

Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến khả năng hấp phụ 2,4-D trong dung dịch trên vật liệu ống nano cacbon và ống nano cacbon hoạt tính

Hoàng Kim Huế*

Viện Hóa học Môi trường quân sự, Binh chủng Hóa học, CT03, An Phú, Hoài Đức, Hà Nội.

*Email: huehus@gmail.com

Nhận bài: 23/01/2024; Hoàn thiện: 26/3/2024; Chấp nhận đăng: 12/6/2024; Xuất bản: 25/6/2024.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.96.2024.68-77>

TÓM TẮT

Bài báo giới thiệu kết quả nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu 2,4-dichlorophenoxyacetic (2,4-D), nhiệt độ, pH, nồng độ muối $CaCl_2$ và chất hoạt động bề mặt TX100 trong dung dịch đến khả năng hấp phụ 2,4-D của các vật liệu ống nano cacbon (CNTs) CNT-TC và CNT-HKi. Ở các điều kiện khảo sát, CNT-HKi đều có khả năng hấp phụ 2,4-D trong dung dịch cao nhất. Quá trình hấp phụ 2,4-D của các vật liệu CNT-TC và CNT-HKi là tỏa nhiệt và mang bản chất vật lý, bị điều khiển bởi lực tương tác tĩnh điện của dung dịch. Sự có mặt của muối $CaCl_2$ trong dung dịch đã tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ 2,4-D của CNT-TC và CNT-HKi. Sự có mặt của chất hoạt động TX100 trong dung dịch làm cản trở quá trình hấp phụ 2,4-D của CNT-TC và CNT-HKi.

Từ khóa: Carbon nanotube; 2,4-dichlorophenoxyacetic acid; Adsorption; Triton X-100.

1. MỞ ĐẦU

Chất diệt cỏ 2,4-D là axit hữu cơ có gốc là nhóm phenoxy, trong phân tử có hệ electron π liên hợp của nhân benzene. Ở trạng thái tự nhiên các hợp chất này tồn tại ở dạng rắn, màu trắng, khó tan trong nước, mùi hắc đặc trưng của hợp chất phenol là sản phẩm phân hủy từ 2,4-D. Các phân tử 2,4-D dễ dàng tạo liên kết hydro với nhau do có nhóm chức $-COOH$ và thường tạo ra các dimer vòng. Bên cạnh các dimer vòng, các phân tử 2,4-D còn có thể tồn tại ở dạng polime mạch thẳng [1].

Trong chiến dịch Ranch Hand, khoảng 80 triệu lít chất diệt cỏ được pha chế từ các hợp chất 2,4-D và 2,4,5-T đã được sử dụng tại miền Nam Việt Nam [2-5]. Thảm họa này đã gây ô nhiễm nghiêm trọng cho đất, trầm tích và nguồn nước tại một số căn cứ quân sự cũ của Mỹ, tổng lượng đất và trầm tích ô nhiễm xấp xỉ 700.000 m³ [3].

Sự ô nhiễm trong đất, trầm tích và nguồn nước rất phức tạp, điều này không chỉ do thành phần đa dạng của các chất diệt cỏ sử dụng trong chiến tranh tại Việt Nam, mà còn do quá trình chuyển hóa của các hợp chất muối, ester của 2,4-D thành các gốc axit tùy thuộc nhiệt độ, độ ẩm và pH của môi trường. Sau đó, nhờ sự phân hủy hóa học, sinh học và quang hóa, chúng tiếp tục bị chuyển hóa tiếp thành các hợp chất phenol [6], tạo nên mùi hôi và hắc đặc trưng của đất, trầm tích và nguồn nước bị ô nhiễm [5]. Tuy nhiên, việc sử dụng dư thừa chất diệt cỏ 2,4-D trên một diện tích lớn đã vượt quá khả năng tự phân hủy sinh học trong môi trường, dẫn tới sự tồn lưu chất diệt cỏ 2,4-D và các chất do chúng chuyển hóa trong đất, trầm tích và nguồn nước. Do vậy, nguồn ô nhiễm 2,4-D cần được xử lý triệt để.

Hiện nay, Việt Nam và Hoa Kỳ đã xử lý được khoảng 94.593 m³ [7] đất và trầm tích bằng công nghệ giải hấp nhiệt trong mỏ tại sân bay Đà Nẵng thuộc phường Hòa Thuận Tây, quận Hải Châu, thành phố Đà Nẵng; khoảng 255.990 m³ [8] đất và trầm tích bị nhiễm đã được chống lan tỏa bằng công nghệ chôn lấp cô lập tại sân bay Aso thuộc xã Đông Sơn, huyện A Lưới, tỉnh Thừa Thiên Huế; sân bay Phù Cát thuộc xã Cát Tân, huyện Phù Cát, tỉnh Bình Định; sân bay Biên Hòa thuộc phường Tân Phong, thành phố Biên Hòa, tỉnh Đồng Nai và sân bay Đà Nẵng. Lượng lớn đất, trầm tích và nước ao, hồ bị nhiễm chất diệt cỏ còn lại ở sân bay Biên Hòa đang cần được xử lý bằng các công nghệ phù hợp.

