

KHẢ NĂNG HẤP PHỤ PHẨM MÀU ALIZARIN VÀNG G CỦA VẬT LIỆU COMPOZIT TỪ TÍNH Fe_3O_4 NANO/CACBON HOẠT TÍNH

Bùi Thị Thái, Nguyễn Xuân Hoàn

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Đền Tòa soạn 01-04-2009

Abstract

Magnetic Fe_3O_4 /activated carbon composite have been prepared by hydrothermal reaction with homogeneous morphology. The value of saturation magnetization $M_S > 10$ emu/g was obtained. Langmuir isotherm model was used to investigate the adsorption of Alizarin yellow-G dye on Fe_3O_4 /activated carbon composite. Results showed that the maximum adsorption capacities q_{max} were higher than 350 mg/g.

1. MỞ ĐẦU

Dung dịch nước thải trong công nghiệp nhuộm chứa một lượng lớn phẩm màu nên đòi hỏi cần phải được xử lý hoặc thu hồi trước khi thải ra môi trường [1, 2]. Các hạt từ tính ứng dụng để xử lý các vấn đề môi trường nhận được nhiều sự quan tâm trong những năm gần đây. Được dùng tạo compozit với các vật liệu hấp phụ nên sau khi hấp phụ, có thể tách khỏi môi trường bằng quy trình đơn giản bằng việc sử dụng từ trường ngoài nhờ một nam châm. Các hạt compozit từ tính có thể được dùng để hấp phụ các chất ô nhiễm từ trong nước: các chất ô nhiễm hữu cơ như thuốc trừ sâu, phenol, clorobenzen, clorofom, các phẩm màu hữu cơ, asen, hấp phụ các cation kim loại hay các chất khí thải,... [3 - 10].

Phẩm màu Alizarin vàng G là hợp chất được sử dụng chủ yếu trong ngành công nghiệp dệt nhuộm ở Việt nam; thuộc nhóm hợp chất azo có công thức phân tử $C_{13}H_8N_3NaO_5$: 2-hydroxy-5-((3-nitrophenyl)azo) benzoic axit natri. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành tổng hợp vật liệu compozit từ tính Fe_3O_4 /cacbon hoạt tính bằng quy trình tổng hợp thủy nhiệt và lựa chọn Alizarin vàng G để nghiên cứu khả năng hấp phụ của nó trên vật liệu hấp phụ compozit từ tính Fe_3O_4 /cacbon hoạt tính.

2. THỰC NGHIỆM

Các hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu gồm: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (> 99%), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (> 99%), KOH (> 82%), NaOH (> 96%), HNO_3 (65 - 68%), cồn tuyệt đối (99,5%), cacbon hoạt tính và phẩm màu Alizarin vàng G.

2.1. Điều chế compozit từ tính Fe_3O_4 /cacbon hoạt tính

Cacbon hoạt tính được tinh chế lại bằng cách ngâm tẩm lần lượt trong các dung dịch NaOH và HCl, rửa sạch bằng nước cất, sấy khô và bảo quản trước khi đem sử dụng.

Hòa tan hai muối Fe(II), Fe(III) vào một lượng nước vừa đủ trên máy khuấy từ. Tiếp đến, thêm cacbon hoạt tính theo tỉ lệ $[Fe(II), Fe(III)]/C = 1/3$. Dùng KOH điều chỉnh hỗn hợp phản ứng đến pH = 12. Chuyển toàn bộ hỗn hợp phản ứng vào bình thủy nhiệt, lõi bằng Teflon, và đem xử lý nhiệt [11]. Sản phẩm thu được sau phản ứng được rửa sạch để loại tạp chất, lọc và sấy khô.

Sản phẩm sau khi tổng hợp được nghiên cứu các đặc tính và tính chất: Xác định pha bằng nhiễu xạ tia X trên thiết bị nhiễu xạ D8 Advance Bruker ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, 2θ steps = $0,03^\circ/\text{step}$). Hình thái học hạt vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét phân giải cao HITACHI S-4800. Phân tích nhiệt vi sai (TG/DTA) các mẫu được thực hiện trên thiết bị SETARAM TG-DTA 92 (tốc độ gia nhiệt $10^\circ C/\text{phút}$, khí quyển không khí). Độ từ hóa bão hòa của vật liệu từ tính xác định trên thiết bị từ kế mẫu rung DMS 880.

