

PHÂN HỦY PHẨM ĐỎ ĐH 120 TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG QUÁ TRÌNH NỘI ĐIỆN PHÂN TRÊN VẬT LIỆU NANO Fe/GrO

Đỗ Trà Hương^{1*}, Hà Xuân Linh², Nguyễn Văn Tú³, Dương Thị Thảo¹

TÓM TẮT

Chế tạo thành công vật liệu nano Fe/GrO bằng cách đưa các hạt Fe chế tạo từ NaBH₄ và FeSO₄ lên bề mặt GrO. Vật liệu nano Fe/GrO được dùng phân hủy phẩm nhuộm đỏ ĐH 120 trong dung dịch nước bằng phương pháp nội điện phân. Kết quả cho thấy điều kiện tối ưu để thuốc nhuộm đỏ ĐH 120 phân hủy là pH = 2, thời gian tiếp xúc 150 phút, khối lượng nguyên liệu 1,67 g/L, tốc độ lắc 300 vòng/phút, hiệu suất khử thuốc nhuộm đỏ ĐH 120 là 61,18%, với nồng độ ban đầu là 200 mg/L. Quá trình phân hủy thuốc nhuộm đỏ ĐH 120 bằng vật liệu nano Fe/GrO tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc nhất, với hằng số tốc độ phản ứng $k = 0,0118 \text{ phút}^{-1}$. Kết quả cho thấy vật liệu nano Fe/GrO có thể dùng để phân hủy thuốc nhuộm đỏ ĐH 120 trong dung dịch nước bằng phương pháp nội điện phân trước khi xử lý bằng phương pháp sinh học.

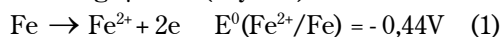
Từ khóa: Nội điện phân, vật liệu nano Fe/GrO, phân hủy, thuốc nhuộm đỏ ĐH 120, môi trường nước.

1. MỞ ĐẦU

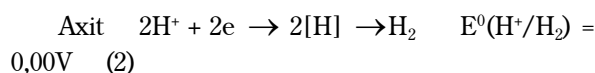
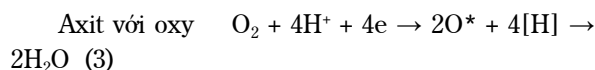
Trong những năm gần đây, trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu và ứng dụng phương pháp nội điện phân vào quá trình tiền xử lý nước thải, đặc biệt là nước thải công nghiệp. Phương pháp này được ứng dụng để xử lý các loại nước thải công nghiệp chứa các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học, có nồng độ chất ô nhiễm cao. Đối tượng nước thải có thể sử dụng phương pháp này là: nước thải dệt nhuộm, dược phẩm, công nghiệp giấy, công nghiệp sản xuất thuốc bảo vệ thực vật, công nghiệp sản xuất thuốc nổ, công nghiệp sơn mạ, công nghiệp lọc hóa dầu, công nghiệp sản xuất phân đạm và nước thải sinh hoạt, nước thải cốc hóa [1 - 20]. Nguyên lý của phương pháp nội điện phân: Hai vật liệu có thế điện cực khác nhau, khi tiếp xúc tạo thành cặp vi điện cực, đối với hệ Fe-C, Fe-Cu với sắt đóng vai trò anốt, đồng hay cacbon là catot, tương tự như cặp vi pin trong ăn mòn kim loại. Với cặp vi pin có điện thế khoảng 1,2 V, dòng điện nhỏ cỡ μA xuất hiện, đóng vai trò tác nhân oxy hóa khử trong phản ứng phân hủy các hợp chất hữu cơ hấp phụ trên bề mặt điện cực. Do có nguyên lý như vậy, quá trình vi điện phân Fe-C, Fe-Cu còn gọi là quá trình nội điện phân (internal

microelectrolysis). Từ đó cho thấy, có thể hòa tan sắt không cần sử dụng dòng điện ngoài, bằng cách thiết lập các cặp vi pin dưới dạng vật liệu tổ hợp sắt - cacbon hay sắt - đồng, đây là ưu thế quan trọng trong kỹ thuật nội điện phân tiền xử lý nước thải [1 - 20]. Các phản ứng xảy ra trong quá trình nội điện phân như sau:

Phản ứng tại anốt (oxy hóa):



Phản ứng tại catot (khử):



Ngoài ra, sự phân hủy và loại bỏ các hợp chất hữu cơ trong phương pháp nội điện phân cũng được cho là sự khử sắt ở hóa trị không, sự khử của [H], sự oxy hóa O*, sự tạo phức, keo tụ của ion sắt và sự hấp phụ của sắt hydroxit [21].

