



## ỨNG DỤNG XỬ LÝ METYLEN BLUE BẰNG THAN HOẠT TÍNH ĐƯỢC ĐIỀU CHẾ TỪ HẠT MẮC CA VỚI TÁC NHÂN HOẠT HÓA KOH

**Đào Minh Trung\***

Trường Đại học Thủ Dầu Một

Ngày nhận bài: 05-6-2018, ngày nhận bài sửa: 21-9-2018, ngày duyệt đăng: 21-12-2018

### TÓM TẮT

Nghiên cứu vật liệu xử lý nước thải than hoạt tính sinh học được điều chế từ vỏ hạt mắc ca bằng tác nhân hoạt hóa KOH theo tỉ lệ 1KOH: 1than thông qua khảo sát các yếu tố ảnh hưởng về nhiệt độ và thời gian. Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ Metylen Blue (MB) ở nhiệt độ và thời gian tối ưu tương ứng 200°C và 60 phút của than hoạt tính cho thấy, với 1g than hoạt tính hấp phụ được 91,50mg Metylen Blue. Kết quả cho thấy hiệu suất xử lý màu Metylen Blue (MB) đạt 83,41% tương ứng với độ màu giảm từ 349,67 Pt-Co xuống còn 58 Pt-Co. Từ kết quả nghiên cứu trên cho thấy than hoạt tính sinh học được điều chế từ vỏ hạt mắc ca và hoạt hóa từ KOH có khả năng xử lý màu trong nước thải dệt nhuộm.

**Từ khóa:** than hoạt tính, vỏ mắc ca, hấp phụ màu Metylen Blue.

### ABSTRACT

#### *Study of Preparation Activated Carbon From Macadamia Nut Shells By Chemical Activation With KOH In Methylene Blue Treatment Application*

Study on bio-activated carbon of the treatment of wastewater process prepared from Macadamia nut shells by chemical activation with KOH in 1KOH:1coal ratio, investigated influencing factors on temperature and time. Research results on Methylene Blue (MB) adsorption at optimum temperature and time of 200°C and 60 minutes of activated carbon showed that, 1g of activated carbon adsorbed 91,50mg of Methylene Blue. Results showed that the efficiency of MB was 83,41% corresponding to the color reduction from 349,67Pt-Co to 58Pt-Co. Research results showed that bio-activated carbon prepared from Macadamia nut shells and KOH activation agent have the capable of color treatment in textile wastewater.

**Keywords:** Activated carbon, Macadamia nut shells, Methylene Blue adsorption.

### 1. Đặt vấn đề

Than hoạt tính được biết đến là một vật liệu có khả năng hấp phụ cao và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực bao gồm xử lý nước [1], [2]. Khả năng hấp phụ của than hoạt tính thường chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như đặc điểm kết cấu, nhóm chức bề mặt [3], diện tích bề mặt, hàm lượng tro... [4]. Trên thực tế, để sản xuất ra than hoạt tính người ta thường sử dụng 2 nguồn chính là than và phế phẩm nông nghiệp bao gồm than gáo dừa [5], vỏ trấu [6], than tre [7].

Tại Việt Nam trong những năm gần đây, mắc ca đang được trồng khá phổ biến ở vùng Tây Bắc và Tây Nguyên. Ước tính đến năm 2020, diện tích trồng mắc ca lên tới

\* Email: moitruongviet.trung@gmail.com

10.000 ha [8]. Theo Penoni (2011), mỗi tấn hạt mắc ca cho ra tới 700-770kg vỏ. Tuy nhiên, phần lớn vỏ được coi là một phế phẩm thải bỏ, chỉ một số ít được dùng làm nhiên liệu đốt [9], [10].

Theo kết quả nghiên cứu của Toles (1998), Bada (2015) và Xavier (2016) cho thấy, trong vỏ mắc ca có nhiều hoạt chất để làm than hoạt tính như: hàm lượng Carbon (47-49%) cao hơn lượng Carbon có trong tre (45,53%) [11] và tương đương với lượng Carbon trong gạo dứa 48,63% [5]. Ngoài ra, trong vỏ còn chứa hàm lượng Oxi 46,52%, Hidro 6,10%, Nito 0,36% và hàm lượng tro tương đối thấp chỉ 0,22% [12], điều này cho thấy hạt mắc ca có tiềm năng sản xuất thành than hoạt tính nhờ những đặc tính nêu trên.

