

DOI:10.22144/ctu.jvn.2023.035

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ METHYLENE BLUE TRONG NƯỚC CỦA VẬT LIỆU COMPOSITE TỔNG HỢP TỪ PHỤ PHẨM BÃ MÍA

Lương Huỳnh Vũ Thanh^{1*}, Hồ Hữu Lợi², Lê Phước Pha², Đặng Huỳnh Giao¹ và Cao Lưu Ngọc Hạnh¹

¹Khoa Kỹ thuật hóa học, Trường Bách khoa, Trường Đại học Cần Thơ

²Sinh viên khóa 44 ngành Công nghệ kỹ thuật hóa học, Trường Bách khoa, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Lương Huỳnh Vũ Thanh (email: lhvthanh@ctu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 14/10/2022

Ngày nhận bài sửa: 31/10/2022

Ngày duyệt đăng: 03/11/2022

Title:

Evaluate the adsorption ability of Methylene Blue in water using composite materials synthesized from sugarcane bagasse by-product

Từ khóa:

Bã mía, cellulose, chitosan, hạt, hấp phụ

Keywords:

Adsorption, bead, cellulose, chitosan, sugarcane bagasse

ABSTRACT

This study aimed to synthesize bead adsorbent and evaluate its adsorption performance to methylene blue by the influence of various factors such as pH, time and concentration. The results of thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, specific surface area analysis and surface potential revealed that the materials were successfully synthesized, with the typical groups of chitosan and of alginate. The adsorbent bead adsorbed Methylene blue with a yield of $85.33 \pm 0.85\%$ corresponding to adsorption capacity of 4.27 mg/g at optimal conditions of pH 8, adsorption time of 3 hours and concentration of 10 ppm. The adsorption of Methylene blue followed Freundlich isotherm model, the Pseudo-second order model and was a physical adsorption process.

TÓM TẮT

Nghiên cứu được thực hiện với mục tiêu là tổng hợp vật liệu hấp phụ dạng hạt và đánh giá khả năng hấp phụ Methylene blue trong nước của vật liệu với sự ảnh hưởng bởi các yếu tố: pH, thời gian, nồng độ. Kết quả của phân tích nhiệt trọng lượng, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier, hiển vi điện tử quét, diện tích bề mặt riêng và điện tích bề mặt cho thấy vật liệu được tổng hợp thành công, có các nhóm chức đặc trưng của chitosan và của sodium alginate. Hạt vật liệu hấp phụ Methylene blue với hiệu suất $85,33 \pm 0,85\%$ ứng với dung lượng 4,27 mg/g ở các điều kiện tối ưu pH 8, thời gian hấp phụ 3 giờ và nồng độ 10 ppm. Quá trình hấp phụ Methylene blue tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich, có động học hấp phụ giả định bậc 2 và là quá trình hấp phụ vật lý.

1. GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, vấn đề ô nhiễm môi trường ở Việt Nam cũng như các nước trên thế giới đang là chủ đề nhận được rất nhiều sự quan tâm. Trong đó, ô nhiễm nguồn nước đã và đang ngày càng trở nên nghiêm trọng hơn. Môi trường nước được xem là nguồn sống của mọi sinh vật và nguồn

nước sạch không phải là vô tận nhưng lại đang bị tác động mạnh mẽ bởi sự phát triển của các ngành công nghiệp, có thể kể đến như: chế biến thực phẩm, chất kích thích và bảo vệ thực vật, luyện kim, cao su, sơn. Đặc biệt là ngành công nghiệp dệt nhuộm. Cùng với sự phát triển là vấn đề ô nhiễm môi trường phát sinh từ quá trình sản xuất. Lượng nước thải trong công

đoạn dệt nhuộm và nấu tẩy ở hầu hết các nhà máy, xí nghiệp dệt nhuộm chứa rất nhiều chất độc hại như kim loại, thuốc nhuộm, có độ kiềm cao, độ màu lớn (Yaseen & Scholz, 2019). Thuốc nhuộm thường có cấu trúc bền khó phân hủy sinh học, có độc tính cao đối với con người và động thực vật (Vadivelan & Kumar, 2005). Lượng thuốc nhuộm dư sau công đoạn nhuộm vượt 8,2 lần QCVN 13-MT:2015/BTNMT (Phượng & Lâm, 2018). Một trong những thuốc nhuộm phổ biến có trong công nghiệp dệt nhuộm là Methylene Blue (MB) - là hợp chất hữu cơ mang màu có nguồn gốc tổng hợp. Ảnh hưởng của nước thải dệt nhuộm đối với nguồn nước và sức khỏe con người là rất đáng quan ngại (Tara et al., 2020; Moorthy et al., 2021).

Hiện nay, việc xử lý các phẩm màu hữu cơ có thể kể đến một số phương pháp như phương pháp keo tụ - tạo bông, phương pháp trao đổi ion, phương pháp hấp phụ, phương pháp oxi hóa và xúc tác quang. Trong đó, phương pháp hấp phụ được sử dụng phổ biến nhất bởi phương pháp mang lại hiệu quả cao, dễ thực hiện (Tan et al., 2021). Hiện nay ở Việt Nam đã có nhiều nghiên cứu các vật liệu có khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ trong nước nói chung và MB nói riêng như như sử dụng than hoạt tính từ vỏ hạt Mắc Ca được biến tính bằng KOH (Trung, 2018), biochar từ tính (Trinh & Phuong, 2020), vật liệu nano Cu₂O đính TiO₂ nanotubes (Pham et al., 2017), vật liệu từ tính khung cơ kim CuBDC@Fe₃O₄ (Long, 2020), và vật liệu tổ hợp chitosan - SiO₂ (Ngọc et al., 2019).

