



Phân hủy methylene blue trong môi trường nước bằng quá trình nội điện phân trên vật liệu Fe-Cu

Removal of methylene blue from aqueous solutions by internal microelectrolysis on the Fe-Cu materials

Đỗ Trà Hương^{1*}, Nguyễn Văn Tú², Nguyễn Anh Tiến³, Nguyễn Phương Chi¹, Doãn Văn Kiệt⁴

¹ Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên,

² Viện Hóa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

³ Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh,

⁴ Khoa Khoa học Tự nhiên - Công nghệ - Trường Đại học Tây Bắc,

*Email: huongdt.chem@tnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 14/5/2021

Accepted: 15/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Internal microelectrolysis, Fe-Cu, Removal, Methylene blue, Aqueous solution.

ABSTRACT

Fe-Cu material is made by chemical plating method. Materials Fe-Cu is used removal of methylene blue from aqueous solution by internal microelectrolysis. The results show that with optimal conditions for methylene blue decomposition is pH of 4, contact time of 120 minutes, material weight of 1.67 g/L, shaking rate of 300 revolutions per minute (rpm), methylene blue removal efficiency is 93.63 %, with the initial concentration is 245.11 mg/L. The process of decomposition of methylene blue by Fe-Cu material follows the assumed second order kinetic equation with reaction rate constant $k = 0.0023 \text{ min}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$. The results show that materials Fe-Cu can be applied to remove methylene blue from aqueous solution by internal microelectrolysis

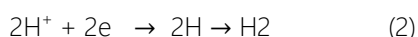
Giới thiệu chung

Phản ứng nội điện phân là phản ứng điện hóa tự xảy ra của vật liệu nội điện phân (kim loại – hợp kim tạo microgalavanic) tiếp xúc với nước. Khi đưa hợp kim này vào nước sẽ hình thành nên vô số các pin siêu nhỏ, trong đó một số kim loại âm điện hơn sẽ đóng vai trò anốt, kim loại dương điện hơn sẽ đóng vai trò catot, các phản ứng điện cực oxi hóa khử diễn ra như sau [1-20].

Phản ứng tại anốt:



Phản ứng tại catot:



Theo Zemeng Yang [14], vật liệu Fe-C hoặc Fe-Cu được nhúng trong môi trường điện ly sẽ tạo thành các pin ăn mòn với kim loại âm điện bị ăn mòn với phản ứng anốt: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + \text{ne}$. Tương ứng với quá trình anốt là quá trình khử phân cực catot trên phần dương điện hơn như: thoát khí H_2 trong môi trường axit, khử phân cực oxy hòa tan hoặc các chất hay ion khác. Khi có mặt của Fe^{2+} và H_2O_2 trong môi trường điện ly thì còn có thể có phản ứng Fenton để tạo thành gốc OH^\bullet . Nếu trong dung dịch có mặt các chất hữu cơ RX (hợp chất clo hữu cơ), RNO_2 (hợp chất nitro vòng thơm) là các thành phần có khả năng nhận electron trên bề mặt anốt (Fe) chuyển đến catot (Cu kim loại), chúng bị khử theo phản ứng loại clo và amin hóa. Khi đó chất ô nhiễm sẽ chuyển thành các sản

phẩm trung gian không độc hoặc ít độc hơn, dễ phân hủy sinh học hơn.

