

TỔNG HỢP VẬT LIỆU THAN HOẠT TÍNH TỪ BÃ CÀ PHÊ VÀ ALGINATE ỨNG DỤNG XỬ LÝ CHẤT MÀU CONGO RED TRONG NƯỚC

SYNTHESIZING ADSORBENT FROM ACTIVATED CARBON FROM SPENT COFFEE GROUNDS AND ALGINATE TO REMOVE CONGO RED FROM AQUEOUS SOLUTION

Lương Huỳnh Vũ Thanh^{1*}, Nguyễn Ngọc Thu², Nguyễn Thị Kim Thyên², Lê Thành Phú², Lê Trần Lan Trinh²

¹Trường Bách khoa, Trường Đại học Cần Thơ, Việt Nam

²Sinh viên khóa 45 Ngành Công Nghệ Kỹ thuật Hóa học, Trường Bách khoa, Trường Đại học Cần Thơ, Việt Nam

*Tác giả liên hệ / Corresponding author: lhwthanh@ctu.edu.vn

(Nhận bài / Received: 17/6/2023; Sửa bài / Revised: 14/9/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 16/9/2023)

Tóm tắt - Nghiên cứu này thực hiện với mục tiêu tổng hợp vật liệu hấp phụ dạng hạt gồm than hoạt tính điều chế từ bã cà phê và alginate (AC@AL). Khả năng hấp phụ Congo red trong nước được đánh giá bởi các yếu tố: pH, thời gian, nồng độ, khối lượng. Các đặc tính của vật liệu được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) cho thấy AC@AL đã được tổng hợp thành công. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy, hạt AC@AL có đường kính trung bình $0,18 \pm 0,12$ mm, bề mặt gồ ghề, có nhiều khe rãnh, lỗ xốp. Diện tích bề mặt riêng (BET) của hạt AC@AL là $251,439$ m²/g và đường kính lỗ xốp $97,26$ Å thuộc dạng mesoporous. Hạt AC@AL hấp phụ Congo red trong nước với hiệu suất $90,6 \pm 0,85\%$ ở điều kiện tối ưu pH 2, thời gian 2 h và nồng độ đầu 20 ppm. Quá trình hấp phụ Congo red trên AC@AL tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich, động học hấp phụ giả định bậc 2 và là hấp phụ vật lý.

Từ khóa - Alginate; bã cà phê; Congo Red; hấp phụ; than hoạt tính.

1. Đặt vấn đề

Trong những năm qua, các vấn đề môi trường liên quan đến các hoạt động công nghiệp đã được chú ý ngày càng nhiều. Đặc biệt trong ngành công nghiệp nhuộm, các nhà máy thải ra môi trường một lượng lớn nước thải có màu đậm chứa nhiều chất ô nhiễm và nồng độ muối cao [1]. Lượng hóa chất này được tạo ra trong các bước chuẩn bị thuốc dệt khác nhau. Thuốc nhuộm hữu cơ ngay cả khi ở nồng độ thấp cũng ảnh hưởng đến đời sống sinh vật và hệ sinh thái, hơn thế nữa một số thuốc nhuộm là chất gây ung thư và gây đột biến [1]. Do đó, cần phải tìm ra phương pháp và phương tiện để loại bỏ thuốc nhuộm trong nước thải, và hấp phụ là một phương pháp tiêu biểu nhất trong các phương pháp xử lý vì hiệu quả và kinh tế cao trong xử lý nước thải có chứa thuốc nhuộm azo [2]. Đặc biệt, các chất hấp phụ được tổng hợp từ các nguồn phụ phẩm đang nhận được nhiều sự quan tâm chú ý do nhu cầu vật liệu ngày càng tăng với các tính năng như khả năng tái tạo, khả năng phân hủy sinh học và tận dụng được nguồn phụ phẩm sẵn có nâng cao giá trị kinh tế [2].

Than hoạt tính được sản xuất từ các nguyên liệu tự nhiên bằng cách than hóa và xử lý tiếp. Trong quá trình này, một vài thành phần chuyển hóa thành khí và bay hơi khỏi nguyên liệu ban đầu tạo thành các lỗ trống xốp (mao

Abstract - The study aimed to synthesize the adsorbent consisting of activated carbon derived from coffee spent and sodium alginate (AC@AL). The adsorption capacity of Congo red in water was assessed by factors: pH, time, concentration, and mass. The results of thermogravimetric analysis (TGA), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) showed that AC@AL beads were successfully synthesized. Images of scanning electron microscopy (SEM) showed that AC@AL beads had an average diameter of 0.18 ± 0.12 mm, a rough surface with many grooves and pores. The specific surface area (BET) of AC@AL was 251.493 m²/g and the pore diameter was mesopore with a value of 97.26 Å. AC@AL beads adsorbed Congo red in water with a yield of $90.6 \pm 0.85\%$ at optimal conditions of pH 2, adsorption time of 2h, and initial concentration of 20ppm. The Congo red adsorption process using AC@AL followed the Freundlich adsorption isotherm model, pseudo-second-order kinetic models, and was a physical adsorption process.