Zemeng Yang *et al.*, 2017 cho rằng, 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: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + ne^-$. Tương ứng với quá trình anốt là quá trình khử phân cực catot trên phần dương điện hơn như: thoát khí H₂ trong môi trường axit, khử phân cực oxy hòa tan hoặc các chất hay ion khác. Khi có mặt của Fe²⁺ và H₂O₂ trong môi trường điện ly thì còn có thể có phản ứng Fenton để tạo thành gốc OH*. Nếu trong dung dịch có mặt

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

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

² Khoa Quốc tế, Đại học Thái Nguyên

³ Viện Hóa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

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 anot (Fe) chuyển đến catot, 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 [22].

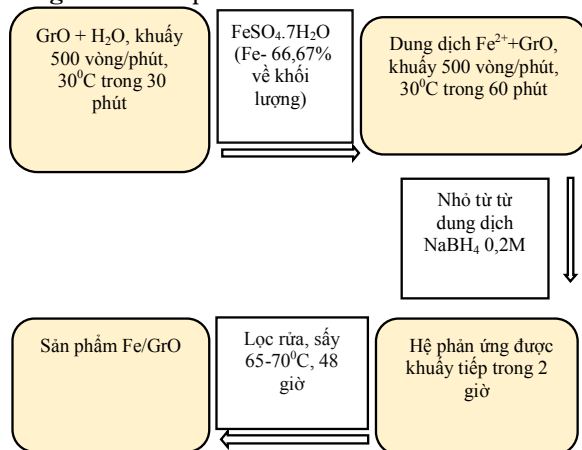
Để nâng cao hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm có chứa phẩm nhuộm ĐH 120 đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố như pH, thời gian xử lý, khối lượng vật liệu, tốc độ lắc, nồng độ đến hiệu suất phân hủy phẩm nhuộm ĐH 120 của vật liệu nano Fe/GrO trong môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo vật liệu Fe/GrO

Hóa chất: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Đức), Graphene oxide (GrO) (Mỹ), phẩm nhuộm ĐH 120 (Mỹ), NaBH_4 (Đức), HNO_3 (Trung Quốc), NaOH (Trung Quốc).

Chuẩn bị mẫu: Tiến hành đưa các hạt Fe lên bề mặt vật liệu GrO bằng cách sử dụng tác nhân khử NaBH_4 và nguồn Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Hình 1). Trong nghiên cứu này, lượng Fe đưa lên GrO theo tỷ lệ về khối lượng Fe : GrO = 3: 1; 4: 1; 2: 1; 3: 2. Vật liệu được sấy ở 65 - 70°C trong 48 giờ. Để nguội tự nhiên rồi đem nghiền nhỏ vật liệu. Vật liệu sau đó được bảo quản trong môi trường khí trơ (nitơ) để sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp vật liệu Fe/GrO

2.2. Khảo sát đặc điểm bề mặt, cấu trúc, thành phần hóa học của vật liệu nội điện phân Fe/GrO

Đặc điểm hình thái học bề mặt của vật liệu Fe/GrO được xác định sử dụng phương pháp hiển vi

điện tử quét (SEM) được đo trên thiết bị nhãn hiệu SM - 6510LV, JEOL - Nhật Bản. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) xác định cấu trúc vật liệu được tiến hành trên máy D8 - ADVANCE, hãng Brucker - Đức. Thành phần vật liệu được phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng (EDX) phép đo được tiến hành trên thiết bị nhãn hiệu X - Act, Oxford Instrument - Anh. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được phân tích bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 (BET) trên máy TriStar II - Mỹ. Tất cả các phép đo được đo tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3. Nghiên cứu phân hủy phẩm nhuộm ĐH 120

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy phẩm nhuộm ĐH 120 được tiến hành khảo sát là: pH dung dịch, thời gian, khối lượng Fe/GrO, nồng độ ĐH 120 ban đầu, tốc độ lắc. 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/GrO cho vào mỗi bình tam giác dung tích 100 mL và 50 mL dung dịch phẩm nhuộm ĐH 120 nồng độ đầu trung bình dao động từ 44,69 mg/L đến 46,05 mg/L (đã xác định chính xác nồng độ), dùng dung dịch NaOH 0,1M và HNO_3 0,1M để điều chỉnh dung dịch đến các giá trị pH thay đổi từ 2 đến 8. Tiến hành lắc trên máy lắc tốc độ 300 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (~ 25°C) trong thời gian 150 phút.

Ảnh hưởng thời gian: Cân 0,05 g vật liệu Fe/GrO cho vào mỗi bình tam giác có dung tích 100 mL và 50 mL dung dịch phẩm nhuộm ĐH 120 có nồng độ đầu trung bình là 48,00 mg/L, pH bằng 2,0. Tiến hành lắc trên máy lắc với thời gian 30; 60; 90; 120; 150; 180 phút, tốc độ 300 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (~ 25°C).

Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu Fe/GrO: Cân vật liệu Fe/GrO vào mỗi bình tam giác có dung tích 100 mL, khối lượng thay đổi từ 0,01 - 0,07 g. Cho tiếp vào bình tam giác 50 mL dung dịch phẩm nhuộm ĐH 120 có nồng độ đầu trung bình 48,69 mg/L. Các dung dịch trên được giữ ổn định ở pH bằng 2,0. Tiến hành lắc trên máy lắc thời gian 150 phút, với tốc độ 300 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (~ 25°C).

