

NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ METYLEN XANH BẰNG VẬT LIỆU GRAPHENE – Bùn đỏ hoạt hóa trong môi trường axit

Đến tòa soạn 3-3-2017

Phùng Thị Oanh, Đỗ Trà Hương, Lome Phengkhammy

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

Hà Xuân Linh

Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

ADSORPTION METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION BY THE ACID MODIFIED GRAPHENE – RED MUD

The HNO₃-modified graphene - red mud (G-RM) was used as an adsorbent to remove efficiently methylene blue (MB), from aqueous solution. Scanning electron microscopy (SEM) images of G-RM reveal a highly porous surface structure of the adsorbent. The adsorption properties for MB of G-RM were investigated by batch method. The influence of pH (2-14), contact time (10-150 min), and the amount of adsorbent (0.02-0.08g) on MB removal efficiency by the G-RM were also determined. The results show that the time to reach adsorption equilibrium, the optimal pH value, and mass of adsorbent are 90 min, 12, and 0.05g, respectively. The maximum monolayer adsorption capacity of G-RM is 270.27 mg/g. G-RM acts as a promising adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solution.

Keywords: *Adsorption; graphene, red mud; Langmuir isotherm; methylene blue.*

1. MỞ ĐẦU

Thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như dệt may, cao su, giấy, nhựa... Do tính tan cao, các thuốc nhuộm là một trong những nguồn ô nhiễm nước khi thải nước thải chứa thuốc nhuộm chưa qua xử lý vào các nguồn nước tự nhiên như sông, suối. Vì vậy, xử lý nước thải chứa các thuốc nhuộm trước khi thải ra môi trường là một yêu cầu

bức thiết để bảo vệ sinh vật sống trong nước và tránh phá hủy cảnh quan môi trường tự nhiên. Trong số nhiều phương pháp xử lý nguồn nước bị nhiễm thuốc nhuộm, phương pháp hấp phụ sử dụng vật liệu hấp phụ được chế tạo từ các nguồn nguyên liệu các phế thải nông nghiệp hoặc công nghiệp sẵn có là hướng nghiên cứu hấp dẫn và có tính khả thi cao. Bùn đỏ một loại sản phẩm thải rắn được hình thành trong suốt

quá trình tinh luyện nhôm từ quặng bauxite. Nó thường được sử dụng làm vật liệu hấp phụ để xử lý nước thải ô nhiễm [2,4,5]. Bên cạnh đó, sử dụng graphene làm vật liệu hấp phụ trong những năm gần đây đang là đề tài thu hút được rất nhiều các nhà khoa học trong và ngoài nước tham gia nghiên cứu [1,3]. Tuy nhiên, kết hợp cả graphene và bùn đỏ hiện tại vẫn còn rất ít các nghiên cứu. Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành kết hợp graphene với bùn đỏ làm vật liệu hấp phụ để xử lý metylen xanh trong môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Nước cất hai lần, dung dịch NaOH, HNO₃, NaCl, metylen xanh. Tất cả hóa chất đều có độ tinh khiết PA

2.2 Phương pháp nghiên cứu

2.2.1 Chế tạo vật liệu hấp phụ graphene - bùn đỏ

2.2.1.1 Chế tạo vật liệu graphene

Trong nghiên cứu này, graphene được chế tạo theo phương pháp điện lý plasma [1].

2.2.2.2 Chế tạo vật liệu hấp phụ graphene-bùn đỏ

Mẫu bùn đỏ được lấy tại nhà máy Hóa chất Tân Bình, Thành phố Hồ Chí Minh ở dạng bùn đỏ thải ướt, mẫu được lọc ép với áp suất cao để loại bỏ dịch bám theo bùn đỏ, sấy khô ở 105°C trong vòng 48h. Sau đó, mẫu được cho vào chén sứ và nung nóng tới nhiệt độ 800°C trong vòng 4 giờ. Tiếp theo, được hòa tan trong 1 lít dung dịch HNO₃ nồng độ 2M. Khuấy đều trong 2 giờ. Sau đó lọc và rửa với nước cất để loại bỏ axit dư và các chất tan khác. Phần cặn tiếp tục được sấy khô tại 105°C trong 4 giờ. Sản phẩm thu được tiếp tục được nghiền mịn và trộn với graphene đã chế tạo được theo tỉ lệ khối lượng 1:1 để thu được vật liệu hấp phụ (VLHP).

2.2.2. Khảo sát tính chất tính chất vật lý, đặc điểm bề mặt của VLHP

Hình thái học của VLHP được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét JEOL JSM-6500F. Cấu trúc của VLHP được đo bằng phương pháp XRD, thành phần của bùn đỏ được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Phép đo trên được thực hiện tại khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học Giao thông Quốc gia Đài Loan.