Key words - Activated carbon; adsorption; alginate; Congo Red; spent coffee grounds.

quần). Hiện nay trên thị trường, than hoạt tính được bán dưới 3 dạng: Than hoạt tính dạng bột, than hoạt tính dạng hạt, dạng than hoạt tính cải tiến (dưới áp suất cao), thường là viên [2]. Các hợp chất cellulose-lignin tuy có hàm lượng carbon thấp nhưng lại tạo được than hoạt tính có diện tích bề mặt riêng lớn ($700 - 1400$ m².g), độ xốp cao, có thể dùng phương pháp hoạt hóa để điều chế [2]. Tuy nhiên, than hoạt tính dạng bột lại rất khó tách khỏi nước sau quá trình xử lý. Vì thế, cần một tác nhân giúp kết nối các hạt than hoạt tính thành viên có kích thước lớn hơn và ổn định trong suốt quá trình xử lý chất ô nhiễm. Nổi bật trong số đó là alginate (AL), một chất có khả năng phân hủy sinh học, không độc hại và khả năng tạo gel dễ dàng trong dung dịch Ca²⁺. Bên cạnh đó, nó còn được sử dụng để tạo thành liên kết ngang giúp tăng đáng kể diện tích bề mặt hấp phụ [3].

Mục đích chính của nghiên cứu này là tổng hợp vật liệu dạng hạt có kích thước milimet, đi từ nguồn nguyên liệu phụ phẩm bã cà phê sẵn có, thân thiện với môi trường. Đồng thời nâng cao giá trị kinh tế của sản phẩm tổng hợp. Bên cạnh đó, lí do để kết hợp than hoạt tính với Alginate là để có thể dễ dàng thu hồi, tái sử dụng vật liệu sau các lần sử dụng mở ra định hướng mới ứng dụng vật liệu hấp phụ ở quy mô công nghiệp.

¹ College of Engineering, Can Tho University, Vietnam (Luong Huynh Vu Thanh)

² Student of Course 45 of Chemical Engineering Program, College of Engineering, Can Tho University, Vietnam (Nguyen Ngoc Thu, Nguyen Thi Kim Thyen, Le Thanh Phu, Le Tran Lan Trinh)

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu và hóa chất

Bã cà phê được thu tại quán cà phê Highland đường 3/2 thành phố Cần Thơ, Sodium alginate (>95%) được sản xuất bởi công ty Shanghai Zhanyun. Các hóa chất: Calcium chloride (>96%), Sodium hydroxide (96%), Phosphoric acid (95÷98%), Ethanol (99,5%), Potassium chloride (>99,5%) và Congo Red (>85%) được cung cấp bởi công ty Xilong scientific Co.,Ltd. Nước cất dùng làm dung môi trong nghiên cứu này được cung cấp bởi Phòng thí nghiệm Ứng dụng Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Cần Thơ.

2.2. Tổng hợp than hoạt tính

Sau khi thu gom, bã cà phê được rửa nhiều lần với nước cất. Tiếp đó, được đem sấy ở nhiệt độ 50°C trong vòng 48 h. Đây là giai đoạn làm sạch cơ bản giúp loại bỏ các tạp chất. Bã cà phê khô (20 g) được ngâm tẩm trong 60 mL dung dịch phosphoric acid trong 2 h để tạo thành huyền phù đặc. Huyền phù này được phân tán 1 h trong bể siêu âm, sau đó được đem sấy khô ở 110°C trong 24 h. Sau đó, tiến hành nung 1 h ở 650°C. Cuối cùng than hoạt tính từ bã cà phê được đem nghiền và rây để đồng nhất kích thước thu được các hạt có đường kính 50 μm [4].

2.3. Tổng hợp hạt vật liệu AC@AL

Đầu tiên, phân tán một lượng alginate vào nước cất ở nhiệt độ phòng, khuấy trong 30 phút để được đồng nhất hoàn toàn (hỗn hợp I). Cùng lúc đó, lấy **a** g than hoạt tính hòa tan vào một lượng nước cất nhất định và tiến hành đánh siêu âm trong 15 phút (hỗn hợp II). Sau đó, trộn hai hỗn hợp vào nhau và khuấy trong 90 phút. Hạt vật liệu than hoạt tính@alginate (AC@AL) được tổng hợp bằng cách cho hỗn hợp này vào ống tiêm và nhỏ từng giọt vào dung dịch CaCl_2 **b** %. Giữ hạt vật liệu than hoạt tính/alginate trong dung dịch CaCl_2 trong **c** phút ở nhiệt độ phòng và sau đó tiến hành lọc rửa hạt vật liệu với nước cất để loại bỏ lượng CaCl_2 dư thừa. Hạt vật liệu được đem sấy đến khi khối lượng không đổi. Cuối cùng, thu được vật liệu hấp phụ than hoạt tính/alginate (AC@AL).

2.4. Phân tích tính chất vật liệu

Than hoạt tính từ bã cà phê được tiến hành phân tích DTA để xác định sự than hóa hoàn toàn của bã cà phê. Đối với hạt vật liệu hấp phụ AC@AL tiến hành phân tích các liên kết của vật liệu sau khi tổng hợp được thông qua phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) bằng thiết bị NICOLET 6700 (Thermo). Hình thái bề mặt của vật liệu được xác định thông qua kết quả hiển vi điện tử quét kết hợp trường nhiễu xạ (FE-SEM) bằng thiết bị Hitachi S-4800 (Japan Electron Co.). Phân tích diện tích bề mặt riêng xác định diện tích bề mặt, thể tích và đường kính lỗ xốp theo phương trình BET thông qua quá trình đẳng nhiệt hấp phụ-nhả hấp phụ với khí N_2 bằng thiết bị 201A, Porous Materials-America.