Ảnh hưởng của tốc độ lắc: Cân 0,05 g vật liệu Fe/GrO cho vào bình tam giác có dung tích 100 mL,

cho tiếp vào bình tam giác 50 mL dung dịch phẩm đỏ ĐH 120 có nồng độ đầu trung bình là 48,26 mg/L, ở pH bằng 2,0. Tiến hành lắc trên máy lắc trong 150 phút, với tốc độ lần lượt là 100, 200, 300 vòng/phút.

Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu ĐH 120: Tiến hành sự phân hủy với 0,05 g vật liệu Fe/GrO và 50 mL dung dịch phẩm đỏ ĐH 120 có nồng độ đầu trung bình khác nhau: 24,27 mg/L, 50,96 mg/L, 76,04 mg/L, 98,79 mg/L, 123,59 mg/L, 147,39 mg/L, 198,88 mg/L, có giá trị pH = 2,0, lắc trong thời gian 150 phút, ở nhiệt độ phòng (~ 25°C) với tốc độ lắc 300 vòng/phút.

Nồng độ của phẩm đỏ ĐH 120 trước và sau khi xử lý bằng vật liệu Fe/GrO 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.

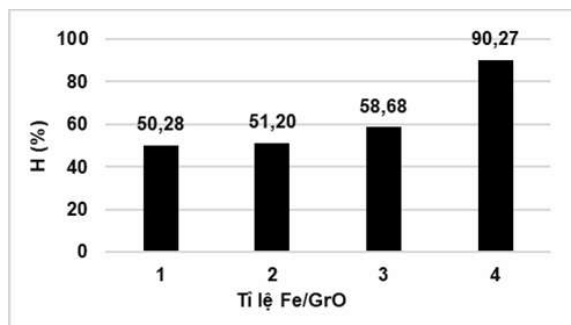
Hiệu suất phân hủy ĐH 120 được tính theo công thức:

$$H \% = \frac{(C_0 - C_{cb})}{C_n} \cdot 100 \% \quad (4)$$

Trong đó: C_0 là nồng độ dung dịch ĐH 120 ban đầu trước khi phân hủy (mg/L); C_{cb} là nồng độ dung dịch ĐH 120 sau khi phân hủy (mg/L); H là hiệu suất phân hủy (%).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Lựa chọn tỷ lệ vật liệu Fe/GrO

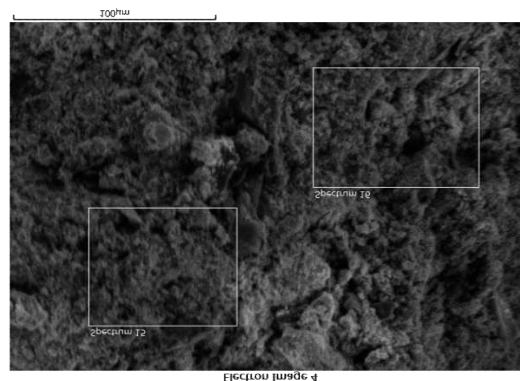


Hình 2. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của tỉ lệ vật liệu Fe/GrO đến hiệu suất phân hủy phẩm đỏ ĐH 120

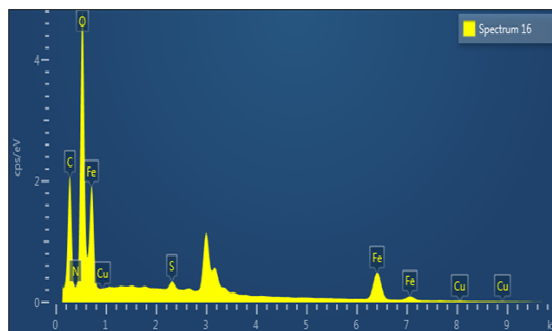
Tiến hành khảo sát sự phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 bằng vật liệu Fe/GrO ứng với các tỉ lệ tương ứng Fe/GrO là 3: 1; 4: 1; 2: 1; 3: 2 (về khối lượng). Lấy 50 mL dung dịch phẩm đỏ ĐH 120 có nồng độ 47,85 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ), cho vào bình tam giác dung tích 100 mL có chứa sẵn 0,05 g vật liệu Fe/GrO ứng với các tỉ lệ tương ứng Fe/GrO là 3: 1; 4: 1; 2: 1; 3: 2, pH = 2. Tiến hành lắc trên máy

lắc tốc độ 300 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (~ 25°C) trong thời gian 150 phút. Sau đó li tâm và xác định lại nồng độ của dung dịch phẩm đỏ ĐH 120 sau khi phân hủy. Hình 2 cho thấy, hiệu suất phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 có sự thay đổi rõ rệt giữa các tỷ lệ vật liệu Fe/GrO. Ứng với tỉ lệ Fe/GrO là 2: 1 về khối lượng, hiệu suất phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 đạt giá trị cao nhất 90,27%. Do đó, đã chọn vật liệu Fe/GrO với tỉ lệ 2: 1 về khối lượng là vật liệu tối ưu để khảo sát các yếu tố: pH, nồng độ đầu, thời gian, khối lượng, nhiệt độ đến khả năng phân hủy phẩm đỏ ĐH 120.