Trong nghiên cứu này, than hoạt tính sinh học được làm từ vỏ mắc ca theo phương pháp hóa học sử dụng tác nhân KOH để hoạt hóa. Bên cạnh đó, than hoạt tính sinh học được nghiên cứu khảo sát khả năng hấp phụ của màu Metylen Blue trong nước thải dệt nhuộm.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Phương tiện nghiên cứu

- Đối tượng nghiên cứu: Metylen Blue ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ , 99%, Trung Quốc) có nồng độ 25mg/L (tương ứng 349,67 Pt-Co được xác định theo TCVN 6185:2005).

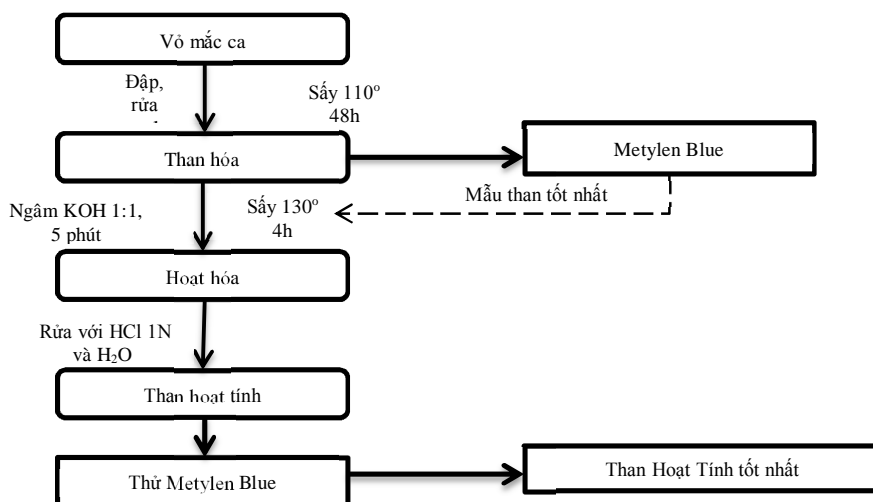
- Hóa chất nghiên cứu:  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  (Trung Quốc, 98%),  $KH_2PO_4$  (Trung Quốc, 98%), KOH (Trung Quốc, 96%). HCl 1N (Trung Quốc).

- Vật liệu nghiên cứu: Vỏ hạt mắc ca được thu hoạch tại tỉnh Lâm Đồng.

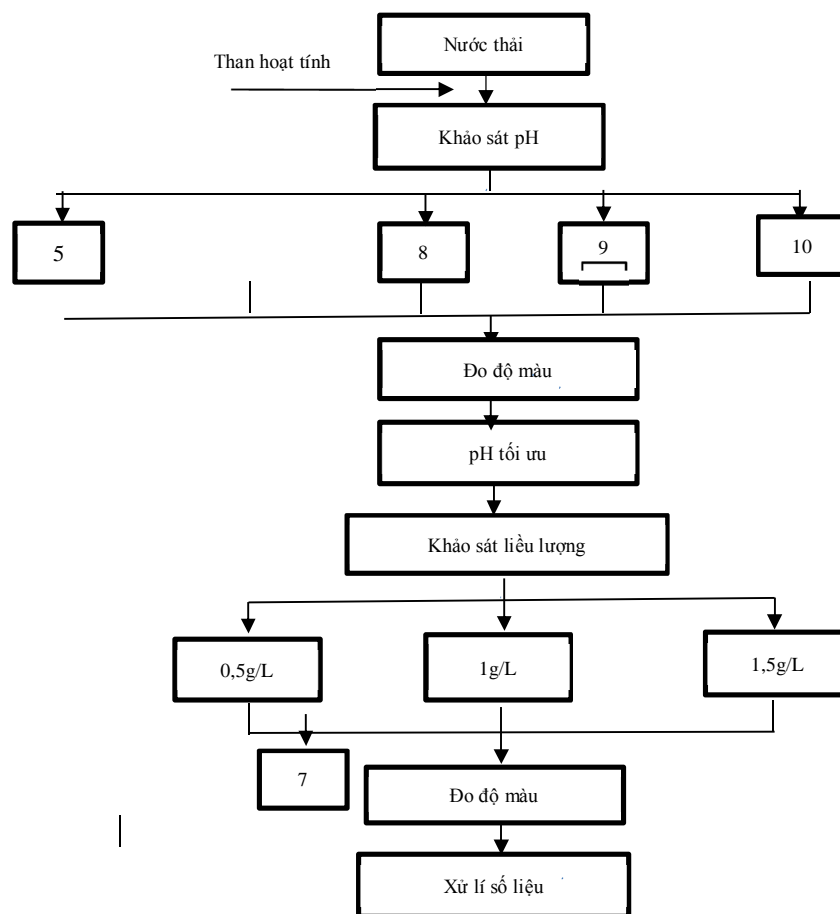
- Thiết bị nghiên cứu: Jartest được mô tả là một thiết bị gồm 6 cánh khuấy quay cùng tốc độ, nhờ hộp số tốc độ quay có thể điều chỉnh được. Cánh khuấy có dạng turbine gồm 01 bảng phẳng nằm trong cùng một mặt đứng, được đặt trong beaker dung tích 1 L có chia vạch đựng cùng một loại nước thải.

