

NGHIÊN CỨU LOẠI BỎ MÀU CỦA PHẨM NHUỘM DB-CC BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN DI LẮNG ĐỘNG

Đến tòa soạn 15-03-2021

Nguyễn Hải Phong, Hồ Xuân Anh Vũ

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

Trần Hoàng Thùy Chi

Trường Trung học Phổ thông Lê Trung Kiên, Tỉnh Phú Yên

Huỳnh Ngọc Khánh

Trường Trung học Phổ thông Trần Phú, Tỉnh Gia Lai

Trần Đình Luyện

Trường Trung học Phổ thông Trường Chinh, Tỉnh Gia Lai

Lê Thị Dạ Thảo

Trường Chuyên Hùng Vương, Tỉnh Gia Lai

SUMMARY

STUDY ON REMOVAL OF COLORED OF DB-CC DYE USING ELECTROPHORETIC DEPOSITION METHOD

This paper presents the results of dyeing removal study (Dianix® Blue - CC, DB-CC) by electrophoresis deposition method (EPD) using graphene oxide (GO) as the adsorbent. Physical and chemical analysis methods such as FT-IR, XRD, UV-Vis and SEM have been used to analyze the characterization of obtained GO materials. The Zero-charge point (pH_{pzc}) was obtained 2.81. Parameters such as pH, electrolysis time and potential in EPD experiments, and NaCl concentration were selected to study. The results found the appropriate conditions are pH 2.8, electrolysis time of 180 s, electrolysis potential of 10 V and NaCl concentration at 1 g / L. Under these conditions the color removal efficiency has reached 99.92%.

Keyword: DB-CC dye, EPD method and graphene oxide.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, kinh tế trên thế giới cũng như Việt Nam ngày càng phát triển, trong đó có ngành dệt nhuộm chiếm kim ngạch xuất khẩu cao của Việt Nam [1, 2]. Song, việc cải thiện môi trường bị ô nhiễm từ các hóa chất độc hại thải ra của ngành dệt nhuộm như phẩm nhuộm dư thừa, chất hoạt động bề mặt, các ion kim loại nặng, tổng chất rắn hòa tan và các chất hữu cơ đang là một vấn đề đáng lo ngại [3, 4]. Hiện nay trên thế giới và Việt Nam, một số phương pháp như hấp phụ, keo tụ, kết tủa hóa học, oxy hóa và oxy hóa tăng cường... đã

được áp dụng để loại bỏ phẩm nhuộm trong môi trường nước. Mỗi phương pháp đều có những ưu và nhược điểm riêng, song phương pháp hấp phụ là một trong những phương pháp được áp dụng rộng rãi và mang lại hiệu quả cao [3-5].

Graphen và graphen oxit do có nhiều ưu điểm như diện tích bề mặt lớn, dung lượng hấp phụ cực đại lớn và có khả năng tương tác giữa phẩm nhuộm và các vật liệu trên cơ sở graphen [6-9]. Chính vì vậy, hiện nay được rất nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm

nghiên cứu trong lĩnh vực hấp phụ để loại bỏ phẩm nhuộm trong môi trường nước.

Phương pháp điện di lắng đọng (Electrophoretic deposition, EPD) là một trong những phương pháp điện hóa hỗ trợ cho quá trình tổng hợp vật liệu và có một số ưu điểm như hệ thiết bị đơn giản và giá thành rẻ, tốc độ lắng đọng nhanh và dễ dàng kiểm soát [6,10-12]. Vì vậy, phương pháp EPD có tính khả thi cao khi kết hợp với vật liệu graphene oxit trong việc loại bỏ phẩm nhuộm ra khỏi môi trường nước.

Trong nghiên cứu này, GO được tổng hợp để làm chất hấp phụ màu kết hợp với phương pháp điện di lắng đọng nhằm loại bỏ màu phẩm nhuộm DB-CC khỏi môi trường nước. Tính chất của GO cũng như các điều kiện trong quá trình điện di lắng đọng sẽ được trình bày chi tiết ở phần tiếp theo.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất sử dụng đều là hóa chất tinh khiết phân tích của hãng Merck (Đức) và Trung Quốc. Graphen oxit (GO; 1,0 mg/mL) được tổng hợp theo Tour và cộng sự [13]. GO được phân tán trong dung môi là nước cất và siêu âm trong 2 giờ ở 50 °C. Thuốc nhuộm phân tán dùng trong ngành dệt, có tên thương mại là Dianix® Blue - CC (DB-CC) của hãng Dystar Group, Singapore.

Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR) được sử dụng để xác định một số nhóm chức của GO, đo trên thiết bị IR Prestige-21 Shimadzu, Nhật Bản. Nhiều xạ tia X dùng để xác định cấu trúc vật liệu được thực hiện trên máy D8 Advance, Bruker, Đức. Hình thái của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét trên máy SEM JED-2300, JEOL, Nhật Bản. Phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử (UV-Vis) được thực hiện trên máy Jasco V-630, Nhật Bản. Thiết bị cấp nguồn một chiều (DC Power Supply) của hãng Yihua 305D, Trung Quốc được sử dụng trong phương pháp EPD.

2.2. Thí nghiệm

Quy trình thí nghiệm theo phương pháp EPD được thực hiện như sau: lấy chính xác thể tích các dung dịch theo thứ tự là dung dịch đệm có pH khác nhau, dung dịch chất điện ly (NaCl),

dung dịch GO (1,0 mg/mL) và phẩm nhuộm DB-CC. Cuối cùng lắp đặt vào hệ EPD. Ảnh hưởng của các yếu tố: pH, nồng độ dung dịch NaCl, khối lượng GO, thể tích và thời gian điện phân được khảo sát theo phương pháp đơn biến và các thí nghiệm đều được tiến hành tại nhiệt độ phòng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp vật liệu graphene oxit và đặc trưng vật liệu

Hình 1a, cho thấy GO được tổng hợp theo phương pháp Tour và cộng sự [13] đã xuất hiện một số nhóm chức chứa oxy. Cụ thể là sự có mặt của nhóm alkoxy (peak 1) ở số sóng 1055 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$). Peak 2 xuất hiện khá rõ tại số sóng 1209 cm^{-1} minh chứng cho sự có mặt của nhóm epoxyl ($\nu_{\text{C-O-C}}$). Peak 3 dao động ở 1395 cm^{-1} có thể là nhóm chức COO^- (ν_{COO^-}). Mặt khác, peak 4 tại 1632 cm^{-1} thuộc liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$ ($\nu_{\text{C=C}}$) trong vòng thơm. Trong khi đó, peak 5 dao động tại 1732 cm^{-1} chứng tỏ trong sản phẩm xuất hiện liên kết $\text{C}=\text{O}$ ($\nu_{\text{C=O}}$) của các nhóm carboxyl hoặc/và carbonyl. Cuối cùng, đỉnh peak 6 ở 3445 cm^{-1} đặc trưng cho sự hấp phụ mạnh của nhóm hydroxyl (ν_{OH}) qua quá trình oxy hóa graphit. Điều này hoàn toàn tương thích với các kết quả nghiên cứu của các tác giả khác [14,15].

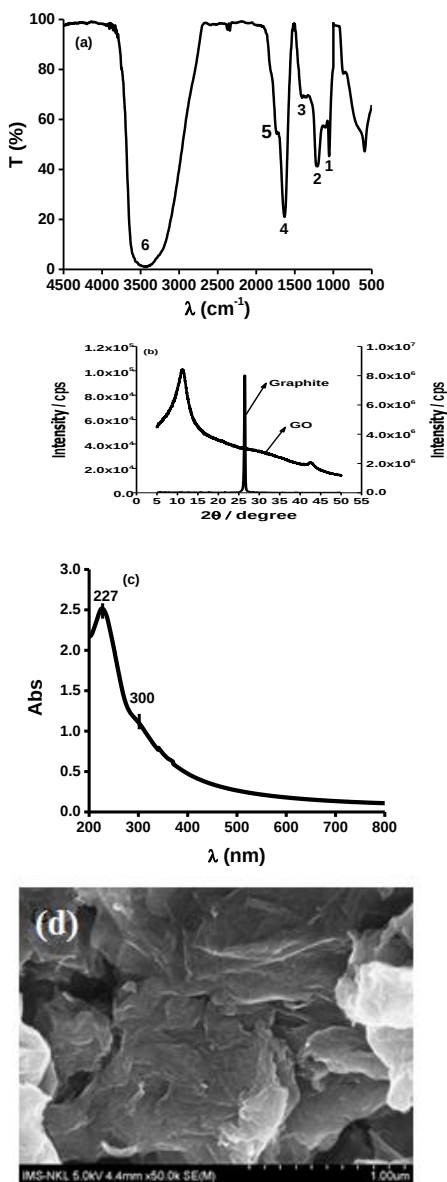
Sản phẩm GO cũng được đem đo nhiễu xạ tia X (XRD). Hình 1b chỉ ra cường độ của graphit và GO. Peak nhiễu xạ đặc trưng ở góc 2 theta (2θ) là $11,3^\circ$ của GO cho thấy rằng các nhóm chứa oxy trên tấm graphit đã hình thành, điều này chứng tỏ quá trình oxy hóa graphit thành GO. Trong khi đó, peak nhiễu xạ ở 26° của graphit đã hoàn toàn biến mất.

