

Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ cà phê và đánh giá hiệu quả xử lý crom (VI) trong môi trường nước

Lê Hồng Minh^{1*}, Vũ Ngọc Toán¹, Đoàn Công Danh¹,
Nguyễn Thị Thu Hương¹, Lê Thùy Trang¹, Hoàng Văn Lương²

¹Viện Công nghệ mới, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, 17 Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam;

²Trường Đại học Mỏ - Địa chất, 18 Phố Viên, Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam.

*Tác giả liên hệ: lehongminh388@gmail.com

Nhận bài: 27/8/2024; Hoàn thiện: 28/10/2024; Chấp nhận đăng: 15/11/2024; Xuất bản: 06/12/2024.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.FEE.2024.249-254>

TÓM TẮT

Bài báo giới thiệu kết quả nghiên cứu xây dựng quy trình chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ cà phê và đánh giá khả năng ứng dụng để xử lý Cr(VI) trong môi trường nước. Vật liệu hấp phụ được chế tạo qua 2 giai đoạn: Nhiệt phân ở 350 °C, 1 h và ngâm tẩm với KOH 1 M, 24 h, nhiệt phân 700 °C, 2 h. Vật liệu sau chế tạo được đánh giá đặc tính và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ. Kết quả nghiên cứu cho thấy, hiệu quả xử lý Cr(VI) trong nước đạt 98,72% ở pH 3, thời gian 180 phút và tỷ lệ vật liệu hấp phụ là 0,5 g/100 mL. Mô hình động học biểu kiến bậc 2 và mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ của vật liệu đối với Cr(VI).

Từ khóa: Hấp phụ; Vỏ cà phê; Ô nhiễm kim loại nặng; Crom(VI).

1. MỞ ĐẦU

Trong các tác nhân gây ô nhiễm môi trường nước, kim loại nặng là tác nhân được quan tâm nghiên cứu hàng đầu vì đây là độc chất bền, có khả năng tích lũy sinh học cao, gây rủi ro sinh thái và ảnh hưởng tới sức khỏe con người [1]. Crom được ứng dụng rộng rãi trong các ngành sơn mạ, dệt nhuộm, thuốc da. Trong môi trường nước, crom thường tồn tại ở dạng Cr(III) không độc và Cr(VI) rất độc đối với môi trường và con người [1, 2]. Sự ô nhiễm Cr(VI) trong môi trường nước gây ra nhiều bệnh tật như dị ứng da, các vấn đề về dạ dày, ruột, suy hô hấp, hoại tử da, gây tổn thương hệ sinh sản nam và được cho là có thể gây ung thư [3]. Do đó, loại bỏ Cr(VI) trong môi trường nước là một vấn đề cần được tập trung nghiên cứu.

Hiện nay, có một số phương pháp được các nhà khoa học nghiên cứu để loại bỏ Cr(VI) trong môi trường nước như xúc tác quang, keo tụ, oxy hóa điện hóa, trao đổi ion và hấp phụ [4]. Trong đó, hấp phụ là một trong các phương pháp phổ biến được nghiên cứu để loại bỏ Cr(VI) với một số ưu điểm như hiệu suất cao, quy trình đơn giản và chi phí thấp do vật liệu hấp phụ được sản xuất từ sinh khối động thực vật như gỗ, củi, tre, nứa, xương động vật [5],... Thực tiễn cho thấy, nguồn cung nguyên liệu sinh khối có xu hướng suy giảm do sự phát triển kinh tế và gia tăng dân số dẫn đến diện tích canh tác dần thu hẹp lại. Do đó, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào phế phụ phẩm nông nghiệp để sản xuất vật liệu hấp phụ, tăng giá trị kinh tế và giảm chi phí xử lý chất thải thứ cấp. Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu chế tạo và xử lý Cr(VI) trong môi trường nước bằng vật liệu hấp phụ từ vỏ cà phê. Cà phê là loại cây trồng đóng vai trò quan trọng trong cơ cấu kinh tế, là mặt hàng xuất khẩu chủ lực của Việt Nam. Việc sản xuất, chế biến cà phê hàng năm sẽ thải ra một lượng lớn vỏ cà phê, gây uy cơ ô nhiễm môi trường nếu không được xử lý đúng cách. Với thành phần chính cellulose và lignin [6], có thể coi đây là nguồn nguyên liệu giàu cacbon để sản xuất vật liệu hấp phụ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