2.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu compozit từ tính Fe_3O_4 /cacbon hoạt tính đối với phẩm màu Alizarin vàng G

Thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu hấp phụ đối với chất được hấp phụ được chúng tôi xác định bằng thực nghiệm là sau 1 giờ.

Để xác định khả năng hấp phụ cực đại của vật liệu, chúng tôi tiến hành khảo sát quá trình hấp phụ

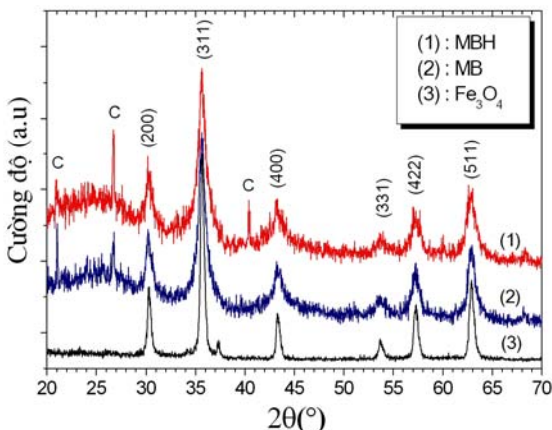
Alizarin vàng G ở điều kiện nhiệt độ 25°C. Nồng độ đầu của chất bị hấp phụ (C_0) thay đổi từ 100 ÷ 2000 mg/L dung dịch. Lượng vật liệu hấp phụ được sử dụng trong mỗi thí nghiệm là 0,10 gam trong bình nón chứa 100ml dung dịch Alizarin vàng G (pH = 6 ÷ 7). Toàn bộ hỗn hợp trên được khuấy đều trong 30 phút và để yên trong 3 giờ. Sau đó, thu lấy dịch lọc và xác định lại nồng độ phẩm màu bằng phương pháp đo quang trên thiết bị trắc quang UV-Vis Hach D-4000 tại bước sóng cực đại 415 nm. Các kết quả thực nghiệm được xử lý trên cơ sở phương trình lý thuyết hấp phụ Langmuir.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Vật liệu Fe_3O_4 , composit từ tính Fe_3O_4 /carbon hoạt tính

Carbon hoạt tính là vật liệu hấp phụ được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp với các ưu điểm có độ đồng nhất cao, diện tích bề mặt riêng lớn, cấu trúc vi mao quản và bền vững [2, 4]. Sử dụng carbon hoạt tính như vật liệu nền, bằng phương pháp thủy nhiệt, chúng tôi đã tổng hợp mẫu bột Fe_3O_4 và hai dạng mẫu composit từ tính Fe_3O_4 /carbon hoạt tính: mẫu 1- sử dụng trực tiếp bột carbon hoạt tính sau xử lý (ký hiệu là MB); mẫu 2- sử dụng carbon hoạt tính sau xử lý và được hoạt hoá tiếp với HNO_3 trước khi trộn phản ứng (ký hiệu là MBH).

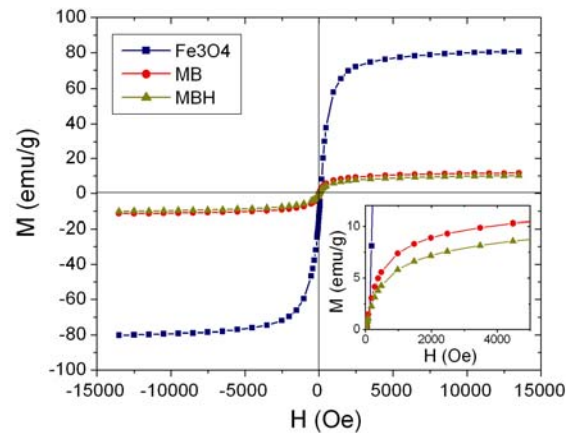
Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu với các pic đặc trưng cho pha Fe_3O_4 (hình 1), chứng tỏ vật liệu Fe_3O_4 thu được bằng phương pháp điều chế thủy nhiệt có độ tinh khiết cao. Trên hai mẫu composit MB và MBH thấy sự có mặt của các pic ứng với pha Fe_3O_4 bên cạnh các pic đặc trưng cho pha carbon.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X các mẫu theo thứ tự Fe_3O_4 , MB và MBH

