

Nghiên cứu hấp phụ phenol đỏ bằng carbon nano ống đa tường

Huỳnh Anh Hoàng, Huỳnh Quyên*



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Vật liệu nano được biết đến từ những năm cuối thế kỷ 20 và sự ra đời của loại vật liệu này đã đánh dấu một bước tiến lớn trong lĩnh vực nghiên cứu khoa học ứng dụng vật liệu. Tuy nhiên, cho đến hiện nay, vật liệu này vẫn là đối tượng được tập trung nghiên cứu. Các nghiên cứu chủ yếu hướng đến phương pháp tổng hợp, theo đó phương pháp tổng hợp carbon nano ống từ nguồn khí hydrocarbon dầu khí với sự có mặt của xúc tác và đặc biệt là các nghiên cứu liên quan tác động của hệ nano đến các định luật vật lý, hóa học, cơ học đang được áp dụng trong các hệ vi mô (vật liệu khối) và vi mô (nguyên tử, phân tử). Trong nội dung bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu carbon nano từ nguồn nguyên liệu khí hóa lỏng (Liquefied petroleum gas, LPG) bằng phương pháp kết tụ hóa học pha hơi (Chemical Vapor Deposition, CVD) với xúc tác Fe/ γ -Al₂O₃ và xem xét khả năng hấp phụ phenol đỏ trong pha lỏng bằng vật liệu tổng hợp được. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, vật liệu tổng hợp của nghiên cứu là carbon nanotubes thuộc dạng ống đa tường (Multi-Walled Carbon Nanotubes MWCNTs) với những đặc trưng vật lý gồm đường kính trong và ngoài trung bình lần lượt là 6 nm và 15 nm, bề mặt riêng đo được theo BET là 200 m²/g. Nghiên cứu thực nghiệm hấp phụ phenol đỏ bằng MWCNTs tổng hợp cho thấy, quá trình hấp phụ trong nghiên cứu đều tuân theo cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp là 47,2 mg/g. Kết quả nghiên cứu một lần nữa cho thấy khả năng sản xuất vật liệu carbon nano dạng ống đa tường từ nguồn khí hydrocarbon bằng phương pháp kết tụ hóa học pha hơi có sử dụng xúc tác là hoàn toàn khả thi trong thực tế và đặc biệt các kết quả khảo sát về tính chất hấp phụ của MWCNTs theo mô hình Freundlich và Langmuir có thể bổ sung phương pháp vật lý Raman, EDX, SEM, TEM, BET của vật liệu carbon nanotubes.

Từ khóa: carbon nanotubes ống đa tường, hấp phụ đẳng nhiệt, hấp phụ phenol đỏ

GIỚI THIỆU

Carbon nano được phát hiện vào giữa thập niên 80 của thế kỷ XX. Đó là những mạng phân tử carbon được tạo thành từ các nguyên tử carbon có khả năng tạo nên các khung cấu kín. Nếu tiếp tục phát triển mạng phân tử này, có thể chuyển được từ dạng cấu hoặc gắn cấu của chúng thành dạng gắn hình ống, đó là carbon nano ống (CNTs). Các ống rỗng tạo thành từ các tấm graphite cuộn quanh nó và được đóng ở hai đầu bằng các bán cầu fullerene đã được phát hiện đầu tiên bởi Iijima bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) ¹⁻³. Nói một cách ngắn gọn, CNTs là dạng cấu trúc nano carbon được tạo ra do các mặt cơ sở của graphite (graphen) cuộn tròn thành hình trụ hoặc hình ống.

CNTs thường có kích thước mao quản trung bình, đường kính trong 5 – 60 nm, đường kính ngoài 20 – 100 nm ⁴, trong khi đó vật liệu vi mao quản không tìm thấy ở CNTs mà chủ yếu có ở vật liệu than hoạt tính ⁵⁻⁹.

Ở Việt Nam, có thể nói việc nghiên cứu vật liệu carbon nano đã bắt đầu 15 năm nay và thường tiến hành theo

hai hướng: hướng thứ nhất là chế tạo vật liệu carbon nano trên cơ sở nguồn nguyên liệu sẵn có và khả thi; hướng thứ hai là tìm kiếm các ứng dụng hiệu quả của vật liệu carbon nano trong lĩnh vực vật liệu mới, công nghiệp hóa học và xử lý môi trường. Cụ thể, ứng dụng CNTs trong chất lỏng tản nhiệt đèn Led công suất cao của nhóm nghiên cứu thuộc Viện Khoa học vật liệu (năm 2015); ứng dụng vật liệu composite-CNTs trong chế tạo bộ hỗ trợ chiến đấu cho người lính, đạt giải thưởng Trần Đại Nghĩa năm 2019.. tuy nhiên các ứng dụng CNTs trong xử lý môi trường nói chung và hấp phụ nói riêng vẫn đang còn nhiều mới mẻ.

Trong lĩnh vực bảo vệ môi trường, các thành phần hữu cơ có trong nước thải thường được loại bỏ bằng phương pháp keo tụ, sinh học. Tuy nhiên, các hợp chất vòng như phenol và dẫn xuất của chúng có trong nước thải (quá trình luyện cốc, dệt nhuộm, chế biến gỗ, nước rỉ rác, hóa chất bảo vệ thực vật, chất tẩy rửa..) khó xử lý triệt để bằng các phương pháp nêu trên. E.Maranon và cộng sự (2008) đã công bố kết quả xử lý phenol trong nước thải luyện cốc bằng hệ phản ứng sinh học hiếu khí theo mẻ với hiệu suất xử lý đạt 97%,

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

Liên hệ

Huỳnh Quyên, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: hquyen@hcmunre.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 22-04-2019
- Ngày chấp nhận: 04-9-2019
- Ngày đăng: 20-3-2020

DOI: 10.32508/stdjns.v4i1.718



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Trích dẫn bài báo này: Hoàng H A, Quyên H. Nghiên cứu hấp phụ phenol đỏ bằng carbon nano ống đa tường. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(1):326-335.

nồng độ phenol sau xử lý dao động 1,7 - 5 mg/l¹⁰; nghiên cứu của Utkarsh Singh và cộng sự (2018) cho thấy hiệu quả xử lý phenol trong nước thải luyện cốc đạt 85% sau 50 giờ tiếp xúc với vi khuẩn cố định trên bụi gỗ, nồng độ sau xử lý còn lại là 108 mg/L¹¹, cao hơn mức quy định cho phép (0,5 mg/L) đối với nước thải ngành sản xuất sắt thép¹².

