ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ BENZENE, TOLUENE TRONG NƯỚC CỦA ỐNG NANO CARBON ĐA LỚP CHƯA BIẾN TÍNH

ThS. NGUYỄN THU KIỀU
KTV. NGUYỄN THỊ THU HIỀN
Trung tâm Y học dự phòng Quân đội phía Nam
DS. NGUYỄN MINH HIỆU - *Bệnh viện Quân y 175*
Phản biện khoa học: TS. TÔ MINH HÙNG
Giám đốc Viện Kiểm nghiệm, nghiên cứu dược và trang thiết bị y tế Quân đội

TÓM TẮT: *Nghiên cứu thực nghiệm khả năng hấp phụ Benzene và Toluene trong nước của ống nano carbon đa lớp chưa biến tính, kết quả:*

- Tốc độ hấp phụ của của ống nano cacbon đa lớp chưa biến tính đối với Benzen và Toluen tăng nhanh trong 20 phút đầu và bão hòa trong khoảng 120 phút.

- Ống nano carbon đa lớp chưa biến tính có ái lực cao với Benzene và Toluene; khả năng hấp phụ của ống nano carbon đa lớp chưa biến tính với Toluene cao hơn so với Benzene.

- Xác định được mô hình động học hấp phụ và phương trình cân bằng đẳng nhiệt hấp phụ phù hợp của ống nano carbon đa lớp chưa biến tính với Benzen và Toluen.

Từ khóa: Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi, ống nano cacbon, xử lí nước thải.

ABSTRACT: *Experimental study of adsorption capacity of Benzene and Toluene in water of the unmodified multi-layer carbon nanotubes.* ***Results****:*

- The adsorption speed of unmodified multi-layer carbon nanotubes for Benzene and Toluene increased rapidly in the first 20 minutes and saturated in about 120 minutes.

- The unmodified multi-layer carbon nanotubes with high affinity for Benzene and Toluene; The adsorption capacity of the unmodified multi-layer carbon nanotubes with Toluene was higher than with Benzene.

- Identify adsorption kinematic models and the appropriate adsorption isothermal equilibrium equations of unmodified multi-layer carbon nanotubes with Benzene and Toluene.

Key words: Volatile organic compounds, carbon nanotubes, wastewater treatment.

Chịu trách nhiệm nội dung: ThS. Nguyễn Thu Kiều, Email: huytranphuc2011@gmail.com

Ngày nhận bài: 16/8/2019; mời phản biện khoa học: 26/8/2019; chấp nhận đăng: 30/9/2019.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ.

Ngày nay, các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi sử dụng trong công nghiệp khá phổ biến, nhất là với các ngành nghề sản xuất sơn, nhuộm, sản xuất polymer và đánh bóng. Toluene, Benzene và các dẫn xuất là những thành phần dung môi chính của các hợp chất hữu cơ này. Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi phổ biến nhất được tìm thấy trong nước ngầm và nước thải công nghiệp cũng chính là Benzene, Toluene. Nước thải công nghiệp từ các cơ sở sản xuất chưa được xử lí triệt để đã gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến chất lượng nước ngầm và nước bề mặt. Vì vậy, tình trạng ô nhiễm ở các thành phố, đặc biệt ô nhiễm nguồn nước ngày càng gia tăng, tác động rất xấu đến cuộc sống và sức khỏe con người. Để cải thiện tình trạng này, cần thiết nghiên cứu những vật liệu có khả năng "làm sạch" nguồn nước.

Ống nano carbon (Carbon nanotubes - CNTs) là một dạng thù hình của carbon. Với cấu trúc nano này, các phân tử carbon hình ống có khả năng hữu dụng cao trong rất nhiều ngành khoa học vật liệu. Trong đó, CNTs được sử dụng rộng rãi như một chất hấp phụ để xử lí môi trường, đặc biệt là môi trường nước có các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi và các chất ô nhiễm. Chúng tôi triển khai đề tài này nhằm đánh giá khả năng hấp phụ Benzene và Toluene trong nước của ống nano carbon đa lớp (MW-CNTs) chưa biến tính.

2. VẬT LIỆU, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.

2.1. Vật liệu nghiên cứu:

- Các hóa chất: Benzene, Toluene, HCl, HNO_3, H_2SO_4, NaOCl, H_2O_2 với độ tinh khiết trên 99% (hãng Sigma Aldrich sản xuất).