Bên cạnh các vật liệu hấp phụ phổ biến hiện nay, những vật liệu được biến tính từ cellulose được chứng minh là có khả năng hấp phụ MB trong nước với nhiều nhóm chức có khả năng hấp phụ như acid hóa cellulose từ cây đay bằng HCl (Chan et al., 2015), hoặc tạo ra các vật liệu tổ hợp của cellulose với polyacrylamide (Zhou et al., 2014), graphene oxide (Chen et al., 2016), carbon hoạt tính (Somsesta et al., 2020) và tất cả các vật liệu này đều cho thấy khả năng loại bỏ MB ra khỏi nước là rất tốt. Bên cạnh đó, một vài nghiên cứu về việc sử dụng bã mía biến tính để loại bỏ MB cũng được báo cáo, như Utomo et al. (2015) đã biến tính bã mía với CaCl₂ và NaOH để loại MB trong nước. Kết quả cho thấy bã mía biến tính với NaOH có dung lượng hấp phụ MB là 13,0 mg/g lớn hơn biến tính với CaCl₂ là 10,9 mg/g. Nghiên cứu này cũng chỉ ra rằng bã mía không biến tính có khả năng loại bỏ MB tốt hơn biến tính với CaCl₂ nhưng không tốt so với biến tính bằng NaOH. Năm 2020, Andrade Siqueira et al. (2020) cũng có kết quả loại bỏ MB bằng bã mía không biến tính tương tự như kết quả của Utomo và cộng sự.

Tuy nhiên, các nghiên cứu trên đều tạo ra vật liệu có kích thước bé dẫn đến khó thu hồi, ít tiềm năng ứng dụng trong công nghiệp.

Bên cạnh đó, một vài bài báo về vật liệu hấp phụ dạng hạt có kích thước milimet như sự kết hợp của than hoạt tính và alginate (Alamin et al., 2021) đã cho dung lượng hấp phụ cực đại lên đến 769 mg/g khi nồng độ đầu của MB trong nước là 400 mg/L. Một nghiên cứu của Vijayalakshmi et al. (2014) đã tạo ra hạt vật liệu tổ hợp của cellulose, nanochitosan và sodium alginate với cellulose nguồn gốc từ chuối, và ứng dụng loại bỏ ion Pd(II) trong nước (Vijayalakshmi et al., 2017). Tuy nhiên, cho đến thời điểm hiện tại cellulose từ nguồn phụ phẩm bã mía kết hợp với chitosan từ phụ phẩm vỏ tôm chưa được nghiên cứu kết hợp để tạo nên một vật liệu có khả năng xử lý ô nhiễm phẩm nào hữu cơ nhằm giảm thiểu ô nhiễm môi trường, cũng như nâng cao giá trị kinh tế, tận dụng nguồn phụ phế phẩm nông nghiệp. Trong nghiên cứu này, hạt vật liệu hấp phụ composite của cellulose, chitosan và alginate (CC-SA) sẽ được tổng hợp và đánh giá khả năng hấp phụ chất màu MB trong nước.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Chitosan, acetic acid, sodium alginate, hydroxychloric acid, sodium hydroxide, Methylene Blue được cung cấp từ công ty hóa chất Xilong (Trung Quốc). Tất cả các hóa chất được sử dụng mà không cần tinh chế thêm, nước cất được sử dụng như là dung môi trong suốt quá trình thí nghiệm.

2.2. Tổng hợp vật liệu composite CC-SA

2.2.1. Tổng hợp vật liệu composite CC-SA

Bã mía được thu hồi từ xe nước mía trên địa bàn thành phố Cần Thơ. Cellulose được thu hồi từ bã mía theo phương pháp của Hokkanen et al. (2016). Vật liệu composite CC-SA được tổng hợp theo quy trình sau: phân tán 0,3 g cellulose vào 25 mL dung dịch chitosan 3% (w/w). Hỗn hợp được khuấy với tốc độ 1.000 vòng/phút trong 30 phút cho đến khi hỗn hợp đồng nhất. Tiếp theo, hỗn hợp trên được nạp vào ống tiêm và nhỏ từng giọt vào 100 mL dung dịch NaOH 0,5 M, hỗn hợp được giữ yên trong trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, hạt được rửa nhiều lần với nước cất cho đến pH trung tính. Cuối cùng, hạt được ngâm trong dung dịch SA 2% trong 2 giờ. Sau đó, hạt được lọc và sấy khô đến khối lượng không đổi.

2.2.2. Phân tích tính chất vật liệu

Vật liệu composite CC-SA được tiến hành phân tích các liên kết của vật liệu sau tổng hợp được xác định thông qua phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) bằng thiết bị MIR/NIR Frontier (PerkinElmer, Inc.). Hình thái học của vật liệu xúc tác được xác định thông qua kính hiển vi điện tử quét kết hợp trường nhiễu xạ (FE-SEM) bằng thiết bị Hitachi S-4800 (Japan Electron Co.). Bên cạnh đó, phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) model SF của Mettler Toledo cũng được sử dụng để xác định sự thay đổi trọng lượng của vật liệu theo nhiệt độ. Diện tích bề mặt riêng Brunauer-Emmett-Teller (BET) và đường kính lỗ xốp của hạt vật liệu được xác định thông thiết bị 201A, hãng Porous Materials Inc-Mỹ. Điểm đẳng điện (PZC) của vật liệu trong nghiên cứu này được xác định bằng phương pháp được mô tả trong nghiên cứu của Mohmood và cộng sự (Mohmood, et al., 2011).

2.3. Quá trình hấp phụ MB bằng vật liệu composite CC-SA

Quá trình hấp phụ được tiến hành bằng cách sử dụng 100 mL dung dịch MB với nồng độ đầu $C_0 = 10$ ppm. Cho 0,2 g vật liệu vào dung dịch MB được cố định pH và tiến hành lắc trong khoảng thời gian nhất định ở tốc độ 100 rpm ở nhiệt độ phòng. Sau khi hấp phụ, hạt được gạn khỏi dung dịch, nồng độ MB còn lại trong dung dịch được đo mật độ quang bằng thiết bị đo quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis (Evolution 60S UV-Visible Spectrophotometer) ở bước sóng 665 nm. Từ giá trị mật độ quang, hiệu suất phân hủy MB sẽ được tính theo công thức:

$$H = \frac{C_0 - C_c}{C_0} \cdot 100\%$$

Trong đó:

H% là hiệu suất hấp phụ MB

C_0 là nồng độ MB ban đầu (mg/L)

C_c là nồng độ MB sau hấp phụ (mg/L)

Các yếu tố pH (2, 4, 6, 8 và 10), thời gian hấp phụ (1, 3, 6, 9, 12, 18 và 24 h) và nồng độ đầu của MB (5, 10, 15, 20 và 25 ppm) sẽ được khảo sát đánh giá khả năng hấp phụ MB của vật liệu composite CC-SA.