Trong thực tế, công nghệ chôn lấp cô lập, công nghệ giải hấp nhiệt trong mỏ và công nghệ tích hợp đều có sử dụng phương pháp hấp phụ để xử lý dung dịch ô nhiễm chất diệt cỏ. Phương pháp hấp phụ có đặc điểm là không phá hủy cấu trúc phân tử chất ô nhiễm, nhưng có hiệu quả kinh tế và có thể xử lý được dung dịch bị nhiễm ở nồng độ cao. Các vật liệu hấp phụ được dùng trong các công nghệ xử lý là than hoạt tính, bentonit. Nhưng sau khi sử dụng, các vật liệu này không thể hoàn nguyên mà trở thành nguồn ô nhiễm cần phải được xử lý. Biện pháp xử lý thường được lựa chọn là thiêu đốt, nhưng theo cách này tương tự như đốt các chất thải nguy hại khác có chứa các hợp chất hữu cơ clo vòng thơm sẽ có nguy cơ sinh ra dioxin [9]. Do đó, việc tìm kiếm và phát triển các vật liệu hấp phụ mới có tính chất hấp phụ tốt và có khả năng hoàn nguyên vẫn luôn được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu.

Vật liệu ống nano cacbon (CNTs) có cấu trúc mao quản đồng đều, có lực mao quản, kỵ nước và có thể tạo tương tác $\pi - \pi$ với các phân tử 2,4-D [10]. Ngoài ra, CNTs còn có tính bền nhiệt cao nên có thể hoàn nguyên. Vì thế, CNTs được dự đoán là vật liệu hấp phụ đầy hứa hẹn cho xử lý dung dịch ô nhiễm da cam/dioxin. Trong bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày các kết quả khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ 2,4-D trên vật liệu ống nano cacbon và ống nano cacbon hoạt tính.

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, thiết bị

2.1.1. Hóa chất

CNTs thô được tổng hợp theo phương pháp lắng đọng hóa hơi hóa học (CVD) tại trường Đại học Bách khoa Đà Nẵng [11]; Chất chuẩn 2,4-D của hãng Sigma-Aldrich độ tinh khiết 99,9%; Dung môi acetonitrile (ACN) của hãng Merck dùng cho HPLC, độ tinh khiết 99,9%; Các hóa chất CaCl_2 , NaN_3 , NaOH , HCl và acetic acid của hãng Merck độ tinh khiết 99,9%; triton X-100 (TX100), Trung Quốc, độ tinh khiết 99%. Nước cất hai lần.

2.1.2. Thiết bị

Máy sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) nhãn hiệu HP-1100 của hãng Agilent, Mỹ, cột phân tích SB-C18, detector DAD; Máy đo pH HI 2211 của hãng Hanna, có độ chính xác $\pm 0,01$; Cân phân tích AB204-S của hãng Toledo, độ chính xác $\pm 0,1\text{mg}$; Máy lắc điều nhiệt VS-8480S của hãng Shaking Incubator; Tủ sấy chân không 876-1 của Trung Quốc.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu

a. Phương pháp tinh chế vật liệu CNT-TC

CNTs thô sau khi được chiết soxhlet với toluen 24 giờ để loại bỏ các hợp chất hydrocacbon thơm, được oxi hóa trong không khí 4 h bằng lò nung dạng ống ở 440°C , tốc độ thổi không khí là $1,5\text{ L/phút}$, nhằm loại bỏ cacbon vô định hình và oxi hóa Fe thành Fe_2O_3 . Sản phẩm sau khi nung được xử lý bằng dung dịch HCl đặc ở 80°C trong thời gian 6 h. Rửa sản phẩm bằng nước cất hai lần nhiều lần đến môi trường trung tính, sau đó, thêm HF 30% và rung siêu âm trong 2 h tại tần số 35 kHz . Tiếp tục rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần đến hết ion Cl^- và F^- . Sấy khô sản phẩm ở 120°C trong 24 h. Để tăng hiệu quả loại bỏ Fe, quy trình trên được lặp lại thêm một lần nữa, chỉ khác thời gian oxi hóa trong lò nung ống là 40 phút. Sau đó, nung CNT 1 h tại 900°C trong môi trường khí N_2 để thu được CNT tinh chế, ký hiệu là CNT-TC [12].

b. Phương pháp hoạt hóa vật liệu CNT-TC

KOH được sấy khô ở 120°C , nghiền nhỏ, bảo quản trong bình hút ẩm. Sau đó, CNTs được trộn với KOH theo tỷ lệ CNT-TC: KOH lần lượt là 1:3, 1:5 và 1:7 theo khối lượng, nghiền cơ học hỗn hợp trong cối sứ và đưa vào lò nung dạng ống. Hỗn hợp được hoạt hóa ở 1073 K có dùng khí N_2 thổi với tốc độ 500 mL/phút trong 1 h. Mẫu sau khi hoạt hóa được rửa ba lần với dung dịch HCl

17% và rửa lại nhiều lần với nước cất hai lần đến pH = 7, sấy khô CNTs hoạt tính ở 120 °C trong 24 h, bảo quản trong bình hút ẩm [13].