Hấp phụ - xúc tác là một trong những phương pháp hiệu quả loại bỏ phenol trong nước thải. Than hoạt tính dạng hạt (GAC), nhựa tổng hợp AP-246, OC-1074 đã được chứng minh khả năng hấp phụ phenol với dung lượng hấp phụ đạt lần lượt 0,45; 0,15; 0,04 mg/g trong nghiên cứu của Vázquez I. (2007) với nồng độ phenol ban đầu 5-15 mg/L, hiệu quả loại bỏ phenol đạt 70% sau hấp phụ bằng GAC¹³. Nguyễn Thị Hoa và Ngô Thị Mai Việt (2017) thử nghiệm quặng apatit Lào Cai làm vật liệu hấp phụ phenol đỏ trong nước cho thấy hấp phụ phenol tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ phenol đỏ đạt cao nhất 2,76 mg/g với nồng độ phenol đỏ ban đầu 49,4 mg/L¹⁴. Các hạt oxide sắt phủ trên vật liệu carbon nano ống (Fe₂O₃/CNTs) và carbon nano sợi (Fe₂O₃/CNFs) đã được nghiên cứu hấp phụ phenol trong nước. Dung lượng hấp phụ cực đại đạt: 0,842; 1,684; 1,098; 2,778 mg/g tương ứng với các vật liệu CNFs, Fe₂O₃/CNFs, CNTs, Fe₂O₃/CNTs¹⁵. Nghiên cứu phân hủy phenol và dẫn xuất của phenol bằng xúc tác oxi-hóa trên nền vật liệu CNTs như hệ xúc tác O₃/FeMgO/CNT cho hiệu quả phân hủy phenol đạt: 98,4%, 17,1% tương ứng thời gian xử lý 4 giờ và 0,5 giờ, nồng độ phenol trung bình trước xử lý là 349 mg/l¹⁶.

Các nghiên cứu trên cho thấy vật liệu carbon nano bắt đầu được ứng dụng để phân hủy phenol và dẫn xuất của chúng trong nước bằng một số phương pháp như hấp phụ, oxy hóa ướt xúc tác cho hiệu quả khá tốt. Vật liệu CNTs có diện tích bề mặt lớn đã và đang trở thành họ chất mang mới hứa hẹn trong lĩnh vực điều chế chất hấp phụ- xúc tác. Trong nghiên cứu dưới đây, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp vật liệu CNTs và biến tính chúng để tăng hiệu quả hấp phụ của vật liệu CNTs.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Nguyên liệu, hóa chất

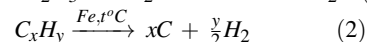
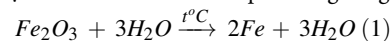
Các hóa chất, nguyên liệu sử dụng cho quá trình tổng hợp MWCNTs và hấp phụ phenol đỏ như sau: γ -Al₂O₃ (Merck), Fe(NO₃)₃.9H₂O, HNO₃ đậm đặc, NaOH, phenol đỏ (Trung Quốc); khí hóa lỏng LPG với 18% propane và 82% butane, khối lượng 13 kg, áp suất 5,5 kg/cm² (nhà máy lọc dầu Dung Quất - Quảng Ngãi); bình khí N₂ và H₂ khối lượng 47 kg, áp suất 200 kg/cm² (Singapore).

Phương pháp chuẩn bị xúc tác

Chất mang γ -Al₂O₃ thương mại với đường kính lỗ xốp trung bình 40 nm¹⁷, bề mặt riêng S_{BET} = 120-190 m²/g được tẩm đều bằng dung dịch Fe(NO₃)₃. Sau đó, hỗn hợp rắn được sấy ở 100°C trong 12 giờ để tách nước, tiếp đến nung ở 450°C trong 2 giờ để phân hủy hoàn toàn muối nitrat sắt thành oxide sắt. Sau khi nung, hỗn hợp rắn được nghiền mịn và qua rây để thu được cỡ hạt từ 80 - 150 μ m.

Qui trình tổng hợp MWCNTs

MWCNTs được tổng hợp theo phương pháp ngưng tụ hóa học pha hơi (CVD) trên xúc tác Fe/-Al₂O₃ trong thiết bị phản ứng. Xúc tác sử dụng với lượng là 0,2g được đặt trong thuyền sứ và đưa vào trung tâm của ống phản ứng quartz có đường kính là 42 mm và chiều dài là 1600 mm. Thiết bị phản ứng sẽ được đuổi không khí trong vòng 15 phút bằng dòng N₂. Sau đó, mở van H₂ đồng thời gia nhiệt lò phản ứng lên 450°C. Thời gian khử xúc tác là 1 giờ. Tiếp tục cho hỗn hợp khí LPG, H₂ qua thiết bị phản ứng đảm bảo vận tốc dòng khí ổn định. Nâng dần nhiệt độ đến nhiệt độ tổng hợp là 710°C với tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút. Phản ứng khử oxide sắt bằng H₂ và lắng đọng trên xúc tác tạo carbon nano theo các phản ứng rút gọn sau:



Sau 2 giờ tổng hợp, carbon nano hình thành trong ống quart được làm nguội trong dòng khí N₂ đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm carbon sau khi tổng hợp được đánh giá qua các phương pháp phổ Raman, phổ tán sắc EDX, kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và đo bề mặt riêng theo BET.

