



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0037296

(51)⁷ B01J 20/30; C02F 1/28

(13) B

(21) 1-2018-01665

(22) 19/04/2018

(30) 2017127045 27/07/2017 RU

(45) 25/10/2023 427

(43) 27/08/2018 365A

(73) 1. Trường Đại học Duy Tân (VN)

254 Nguyễn Văn Linh, phường Thạc Gián, quận Thanh Khê, thành phố Đà Nẵng

2. Trường Đại học Tổng hợp Nghiên cứu Quốc gia Belgorod (Liên bang Nga) (RU)

85 Pobeda, thành phố Belgorod Liên bang Nga

(72) Lê Văn Thuận (VN); Phạm Thanh Minh (VN); Lebedeva Olga Evgenevna (RU).

(54) PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP VẬT LIỆU HẤP PHỤ CÓ TỪ TÍNH

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình kỹ thuật chế tạo vật liệu hấp phụ có từ tính dùng để xử lý nước thải công nghiệp. Phương pháp bao gồm quá trình xử lý sơ bộ bã cà phê bằng cách rửa sạch với nước đun nóng ở 50°C đến khi mất màu cà phê và ngâm trong dung dịch NaOH 0,5M trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng; phân tán hạt Fe₃O₄ trong dung dịch rượu polyvinyl 1-5%, khuấy ở 80°C trong 20 phút, sau đó cho bã cà phê đã được kiềm hóa vào hỗn hợp với tỉ lệ khối lượng giữa bã cà phê và Fe₃O₄ trong khoảng từ 2:1 đến 6:1, tiếp tục khuấy hỗn hợp ở 80°C trong 1 giờ, lọc, rửa và sấy sản phẩm ở 105°C đến khối lượng không đổi và sau đó nghiền sản phẩm thành bột mịn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình kỹ thuật chế tạo vật liệu hấp phụ có từ tính dùng để xử lý nước thải công nghiệp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong những năm gần đây, ý tưởng chế tạo các vật liệu hấp phụ giá rẻ từ các phế thải công, nông nghiệp đã được hình thành và phát triển bởi các nhà khoa học vật liệu. Việc sử dụng các vật liệu hấp phụ được tổng hợp từ các phế thải, không những góp phần giảm chi phí trong xử lý nước thải mà còn biến chất thải thành các vật liệu hữu ích, giảm ô nhiễm do phế thải gây ra.

Hiện nay, đã có nhiều công trình nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ từ các nguồn phế thải công, nông nghiệp đã được công bố. Các tác giả cũng đã chỉ ra rằng, bã cà phê – một loại phế thải của ngành công nghiệp cà phê, là nguồn nguyên liệu triển vọng để chế tạo vật liệu hấp phụ cho xử lý nước. Tuy nhiên, sự khó khăn trong việc tách và tái sử dụng loại vật liệu này sau quá trình hấp phụ đã hạn chế việc sử dụng chúng ở quy mô công nghiệp.

Phương pháp tách từ tính là một trong những phương pháp hiệu quả dùng để tách vật liệu hấp phụ dạng bột ra khỏi dòng thải sau khi xử lý. Vật liệu từ tính phổ biến nhất được dùng để thêm vào thành phần của chất hấp phụ giúp gia tăng khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu là oxit sắt từ Fe_3O_4 .

Safarik và cộng sự (Ivo Safarik, Katerina Horska, Barbora Svobodova, Mirka Safarikova. Magnetically modified spent coffee grounds for dyes removal. Eur Food Res Technol (2012) 234:345–350) đã đề xuất phương pháp tổng hợp vật liệu hấp phụ từ tính dùng để xử lý phẩm màu nhuộm. Theo đó, vật liệu được tổng hợp bằng cách ngâm bã cà phê thô (chưa qua xử lý) trong 40 ml methanol và 5 ml dung dịch sắt từ có nồng độ 25 mg/ml (kích thước hạt Fe_3O_4 khoảng 10-20 nm), sau đó lọc rửa và sấy khô.

Tuy nhiên, vật liệu được tổng hợp theo phương pháp trên có nhiều nhược điểm: (i) sử dụng methanol là hóa chất có độc tính cao; (ii) bã cà phê không được xử lý sơ bộ hoặc hoạt hóa, dẫn đến khả năng hấp phụ thấp.