Xác định nồng độ trước và sau khi hấp phụ metylen xanh (MB) của VLHP bằng phương pháp so màu. Độ hấp thụ được đo ở bước sóng 665 nm trên máy Shimadzu UV-1700 tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên.

2.2.3. Nghiên cứu hấp phụ MB của VLHP theo phương pháp hấp phụ tĩnh

- Dung lượng hấp phụ tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_0 - C_{cb})V}{m}$$

Trong đó: V là thể tích dung dịch (l), m là khối lượng chất hấp phụ (g), C₀ là nồng độ dung dịch ban đầu (mg/l), C_{cb} là nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l), q là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g).

- Dung lượng hấp phụ cực đại được xác định theo phương trình hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính:

$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_{cb} + \frac{1}{q_{\max} \cdot b}$$

Trong đó: q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g), b là hằng số Langmuir

*Khảo sát ảnh hưởng của pH

Cho vào mỗi bình 0,05g VLHP và 30ml dung dịch MB có nồng độ đầu là 55,56 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ), có pH thay đổi từ 2 đến 14 được giữ ổn định bởi dung dịch HNO₃ và NaOH. Tiến hành lắc trong 120 phút, với tốc độ 200 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (25±1°C). Sau đó các dung dịch được quay li tâm bằng máy li tâm, tốc độ là 4000 vòng/phút với thời gian 30 phút, sử dụng micropipet để hút dung dịch sau li tâm và xác định lại nồng độ

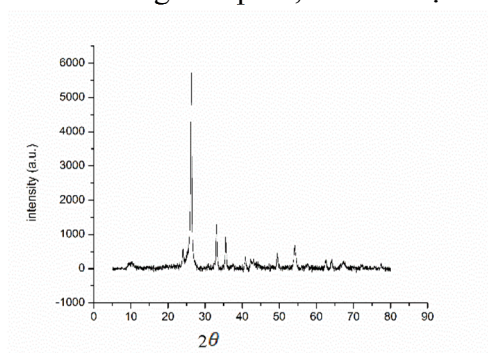
MB sau hấp phụ.

***Khảo sát ảnh hưởng của thời gian**

Cho vào mỗi bình 0,05g VLHP và 30ml dung dịch MB có nồng độ đầu là 53,500; 86,579; 129,970 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). Đem lắc đều trên máy lắc trong các thời gian 10 đến 240 phút; ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), pH=12, với tốc độ lắc 200 vòng/phút. Sau đó các dung dịch được quay li tâm bằng máy li tâm, tốc độ là 4000 vòng/phút, với thời gian 60 phút, rồi sử dụng micropipet để hút dung dịch sau li tâm và xác định lại nồng độ MB sau hấp phụ.

*** Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP**

Cân VLHP vào bình tam giác có dung tích 30ml với khối lượng lần lượt là: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5g VLHP, cho tiếp vào bình tam giác 50ml dung dịch MB có nồng độ 53,262 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). Các dung dịch trên được giữ ổn định ở pH = 12. Tiến hành lắc trong 210 phút, với tốc độ 200



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của VLHP

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu hấp phụ graphene-bùn đỏ hoạt hóa axit. Từ phổ XRD thấy rằng có các dạng tồn tại chính của các hợp phần trong VLHP: Hematite, Sodium Aluminum Silicat hydrat, quartz... tương ứng với các kết quả nghiên cứu trước [5]. Ngoài ra, tổ hợp vật liệu có các đỉnh đặc trưng với cường độ mạnh tại xung quanh góc nhiễu

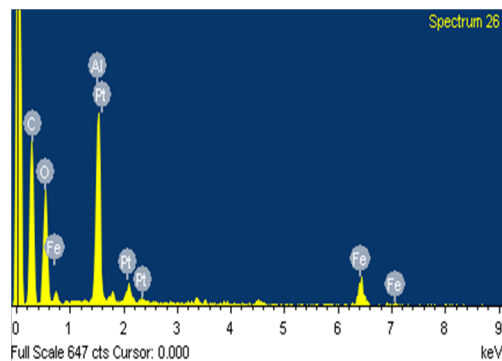
vòng/phút, ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Sau đó dung dịch được quay li tâm bằng máy li tâm, tốc độ là 4000 vòng/phút, với thời gian 30 phút, sử dụng micropipet để hút dung dịch sau li tâm và xác định lại nồng độ