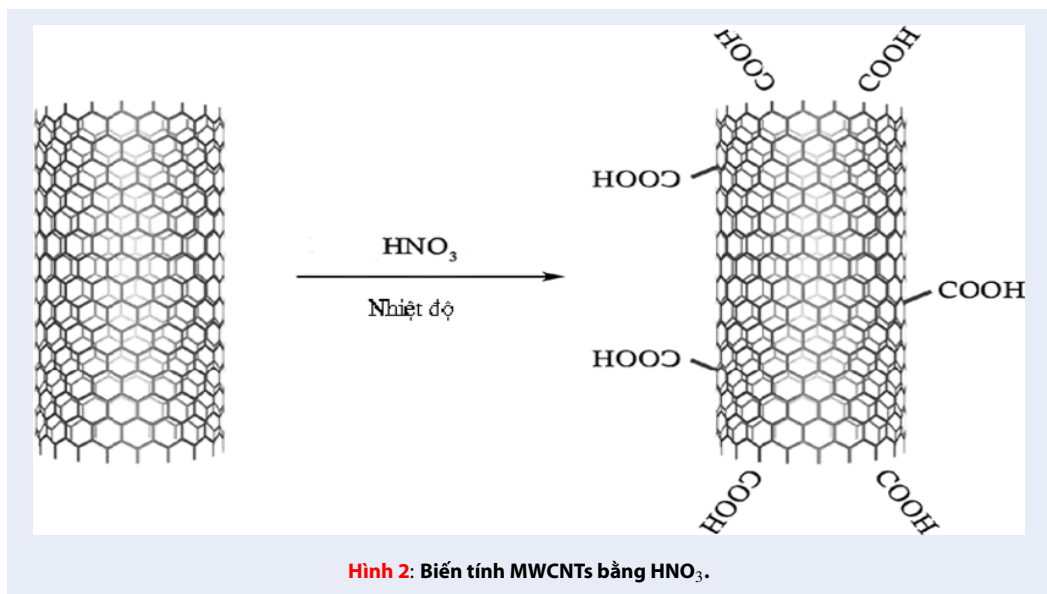
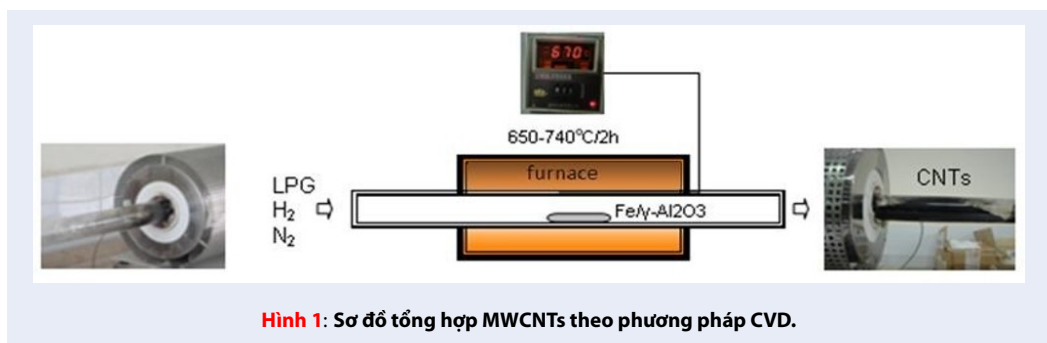
Hình 1 mô tả về chế độ tổng hợp, nguồn nguyên liệu đầu vào và sản phẩm đầu ra của quá trình tổng hợp MWCNTs.

Qui trình biến tính MWCNTs

Với cấu trúc và tính chất đặc biệt, MWCNTs được nghiên cứu và ứng dụng vào rất nhiều lĩnh vực khác nhau. Tuy nhiên, do MWCNTs sau khi tổng hợp có sức căng bề mặt lớn, không phân tán trong nước nên để có thể ứng dụng vào thực tiễn, MWCNTs cần được biến tính và phân tán được trong các môi trường nước, dung môi và hóa chất khác nhau.

Có nhiều phương pháp biến tính MWCNTs, trong điều kiện cho phép chúng tôi đã tiến hành biến tính MWCNTs theo phương pháp oxy hóa bằng acid mạnh với mục đích gắn nhóm carboxyl-COOH (**Hình 2**).

Cho 2 gam MWCNTs và 20 mL acid HNO₃, đậm đặc có nồng độ 65% trộn lẫn nhau trong cốc thủy tinh và khuấy trên bếp từ gia nhiệt ở 60°C trong 6 giờ. Hỗn



hợp sau phản ứng được làm nguội từ từ đến nhiệt độ phòng. Sau đó, pha loãng hỗn hợp bằng nước khử ion và lọc rửa lại với nước cất nhiều lần thu được carbon nano ống đa tường biến tính (MWCNT_{bt}).

Quy trình thao tác hấp phụ phenol đỏ trong pha lỏng bởi MWCNT_{bt}

Quá trình hấp phụ phenol đỏ C₁₉H₁₄O₅S trên MWCNT_{bt} được thực hiện ở nhiệt độ 40°C, thời gian hấp phụ 150 phút với 4 giá trị nồng độ khác nhau của phenol đỏ là 50 mg/L, 70 mg/L, 90 mg/L và 100 mg/L. Cho 100 mL dung dịch phenol đỏ (pH = 6,5), có nồng độ xác định vào bình cầu 3 cổ, dung tích 500 mL lắp trên máy khuấy từ với tốc độ khuấy khoảng 300 vòng/phút. Điều chỉnh nhiệt độ đến giá trị mong muốn và chờ khoảng 30 phút để đạt cân bằng nhiệt. Sau đó, thêm 0,2g MWCNT_{bt} vào dung dịch và bấm giờ để tính thời gian hấp phụ. Sau những khoảng thời gian nhất định dung dịch phenol đỏ được trích ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Mỗi lần lấy 5 mL dung dịch đo độ hấp thụ quang trên máy LIUV-310S UV-Vis Spectrophotometer, từ đó xác định nồng độ phenol đỏ.

