

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ CHẤT MÀU XANH METYLEN BẰNG DIATOMIT PHÚ YÊN: ĐỘNG HỌC, ĐẲNG NHIỆT HẤP PHỤ VÀ NHIỆT ĐỘNG HỌC

Đến Tòa soạn 9-10-2008

ĐINH QUANG KHIẾU¹, TRẦN THÁI HOÀ¹ VÀ TRẦN VĨNH THIÊN²

¹Khoa Hoá học, Đại học Khoa học, Đại học Huế

²Khoa Khoa học cơ bản, Đại học Phú Yên

ABSTRACT

The study of the methylene blue adsorption from aqueous solution by Phu Yen diatomite was conducted in terms of kinetics, isotherme adsorption and thermodynamics. The study of methylene blue adsorption was conducted in batch condition. Kinetic data and equilibrium removal isotherms were obtained. The rate of methylene blue adsorption was well described by a second-order kinetic model. The adsorption isotherm of Langmuir model gave a better fit to the experimental data in comparison with the Freundlich model. The maximum capacity of blue methylene adsorption is around 128.20 mg/g at 30°C. Thermodynamic study revealed that methylene blue adsorption is an endothermic process ($\Delta H = 4.12$ kcal/mol) and the adsorption increase with an increase in temperature from 283 to 303 K.

I - MỞ ĐẦU

Xanh metylen (Methylene blue, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) là loại phẩm nhuộm được sử dụng trong công nghệ nhuộm và cũng là cấu tử gây ô nhiễm trong nước thải dệt nhuộm. Khi thải ra môi trường nước một lượng với nồng độ xấp xỉ 1 ppm thì sẽ làm cho nước có màu xanh rất bẩn làm hạn chế khả năng quang hợp dẫn đến đe dọa hệ thủy sinh [1]. Có nhiều phương pháp để xử lý xanh metylen hay các loại phẩm nhuộm nói chung trong dung dịch nước bao gồm hấp phụ, kết tủa bằng các muối nhôm, oxy hoá bằng các hệ xúc tác Fenton đồng thể và dị thể [1 - 3]. Trong các phương pháp này hấp phụ được xem là phương pháp có nhiều ưu điểm do quá trình vận hành đơn giản, có khả năng loại bỏ lượng lớn chất gây ô nhiễm. Tuy nhiên trong phương pháp hấp phụ, giá thành và khả năng hoàn nguyên của chất hấp phụ luôn là vấn đề thách thức. Diatomit là loại khoáng tự

nhiên có cấu trúc xốp và có khả năng hoàn nguyên nên là chất hấp phụ lý tưởng để xử lý môi trường. ở nước ta, diatomit Phú yên có trữ lượng khá lớn [4], thường được nghiên cứu dùng làm chất hấp phụ làm sạch hồ nuôi tôm, làm gạch nhẹ cách âm v. v. ít có công trình nghiên cứu về hấp phụ các phẩm màu dệt nhuộm bằng diatomit Phú yên được công bố. Trong nghiên cứu này chúng tôi sẽ trình bày nghiên cứu cơ bản về động học, đẳng nhiệt và nhiệt động quá trình hấp phụ xanh metylen lên diatomit Phú Yên.

II - THỰC NGHIỆM

Diatomit thương mại lấy từ Tuy An (Phú yên). Xanh metylen (Aldrich) và nước đề ion được sử dụng trong nghiên cứu này.

Quá trình hấp phụ xanh metylen được thực hiện trong bình cầu ba cổ 250 mL có gắn sinh

hàn. Hỗn hợp dung dịch xanh metylen có nồng độ xác định và lượng chất hấp phụ diatomit xác định được đưa vào bình cầu. Ở từng thời gian xác định, dung dịch được lấy ra lọc loại bỏ diatomit, nồng độ của xanh metylen được xác định bằng phương pháp đo quang trên máy 722N-VS. Spectrophotometer (Trung Quốc) ở bước sóng có độ hấp thụ cực đại $\lambda_m = 665 \text{ nm}$ [1, 3].

- Để nghiên cứu động học quá trình hấp phụ, mô hình động học hấp phụ tương tự bậc nhất (*pseudo first order equation*) và tương tự bậc hai (*pseudo second order equation*) được áp dụng [5].

