

Tổng hợp và đánh giá động học hấp phụ của vật liệu graphit tróc trong xử lý nước thải dệt nhuộm

Nguyễn Thị Hồng Thắm^{1,*}, Đoàn Văn Thuần¹, Trần Bích Thủy²

¹Viện Kỹ thuật Công nghệ cao Nguyễn Tất Thành, Đại học Nguyễn Tất Thành

²Đại học Công nghiệp Tp. HCM

*nththam@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Vật liệu graphit tróc được tổng hợp bằng phương pháp chiếu xạ vi sóng. Cấu trúc vật liệu được đánh giá bằng các phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hồng ngoại chuyển đổi Fourier FT-IR và đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho cường độ peak, chứng tỏ graphit tróc (Exfoliated Graphite - EG) được hình thành với độ tinh thể cao, phù hợp với kết quả phân tích phổ hồng ngoại chuyển đổi FT-IR. Diện tích bề mặt riêng của BET (Brunauer-Emmett-Teller) và thể tích lỗ rỗng của vật liệu EG được đo tương ứng là 40,95 m²/g và 0,16176 cm³/g. Đánh giá động học hấp phụ Congo Red thông qua các mô hình động học như: mô hình giả kiến bậc 1, mô hình giả kiến bậc 2, Elovich và Bangham trên EG chỉ ra sự hấp phụ CR lên EG tuân theo mô hình động học giả kiến bậc 2 với hệ số tương quan R² > 0,98.

Nhận 09.08.2019
Được duyệt 15.05.2020
Công bố 29.06.2020

Từ khóa
graphit tróc,
Congo Red, XRD,
FT-IR, BET, hấp phụ

© 2020 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Giới thiệu

Thuốc nhuộm là một thành phần khó xử lý của nước thải dệt nhuộm với đặc tính độc hại, gây ảnh hưởng đến môi trường sinh thái và sức khỏe con người [1,2]. Trong đó phải kể đến Congo Red - một loại thuốc nhuộm có cấu trúc vòng thơm bền, khó phân hủy ở điều kiện thường [3]. Có rất nhiều hướng xử lý nước thải dệt nhuộm, đặc biệt phương pháp sinh học và phương pháp hóa lý keo tụ tạo bông thường được ứng dụng. Tuy nhiên những phương pháp này chưa được xử lý triệt để, có một số hạn chế như chi phí-sử dụng hóa chất cho quá trình đó rất cao [4,5]. Từ đó, việc sử dụng vật liệu hấp phụ như một đề xuất xử lý đơn giản, hiệu quả cao, dễ tái sử dụng và chi phí thấp [6].

Vật liệu graphit được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, từ xúc tác, pin, xử lý môi trường, y sinh cho các thiết bị điện [6]. Với cấu trúc đặc biệt gồm nhiều lớp carbon than chì, có nhiều tính chất độc đáo bao gồm khúc xạ, ổn định kích thước cao, trợ hóa học, điện cao và độ dẫn nhiệt [7]. Tuy nhiên, dạng tự nhiên của than chì bị hạn chế trong ứng dụng [8]. Do đó, các phương pháp xử lý hóa học/vật lý khác nhau đã được đề xuất để biến đổi than chì tự nhiên thành các dạng tích cực hơn [8]. Chẳng hạn, graphit tróc (Exfoliated Graphite - EG) với khoảng

cách xen kẽ mở rộng được điều chế thông qua xen kẽ hóa học phản ứng và gia nhiệt nhanh ở nhiệt độ cao trong hỗn hợp hoặc dưới plasma kết hợp, laser chiếu xạ và chiếu xạ vi sóng (MW) đã được tìm thấy, thể hiện khả năng nén tốt, khả năng tái sử dụng và ổn định nhiệt cao [9]. EG đã được nghiên cứu rộng rãi cho các ứng dụng như gioăng, cách điện nhiệt, vật liệu tổng hợp chống cháy, cảm biến, chất xúc tác, vật liệu y sinh và chất hấp phụ để loại bỏ các chất ô nhiễm nguy hiểm [10].

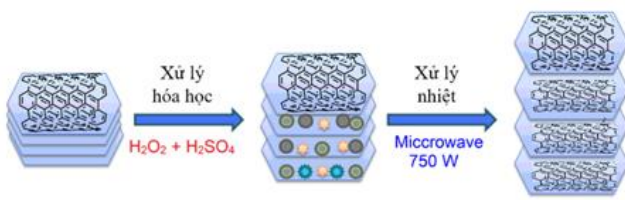
Nghiên cứu này tiến hành xử lý nhiệt để thu EG từ nguồn graphit tự nhiên bằng phương pháp chiếu xạ vi sóng và đánh giá động học hấp phụ Congo Red lên trên bề mặt EG. Vật liệu sau tổng hợp được đánh giá cấu trúc bằng các phương pháp XRD, FT-IR và BET.