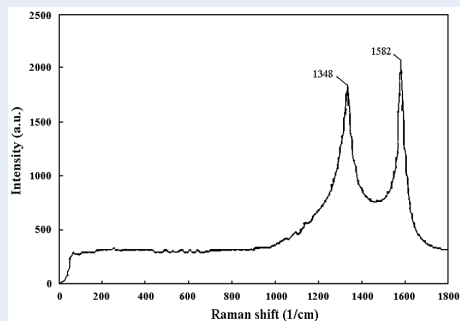
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tổng hợp MWCNTs theo phương pháp CVD

Từ quy trình tổng hợp MWCNTs ở (Hình 1), với điều kiện tổng hợp tối ưu LPG là 31,2%; vận tốc dòng khí trong hệ là 3,2 cm/phút hay 44,32 mL/phút (tương ứng với tốc độ thể tích là 227 phút⁻¹) và nhiệt độ tổng hợp là 710°C¹⁸, khối lượng MWCNTs tạo thành là nhiều nhất, gấp 12,2 lần so với lượng xúc tác Fe/γ-Al₂O₃ và 72 lần so với xúc tác tinh theo nguyên tử Fe. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của nhóm tác giả J. Amadou và cộng sự¹⁹.

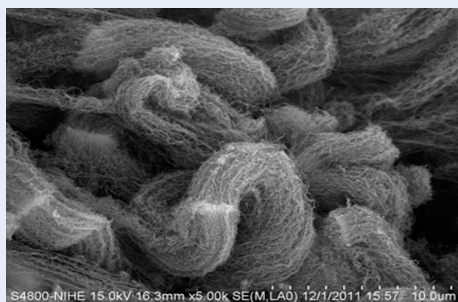
Chất lượng sản phẩm MWCNTs sau khi tổng hợp được đánh giá (độ tinh khiết, hình thái cấu trúc, bề mặt riêng, các khuyết tật mạng graphite và tạp chất) qua phân tích phổ Raman, SEM, TEM, bề mặt riêng theo BET và phổ tán sắc EDX.

Kết quả đo phổ Raman (Hình 3) cho thấy, xuất hiện hai dải phổ chính đặc trưng cho cấu trúc của ống carbon nano: Dải G (≈ 1580 cm⁻¹) ứng với cấu trúc trật tự trong mạng graphite cho biết sự sắp xếp của vòng



Hình 3: Phổ Raman của MWCNTs.

liên kết sáu cạnh trong mạng lưới graphite, đặc trưng cho sự ổn định của carbon lai hóa sp^2 trong ống carbon nano. Dải D ($\approx 1340\text{ cm}^{-1}$) ứng với cấu trúc bất trật tự hay khuyết tật trong mạng graphite (ống xoắn, tạp chất, carbon vô định hình), khi đó cấu trúc lai hóa sp^2 giảm và lai hóa sp^3 tăng lên²⁰. Tỷ số cường độ I_D/I_G để đánh giá mức độ khuyết tật của sản phẩm, tỷ số này càng nhỏ thì mức độ khuyết tật càng thấp và ngược lại. Tỷ số I_D/I_G của MWCNTs tính toán bằng 0,82 tương đồng với các nghiên cứu trong nước (0,96)²¹.

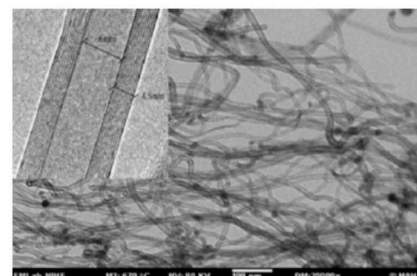


Hình 4: Ảnh SEM của MWCNTs với độ phóng đại 5000 lần.

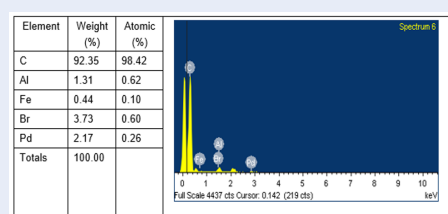
Kết quả khảo sát cấu trúc hóa học của MWCNTs thông qua ảnh SEM và TEM (Hình 4 và 5) cho thấy, sản phẩm tạo thành là carbon nano ống đa tường, có 9 lớp, đường kính trong và ngoài trung bình lần lượt là 6 nm và 15 nm, chiều dài từ 2-5 μm , có bề mặt riêng (BET) là 200 m^2/g .

Hình 6 trình bày kết quả khảo sát thành phần sản phẩm MWCNTs sau khi tổng hợp bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX).

Sản phẩm MWCNTs sau khi tổng hợp có hàm lượng carbon cao, chiếm 92,3% theo khối lượng và 98,4% theo nguyên tử. Trong khi đó, hàm lượng Fe và Al (thành phần của xúc tác) lần lượt là 0,44% và 1,31%



Hình 5: Ảnh TEM của MWCNTs với độ phóng đại 25000 lần.



Hình 6: Phổ tán sắc EDX của MWCNTs.

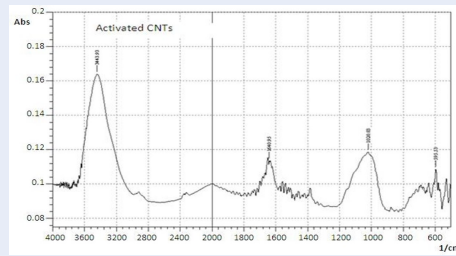
theo khối lượng; và 0,1% và 0,62% tính theo nguyên tử.

Biến tính MWCNTs bằng HNO_3

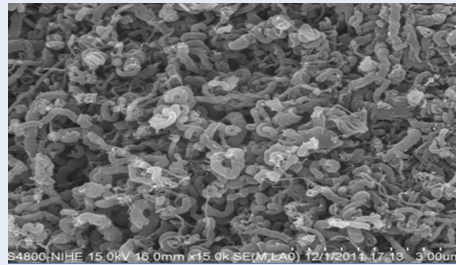
Quá trình oxy hóa sẽ làm đứt gãy, mở vòng MWCNTs và đính thêm các gốc chứa oxygen (chủ yếu là nhóm hydroxyl -OH, carboxyl -COOH) tạo điều kiện thuận lợi cho việc phân tán MWCNTs trong dung dịch.

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại IR của MWCNT_{br} cho thấy (Hình 7), có phổ dạng hình parabol rất rõ ở số sóng 3443 cm^{-1} . Điều này chứng tỏ có nhóm hydroxyl -OH đính trên bề mặt ống carbon nano²². Bên cạnh đó, phổ ở 1640 cm^{-1} chỉ ra dạng dao động biến dạng của nhóm -OH (δ_{OH}). Phổ ở 1020 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-C của MWCNT_{br} .