Kết quả ở hình 1c cho thấy tại bước sóng 227 nm là do có sự dịch chuyển điện tử từ π lên π^* trong liên kết đơn $\text{C}-\text{C}$ và liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$ trong vòng thơm đối với lai hóa sp^2 . Mặt khác, tại bước sóng khoảng 300 nm xuất hiện một peak không được rõ ràng, điều này có thể giải thích là do dịch chuyển điện tử từ n lên π^* của liên kết $\text{C}=\text{O}$ đối với lai hóa sp^3 . Như vậy, có thể kết luận rằng quá trình tổng hợp GO đã thành công.

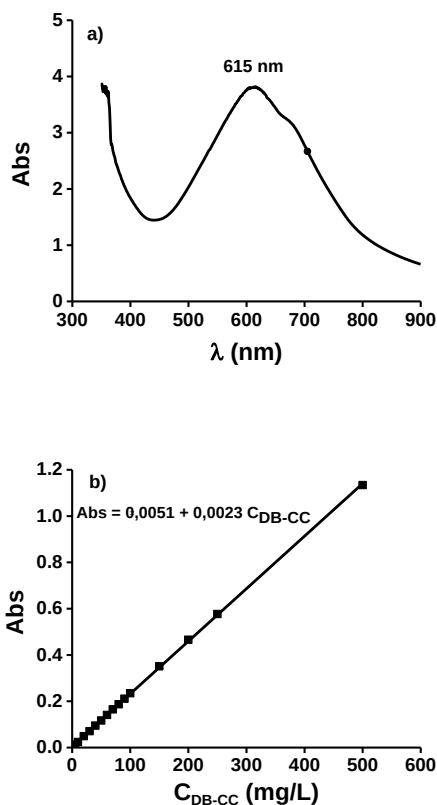
Ảnh SEM của vật liệu GO cũng cho thấy các tấm GO chồng lên nhau khá rõ rệt (Hình 1d) và sản phẩm GO tổng hợp được đạt cấu trúc nằm trong vùng kích thước nano.

3.2. Xác định cực đại hấp thụ và xây dựng đường chuẩn của các phẩm nhuộm

Chuẩn bị dung dịch phẩm nhuộm DB-CC nồng độ 50 mg/L. Sau đó, ly tâm 2000 vòng/phút trong thời gian 15 phút để tách cặn không tan. Tiếp theo, lấy phần dung dịch tiến hành quét phổ UV-Vis từ bước sóng 300 đến 800 nm (Hình 2a). Mặt khác, chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn của phẩm nhuộm DB-CC với nồng độ khác nhau từ 5 đến 500 mg/L. Tiếp theo, đo độ hấp thụ quang (Abs) tại bước sóng 615 nm. Từ các giá trị Abs và nồng độ, xây dựng các đường hồi quy tuyến tính với r^2 là 0,9999 (hình 2).



Hình 1. Phổ FT-IR (a), XRD (b), UV-Vis (c) và ảnh SEM (d) của GO

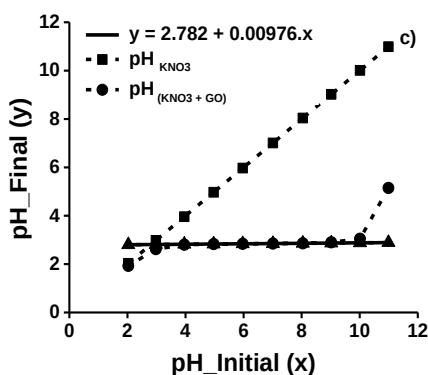


Hình 2. Phổ UV-Vis (a) và đường chuẩn của DB-CC (b)