2.1.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng cho nghiên cứu bao gồm: Vỏ cà phê (xã Ae Tân, huyện Krông Năng, tỉnh Đắk Lắk), KOH (85%, Trung Quốc), $K_2Cr_2O_7$ (99,7%, Trung Quốc), photphoric acid (85%, Đức Giang), 1,5-diphenylcabazite (AR, Trung Quốc).

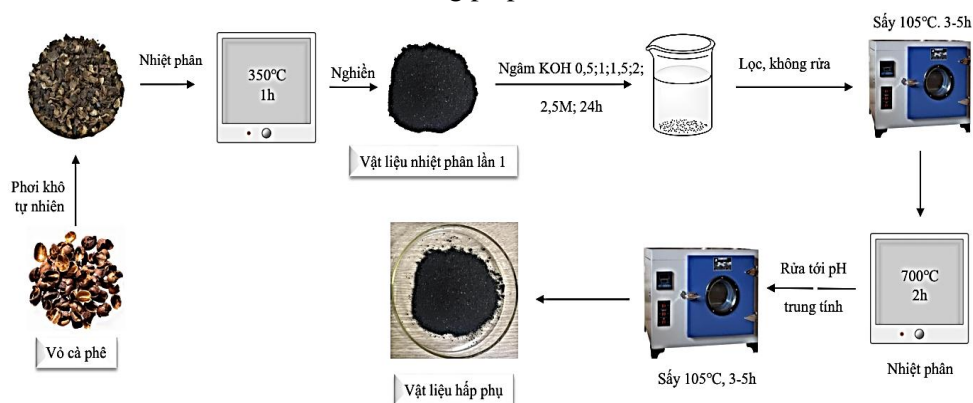
2.1.2. Thiết bị

Các thiết bị sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Cân phân tích điện tử Mettler hãng Toledo (Thụy Sĩ), độ chính xác $\pm 0,1$ mg; bút đo pH Total Meter (Mỹ), máy đo quang phổ UV Vis Shimadzu 1900i (Nhật Bản); máy cất nước siêu tinh khiết Mili-Q Direct 8 (Merck Millipore, Pháp), lò nung SX2-5-12 (Trung Quốc), tủ sấy HN-101 (Trung Quốc), máy khuấy từ gia nhiệt DLAB (Mỹ), máy lắc ngang HY-4 (Trung Quốc).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chế tạo và đánh giá đặc trưng kỹ thuật của vật liệu hấp phụ từ vỏ cà phê

Vỏ cà phê được rửa sạch, phơi khô, nhiệt phân lần 1 ở 350 °C, sau đó biến tính với tác nhân KOH và tiếp tục nhiệt phân lần 2 ở 700 °C thu được vật liệu hấp phụ (VLHP) (hình 1). VLHP chế tạo được đánh giá các hình thái cấu trúc và tính chất hóa lý bằng các kỹ thuật như FT-IR, SEM, BET, xác định điểm điện tích không pHzc.



Hình 1. Quy trình chế tạo VLHP từ vỏ cà phê.

2.2.2. Phương pháp đánh giá hiệu quả xử lý Cr(VI) của VLHP sau chế tạo

Hiệu quả xử lý Cr(VI) của VLHP đã được khảo sát dựa trên ảnh hưởng của các yếu tố: pH, thời gian xử lý và tỷ lệ của VLHP. Cụ thể, pH của dung dịch được điều chỉnh từ 1 đến 7 bằng HCl 0,1 N hoặc NaOH 0,1 N; thay đổi tỷ lệ VLHP từ 0,1 - 0,7 g/100 mL dung dịch Cr(VI) 10 mg/L và thời gian xử lý tăng dần từ 30 phút đến 180 phút. Hỗn hợp sau xử lý được lọc và đánh giá nồng độ Cr(VI) còn lại trong dung dịch bằng phương pháp so màu tại bước sóng 540 nm trên thiết bị UV Vis Shimadzu 1900i (Nhật Bản). Đường chuẩn Cr(VI) xác định được là $y = 0,4374x + 0,0004$ với hệ số hồi quy tuyến tính đạt $R^2 = 0,994$