Hình 8 là ảnh SEM của MWCNTs sau khi biến tính cho thấy các ống MWCNTs đã bị đứt đoạn, mở vòng.



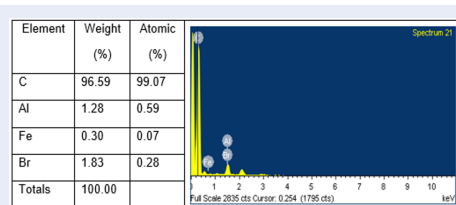
Hình 7: Phổ IR của MWCNT_{bt}.



Hình 8: Ảnh SEM của MWCNT_{bt}.

Tiếp tục khảo sát thành phần MWCNT_{bt} bằng phổ tán sắc EDX (Hình 9). Sản phẩm MWCNT_{bt} sau khi biến tính có hàm lượng carbon cao hơn so với lúc chưa biến tính, chiếm 96,6% về khối lượng và 99% tính theo nguyên tử. Bên cạnh đó, hàm lượng Fe và Al cũng giảm lần lượt còn là 0,3% và 1,28% theo khối lượng; và 0,07% và 0,59% tính theo nguyên tử. Bề mặt riêng (BET) là 281 m²/g.

Chất lượng sản phẩm MWCNTs sau tổng hợp và biến tính có độ tinh khiết tương đương với sản phẩm MWCNTs của hãng NanoLab, Inc. công bố.



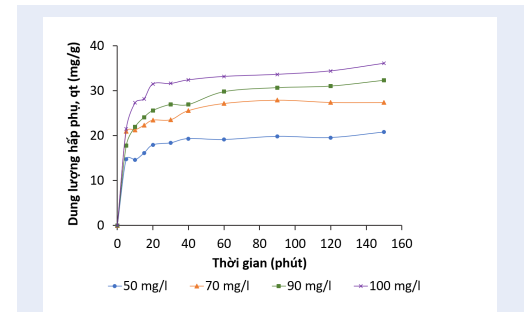
Hình 9: Phổ tán sắc EDX của MWCNT_{bt}.

Nghiên cứu khả năng hấp phụ phenol đỏ trong pha lỏng trên MWCNT_{bt}

Ảnh hưởng của nồng độ phenol đỏ ban đầu đến quá trình hấp phụ

Từ thực nghiệm với các giá trị nồng độ phenol đỏ pha sần từ 50 mg/L đến 100 mg/L được hấp phụ trên 0,2g

MWCNT_{bt} cho thấy, dung lượng hấp phụ phenol đỏ trên MWCNT_{bt} phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của phenol đỏ.



Hình 10: Ảnh hưởng của nồng độ phenol đỏ đến dung lượng hấp phụ theo thời gian.

Hình 10 cho thấy, nồng độ phenol đỏ ban đầu càng lớn thì khả năng hấp phụ càng cao. Thời gian bão hòa hấp phụ ứng với các mẫu nồng độ phenol đỏ vào khoảng 40 phút, sau thời gian trên dung lượng hấp phụ ít thay đổi.

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phenol đỏ trên vật liệu MWCNT_{bt}

Việc nghiên cứu đường đẳng nhiệt hấp phụ sẽ cho phép xác định tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Hai mô hình thường được sử dụng để mô tả đường đẳng nhiệt hấp phụ là mô hình của Langmuir và Freundlich.

- Mô hình đẳng nhiệt Freundlich

Phương trình hấp phụ Freundlich là một phương trình kinh nghiệm áp dụng cho sự hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất²³.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

trong đó:

q_e : dung lượng cân bằng hấp phụ của chất bị hấp phụ, mg/g;

C_e : nồng độ cân bằng của dung dịch, mg/l;

K_f, n : hằng số Freundlich đặc trưng dung lượng hấp phụ và cường độ (lực) hấp phụ.

Dạng tuyến tính của phương trình Freundlich có thể viết lại như sau:

$$\lg q_e = \lg K_f + (1/n) \cdot \lg C_e \quad (4)$$

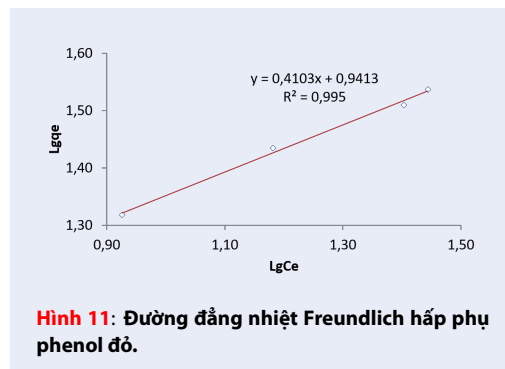
Tham số K_f và n có thể xác định thông qua đồ thị tương quan giữa $\lg q_e$ và $\lg C_e$ từ số liệu thực nghiệm bằng phương pháp hồi quy tuyến tính.

Bảng 1 trình bày ảnh hưởng nồng độ phenol đỏ đến dung lượng cân bằng hấp phụ q_e và nồng độ cân bằng C_e .

Bảng 1: Mối quan hệ giữa $\lg C_e$ và $\lg q_e$

Nồng độ phenol đo C (mg/L)	Thể tích dd V_{dd} (mL)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	$\lg q_e$	$\lg C_e$
50	100	20,78	8,43	1,318	0,926
70	100	27,19	15,19	1,434	1,181
90	100	32,34	25,32	1,510	1,403
100	100	34,41	27,80	1,537	1,444

Từ số liệu Bảng 1, đường đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich của phenol đo trên vật liệu MWCNT_{bt} được xác định theo phương trình hồi quy tuyến tính (Hình 11).



Hình 11: Đường đẳng nhiệt Freundlich hấp phụ phenol đo.