Độ từ hóa bão hòa của vật liệu được xác định từ các đường cong từ hóa ở nhiệt độ phòng (hình 2). Hai mẫu composit từ tính MB và MBH có độ từ hóa

bão hoà thấp hơn hẳn so với mẫu Fe_3O_4 điều chế trong cùng điều kiện. Giá trị độ từ hoá bão hoà (M_S) của Fe_3O_4 , MB và MBH lần lượt là: 80,65 emu/g, 11,59 emu/g và 10,21 emu/g; so với giá trị 2,78 emu/g trong nghiên cứu của N. Yang [3], và 12,4 emu/g của Z. Wang [12] đối với vật liệu composit Fe_3O_4 /carbon hoạt tính. Ảnh chụp SEM của vật liệu composit Fe_3O_4 /carbon hoạt tính (MB, MBH) cho thấy các hạt Fe_3O_4 phân tán đồng đều trên bề mặt của carbon hoạt tính và có độ đồng nhất cao với kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 40 nm (hình 3). Kết quả trên hoàn toàn phù hợp với những nghiên cứu của các nhóm tác giả N. Yang [3], L. C. A. Oliveira [4], và Q. L. Zhang [9].



Hình 2: Đường cong từ hoá các mẫu theo thứ tự Fe_3O_4 , MB và MBH

3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu Fe_3O_4 , composit Fe_3O_4 /carbon hoạt tính

Các lý thuyết hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich, Langmuir và BET thường được sử dụng để nghiên cứu cho các quá trình hấp phụ. Thực nghiệm chỉ ra rằng, lý thuyết hấp phụ của Langmuir cho kết quả gần đúng hơn cả trong trường hợp vật liệu hấp phụ là carbon hoạt tính và các vật liệu bị hấp phụ thường là các phẩm màu [2, 3]. Phương trình (1), (2) là các dạng của phương trình Langmuir :

$$q = q_{max} \cdot \frac{b \cdot C_E}{1 + b \cdot C_E} \quad (1)$$

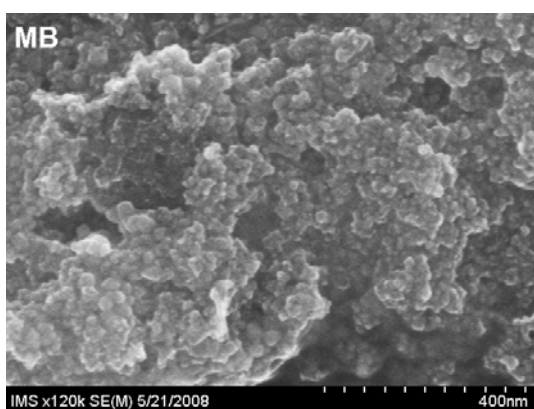
$$\frac{C_E}{q} = \frac{1}{q_{max}} \cdot C_E + \frac{1}{b \cdot q_{max}},$$

$$\text{có dạng } Y = A \cdot X + B \quad (2)$$

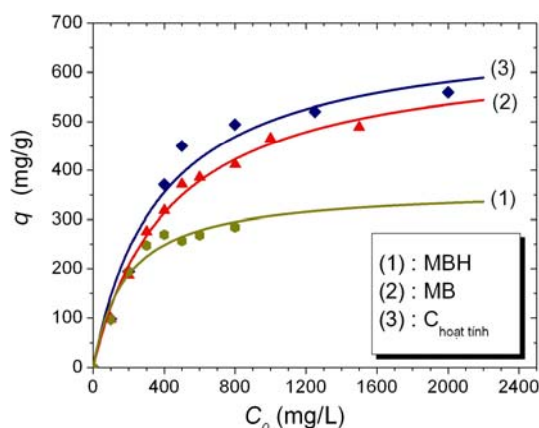
Trong đó: q là lượng chất bị hấp phụ bởi 1 gam chất hấp phụ (mg/g), b là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg), C_E là nồng độ chất bị hấp phụ lúc cân bằng

hấp phụ (mg/L), q_{max} là đại lượng hấp phụ cực đại (mg/g).