Thuốc nhuộm tổng hợp có từ lâu và ngày càng được sử dụng nhiều trong dệt may, giấy, cao su, nhựa, da, mỹ phẩm, dược phẩm và các ngành công nghiệp thực phẩm. Vì thuốc nhuộm có đặc điểm: sử dụng dễ dàng, giá thành rẻ, ổn định và đa dạng so với màu sắc tự nhiên. Tuy nhiên việc sử dụng rộng rãi thuốc nhuộm và các sản phẩm của chúng gây ra ô nhiễm nguồn nước ảnh hưởng tới con người và môi trường. Khi đi vào nguồn nước nhận như sông, hồ... với một nồng độ rất nhỏ của thuốc nhuộm đã cho cảm giác về màu sắc. Màu đậm của nước thải cản trở sự hấp thụ oxy và ánh sáng mặt trời, gây bất lợi cho sự hô hấp, sinh trưởng của các loại thủy sinh vật. Như vậy nó tác động xấu đến khả năng phân giải của vi sinh đối với các chất hữu cơ trong nước thải. Đối với con người có thể gây ra các bệnh về da, đường hô hấp, phổi. Ngoài ra, một số thuốc nhuộm hoặc chất chuyển hoá của chúng rất độc hại có thể gây ung thư (như thuốc nhuộm Benzidin, Sudan).

Để nâng cao hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm có chứa dung dịch methylene blue (MB), trong bài báo này chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố như pH, thời gian xử lý, khối lượng vật liệu Fe-Cu, tốc độ lắng, nồng độ đến hiệu suất phân hủy của MB của vật liệu Fe-Cu trong môi trường nước.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Chế tạo vật liệu

Hóa chất: Bột Fe kích thước nhỏ hơn 50 μm , tinh khiết 99,9 % (PA, Trung Quốc), NaOH, CuSO₄, HCl (PA, Trung Quốc).

Chuẩn bị mẫu: Bột Fe có kích thước nhỏ hơn 50 μm và độ tinh khiết 99,9 % (PA, Trung Quốc) đã được ngâm trong dung dịch NaOH 30% trong 10 phút để loại bỏ dầu mỡ và làm sạch bề mặt. Bề mặt đã hoạt hóa bằng cách xử lý trong HCl 7,4 % trong 3 phút. Dung dịch HCl loãng được điều chế bằng dung dịch HCl có nồng độ 37 %. Vật liệu sau đó được rửa nhiều lần với nước, sau đó sấy khô ở 105 °C trong 2 giờ, để nguội và bảo quản trong lọ thủy tinh đậy kín. Mẫu Fe-Cu được chế tạo bằng phương pháp mạ hóa học trong dung dịch CuSO₄ 5 % (% trọng lượng). Để cụ thể, người ta cho tổng cộng 100 g bột Fe vào 1 L dung dịch CuSO₄ 5 % trong khoảng thời gian 2 phút. Hỗn hợp sau đó được rửa nhiều lần với nước và làm khô ở 105 °C trong 3 h dưới khí N₂. Vật liệu sau đó được lưu trữ trong bình hút ẩm để tiếp tục nghiên cứu [19].

Nghiên cứu phân hủy MB

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy MB được tiến hành khảo sát là: pH dung dịch, thời gian, khối lượng Fe-Cu, nồng độ MB ban đầu ở nhiệt độ phòng, tốc độ lắng. Để đảm bảo tính lặp lại, mỗi thí nghiệm đều được thực hiện ít nhất 3 lần trong cùng điều kiện. Kết quả là kết quả trung bình của 3 lần thí nghiệm.

Ảnh hưởng của pH

Cân 0,05 g vật liệu Fe-Cu cho vào mỗi bình tam giác dung tích 100 mL và 30 mL dung dịch MB nồng độ đầu là 50 mg/L, có pH thay đổi từ 2 đến 7, lắng trên máy lắc, tốc độ 300 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (~ 25 °C) trong thời gian 120 phút.

Ảnh hưởng thời gian

Cân 0,05 g vật liệu Fe-Cu cho vào mỗi bình tam giác dung tích 100 mL và 30 mL dung dịch MB nồng độ đầu là 50 mg/L, pH bằng 4. Lắc trên máy lắc, tốc độ 300 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (~ 25 °C) trong thời gian 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 phút.

Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu Fe-Cu

Cân 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 g vật liệu Fe-Cu cho lần lượt vào mỗi bình tam giác dung tích 100 mL và 30 mL dung dịch MB nồng độ đầu là 50 mg/L, pH bằng 4, lắng trên máy lắc, tốc độ 300 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (~ 25 °C) trong thời gian 120 phút.