Hình 11 cho thấy các tham số hấp phụ đẳng nhiệt phenol đo trên MWCNT_{bt} tuân theo phương trình Freundlich với hệ số tương quan $R^2 = 0,995$. Kết hợp phương trình hồi quy tuyến tính (Hình 11) và phương trình (4), xác định được $K_f = 8,74$ và $n = 2,44$. Dung lượng hấp phụ phenol đo trên MWCNT_{bt} theo mô hình Freundlich được xác định theo phương trình như sau:

$$q_e = 8,74 \cdot C_e^{1/2,44} \quad (5)$$

Vì đẳng nhiệt Freundlich áp dụng cho sự hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất, để khẳng định thêm mức độ đồng nhất của bề mặt, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt Langmuir, vì đây là mô hình sử dụng khá rộng rãi cho quá trình hấp phụ đơn lớp.

- Mô hình đẳng nhiệt Langmuir

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir đối với sự hấp phụ chất tan trong dung dịch trên chất hấp phụ rắn có dạng sau²³:

$$q_e = \frac{q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

trong đó:

q_e : dung lượng cân bằng hấp phụ của chất bị hấp phụ, mg/g;

q_0 : lượng chất bị hấp phụ cực đại đơn lớp trên một khối lượng chất bị hấp phụ, mg/g;

K_L : hằng số hấp phụ Langmuir, phụ thuộc vào bản chất hệ hấp phụ và nhiệt độ;

C_e : nồng độ cân bằng của dung dịch, mg/L.

Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 K_L} + \frac{C_e}{q_0} \quad (6)$$

Dựa vào đồ thị tương quan giữa C_e/q_e và C_e thu được từ các số liệu thực nghiệm, xác định được các tham số q_0 và K_L bằng phương pháp hồi quy tuyến tính.

Bảng 2, trình bày mối quan hệ giữa C_e và C_e/q_e của quá trình hấp phụ phenol đo trên vật liệu MWCNT_{bt} từ số liệu thực nghiệm.

Từ **Bảng 2**, đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của phenol đo trên vật liệu MWCNT_{bt} được xác định theo phương trình hồi quy tuyến tính (Hình 12).

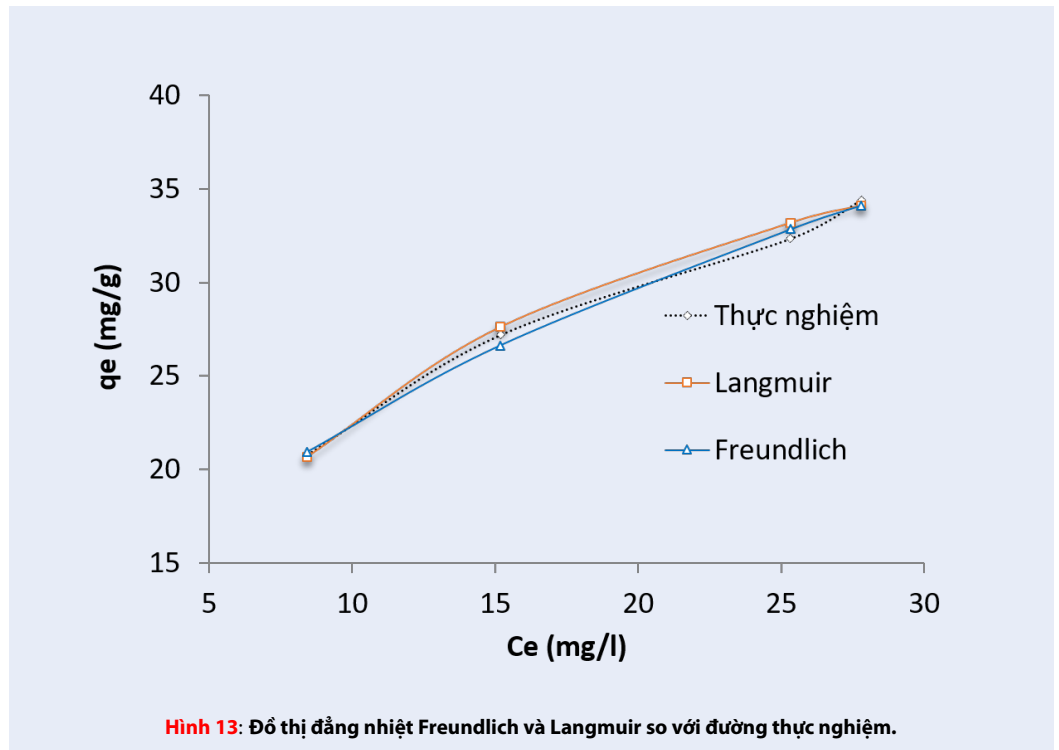
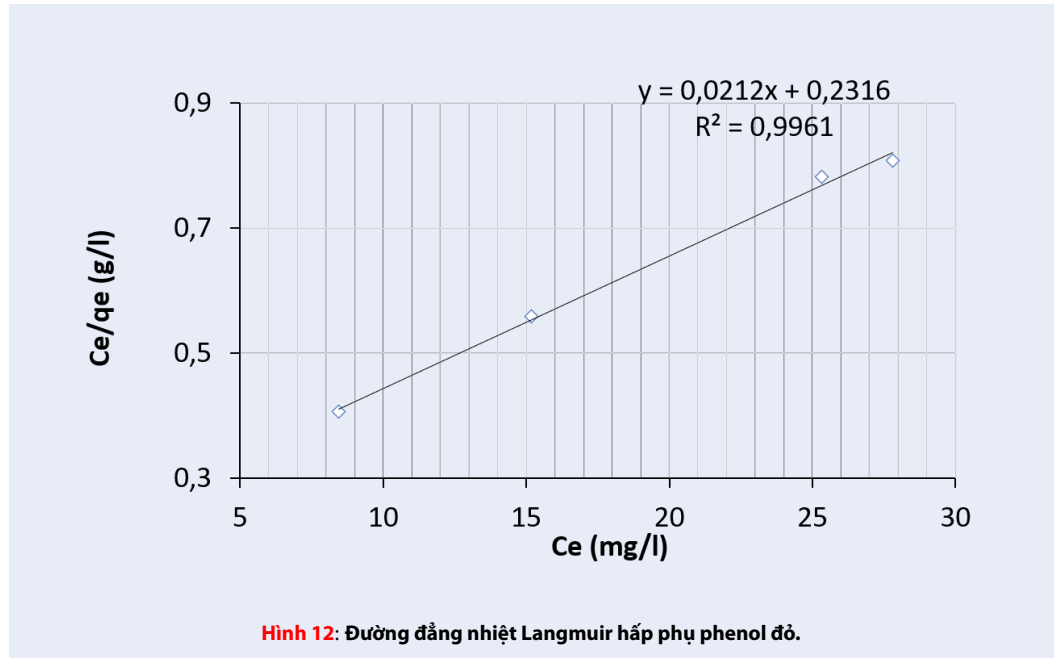
Các tham số hấp phụ đẳng nhiệt phenol đo trên MWCNT_{bt} tuân theo phương trình Langmuir với hệ số tương quan $R^2 = 0,996$. Kết hợp phương trình hồi quy tuyến tính (Hình 12) và phương trình (6), xác định được $K_L = 0,092$ và $q_0 = 47,2$ mg/g.