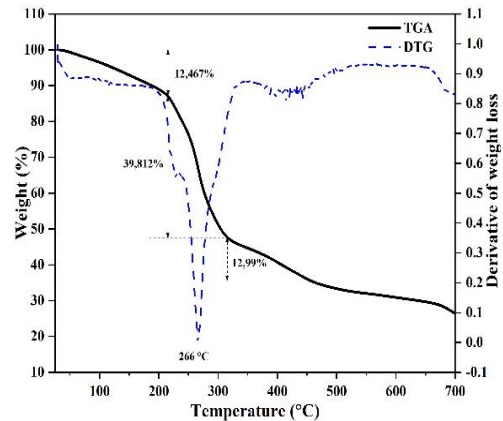
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng tính chất vật liệu

3.1.1. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của hạt vật liệu composite CC-SA được biểu diễn ở Hình 1.

Đường cong TGA biểu thị 4 giai đoạn suy giảm khối lượng. Ở giai đoạn 1, độ sụt giảm khối lượng là 12,467% ở trong khoảng nhiệt độ từ 25–213°C, khối lượng bị mất là do sự bay hơi của nước vật lý và sự phân hủy của lignin. Giai đoạn 2 từ 213–313°C do sự phá hủy các liên kết glycoside của solidum alginate (SA) tương ứng với sự đứt chuỗi mạch SA (Flores-Hernández et al., 2021) và sự phân hủy của các mắt xích polymer của chitosan (CTS) (Peniche-Covas et al., 1993) làm giảm 39,812% khối lượng. Giai đoạn 3 từ 313–465°C giảm 12,99% do sự phân hủy của cellulose ở nhiệt độ 315°C (Yang et al., 2007). Giai đoạn cuối từ 465°C đến 700°C do sự chuyển hóa của SA thành Na_2CO_3 (Soares et al., 2004; Flores-Hernández et al., 2021). Kết quả TGA của hạt vật liệu composite CC-SA đã cho thấy sự hiện diện của các thành phần cellulose, chitosan và alginate trong vật liệu sau tổng hợp.

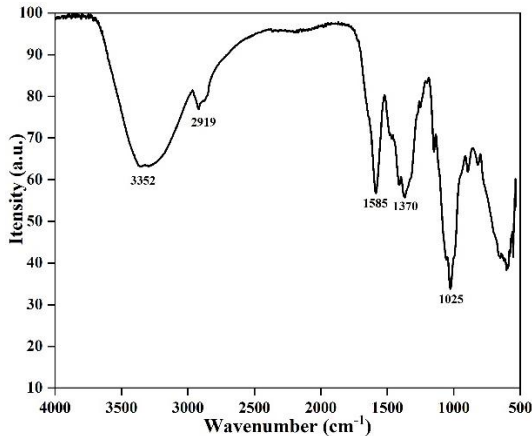


Hình 1. Biểu đồ TGA và DTG của vật liệu composite CC-SA

3.1.2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Phổ FTIR của hạt vật liệu CC-SA được trình bày ở Hình 2. Ở bước sóng tại 3352 cm^{-1} được hình thành do sự chồng chéo của các mũi đặc trưng cho dao động giãn dài của các nhóm $-O-H$, $-N-H$ (Mokhtari et al., 2021). Dao động giãn dài của liên kết $-C-H$ được xác định tại bước sóng 2919 cm^{-1} . Bước sóng ở 1665 và 1415 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm amide bậc I và nhóm $-COO^-$ bất đối xứng không được tìm thấy trong mẫu vật liệu có thể do ảnh hưởng của chồng chéo từ các mũi bước sóng của hợp chất ban đầu, trong khi đó các bước sóng dịch chuyển xuống số sóng thấp hơn 1665 cm^{-1} thành 1585 cm^{-1} và 1415 cm^{-1} thành 1370 cm^{-1} . Từ kết quả trên có thể nhận định rằng có sự tương tác giữa các nhóm amino của CTS với nhóm carboxyl của SA (Mousa et al., 2016). Tuy nhiên, tương tác giữa các nhóm chức gây ra sự chồng chéo của các mũi

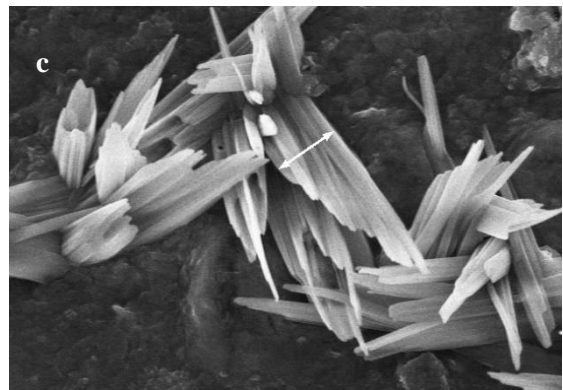
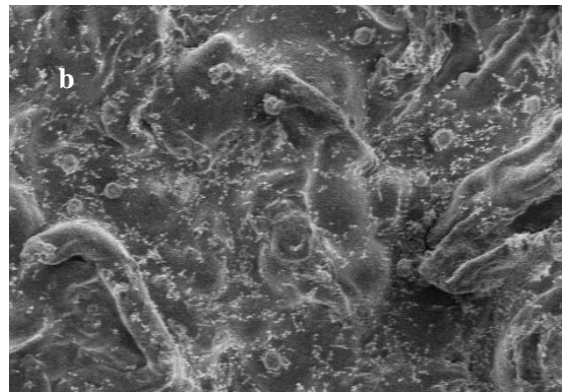
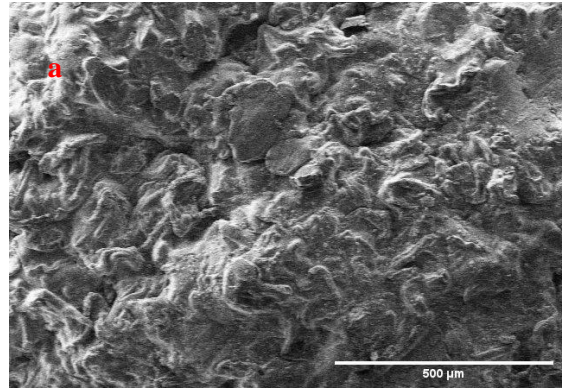
nên việc chứng minh sự hình thành liên giữa nhóm amino của CTS và nhóm carboxyl của SA chưa được thỏa đáng vì tỉ lệ của SA rất thấp so với CTS trên bề mặt phân cách hoặc do tương tác nhiều liên kết (liên kết hydro và liên kết tĩnh điện) (Sankalia et al., 2007). Mũi xuất hiện tại vị trí 1025 cm^{-1} đặc trưng cho dao động dẫn dài của C-O-C trong cấu trúc saccharide của CTS (Ibitoye et al., 2018).