Dạng tích phân của phương trình động học tương tự bậc nhất là:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1)$$

Trong đó k_1 (phút⁻¹) là hằng số tốc độ; q_e và q_t lần lượt là dung lượng hấp phụ (mg/g) ở thời điểm cân bằng và ở thời điểm t .

Dung lượng hấp phụ, q_t được tính theo phương trình

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) * V}{m} \text{ (mg/g)} \quad (2)$$

Mức độ hấp phụ F được tính theo phương trình $F = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} (\%)$, trong đó C_o và C_t (mg/L) lần lượt là nồng độ xanh metylen ở thời điểm ban đầu và thời điểm t . V và m lần lượt là thể tích dung dịch xanh metylen (L) và lượng diatomit (g) dùng cho mỗi lần hấp phụ. Giá trị q_e được tính như q_t ở thời điểm cân bằng.

Dạng tích phân của phương trình động học tương tự bậc 2 là:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

Trong đó k_2 là hằng số tốc độ; các đại lượng khác đã định nghĩa ở trên.

- Để nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ chúng tôi dùng hai phương trình đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến nhất là Langmuir và Freundlich [6].

Đẳng nhiệt Langmuir có dạng tuyến tính là:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

Trong đó q_m (mg/g) là dung lượng hấp phụ đơn lớp cực đại; b là tham số phương trình Langmuir.

Đẳng nhiệt Freundlich có dạng tuyến tính là:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} C_e \quad (5)$$

Trong đó K_F và n là các tham số của phương trình Freundlich.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

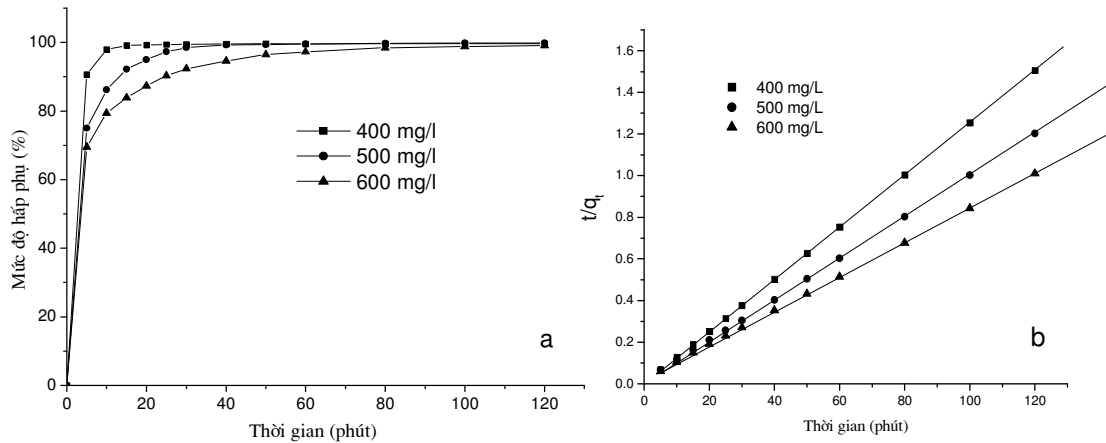
1. Ảnh hưởng của nồng độ xanh metylen ban đầu đến mức độ hấp phụ của diatomit

Hình 1a trình bày động học hấp phụ xanh metylen bằng diatomit ở các nồng độ ban đầu khác nhau. Kết quả cho thấy, diatomit có khả năng hấp phụ rất mạnh xanh metylen. Mức độ hấp phụ đạt ~ 100% sau 100 phút. Nồng độ ban đầu xanh metylen càng lớn thì tốc độ hấp phụ càng nhanh đạt bão hoà. Thời gian để quá trình hấp phụ xảy ra đạt bão hoà phụ thuộc vào nồng độ ban đầu. Trong khoảng nồng độ từ 400 - 600 mg/L thì thời gian đạt bão hoà là 100 phút. Các đường cong động học hấp phụ nhận được có hình dạng giống nhau. Quá trình hấp phụ xảy ra hai giai đoạn. Giai đoạn đầu (trong khoảng 20 phút) tốc độ hấp phụ xảy ra rất nhanh chiếm khoảng 70 - 80% còn giai đoạn 2 xảy ra chậm và tiến tới đạt cân bằng.