Động học của quá trình hấp phụ Cr(VI) trên VLHP được nghiên cứu theo hai mô hình động học: biểu kiến bậc 1 và biểu kiến bậc 2. Mô hình Langmuir và Freundlich được sử dụng để khảo sát động học đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ Cr(VI) trong nước của VLHP sau chế tạo.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả chế tạo vật liệu

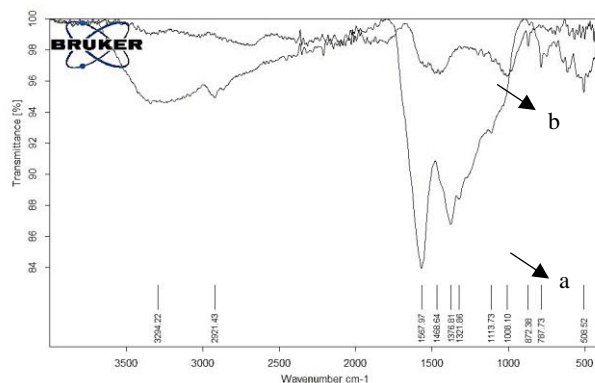
Vật liệu hấp phụ từ vỏ cà phê được chế tạo qua 2 giai đoạn. Giai đoạn 1 - nhiệt phân xảy ra quá trình mất nước, phân hủy một phần hợp chất hữu cơ. Khí CO_2 từ quá trình phân hủy thoát ra tạo thành vật liệu có cấu trúc xốp. Nhờ đó, diện tích bề mặt của vật liệu tăng lên, tăng cường khả năng tiếp xúc với KOH biến tính ở giai đoạn 2. Hiệu suất thu hồi vật liệu ở giai đoạn 1 là 56,7%. Giai

đoạn 2 - biến tính xảy ra quá trình phản ứng giữa cacbon trong vật liệu và KOH trong quá trình ngâm tẩm, hình thành K_2CO_3 . Khi nhiệt phân ở $700\text{ }^\circ\text{C}$, K_2CO_3 phân hủy thành CO, CO_2 thoát ra, tạo ra nhiều lỗ xốp mới. Hiệu suất thu hồi vật liệu ở giai đoạn 2 là 59,3%, hiệu suất thu hồi vật liệu cả quá trình là 33,6%.

3.2. Kết quả đánh giá đặc trưng kỹ thuật của vật liệu hấp phụ sau chế tạo

3.2.1. Phổ FT-IR của VLHP

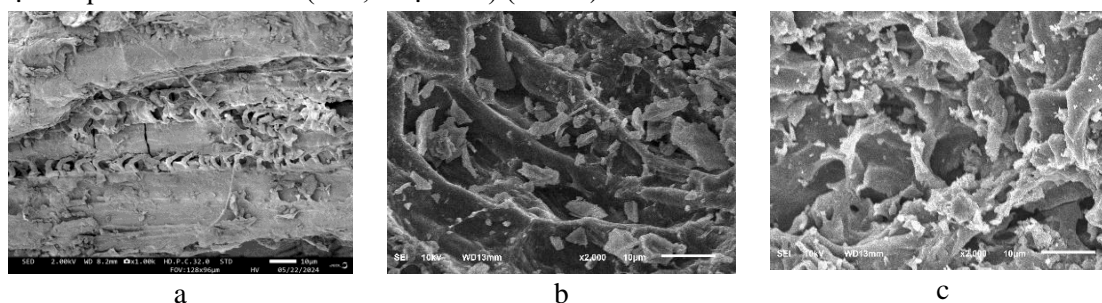
Kết quả ghi phổ IR của mẫu VLHP trước và sau biến tính bằng thiết bị Bruker Tensor II được thể hiện trong hình 2. Trên phổ IR xuất hiện các băng sóng hấp thụ đặc trưng cho các nhóm chức, liên kết có mặt trong vật liệu VLHP. Băng sóng hấp thụ tại 3294 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm -OH, tại 2921 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết -CH (no). Băng sóng hấp thụ xuất hiện tại 1567 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=C trong vòng thơm, điều này được khẳng định thêm bởi dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của liên kết =CH trong vòng thơm tại 787 cm^{-1} . Băng sóng hấp thụ tại 1376 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm CO_3^{2-} đã hình thành trong quá trình nung. Trên phổ IR của VLHP sau chế tạo, các peak đặc trưng cho các hợp chất hữu cơ đã không còn, cho thấy rằng VLHP đã được vô cơ hóa hoàn toàn.