Hình 2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của vật liệu composite SS-SA

3.1.3. FE-SEM

Kết quả phân tích bề mặt vật liệu CC-SA được đánh giá qua Hình 3. Trong đó, Hình 3a là bề mặt vật liệu ở độ phóng đại x100, có thể quan sát sau quá trình sấy hạt co rút lại làm xuất hiện nhiều rãnh lớn và bề mặt rất gồ ghề, điều này làm tăng diện tích bề mặt thuận lợi cho MB gắn vào tâm hấp phụ. Ở hình 3b, ở độ phóng đại lớn hơn giúp dễ dàng quan sát thấy nhiều vết chấm li ti nhỏ bám trên bề mặt của hạt, tập trung nhiều hơn ở các rãnh, bề mặt xuất hiện nhiều rãnh và các khối lồi lõm với kích thước dao động vài chục micromet. Điều này có thể do SA sau khi liên kết với nhóm NH_3^+ của CTS, sau quá trình sấy bị kết tinh lên trên bề mặt hạt CC-SA. Ở hình 3c, ở độ phóng đại x20.000, hình dáng của tinh thể Alginate có thể được quan sát rõ hơn, cũng như các vết nứt xuất hiện trên bề mặt vật liệu. Hình 3c còn cho thấy bề mặt mà SA gắn lên gồ ghề có dạng vảy phù hợp với một số công bố trước đây về hạt CTS (Sankalia et al., 2007; Hydari et al., 2012), điều này giúp tạo ra nhiều vị trí hấp phụ MB. Bên cạnh đó, ở độ phóng đại x20.000 giúp quan sát được các tinh thể SA hình thành trên nền hạt CC-SA, cho thấy vật liệu đã phủ SA thành công, nhằm làm tăng độ bền hóa lý và hỗ trợ hấp phụ dựa trên lực tương tác tĩnh điện.

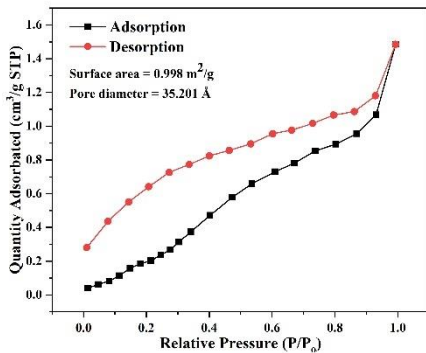


Hình 3. Ảnh FE-SEM của bề mặt vật liệu CC-SA ở các độ phóng đại: a) x100; b) x500; c) x20,000

3.1.4. Diện tích bề mặt riêng (BET)

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định bằng đường đẳng nhiệt hấp phụ theo lý thuyết BET (Brunauer-Emmett-Teller) nhằm xác định không chỉ diện tích bề mặt mà còn thể tích và đường kính lỗ xốp thông qua quá trình đẳng nhiệt hấp phụ-nhả hấp phụ với khí N_2 . Kết quả phân tích diện tích bề mặt hạt vật liệu CC-SA được trình bày ở Hình 4 và cho thấy khả năng giải hấp của vật liệu tốt hơn so với hấp phụ. Qua số liệu đo được diện tích bề mặt của vật liệu là $0,998\text{ m}^2/\text{g}$, so với một số nghiên cứu khác

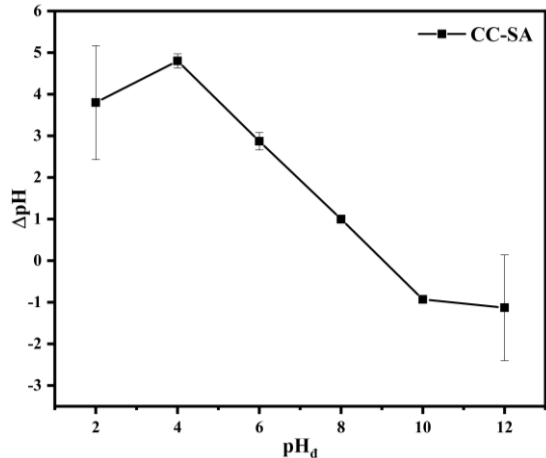
thì hạt vật liệu tổng hợp được này có diện tích bề mặt nhỏ hơn nhiều, do đặc thù hình dạng hạt và được sấy ở nhiệt độ 60°C trong thời gian dài sẽ không tạo ra nhiều lỗ xốp so với sấy thăng hoa. Đường kính lỗ xốp trung bình là 35,201 Å, vật liệu thuộc vào loại mao quản trung bình (mesoporous) có kích thước từ 2 – 50 nm (Danewalia et al., 2021). Kích thước lỗ mao quản thuộc loại mesopore có thể dễ dàng hấp phụ MB do phân tử MB có chiều dài từ 13,82 Å đến 14,47 Å và chiều rộng khoảng 9,5 Å (Jia et al., 2018). Do hạt CC-SA có kích thước lớn, kích thước lỗ mao quản phân bố từ lớn đến nhỏ dần theo chiều từ ngoài và trong hạt, nên muốn đạt được hiệu suất hấp phụ cao thì cần thời gian dài để các phân tử MB⁺ khuếch tán vào các lỗ mao quản.