Động học hấp phụ xanh metylen lên diatomit có thể nghiên cứu bằng cách sử dụng các mô hình động học tương tự bậc 1 và bậc 2. Sự trùng khớp nhất giữa số liệu thực nghiệm và mô hình động học nào đó sẽ cung cấp những thông tin về mô hình động học của quá trình hấp phụ này. Hồi qui các số liệu thực nghiệm $\ln(q_e - q_t)$ và t theo phương trình (1); t/q_t và t theo phương trình (3). Giá trị của đoạn cắt trục tung và độ dốc của đường hồi qui cho phép tính toán các giá trị tham số của phương trình này. Hình 1b minh hoạ đồ thị mô hình động học tương tự bậc 2. Dung lượng hấp phụ cân bằng thực

nghiệm $q_{e,m}$ ở các nồng độ ban đầu khác nhau và các số liệu tham số động học tính toán từ phương trình hồi qui được trình bày ở bảng 1. Kết quả cho thấy mô hình tương tác hấp phụ hoá học tương tự bậc hai 2 cho mối quan hệ tuyến tính với hệ số tin cậy cao ($R^2 > 0,99$). Hơn thế

nữa, dung lượng hấp phụ cân bằng q_e tính toán từ phương trình động học tương tự bậc hai gần với $q_{e,m}$ hơn là các mô hình tương tự bậc nhất. Nên có thể kết luận rằng mô hình hấp phụ bậc 2 là mô tả tốt cho quá trình hấp phụ xanh metylen lên diatomit.



Hình 1: (a) Ảnh hưởng của nồng độ xanh metylen ban đầu đến mức độ hấp phụ của diatomit; (b) Động học hấp phụ tương tự bậc hai (dung dịch xanh metylen: 200 mL; diatomit: 1 g; nhiệt độ: 303 K)

Bảng 1: Các tham số động học của các mô hình tương tự bậc nhất và bậc hai

Nồng độ	400 mg/L ($q_{e,m} = 79,7$ mg/g)			500 mg/L ($q_{e,m} = 99,8$ mg/g)			600 mg/L ($q_{e,m} = 118$ mg/g)		
	R^2	K_1	q_e	R^2	K_1	q_e	R^2	K_1	q_e
Tương tự bậc 1	0,865	0,124	12,5	0,840	0,098	44,7	0,897	0,065	63,0
Tương tự bậc 2	R^2	k_2	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2	k_2	q_e
	1,000	0,065	80,00	0,999	0,008	101,01	0,999	0,003	121,9

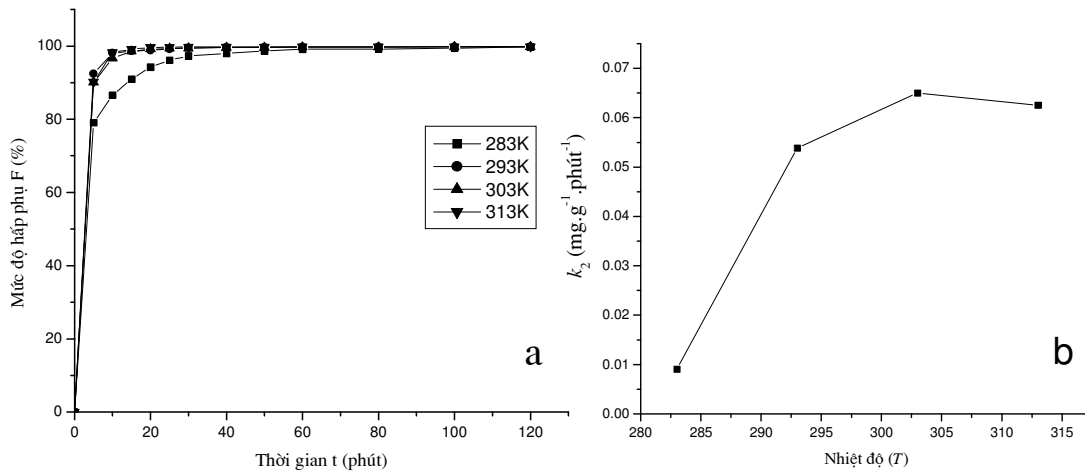
Ảnh hưởng của nhiệt độ đến mức độ hấp phụ xanh metylen của diatomit.

Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ nhằm cung cấp những thông tin như dung lượng hấp phụ cực đại, phương trình đẳng nhiệt mô tả thích hợp quá trình hấp phụ xanh metylen bằng diatomit.