- MW-CNTs chưa biến tính (Viện Khoa học Vật liệu Việt Nam tổng hợp) với các tính chất cơ bản:

đường kính 20-100 nm, chiều dài 1-10 µm, độ tinh khiết trên 95%. Màng lọc PTFE (polytetra-fluoroethylene) 0,22 µm (hãng Sigma Aldrich).

2.2. Phương pháp nghiên cứu:

- Thiết kế nghiên cứu: thực nghiệm.

- Các thí nghiệm thực hiện trong bình thủy tinh 1 lít có nắp đậy kín để tránh sự bay hơi của các chất bị hấp phụ, tiến hành theo nhiều thông số khác nhau, mỗi thí nghiệm lặp lại 2 lần và lấy giá trị trung bình. Bao gồm:

+ Thí nghiệm khảo sát thời gian: sử dụng Benzene/Toluene ban đầu với nồng độ 10 mg/L. Để Benzene/Toluene tan tốt trong nước, chất bị hấp phụ đã được pha trong Methanol theo tỉ lệ 1:1 và sau đó tiếp tục hòa tan với nước cất.

+ Thí nghiệm hấp phụ: cho 60 mg MW-CNTs vào 400 ml dung dịch Benzene/Toluene nồng độ 10 mg/l. Hỗn hợp được khuấy bằng máy khuấy từ, tốc độ 300 vòng/phút. Phân tích dung dịch sau lọc từ hỗn hợp này trên máy sắc kí khí (Gas Chromatography-GC) trong các khoảng thời gian 20 phút, 40 phút, 60 phút, 90 phút, 120 phút, 150 phút để xác định nồng độ sau quá trình hấp phụ.

+ Nghiên cứu đường đẳng nhiệt hấp phụ của mẫu thí nghiệm: pha 60 mg MW-CNTs với chất Benzene/Toluene các nồng độ khác nhau (thay đổi trong khoảng từ 1-20 mg/l). Khuấy hỗn hợp dung dịch trên với tốc độ 300 vòng/phút trong 120 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó, đem lọc và phân tích trên máy GC.

+ Đánh giá sự bay hơi của Benzene/Toluene trong quá trình thí nghiệm bằng mẫu trắng (chỉ chứa Benzene/Toluene và không sử dụng chất hấp phụ).

- Khả năng hấp phụ được tính theo phương trình:

q = (Co - Ct) × V/m (1)

Trong đó, Co và Ct (mg/L) là nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm ban đầu và thời điểm đạt trạng thái cân bằng; V (l) là thể tích của dung dịch; m (g) là khối lượng chất hấp phụ.

- Đặc tính và phương pháp phân tích:

+ BET (Brunauer, Emmett và Teller): xác định diện tích bề mặt riêng và đường kính lỗ xốp của vật liệu MW-CNTs đã biến tính bằng máy NOVA 3200e-Quantachrome của Hoa Kỳ.

+ Phương pháp FT-IR (Fourier Transform Infrared): phổ hấp thu của vật liệu được xác định bằng máy FT-IR 8400S (hãng Shimadzu, Nhật Bản), vùng hồng ngoại từ 400-4000 cm^{-1}.

+ Phương pháp GC: nồng độ Benzene, Toluene được tính toán bằng cách phân tích trên máy GC với đầu dò ngọn lửa ion hóa (GC-FID) (QP2010ULTRA, Shimadzu): Injector 200°C; nhiệt độ lò 60°C (5 phút) → 10°C/phút → 200°C (24 phút).

- Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ: các số liệu thí nghiệm hấp phụ tính toán dựa trên 3 mô hình đẳng nhiệt hấp phụ cơ bản: Langmuir, Freundlich và Dubinin - Radushkevich.

+ Mô hình đẳng nhiệt Langmuir: mô tả bề mặt đồng nhất giữa các tiểu phân bị hấp phụ (phân tử, nguyên tử hoặc ion), liên kết với bề mặt chất hấp phụ trên các tấm hấp phụ xác định, cố định (localized sites). Phương trình tuyến tính được thể hiện thông qua biểu thức:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (2)$$

Trong đó, C_e là nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/l); q_e là khả năng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg/g); q_m (mg/g) và b (l/mg) là các hằng số thực nghiệm.