3.2. Khảo sát đặc điểm bề mặt, cấu trúc, thành phần hóa học của vật liệu nội điện phân Fe/GrO



Hình 3. Ảnh SEM của vật liệu Fe/GrO



Hình 4. Phổ đồ EDX của vật liệu Fe/GrO

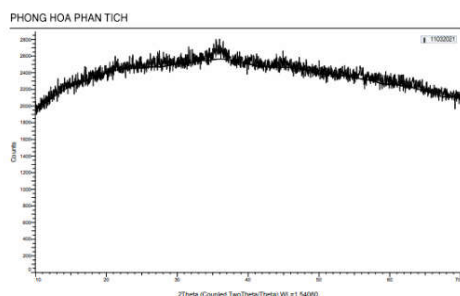
Kết quả phân tích ảnh SEM - EDX của Fe/GrO được chỉ ra ở trên hình 3, 4 và bảng 1. Kết quả phân tích ảnh SEM cho thấy các hạt bột Fe/GrO được phân bố tương đối đồng đều trên bề mặt, kích thước nhỏ hơn 100 nm (Hình 3). Kết quả phân tích EDX (Bảng 1) cho thấy, thành phần nguyên tố chính của vật liệu là Fe, C, O và ngoài ra một số nguyên tố tạp chất khác như S, Cu nhưng hàm lượng nhỏ. Hàm lượng nguyên tố N chiếm tỷ lệ 4,16% khối lượng có thể do trong quá trình chế tạo vật liệu đã lẫn nitơ trong không khí.

Kết quả phân tích giản đồ XRD ở hình 5 cho thấy vật liệu Fe trong vật liệu tồn tại ở dạng vô định hình, các pic ở $2\theta = 12-15^\circ$ đặc trưng cho các pic của GrO.

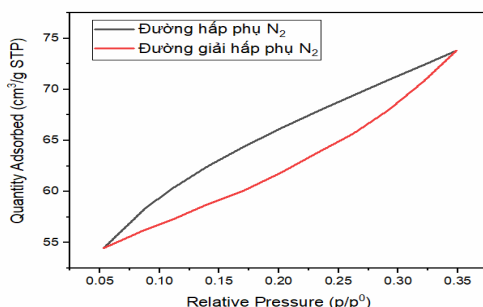
Tính chất bề mặt và cấu trúc mao quản của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ N_2 được thể hiện ở hình 6. Kết quả tính bán kính mao quản $D_{max} = 0,6509$ nm và đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ của vật liệu Fe/GrO cho thấy vật liệu Fe/GrO có kích thước vi mao quản. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu nội điện phân Fe/GrO là $210,7980 \text{ m}^2/\text{g}$.

Bảng 1. Kết quả phân tích các nguyên tố

Nguyên tố	% khối lượng	% nguyên tử
C	14,29	27,66
O	30,15	43,80
Fe	50,45	20,99
N	4,16	6,90
S	0,84	0,61
Cu	0,10	0,04
Tổng	100,00	100,00



Hình 5. Giản đồ XRD của vật liệu Fe/GrO

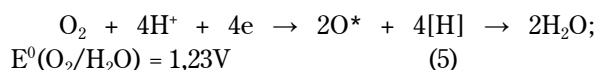


Hình 6. Đường hấp phụ đẳng nhiệt nitơ của vật liệu Fe/GrO

3.3. Kết quả phân hủy phẩm đỏ ĐH 120

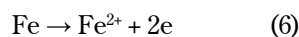
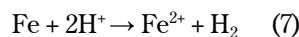
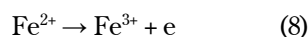
3.3.1. Ảnh hưởng của pH

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:



Như vậy, nhiều H^+ sẽ tạo ra lượng [H] và O^{*} nhiều hơn thì khả năng oxy hóa khử ĐH 120 sẽ cao hơn dẫn tới hiệu quả xử lý ĐH 120 tốt hơn.