Số liệu thực nghiệm nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ trình bày ở bảng 2. Từ số liệu này tính các giá trị q_e theo phương trình (2). Hồi qui các giá trị thực nghiệm ($C_e, C_e/q_e$) và ($\lg q_e, C_e$). Từ giá trị đoạn cắt với trục tung và độ dốc của các đường thẳng hồi qui ta tính được các tham số của phương trình Langmuir theo phương trình

(4) và Freundlich theo phương trình (5). Kết quả trình bày ở bảng 3. Nhận thấy rằng phương trình Langmuir có hệ số tương quan tuyến tính cao ($R^2 = 0,992$) hơn phương trình Freundlich, mặt khác giá trị thực q_{max} (128,2 mg/g) tính theo phương trình Langmuir của cũng gần với giá trị q_e (118,9 mg/L) thực nghiệm. Nên mô hình động học đẳng nhiệt Langmuir mô tả thích hợp với quá trình hấp phụ xanh methylene lên diatomit. Đáng chú ý là dung lượng hấp phụ cực đại xanh methylene bằng diatomite khá lớn (128,2 mg/g) so với dung lượng hấp phụ xanh metylen bằng than đá (33,6 mg/g) [3] và bằng

cám mỳ (~4 mg/g) [1].



Hình 2: (a) Ảnh hưởng của nhiệt độ đến mức độ hấp phụ; (b) Đồ thị tương quan k_2 và T

Bảng 2: Các điều kiện thí nghiệm nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ
(T = 303 K, thời gian hấp phụ: 120 phút)

STT	Nồng độ xanh metylen ban đầu C , mg/L	Thể tích dung dịch xanh metylen, V (mL)	Lượng diatomit, m (g)	Nồng độ xanh metylen đạt cân bằng, C_e (mg/L)
1	400	200	1,2	0,175
2	400	200	0,8	0,351
3	500	200	1,0	0,909
4	400	200	1,0	1,496
5	600	200	1,0	5,765
6	400	200	0,6	19,649
7	400	200	0,4	89,470
8	400	200	0,2	184,210

Bảng 3: Các tham số đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ xanh metylen trên diatomit

Mô hình Langmuir (phần tuyến tính)			Mô hình Freundlich (phần tuyến tính)		
b	q_m (mg/g)	R^2	n	K_F	R^2
3,391	128,2	0,992	8,038	91,47	0,946

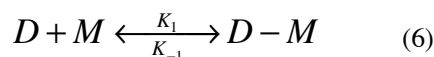
Ảnh hưởng của nhiệt độ đến mức độ hấp phụ trình bày ở hình 2a. Áp dụng mô hình động học hấp phụ bậc hai đối với mỗi nhiệt độ và tính được hằng số tốc độ hấp phụ với mỗi nhiệt độ khác nhau. Mối tương quan giữa hằng số tốc độ k_2 và

T trình bày ở hình 2b. Nhận thấy rằng khi nhiệt độ tăng từ 283 K đến 303 K hằng số tốc độ tăng. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ, thì giá trị k_2 có khuynh hướng giảm. Điều này có thể giải thích là do trong khoảng nhiệt độ thấp ban đầu từ 283 K đến 303 K, quá trình hấp phụ có thể là quá

trình hấp phụ hoá học, khi tiếp tục tăng nhiệt độ quá trình khuếch tán lại chiếm ưu thế nên giá trị của hằng số tốc độ bị giảm. Do điều kiện chúng tôi không thể nghiên cứu bản chất phản ứng hoá học bề mặt giữa xanh metylen và diatomit xảy ra như thế nào, nhưng có thể dự đoán là các phân tử xanh metylen tương tác hoá học với các tâm sắt trên bề mặt diatomit. Giả thiết hằng số tốc độ trong khoảng nhiệt độ từ 283 đến 303 K hấp phụ tuân theo phương trình Arrhenius $k_2 = k_0 e^{-E/RT}$ hay $\ln k_2 = \ln k_0 - E/RT$ với k_2 là hằng số tốc độ hấp phụ tương tự bậc 2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$); k_0 là hằng số Arrhenius không phụ thuộc nhiệt độ; E là năng lượng hoạt hóa (cal/mol), R là hằng số khí ($1,982 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) và T là nhiệt độ (K). Hồi qui tuyến tính các giá trị thực nghiệm $1/T$ và $\ln k_2$. Từ độ dốc của đường thẳng hồi qui, tính được năng lượng hoạt hóa $E = 16,9 \text{ kcal/mol}$. Giá trị năng lượng hoạt hóa tương đối lớn [7] khẳng định đây là quá trình hấp phụ hoá học.