2.5. Quá trình hấp phụ thuốc nhuộm hữu cơ Congo Red

Quá trình hấp phụ Congo Red được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Cân 0,2 g hạt vật liệu AC@AL cho vào erlene chứa 20 mL dung dịch Congo Red có nồng độ 20 ppm, thời gian phản ứng bắt đầu khi tất cả erlene đặt trên máy lắc được hoạt động. Các yếu tố khảo sát ảnh hưởng gồm pH từ

2,0 đến 7,0, thời gian phản ứng từ 2 giờ đến 30 giờ, khối lượng AC@AL từ 0,1 đến 0,6 g, nồng độ Congo red ban đầu từ 5 ppm đến 30 ppm. Nồng độ của Congo Red được xác định tại các thời điểm bằng phương pháp đường chuẩn trên thiết bị quang phổ hấp phụ phân tử (UV-Vis) ở bước sóng 498 nm. Hiệu suất hấp phụ Congo Red (H, %) và dung lượng hấp phụ (Q, mg/g) sẽ được tính theo công thức:

$$H = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

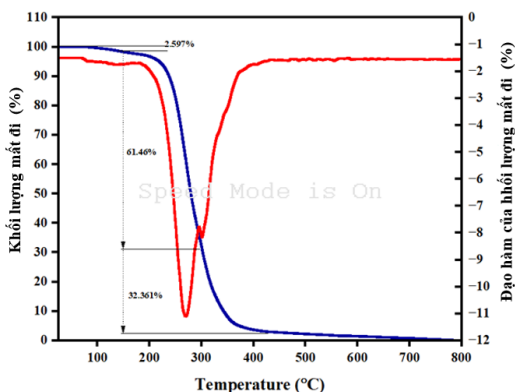
$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Trong đó: C_0 và C_e lần lượt là nồng độ Congo red trước và sau khi hấp phụ (mg/L); V là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (L) và m là khối lượng chất hấp phụ (g).

3. Kết quả nghiên cứu và khảo sát

3.1. Xác định các đặc trưng của vật liệu hấp phụ

3.1.1. Kết quả phân tích DTA, DSC của than hoạt tính được tổng hợp từ bã cà phê



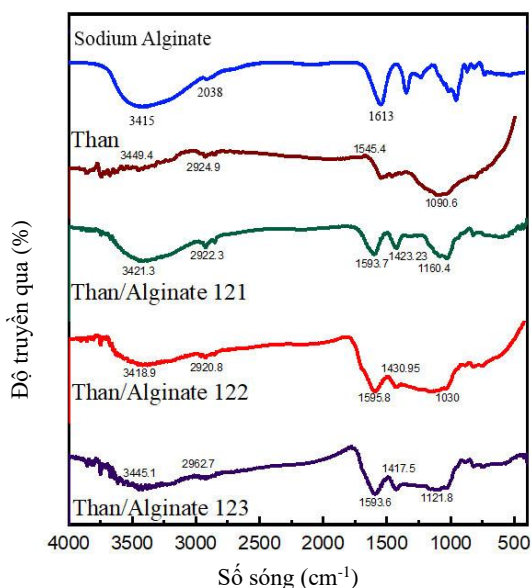
Hình 1. Kết quả phân tích nhiệt vi sai của than hoạt tính từ bã cà phê

Kết quả DTA cho thấy bã cà phê đã được than hóa hoàn toàn được thể hiện trên Hình 1. Trong khoảng 99,98-136,82°C tổn thất khối lượng là do nguyên liệu bị mất nước vật lý; từ 136,82- 302,21°C tương ứng quá trình mất nước hóa học và carbon hóa sơ cấp kết quả DTA ở giai đoạn này cho thấy sự mất khối lượng lớn hơn 55% do các chất dễ bay hơi chính và sự loại bỏ lignin. Bên cạnh đó, Hình 1 dựa vào kết quả DSC cho thấy peak thu nhiệt lớn trong khoảng nhiệt độ này chứng tỏ sự phân hủy của các thành phần hữu cơ được định tính phân hủy trong khoảng nhiệt độ này, các thành phần hữu cơ này bị cháy tạo thành các khí CO_2 , ... Từ 302,21-450°C khối lượng tiếp tục giảm là do bã cà phê bị carbon hóa. Trên 450°C vật liệu đã bị than hóa hoàn toàn. Từ khoảng nhiệt độ lớn hơn 500°C hầu như khối lượng không còn thay đổi nữa chứng tỏ quá trình than hóa diễn ra hoàn toàn.

3.1.2. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại biến đổi (FTIR)

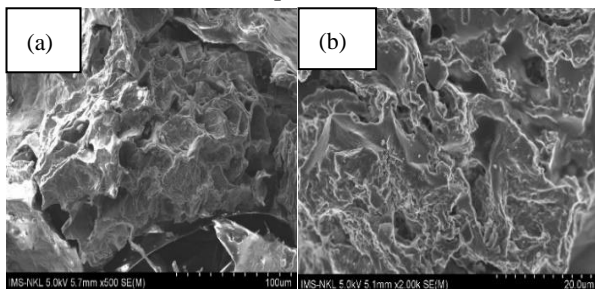
Kết quả phân tích FT-IR ở Hình 2 cho thấy, điểm chung các mũi dao động của các mẫu AC, AL. Các mũi hấp thụ trong dải bước sóng ở trong khoảng 3589 – 3379 cm^{-1} tương ứng với alginate, AC đặc trưng cho sự dao động dải dài của các nhóm O – H. Ở dải số sóng tại khoảng 1150 – 1034 cm^{-1} phổ FT-IR của alginate, AC cho thấy sự dao động kéo dài của nhóm C – O – C đặc trưng cho cấu trúc

của polysaccharide. Ngoài những điểm chung đã nêu ở trên thì FT-IR của mỗi phổ đều có các mũi đặc trưng riêng. Phổ FT-IR của Alginate, số sóng tại $1423,23\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết C – H kéo dài đối xứng, mũi ở 1427 cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn cong đối xứng của nhóm – CH₂, mũi ở 896 cm^{-1} đặc trưng của các liên kết β – Glycoside của vòng glucose của cấu trúc C [3]. Đối với phổ sodium alginate, mũi dao động tại 1613 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm –C=O kéo dài, mũi tại 1415 cm^{-1} được đặc trưng cho nhóm –COOH bất đối xứng [3]. Vật liệu tổng hợp AC@AL đã thể hiện đầy đủ các mũi đặc trưng của AC tổng hợp từ bã cà phê và Sodium Alginate.