3.3. Xác định điểm đẳng điện của vật liệu graphene oxit

Chuẩn một dãy dung dịch KNO_3 nồng độ 0,01 M. Tiếp theo điều chỉnh pH của dung dịch KNO_3 bằng dung dịch HCl 0,1 M và NaOH 0,1 M để thu được các giá trị pH từ 2,03 đến 10,99. Sau đó, cân chính xác 0,1000 gam vật liệu GO và cho vào các bình có pH khác nhau. Tiến hành đưa lên máy lắc và lắc với tốc độ 240 vòng/phút trong vòng 24 giờ. Sau quá trình lắc, lọc qua giấy lọc có kích thước lỗ là 0,45 μm và đo pH của các dung dịch thu được, kết quả thể hiện ở hình 3.

Dựa vào các nghiên cứu của các tác giả [12,16], điểm đẳng điện (pH_{ZPC}) của vật liệu GO xác định được giá trị là 2,81. Như vậy, khi pH của dung dịch nhỏ hơn 2,81 thì GO tích điện dương, ngược lại khi pH lớn hơn 2,81, GO tích điện âm.



Hình 3. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa giá trị pH_a và pH_c của dung dịch KNO_3 0,1 M (a), GO trong dung dịch KNO_3 0,1 M (b) và đường xác định điểm đẳng điện của GO (c)

3.4. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến hiệu suất loại bỏ phẩm nhuộm DB-CC

Theo Besra [4] và Boccaccini [6], các yếu tố cần khảo sát của phương pháp EPD bao gồm pH, nồng độ chất điện ly, thế (E_{dep}) và thời gian (t_{dep}) điện phân.

3.4.1. Ảnh hưởng của pH

Khi giá trị pH của dung dịch từ 1,03 đến 2,83, thì hiệu suất tăng và có hiệu suất rất cao, dao động từ 92,50 % đến 99,73 % (hình 4a). Tuy nhiên, khi pH lớn hơn 2,83, hiệu suất có xu thế giảm dần tại pH 5,25, hiệu suất chỉ đạt 71,08 %. Như vậy, hiệu suất loại bỏ màu thuốc nhuộm DB-CC chỉ thuận lợi trong môi trường axit mạnh. Kết quả thực nghiệm thu được cho thấy có thể do liên quan đến điểm đẳng điện của GO (2,81) và quá trình khử GO thành graphen oxit ở dạng khử (rGO). Mặt khác, ở điều kiện thí nghiệm $E_{dep} = 10$ V và $t_{dep} = 10$ phút với tỷ lệ DB-CC/GO là 5/1 (w/w) và pH 2,83 cho hiệu suất là cao nhất. Như vậy, giá trị pH thích hợp từ 2,33 đến 2,83.

3.4.2. Ảnh hưởng của thời gian điện phân

Khi kéo dài thời gian sẽ dẫn đến sự kết khối giữa các lớp GO và vì vậy mà kích thước hạt sẽ tăng và độ xốp không đồng đều [20], điều

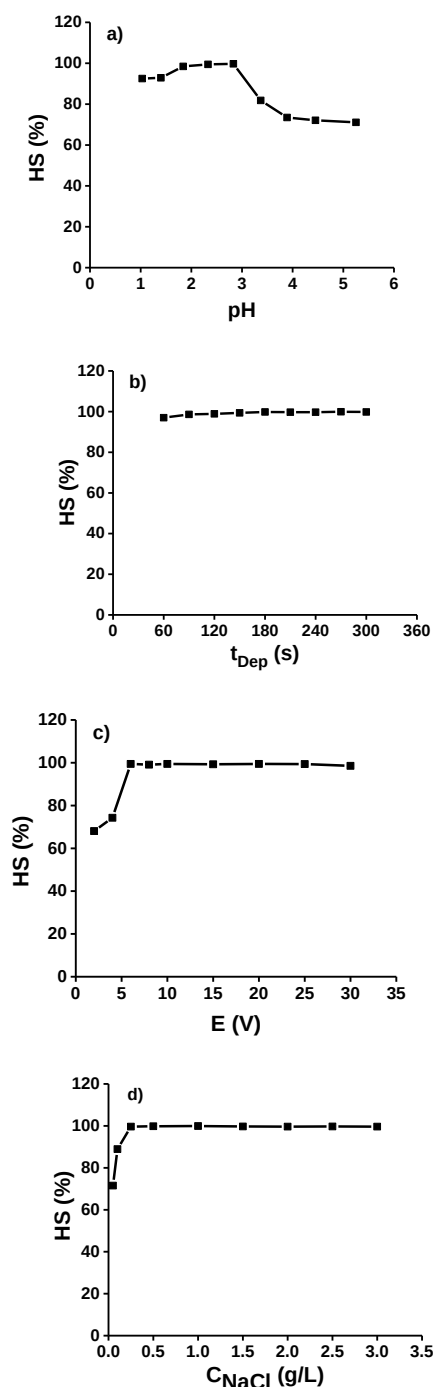
này dẫn đến hiệu suất loại bỏ thuốc nhuộm cũng giảm. Mặt khác, theo Besra [11] khi tăng thời gian và thế điện phân cũng dẫn đến bề dày của các lớp vật liệu tăng lên và mật độ dòng thì giảm. Qua kết quả thí nghiệm ở hình 4b cho thấy hiệu suất loại bỏ của DB-CC đạt 98,91 % tại 120 giây, song với mong muốn loại bỏ triệt để hơn, thời gian điện phân kéo dài 180 giây được lựa chọn.