Gần nhất với sáng chế của chúng tôi là phương pháp tạo vật liệu hấp phụ tổng hợp có từ tính dùng hấp phụ xenobiotic được mô tả trong công bố của Safarik và cộng sự (Ivo Safarik, Katerina Horska, Kristyna Pospiskova, Zdenka Maderova, and Mirka Safarikova. Microwave Assisted Synthesis of Magnetically Responsive Composite

Materials. IEEE Transactions on magnetics, 2013, 49(1), 213-218). Trong phương pháp này, bã cà phê (1g) và sắt sunphat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,36g) được trộn đều trong 100 ml nước; sau đó nhỏ vào hỗn hợp từng giọt NaOH 1M đến khi pH dung dịch đạt khoảng 10-12; cho thêm nước cất đến 200 ml và đun hỗn hợp bằng lò vi sóng trong 10 phút với công suất tối đa; rửa sản phẩm nhiều lần bằng nước cất và sau đó sấy khô.

Nhược điểm của vật liệu được tổng hợp theo phương pháp trên là bã cà phê chưa được xử lý sơ bộ hoặc hoạt hóa nên khả năng hấp phụ của vật liệu không cao, dẫn đến khó có thể sử dụng trong các hệ thống xử lý nước thải công nghiệp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là tạo ra quy trình tổng hợp vật liệu hấp phụ từ tính có hiệu suất hấp phụ cao trên cơ sở bã cà phê, ứng dụng trong xử lý nước thải.

Kết quả kỹ thuật – làm gia tăng diện tích bề mặt riêng của bã cà phê từ đó nâng cao được khả năng hấp phụ của vật liệu.

Để đạt được mục đích và kết quả kỹ thuật nêu trên, quy trình theo sáng chế bao gồm các bước trộn bã cà phê với hạt oxit sắt từ, rửa và sấy sản phẩm, quy trình này còn có thêm các dấu hiệu mới sau đây:

- (i) bã cà phê được kiềm hóa bằng cách ngâm trong dung dịch NaOH 0,5M trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng với tỉ lệ 1g bã cà phê/10 ml dung dịch NaOH 0,5M;
- (ii) hạt sắt từ Fe_3O_4 được phân tán trong dung dịch rượu polyvinyl (PVA) 1-5%, khuấy đều trong 20 phút ở nhiệt độ 80°C;
- (iii) bã cà phê kiềm hóa được thêm vào dung dịch huyền phù của hạt Fe_3O_4 trong PVA, khuấy liên tục trong 1 giờ ở 80°C, với tỷ lệ khối lượng của bã cà phê và khối lượng Fe_3O_4 trong khoảng từ 2:1 đến 6:1;
- (iv) sấy vật liệu thu được ở 105°C đến khối lượng không đổi.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ:

Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu Fe_3O_4 tổng hợp (a) và mẫu Fe_3O_4 tiêu chuẩn (b).

Hình 2. Phổ hồng ngoại của mẫu bã cà phê đã được kiềm hóa (đường 1) và vật liệu hấp phụ thu được ở các ví dụ 1, 2, 3, 4, 5 (đường 2, 3, 4, 5, 6 tương ứng).

Hình 3. Thành phần và tính chất hấp phụ của vật liệu được tổng hợp ở ví dụ 1-5.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các hạt Fe_3O_4 được phân tán trong dung dịch PVA 1-5%, khuấy đều dung dịch trong khoảng thời gian ít nhất 20 phút ở 80°C. Bã cà phê được rửa sạch bằng nước đã được đun nóng đến 50°C đến khi mất màu của cà phê và pH của dung dịch đạt trung tính, lọc và sấy bã cà phê trong tủ sấy đối lưu ở 105°C trong 5 giờ, sau đó ngâm trong dung dịch

NaOH 0,5M trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Bã cà phê sau khi hoạt hóa bởi dung dịch kiềm được rửa sạch, sấy khô và trộn đều với dung dịch Fe_3O_4 với tỉ lệ khối lượng của bã cà phê hoạt hóa và Fe_3O_4 trong khoảng từ 2:1 đến 6:1. Hỗn hợp được khuấy liên tục ở 80°C trong 1 giờ. Sau đó, sản phẩm được lọc, rửa sạch, sấy khô ở 105°C đến khối lượng không đổi và nghiền thành bột mịn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

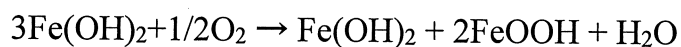
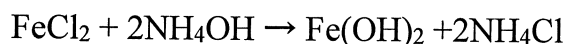
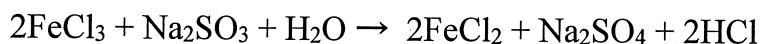
Ví dụ 1: Tổng hợp vật liệu hấp phụ với tỉ lệ khối lượng bã cà phê và Fe_3O_4 là 2:1.