+ Mô hình Freundlich: thường được áp dụng để mô tả hấp phụ đa lớp trên một bề mặt hấp phụ không đồng nhất và năng lượng của các điểm hấp phụ không bằng nhau. Mô hình chuẩn của phương trình Freundlich được trình bày dưới đây:

$$\ln q_e = n \ln C_e + \ln K \quad (3)$$

Trong đó, K là hằng số hấp phụ Freundlich ([(mg/g)(l/g)]1/n); 1/n là hệ số không đồng nhất của sự hấp phụ.

+ Đường đẳng nhiệt Dubinin - Radushkevich (RD): thường được áp dụng để thể hiện bản chất của quá trình hấp phụ với sự phân bố năng lượng Gaussian lên một bề mặt không đồng nhất. Đường đẳng nhiệt DR được tính bằng phương trình:

$$\ln q_e = \ln q_s - K_{DR}\varepsilon^2 \quad (4)$$

Trong đó, q_e (mg/g) là lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng vật liệu hấp phụ; q_s là khả năng hấp phụ tối đa (mg/g); K_{DR} là hằng số của năng lượng hấp phụ (mol^2/J^2); ε là hằng số đẳng nhiệt - năng lượng hấp phụ trung bình E ($kJ.mol^{-1}$), năng lượng trên mỗi phân tử chất hấp phụ thu được bằng mối quan hệ:

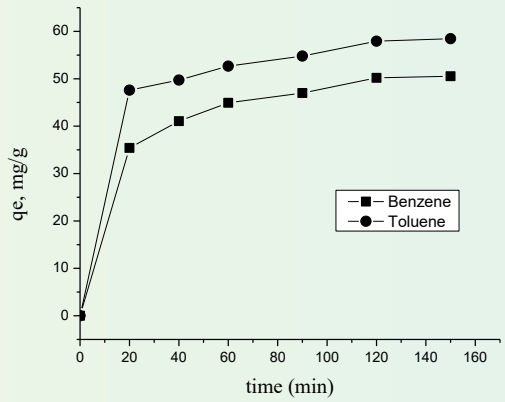
$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (5)$$

- Xử lí số liệu: bằng phần mềm excel.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN.

3.1. Khả năng hấp phụ với việc loại bỏ Benzene, Toluene trong nước bằng MW-CNTs chưa biến tính:

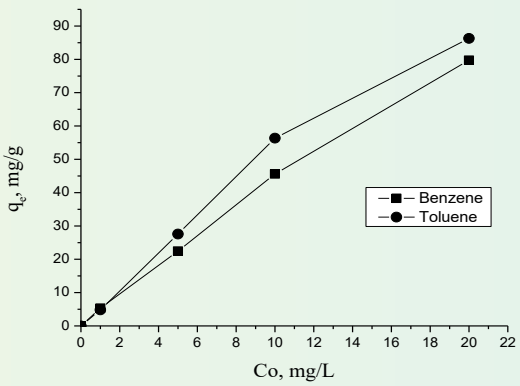
3.1.1. Ảnh hưởng của thời gian:



Hình 1. Ảnh hưởng của thời gian trong quá trình hấp phụ Benzene, Toluene của MW-CNTs chưa biến tính.

Kết quả cho thấy, tốc độ hấp phụ Benzene và Toluene trong nước của MW-CNTs tăng nhanh trong 20 phút đầu và bão hòa trong khoảng 120 phút. Thời gian đầu, khả năng hấp phụ tăng do sự chiếm đóng các vị trí hoạt tính bởi phân tử Benzene và Toluene. Ở trạng thái cân bằng, sự bão hòa các vị trí gắn kết hoạt tính trên bề mặt MW-CNTs dẫn đến khả năng hấp phụ không đổi.