3.4.3. Ảnh hưởng của thế điện phân

Từ hình 4c, nhận thấy khi thế tăng dần từ 2 đến 6 V, hiệu suất loại bỏ tương ứng tăng dần từ 68,06 đến 99,46 %. Nhưng khi tiếp tục tăng đến 30 V thì hiệu suất loại bỏ hầu như thay đổi không đáng kể. Theo Besra [11] và Diba [17] cho rằng khi thế áp vào khá cao sẽ gây ra điện trường lớn và do đó mà dẫn đến một số hiện tượng như: i) Tốc độ di chuyển của các hạt nhanh hơn; ii) Kích thước của hạt tăng; iii) Tốc độ lắng đọng sẽ nhanh. Qua các kết quả thực nghiệm, tương tự như đối với việc khảo sát ảnh hưởng của thời gian điện phân để loại bỏ màu với hiệu suất cao hơn, lựa chọn thế điện phân là 10 V.

3.4.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ natri clorua

Nồng độ của chất điện ly trong dung dịch đóng vai trò quan trọng trong quá trình của phương pháp điện di lắng đọng. Thứ nhất là để tăng độ dẫn điện của dung dịch, thứ hai là tạo ra một điện trường giữa bề mặt của hai điện cực do áp thế một chiều. Thông thường chất điện ly mạnh có hệ số tải lớn, trong khi đó do cấu trúc của vật liệu đã hấp phụ phẩm nhuộm công kênh hơn sẽ di chuyển chậm. Chính vì vậy, ảnh hưởng đến tốc độ lắng đọng điều này được thể hiện rõ ở hình 4d. Kết quả cho thấy khi nồng độ tăng từ 0,25 đến 1,00 g/L thì hiệu suất loại bỏ màu cũng tăng dần và đạt trên 99 %. Tại nồng độ 1,00 g/L thu được hiệu suất loại bỏ là 99,92 %, và giá trị của nồng độ này của dung dịch NaCl được lựa chọn là thích hợp.



Hình 4. Hiệu suất loại bỏ màu thuốc nhuộm DB-CC ở các giá trị pH (a), thời gian điện phân (b), thế điện phân (c) và nồng độ dung dịch NaCl khác nhau (d)

Điều kiện thí nghiệm: Thể tích tổng cộng 40 mL; C_{GO} : 6,25 mg/L; C_{DB-CC} : 593,75 mg/L; diện tích điện cực: 4 cm²; dung dịch đem đo UV-vis có pha loãng 1,25 lần.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công vật liệu GO bằng phương pháp Hummer cải tiến để sử dụng làm chất hấp phụ phẩm nhuộm bằng phương pháp điện di lắng đọng trong môi trường nước hoặc/và một số nước thải trong các ngành công nghiệp khác. Điểm đẳng điện của GO là 2,81. Hiệu suất loại bỏ màu của thuốc nhuộm đạt 99,92 % ở điều kiện thích hợp với nồng độ NaCl 1 g/L, pH 2,83, thời gian điện phân 180 s và điện thế điện phân là 10 V. Ở điều kiện này hiệu suất loại bỏ màu đã đạt tới 99,92%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Phùng Thị Oanh, Đỗ Trà Hương, Lome Phengkhammy, “Nghiên cứu hấp phụ metylen xanh bằng vật liệu graphene – bùn đỏ hoạt hóa trong môi trường axit”, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 22(2), 2017, 94 – 98.