Hoạt hóa bã cà phê

Bã cà phê được rửa bằng nước đã đun nóng đến 50°C để loại bỏ các tạp chất tan trong nước cho đến khi mất màu cà phê và pH dung dịch đạt trung tính. Bã cà phê sau đó được lọc và sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 105°C trong 5 giờ, nghiền nhỏ và sàng qua rây có kích thước lỗ 0,315 mm. Ngâm bột bã cà phê trong dung dịch NaOH 0,5M trong 24 giờ (tỉ lệ 1g cà phê/10 ml dung dịch NaOH 0,5M), sau đó lọc, rửa sạch bằng nước cất cho đến môi trường trung tính. Sản phẩm được sấy khô trong tủ sấy ở 105°C trong 5 giờ và được nghiền thành bột mịn.

Tổng hợp hạt sắt từ Fe_3O_4

Hòa tan 3,3g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong 100 ml nước cất, thêm từng giọt khoảng 5 ml dung dịch Na_2SO_3 5%, sau đó nhanh chóng cho thêm 10 ml dung dịch ammoniac 25%, khuấy đều trong 1 giờ ở 80°C . Sấy sản phẩm thu được ở 105°C trong 5 giờ. Quá trình hình thành Fe_3O_4 có thể được biểu diễn theo các phương trình phản ứng sau:



Sử dụng dung dịch amoniac cho phép tạo môi trường pH mềm, tạo điều kiện thuận lợi cho việc hình thành các hạt Fe_3O_4 có độ phân tán cao. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu Fe_3O_4 được tổng hợp theo phương pháp trên hoàn toàn trùng khớp với phổ nhiễu xạ tia X của mẫu Fe_3O_4 tiêu chuẩn (Hình 1). Điều này chứng tỏ tổng hợp thành công Fe_3O_4 .

Tổng hợp vật liệu hấp phụ từ tính

Lấy khoảng 1g Fe_3O_4 phân tán trong 30 ml dung dịch PVA 5%, khuấy trong 20 phút ở nhiệt độ 80°C . Thêm vào dung dịch 2g bã cà phê đã được kiềm hóa và tiếp tục khuấy trong 1 giờ ở 80°C .

Lọc dung dịch huyền phù thu được lọc bằng phễu với sự trợ giúp của máy lọc chân không. Sấy sản phẩm ở nhiệt độ 105°C trong tủ sấy đối lưu đến khối lượng không đổi, sau đó nghiền và sàng qua rây có kích thước lỗ 0,315 mm. Phổ hồng ngoại của mẫu được thể hiện ở Hình 2 (đường số 2).

Ví dụ 2: Tổng hợp vật liệu hấp phụ với tỉ lệ khối lượng bã cà phê và Fe_3O_4 là 3:1.

Lấy khoảng 1g Fe_3O_4 phân tán trong 30 ml dung dịch PVA 4%, khuấy trong 20 phút ở nhiệt độ 80°C. Thêm vào dung dịch 3g bã cà phê đã được kiềm hóa bằng dung dịch NaOH 0,5M theo ví dụ 1 và tiếp tục khuấy trong 1 giờ ở 80°C.

Lọc dung dịch huyền phù thu được lọc bằng phễu Buchner với sự trợ giúp của máy lọc chân không. Sấy sản phẩm ở nhiệt độ 105°C trong tủ sấy đối lưu đến khối lượng không đổi, sau đó nghiền và sàng qua rây có kích thước lỗ 0,315 mm. Phổ hồng ngoại của mẫu được thể hiện ở Hình 2 (đường số 3).

Ví dụ 3: Tổng hợp vật liệu hấp phụ với tỉ lệ khối lượng bã cà phê và Fe_3O_4 là 4:1.