3.1.2. Khả năng hấp phụ:



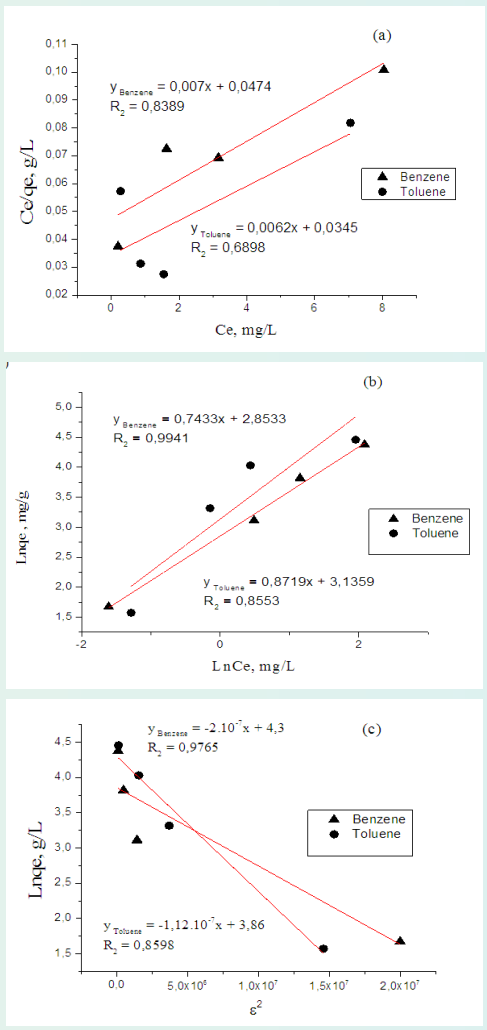
Hình 2. Khả năng hấp phụ của MW-CNTs chưa biến tính đối với các nồng độ Benzene, Toluene khác nhau.

Nồng độ ban đầu của Benzene và Toluene dao động từ 1 mg/l đến 20 mg/l. Đánh giá sự thay đổi nồng độ Benzene, Toluene sau 120 phút để thấy được hiệu quả hấp phụ của MW-CNTs chưa biến tính. Kết quả (hình 2) cho thấy, khả năng hấp phụ tăng tương ứng với nồng độ chất bị hấp phụ lúc ban đầu. Như vậy, MW-CNTs có ái lực cao với các hợp chất thơm như Benzene và Toluene. Cấu trúc phân tử của Benzene và Toluene là cấu trúc phẳng với vòng thơm chứa liên kết π-orbitals (gồm tất cả sáu nguyên tử carbon). Đặc trưng sự tương tác giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ là tương tác mạnh của liên kết π-π, khi xảy ra liên kết giữa π-orbitals của cấu trúc MW-CNTs và liên kết đôi C = C của các vòng thơm. Các giá trị q_e của MW-CNTs đối với Benzene và Toluene tương ứng với một số kết quả báo cáo khác [3], [4]. Theo Bijan và cộng sự, đánh giá lượng cân bằng của SW-CNTs (B: 9,98 mg/g và T: 9,96 mg/g) với Co là 10 mg/l và thời gian tiếp xúc là 10 phút.

Hình 2 cho thấy, khả năng hấp phụ của MW-CNTs đối với Toluene cao hơn so với Benzene. Có thể do cấu trúc điện tử phong phú của Toluene, sự có mặt của các nhóm methyl đã làm tăng khả năng tương tác liên kết π-π. Điều này được khẳng định qua nhiều nghiên cứu thông qua sự tương tác π-π đáng kể giữa Toluene và bề mặt MW-CNTs [2]. Daifullah và cộng sự chỉ ra rằng, khả năng hấp phụ Benzene và Toluene của carbon hoạt tính diễn ra theo thứ tự Toluene > Benzene [1].

3.2. Nghiên cứu đẳng nhiệt với việc loại bỏ Benzene, Toluene trong nước bằng MW-CNTs chưa biến tính:

- Đường đẳng nhiệt hấp phụ:



Hình 3. Đường tuyến tính của: (a) Phương trình đẳng nhiệt Langmuir; (b) Phương trình đẳng nhiệt Freundlich; (c) Phương trình đẳng nhiệt DR thể hiện khả năng hấp phụ Benzene, Toluene của MW-CNTs chưa biến tính.

Các số liệu thực nghiệm của quá trình hấp phụ được ghi lại để mô tả sự tương quan giữa cân bằng tương tác của MW-CNTs với Benzene, Toluene. Để có được các thông số động học, các kết quả thí nghiệm được tính toán dựa trên mô hình Langmuir, Freundlich và mô hình DR.

Dạng tuyến tính của các mô hình này theo số liệu thực nghiệm đã được trình bày trong hình 3. Mô hình phù hợp nhất được lựa chọn dựa trên hệ số tương quan R^2 cao nhất. Kết quả cho thấy, mô hình Freundlich phù hợp nhất đối với quá trình hấp phụ Benzene và mô hình DR cho quá trình hấp phụ Toluene.