### 2.2. Bố trí thí nghiệm

#### a. Thí nghiệm 1. Điều chế than hoạt tính sinh học từ vỏ mắc ca



**Hình 2.1.** Sơ đồ bố trí thí nghiệm điều chế than hoạt tính  
b. Thí nghiệm 2. Khảo sát khả năng xử lý màu Metylen Blue



**Hình 2.2.** Sơ đồ bố trí thí nghiệm xử lý Metylen Blue bằng than hoạt tính

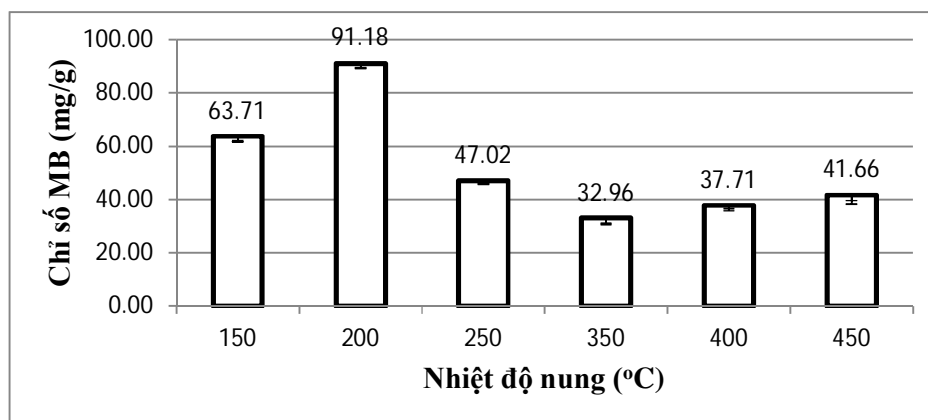
### 2.3. Các phương pháp đánh giá

- Xác định pH được đo trực tiếp bằng máy đo pH Mettler Toledo (2017).
- Xác định độ màu theo TCVN 6185:2005.
- Xác định sự quan sát bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electron microscope).
- Xác định nhóm chức trong phân tử bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại FT-IR (Fourier Transformation Infrared Spectrometer).
- Xác định chỉ số hấp phụ Metylen Blue theo tiêu chuẩn GB/T 12496.10 – 1999.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Kết quả điều chế than hoạt tính từ vỏ mắc ca