Hình 2. Phổ FT-IR của mẫu VLHP trước (a) và sau biến tính (b) với KOH nồng độ 1 M.

3.2.2. Hình thái học của vật liệu hấp phụ

Hình thái học bề mặt của VLHP trước và sau biến tính được xác định trên thiết bị kính hiển vi điện tử quét JSM-6510LV (Jeol, Nhật Bản) (hình 3).



Hình 3. Ảnh SEM: (a) Vỏ cà phê; (b) VLHP trước biến tính; (c) VLHP sau biến tính.

Bề mặt của VLHP trước biến tính có nhiều mảnh nhỏ, khá đồng đều, xen lẫn mảnh vụn, có một số lỗ xốp nhỏ do trong quá trình nhiệt phân, dưới tác dụng của nhiệt độ, thành phần hữu cơ như cellulose, hemicellulose và lignin có trong vỏ cà phê bị phân hủy sinh ra khí CO_2 . Trong quá trình biến tính, cacbon có trong vật liệu phản ứng với KOH tạo thành K_2CO_3 , đồng thời làm tăng các điểm khiếm khuyết trong cấu trúc vật liệu. Trong quá trình nung tại $700\text{ }^\circ\text{C}$, K_2CO_3 tiếp tục nhiệt phân thành CO_2 thoát ra, do đó, thể tích lỗ rỗng và diện tích bề mặt riêng của VLHP sau biến tính

được cải thiện. Để xác nhận cấu trúc lỗ rỗng từ kết quả chụp ảnh SEM, mẫu VLHP trước và sau biến tính được xác định diện tích bề mặt riêng bằng thiết bị Micromeritic ASAP 2060. Kết quả trên bảng 1 cho thấy, VLHP sau biến tính bằng KOH có diện tích bề mặt riêng (BET) đạt 383,64 m²/g và thể tích lỗ rỗng đạt 0,179 cm³/g, cao hơn so với VLHP trước biến tính (tương ứng là 336,26 m²/g và 0,157 cm³/g). Đường kính lỗ rỗng trung bình của VLHP là 6,219 Å, cho thấy đây là vật liệu vi mao quản.

Bảng 1. Kết quả đo BET của vật liệu hấp phụ.

Vật liệu	Trước biến tính	Sau biến tính
Diện tích bề mặt theo phương pháp BET, m ² /g	336,256	383,638
Diện tích bề mặt Langmuir, m ² /g	485,906	538,188
Thể tích lỗ micro, 10 ⁻³ cm ³ /g	0,157	0,789
Kích thước lỗ trung bình, Å	6,220	6,219

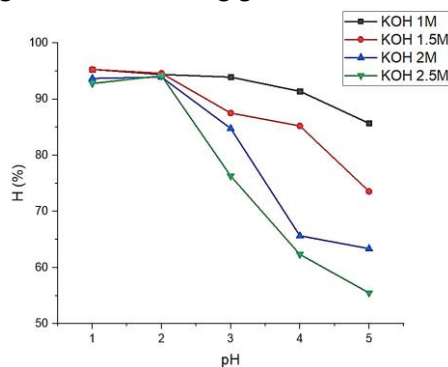
3.3. Kết quả xác định pH_{pzc}

Điểm đẳng điện (pH_{pzc}) là giá trị pH mà tại đó bề mặt của chất hấp phụ trung hòa về điện. Khi pH < pH_{pzc}, bề mặt vật liệu mang điện tích dương, khi pH > pH_{pzc}, bề mặt vật liệu mang điện tích âm. Kết quả xác định pH_{pzc} của VLHP theo phương pháp của Balistrieri và Murray [7] cho thấy ở nồng độ NaCl 0,1 M, giá trị pH_{pzc} của VLHP sau chế tạo đạt 3,71.