[2] Đặng Lê Minh Trí (2012), “Nghiên cứu hấp phụ phẩm nhuộm hoạt tính trong nước thải ngành dệt nhuộm bằng chitosan khâu mạch bức xạ có nguồn gốc từ vỏ tôm”, Luận văn Thạc sĩ Khoa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà nội.

[3] Hà Quang Ánh, Quân Thị Thu Trang, Nguyễn Đình Ngo, “Nghiên cứu khả năng hấp phụ thuốc nhuộm RR195 trong dung dịch nước trên vật liệu graphene oxit và graphene”, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 20(4), 2015, 20 – 27.

[4] Lê Xuân Vinh, Lý Tiểu Phụng, Tô Thi Hiền “Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng UV/Fenton”, *Tạp chí Phát triển KH & CN*, 18(6), 2015, 29 – 34.

[5] Đào Sỹ Đức, “Xác định điều kiện tối ưu keo tụ phẩm nhuộm basic red 46 trong nước thải bằng PAC theo phương pháp quy hoạch thực nghiệm”, *Tạp chí Phát triển KH & CN*, 13(1), 2010, 29 – 34.

[6] Lilian K. de Assis, Bárbara S. Damasceno, Marilda N. Carvalho, Eveline H. C. Oliveira & Marcos G. Ghislandi, “Adsorption capacity comparison between graphene oxide and graphene nanoplatelets for the removal of colored textile dyes from wastewater”,

Environmental Technology, 41(18), 2020, 2360-2371.

[7] Liou T.-H., and Lin M.-H., "Characterization of graphene oxide supported porous silica for effectively enhancing adsorption of dyes", *Separation Science and Technology*, 55(3), 2019, 431 – 443.

[8] Tu T.H., Cam P.T.N., Huy L.V.T., Phong M.T., Nam H.M., Hieu N.H., "Synthesis and application of graphene oxide aerogel as an adsorbent for removal of dyes from water", *Materials Letters*, 238, 2019, 134 – 137.

[9] Giang L.B., Thuan V.T., Trinh D.N., Thinh V.P., Trung S.D., "Enhanced adsorption of methylene blue onto graphene oxide-doped XFe_2O_4 (X: Co, Mn, Ni) nanocomposites: kinetic, isothermal, thermodynamic and recyclability studies", *Res Chem Intermed*, 44, 2018, 1661 – 1687.

[10] Chiane F.N., Parsa J.B., "Degradation of azo dye from aqueous solutions using nano- SnO_2/Ti electrode prepared by electrophoretic deposition method: Experimental Design", *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 2014, 2740 – 2748.

[11] Besra L., Liu M., "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)", *Progress in Materials Science*, 52, 2007, 1 – 61.

[12] Boccaccini A.R., Cho J., Roether J.A., Thomas B.J.C., Minay E.J., Shaffer M.S.P., "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes", *Carbon*, 44, 2006, 3149 – 3160.

[13] Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z.Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., and Tour J.M., "Improved Synthesis of Graphene Oxide", *American Chemical Society Nano*, 4, 2010, 4806 – 4814.

[14] dos Santos P.L., Katic V., Toledo K.C.F., Bonacin J.A., "Photochemical one-pot synthesis of reduced graphene oxide/Prussian blue nanocomposite for simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine, and uric acid", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 2018, 2437 – 2447.

[15] Toh S.Y., Loh K.S., Kamarudin S.K., Daud W.R.W., "Graphene Production via Electrochemical Reduction of Graphene Oxide: Synthesis and Characterisation", *Chemical Engineering Journal*, 251, 2014, 422 – 434.

[16] Đinh Quang Khiếu (2015), *Giáo trình một số phương pháp phân tích hóa lý*, Nhà xuất bản Đại học Huế, trang 60 – 62.

[17] Diba M., Fam D.W.H., Boccaccini A.R., Shaffer M.S.P., "Electrophoretic deposition of graphene-related materials: A review of the fundamentals", *Progress in Materials Science*, 82, 2016, 83 – 117.