Lấy khoảng 1g Fe_3O_4 phân tán trong 30 ml dung dịch PVA 3%, khuấy trong 20 phút ở nhiệt độ 80°C. Thêm vào dung dịch 4g bã cà phê đã được kiềm hóa bằng dung dịch NaOH 0,5M theo ví dụ 1 và tiếp tục khuấy trong 1 giờ ở 80°C.

Lọc dung dịch huyền phù thu được lọc bằng phễu Buchner với sự trợ giúp của máy lọc chân không. Sấy sản phẩm ở nhiệt độ 105°C trong tủ sấy đối lưu đến khối lượng không đổi, sau đó nghiền và sàng qua rây có kích thước lỗ 0,315 mm. Phổ hồng ngoại của mẫu được thể hiện ở Hình 2 (đường số 4).

Ví dụ 3a: Tổng hợp vật liệu hấp phụ với tỉ lệ khối lượng bã cà phê và Fe_3O_4 là 4:1.

Lấy khoảng 1g Fe_3O_4 phân tán trong 30 ml dung dịch PVA 2%, khuấy trong 20 phút ở nhiệt độ 80°C. Thêm vào dung dịch 4g bã cà phê đã được kiềm hóa bằng dung dịch NaOH 0,5M theo ví dụ 1 và tiếp tục khuấy trong 1 giờ ở 80°C.

Lọc dung dịch huyền phù thu được lọc bằng phễu với sự trợ giúp của máy lọc chân không. Sấy sản phẩm ở nhiệt độ 105°C trong tủ sấy đối lưu đến khối lượng không đổi, sau đó nghiền và sàng qua rây có kích thước lỗ 0,315 mm.

Ví dụ 4: Tổng hợp vật liệu hấp phụ với tỉ lệ khối lượng bã cà phê và Fe_3O_4 là 5:1.

Lấy khoảng 1g Fe_3O_4 phân tán trong 30 ml dung dịch PVA 2%, khuấy trong 20 phút ở nhiệt độ 80°C. Thêm vào dung dịch 5g bã cà phê đã được kiềm hóa bằng dung dịch NaOH 0,5M theo ví dụ 1 và tiếp tục khuấy trong 1 giờ ở 80°C.

Lọc dung dịch huyền phù thu được lọc bằng phễu Buchner với sự trợ giúp của máy lọc chân không. Sấy sản phẩm ở nhiệt độ 105°C trong tủ sấy đối lưu đến khối lượng không

đổi, sau đó nghiền và sàng qua rây có kích thước lỗ 0,315 mm. Phổ hồng ngoại của mẫu được thể hiện ở Hình 2 (đường số 5).

Ví dụ 5: Tổng hợp vật liệu hấp phụ với tỉ lệ khối lượng bã cà phê và Fe_3O_4 là 6:1.

Lấy khoảng 1g Fe_3O_4 phân tán trong 30 ml dung dịch PVA 1%, khuấy trong 20 phút ở nhiệt độ 80°C . Thêm vào dung dịch 6g bã cà phê đã được kiềm hóa bằng dung dịch NaOH 0,5M theo ví dụ 1 và tiếp tục khuấy trong 1 giờ ở 80°C .

Lọc dung dịch huyền phù thu được lọc bằng phễu với sự trợ giúp của máy lọc chân không. Sấy sản phẩm ở nhiệt độ 105°C trong tủ sấy đến khối lượng không đổi, sau đó nghiền và sàng qua rây có kích thước lỗ 0,315 mm. Phổ hồng ngoại của mẫu được thể hiện ở Hình 2 (đường số 6).

Tiến hành đánh giá khả năng hấp phụ của các vật liệu hấp phụ nhận được đối với phẩm màu nhuộm xanh metylen. Lấy khoảng 0,1g mẫu nhận được từ ví dụ 1-5 cho vào 50 ml dung dịch xanh metylen có nồng độ 50 mg/l, thời gian tiếp xúc 24 giờ, pH của dung dịch được điều chỉnh ở mức 9 bằng dung dịch HCl 0,01M hoặc NaOH 0,01M. Sau đó, mẫu được tách ra khỏi dung dịch bằng nam châm và xác định nồng độ xanh metylen còn lại trong dung dịch sau hấp phụ bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 666 nm.