2.2.2. Khảo sát quá trình hấp phụ

a. Chuẩn bị dung dịch hấp phụ

Pha dung dịch nền có chứa CaCl₂ 0,01 mol/L và NaN₃ 200 mg/L trong nước cất 2 lần [14]. Sau đó, pha dung dịch nghiên cứu 2,4-D bằng dung dịch nền, khuấy 8 giờ ở 60 °C, để nguội, định mức đến vạch và lắc. pH của dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,1 mol/L và dung dịch NaOH 0,01 mol/L.

b. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng

Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến quá trình hấp phụ được thực hiện ở các điều kiện thí nghiệm: Thể tích dung dịch: 50 mL; pH = 6; Khoảng nồng độ 2,4-D: từ 52,2 ÷ 205,7 mg/L; Khối lượng vật liệu hấp phụ 2,4-D: 50 mg; Nhiệt độ: 30 °C; Tốc độ lắc: 150 vòng/phút; Thời điểm lấy mẫu: 24 giờ; Thể tích dung dịch lọc qua màng siêu lọc RC 0,2 μm (Agilent): 0,5 mL.

Ảnh hưởng của nhiệt độ được tiến hành thí nghiệm theo các điều kiện tương tự khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu, chỉ khác nồng độ đầu 2,4-D là 52,2 mg/L, nhiệt độ thay đổi lần lượt ở 10 °C; 20 °C; 30 °C và 40 °C.

Ảnh hưởng của pH được tiến hành thí nghiệm theo điều kiện tương tự khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu, chỉ khác nồng độ đầu 2,4-D là 51,1 mg/L, pH của dung dịch thay đổi lần lượt là 3; 4; 5; 6; 7; 8 và 9.

Ảnh hưởng của lực ion được tiến hành thí nghiệm theo điều kiện nghiên cứu tương tự khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu, chỉ khác nồng độ đầu 2,4-D là 50,0 mg/L, nồng độ CaCl₂ trong dung dịch thay đổi lần lượt là 0 mol/L; 0,005 mol/L; 0,01 mol/L; 0,1 mol/L; 0,5 mol/L và 1 mol/L.

Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt TX100 được tiến hành thí nghiệm theo các điều kiện khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu, chỉ khác nồng độ đầu 2,4-D là 50,0 mg/L, nồng độ TX100 (C) được thay đổi lần lượt là 0 CMC; 0,5 CMC; 1,0 CMC và 1,5 CMC.

c. Xác định khả năng hấp phụ của vật liệu

Dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (q_e , mg/g) được tính theo công thức:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (1)$$

Hiệu suất hấp phụ (H_{HP} , %) được tính theo công thức:

$$H_{HP} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Trong đó, m là khối lượng vật liệu (g); V là thể tích dung dịch (L); C₀ và C_e lần lượt là nồng độ 2,4-D ban đầu và thời điểm cân bằng (mg/L).

2.2.3. Phương pháp phân tích

a. Phương pháp đặc trưng cho vật liệu

Các mẫu đo XRD được thực hiện trên thiết bị D5005 hãng SIEMENS tại trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội, sử dụng ống tia X bằng Cu với bước sóng $K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$, nhiệt độ 25 °C, tốc độ quét 0,03 °/s, góc quét $2\theta = 10 \div 80^\circ$.

Diện tích bề mặt riêng được xác định theo phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ ở nhiệt độ hóa lỏng 77 K, sử dụng thiết bị TRI START 3000 hãng Micromeritics tại trường Đại học Sư Phạm Hà Nội.

Các mẫu chụp TEM được thực hiện trên thiết bị JEM1010 - JEOL tại Viện Vệ sinh dịch tễ hoạt động ở 80 kV.

Điểm điện tích không pH_{PZC} được xác định như sau: Pha dung dịch $CaCl_2$ nồng độ 0,1 mol/L (A), từ dung dịch A, pha 2 dãy dung dịch B_{t1} , B_{t2} có giá trị pH (pH_i) từ 3,0 ÷ 12,0 bằng cách thêm dung dịch HCl 0,1 mol/L hoặc NaOH 0,1 mol/L. Cho chính xác lượng vật liệu cần xác định pH_{PZC} vào B_{t1} . Sau đó, B_{t1} , B_{t2} được lắc trong 48 giờ trên máy lắc điều nhiệt tại nhiệt độ 30 °C, tốc độ lắc 150 vòng/phút. Sử dụng máy đo pH Hanna của Singapore xác định giá trị pH_s tại các bình nón của dãy dung dịch B_{t1} , và kiểm tra lại giá trị pH_t của dãy B_{t2} . Lập đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa pH_i và pH_s , đường biểu diễn cắt đường thẳng $y = x$ tại điểm A có $\Delta pH = pH_t - pH_s = 0$, giá trị pH_i chính là pH_{PZC} cần xác định [15].

b. Phương pháp xác định nồng độ 2,4-D trên HPLC

Dung dịch chuẩn gốc 2,4-D nồng độ 250 mg/L được pha từ hóa chất chuẩn tương ứng trong dung dịch nền. Sau đó, pha loãng dung dịch chuẩn gốc để thu được dung dịch chuẩn làm việc, bảo quản trong tủ lạnh ở 4 °C [12, 13].