Hình 2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của vật liệu AC@AL

3.1.3. Kính hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu AC@AL

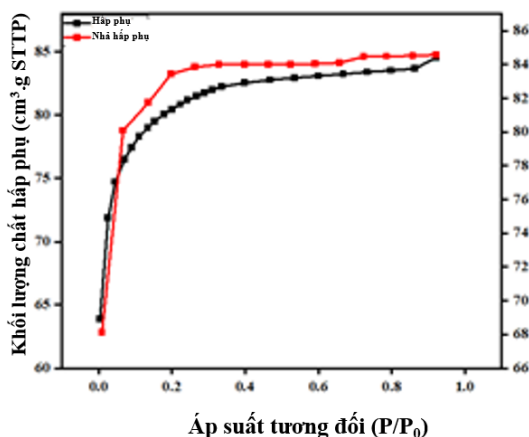


Hình 3. Kết quả SEM của hạt vật liệu AC@AL ở độ phóng đại (a) x500 lần; (b) x2000 lần

Kết quả cho thấy, hạt vật liệu có hiện tượng co rút lại sau khi hạt được sấy khô đến khối lượng không đổi [4]. Khi bề mặt hạt vật liệu được chụp với kính hiển vi điện tử, hình thái của bề mặt hạt có thể đánh giá sơ bộ là gồ ghề. Với độ phóng đại 500 lần, kết quả cho thấy bề mặt ngoài của hạt vật liệu có nhiều khe rãnh, các khối lồi lõm với kích thước dao động khoảng vài chục micromet, từ đó dự đoán có thể hạt tạo ra nhiều vị trí hấp phụ so với bề mặt hạt vật liệu khi không phủ Sodium Alginate (AL) [5]. Bên cạnh đó, với độ phóng đại 2000 lần có thể thấy được các lớp AL đã phủ lên trên bề mặt của AC điều này có thể làm cho diện tích bề mặt của vật liệu giảm đi, điều này sẽ được chứng minh bằng kết quả xác định diện tích bề mặt riêng của vật

liệu theo BET. Có thể kết luận rằng AC đã được phủ Sodium Alginate trong quá trình tạo hạt, tuy nhiên bề mặt hạt vật liệu vẫn có xuất hiện nhiều khe rãnh đây là con đường chính để các phân tử Congo red xâm nhập vào bên trong hạt vật liệu AC@AL.

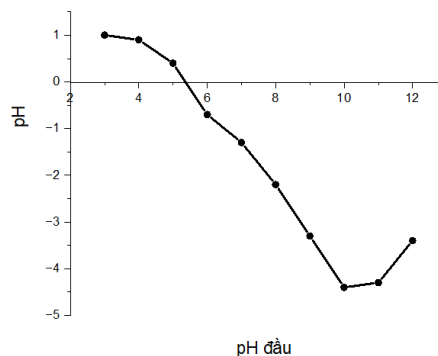
3.1.4. Đẳng nhiệt hấp phụ-nhả hấp phụ với khí N₂ (BET)



Hình 4. Biểu đồ xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu theo BET

Diện tích bề mặt riêng, thể tích và đường kính lỗ xốp của vật liệu được xác định bằng đường đẳng nhiệt hấp phụ theo phương trình BET xác định thông qua quá trình đẳng nhiệt hấp phụ-nhả hấp phụ với khí N₂ được thể hiện qua Hình 4. Giá trị diện tích bề mặt của vật liệu là $251,439\text{ m}^2/\text{g}$ so với than hoạt tính tổng hợp từ bã cà phê trước khi phủ AL là $2118\text{ m}^2/\text{g}$ giá trị diện tích bề mặt giảm đi thể hiện AL đã phủ lên bề mặt của AC trong quá trình tạo hạt, do đặc thù hình dạng hạt và được sấy ở nhiệt độ 60°C trong thời gian dài sẽ làm hạt co rút lại. Đường kính lỗ xốp trung bình là $97,26\text{ \AA} = 9,726\text{ nm}$, vật liệu thuộc vào loại mao quản trung bình (Mesoporous) có kích thước từ 2-50 nm [6]. Kích thước lỗ xốp thuộc loại Mesoporous có thể dễ dàng hấp phụ Congo red do phân tử Congo red có chiều dài từ $13,82\text{ \AA}$ đến $14,47\text{ \AA}$ và chiều rộng khoảng $9,5\text{ \AA}$ [7]. Do hạt AC@AL có kích thước lớn, kích thước lỗ mao quản phân bố từ lớn đến nhỏ dần theo chiều từ ngoài vào trong hạt, nên muốn đạt được hiệu suất hấp phụ cao thì cần thời gian dài để các phân tử Congo red khuếch tán vào các lỗ mao quản.