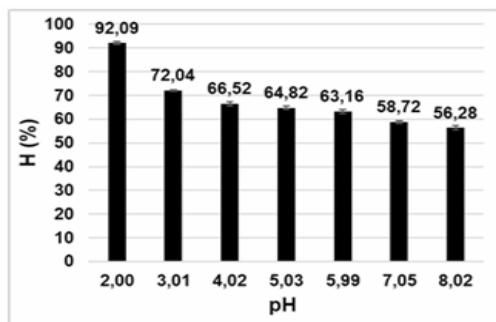
Mặt khác các phản ứng của Fe trong dung dịch có pH khác nhau có thể được biểu diễn bằng các phương trình sau [12]:



Theo phương trình Nernst, khả năng khử của Fe^{2+}/Fe sẽ tăng lên khi độ pH giảm. Giá trị pH ban đầu còn ảnh hưởng đến tốc độ các phản ứng ăn mòn của vật liệu Fe /GrO 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 ĐH 120 cũng như các hợp chất trung gian của quá trình xử lý bằng cách hấp phụ, keo tụ và kết tủa. Hình 7 cho thấy khi giá trị pH tăng từ 2 đến 8 hiệu suất phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 giảm mạnh từ 92,09% xuống 56,28% và đạt hiệu suất cao nhất là 92,09% ứng với pH bằng 2,00. Vì vậy, đã chọn pH bằng 2 là pH tối ưu phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 của vật liệu Fe/GrO để tiến hành cho các nghiên cứu tiếp theo.

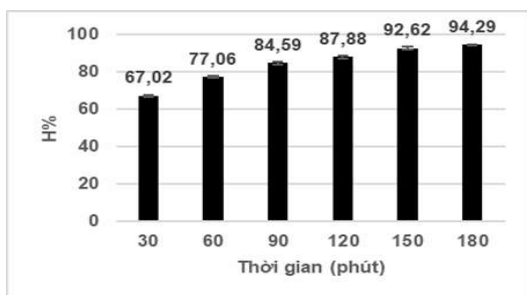
Kết quả nghiên cứu này khá phù hợp với kết quả của Zemeng Yang *et al.* (2017) khi nghiên cứu mô hình phân hủy Sunset Yellow (SY) có trong nước thải rỉ rác, hiệu quả loại bỏ SY, COD giảm khi tăng giá trị pH. Tuy nhiên do pH của nước thải sau quá trình nội điện phân của vật liệu Fe-C có pH gần trung tính, mặt

khác pH ban đầu của dung dịch SY là 5,7. Do đó, không điều chỉnh pH ban đầu là giải pháp làm giảm chi phí. Vì vậy, pH ban đầu (khoảng 6,0) đã được chọn làm pH ban đầu tối ưu cho quá trình phân hủy SY trong nghiên cứu này.



Hình 7. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến khả năng phân hủy ĐH 120 của vật liệu Fe/GrO

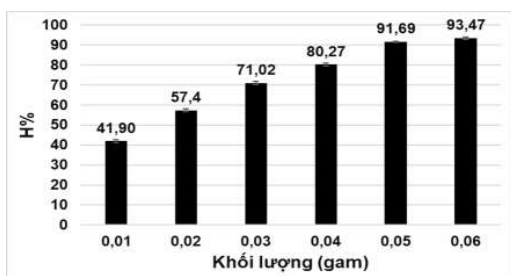
3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian



Hình 8. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến khả năng phân hủy ĐH 120 của vật liệu Fe/GrO

Hình 8 cho thấy, khi tăng thời gian từ 30 đến 150 phút hiệu suất phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 tăng nhanh đạt giá trị 92,62%. Khoảng thời gian từ 150 đến 180 phút hiệu suất phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 thay đổi không đáng kể từ 92,62% đến 94,29%. Vì thế, đã chọn thời gian tối ưu để phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 của vật liệu nội điện phân Fe/GrO là 150 phút.

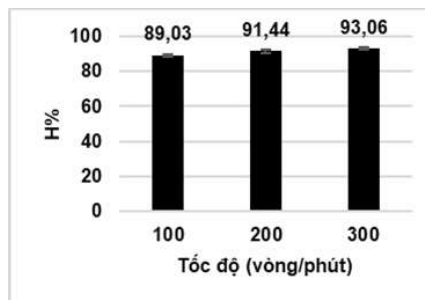
3.3.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu



Hình 9. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của khối lượng vật liệu Fe/GrO đến khả năng phân hủy ĐH 120

Hình 9 cho thấy, khi tăng khối lượng vật liệu từ 0,01 đến 0,05 g thì hiệu suất phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 tăng nhanh từ 41,90% đến 91,69%. Khi khối lượng vật liệu tăng từ 0,06 đến 0,07 g thì hiệu suất phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 thay đổi không đáng kể, gần như ổn định. Vì vậy, đã chọn khối lượng vật liệu Fe/GrO tối ưu để phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 là 0,05 g hay 1,65 g/L để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.