Ảnh hưởng của tốc độ lắng

Cân 0,05 g vật liệu vào mỗi bình tam giác có dung tích 100 mL và 30 mL dung dịch MB có nồng độ đầu là 50 mg/L, ở pH bằng 4, lắng trên máy lắc 120 phút, tốc độ lắng thay đổi từ 100, 200, 300 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (~ 25 °C).

Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu MB

Cho vào mỗi bình cầu khoảng 0,05 g vật liệu và 30 mL dung dịch MB có nồng độ thay đổi từ 8,31 đến 245,11 mg/L, giá trị pH bằng 4, lắng trên máy lắc 120 phút, tốc độ lắng 300 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (~ 25 °C).

Nồng độ của MB trước và sau khi xử lý bằng vật liệu Fe-Cu được xác định bằng phương pháp phổ tử ngoại khả kiến đo trên máy Hitachi UH5300 tại Trường Đại học Y dược - Đại học Thái Nguyên.

Hiệu suất phân hủy MB được tính theo công thức:

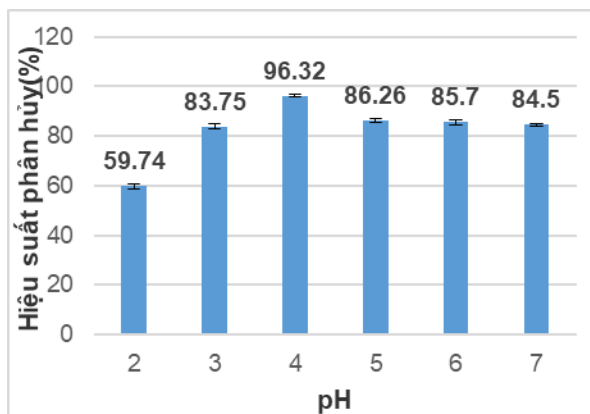
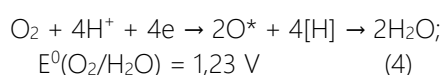
$$H \% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \% \quad (3)$$

Trong đó: C_0 là nồng độ dung dịch MB ban đầu trước khi phân hủy (mg/L), C_t là nồng độ dung dịch MB sau khi phân hủy (mg/L), H là hiệu suất phân hủy (%).

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của pH

Từ phương trình (1) và (2) cho thấy, giá trị pH có ảnh hưởng rất lớn đến tốc độ phản ứng và khả năng oxy hóa khử tạo ra [H]. Khi pH càng axit lượng H^+ cung cấp cho phản ứng đủ hoặc dư khiến cho tốc độ quá trình nội điện phân xảy ra nhanh hơn hay là tốc độ ăn mòn của hệ điện cực nhanh hơn. Giá trị pH ban đầu càng axit thì nồng độ [H] càng cao. Hơn nữa khi có mặt O_2 thì quá trình khử catot của phản ứng nội điện phân cũng có thể sẽ xảy ra theo phản ứng sau:

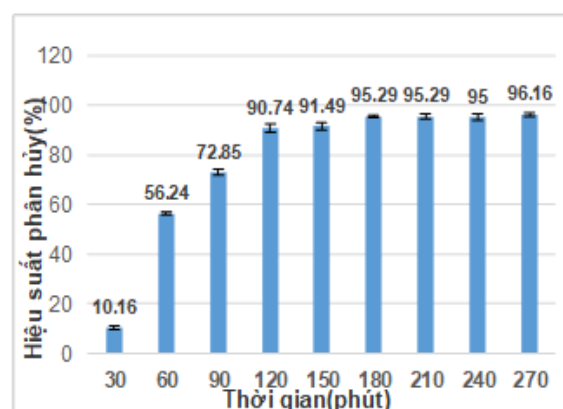


Hình 1: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến khả năng phân hủy MB của vật liệu Fe-Cu