#### a. Khảo sát nhiệt độ thích hợp ảnh hưởng đến quá trình hoạt hóa



**Hình 3.1.** Kết quả xác định nhiệt độ tối ưu theo độ hấp phụ Metylen Blue

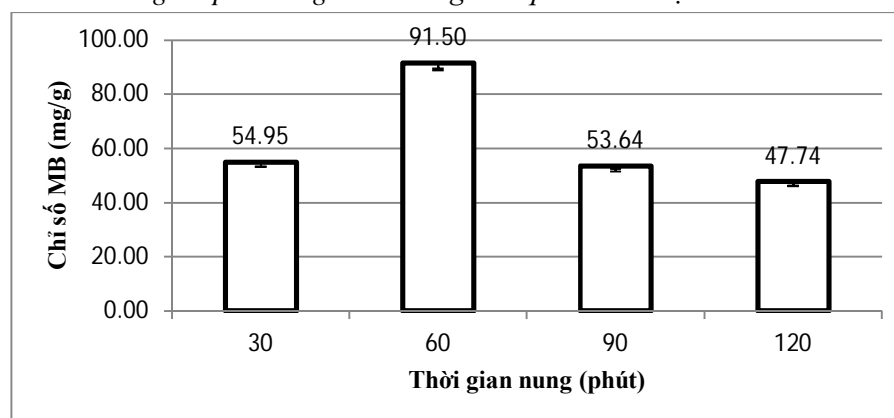
Kết quả nghiên cứu từ Hình 3.1 cho thấy trong khoảng nhiệt độ tăng dần từ 150-450°C và thời gian nung trong vòng 60 phút, độ hấp phụ MB đạt cao nhất tại nhiệt độ 200°C với liều lượng 91,18 mg MB/g than.

Kết quả nghiên cứu này có sự tương đồng với một số kết quả nghiên cứu [13] trước đây khi sử dụng vỏ tỏi để hấp phụ màu MB đạt hiệu quả 82,64mg/g hoặc kết quả nghiên cứu [14] sử dụng lá trà, đạt được độ hấp phụ tương đồng là 85,16mg/g.

Ngoài ra, kết quả nghiên cứu khảo sát khả năng hấp phụ MB của than hoạt tính mắc ca có độ hấp phụ tốt hơn so với các nghiên cứu như kết quả nghiên cứu [15] về vỏ trấu đạt 40,59mg/g; kết quả nghiên cứu [16] về khả năng hấp phụ MB của vỏ cam đạt 18,6mg/g hay kết quả nghiên cứu [17] về vật liệu tro bay đạt 75,52mg/g.

Vậy kết quả nghiên cứu xác định nhiệt độ tối ưu được tìm thấy tại 200°C là tiền đề để tiếp tục nghiên cứu khảo sát về thời gian nung than tốt nhất cho quá trình hoạt hóa than hoạt tính.

*b. Khảo sát thời gian phản ứng ảnh hưởng đến quá trình hoạt hóa*



**Hình 3.2.** Kết quả xác định thời gian nung tối ưu theo độ hấp phụ MB

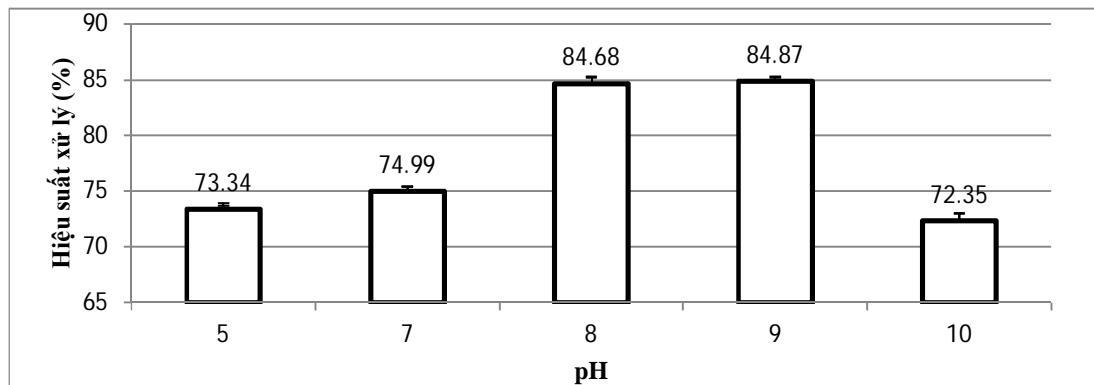
Kết quả nghiên cứu từ Hình 3.2 khảo sát thời gian nung trong khoảng thời gian từ 30, 60, 90, 120 phút ở nhiệt độ tối ưu 200°C cho thấy độ hấp phụ tăng dần từ 54,95mg/g (ở 30 phút) lên 91,5mg/g (ở 60 phút) và giảm dần xuống còn 47,74mg/g (ở 120 phút). Vậy kết quả nghiên cứu cho thấy ở nhiệt độ 200°C và thời gian nung trong vòng 60 phút là kết quả tốt nhất.