3.3.4. Ảnh hưởng của tốc độ lắc



Hình 10. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của tốc độ lắc đến khả năng phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 của vật liệu Fe/GrO

Hình 10 cho thấy, khi tốc độ lắc càng lớn thì hiệu suất phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 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 phẩm đỏ ĐH 120 có thể giải thích theo các nguyên nhân sau:

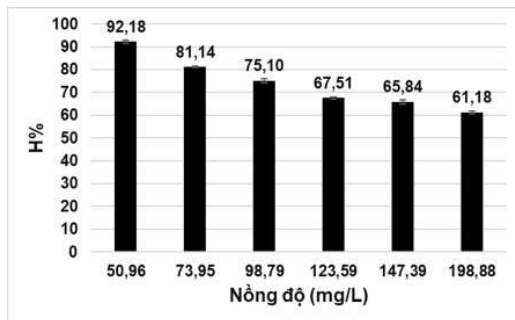
- Nồng độ oxy hòa tan trong dung dịch điện ly khi tốc độ lắc tăng cũng sẽ làm tăng quá trình catot khi pH chuyển sang môi trường trung tính và điều đó cũng góp phần làm tăng tốc độ ăn mòn cũng như tốc độ các phản ứng xử lý bằng vật liệu nội điện phân.

- Khi oxy có mặt kết hợp với H^+ sẽ hình thành nên các hyperoxit H_2O_2 và sau đó tiếp tục phản ứng với các ion Fe^{2+} mới được sinh ra để hình thành nên các $Fe(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$ và đây chính là các tác nhân keo tụ tốt phẩm đỏ ĐH 120 và các sản phẩm trung gian của quá trình phân hủy phẩm đỏ ĐH 120. Do đó, đã chọn tốc độ lắc 300 vòng/phút để phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 của vật liệu nội điện phân Fe/GrO. Bo Lai *et al.*, 2014 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/GrO 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 [20].

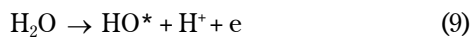
Do đó, đã chọn tốc độ lắc 300 vòng/phút để phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 của vật liệu Fe/GrO.

3.3.5. Ảnh hưởng của nồng độ đầu



Hình 11. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng phân hủy ĐH 120 của vật liệu Fe - Cu

Hình 11 cho thấy, trong khoảng nồng độ khảo sát, với khối lượng vật liệu giữ nguyên 1,65 g/L, khi nồng độ tăng từ 50 đến 200 mg/L thì hiệu suất phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 giảm dần từ 92,18 - 61,18%. Điều này có thể giải thích như sau: ở nồng độ phẩm đỏ ĐH 120 nhỏ khối lượng vật liệu Fe/GrO phản ứng hết. Đồng thời, tại điện cực Fe xảy ra quá trình:

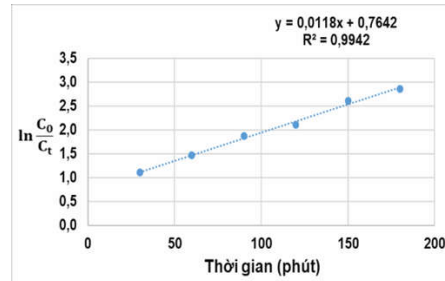


Lượng HO^* tạo ra nhiều, nên tạo điều kiện thuận lợi để phân hủy phẩm đỏ ĐH 120. Tuy nhiên khi nồng độ phẩm đỏ ĐH 120 tăng mà khối lượng vật liệu nội điện phân Fe/GrO giữ nguyên, thì lượng HO^* tạo ra ít hơn so với lượng phẩm đỏ ĐH 120. Vì vậy hiệu suất phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 giảm. Tuy nhiên, vật liệu Fe/GrO phân hủy đến 61,18% với nồng độ phẩm đỏ ĐH 120 ban đầu là 198,99 mL, do đó vật liệu Fe/GrO có khả năng phân hủy được phẩm đỏ ĐH 120 nồng độ cao với hiệu suất lớn.

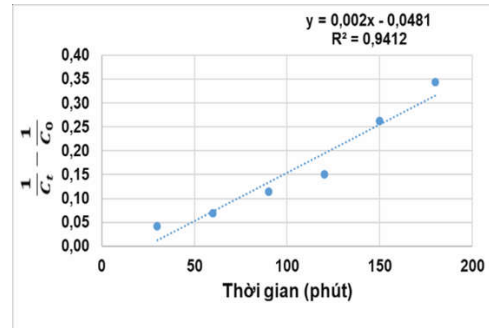
3.4. Động học quá trình phân hủy ĐH 120 bằng vật liệu Fe/GrO

Từ kết quả khảo sát ảnh hưởng của hiệu suất phân hủy ĐH 120 vào thời gian, đã tiến hành khảo sát động học quá trình phân hủy ĐH 120 theo phương trình động học biểu kiến bậc 1, bậc 2, bậc 3. Các kết quả từ hình 12 - 14 cho thấy quá trình phân

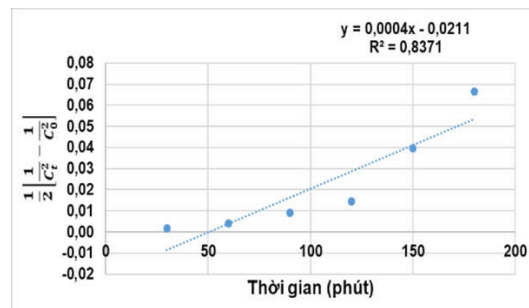
hủy phẩm đỏ ĐH 120 bằng vật liệu Fe/GrO phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc 1 do có hệ số hồi quy tuyến tính cao hơn bậc 2 ($R^2=0,9412$) và bậc 3 ($R^2=0,8371$) với hằng số tốc độ phản ứng $k = 0,0118$ phút⁻¹.