3.1.5. Điện tích bề mặt của AC@AL



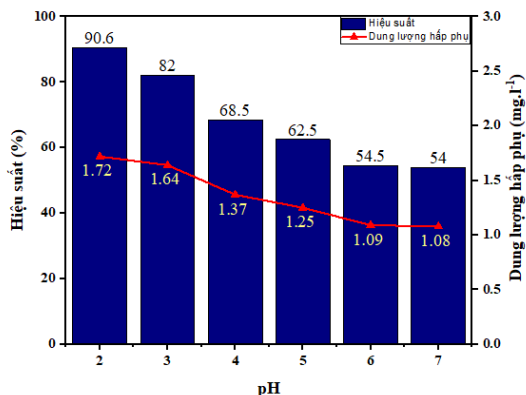
Hình 5. Điện tích bề mặt của vật liệu AC@AL

Diện tích bề mặt hạt vật liệu được đánh giá và kết quả thể hiện ở Hình 5, cho thấy sự thay đổi điện tích bề mặt của

hạt AC@AL từ dương sang âm theo chiều tăng dần của pH. Điểm đẳng điện của vật liệu AC@AL là 5,4. Bề mặt vật liệu sẽ tích điện dương khi $\text{pH} < 5,4$ và tích điện âm khi $\text{pH} > 5,4$. Từ đó có thể dự đoán rằng ở $\text{pH} < 5,4$ vật liệu hấp phụ tốt các anion, $\text{pH} > 5,4$ vật liệu hấp phụ tốt cation nên có thể dự đoán rằng ở giá trị $\text{pH} < 5,4$, hạt vật liệu hấp phụ tốt anion Congo red [8].

3.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ Congo red trong nước giả thải

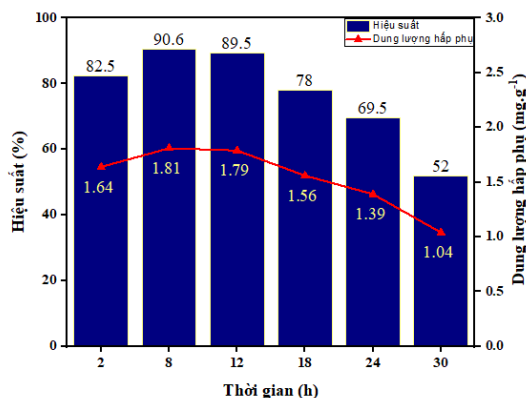
3.2.1. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Congo red của hạt vật liệu AC@AL



Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Congo red tại điều kiện $C_0 = 20 \text{ ppm}$, $m_{VL} = 0,2 \text{ g}$, tốc độ lắc = 150 v/p, $T = 30^\circ\text{C}$, $V = 100 \text{ mL}$, $t = 24 \text{ h}$

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Congo red của hạt vật liệu thể hiện ở Hình 6. Cụ thể, khi pH tăng dần từ 2 – 7 thì hiệu suất hấp phụ giảm. Ở pH bằng 2, hạt vật liệu có khả năng hấp phụ tốt, hiệu suất cao đạt 90,6% do 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. Ở các giá trị pH 3, 4, 5, 6, và 7 hiệu suất hấp phụ Congo red giảm dần. Ở các giá trị pH này hiệu suất thấp dần là do sự cạnh tranh tăng dần của OH^- với anion Congo red [9]. Bên cạnh đó, ở các giá trị pH 3, 4, 5, 6 và 7 điện tích dương trên bề mặt vật liệu càng giảm thể hiện ở Hình 5 dẫn đến sự tương tác tĩnh điện giảm.

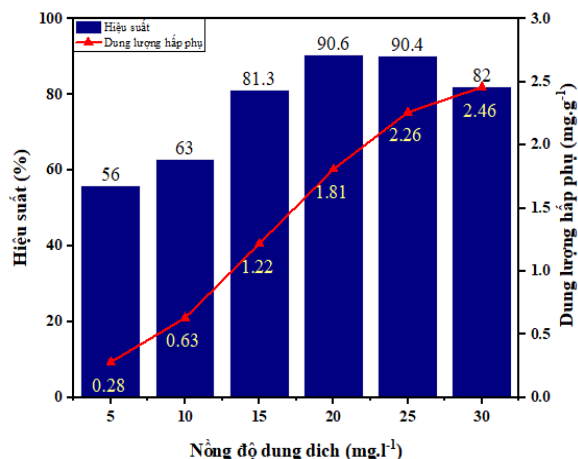
3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Congo red của hạt vật liệu AC@AL



Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Congo red tại điều kiện $C_0 = 20 \text{ ppm}$, $m_{VL} = 0,2 \text{ g}$, tốc độ lắc = 150 v/p, $T = 30^\circ\text{C}$, $V = 100 \text{ mL}$, pH 2

Nghiên cứu ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ cation Congo red theo thời gian được trình bày trong Hình 7. Kết quả cho thấy, quá trình cân bằng hấp phụ ở hạt vật liệu AC@AL diễn ra trong khoảng 8 giờ và hiệu suất hấp phụ đạt được khoảng $90,6 \pm 0,02\%$. 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 12 giờ [10]. Quá trình hấp phụ kể từ sau 8 giờ, cụ thể là từ 12 đến 30 giờ, hiệu suất và dung lượng hấp phụ giảm dần. Từ biểu đồ Hình 7 có thể quan sát được đường cong của dung lượng hấp phụ chỉ dao động trong khoảng 0,75 mg/g trong khoảng thời gian hấp phụ từ 12 đến 30 giờ. Thời gian hấp phụ chất màu Congo red bằng hạt vật liệu AC@AL sẽ kéo dài hơn so với các loại vật liệu hấp phụ dạng bột [10, 11]. Hiệu suất giảm khi thời gian phản ứng kéo dài hơn 12 giờ là do bản chất của SA là một polymer sinh học, khi trong môi trường nước một phần cấu trúc hạt sẽ bị trương nở và tạo thành lực liên kết liên phân tử làm cho các hạt vật liệu có xu hướng kết dính lại với nhau dẫn đến diện tích bề mặt riêng của hạt vật liệu giảm đi và đồng thời sự tương tác giữa các hạt cũng làm mất đi các tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu [12, 13]. Trong nghiên cứu này, thời gian hấp phụ 8 giờ được lựa chọn để tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của các yếu tố tiếp theo.