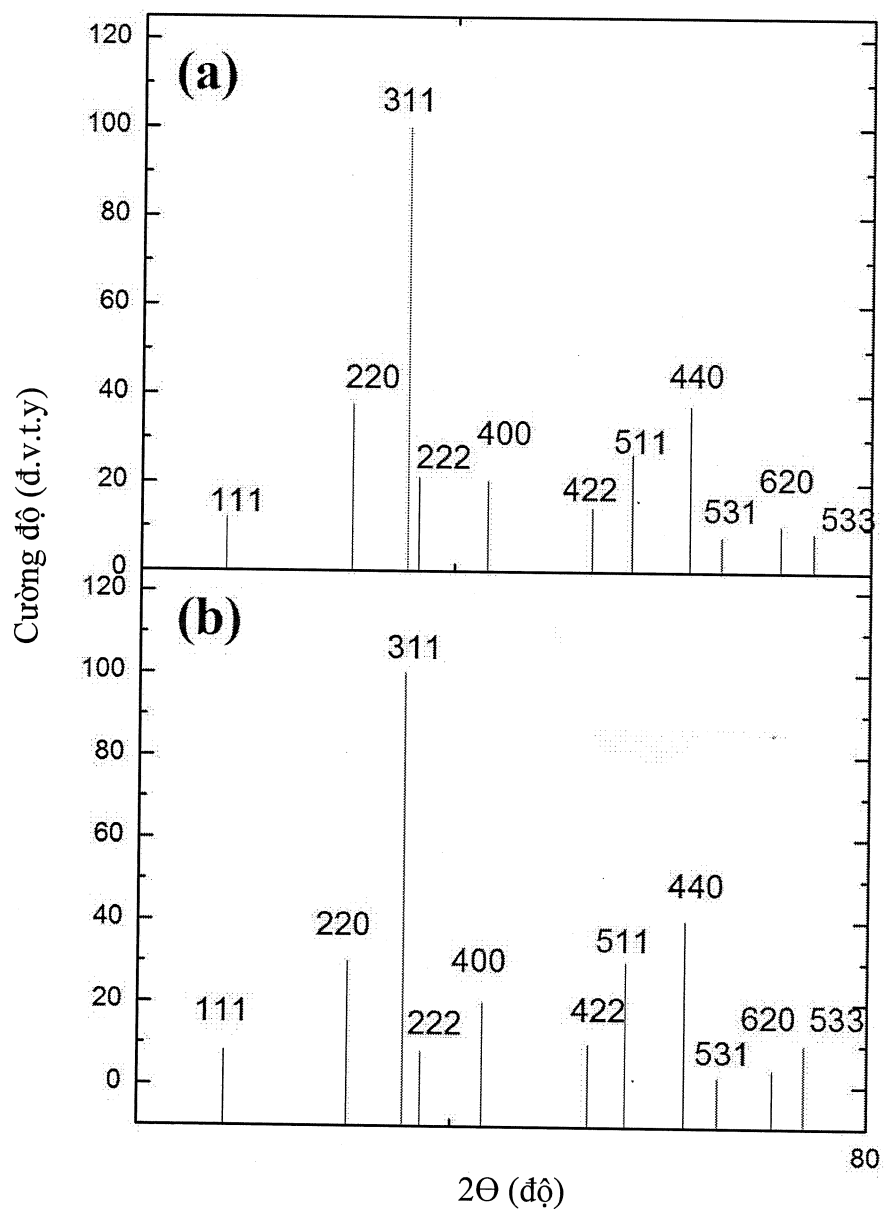
Kết quả kiểm tra khả năng hấp phụ của mẫu nhận được từ ví dụ 1-5 được thể hiện ở Hình 3.

Từ phổ hồng ngoại trên Hình 2 có thể kết luận rằng nồng độ của PVA không ảnh hưởng đến hoạt tính hấp phụ của vật liệu hấp phụ từ tính. Từ Hình 3 cho thấy hiệu suất hấp phụ của vật liệu hấp phụ từ tính đối với xanh metylen 50 mg/l rất cao và đạt 95% ở hàm lượng bã cà phê tối ưu trong vật liệu.