3.4. Kết quả nghiên cứu hiệu quả xử lý Cr(VI) bằng VLHP sau chế tạo

3.4.1. Ảnh hưởng của pH tới hiệu quả xử lý

Kết quả tại hình 4 cho thấy, VLHP biến tính có hiệu quả xử lý Cr(VI) tương đối cao, trên 70%. Ở cùng nồng độ KOH biến tính, khả năng hấp phụ Cr(VI) giảm khi pH tăng. Có thể giải thích rằng, ở pH thấp, Cr(VI) chủ yếu tồn tại ở dạng anion (HCrO₄⁻), trong khi đó, bề mặt VLHP mang điện tích dương (pH < pH_{pzc}), do đó, xảy ra tương tác tĩnh điện giữa chất hấp phụ tích điện dương và các ion HCrO₄⁻ tích điện âm. Khi so sánh hiệu quả xử lý Cr(VI) của các mẫu vật liệu biến tính với nồng độ KOH khác nhau ở cùng một giá trị pH, hiệu quả xử lý có xu hướng giảm khi tăng nồng độ KOH biến tính. Điều này có thể giải thích là do nồng độ KOH ngâm tẩm càng cao, lượng dư thừa KOH không tạo thành K₂CO₃ mà gây bít các lỗ rỗng hiện có, làm cản trở quá trình thoát khí CO₂ khi nhiệt phân, khiến khả năng hình thành lỗ rỗng giảm, dẫn đến dung lượng hấp phụ Cr(VI) giảm.



Hình 4. Hiệu quả xử lý Cr(VI) ở các pH khác nhau của VLHP.

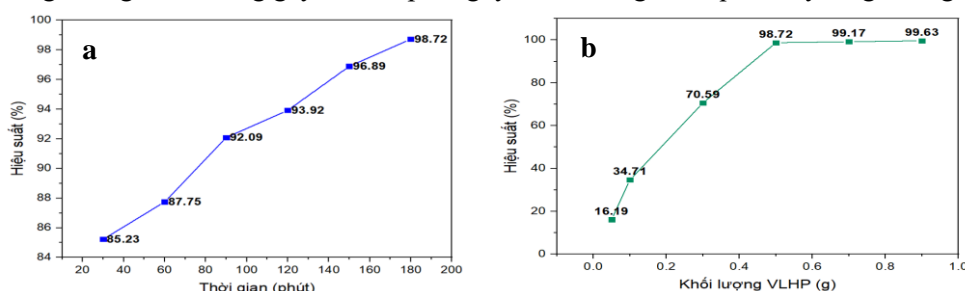
Ở nồng độ KOH biến tính là 1 M, pH = 1 và nồng độ KOH 1,5 M, pH = 1 có hiệu suất xử lý Cr(VI) cao nhất (95,29%). Tiếp đến là mẫu VLHP biến tính với KOH 1,5 M, pH = 2 đạt hiệu suất xử lý 94,6% và mẫu VLHP 1 M, pH = 3 đạt hiệu suất 93,92%. Do đó, mẫu VLHP biến tính với KOH 1 M và pH = 3 được lựa chọn các nghiên cứu tiếp theo, vừa đảm bảo tiết kiệm hóa chất, tránh ăn mòn thiết bị và hiệu suất xử lý cao (độ chênh lệch hiệu quả xử lý so với mẫu cao nhất không đáng kể (1,37%))

3.4.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu quả xử lý Cr(VI)

Kết quả đánh giá ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu quả xử lý Cr(VI) được thể hiện trong hình 5a cho thấy hiệu quả hấp phụ Cr(VI) tỷ lệ thuận với thời gian. Khi tăng thời gian phản ứng từ 30 phút đến 180 phút hiệu quả xử lý Cr(VI) tăng từ 85,23% đến 98,72%. Do vậy, thời gian phản ứng tối ưu được lựa chọn là 180 phút để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo.