Như vậy, nhiều H^+ sẽ tạo ra lượng [H] và O^* nhiều hơn thì khả năng oxy hóa khử MB sẽ cao hơn dẫn tới hiệu quả xử lý MB tốt hơn. Giá trị pH ban đầu còn ảnh hưởng đến tốc độ các phản ứng ăn mòn của vật liệu Fe-Cu để hình thành Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$. Trong môi trường axit hơn các Fe^{2+} , Fe^{3+} dễ được tạo thành nhưng khó kết tủa $Fe(OH)_2$; $Fe(OH)_3$. Ngược lại, khi pH tăng cao độ axit giảm và có mặt của oxy hòa tan sẽ dễ tạo thành $Fe(OH)_2$; $Fe(OH)_3$ với nồng độ sẽ được tăng dần theo thời gian phản ứng. Các hydroxit sắt cũng là nhân tố gián tiếp loại bỏ một phần MB cũng

như các hợp chất trung gian của quá trình xử lý bằng cách hấp phụ, keo tụ và kết tủa. Kết quả Hình 1 cho thấy, với giá trị pH từ 2 đến 4, hiệu suất phân hủy MB tăng nhanh dần đạt giá trị cao nhất 96,32 % tại giá trị pH bằng 4. Khi giá trị pH tăng từ 5 - 7 thì hiệu suất phân hủy MB lại giảm. Vì vậy, tại giá trị pH bằng 4 có hiệu suất phân hủy MB cực đại, do đó chúng tôi chọn giá trị pH này cho các nghiên cứu tiếp theo.

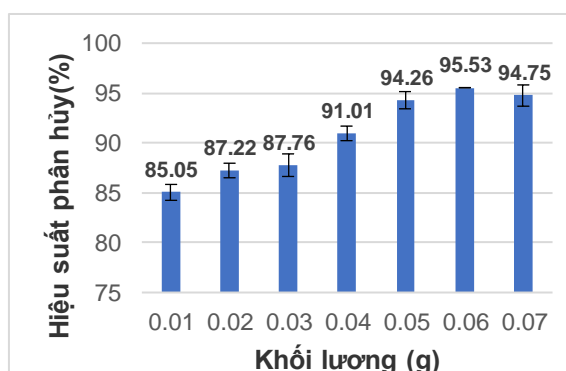
Ảnh hưởng của thời gian



Hình 2: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến khả năng phân hủy MB của vật liệu Fe-Cu

Kết quả ở Hình 2 cho thấy, khi tăng thời gian từ 30 đến 120 phút, hiệu suất phân hủy MB tăng nhanh đạt giá trị 90,74 %. Trong khoảng thời gian từ 120 đến 270 phút, hiệu suất phân hủy MB tăng chậm từ 91,49 - 96,16 %. Vì vậy, chúng tôi chọn 120 phút là thời gian tối ưu để phân hủy MB của vật liệu nội điện phân Fe-Cu.

Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu



Hình 3: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của khối lượng vật liệu Fe-Cu đến khả năng phân hủy MB

Kết quả Hình 3 cho thấy khi tăng khối lượng vật liệu từ 0,01 đến 0,05 g thì hiệu suất phân hủy MB tăng nhanh đạt giá trị cực đại 94,26 %. Khi khối lượng vật liệu tăng

từ 0,05 đến 0,07 g thì hiệu suất phân hủy MB tăng không đáng kể, gần như ổn định (94,26 - 94,76 %). Vì vậy, chúng tôi chọn khối lượng vật liệu 0,05 g hay khối lượng vật liệu Fe-Cu có trong 1 L dung dịch là 1,65 g là khối lượng vật liệu tối ưu để phân hủy MB của vật liệu nội điện phân Fe-Cu.