Khả năng hấp phụ của vật liệu compozit Fe_3O_4 /cacbon hoạt tính (MB, MBH) đối với phẩm màu Alizarin vàng G được khảo sát trong dung dịch nước. Hình 4 là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của C_E/q vào C_E (phương trình 2) và đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của các vật liệu hấp phụ cacbon hoạt tính, MB và MBH được xử lý từ các kết quả thực nghiệm.



Hình 3: Ảnh chụp SEM mẫu vật liệu Fe_3O_4 /cacbon hoạt tính (mẫu MB)



Hình 4: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của các vật liệu hấp phụ

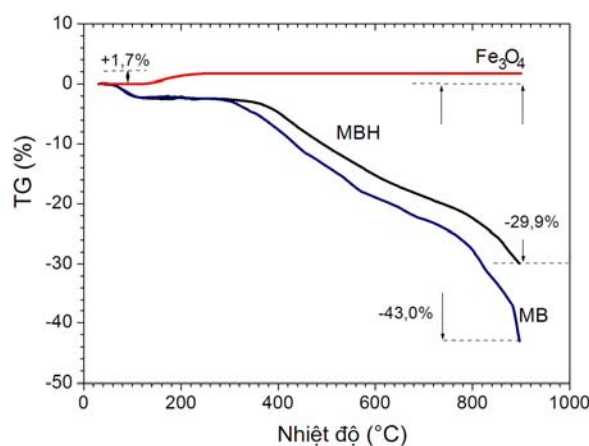
Các đường thẳng đẳng nhiệt hấp phụ thu được với hệ số hồi quy thực nghiệm tuyến tính R^2 có độ tin cậy tương đối cao. Kết quả khẳng định sự hấp phụ phẩm màu Alizarin vàng G trên nền vật liệu cacbon hoạt tính và compozit Fe_3O_4 /cacbon hoạt tính là hấp phụ hóa học và tuân theo lý thuyết hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Các hệ số A , B của phương trình (2) và các hằng số biểu thị cho phương trình hấp phụ Langmuir q_{max} , b được tóm tắt trong bảng 1.

Hằng số hấp phụ Langmuir b rất nhỏ giải thích

sự tương tác mạnh giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Khả năng hấp phụ của các vật liệu hấp phụ cacbon hoạt tính, MB, MBH giảm dần và giá trị hấp phụ cực đại q_{max} , ở điều kiện đẳng nhiệt $25^\circ C$, tương ứng lần lượt là 565, 505, 355 mg/g; so với giá trị $q_{max} = 35$ mg/g đo được trên vật liệu bột Fe_3O_4 trong cùng điều kiện thực nghiệm. Sự giảm mạnh giá trị q_{max} trên vật liệu compozit MBH so với vật liệu MB cho thấy việc hoạt hóa bằng HNO_3 đối với vật liệu cacbon hoạt tính trước khi trộn hỗn hợp phản ứng tạo compozit Fe_3O_4 /cacbon hoạt tính hoàn toàn không có lợi cả về mặt tính chất từ tính và khả năng hấp phụ của vật liệu đối với phẩm màu Alizarin vàng G. Có thể giải thích trên cơ sở khi hoạt hóa bằng axit HNO_3 , sẽ tạo các tâm hoạt động ưa nước trong cấu trúc mao quản và trên bề mặt của cacbon hoạt tính như đã chỉ ra trong nghiên cứu của N. Yang cùng cộng sự [3]. Do đó, nó dễ dàng lôi kéo các chất phản ứng nhiều hơn hoặc gắn trực tiếp trên bề mặt, hoặc đi sâu vào trong cấu trúc mao quản của cacbon hoạt tính để tạo các hạt nano Fe_3O_4 , nên làm giảm diện tích bề mặt riêng, từ đó giảm khả năng hấp phụ của vật liệu. Hình 5 là các đường phân tích nhiệt khối lượng (TG) cho vật liệu Fe_3O_4 , MB và MBH thực hiện trong khí quyển không khí.