3.4.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ vật liệu hấp phụ tới hiệu quả xử lý

Kết quả đánh giá ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ tới hiệu quả xử lý được thể hiện trong hình 5b cho thấy, khi tăng khối lượng VLHP từ 0,05 g đến 0,5 g thì hiệu quả hấp phụ tăng rất đáng kể từ 32,42% đến 98,72%. Sau khi tăng khối lượng VLHP lên 1,0 g thì hiệu quả hấp phụ thay đổi không đáng kể. Do đó, khối lượng VLHP được chọn là 0,5 g vì sự hấp phụ Cr(VI) đã gần đạt cân bằng, việc gia tăng khối lượng gây tốn chi phí nguyên liệu song hiệu quả xử lý tăng không đáng kể.



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian (a) và tỷ lệ VLHP (b) tới hiệu quả xử lý Cr(VI).

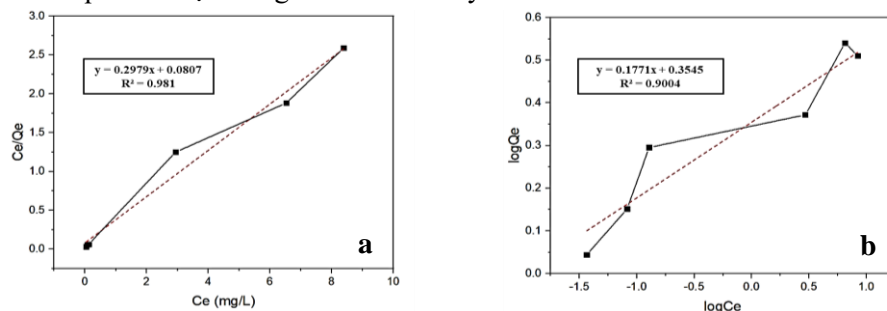
3.5. Kết quả xác định mô hình động học quá trình hấp phụ Cr(VI)

Động học quá trình hấp phụ Cr(VI) của VLHP sau chế tạo được đánh giá thông qua 2 mô hình động học biểu kiến bậc một và bậc hai dựa vào kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ tới dung lượng hấp phụ Cr(VI) trong môi trường nước. Kết quả tính toán (bảng 2) cho thấy, quá trình hấp phụ Cr(VI) trên VLHP tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc hai với giá trị $R^2 = 0,9988$ cao hơn so với giá trị R^2 trong mô hình động học biểu kiến bậc một là $R^2 = 0,8756$. Giá trị q_e tính theo mô hình (q_{eMH} , 2,08 mg/g) của phương trình động học biểu kiến bậc 2 cũng gần với giá trị thực nghiệm (q_{eTN} , 1,98 mg/g)

Bảng 2. Các tham số của phương trình động học.

Phương trình động học bậc 1				Phương trình động học bậc 2			
R^2	k_1	q_{eMH}	q_{eTN}	R^2	k	q_{eMH}	q_{eTN}
0,8756	0,0212	0,79	1,98	0,9988	0,06	2,08	1,98

Để xem xét sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ theo nồng độ Cr(VI) được hấp phụ, sử dụng số liệu thực nghiệm để lập đường hấp phụ đẳng nhiệt phổ biến là mô hình Langmuir và mô hình Freundlich. Kết quả thể hiện trong hình 6 dưới đây.



Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (a) và Freundlich (b).

Từ giá trị R^2 cho thấy, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (hấp phụ đơn lớp) (hình 6a) mô tả tương đối chính xác quá trình hấp phụ Cr(VI) của vật liệu chế tạo được. Mức độ tuyến tính R^2 đạt 0,981, áp vào phương trình Langmuir ta có dung lượng hấp phụ cực đại của VLHP sau chế tạo $Q_{\max} = 3,35$ mg/g.