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến quá trình hấp phụ Congo red của hạt vật liệu AC@AL

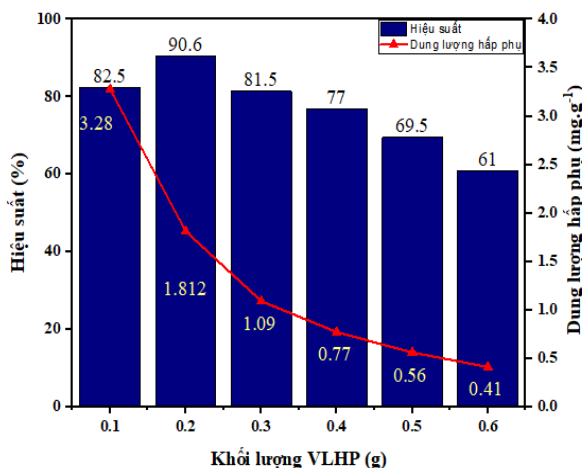


Hình 8. Ảnh hưởng của nồng độ đầu Congo red đến khả năng hấp phụ Congo red tại điều kiện pH 2, $m_{VL} = 0,2 \text{ g}$, tốc độ lắc = 150 v/p, $T = 30^\circ\text{C}$, $V = 100 \text{ mL}$, $t = 8 \text{ h}$

Kết quả hấp phụ Congo red ở các nồng độ từ 5 đến 30 ppm được trình bày trong Hình 8. Biểu đồ cho thấy, khi tăng nồng độ dung dịch Congo red từ 5 đến 30 ppm thì hiệu suất hấp phụ tăng từ $56 \pm 0,4\%$ lên $82 \pm 3,3\%$, dung lượng hấp phụ lại tăng từ $0,28 \pm 0,02 \text{ mg/g}$ lên $2,46 \pm 0,17 \text{ mg/g}$. Chi tiết như sau: Ở nồng độ 20 ppm hiệu suất đạt 90,6% nhưng dung lượng hấp phụ chỉ đạt 1,81 mg/g, còn ở 30 ppm hiệu suất đạt 82% nhưng dung lượng hấp phụ đạt cao nhất 2,46 mg/g. Dung dịch ở nồng độ loãng có số lượng phân tử thuốc nhuộm ít hơn so với dung dịch có nồng độ cao, dẫn đến gradient nồng độ nhỏ nên làm cho việc khuếch tán các phân tử thuốc nhuộm Congo red vào trong hạt chậm hơn so với dung dịch ở nồng độ cao [9]. Mức nồng độ đầu của Congo red = 20 ppm được chọn để khảo sát sự ảnh hưởng của các yếu tố tiếp theo trong nghiên cứu này.

3.2.4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ đến quá trình hấp phụ Congo red của hạt vật liệu AC@AL

Khối lượng vật liệu là một trong các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ nên trong nghiên cứu này khối lượng vật liệu được thay đổi từ 0,1 g đến 0,6 g để đánh giá sự ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ đến hiệu suất loại bỏ Congo red, và kết quả được biểu diễn ở Hình 9. Khi tăng khối lượng hạt AC@AL từ 0,1 lên 0,6 g thì hiệu suất hấp phụ giảm từ 82,5±1,29 xuống 61±0,75%. Do bản chất SA là một polymer sinh học, khi trong môi trường nước một phần cấu trúc hạt sẽ bị trương nở và tạo thành lực liên kết liên phân tử làm cho các hạt vật có xu hướng kết dính lại với nhau, khi khối lượng vật liệu càng tăng lên làm cho lực tương tác giữa các hạt vật liệu càng tăng dẫn đến sự kết dính lại của các hạt vật liệu càng tăng dẫn đến diện tích bề mặt của vật liệu bị giảm đi đồng thời số tâm hấp phụ cũng giảm theo [12,13]. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ lại giảm đi rất nhiều vì lượng vật liệu hấp phụ tăng lên. Vì thế, khối lượng vật liệu hấp phụ 0,2 g được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 9. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ đến khả năng hấp phụ Congo red tại điều kiện pH 2, C₀ = 20 mg/l, tốc độ lắc = 150 v/p, T = 30 °C, V = 100 mL, t = 8 h

3.2.5. So sánh khả năng hấp phụ Congo red của các vật liệu hấp phụ trên nền Alginate

Khả năng hấp phụ Congo red của các vật liệu hấp phụ trên nền Alginate được thể hiện dưới Bảng 1.