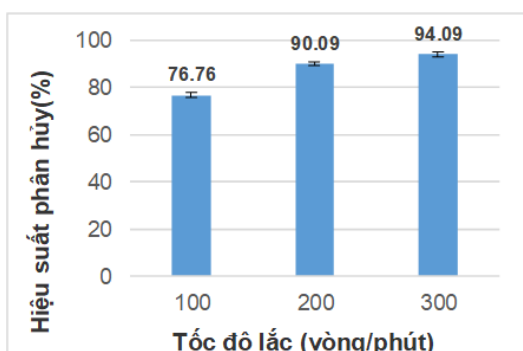
Ảnh hưởng của tốc độ lắc

Kết quả Hình 4 cho thấy khi tốc độ lắc càng lớn thì hiệu suất phân hủy MB càng lớn. Điều này có thể giải thích như sau: Tốc độ lắc làm tăng hàm lượng oxy hòa tan vào dung dịch và khả năng khuếch tán chất ô nhiễm tới bề mặt tiếp xúc với điện cực Fe-Cu, cũng như phân tán nhanh các sản phẩm đã xử lý ở điện cực vào dung dịch. Tuy nhiên, trong môi trường axit có pH thấp thì hàm lượng oxy hòa tan ít hơn so với môi trường kiềm. Ảnh hưởng của hàm lượng oxy hòa tan tới hiệu suất phân hủy MB có thể giải thích theo các nguyên nhân sau:

(1) Nồng độ oxy hòa tan trong dung dịch điện ly khi tốc độ lắc tăng cũng sẽ làm tăng quá trình catot khi pH chuyển sang môi trường trung tính và điều đó cũng góp phần làm tăng tốc độ ăn mòn cũng như tốc độ các phản ứng xử lý bằng vật liệu nội điện phân.

(2) Tác giả Bo Lai [20] cho rằng tốc độ lắc tăng khiến cho các phân tử chất bị phân hủy và các sản phẩm phân hủy trung gian phân tán đều trong dung dịch. Khi đó khả năng tiếp xúc giữa chất bị phân hủy, các sản phẩm trung gian với bề mặt hệ điện cực Fe-Cu được gia tăng khiến cho quá trình oxy hóa trong dung dịch và khử điện hóa trên bề mặt catot tốt hơn dẫn đến tốc độ xử lý và hiệu quả xử lý cao hơn

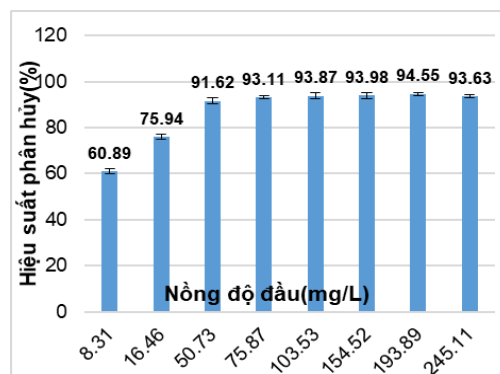
Do đó, chúng tôi chọn tốc độ lắc 300 vòng/ phút để phân hủy MB của vật liệu nội điện phân Fe-Cu.



Hình 4: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của tốc độ lắc đến khả năng phân hủy MB của vật liệu Fe-Cu

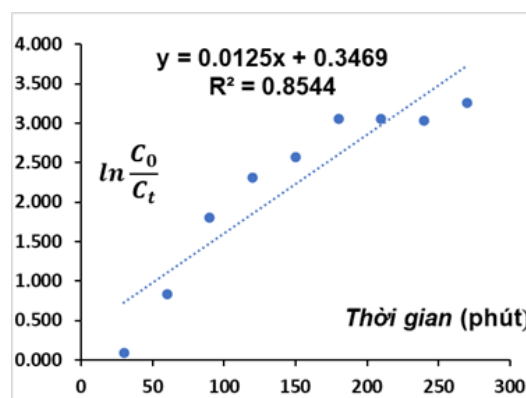
Ảnh hưởng của nồng độ đầu

Kết quả Hình 5 cho thấy trong khoảng nồng độ khảo sát, khi nồng độ tăng từ 8,31 đến 50,73 mg/L thì hiệu suất phân hủy MB tăng nhanh (60,89 - 91,62 %), nhưng trong khoảng nồng độ từ 75,87 đến 245,11 mg/L thì hiệu suất phân hủy MB tăng chậm và dần ổn định (93,11 - 93,63 %). Vật liệu Fe-Cu còn có khả năng phân hủy được dung dịch MB có nồng độ lớn (245,11 mg/L) với hiệu suất phân hủy cao (93,63 %).