Hình 4. Đường cong hấp phụ và nhả hấp phụ khí N₂ của vật liệu CC-SA

3.1.5. Điện tích bề mặt của vật liệu CC-SA

Điện tích bề mặt hạt vật liệu được đánh giá và kết quả thu được ở Hình 5 cho thấy sự thay đổi điện tích bề mặt của hạt CC-SA từ dương sang âm theo chiều tăng dần của pH. Hình 5 cho thấy điểm đẳng điện của vật liệu CC-SA là 9,04. Bề mặt vật liệu sẽ chuyển dần sang tích điện dương khi pH < 9,04 và tích điện âm khi pH > 9,04. Từ đó có thể dự đoán rằng ở pH < 9,04 vật liệu hấp phụ tốt các anion, pH > 9,04 vật liệu hấp phụ tốt cation (MB⁺) nên có thể dự đoán rằng các ion MB⁺ có khả năng bị hấp phụ bởi bề mặt hạt vật liệu của khi pH ≥ 9,04. Ở pH 2 hạt vật liệu vẫn giữ kích thước hình cầu, điều này chứng tỏ SA đã được phủ thành công, SA đã bảo vệ CTS không tan trong môi trường acid (Sankalia et al., 2007).

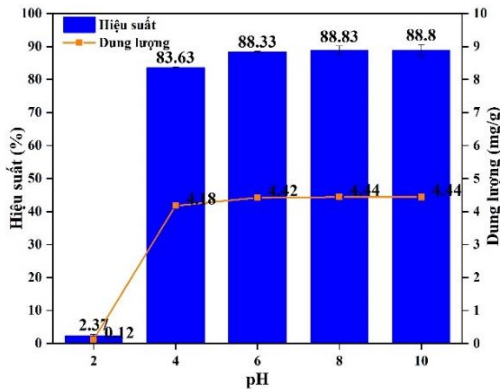


Hình 5. Điện tích bề mặt của các hạt CC-SA

3.2. Quá trình hấp phụ MB bằng vật liệu composite CC-SA

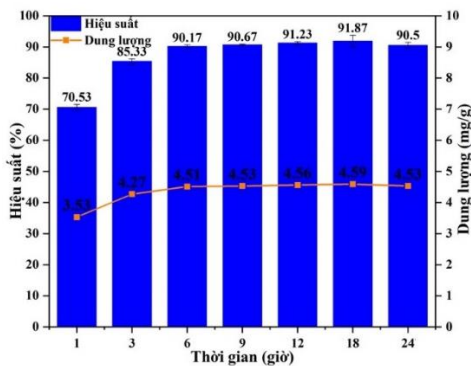
3.2.1. Ảnh hưởng của pH

Về cơ bản, MB khi phân ly trong nước sẽ tạo ra MB⁺. Khi ở pH > 7 điện tích âm trên bề mặt vật liệu sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ. Cụ thể, khi pH tăng dần từ 2 – 10 thì hiệu suất hấp phụ tăng (Hình 6). Tuy nhiên ở pH 2 hạt vật liệu hầu như không có khả năng hấp phụ, hiệu suất chỉ đạt 2,37% do sự hấp phụ cạnh tranh của H⁺ và MB⁺ đối với các nhóm chức mang điện tích âm của vật liệu. Ở các giá trị pH 4, 6, 8 và 10, hiệu suất hấp phụ MB lần lượt là 83,63±0,23%, 88,33±0,25%, 88,83±1,36% và 88,80±1,82%, không có sự thay đổi lớn về hiệu suất hấp phụ chỉ dao động dưới 5%. Mặc dù ở pH 4 là môi trường acid, nhưng khả năng hấp phụ của hạt vẫn rất tốt. Điều này chứng tỏ bên cạnh sự tương tác tĩnh điện giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ mà còn ảnh hưởng do lực Van der Waals của các đại phân tử cấu tạo nên hạt và lực hút này có thể cạnh tranh với proton ở môi trường acid (Mohammed et al., 2016). Theo Quy chuẩn Việt Nam (QCVN 24:2009/BTNMT) có quy định chung về quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp đối với nguồn nước tiếp nhận được dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt (loại A) và không dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt (loại B) có quy định giá trị pH nằm trong khoảng 6–9 (Phượng & Lâm, 2018). Vì thế, giá trị pH 8 được chọn để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tiếp theo đến quá trình hấp phụ MB bằng vật liệu CC-SA.



Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ MB của vật liệu CC-SA. (t = 24 h, C₀ = 10 ppm, m = 0,2 g, V = 100 vòng/phút, T = 30 °C)

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian



Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ MB của vật liệu CC-SA. (pH 8, C₀ = 10 ppm, m = 0,2 g, V = 100 vòng/phút, T = 30 °C)

Nghiên cứu ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ MB theo thời gian được trình bày trong Hình 7. Kết quả cho thấy quá trình cân bằng hấp phụ ở hạt vật liệu CC-SA diễn ra trong khoảng 6 giờ và hiệu suất hấp phụ đạt được 90,17±0,46%. Các tâm hấp phụ được bão hòa một phần trong khoảng 1 đến 3 giờ tiếp xúc và cân bằng hoàn toàn đạt được sau 6 giờ (Melo, et al., 2018). Quá trình hấp phụ kể từ sau 6 giờ, cụ thể là từ 9 đến 24 giờ hiệu suất và dung lượng hấp phụ không có sự thay đổi đáng kể. Từ biểu đồ Hình 7 có thể quan sát được đường cong của dung lượng hấp phụ đã không tăng trong khoảng thời gian hấp phụ từ 9 đến 24 giờ.

Quá trình hấp phụ của dung dịch thuốc nhuộm đối với vật liệu rắn có lỗ xốp diễn ra theo các giai đoạn sau (Dabrowski, 2001). Giai đoạn đầu tiên là sự dịch chuyển của các phân tử MB từ dung dịch đến bề mặt bên ngoài của chất hấp phụ. Giai đoạn thứ hai và thứ ba liên quan đến sự khuếch tán của các phân tử MB qua bề mặt dung dịch hoặc chất rắn,

hình thành các liên kết giữa các phân tử MB và các tâm hấp phụ khu trú trên bề mặt chất hấp phụ (bề mặt bên trong của các hạt vật liệu). Cuối cùng, sự khuếch tán và thẩm thấu của các phân tử MB vào các lỗ xốp diễn ra. Sự khuếch tán như vậy được tăng cường khi các lỗ rỗng thông với nhau (Dąbrowski, 2001; Melo et al., 2018).