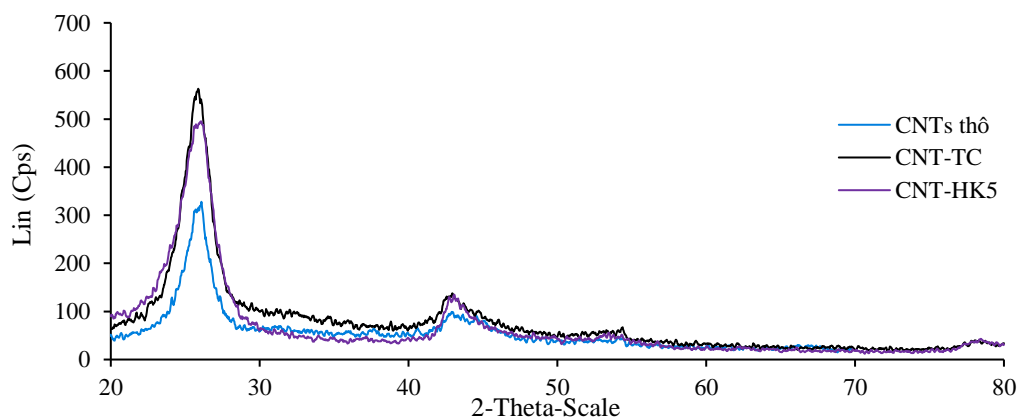
Nồng độ 2,4-D trong dung dịch được phân tích trên thiết bị HPLC, cột phân tích SB-C18 (4,5×150 mm, 5 μm) tại Viện Hóa học Môi trường quân sự và Viện Pháp y Quốc gia. Pha động: ACN:H₂O:axit axetic = 50:49:1 (V:V:V); Bước sóng: λ = 280 nm; Nhiệt độ cột: 30 °C; Tốc độ dòng: 1 mL/phút; Thể tích vòng bơm mẫu: 20 μL; Thời gian lưu ứng với đỉnh pic của 2,4-D là 6,6 phút [12, 13].

Đường chuẩn 2,4-D được xây dựng dựa trên mối tương quan giữa chiều cao pic và nồng độ chất chuẩn. Khoảng đo của đường chuẩn được thiết lập sao cho nồng độ của chất cần phân tích nằm trong đường chuẩn [12, 13].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu CNT-TC và CNT-KHi

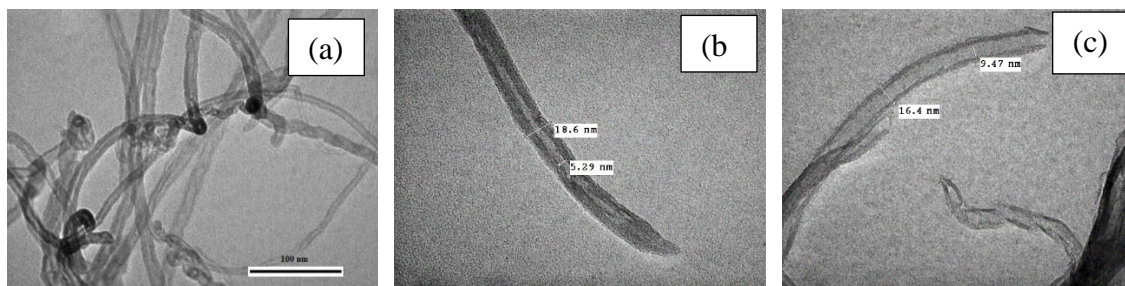
Hình 1 là phổ nhiễu xạ XRD của CNTs thô, CNT-TC và CNT-HK5. Kết quả đo phổ nhiễu xạ XRD của CNTs thô, CNT-TC và CNT-HK5 đều có cường độ pic tại các góc $2\theta = 25,9^\circ$ cường độ trung bình tại 43,0 và 44,5°; cường độ yếu tại 54,4 và 77,8°. Các pic này lần lượt đặc trưng cho các mặt phẳng phản xạ (002), (100), (101), (004) và (110) của graphit [16]. Giá trị “d” của mặt phẳng (002) là 0,342 nm là khoảng cách giữa các tấm graphen trong graphit.



Hình 1. *Giản đồ XRD của CNTs thô, CNT-TC và CNT-HK5.*

Quan sát ảnh TEM ở hình 2 cho thấy, vật liệu CNTs thô, CNT-TC và CNT-HK5 có hình dạng ống, sợi dài, lõi ống rỗng. Vật liệu CNT-KH5 có lõi ống rỗng, thành ống mỏng hơn so với CNT-TC. Từ kết quả XRD và TEM chứng tỏ vật liệu CNTs thô, CNT-TC và CNT-KHi là vật liệu ống nano carbon.