Điều này có nghĩa là sự hấp phụ Benzene và Toluene của MW-CNTs xảy ra theo các điều kiện giả định trong các mô hình tương ứng. Theo mô hình Freundlich, hấp phụ Benzene, Toluene có xu hướng tạo thành hấp phụ đa lớp trên bề mặt MW-CNTs không đồng nhất.

Các thông số đẳng nhiệt được xác định từ đồ thị được thể hiện trong bảng sau:

Bảng các thông số tính toán trong mô hình Langmuir, Freundlich và DR đối với khả năng hấp phụ của MW-CNTs chưa biến tính.

Phương trình đẳng nhiệt		Thông số hấp phụ	
		Benzene	Toluene
Langmuir	q_{max} (mg/g)	142,85	161,29
	b (1/g)	0,1476	0,1797
Freundlich	K (mg/g)(mg/l)1/n	1,3449	23,009
	n (l/mg)	0,743	0,872
Dubinin-Radushkevich	q_s (mol/g)	47,309	73,538
	KDR (mol^2/kJ^2)	1×10^{-7}	2×10^{-7}

Giá trị hằng số Freundlich (k và n) liên quan đến khả năng hấp phụ và cường độ của Toluene trên MW-CNTs có ý nghĩa hơn so với Benzene; phù hợp với kết quả của các nghiên cứu trước. Đối với Benzene và Toluene, giá trị đặc trưng cho sự không đồng nhất của quá trình hấp phụ lần lượt là 1/n = 1,47 và 1/n = 1,34, điều này cho thấy quá trình hấp phụ là thuận lợi.

Năng lượng đặc trưng của quá trình hấp phụ E được tính từ mô hình đẳng nhiệt DR cho Benzene và Toluene (tương ứng là 2,2 và 1,6 kJ/mol). Mặt khác, các loại đẳng nhiệt hấp phụ của Benzene và Toluene cũng phụ thuộc vào các tính chất vật lí của MW-CNTs như, diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp và kích thước lỗ rỗng...

Do MW-CNTs có giá thành cao hơn nhiều lần so với than hoạt tính, vì thế MW-CNTs có thể ứng dụng xử lí nước thải sau xử lí vi sinh, với nồng độ Benzene và Toluene khá thấp. Nếu nồng độ Benzene quá cao (trên 100 mg/l), thì nên dùng than hoạt tính (ở nồng độ cao, khả năng hấp phụ của 2 vật liệu này gần bằng nhau).

4. KẾT LUẬN.

Nghiên cứu thực nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ Benzene và Toluene trong nước của MW-CNTs chưa biến tính, chúng tôi có một số kết luận như sau:

- Tốc độ hấp phụ của MW-CNTs đối với Benzen và Toluen tăng nhanh trong 20 phút đầu và bão hòa trong khoảng 120 phút.

- MW-CNTs chưa biến tính có ái lực cao với Benzene và Toluene do tương tác π-π giữa các hydrocarbon thơm và π-orbitals trên cấu trúc MW-CNTs. Khả năng hấp phụ của MW-CNTs với Toluene cao hơn so với Benzene.

- Xác định được mô hình động học hấp phụ và phương trình cân bằng đẳng nhiệt hấp phụ phù hợp của MW-CNTs chưa biến tính với Benzen và Toluen.

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. Bo Pan et al (2008), "Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes", *Environmental science & technology*, 42, 24.

2. Daifullah A.M, Girgis B.S (2003), "Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX", *Colloids and Surfaces Journal A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214 (1-3), 181-193.

3. Fei Y.U et al (2012), "Adsorption characteristics of TEX on MWCNTs with NaOCl oxidization", *Front. Environ. Sci. Eng*, 6 (3), 320-329.

4. Kragulj M et al (2013), "Molecular interactions between organic compounds and functionally modified multi-walled carbon nanotubes", *Chemical Engineering Journal*, 225, 144-152.

5. Zhang W, Qu Z, Li X, Wang Y, Ma D, Wu J (2012), "Comparison of dynamic adsorption/desorption characteristics of Toluen on different porous materials", *J Environ Sci (China)*, 24, 520-8.

6. Woods L.M (2007), A*dsorption of simple Benzen derivatives on carbon nanotubes*, physical review b, 75, 155-175. ❑