3.2.3. Động học hấp phụ MB

Phương trình động học biểu kiến bậc 1 dạng tuyến tính được biểu diễn như sau:

$$\ln(q_e - q_t) - \ln q_e = -k_1.t$$

$$\text{Hay } \ln(q_e - q_t) = -k_1.t + \ln q_e$$

Xây dựng đồ thị $\ln(q_e - q_t)$ theo t

Phương trình động học bậc 2 dạng tuyến tính được biểu diễn như sau:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Xây dựng đồ thị $t.q_t^{-1}$ theo t

Trong đó:

q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g)

q_t là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t (mg/g)

k_1 (1/giờ) và k_2 (g/mg.giờ) là hằng số vận tốc giả định bậc 1 và bậc 2

Kết quả các tham số của phương trình phản ứng giả định bậc 1 và bậc 2 của quá trình hấp phụ MB bằng vật liệu composite CC-SA được trình bày ở Bảng 1. Kết quả cho thấy rằng hệ số hồi quy tuyến tính R² của phương trình giả định bậc một là 0,9393 và q_e là 0.7779 mg/g, thấp hơn so với thực nghiệm. Điều này cho thấy quá trình hấp phụ MB của vật liệu CC-SA theo động học hấp phụ giả định bậc 1 là chưa phù hợp. Hệ số hồi quy tuyến tính R² của phương trình giả định bậc 2 rất cao (R² = 0,9998) và q_e của phương trình giả định bậc 2 ($q_e = 37,59$ mg/g) cao hơn so với q_e thực nghiệm. Điều này cho thấy quá trình hấp phụ MB của vật liệu CC-SA tuân theo động học giả định bậc 2.

Với hệ số góc phương trình biểu kiến bậc 2, a = 0,2183 là tương đối bé cho thấy khả năng hấp phụ MB của vật liệu khá tốt. Dựa vào Bảng 1, với hệ số góc càng nhỏ thì khả năng phản ứng khử càng nhanh. Khi hệ số góc càng nhỏ thì sẽ kéo theo t/qt sẽ nhỏ theo. Mà qt tỉ lệ nghịch với t/qt cho nên khi hệ số góc nhỏ sẽ làm tăng tốc độ xử lý MB của vật liệu. Vì thế việc xác định các phương trình động học rất quan trọng trong quá trình hấp phụ MB. Từ đó,

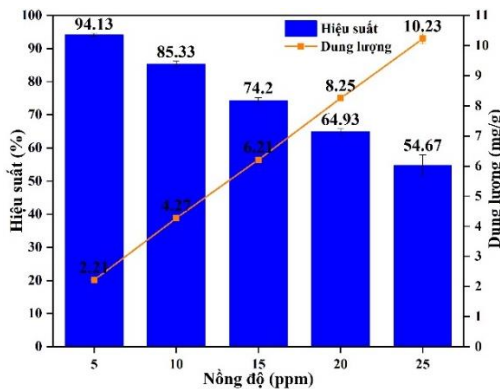
dự đoán khả năng hấp phụ MB của vật liệu là nhanh hay chậm.

Bảng 1. Các tham số phương trình giả định bậc 1 và bậc 2

Thông số	Bậc 1	Bậc 2
a	-0,2537	0,2183
b	-0,2511	0,0266
q _e (mg/g)	0,7779	37,59
k ₁ (1/p)	0,2537	-
k ₂ (g/mg.p)	-	0,0032
R ²	0,9393	0,9998

3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ MB

Kết quả hấp phụ MB ở các nồng độ từ 5 đến 25 ppm được trình bày trong Hình 8. Biểu đồ cho thấy khi tăng nồng độ dung dịch MB từ 5 đến 25 ppm thì hiệu suất hấp phụ giảm từ 94,13±0,4% còn 54,67±3,3%, nhưng dung lượng hấp phụ lại tăng từ 2,21±0,02 mg/g lên 10,23±0,17 mg/g. Chi tiết như sau: khi tăng nồng độ C₀ từ 5 lên 10 ppm thì hiệu suất giảm còn 85,33±0,85% nhưng dung lượng hấp phụ lại tăng đến 4,27±0,04 mg/g. Ở C₀ = 15 ppm hiệu suất giảm còn 74,20±1,04% nhưng dung lượng hấp phụ đạt được là 6,21±0,06 mg/g, tăng khoảng 45% so với C₀ = 10 ppm. Mặc dù hiệu suất hấp phụ giảm khi tăng C₀, tuy nhiên dung lượng hấp phụ lại tăng từ 2,21±0,02 đến 10,23±0,17 mg/g. Tăng gấp 4,6 lần ứng với C₀ = 5 ppm và C₀ = 25 ppm. Dung dịch ở nồng độ thấp có lượng phân tử thuốc nhuộm ít hơn so với dung dịch có nồng độ cao, dẫn đến dung dịch có gradient nồng độ nhỏ góp phần làm cho việc khuếch tán các phân tử thuốc nhuộm MB vào trong hạt chậm hơn so với dung dịch ở nồng độ cao. Tuy nhiên, do có hàm lượng phân tử thuốc nhuộm ít nên dẫn đến hiệu suất hấp phụ của dung dịch loãng cao hơn so với dung dịch có nồng độ cao (Mohammed et al., 2016).



Hình 8. Ảnh hưởng của nồng độ MB đến khả năng hấp phụ MB của vật liệu CC-SA. (pH 8, t = 3 h, m = 0,2 g, V = 100 vòng/phút, T = 30 °C)

3.2.5. Đẳng nhiệt hấp phụ MB

Một trong những thông số chủ yếu đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu là xác định mối quan hệ giữa dung lượng hấp phụ với nồng độ chất bị hấp phụ trong điều kiện cân bằng và ở nhiệt độ không đổi. Với kết quả thu được từ ảnh hưởng của nồng độ đầu, tiến hành nghiên cứu cân bằng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Kết quả các tham số đẳng nhiệt hấp phụ theo hai mô hình trên được trình bày trong Bảng 2.