Hình 12. Mô hình động học biểu kiến bậc 1



Hình 13. Mô hình động học biểu kiến bậc 2



Hình 14. Mô hình động học biểu kiến bậc 3

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công vật liệu nano Fe/GrO. Vật liệu sau khi chế tạo đã được xác định đặc điểm bề mặt, cấu trúc, thành phần, diện tích bề mặt riêng bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán xạ năng lượng (EDX), đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 .

Đã nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân hủy phẩm đỏ ĐH 120 như: pH, thời gian, khối lượng vật liệu Fe/GrO, tốc độ lắc, nồng độ đầu phẩm đỏ ĐH 120. Kết quả cho thấy tại giá trị pH

bằng 2, thời gian lắng 150 phút, tốc độ lắng 300 vòng/phút, khối lượng vật liệu Fe/GrO là 1,65 g/L, nồng độ ban đầu là 50,00 mg/L thì hiệu suất phân hủy đạt 92,33%, là 200 mg/L thì hiệu suất phân hủy là 61,18%.

Quá trình phân hủy phẩm nhuộm ĐH 120 bằng vật liệu Fe/GrO tuân theo phương trình động học giả kiến bậc 1 với hằng số tốc độ phản ứng $k = 0,0118 \text{ phút}^{-1}$.

Kết quả sử dụng vật liệu nội điện phân Fe/GrO vào phân hủy ĐH 120 cho thấy vật liệu có khả năng phân hủy ĐH 120 nồng độ lớn với hiệu suất cao. Từ các kết quả trên cho thấy có thể kết hợp vật liệu Fe/GrO 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, 2009. Interior microelectrolysis oxidation of polyester wastewater and its treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 480 - 485.
2. Shi Yu, Liu Hui, Zhou Xuan, Xie An, Hu Chao Yong, 2009. Mechanism on impact of internal - electrolysis pretreatment on biodegradability of yeast wastewater. *Chinese Science Bulletin*, 54, 12, 2125 - 2130.
3. Xiao Yi Yang, Yu Xue, Wen Na Wang, 2009. Mechanism, kinetics and application studies on enhanced activated sludge by interior microelectrolysis. *Bioresource Technology*, 100, 649 - 653.
4. Li Fan, Jin Ren Ni, Yan Jun Wua, Yong Yong Zhang, 2009. Treatment of bromoamine acid wastewater using combined process of micro-electrolysis and biological aerobic filter. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1204 - 1210.
5. Pan Luting, Wu Jin Feng, Wang Jian, 2010. Treatment of high mass concentration coking wastewater using enhancement catalytic iron carbon internal electrolysis. *Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition)*, 31(3), 350 - 352.
6. Jin-Hong Fan, Lu-Ming Ma, 2009. The pretreatment by the Fe-Cu process for enhancing biological degradability of the mixed wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1392 - 1397.
7. Chen Run - hua, Chai Li-yuan, Wang Yun - yan, Liu Hui, Shu Yu-de, Zhao Jing, 2012. Degradation of organic wastewater containing Cu-EDTA by Fe-C micro-electrolysis. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22, 983 - 990.
8. Q. Zhu, S. Guo, C. Guo, D. Dai, X. Jiao, T. Ma, J. Chen, 2014. Stability of Fe-C Micro-Electrolysis and Biological Process in Treating Ultra-High Concentration Organic Wastewater. *Chemical Engineering Journal*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.138>.
9. Han Gong jun, 2000. Treatment of Oil-Containing Wastewater by Micro Cell Filter Bed Process. *China water & wastewater*, 20 (5), 19 - 22.
10. Zheng, X., Jin, M., Zhou, X., Chen, W., Lu, D., Zhang, Y., Shao, X., 2019. Enhanced removal mechanism of iron carbon micro-electrolysis constructed wetland on C, N, and P in salty permitted effluent of wastewater treatment plant. *Science of The Total Environment*, 649, 21-30, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.195.
11. Huang, L., Sun, G., Yang, T., Zhang, B., He, Y., Wang, X., 2013. A preliminary study of anaerobic treatment coupled with micro-electrolysis for anthraquinone dye wastewater. *Desalination*, 309, 91 - 96, doi:10.1016/j.desal.2013.09.029.
12. Zhang, L., Yue, Q., Yang, K., Zhao, P., Gao, B., 2018. Analysis of extracellular polymeric substances (EPS) and ciprofloxacin-degrading microbial community in the combined Fe-C micro-electrolysis-UBAF process for the elimination of high-level, ciprofloxacin. *Chemosphere*, 193, 645-654 doi:10.1016/j.chemosphere.2018.11.056.
13. Xiao hui Guan, Xiaohui Xu, Min Lu, Hongfeng Li, 2012. Pretreatment of Oil Shale Retort Wastewater by Acidification and Ferric-Carbon Micro Electrolysis. *Energy Procedia*, 17, 1655 - 1661.
14. Zemeng Yang, Yuepeng Ma, Ying Liu, Qunsheng Li, Zhiyong Zhou, Zhongqi Ren, 2017. Degradation of organic pollutants in near-neutral pH solution by Fe-C micro-electrolysis system. *Chemical Engineering Journal*, 315, 403-414.
15. Li Hui Huang, Guo Peng Sun, Tao Yang, Bo Zhang, Ying He, Xin Hua Wang, 2013. A preliminary study of anaerobic treatment coupled with micro-