Bảng 1. So sánh khả năng hấp phụ Congo red của các vật liệu trên nền Al

Vật liệu hấp phụ	q _{max} (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Nd/Al	16,03	[11]
alginate/ZnAl-LDH	26,68	[12]
Na-Alg/Ch	20,48	[13]
AL/CMC/TiO ₂	55,68	[14]
AC@AL	22,79	Nghiên cứu này

Từ kết quả so sánh với các vật liệu hấp phụ trên nền Alginate có thể thấy, vật liệu hấp phụ AC@AL với phương pháp tổng hợp đơn giản và thành phần chủ yếu là than hoạt tính tổng hợp từ bã cà phê đã cho kết quả hấp phụ Congo red q_{max} = 22,79 mg/g không hề kém cạnh với các vật liệu hấp phụ trên nền Alginate khác. Bên cạnh đó, vật liệu hấp

phụ AC@AL này còn có tiềm năng ứng dụng trong công nghiệp bởi khả năng có thể thu hồi và sử dụng lại. Kết quả và bàn luận cụ thể sẽ thể hiện trong mục 4 tái sử dụng.

3.3. Động học hấp phụ

Kết quả các tham số của phương trình phản ứng giả định bậc 1 và bậc 2 của quá trình hấp phụ Congo red bằng vật liệu AC@AL được trình bày trong Bảng 2. Kết quả cho thấy, hệ số hồi quy tuyến tính R² của phương trình giả định bậc một là 0,882 và q_e là 0,778 mg/g. Điều này cho thấy, quá trình hấp phụ Congo Red của vật liệu AC@AL 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 = 0,989) và q_e của phương trình giả định bậc 2 (q_e = 3,59 mg/g) cao hơn so với q_e thực nghiệm. Điều này cho thấy quá trình hấp phụ Congo red của vật liệu AC@AL tuân theo động học giả định bậc 2.

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

	a	b	q _e	k ₁	k ₂	R ²
Bậc 1	-0,19	-0,60	0,778	0,196	-	0,882
Bậc 2	0,21	0,03	3,59	-	0,006	0,989

3.4. Đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich

Bảng 3. Các thông số của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich

Đẳng nhiệt Langmuir		Đẳng nhiệt Freundlich	
R ²	0,88	R ²	0,959
K _L (L/mg)	0,178	K _F (mg/g)	1,794
q _{max} (mg/g)	22,79	n	6,18

Các thông số mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich được thể hiện ở Bảng 3. Kết quả cho thấy, mô hình đẳng nhiệt Freundlich có hệ số hồi quy tuyến tính (R² = 0,959) cao hơn so với Langmuir (R² = 0,88). Hệ số hồi quy tuyến tính của mô hình Freundlich cao cho thấy rằng quá trình hấp phụ Congo red bằng hạt vật liệu AC@AL 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 [17].

3.5. Đẳng nhiệt hấp phụ Dubinin-Radushkevich

Kết quả sự phụ thuộc của lnq_e vào β² ở Dubinin – Radushkevich xác định được các hằng số đẳng nhiệt và trình bày ở Bảng 4. Hằng số năng lượng hấp phụ được xác định là 0,82 kJ/mol cho thấy, tương tác yếu giữa Congo red với vật liệu AC@AL, hay nói cách khác quá trình hấp phụ vật lý là cơ chế hấp phụ chính trong nghiên cứu này [17].

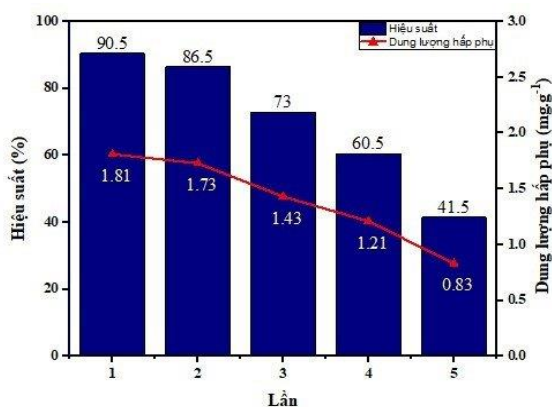
Bảng 4. Các thông số của mô hình đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich

Đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich	
q _{max} (mg/g)	1,7937
β	-0,3723
E (kJ/mol)	0,82

4. Tái sử dụng

Để tăng khả năng ứng dụng của vật liệu AC@AL vào xử lý thuốc nhuộm thực tế, khả năng tái sử dụng của vật

liệu được trình bày ở Hình 10. Hạt vật liệu AC@AL sau khi hấp phụ được lọc rửa về pH =7 và sấy khô ở 60°C và tiếp tục sử dụng cho lần tiếp theo. Kết quả thực nghiệm cho thấy, khả năng loại bỏ Congo red giảm từ 90,5% xuống 41,5% trong 5 chu kỳ. Bắt đầu từ chu kỳ thứ 4 hiệu suất hấp phụ bắt đầu giảm còn 60,5% và chu kỳ 5 hiệu suất chỉ còn 41,5%. Cho thấy bắt đầu từ chu kỳ 3 hoạt tính hấp phụ của hạt vật liệu mất dần. Điều này có thể là do sự chiếm chỗ tâm hấp phụ của Congo red, sau các lần sử dụng tâm hấp phụ và lỗ xốp của vật liệu đã bị các phân tử Congo red chiếm chỗ dẫn đến qua các lần sử dụng lại hiệu suất hấp phụ giảm đi do các tâm hấp phụ và lỗ xốp đã bị các phân tử Congo red trước đó chiếm chỗ [17]. Tóm lại, tổng dung lượng hấp phụ của vật liệu AC@AL đối với Congo red sau 5 chu kỳ là 7,01 mg/g. Điều này cho thấy tiềm năng ứng dụng hạt vật liệu AC@AL vào xử lý nước thải ô nhiễm chất màu hữu cơ Congo red ở quy mô công nghiệp là rất cao vì nó có thể sử dụng đến lần thứ 4 mà không cần nhả hấp phụ.