Kết quả ở Bảng 2 cho thấy mô hình đẳng nhiệt Freundlich có hệ số hồi quy tuyến tính (R² = 0,9498) cao hơn so với Langmuir (R² = 0,8801). Theo mô hình Langmuir thì với K_L = 0,1774 (L/mg) nằm trong khoảng 0 < K < 1, có nghĩa quá trình hấp phụ là thuận lợi và thuận nghịch (Hydari et al., 2012). Đối với mô hình Freundlich thì khi n = 6,18 hay 1/n = 0,1618 thì quá trình hấp phụ là khá tốt do hệ số góc của đường thẳng là thấp. Hệ số hồi quy tuyến tính của mô hình Freundlich cao cho thấy rằng quá trình hấp phụ MB bằng hạt vật liệu CC-SA tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich. Chứng tỏ quá trình hấp phụ mang tính thuận nghịch, năng lượng hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất và vật liệu hấp phụ có thể hấp phụ đa lớp (Myers, 2002).

Bảng 2. Các tham số đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình Langmuir và Freundlich

Thông số	Langmuir	Freundlich
K _L	0,1774	-
q _{max}	22,83	-
K _F	-	1,794
n	-	6,18
R ²	0,8801	0,9498

Mô hình đẳng nhiệt Dubinin–Radushkevich cũng được áp dụng để cơ chế hấp phụ là hóa học hay vật lý. Bên cạnh đó, nó còn được ứng dụng để dự đoán hai thông số quan trọng là dung lượng hấp phụ và năng lượng hấp phụ tự do (Atar et al., 2012). Kết quả sự phụ thuộc của lnq_e vào β² ở Dubinin – Radushkevich xác định được các hằng số đẳng nhiệt. Hằng số năng lượng hấp phụ được xác định là 1,159 kJ/mol cho thấy tương tác yếu giữa MB với vật liệu CC-SA, hay nói cách khác quá trình hấp phụ vật lý là cơ chế hấp phụ chính trong nghiên cứu này (Kuśmierek & Świątkowski, 2015).

4. KẾT LUẬN

Trong bài nghiên cứu này, hạt vật liệu composite CC-SA đã được tổng hợp thành công với cellulose thu hồi từ bã mía được kết hợp với chitosan và sodium alginate. Các phương pháp phân tích như

FTIR, TGA cho thấy vật liệu được tổng hợp thành công với nhiệt độ phân hủy 266 °C, có sự tương tác giữa chitosan và alginate được thể hiện qua các giao động liên kết đặt trung. Hạt vật liệu CC-SA có đường kính hạt khoảng 1 mm, bề mặt gồ ghề, có nhiều khe rãnh, lỗ xốp. Hạt vật liệu CC-SA đã hấp phụ MB với hiệu suất $85,33 \pm 0,85\%$ ứng với dung

lượng 4,27 mg/g ở các điều kiện tối ưu pH 8, thời gian hấp phụ 3 giờ và nồng độ MB 10 ppm. Ngoài ra, vật liệu không những hấp phụ tốt MB mà có tiềm năng hấp phụ tốt các loại chất thải khác.

LỜI CẢM ƠN

Đề tài này được tài trợ bởi Trường Đại học Cần Thơ, Mã số: T2022-12.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Alamin, N. U., Khan, A. S., Nasrullah, A., Iqbal, J., Ullah, Z., Din, I. U., Muhammad, N., & Khan, S. Z. (2021). Activated carbon-alginate beads impregnated with surfactant as sustainable adsorbent for efficient removal of methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, 176, 233-243. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.017>
- Andrade Siqueira, T. C., Zanette da Silva, I., Rubio, A. J., Bergamasco, R., Gasparotto, F., Aparecida de Souza Paccola, E., & Ueda Yamaguchi, N. (2020). Sugarcane bagasse as an efficient biosorbent for methylene blue removal: kinetics, isotherms and thermodynamics. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(2), 526. <https://doi.org/10.3390/ijerph17020526>
- Atar, N., Olgun, A., & Wang, S. (2012). Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: batch and fixed-bed system studies. *Chemical Engineering Journal*, 192, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.067>
- Chan, C. H., Chia, C. H., Zakaria, S., Sajab, M. S., & Chin, S. X. (2015). Cellulose nanofibrils: a rapid adsorbent for the removal of methylene blue. *RSC Advances*, 5(24), 18204-18212. <https://doi.org/10.1039/C4RA15754K>
- Chen, L., Li, Y., Hu, S., Sun, J., Du, Q., Yang, X., Ji, Q., Wang, D., & Xia, Y. (2016). Removal of methylene blue from water by cellulose/graphene oxide fibres. *Journal of experimental Nanoscience*, 11(14), 1156-1170. <https://doi.org/10.1080/17458080.2016.1198499>
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Danewalia, S. S., & Singh, K. (2021). Bioactive glasses and glass-ceramics for hyperthermia treatment of cancer: state-of-art, challenges, and future perspectives. *Materials Today Bio*, 10, 100100. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2021.100100>
- Flores-Hernández, C. G., Cornejo-Villegas, M. D. L. A., Moreno-Martell, A., & Del Real, A. (2021). Synthesis of a Biodegradable Polymer of Poly (Sodium Alginate/Ethyl Acrylate). *Polymers*, 13(4), 504. <https://doi.org/10.3390/polym13040504>
- Hokkanen, S., Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2016). A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, 91, 156-173. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>
- Hydari, S., Sharififard, H., Nabavinia, M., & reza Parvizi, M. (2012). A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium. *Chemical Engineering Journal*, 193, 276-282. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.057>
- Ibitoye, E. B., Lokman, I. H., Hezmee, M. N. M., Goh, Y. M., Zuki, A. B. Z., & Jimoh, A. A. (2018). Extraction and physicochemical characterization of chitin and chitosan isolated from house cricket. *Biomedical Materials*, 13(2), 025009. <https://doi.org/10.1088/1748-605X/aa9dde>
- Jia, P., Tan, H., Liu, K., & Gao, W. (2018). Removal of methylene blue from aqueous solution by bone char. *Applied Sciences*, 8(10), 1903. <https://doi.org/10.3390/app8101903>
- Kuśmierk, K., & Świątkowski, A. (2015). The influence of different agitation techniques on the adsorption kinetics of 4-chlorophenol on granular activated carbon. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 116(1), 261-271. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0889-1>
- Long, Đ. T. (2020). Vật liệu CuBDC từ tính: Tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng xử lý chất màu xanh methylen. *Journal of Science and Technology-IUH*, 44(02). <https://doi.org/10.46242/jst-iuh.v44i02.567>
- Mahmood, T., Saddique, M. T., Naeem, A., Westerhoff, P., Mustafa, S., & Alum, A. (2011). Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(17), 10017-10023. <https://doi.org/10.1021/ie200271d>
- Melo, B. C., Paulino, F. A., Cardoso, V. A., Pereira, A. G., Fajardo, A. R., & Rodrigues, F. H. (2018). Cellulose nanowhiskers improve the methylene blue adsorption capacity of chitosan-g-poly