4. KẾT LUẬN

VLHP từ vỏ cà phê đã được chế tạo thành công qua 2 giai đoạn, có diện tích bề mặt riêng 383,838 m²/g, kích thước lỗ trung bình 6,219 Å. VLHP sau chế tạo có khả năng xử lý Cr(VI) trong nước và đạt hiệu quả tối ưu (98,72%) tại pH = 3, thời gian 180 phút và tỷ lệ vật liệu là 0,5 g/100 mL. Tốc độ hấp phụ tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc 2, sự hấp phụ xảy ra tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich, trong đó mô hình hấp phụ đơn lớp Langmuir mô tả quá trình hấp phụ hợp lý hơn so với mô hình Freundlich. Dung lượng hấp phụ cực đại của VLHP sau chế tạo với Cr(VI) trong nước đạt 3,35 mg/g.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả chân thành cảm ơn sự tài trợ kinh phí cho đề tài cấp Bộ Tài nguyên và Môi trường, mã số TNMT.885.07.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. T. Pavesi, J.C. Moreira, “Mechanisms and individuality in chromium toxicity in humans”, J. Appl. Toxicol., **Vol. 40**, pp. 1183-1197, (2020).
- [2]. G. Yan, Y. Gao, K. Xue, Y. Qi, Y. Fan, X. Tian, J. Wang, R. Zhao, P. Zhang, Y. Liu, “Toxicity mechanisms and re-remediation strategies for chromium exposure in the environment”, Front. Environ. Sci., **Vol. 11**, 1131204, (2023).
- [3]. D.Y. Shin, S.M. Lee, Y. Jang, J. Lee, C.M. Lee, E.M. Cho, Y.R. Seo, “Adverse human health effects of chromium by exposure route: A comprehensive review based on toxicogenomic approach”, Int. J. Mol. Sci., **Vol. 24**, 3410, (2023).
- [4]. Hassan Karimi-Maleh, Ali Ayati, Saeid Ghanbari, Yasin Orooji, Bahareh Tanhaei, Fatemeh Karimi, Marzieh Alizadeh, Jalal Rouhi, Li Fu, Mika Sillanpää, “Recent advances in removal techniques of Cr(VI) toxic ion from aqueous solution: A comprehensive review”, Journal of Molecular Liquids, **Vol. 329**, 115062, (2021).
- [5]. D. Mohan, C. U. Pittman, “Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water”, Journal of Hazardous Materials, **Vol. 137**, No.2, pp. 762-811, (2006).
- [6]. Dung Van Nguyen, Cham Thi Thu Duong, Chau Ngoc Minh Vu, Hung Minh Nguyen, Tuyet Thi Pham, Tuyet-Mai Tran-Thuy, Long Quang Nguyen, “Data on chemical composition of coffee husks and lignin microparticles as their extracted product”, Data in Brief, **Vol. 51**, 109781, (2023).
- [7]. L. Balistreri, J. Murray, “The surface chemistry of goethite (alpha FeOOH) in major ion seawater”, American Journal of Science, **Vol. 281**, No. 6, pp. 788-806, (1981).

ABSTRACT

Synthesis adsorbent materials from coffee husk and determine the efficient removal Chromium(VI) in water

This study introduces the results of the research on the construction of the process of making adsorbent materials from coffee husk and evaluates the applicability to treat Cr(VI) in water. The adsorbent material is made through 2 stages: Pyrolysis at 350 °C, 1 h and impregnation with KOH 1 M, 24 h, pyrolysis 700 °C, 2 h. Materials were evaluated for their properties and factors that affect the adsorption process. The results showed that the treatment efficiency of Cr(VI) in water reached 98,72% at pH 3, 180 minutes and the adsorption material ratio was 0,5 g/100 mL. The pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isothermal adsorption model were suitable for describing the adsorption process of materials with Cr(VI).

Keywords: Adsorption; Coffee husk; Heavy metal contamination; Chromium (VI).