Kết quả đo pH_{PZC} , diện tích bề mặt riêng (S, m²/g), thể tích mao quản (V, cm³/g), đường kính mao quản (D, mm) của CNT-TC và CNT-KHi được trình bày ở bảng 1.



Hình 2. Ảnh Tem của CNTs thô, CNT-TC (b) và CNT-HK5 (c).

Bảng 1. pH_{PZC} và diện tích bề mặt riêng của CNT-TC và CNT-HKi.

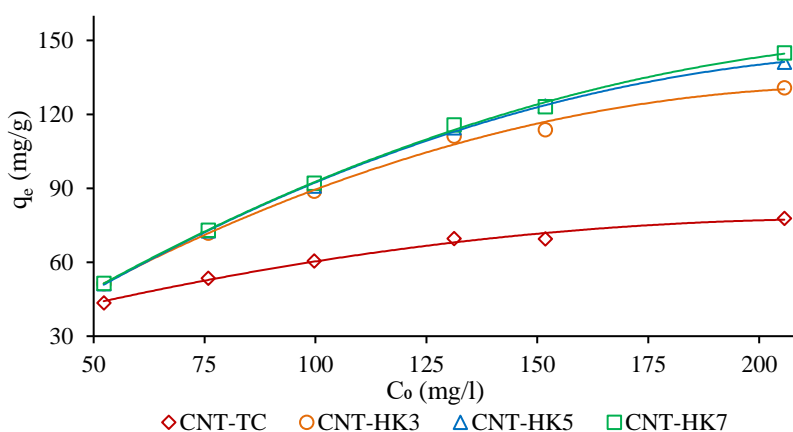
Vật liệu	CNTs thô	CNT-TC	CNT-HK3	CNT-HK5	CNT-HK7
pH_{PZC}	-	8,45	7,40	7,10	6,80
S, m^2/g	170	267	462	540	552
V, cm^3/g	0,897	1,432	0,999	1,509	1,526
D, mm	23,603	21,275	8,852	11,203	11,323

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, quá trình tinh chế đã làm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu từ $170 m^2/g$ lên $267 m^2/g$, quá trình hoạt hóa cũng làm tăng đáng kể diện tích bề mặt riêng của các vật liệu CNT-HKi và làm giảm đường kính mao quản trung bình của vật liệu từ 21,275 xuống còn 11,203 nm đối với CNT-HK5, kết quả này được quan sát tương tự với CNT-HK3 và CNT-HK7. Tuy nhiên, khi tỷ lệ KOH:CNT-TC tăng thì đường kính mao quản của CNT-HKi tăng, lần lượt là 8,852; 11,203 và 11,353 nm. Đặc biệt theo phần mềm Hyperchem, phân tử 2,4-D có kích thước chiều dài, chiều rộng được tính toán lần lượt là 1,125 nm và 0,705 nm nhỏ hơn nhiều so với kích thước mao quản của các vật liệu CNTs thô, CNT-TC và CNT-HKi. Nên phân tử 2,4-D dễ dàng hấp phụ vào trong mao quản của các vật liệu nghiên cứu.

3.2. Một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ 2,4-D của CNT-TC và CNT-HKi

3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ đầu của 2,4-D

Ảnh hưởng của nồng độ đầu 2,4-D đến khả năng hấp phụ 2,4-D trên các vật liệu CNT-TC và CNT-HKi được nghiên cứu trong khoảng từ 52,2 ÷ 205,7 mg/L.



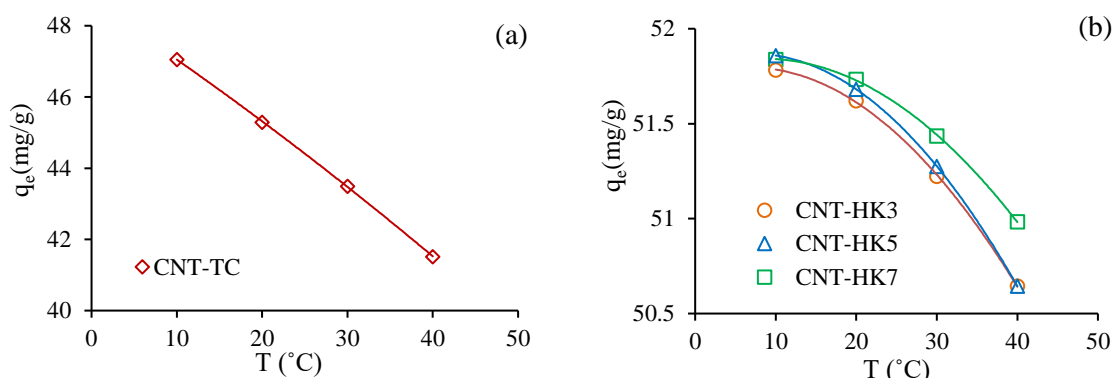
Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ đầu 2,4-D đến khả năng hấp phụ của CNT-TC và CNT-HKi.