- (acrylic acid) hydrogel. *Carbohydrate Polymers*, 181, 358-367.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.079>
- Mohammed, N., Grishkewich, N., Waeijen, H. A., Berry, R. M., & Tam, K. C. (2016). Continuous flow adsorption of methylene blue by cellulose nanocrystal-alginate hydrogel beads in fixed bed columns. *Carbohydrate Polymers*, 136, 1194-1202.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.099>
- Mokhtari, A., Sabzi, M., & Azimi, H. (2021). 3D porous bioadsorbents based on chitosan/alginate/cellulose nanofibers as efficient and recyclable adsorbents of anionic dye. *Carbohydrate Polymers*, 265, 118075.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118075>
- Moorthy, A. K., Rathi, B. G., Shukla, S. P., Kumar, K., & Bharti, V. S. (2021). Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected freshwater microalgae. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 82, 103552.
<https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103552>
- Mousa, N. E., Simonescu, C. M., Pătescu, R. E., Onose, C., Tardei, C., Culiță, D. C., Oprea, O., Patroi, D., & Lavric, V. (2016). Pb²⁺ removal from aqueous synthetic solutions by calcium alginate and chitosan coated calcium alginate. *Reactive and Functional Polymers*, 109, 137-150.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.11.001>
- Myers, A. L. (2002). Thermodynamics of adsorption in porous materials. *AIChE journal*, 48(1), 145-160. <https://doi.org/10.1002/aic.690480115>
- Ngọc, T. Q., Nguyen, H. T. T., & Thang, V. N. (2019). Investigation of methylene blue adsorption capacity of porous chitosan particles. *Science & Technology Development Journal-Engineering and Technology*, 2(SI2), SI21-SI30.
<https://doi.org/10.32508/stdjet.v2iSI2.467>
- Peniche-Covas, C., Argüelles-Monal, W., & San Román, J. (1993). A kinetic study of the thermal degradation of chitosan and a mercaptan derivative of chitosan. *Polymer Degradation and Stability*, 39(1), 21-28.
[https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90120-8](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90120-8)
- Pham, V. V., Nguyen, T. C., Le, H. V., & Cao, T. M. (2017). Synthesis and evaluation of the methylene blue removal ability of Cu₂O nanoparticles/TiO₂ nanotubes heterostructure. *Science and Technology Development Journal-Natural Sciences*, 1(T4), 115-122.
<https://doi.org/10.32508/stdjns.v1iT4.498>
- Phượng, N. T. T & Lâm, N. H. (2018). Nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh để loại bỏ thành phần hữu cơ và độ màu trong nước thải dệt nhuộm. *Tạp chí Môi trường, số Chuyên đề IV*, 63-69.
- Sankalia, M. G., Mashru, R. C., Sankalia, J. M., & Sutariya, V. B. (2007). Reversed chitosan-alginate polyelectrolyte complex for stability improvement of alpha-amylase: Optimization and physicochemical characterization. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 65(2), 215-232.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2006.07.014>
- Soares, J. D. P., Santos, J. E., Chierice, G. O., & Cavaleiro, E. T. G. (2004). Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt. *Eclética Química*, 29, 57-64. <https://doi.org/10.1590/S0100-46702004000200009>
- Somsesta, N., Sricharoenchaikul, V., & Aht-Ong, D. (2020). Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: equilibrium and kinetic studies. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122221.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122221>
- Tan, Y., Wang, X., Xiong, F., Ding, J., Qing, Y., & Wu, Y. (2021). Preparation of lignin-based porous carbon as an efficient adsorbent for the removal of methylene blue. *Industrial Crops and Products*, 171, 113980.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113980>
- Tara, N., Siddiqui, S. I., Rathi, G., Chaudhry, S. A., & Asiri, A. M. (2020). Nano-engineered adsorbent for the removal of dyes from water: A review. *Current Analytical Chemistry*, 16(1), 14-40.
<https://doi.org/10.2174/1573411015666190117124344>
- Trinh, T. D., & Phuong, N. T. H. (2020). Synthesis of Magnetic Biochar and Their Application for the Treatment of Methylene Blue in Water. *VNU Journal of Science: Natural Sciences And Technology*, 36(1), 9-19.
<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4939>
- Trung, Đ. M. (2018). Khảo sát khả năng xử lý Methylene Blue bằng than Mắc-ca được hoạt hóa bằng hóa chất KOH. *Tạp chí Khoa học – Trường ĐHSPTP HCM*, 15(12), 43-51.
- Utomo, H. D., Phoon, R. Y. N., Shen, Z., Ng, L. H., & Lim, Z. B. (2015). Removal of methylene blue using chemically modified sugarcane bagasse. *Natural resources*, 6(04), 209. 10.4236/nr.2015.64019.
- Vadivelan, V., & Kumar, K. V. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of colloid and interface science*, 286(1), 90-100.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007>
- Vijayalakshmi, K., Devi, B. M., Latha, S., Gomathi, T., Sudha, P. N., Venkatesan, J., & Anil, S. (2017). Batch adsorption and desorption studies on the removal of lead (II) from aqueous solution using nanochitosan/sodium alginate/microcrystalline cellulose beads.

- International journal of Biological Macromolecules*, 104, 1483-1494.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.120>
- Vijayalakshmi, K., Gomathi, T., & Sudha, P. N. (2014). Preparation and characterization of nanochitosan/sodium alginate/microcrystalline cellulose beads. *Der Pharmacia Lettre*, 6(4), 65-77.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International journal of environmental science and technology*, 16(2), 1193-1226.
<https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>
- Zhou, C., Wu, Q., Lei, T., & Negulescu, I. I. (2014). Adsorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/cellulose nanocrystal nanocomposite hydrogels. *Chemical Engineering Journal*, 251, 17-24.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.034>