Tham số cân bằng $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} = 0,098$ nằm trong khoảng $0 < R_L < 1$. Điều này cho thấy mô hình Langmuir có thể áp dụng.

Đồ thị **Hình 11** và **Hình 12** cho thấy các số liệu cân bằng C_e , q_e (số liệu thực nghiệm) phù hợp với cả 2 mô hình đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir (**Hình 13**).

Hình 13 cho thấy kết quả thực nghiệm đều tuân theo hai mô hình và có độ tin cậy cao. Điều này chứng tỏ vật liệu hấp phụ MWCNT_{bt} có bề mặt khá đồng nhất, các tâm hấp phụ có cấu trúc hình học và năng lượng bề mặt gần như nhau. Do đó, sự hấp phụ của phenol đo trên MWCNT_{bt} tuân theo đẳng nhiệt Langmuir là phù hợp với lý thuyết cơ bản. Song, các số liệu thực nghiệm cũng tuân theo mô hình Freundlich, điều đó có thể là khoảng nồng độ nghiên cứu chưa đủ lớn, nằm trong khoảng phân bố Freundlich trước khi đạt đến đơn lớp Langmuir.

Có thể đúc kết lại các hằng số đẳng nhiệt, hệ số tương quan của hai mô hình Freundlich và Langmuir trên **Bảng 3**.



Bảng 2: Mối quan hệ giữa C_e và C_e/q_e

Nồng độ phenol đo C (mg/L)	Thể tích dd V_{dd} (mL)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_e/q_e (g/L)
50	100	20,78	8,43	0,406
70	100	27,19	15,19	0,558
90	100	32,34	25,32	0,783
100	100	34,41	27,80	0,808

Bảng 3: Các tham số nhiệt động học theo mô hình Freundlich và Langmuir

Mô hình theo Freundlich $q_e = 8,74C_e^{1/2,44}$			Mô hình theo Langmuir $q_e = 47,2 \frac{0,092C_e}{1+0,092C_e}$		
K_f	R^2	n	K_L	R^2	q_0 (mg/g)
8,74	0,995	2,44	0,092	0,996	47,2

KẾT LUẬN

Nghiên cứu một lần nữa cho thấy sự thành công của phương pháp tổng hợp MWCNTs theo phương pháp CVD sử dụng xúc tác từ nguồn khí thiên nhiên LPG. MWCNTs tổng hợp hoàn toàn có cấu trúc và những đặc trưng vật lý phù hợp với đặc trưng của MWCNTs của các nghiên cứu trước đây. Nghiên cứu khảo sát sự hấp phụ phenol đỏ bằng vật liệu tổng hợp biến tính (MWCNT_{bt}) với kết quả cho thấy quá trình hấp phụ phenol đỏ của MWCNT_{bt} tuân theo đẳng nhiệt Langmuir là phù hợp với lý thuyết cơ bản. Ngoài ra, các số liệu thực nghiệm của quá trình hấp phụ cũng tuân theo mô hình Freundlich. Tuy nhiên điều đó có thể được giải thích trong điều kiện khảo sát, khoảng nồng độ nghiên cứu khảo sát chưa đủ lớn, nằm trong khoảng phân bố Freundlich trước khi đạt đến đơn lớp Langmuir. Kết quả nghiên cứu khảo sát hấp phụ phenol của MWCNT_{bt} trong nghiên cứu có giá trị bổ sung cho các phương pháp vật lý Raman, EDX, SEM, TEM, BET, là cơ sở khoa học có giá trị cho việc thực hiện các nghiên cứu tiếp tục nhằm xây dựng cơ sở khoa học của quá trình hấp phụ với sự tác động của hệ nano đối với vật liệu nano.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin được bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới GS.TS. Nguyễn Hữu Phú, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam; Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh đã hỗ trợ nhóm tác giả hoàn thành nghiên cứu này.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

LPG: Liquefied petroleum gas (nguyên liệu khí hóa lỏng)
CVD: Chemical Vapor Deposition (phương pháp kết tụ hóa học pha hơi)

MWCNTs: Multi-Walled Carbon Nanotubes (Carbon nanotubes thuộc dạng ống đa tường)

MWCNT_{bt}: carbon nano ống đa tường biến tính

CNTs: carbon nano ống

TEM: phương pháp hiển vi điện tử truyền qua

EDX: phổ tán sắc năng lượng tia X

BET: Bề mặt riêng

GAC: Than hoạt tính dạng hạt

Fe₂O₃/CNTs: Các hạt oxide sắt phủ trên vật liệu carbon nano ống

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả xác định không có bất cứ xung đột lợi ích trong công bố bài báo.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nghiên cứu này được thực hiện bởi 02 tác giả và sự đóng góp cho quá trình nghiên cứu để hình thành các kết quả nghiên cứu trong công bố này là như nhau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Biro LP, Horvath ZE, Szlamas L, Kertesz K, Weber F, Juhasz G, et al. Continuous carbon nanotube production in underwater AC electric arc. *Chemical Physics Letters*. 2003;p. 399–402.
2. Burstein E. A major milestone in nanoscale material science: the 2002 Benjamin Franklin Medal in Physics presented to Sumio Iijima. 2003;340:221–242.
3. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991;354:56–58.
4. Louis B, Bégin D, Ledoux MJ, Pham HC. Advances in the use of carbon Nanomaterials in catalysis, chapter 23. In: *Ordered Porous Solids*; 2009. p. 621–649.
5. Ajayan PM. Nanotubes from carbon. *Chemical Reviews*. 1999;99:1797–1800.
6. Andrews R, Jacques, Qian D, Rantell T. *Accounts of Chemical Research*. 2002;35:1008–1017.
7. Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC. *Science of Fullerenes and Carbon nanotubes*. Academic Press, London. 1996;.

8. Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis*. 2003;253(part A):337–358.
9. Sun YP, Fu K, Lin Y, Huang W. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. *Accounts of Chemical Research*. 2002;35:1096–1104.
10. Marañón E, Vázquez I, Rodríguez J, Castrillón L, Fernández Y, López H. Treatment of coke wastewater in a sequential batch reactor (SBR) at pilot plant scale. *Bioresource Technology*. 2008;99(10):4192–4198.
11. Singh U, Arora NK, Sachan P. Simultaneous biodegradation of phenol and cyanide present in coke-oven effluent using immobilized *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas stutzeri*. *Brazilian Journal of Microbiology*. 2018;49(1):38–44.
12. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp sản xuất thép, QCVN 52:2017/BTNMT, cột B. Bộ Tài nguyên và môi trường Việt Nam. 2017;.
13. Vázquez I, Rodríguez-Iglesias J, Marañón E, Castrillón L, Álvarez M. Removal of residual phenols from coke wastewater by adsorption, *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147(1-2):395–400.
14. Nguyen TH, Ngo TMV. Nghiên cứu khả năng hấp phụ xanh metylen và phenol đỏ của quặng apatit Lào Cai. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*. 2017;22(2):3–10.
15. Asmaly HA, Abussaud B, Ihsanullah, Saleh TA, Gupta VK, Atieh MA. Ferric oxide nanoparticles decorated carbon nanotubes and carbon nanofibers: From synthesis to enhanced removal of phenol. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2015;19(5):511–520.
16. Nguyen TT. Nghiên cứu xử lý phenol trong nước thải quá trình luyện cốc bằng phương pháp ô-zôn hóa kết hợp với xúc tác, Luận án nghiên cứu sinh tiến sĩ; 2019.
17. Meille V, Pallier S, Santacruzabustamante G, Roumanie M, Raymond J. Deposition of γ -Al₂O₃ layers on structured supports for the design of new catalytic reactors. *Applied catalysis, General A*. 2005;286(12):232–238.
18. Huynh AH, Nguyen HP, Tran CCH, Nguyen DL. Tối ưu hóa quá trình tổng hợp carbon nano ống từ LPG. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng*. 2010;38:52–59.
19. Amadou J, Begin D, Nguyen P, Tessonnier JP, Dintzer T, Vanhaecke E, et al. Synthesis of a carbon nanotube monolith with controlled macroscopic shape. *Carbon*. 2006;44:2587–2592.
20. Kastner J, Pichler T, Kuzany H, Curran S, Blau W, Weldon DN, et al. Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 1994;221:53–58.
21. Truong HT, Bui TL, Nguyen DL. Tổng hợp với hiệu suất cao carbon nano ống bằng phương pháp lắng đọng từ pha hơi và sử dụng hơi nước. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*. 2017;20(9):54–58.
22. Duha SA, Adawiya JH, Mohammad MR. Comparison of functionalization of multi-walled carbon nanotubes treated by oil olive and nitric acid and their characterization. *Energy Procedia*. 2013;36:1111–1118.
23. Nguyen HP. Giáo trình hấp phụ và xúc tác trên bề mặt vật liệu vô cơ mao quản. NXB KH&KT Hà Nội. 1998;.

Investigating the red phenol absorption by multi-walled carbon nanotubes

Huynh Anh Hoang, Huynh Quyen*



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

Since the end of the 20th century, nanomaterials such as carbon nanotube (CNT) have been considered as one of the greatest achievements in the field of material science. Nowadays, further research on CNTs is still being conducted to unfold the full potential of this material. Generally, CNT production methods have been extensively studied, specifically on CNTs synthesis route via liquefied hydrocarbon gas in the presence of a catalyst. From the synthesized material, further investigation including characterization and investigation of this nano size system's effects on the physics, chemical, mechanical rules applied to macroscopic (bulk materials) and microscopic systems (atoms, molecules). In this present work, we demonstrated the research results of the synthesis of nano-carbon materials from a liquefied hydrocarbon gas (Liquefied Petroleum Gas: LPG) and its application to red phenol absorption in liquid phase. CNTs used in this study were synthesized by chemical vapor deposition (CVD) method with Fe / γ -Al₂O₃ as the catalyst. The research results demonstrated that CNTs synthesized from LPG in this work were reported to be multi-walled tubes (MWCNTs: Multi-Walled Carbon Nanotubes) with physical characteristics including average internal and external diameters were of 6 nm and 17 nm, respectively. The measured specific surface suggested by BET data was 200 m²/g. The experimental study of phenol red adsorption by MWCNTs showed that the adsorption process followed both Freundlich and Langmuir isotherm adsorption models with the maximum monolayer adsorption capacity of 47.2 mg/g. The research results again showed that it was possible to synthesize MWCNTs from hydrocarbon gas sources via CVD method through utilizing catalyst. Additionally, red phenol absorption via such material had showed to follow both Freundlich and Langmuir isotherm model, which allow further characterization of this material using Raman, EDX, SEM, TEM, BET, in order to extend the library database on the characterization of the reported synthesized material.

Key words: Multi-walled carbon nanotubes, isothermal absorption, phenol red absorption

Ho Chi Minh University of Natural Resources and Environment, Vietnam

Correspondence

Huynh Quyen, Ho Chi Minh University of Natural Resources and Environment, Vietnam

Email: hquyen@hcmunre.edu.vn

History

- Received: 22-04-2019
- Accepted: 04-9-2019
- Published: 20-3-2020

DOI : 10.32508/stdjns.v4i1.718



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Anh Hoang H, Quyen H. Investigating the red phenol absorption by multi-walled carbon nanotubes. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(1):326-335.