2 Thực nghiệm

2.1 Tổng hợp vật liệu EG

EG được chế tạo từ nguồn than chì tự nhiên bằng phương pháp chiếu xạ vi sóng. Đầu tiên, than chì tự nhiên được xử lý hóa học với một lượng thích hợp (100:7 theo thể tích) H₂SO₄ (30%) và H₂O₂ (96%) ở 25 ± 2°C trong 100 phút. Chất rắn thu được được rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy khô. Tiến hành tróc graphit bằng lò vi sóng có công suất 750W trong vòng 10 giây (Hình 1).





Hình 1 Sơ đồ quy trình tổng hợp EG

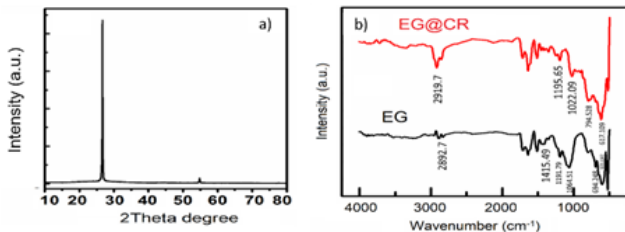
Cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ nhiễu xạ tia X thực hiện trên máy D8 Advance Bruke, ống phát tia Rongen với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, góc quét 2θ thay đổi từ 10 đến 80° . Phương pháp phổ hồng ngoại được thực hiện bằng máy phổ hồng ngoại OPUS Bruker Tensor 27 FT-IR. Phương pháp SEM đo trên máy JSM 7401F. Phương pháp BET (Brunauer-Emmett-Teller) được thực hiện trên thiết bị TriStar 3000 V6.07 A.

2.2 Thí nghiệm hấp phụ

Khả năng hấp phụ của các mẫu vật liệu đã tổng hợp được đánh giá thông qua quá trình hấp phụ Congo Red (CR). CR được lựa chọn cho quá trình hấp phụ vì nó là một chất màu âm, ít bị ảnh hưởng bởi môi trường và bền ở điều kiện thường trong một thời gian dài. Quá trình thực nghiệm được tiến hành như sau: 50mg vật liệu và 100ml CR ở các nồng độ khoảng thời gian nhất định, li tâm lấy phần dung dịch sau đó xác định nồng độ CR bằng máy quang phổ UV-Vis Lambda 35 ở bước sóng $\lambda = 570\text{nm}$. Dung dịch CR ở các nồng độ 20, 30, 40, 50 và 60mg/l được cho vào bình tam giác ổn định ở nhiệt độ phòng. Tiến hành khảo sát, đánh giá động học hấp phụ.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Kết quả đặc trưng cấu trúc của vật liệu EG@CoFe₂O₄

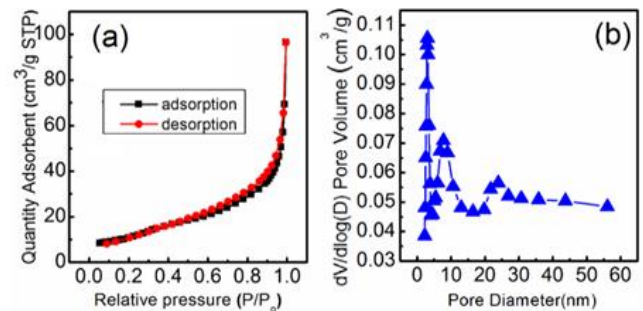


Hình 2 a) Phổ XRD của EG, b) Phổ FT-IR

Phổ XRD của EG trong Hình 2, cường độ peak mạnh ở $26,6^\circ$ (002), cho thấy sự hiện diện của đa lớp than chì trong cấu trúc của EG [11]. Đặc biệt, diện tích bề mặt và cấu trúc lỗ xốp của EG tính toán từ lý thuyết BET, được tìm thấy là $40,95 \text{ m}^2/\text{g}$ và $0,16176 \text{ cm}^3/\text{g}$. Kết quả này chỉ ra rằng EG có cấu trúc xốp tương đối cần thiết cho sự hấp phụ của thuốc nhuộm CR. Nói chung, khả năng hấp thụ của CR vào EG phụ thuộc vào độ xốp và tính sẵn có của các nhóm chức bề mặt. Để hiểu rõ hơn về các liên kết hóa học chủ yếu trên bề mặt của EG, quang phổ FT-IR của EG và CR được nạp trên EG (EG@CR) thể hiện trong Hình 3. Đầu tiên, phổ

