for separation, preconcentration and speciation of chromium, Analytica Chimica Acta, **688**, 75-83 (2011).
  6. V. Vadivelan, K. V. Kumar. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, J. Colloid Interf. Sci. **286**, 90-100 (2005).
  7. Xiaoping Yang, Xiaoning Cui. Adsorption characteristics of Pb(II) on alkali treated tea residue, Water Resources and Industry, **3**, 1-10 (2013).
  8. J. M. Salmana, V. O. Njokua, B. H. Hameeda. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon, Chemical Engineering Journal, **174**, 41-48 (2011).
  9. Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, Physical Review Letters, **97**, 187-401 (2006).
  10. Geng J., Kong B. -S., Yang S. B., Jung H. T. Preparation of graphene relying on porphyrin exfoliation of graphite, Chemical Communications, **46**, 5091-5093 (2010).

**Liên hệ: Đặng Văn Thành**

Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Y Dược  
Đại học Thái Nguyên  
Số 20, Lương Ngọc Quyến, Thành phố Thái Nguyên  
E-mail: thanhdv@tnmc.edu.vn.