Hình 3 cho thấy, trong khoảng nồng độ khảo sát từ 52,2 ÷ 205,7 mg/L, khả năng hấp phụ 2,4-D

của CNT-TC và CNT-HKi tăng cùng với sự tăng nồng độ đầu của 2,4-D. Nhưng mức độ tăng không tuyến tính: ở vùng nồng độ 2,4-D thấp khả năng hấp phụ tăng nhanh cùng với sự tăng nồng độ, nhưng sự tăng sẽ chậm dần lại khi tiếp tục tăng nồng độ đầu của 2,4-D. Đó là do với cùng một lượng vật liệu có số lượng tâm hấp phụ nhất định. Cho nên, ở nồng độ 2,4-D thấp, tương tác giữa phân tử 2,4-D với các tâm hấp phụ tự do của vật liệu dễ dàng, ít bị cạnh tranh. Khi nồng độ 2,4-D lớn, mật độ tương tác sẽ lớn dẫn đến quá trình hấp phụ không còn dễ dàng như ở vùng nồng độ thấp [17].

3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Hình 4 mô tả ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ 2,4-D của các vật liệu CNT-TC và CNT-HKi ở điểm nồng độ đầu 2,4-D là 52,2 mg/L.

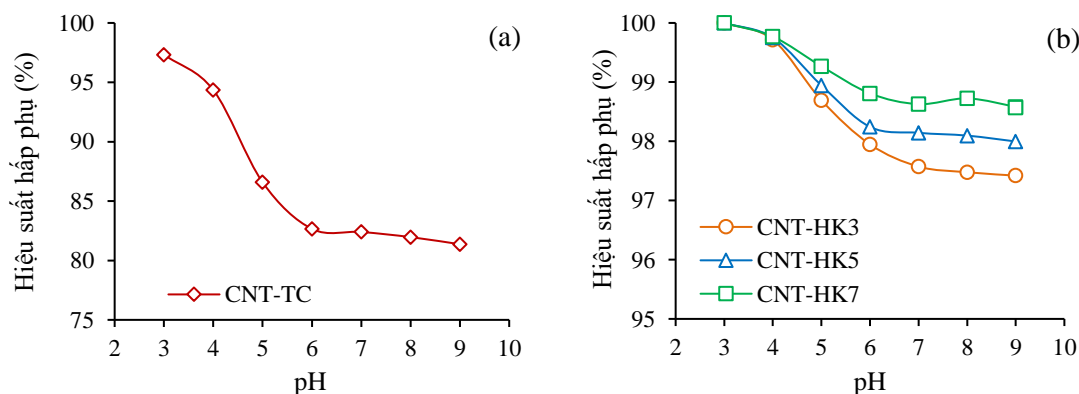


Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ 2,4-D của CNT-TC (a) và CNT-HKi (b).

Kết quả cho thấy, dung lượng hấp phụ 2,4-D của CNT-TC và CNT-HKi giảm khi nhiệt độ tăng từ 10 đến 40 °C. Điều này cho thấy, quá trình hấp phụ xảy ra thuận lợi ở nhiệt độ thấp và giảm khi nhiệt độ tăng. Đây là dấu hiệu cho biết quá trình hấp phụ 2,4-D của các vật liệu CNT-TC và CNT-HKi là hấp phụ vật lý tức là quá trình hấp phụ là tỏa nhiệt và mang bản chất vật lý. Bởi vì, khi tăng nhiệt độ dung lượng hấp phụ 2,4-D của các vật liệu CNT-TC và CNT-HKi giảm, tức là cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch làm tăng nồng độ 2,4-D trong dung dịch. Theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng của Le Schaterlie chiều nghịch phải là quá trình thu nhiệt, chiều hấp phụ là tỏa nhiệt [17].

3.2.3. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ

pH của dung dịch là một nhân tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ, thông qua sự thay đổi điện tích bề mặt của chất hấp phụ và tương tác giữa chất hấp phụ với chất bị hấp phụ. Ảnh hưởng của pH trong dung dịch đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D của các vật liệu CNT-TC và CNT-HKi được chỉ ra trên hình 5.

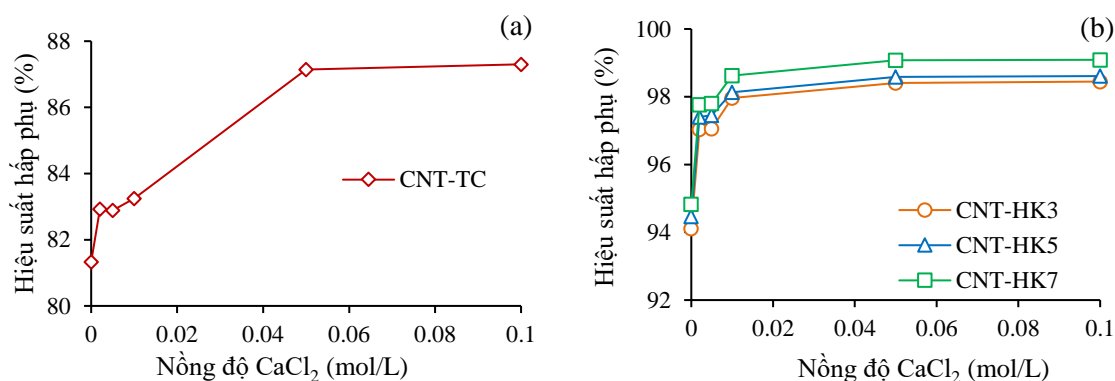


Hình 5. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ 2,4-D của CNT-TC và CNT-HKi.