***Xác định dung lượng hấp phụ cực đại**

Cho vào mỗi bình 0,05g VLHP và 30ml dung dịch MB có nồng độ đầu thay đổi: 53,519 đến 478,789 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). Các dung dịch trên được giữ ổn định ở pH = 12 bằng dung dịch HNO_3 . Tiến hành lắc trong 120 phút, với tốc độ 200 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Sau đó dung dịch được quay li tâm bằng máy li tâm, tốc độ là 4000 vòng/phút, với thời gian 60 phút, rồi sử dụng micropipet để hút dung dịch sau li tâm và xác định nồng độ MB sau hấp phụ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu về cấu trúc của VLHP



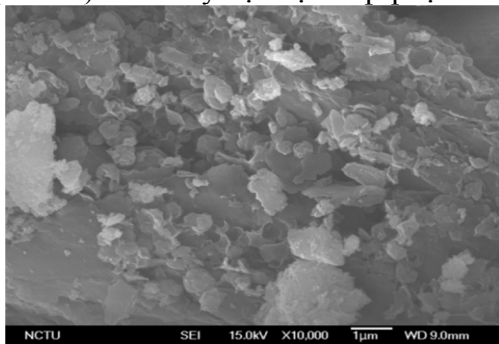
Hình 2: Phổ EDX của VLHP

xạ $2\theta \sim 26^\circ$ (liên hệ tới đỉnh đặc trưng của mạng tinh thể graphene).

Kết quả ghi ở phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của VLHP được chỉ ra trên hình 2. Kết quả cho thấy, trên phổ EDX của VLHP xuất hiện các pic của các nguyên tố C, O, Pt, Al, Fe.

3.2. Kết quả khảo sát đặc điểm hình thái học bề mặt của VLHP

Kết quả chụp ảnh SEM của VLHP (hình 3) cho thấy vật liệu hấp phụ là tổ



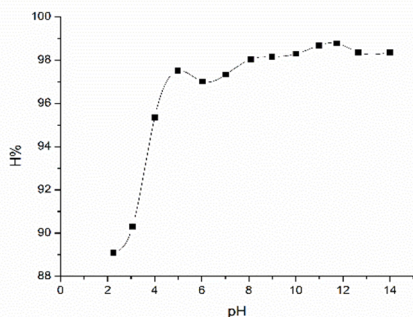
Hình 3. Ảnh SEM của VLHP

3.3. Điểm đẳng điện của vật liệu hấp phụ

Từ hình 4 xác định được điểm đẳng điện của VLHP là $pH_{pzc}=6,4$. Điều này cho thấy $pH < pH_{pzc}$ thì bề mặt VLHP tích điện dương, khi $pH > pH_{pzc}$ thì bề mặt VLHP tích điện âm

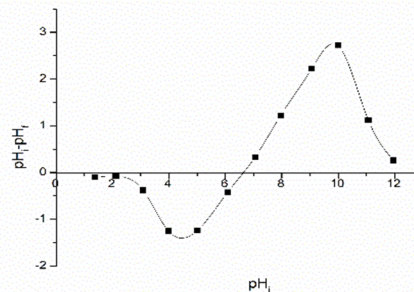
3.4. Khảo sát ảnh hưởng pH

Kết quả từ hình 5, cho thấy khi pH tăng thì cả hiệu suất và dung lượng hấp phụ đều tăng. Trong khoảng pH từ 2,24 đến 4,98 dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng nhanh, trong khoảng pH từ 4,98 đến 6,03 và pH từ 11,75 đến 14 hiệu suất hấp phụ giảm dần, còn trong khoảng pH từ 4,98 đến 11,75 dung lượng và hiệu suất hấp phụ của VLPH



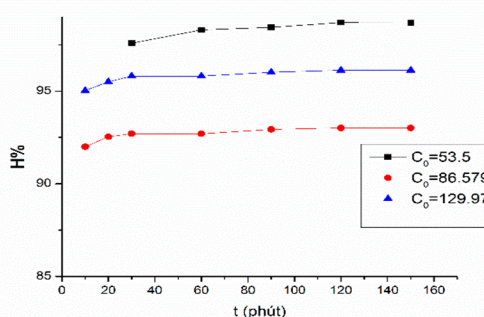
Hình 5: Đồ thị ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ metylen xanh của VLHP

hợp của các tấm và hạt có kích thước khá đồng đều, tương đối xốp.