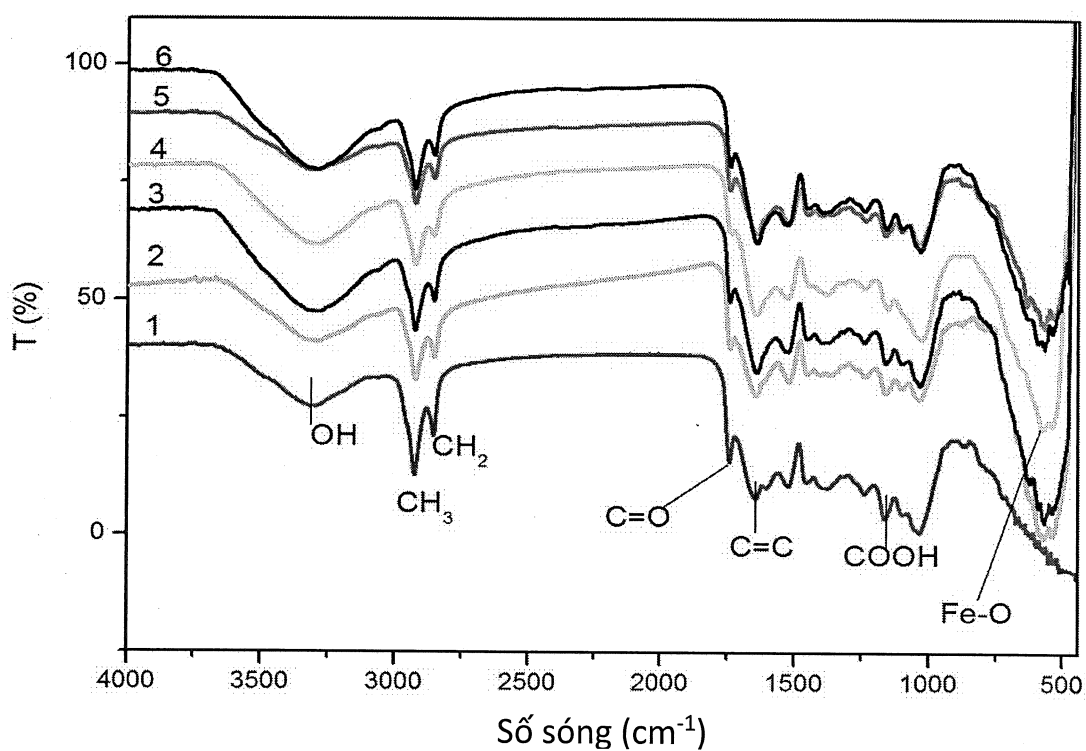
Như vậy, quy trình được đề xuất cho phép tổng hợp vật liệu hấp phụ có từ tính trên cơ sở bã cà phê với khả năng hấp phụ cao các chất ô nhiễm và có thể tái sử dụng nhiều lần.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tổng hợp vật liệu hấp phụ có từ tính trên cơ sở bã cà phê bao gồm quá trình trộn bã cà phê với hạt Fe_3O_4 , rửa và sấy vật liệu, khác biệt ở chỗ rửa sạch bã cà phê bằng nước cất đun nóng đến 50°C đến khi mất màu cà phê và pH của dung dịch đạt trung tính, lọc và sấy bã cà phê trong tủ sấy đối lưu ở nhiệt độ 105°C trong 5 giờ, sau đó ngâm bã cà phê trong dung dịch NaOH 0,5M với tỉ lệ khối lượng cà phê và thể tích dung dịch kiềm là 1g/10ml, khuấy trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng; phân tán hạt sắt từ Fe_3O_4 trong dung dịch rượu polyvinyl 1-5%, khuấy ở nhiệt độ 80°C trong 20 phút, sau đó cho bã cà phê đã được kiềm hóa vào hỗn hợp với tỉ lệ khối lượng giữa bã cà phê và Fe_3O_4 trong khoảng từ 2:1 đến 6:1, tiếp tục khuấy hỗn hợp ở 80°C trong vòng 1 giờ, lọc, rửa và sấy sản phẩm ở 105°C đến khối lượng không đổi và sau đó nghiền sản phẩm thành bột mịn.



Hình 1



Hình 2

Thành phần và tính chất hấp phụ của vật liệu được tổng hợp ở ví dụ 1-5

Mẫu	Khối lượng bã cà phê kiềm hóa (g)	Nồng độ PVA (%)	Khối lượng Fe_3O_4 (g)	Khả năng loại bỏ Xanh metylen (%)
Ví dụ 1	2	5,0	1	83
Ví dụ 2	3	4,0	1	88
Ví dụ 3	4	3,0	1	92
Ví dụ 3a	4	2,0	1	92
Ví dụ 4	5	2,0	1	93
Ví dụ 5	6	1,0	1	95

Hình 3