So với các kết quả nghiên cứu trước đây như kết quả nghiên cứu [18] khi sử dụng than hoạt tính điều chế từ phế phẩm cao su để loại bỏ MB cho kết quả hấp phụ của than đạt được độ hấp phụ 49mg/g; kết quả nghiên cứu [19] cho kết quả hấp phụ MB của than thạch anh và độ hấp phụ đạt 5,87mg/g hay kết quả nghiên cứu [20] báo cáo về vỏ ngũ cốc đạt độ hấp phụ tối đa đạt 26,3mg/g và theo kết quả nghiên cứu [21] đã nghiên cứu thành công về khả năng hấp phụ của lá cây phoenix có độ hấp phụ lên tới 89,7mg/g; theo báo cáo nghiên cứu [22] về khả năng loại bỏ màu MB của vỏ Hazelnut đạt 38,22mg/g. Qua các kết quả nghiên cứu của các tác giả cho thấy than hoạt tính có khả năng hấp phụ MB cao hơn so với các nghiên cứu trên.

Vậy than hoạt tính được hoạt hóa từ vỏ hạt mắc ca với độ hấp phụ tốt nhất đạt 91,5mg/g tại nhiệt độ 200°C và 60 phút.

### 3.2. Kết quả khảo sát khả năng xử lý của than hoạt tính trên màu Metylen Blue

#### a. Khảo sát pH thích hợp cho quá trình xử lý



**Hình 3.3.** Kết quả xác định sự ảnh hưởng của pH lên hiệu suất xử lý màu MB

Kết quả nghiên cứu [12] về khả năng hấp phụ màu MB từ vật liệu nghiên cứu và so với kết quả nghiên cứu từ Hình 3.3 cho thấy với khoảng pH dao động từ 5, 7, 8, 9, 10, hiệu suất xử lý đạt khá cao lần lượt là 73,34%; 74,99%; 84,68%; 84,87% và 72,35%. Qua đó, ta thấy tại khoảng giá trị pH = 9, đây là khoảng pH đạt hiệu suất xử lý cao nhất.

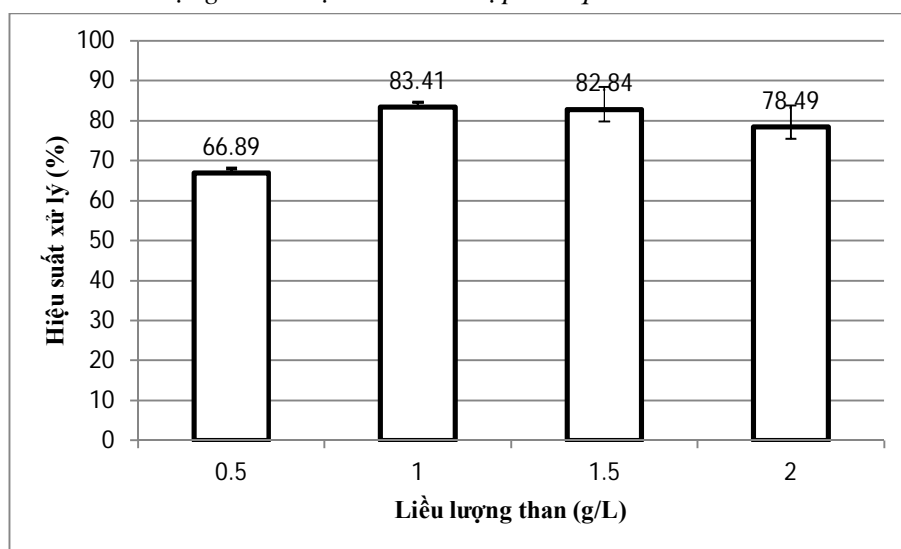
Theo báo cáo kết quả nghiên cứu [23] và kết quả nghiên cứu [24], đã giải thích sự ảnh hưởng của pH lên khả năng hấp phụ màu MB trên vật liệu than hoạt tính khi pH trong dung dịch được hiệu chỉnh thấp, khả năng xử lý màu của than hoạt động dựa trên sự proton hóa các nhóm chức của than và thông qua lực đẩy tĩnh điện, MB dễ dàng bị loại bỏ ra khỏi

dung dịch. Khi dung dịch đạt pH cao bề mặt của than sẽ bị tích điện cực âm do đó chúng dựa vào lực hút tĩnh điện và sự liên kết hydro để loại bỏ chất màu.