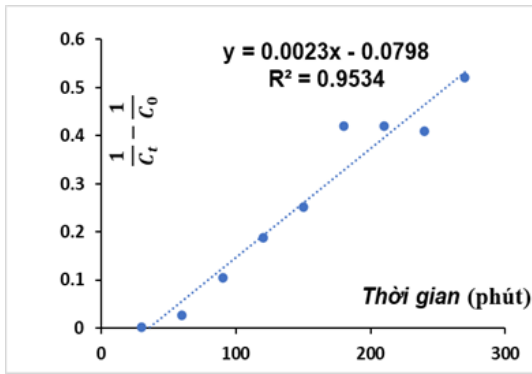


Hình 5: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng phân hủy MB của vật liệu Fe-Cu

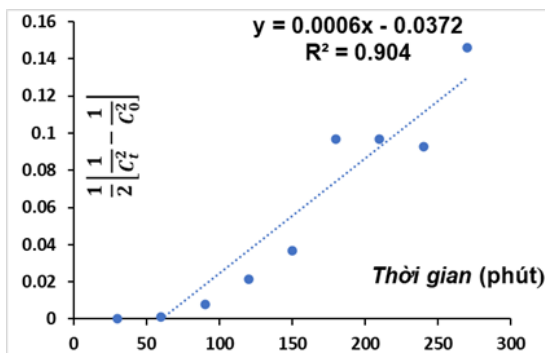
Từ kết quả khảo sát ảnh hưởng của hiệu suất phân hủy MB vào thời gian, chúng tôi tiến hành khảo sát động học quá trình phân hủy MB theo phương trình động học biểu kiến bậc 1, bậc 2, bậc 3. Các kết quả từ Hình 6-8 cho thấy, quá trình phân hủy MB bằng vật liệu nội điện phân Fe-Cu phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc 2 do có hệ số hồi quy tuyến tính cao hơn bậc 1 và bậc 3 ($R^2 = 0,9534$) với hằng số tốc độ phản ứng $k = 0,0023 \text{ phút}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$.



Hình 6: Mô hình động học biểu kiến bậc 1



Hình 7: Mô hình động học biểu kiến bậc 2



Hình 8: Mô hình động học biểu kiến bậc 3

Kết luận

Đã chế tạo vật liệu nội điện phân Fe- Cu và khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân hủy methylene blue của vật liệu Fe-Cu như: pH, thời gian, khối lượng vật liệu Fe-Cu, tốc độ lắc, nồng độ đầu methylene blue. Kết quả cho thấy giá trị pH bằng 4, thời gian lắc 120 phút, tốc độ lắc 300 vòng/phút, khối lượng vật liệu Fe-Cu là 1,67 g/L. Vật liệu Fe-Cu có khả năng phân hủy được dung dịch methylene blue có nồng độ lớn (245,11 mg/L) với hiệu suất phân hủy cao (93,63 %), methylene blue đã bị phân hủy gần như hoàn toàn.

Quá trình phân hủy methylene blue bằng vật liệu Fe-Cu tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc 2 với hằng số tốc độ phản ứng $k = 0,0023 \text{ phút}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$.

Kết quả sử dụng vật liệu nội điện phân Fe-Cu vào phân hủy methylene blue cho thấy hiệu suất phân hủy lớn và có thể phân hủy ở nồng độ cao.

Từ các kết quả trên cho thấy có thể kết hợp vật liệu Fe-Cu với phương pháp sinh học để áp dụng vào trong

thực tế để xử lý nước thải dệt nhuộm trong môi trường nước.