Hình 10. Tái sử dụng vật liệu hấp phụ AC@AL

5. Kết luận

Trong nghiên cứu này, hạt vật liệu AC@AL đã được tổng hợp thành công với than hoạt tính thu hồi từ bã cà phê kết hợp với alginate. Hạt vật liệu AC@AL có bề mặt gồ ghề, có nhiều khe rãnh, lỗ xốp. Diện tích bề mặt của vật liệu là 251,439 m²/g, đường kính lỗ xốp trung bình là 97,26 Å. Hạt vật liệu AC@AL đã hấp phụ Congo Red với hiệu suất 90,6% ứng với dung lượng 1,72 mg/g ở các điều kiện tối ưu pH 2, thời gian hấp phụ 8 giờ và nồng độ Congo red 20 ppm. Nghiên cứu còn cho thấy quá trình hấp phụ của anion Congo red lên hạt AC@AL là quá trình hấp phụ vật lý và diễn ra thuận lợi. Các mô hình động học và đẳng nhiệt hấp phụ có độ tương quan cao với giá trị thực nghiệm là mô hình động học giả định bậc 2 và mô hình đẳng nhiệt Freundlich. Đặc biệt, hạt AC@AL có thể sử dụng liên tục 4 lần mà không cần nhả hấp phụ vẫn đạt hiệu suất hấp phụ trên 60%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] H. M. Asfour, O.A. Fadali, M. M. Nassar, and M. S. El-Geundi, "Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood".

Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology, vol. 35, no. 1, pp. 21-27, 1985.

[2] A.A Gorzkowska-Sobas and K.M. Bjørge, *Adsorption performance of activated carbon towards toxic industrial chemicals*, Norwegian Defence Research Establishment (FFI), 2015.

[3] C. Jiang, Z. Wang, X. Zhang, X. Zhu, J. Nica, and G. M, "Crosslinked polyelectrolyte complex fiber membrane based on chitosan-sodium alginate by freeze-drying", *RSC advances*, vol. 4, no. 78, pp. 41551-41560, 2014.

[4] F.M. Ferraz and Q. Yuan. "Organic matter removal from landfill leachate by adsorption using spent coffee grounds activated carbon", *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 23, e00141, 2020.

[5] A. Mokhtar, S. Abdelkrim, A. Djelad, A. Sardi, B. Boukoussa, M. Sassi, and A. Bengueddach, "Adsorption behavior of cationic and anionic dyes on magadiite-chitosan composite beads", *Carbohydrate polymers*, vol. 229, p. 115399, 2020.

[6] D. Zheng, B. Bai, X. Xu, Y. He, S. Li, N. Hucd, and H. Wang "Fabrication of detonation nanodiamond@ sodium alginate hydrogel beads and their performance in sunlight-triggered water release", *RSC advances*, vol. 9, no. 48, pp. 27961-27972, 2019.

[7] Y. Fu and T. Viraraghavan. "Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*", *Advances in Environmental Research*, vol. 7, no. 1, pp. 239-247, 2002.

[8] M. G. Sankalia, R. C. Mashru, J. M. Sankalia, and V. B. Sutariya, "Reversed chitosan-alginate polyelectrolyte complex for stability improvement of alpha-amylase: Optimization and physicochemical characterization", *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics*, vol. 65, no. 2, pp. 215-232, 2007.

[9] K. L. Maurya, G. Swain, R. K. Sonwani, A. Verma, and R. S. Singh "Biodegradation of Congo red dye using polyurethane foam-based biocarrier combined with activated carbon and sodium alginate: batch and continuous study", *Bioresource Technology*, vol. 351, 126999, 2022.

[10] M. K. Purkait, A. Maiti, S. DasGupta, and S. De, "Removal of congo red using activated carbon and its regeneration", *Journal of hazardous materials*, vol. 145, no. 1-2, pp. 287-295, 2007.

[11] S. Seker and N. K. Ayhan. "Adsorption potential of neodymium/alginate beads for removal of Congo red and Brilliant blue G from aqueous solution", *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 20, pp. 7293-7304, 2023.

[12] A. El Khanchaoui, M. Sajjeddine, M. Mansori, and A. Essoumhi, "Calcined ZnAl-LDH trapping performance in alginate beads for adsorption of Congo Red dye", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 103, no. 18, pp. 1-16, 2021.

[13] M. Maqbool, S. Sadaf, H. N. Bhatti, S. Rehmat, A. Kausar, S. A. Alissa, M. Iqbal "Sodium alginate and polypyrrole composites with algal dead biomass for the adsorption of Congo red dye: Kinetics, thermodynamics and desorption studies", *Surfaces and Interfaces*, vol. 25, p.101183, 2021.

[14] M. Thomas, G. A. Naikoo, M. U. D. Sheikh, M. Bano, and F. Khan, "Effective photocatalytic degradation of Congo red dye using alginate/carboxymethyl cellulose/TiO₂ nanocomposite hydrogel under direct sunlight irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 327, pp. 33-43, 2016.

[15] A. Dąbrowski, "Adsorption-from theory to practice", *Advances in colloid and interface science*, vol. 93, no. 1-3, pp. 135-224, 2001.

[16] A. L. Myers, "Thermodynamics of adsorption in porous materials", *AICHE journal*, vol. 48, no. 1, pp. 145-160, 2002.

[17] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, and O. DADA, "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk", *IOSR Journal of applied chemistry*, vol. 3, no. 1, pp. 38-45, 2012.