Nhiệt động học quá trình hấp phụ cũng được nghiên cứu. Các tham số quá trình này bao gồm: biến thiên năng lượng tự do Gibbs (ΔG_0), biến thiên entalpy (ΔH_0) và biến thiên entropy (ΔS^0).

Giả sử quá trình hấp phụ xanh metylen lên diatomite theo phương trình:



Trong đó D và M ký hiệu lần lượt là diatomit và xanh metylen. K_1 và K_{-1} lần lượt là hằng số tốc độ của quá trình hấp phụ và giải hấp.

Hằng số cân bằng K_c được tính theo công thức $K_c = K_1/K_{-1} = C_{M,D}/C_{M,S}$ trong đó $C_{M,D}$ và $C_{M,S}$ lần lượt là nồng độ cân bằng của xanh metylen trên diatomit và trong dung dịch. Các nồng độ này biểu diễn bằng các phương trình $C_{M,D} = C_0(F)$ và $C_{M,S} = C_0(1-F)$ nên $K_c = F/(1-F)$.

Mặt khác ta cũng có $\Delta G = -RT \ln K_c = \Delta H - T\Delta S$ hay:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

Hồi qui tuyến tính các giá trị thực nghiệm ($\ln K_c, 1/T$) và từ độ dốc và đoạn cắt với trục tung tính được các tham số nhiệt động học theo phương trình (7). Kết quả tính toán các tham số nhiệt động học trình bày ở bảng 4.

Bảng 4: Các tham số nhiệt động học

$\Delta H, \text{kcal/mol}$	$\Delta G, \text{kcal/mol}$	$\Delta S, \text{kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
4,015	-3,667	0,035

Nhận thấy giá trị ΔH dương cho thấy đây là quá trình thu nhiệt điều này phù hợp với kết quả thí nghiệm đó là khi nhiệt độ tăng thì quá trình hấp phụ xảy ra nhanh hơn. Giá trị ΔG âm khẳng định đây là quá trình tự xảy ra. ΔS dương có thể giải thích là do xanh metylen khi bị hấp phụ lên bề mặt rắn-lỏng có độ phân tán đồng thời giữa hai pha cao hơn là trong dung dịch. Kết quả tính toán giá trị ΔS dương cũng tương đồng với kết quả của nhiều công bố nghiên cứu hấp phụ kim loại lên các vật rắn [8, 9].

IV - KẾT LUẬN

Quá trình hấp phụ xanh metylen bằng diatomit đã được nghiên cứu trên phương diện động học, đẳng nhiệt hấp phụ và nhiệt động học. Kết quả cho thấy diatomit có khả năng hấp phụ rất mạnh xanh metylen. Động học hấp phụ tuân theo mô hình tương tự bậc hai. Đây là quá trình hấp phụ hoá học trong vùng nhiệt độ thấp từ 283 đến 303 K. Các số liệu thực nghiệm hấp phụ tốt với mô hình đẳng nhiệt Langmuir hơn là Freundlich.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. O. Hamdaoui, M. Chiha. Act Chim. Slov., 54, 407 - 418 (2007).
2. A. Reif and H. S. Freeman. Environmental chemistry of dyes and pigments, A Wiley Interscience Publication (1996).
3. C. A. P. Almeida, C. Mahado, J. A. A. Flores, L. Fernando, N. A. Debacher. Characterization of mineral waste from coal

- mining used in the treatment of textile waste water, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, pp. 1-10 (2005).
4. Phan Đông Pha, Lê Thị Nghinh, Kiều Quý Nam, Nguyễn Xuân Huyền. Tạp chí Địa chất, loạt A, số 299, 3 - 4, 50 - 59 (2007).
 5. H. Izanloo and S. Nasserli. Iranian J. Env. Health Sci. Eng., Vol. 2(1), 33 - 43 (2005).
 6. T. S. Singh, B. Parikh and KK Pant. Water SA Vol 32, 49-54 (2006).
 7. J. M. Smith. Chemical Engineering kinetics, McGraw-Hill Book Company, 310-314 (1981).
 8. S. Goswami and U. C. Ghosh. Water SA, Vol. 21 (4), 595 - 602 (2005).
 9. X. S. Wang and Y. Qin. J. Process Biochemistry, 39, 2183 - 2191 (2004).