Bảng 1: Hằng số trong phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của các vật liệu hấp phụ khác nhau đối với phẩm màu Alizarin vàng G

	$A \times 10^5$	$B \times 10^3$	R^2	$q_{max}, mg.g^{-1}$	$b, L.mg^{-1}$
$C_{hoạt\ tính}$	177 ± 6	49,68	0,992	565 ± 20	0,036
MB	198 ± 6	84,61	0,994	505 ± 15	0,023
MBH	283 ± 39	120,04	0,914	355 ± 40	0,024



Hình 5: Giảm độ phân tích nhiệt (TG) của các mẫu Fe_3O_4 , MBH và MB Với vật liệu Fe_3O_4 , trên đường TG có sự tăng

khối lượng ~ 1,7% tương ứng với quá trình oxi hóa hoàn toàn Fe_3O_4 thành Fe_2O_3 như đã chỉ ra trong nghiên cứu trước [11]. Với vật liệu compozit MB và MBH, khi thiêu kết đến nhiệt độ $900^{\circ}C$, vật liệu MB có sự hụt khối lượng nhiều hơn 13,1% so với vật liệu MBH. Giá trị này tương ứng với sự chênh lệch về hàm lượng của oxit sắt trên vật liệu MBH nhiều hơn so với vật liệu MB. Kết quả này góp phần làm sáng tỏ luận cứ đã nêu trên.

4. KẾT LUẬN

Sử dụng phương pháp thủy nhiệt với quy trình đơn giản, vật liệu Fe_3O_4 và vật liệu compozit từ tính nano Fe_3O_4 /cacbon hoạt tính đã được tổng hợp. Sản phẩm thu được có độ đồng nhất cỡ hạt cao với kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 40 nm. Đối với các vật liệu compozit từ tính Fe_3O_4 /cacbon hoạt tính, các hạt từ tính phân tán đều trên bề mặt và trong mao quản của cacbon hoạt tính và có độ từ hóa bão hòa $M_S > 10$ emu/g. Các vật liệu compozit Fe_3O_4 /cacbon hoạt tính đều hấp phụ tốt phẩm màu Alizarin vàng G trong điều kiện nghiên cứu. Các kết quả thực nghiệm chứng tỏ quá trình hấp phụ phẩm màu Alizarin vàng G trên các vật liệu hấp phụ tuân theo lý thuyết hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Độ hấp phụ cực đại của các vật liệu giảm theo thứ tự: cacbon hoạt tính > MB > MBH > Fe_3O_4 .

Lời cảm ơn: Bài báo này được hoàn thành với sự giúp đỡ kinh phí của đề tài Nghiên cứu chế tạo một

số dạng vật liệu compozit từ tính, mã số QT-08-19.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K. M. Pang, S. Ng, W. K. Chung and P. K. Wong. Water Air Soil Pollut, 183, 355 - 365 (2007).
2. M. J. Iqbal and M. N. Ashiq. Journal of Hazardous Materials B139, 57 - 66 (2007).
3. N. Yang, S. Zhu, D. Zhang and S. Xu. Materials Letter, 62, 645 - 647 (2008).
4. L. C. A. Oliveira, R.V. R. A. Rios, J.D. Fabris, V. Garg, K. Sapag and R. M. Lago. Carbon, 40, 2177 - 2183 (2002).
5. Y. C. Chang, D. H. Chen. J. Colloid and Interface Science, 283, 446 - 451 (2005).
6. Y. C. Chang, S. W. Chang and D. H. Chen. Reactive & Functional Polymers, 66, 33 - 341 (2006).
7. G. Bayramoglu and M. Yakup Arica. Chemical Engineering Journal, 139, 20 - 28 (2008).
8. R. R. Sheha and A.A. El-Zahhar. Journal of Hazardous Materials, 150, 795 - 803 (2008).
9. Q. L. Zhang Y.C. Lin, X. Chen and N.Y. Gao, Journal of Hazardous Materials, 148, 671 - 678 (2007).
10. J. T. Mayo et al., Sci. & Tech. Advanced Materials, 8, 71 - 75 (2007).
11. Bùi Thị Thái, Nguyễn Xuân Hoàn. Tạp chí Hóa học, T. 49 (1) (2011).
12. Z. Wang, et al. J. Mag. and Magnetic Materials, 302, 397 - 404 (2006).

Liên hệ: **Nguyễn Xuân Hoàn**

Khoa Hóa học

Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội

19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm Hà Nội

Email: nguyensexuanhoan@gmail.com