Kết quả nghiên cứu thu được có khả năng xử lý cao hơn so với các nghiên cứu trước như kết quả nghiên cứu than hoạt tính làm từ mùn cưa [25] cho thấy tại pH = 8, hiệu suất loại bỏ màu của mùn cưa chỉ đạt 74% và có sự tương đồng khi so sánh kết quả với kết quả nghiên cứu [20] khả năng hấp phụ của vỏ ngũ cốc đối với dung dịch có chứa màu MB, tại cùng khoảng pH, và hiệu suất xử lý của vỏ ngũ cốc đạt 84% xử lý màu.

Kết quả nghiên cứu cho thấy than hoạt tính được điều chế từ vỏ mắc ca có khả năng xử lý màu MB tốt nhất tại khoảng pH = 9 với khoảng liều lượng được nghiên cứu như sau.

*b. Khảo sát liều lượng than hoạt tính thích hợp cho quá trình xử lý*



**Hình 3.4.** Sơ đồ khảo sát ảnh hưởng của liều lượng lên hiệu suất xử lý màu MB

Kết quả nghiên cứu từ Hình 3.4 cho thấy, tại liều lượng 1g/L than phù hợp nhất để xử lý màu, kết quả xử lý đạt hiệu suất 84,37% cao hơn so với các liều lượng còn lại. Theo kết quả nghiên cứu [14] cho rằng kích cỡ lỗ rỗng và lượng than hoạt tính là hai yếu tố ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp thụ màu MB. Bằng cách làm tăng diện tích bề mặt vật liệu hấp thụ thì khả năng hấp thụ được tăng đáng kể.

So với một số nghiên cứu trước đây như kết quả nghiên cứu [7] cho thấy sau 30 phút xử lý hiệu suất xử lý MB của than hoạt tính từ mùn cưa chỉ đạt 35,8% khi sử dụng bằng tác nhân hoạt hóa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và chỉ đạt 22,8% khi sử dụng với tác nhân Formaldehyde. Điều này chứng minh rằng than hoạt tính được nghiên cứu trong bài này có khả năng xử lý tốt hơn so với một số nghiên cứu trước đây.

Qua đó cho thấy than hoạt tính được nghiên cứu điều chế từ vỏ hạt mắc ca có khả năng xử lý màu MB trong nước thải dệt nhuộm.

#### 4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu than hoạt tính sinh học được nghiên cứu điều chế thành công từ phế phẩm nông nghiệp là vỏ mắc ca bằng phương pháp hóa học sử dụng tác nhân KOH làm tác nhân hoạt hóa tại 200°C trong vòng 60 phút.

Độ hấp phụ MB đạt tới 91,5mg/g có thể chứng minh được than hoạt tính có khả năng xử lý màu nhuộm.

Kết quả xác định hai yếu tố ảnh hưởng lên hiệu suất cho thấy tại pH = 9 và lượng than thích hợp là 1g/L có thể xử lý đạt hiệu suất tới 83,41%.

❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Samorn Hirunpraditkoon., T. Nathaporn, R. Anotai and N. Kamchai, “Adsorption capacities of activated carbons prepared from Bamboo by KOH Activation,” *International Journal of Chemical*, 5, pp. 447-481, 2011.
- [2] Tzong-Horng L. and S.-J. W. W, “Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base- and acid-treated conditions,” *Journal of Hazardous Materials*, 171, pp. 693-703, 2009.
- [3] Yan-Juan Z., X. Zhen-Jiao, D. Zheng-Kang, L. Meng, and W. Yin, “Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derive from bamboo waste,” *Applied Surface Science*, 315, pp. 279-286, 2014.
- [4] A. Kwagher and J.S. Ibrahim, “Optimization of conditions for the preparation of activated carbon from mango nuts using HCl,” *American Journal of Engineering Research*, 2, pp. 74-85, 2013.
- [5] M. Kobya, “Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies,” *Bioresource technology*, 91, pp. 317-321, 2004.
- [6] N. S. Awwad, H. M. H. Gad, M. I. Ahmad and H.F. Aly, “Sorption of lanthanum and erbium from aqueous solution by activated carbon prepared from rice husk,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 81, pp. 593-599, 2010.
- [7] S. Y. Wang, M.H. Tsai, S.F. Lo and M.J. Tsai, “Effects of manufacturing conditions on the adsorption capacity of heavy metal ions by Makino bamboo charcoal,” *Bioresource Technology*, 99, pp. 7027-7033, 2008.
- [8] Bộ Nông Nghiệp và Phát triển Nông thôn, “Cây Mắc ca – hiện trạng và định hướng phát triển,” ed, 2015.

- [9] F. Caturla, M. Molina-Sabio and F. Rodriguez-Reinoso, "Preparation of activated carbon by chemical activation with  $ZnCl_2$ ," *Great Britain*, 29, pp. 999-1007, 1991.
- [10] A. C. Martins, O. Pezoti, A.L. Cazetta, K.C. Bedin, D.A.S Yamazaki, G.F.G. Bandoch, et al., "Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies," *Chemical Engineering Journal*, 260, pp. 291-299, 2015.
- [11] W. M. A. W. Daud and W. S. W. Ali, "Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell," *Bioresource Technology*, 93, pp. 63-69, 2004.
- [12] C. A. Toles, W. E. Marshall and M. M. Johns, "Phosphoric acid activation of nutshells for metals and organic remediation: process optimization," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, pp. 255-263, 1998.
- [13] B. H. Hameed and A.A. Ahmad, "Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass," *Journal of hazardous materials*, 164, pp. 870-875, 2009.
- [14] M. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud and Md. Rukanuzzaman, "Adsorptive removal of methylene blue by tea waste," *Journal of Hazardous Materials*, 164, pp. 53-60, 2009.
- [15] V. Vadivelan and K. V. Kumar, "Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk," *Journal of colloid and interface science*, 286, pp. 90-100, 2005.
- [16] G. Annadurai, R.S. Juang and D.J. Lee, "Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions," *Journal of hazardous materials*, 92, pp. 263-274, 2002.
- [17] P. Janos, H. Buchtova, and M. Rýznarová, "Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash," *Water research*, 37, pp. 4938-4944, 2003.
- [18] G. San Miguel, G.D. Fowler, and C.J. Sollars, "Adsorption of organic compounds from solution by activated carbons produced from waste tyre rubber," *Separation science and technology*, 37, pp. 663-676, 2002.
- [19] D. Kavitha and C. Namasivayam, "Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon," *Bioresource Technology*, 98, pp. 14-21, 2007.
- [20] R. Han, Y. Wang, P. Han, J. Shi, J. Yang and Y. Lu, "Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode," *Journal of Hazardous Materials*, 137, pp. 550-557, 2006.
- [21] R. Han, W. Zou, W. Yu, S. Cheng, Y. Wang and J. Shi, "Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves," *Journal of Hazardous Materials*, 141, pp. 156-162, 2007.
- [22] M. Doğan, H. Abak and M. Alkan, "Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by hazelnut shells: equilibrium, parameters and isotherms," *Water, air, and soil pollution*, 192, pp. 141-153, 2008.



- [23] M. Ghaedi, S. H. Heidarpour, S. N. Kokhdan, R. Sahraie, A. Daneshfar and B. Brazesh, "Comparison of silver and palladium nanoparticles loaded on activated carbon for efficient removal of Methylene blue: Kinetic and isotherm study of removal process," *Powder Technology*, 228, pp. 18-25, 2012.
- [24] B. Y. Gao, Q. Y. Yue, Y. Wang and W. Z. Zhou, "Color removal from dye containing wastewater by magnesium chloride," *Journal of Environmental Management*, 82, pp. 167-172, 2005.
- [25] V. K. Garg, M. Amita, R. Kumar, and R. Gupta, "Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste," *Dyes and pigments*, 63, pp. 243-250, 2004.