Hình 5 cho thấy, hiệu suất hấp phụ 2,4-D của tất cả các chất hấp phụ đều giảm mạnh cùng với chiều tăng pH trong dung dịch từ 3,0 đến 6,0. Sau đó, hiệu suất hấp phụ giảm chậm dần nếu tiếp tục tăng pH dung dịch từ 6,0 đến 9,0. Trong khi đó, pH_{PZC} của CNT-TC, CNT-HK3, CNT-HK5 và CNT-HK7 được xác định có giá trị lần lượt là 8,45; 7,40; 7,10 và 6,80. Chứng tỏ khả năng hấp phụ của các mẫu nghiên cứu giảm khi pH của dung dịch tiến gần đến giá trị pH_{PZC} và tiếp tục giảm không đáng kể nếu pH của dung dịch vượt quá giá trị này. Điều này có thể được giải thích dựa vào lực tương tác tĩnh điện giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Thực vậy, hằng số phân ly pK_a của 2,4-D là 2,73, cho nên trong dung dịch có pH từ 3,0 ÷ 9,0 các phân tử 2,4-D bị phân ly thành anion gốc axit và proton H^+ . Vì vậy, ở $pH < pH_{PZC}$ sẽ có lực hút tĩnh điện giữa các tâm điện tích dương trên bề mặt vật liệu hấp phụ với các anion gốc axit của phân tử 2,4-D trong dung dịch, lực hút tĩnh điện giảm dần khi pH tiến gần về pH_{PZC} . Khi pH vượt quá giá trị pH_{PZC} , lực đẩy tĩnh điện xuất hiện tăng dần giữa điện tích âm trên bề mặt vật liệu và anion gốc axit. Điều này đã làm khả năng hấp phụ của vật liệu giảm dần trong khoảng pH từ 3,0 đến 9,0. Như vậy, lực tương tác tĩnh điện có ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ 2,4-D trên CNT-TC và CNT-HKi [17].

3.2.4. Ảnh hưởng của lực ion

Ngoài ảnh hưởng của pH, sự có mặt của muối trong dung dịch dẫn đến lực ion cao, gây ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của một số hợp chất hữu cơ trên CNTs [18, 19]. Do vậy, ảnh hưởng của nồng độ muối $CaCl_2$ trong khoảng từ 0 ÷ 0,1 mol/L đến khả năng hấp phụ 2,4-D của các vật liệu CNT-TC và CNT-HKi được tiến hành khảo sát và trình bày trên hình 6.



Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ $CaCl_2$ đến khả năng hấp phụ 2,4-D của CNT-TC và CNT-Hki.

Hình 6 cho thấy, khi nồng độ $CaCl_2$ tăng từ 0 đến 0,01 mol/L khả năng hấp phụ 2,4-D của các vật liệu CNT-HKi tăng mạnh, sau đó tăng chậm khi tăng tiếp nồng độ $CaCl_2$. Nhưng khả năng hấp phụ 2,4-D của CNT-TC vẫn tăng mạnh khi nồng độ $CaCl_2$ tăng từ 0,01 đến 0,05 mol/L, sau đó thay đổi không đáng kể nếu $CaCl_2$ tăng lên 0,1 mol/L. Như vậy, CNT-TC và CNT-HKi hấp phụ 2,4-D hiệu quả nhất trong dung dịch có nồng độ muối $CaCl_2$ là 0,05 mol/L, nhưng với lượng muối $CaCl_2$ nhiều sẽ gây ảnh hưởng đến việc phân tích 2,4-D trên HPLC. Cho nên trong nghiên cứu này, quá trình hấp phụ 2,4-D được nghiên cứu trong dung dịch nền có nồng độ $CaCl_2$ là 0,01 mol/L.

Có thể thấy, sự có mặt của muối trong dung dịch đã tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ 2,4-D của CNT-TC và CNT-HKi. Điều này cũng phù hợp với một số nghiên cứu đã được công bố trên thế giới [18, 19]. Hiện tượng này có thể được giải thích do dung dịch nghiên cứu ở $pH = 6$ nhỏ hơn pH_{PZC} nên bề mặt vật liệu CNT-TC và CNT-HKi tích điện dương. Trong khi đó, các phân tử 2,4-D bị phân li thành anion gốc axit và proton H^+ , nồng độ muối $CaCl_2$ càng tăng thì lực ion càng tăng làm khả năng phân ly của phân tử 2,4-D càng tăng. Điều này làm tăng lực tương tác Van der Waals, lực lưỡng cực – lưỡng cực và lực lưỡng cực - ion giữa các phân tử 2,4-D và bề mặt vật liệu hấp phụ, từ đó, làm tăng khả năng hấp phụ 2,4-D trên CNT-TC và CNT-HKi. Những lực hút

này làm giảm lực đẩy giữa các nhóm chức mang điện tích âm, tạo ra sự dimer hóa phân tử 2,4-D trong dung dịch, các phân tử tập hợp lại có tính kỵ nước hơn và quá trình hấp phụ cũng được thuận lợi hơn [19]. Ngoài ra, khi nồng độ muối tăng tức là lực ion tăng, gây ra sự ép lớp khuếch tán kép trên vật liệu hấp phụ, tạo điều kiện thuận lợi cho sự hút tĩnh điện và do đó thuận lợi cho quá trình hấp phụ [18, 19].