Hình 4: Đồ thị xác định điểm đẳng điện của VLHP

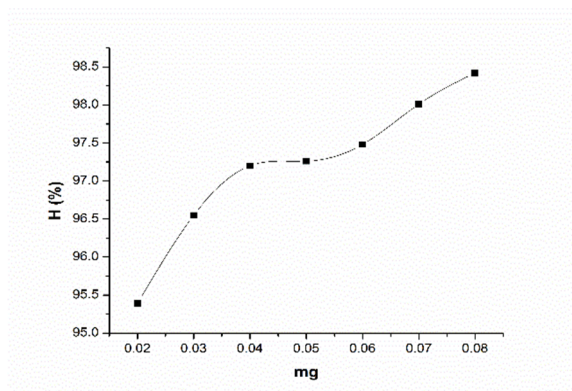
tăng dần. Điều này có thể giải thích như sau: khi giá trị $pH < pH_{pzc}$ bề mặt VLHP tích điện tích dương. Vì vậy, xuất hiện lực đẩy giữa thuốc nhuộm cation và bề mặt chất hấp phụ. Ngoài ra, ở giá trị pH thấp nồng độ của H^+ lớn xảy ra sự cạnh tranh với các thuốc nhuộm cation tích điện tích dương và ion H^+ tại các trung tâm hấp phụ. Do đó, ở các giá trị pH thấp, hiệu suất hấp phụ thấp. Ở giá trị $pH > pH_{pzc}$ bề mặt VLHP tích điện âm, xuất hiện lực hút tĩnh điện giữa VLHP mang điện tích âm và thuốc nhuộm mang điện tích dương. Nên tại các giá trị pH lớn, hiệu suất hấp phụ lớn. Do vậy chúng tôi chọn giá trị pH bằng 12 cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 6: Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ metylen xanh vào thời gian

3.5. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ

Từ kết quả trên hình 6, ta thấy các đường đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ metylen xanh vào thời gian khi khảo sát ở những nồng độ khác nhau đều có dáng điệu tương tự nhau. Cụ thể như sau: Trong khoảng thời gian từ 10-60 phút, hiệu suất hấp phụ metylen xanh tăng và tăng theo quy luật gần như tuyến tính và dần ổn định trong khoảng thời gian 90-150 phút. Do vậy, chúng tôi chọn thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 90 phút. Kết quả này được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 7: Sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ metylen xanh vào khối lượng vật liệu hấp phụ

Từ kết quả thực nghiệm trên hình 8 cho thấy mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả khá tốt sự hấp phụ của VLHP đối với metylen xanh điều này được thể hiện ở hệ số hồi quy của phương trình: $R^2 = 0,9942$. Điều này cho thấy sự hấp phụ xảy ra trên bề mặt VLHP là hấp phụ đơn lớp và quá trình hấp phụ cân bằng khi dung lượng hấp phụ đạt cực đại và xác định được dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max} = 270,27 \text{ mg/g}$ và hằng số $b = 0,7115$.

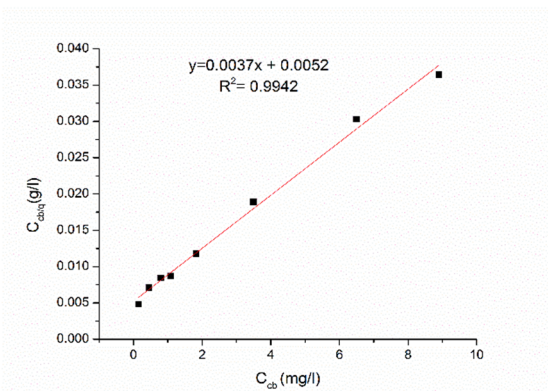
4. KẾT LUẬN

Dựa vào kết quả thực nghiệm, chúng tôi rút ra một số kết luận như sau:

3.6. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP

Kết quả được chỉ ra ở hình 7. Từ hình 7 ta thấy khi tăng khối lượng vật liệu hấp phụ, hiệu suất hấp phụ metylen xanh tăng. Điều này có thể lý giải do sự tăng lên của diện tích bề mặt và sự tăng lên của số vị trí các tâm hấp phụ. Tuy nhiên đối với metylen xanh trong khoảng khối lượng VLHP tăng từ 0,05g đến 0,08g, hiệu suất hấp phụ tăng không nhiều (từ 97,26 đến 98,42%). Vì vậy chúng tôi lựa chọn khối lượng VLHP bằng 0,05g cho các nghiên cứu tiếp theo đối với metylen xanh.

3.7. Xác định dung lượng hấp phụ của VLHP



Hình 8: Sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb} đối với sự hấp phụ metylen xanh

1. Khảo sát được một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ metylen xanh theo phương pháp hấp phụ tĩnh cho kết quả:

- Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 90 phút.
- pH hấp phụ tốt nhất đối với metylen xanh là 12.
- Trong khoảng khối lượng vật liệu khảo sát thì khối lượng vật liệu tối ưu hấp phụ metylen xanh là 0,05g.

(xem tiếp tr. 93)