electrolysis for anthraquinone dye wastewater, *Desalination*, 309, 91 - 96.

16. Kang, M., Chen, Q., Li, J., Liu, M., Weng, Y., 2019. Preparation and study of a new type of Fe-C microelectrolysis filler in oil-bearing ballast water treatment. *Environ Sci Pollut Res*, 26, 10673-10684, doi:10.1007/s11356-019-04480-z.

17. Wang, Y., Wu, X., Yi, J., Chen, L., Lan, T., Dai, J., 2018. Pretreatment of printing and dyeing wastewater by Fe/C micro-electrolysis combined with H₂O₂ process. *Water Sci Technol*, 707 - 717, doi:10.2166/wst.2018.244.

18. Ma, W., Han, Y., Xu, C., Han, H., Ma, W., Zhu, H., Li, K., Wang, D., 2018. Enhanced degradation of phenolic compounds in coal gasification wastewater by a novel integration of micro - electrolysis with biological reactor (MEBR) under the micro-oxygen condition. *Bioresour Technol*, 251, 303 - 310, doi:10.1016/j.biortech.2018.12.042.

19. Do Tra Huong, Nguyen Van Tu, Duong Thi Tu Anh, Nguyen Anh Tien, Tran Thi Kim Ngan, Lam Van Tan, 2021. Removal of Phenol from Aqueous Solution using Internal Microelectrolysis with Fe-Cu: Optimization and Application on Real Coking Wastewater. *Processes*, 9, 720. <https://doi.org/10.3390/pr9040720>.

20. Bo Lai, Zhang Y., Chen Z. Y., Yang P., Zhou Y. X., Wang J. L., 2014. Removal of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by the micron-scale iron-copper (Fe/Cu) bimetallic particles, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 816 - 830.

21. Hua Lina, Yan Linc, Liheng Liua, 2016. Treatment of dinitrodiazophenol production wastewater by Fe/C and Fe/Cu internal electrolysis and the COD removal kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 148 - 154.

22. Zemeng Yang, Yuepeng Ma, Ying Liu, Qunsheng Li, Zhiyong Zhou, Zhongqi Ren, 2017. Degradation of organic pollutants in near-neutral pH solution by Fe-C micro-electrolysis system. *Chemical Engineering Journal*, 315, 403 - 414.

DECOMPOSING OF RED DYE ĐH 120 FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY INTERNAL MICROELECTROLYSIS ON THE Fe/GrO NANOMATERIALS

Do Tra Huong^{1*}, Ha Xuan Linh², Nguyen Van Tu³, Duong Thi Thao¹

¹Chemistry Faculty, University of Education, Thai Nguyen University

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

²International School, Thai Nguyen University

³Institute of Chemistry and Masterials, Institute of Military Science and Technology

Summary

Successfully fabricated nanomaterials Fe/GrO by depositing Fe particles on the surface of GrO materials using NaBH₄ and FeSO₄. Materials Fe/GrO is used removal of red dye ĐH 120 from aqueous solution by internal microelectrolysis. The results show that with optimal conditions for red dye ĐH 120 decomposition is pH of 2, contact time of 150 minutes, material weight of 1.67 g/L, shaking rate of 300 revolutions per minute (rpm), red dye ĐH 120 removal efficiency is 61.18%, with the initial concentration is 200 mg/L. The process of decomposition of red dye ĐH 120 by Fe/GrO material follows the apparent first-order kinetic model, with reaction rate constant $k = 0.0118 \text{ min}^{-1}$. The results show that materials Fe/GrO can be applied to remove red dye ĐH 120 from aqueous solution by internal microelectrolysis before biological treatment.

Keywords: Internal microelectrolysis, nanomaterials Fe/GrO, removal, red dye ĐH 120, aqueous solution.

Người phản biện: PGS.TS. Lê Đức

Ngày nhận bài: 17/8/2021

Ngày thông qua phản biện: 17/9/2021

Ngày duyệt đăng: 24/9/2021