Tài liệu tham khảo

1. Xiao Yi Yang, Journal of Hazardous Materials 169 (2009) 480–485. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.123>
2. Shi Yu, Liu Hui, Zhou Xuan, Xie An, Hu Chao Yong, Chinese Science Bulletin 54 (12) (2009) 2125-2130. <https://10.1007/s11434-009-0177-4>
3. Xiao Yi Yang, Yu Xue, Wen Na Wang, Bioresource Technology 100 (2009) 649–653. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.035>
4. Li Fan, Jin Ren Ni, Yan Jun Wu, Yong Yong Zhang, Journal of Hazardous Materials, 162, (2009), 1204-1210. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.006>
5. XuewenJin, EnchaoLi, ShuguangLu, Zhaofu Qiu, Journal of Environmental Sciences 25 (2013) 1565-1574. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60212-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60212-5)
6. Jin-Hong Fan, Lu-Ming Ma, Journal of Hazardous Materials, 164, (2009), 1392 - 1397. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.115>
7. Chen Run-hua, Chai Li-yuan, Wang Yun-yan, Liu Hui, Shu Yu-de, Zhao Jing, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 22 (2012) 983-990. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61274-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61274-0)
8. Q. Zhu, S. Guo, C. Guo, D. Dai, X. Jiao, T. Ma, J. Chen, Chemical Engineering Journal (2014). <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.138>
9. Han Gong jun, China water & wastewater, 20 (5), (2000), 19-22. <https://doi.org/10.51316/jca.2021.109327>
10. Zheng, X.; Jin, M.; Zhou, X.; Chen, W.; Lu, D.; Zhang, Y.; Shao, X, Science of The Total Environment 649 (2019) 21-30. <https://10.1016/j.scitotenv.2018.08.195>
11. Huang, L.; Sun, G.; Yang, T.; Zhang, B.; He, Y.; Wang, X, Desalination 309 (2013) 91–96, <https://10.1016/j.desal.2012.09.029>
12. Zhang, L.; Yue, Q.; Yang, K.; Zhao, P.; Gao, B., Chemosphere, 193 (2018) 645–654 <https://10.1016/j.chemosphere.2017.11.056>
13. Xiao hui Guan, Xiaohui Xu, Min Lu, Hongfeng Li., Energy Procedia 17 (2012) 1655 – 1661.. <https://10.1016/j.egypro.2012.02.294>

14. Zemeng Yang, Yuepeng Ma, Ying Liu, Qunsheng Li, Zhiyong Zhou, Zhongqi Ren, *Chemical Engineering Journal* 315 (2017) 403–414. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.042>
15. Li Hui Huang, Guo Peng Sun, Tao Yang, Bo Zhang, Ying He, Xin Hua Wang, *Desalination* 309 (2013) 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.09.029>
16. Kang, M.; Chen, Q.; Li, J.; Liu, M.; Weng, Y, *Environ Sci Pollut Res* 26 (2019) 10673–10684. <https://10.1007/s11356-019-04480-z>
17. Wang, Y.; Wu, X.; Yi, J.; Chen, L.; Lan, T.; Dai, J. *Water Sci Technol* (2018, 2017) 707–717. <https://10.2166/wst.2018.244>.
18. Ma, W.; Han, Y.; Xu, C.; Han, H.; Ma, W.; Zhu, H.; Li, K.; Wang, D., *Bioresource Technology* 251 (2018) 303–310. <https://10.101/j.biortech.2017.12.042>.
19. Do Tra Huong, Nguyen Van Tu, Duong Thi Tu Anh, Nguyen Anh Tien, Tran Thi Kim Ngan, Lam Van Tan, *Processes* 9 (2021) 720. <https://doi.org/10.3390/pr9040720>.
20. Bo Lai, Zhang Y., Chen Z. Y., Yang P., Zhou Y.X., Wang J. L. *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 816–830. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.020>