hiện thị một dải rộng khoảng 3400cm^{-1} , chứng minh sự tồn tại của các nhóm O - H (EG) và N - H (EG@CR) trên bề mặt [12]. Sự xuất hiện peak điển hình ở khoảng 2892 cm^{-1} trên EG và 2919 cm^{-1} trên EG @ CR, cho thấy sự kéo dài của các nhóm CR của C - H. Một dải hình dạng không đối xứng ở 1620 cm^{-1} cho thấy vùng kéo dài của các nhóm carbonyl, ether và hydroxyl trên bề mặt của cả hai vật liệu EG và EG@CR [13,14]. Một đỉnh đơn khác ở 1415 cm^{-1} ngụ ý chức năng hóa của các nhóm COOH. Các vùng từ 600 đến 1000 cm^{-1} với dải rộng có thể là nhóm thơm, nằm ngoài mặt phẳng C - H với các khả năng thay thế khác nhau [15].

Đặc biệt, diện tích bề mặt và cấu trúc lỗ xốp của EG, được tính toán từ lý thuyết Brunauer-Emmett-Teller (BET) đạt $40,95\text{m}^2/\text{g}$ và $0,16176\text{cm}^3/\text{g}$. Kết quả này chỉ ra EG có cấu trúc xốp tương đối cần thiết cho sự hấp phụ thuốc nhuộm CR. Nói chung, khả năng hấp thụ của CR vào EG phụ thuộc vào độ xốp và tính sẵn có của các nhóm chức bề mặt.



Hình 3 Đường đẳng nhiệt hấp phụ / giải hấp N₂ (a) và phân bố kích thước lỗ xốp (b) của EG

3.2 Đánh giá động học hấp phụ CR của EG

Để xác định hằng số tốc độ của quá trình hấp phụ, các mô hình dưới đây được sử dụng để mô tả ảnh hưởng của đặc tính hóa lý và pha dị thể đến nghiên cứu động học:

+ Phương trình giả kiến bậc 1:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (3.1)$$

Trong đó, q_t (mg/g) là lượng chất hấp phụ theo thời gian t (phút), q_e (mg/g) dung lượng hấp phụ cực đại và k_1 (phút⁻¹) hằng số pseudo-first order.

+ Phương trình giả kiến bậc 2:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.2)$$

Trong đó, k_2 (g/mg min) hằng số tốc độ của phương trình giả kiến bậc 2 và tốc độ hấp phụ H:

$$H = k_2 \cdot q_e^2 \quad (3.3)$$

+ Phương trình Elovich:

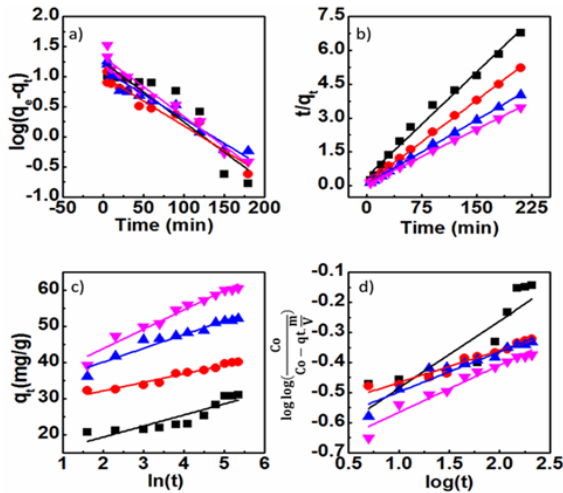
$$q_t = \beta \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \beta \cdot \ln(t) \quad (3.4)$$

Trong đó, α (mg/g min) hằng số hấp phụ và β (g/mg) hằng số giải hấp phụ.

+ Phương trình Bangham:

$$\log \log \left(\frac{C_o}{C_o - q_t \cdot m} \right) = \log \left(\frac{k_B}{2.303 \cdot V} \right) + \alpha_B \cdot \log(t) \quad (3.5)$$

Trong đó, C_o (mg/l) nồng độ chất màu ban đầu, V (ml) là thể tích dung dịch, m (g/l) lượng chất hấp phụ, Ω_B và k_B là các hằng số của phương trình Bangham.



Hình 4 Các mô hình động học cho sự hấp phụ của CR lên EG: a) Pseudo-First-order, b) Pseudo-second-order, c) Elovich, d) Các mô hình Bangham

Theo Bảng 1 và Hình 4, cả hai mô hình động học giả kiến bậc 1 và bậc 2 đều mô tả tốt sự tương thích của mô hình đề nghị với dữ liệu thực nghiệm, bởi vì giá trị hệ số tương quan R^2 tính toán được đều lớn hơn 0,9. Tuy nhiên, có thể sử dụng mô hình động học giả kiến bậc 2 để dự đoán động học hấp phụ bởi vì nó cho R^2 tốt hơn mô hình giả kiến động học bậc 1 và trường hợp này q_e lí thuyết trong cũng đạt kết quả cao hơn: 17,557 mg/g so với 32,36 mg/g cho 20 mg/l; 10,114 mg/g so với 40,68 mg/g cho 30 mg/l; 13,03 mg/g so với 52,77 mg/g cho 40 mg/l; 21,32 mg/g so với 61,76 mg/g cho 50 mg/l. Hơn nữa, sự hấp phụ CR bởi EG là quá trình thuận nghịch, do đó tốc độ hấp phụ có thể được kiểm soát bởi sự hấp phụ hóa học (chemisorption) thông qua cơ chế trao đổi ion giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ bằng các liên kết hấp phụ hóa học (chemisorptive bond) [16,17].

Mô hình Elovich có thể được sử dụng để giải thích quá trình hấp phụ hóa học khi hệ hấp phụ rắn/khí được nghiên cứu qua bề mặt dị thể. Trong khi đó, mô hình Bangham mô tả các hoạt động khuếch tán qua lỗ (pore diffusion). Theo Bảng 1 và Hình 4, mô hình Elovich cho hấp phụ màu trên EG được độ tương thích cao $R^2 > 0,8$, do đó mô hình này giả định rằng có khả năng cơ chế hấp phụ hóa học (chemical adsorption) đóng góp chính vào sự hấp phụ.

Ngoài ra, các đường tuyến tính của mô hình Bangham với $R^2 > 0,9$ cho thấy sự phù hợp tốt của sự hấp phụ CR vào trong các lỗ xốp của EG, nhưng đây không phải là cơ chế kiểm soát tốc độ hấp phụ duy nhất (Hình 4).

Bảng 1 Các hằng số động học của sự hấp phụ CR bởi EG

Mô hình	Hằng số	Nồng độ (mg/l)			
		20	30	40	50
Pseudo-first-order (3.1):	k_1 ($\text{min}^{-1}/(\text{mg/L})^{1/n}$)	0,0221	0,0188	0,0187	0,000184
	Q_1 (mg/g)	17,557	10,114	13,03	21,32
	R^2	0,834	0,94988	0,93539	0,95957
Pseudo-second-order (3.2):	k_2 (g/(mg.min))	0,00236	0,00584	0,00478	0,003254
	Q_2 (mg/g)	32,36	40,68	52,77	61,76
	$H = k_2 Q_2^2$	2,46674	9,664396	13,31074	12,41172
	R^2	0,98802	0,9993	0,99948	0,99957
Elovich (3.4)	β (g/mg)	0,3269	0,4234	0,262	0,1867
	α (mg/(g.min))	231,234	261477,72	19026,95	2603,44
	R^2	0,77459	0,95144	0,92754	0,96423
Bangham (3.5)	k_B (mL/(g.L))	0,045	0,10718	0,13378	0,1569
	α_B	0,22364	0,10718	0,13378	0,1569
	R^2	0,76961	0,95234	0,92018	0,95335

4 Kết luận

Vật liệu EG được tổng hợp thành công bằng phương pháp chiếu xạ vi sóng và đánh giá đặc trưng cấu trúc vật liệu bằng XRD, FT-IR và BET. Kết quả chỉ ra rằng, vật liệu có độ tinh thể cao, đồng nhất, diện tích bề mặt riêng lớn phù hợp cho ứng dụng hấp phụ màu Congo Red. Bên cạnh đó, đánh giá động học hấp phụ chỉ ra sự hấp phụ phù hợp với

phương trình động học bậc 2, với hệ số tương quan R^2 đạt từ 0,98802 – 0,99957.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ - Đại học Nguyễn Tất Thành, đề tài mã số 2019.01.19/HĐ-NCKH.



Tài liệu tham khảo

1. Lê Xuân Vinh, Lý Tiểu Phụng, Tô Thị Hiền, *Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng UV/Fenton*. Tạp chí Phát triển KH & CN, 2015. tập 18 (số T6).
2. K. Vinod Gupta, Imran Alib, and Vipin K. Sainia, *Adsorption studies on the removal of Vertigon Blue 49 and Orange DNA13 from aqueous solutions using carbon slurry developed from a waste materia*. Journal of Colloid and Interface Science 2007. 315: p. 87-93.
3. Đào Minh Trung, et al., *Hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm của chất trợ keo tụ hóa học và sinh học*. Tạp chí Đại học Thủ Dầu Một, 2015. 25(số 6).
4. Nguyễn Thị Hà, Hồ Thị Hòa, *Nghiên cứu hấp phụ màu / xử lý COD trong nước thải dệt nhuộm bằng cacbon hoạt hóa chế tạo từ bụi bông*. Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, 2008 (Số 24), p. 16-22.
5. Lau, Y.-Y., et al., *Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil*. Chemical Engineering Journal, 2014. 246: p. 383-390.
6. Yeap, K.L., et al., *Preparation and characterization of coagulation/flocculation behavior of a novel inorganic-organic hybrid polymer for reactive and disperse dyes removal*. Chemical Engineering Journal, 2014. 243: p. 305-314.
7. Low, L.W., et al., *Adsorption Studies of Methylene Blue and Malachite Green From Aqueous Solutions by Pretreated Lignocellulosic Materials*. Separation Science and Technology, 2013. 48(11): p. 1688-1698.
8. Su, C.X.-H., et al., *Imperata cylindrica (Cogongrass) as an Adsorbent for Methylene Blue Dye Removal: Process Optimization*. Water, Air, & Soil Pollution, 2014. 225(5): p. 1941.
9. Muthuraman, G. and T.T. Teng, *Extraction and recovery of rhodamine B, methyl violet and Methylene Blue from industrial wastewater using D2EHPA as an extractant*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009. 15(6): p. 841-846.
10. Nisola, G.M., et al., *Dye/water separation through supported liquid membrane extraction*. Chemosphere, 2010. 80(8): p. 894-900.
11. Andrade, L.S., et al., *On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye*. Electrochimica Acta, 2009. 54(7): p. 2024-2030.
12. Tehrani-Bagha, A.R., N.M. Mahmoodi, and F.M. Menger, *Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation*. Desalination, 2010. 260(1-3): p. 34-38.
13. Khataee, A.R., et al., *Biological treatment of a dye solution by Macroalgae Chara sp.: Effect of operational parameters, intermediates identification and artificial neural network modeling*. Bioresource Technology, 2010. 101(7): p. 2252-2258.
14. Lim, S.-L., W.-L. Chu, and S.-M. Phang, *Use of Chlorella vulgaris for bioremediation of textile wastewater*. Bioresource Technology, 2010. 101(19): p. 7314-7322.
15. Su, C.X.-H., et al., *Combination and hybridisation of treatments in dye wastewater treatment: A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. 4(3): p. 3618-3631.
16. Liang, C.-Z., et al., *Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration*. Journal of Membrane Science, 2014. 469: p. 306-315.
17. Papić, S., et al., *Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process*. Dyes and Pigments, 2004. 62(3): p. 291-298.

Synthesizing and evaluating adsorption kinetics of removing Congo Red dyes onto exfoliated graphite

Nguyen Thi Hong Tham^{1*}, Doan Van Thuan¹, Tran Bich Thuy²

¹NTT Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University

²Industrial University of Ho Chi Minh city

*nththam@ntt.edu.vn

Abstract Exfoliated graphite was synthesized by thermal microwave – assisted method. Here, we reported the facile synthesis and characterization of chemical bonds of EG using several techniques such as X-ray Power Diffraction Spectroscopy (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and N₂ adsorption/desorption isotherm measurement. The result of XRD analysis showed peak intensity, proving the high crystallinity of EG, which is suitable with the FT-IR analysis. The specific surface area and pore volume of EG achieved were 40.95m²/g and 0.16176cm³/g, respectively. To elucidate the adsorption kinetic of CR over EG adsorbents, kinetic models including pseudo first-order, pseudo second-order, Elovich, and Bangham models have been adopted. The kinetic results indicated that models adhered to the pseudo second-order equation with high coefficients R² > 0.98.

Keywords exfoliated graphite, Congo Red, XRD, FT-IR, BET, adsorption