3.2.5. Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt

Chất hoạt động bề mặt là một trong những thành phần quan trọng trong dung dịch rửa đất nhiễm chất da cam/dioxin của công nghệ rửa đất. Vì thế, ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt TX100 đến khả năng hấp phụ 2,4-D của CNT-TC và CNT-HKi được khảo sát, kết quả được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của chất hoạt động TX100 đến khả năng hấp phụ 2,4-D của CNT-TC và CNT-Hki.

Nồng độ TX100 (CMC)	Hiệu suất hấp phụ (%)			
	CNT-TC	CNT-HK3	CNT-HK5	CNT-HK7
0	82,44	97,05	97,48	97,89
0,5	42,44	83,76	89,18	90,37
1,0	20,44	68,89	58,17	71,04
1,5	12,17	33,79	44,28	46,13

Ghi chú: CMC - Nồng độ tới hạn mixen (Critical micellar concentration)

Kết quả ở bảng 2 cho thấy, sự có mặt của chất hoạt động bề mặt TX100 gây cản trở rõ rệt đến khả năng hấp phụ 2,4-D trong dung dịch của vật liệu CNT-TC và CNT-HKi. Đặc biệt là đối với vật liệu CNT-TC, khi không có mặt của TX100 và có mặt của TX100 ở nồng độ 0,5 CMC, hiệu suất hấp phụ 2,4-D giảm từ 82,44% xuống 42,44%. Nếu tăng tiếp nồng độ TX100 lên 1.0 CMC thì hiệu suất hấp phụ chỉ còn 20,44% và giảm tiếp xuống còn 12,17% nếu nồng độ TX100 là 1,5 CMC. Đối với các vật liệu CNT-KHi, sự có mặt của TX100 ở nồng độ 0,5 CMC đã làm giảm hiệu suất hấp phụ 2,4-D trên CNT-HK3, CNT-HK5 và CNT-HK7 lần lượt từ 97,05% xuống 83,76%, từ 97,48% xuống 89,18%, từ 97,89% xuống 90,37%. Nếu tiếp tục tăng nồng độ chất hoạt động TX100 lên tiếp đến 1,0 CMC và 1,5 CMC thì hiệu suất hấp phụ của CNT-HKi tiếp tục giảm mạnh mẽ. Điều này có thể được giải thích do TX100 là chất hoạt động bề mặt kỵ nước có kích thước phân tử lớn đã hấp phụ cạnh tranh với các phân tử 2,4-D trên CNT-TC và CNT-HKi làm khả năng hấp phụ 2,4-D của CNT-TC và CNT-HKi giảm. Đặc biệt là tại nồng độ TX100 cao hơn 1 CMC, các phân tử TX 100 tạo thành các micel bao bọc CNT-TC và CNT-HKi làm khả năng tiếp xúc giữa CNT-TC và CNT-HKi với các phân tử 2,4-D giảm làm giảm khả năng hấp phụ 2,4-D của CNT-TC và CNT-HKi.

4. KẾT LUẬN

Quá trình hấp phụ 2,4-D trên vật liệu CNT-TC và CNT-HKi bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như nồng độ đầu của 2,4-D, nhiệt độ, pH của dung dịch, lực ion và sự có mặt của chất hoạt động bề mặt TX100. Quá trình hấp phụ 2,4-D của các vật liệu CNT-TC và CNT-HKi là tỏa nhiệt và mang bản chất vật lý và bị điều khiển bởi lực tương tác tĩnh điện. Quá trình hấp phụ 2,4-D trong dung dịch của CNT-TC và CNT-HKi được tạo điều kiện thuận lợi bởi sự có mặt của muối CaCl₂ trong dung dịch và bị cản trở bởi sự có mặt của chất hoạt động TX100 trong dung dịch. Vật liệu CNT-HK7 có khả năng hấp phụ cao nhất được lựa chọn cho quá trình hấp phụ 2,4-D trong dung dịch.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Phan Tổng Sơn, Trần Quốc Sơn, Đặng Như Tại, “Cơ sở hóa học hữu cơ”, tập II, Xuất bản Đại học và Trung học Chuyên nghiệp (1980).
- [2]. Kennepohl Elke, Munro Ian C., Bus James S., “*Handbook of Pesticide Toxicology*”, Academic Press, pp. 1829-1847, (2010).
- [3]. Young Alin L., “*The History, Use, Disposition and Environmental Fate of Agent Orange*”, Spinger, pp. 45-61, (2012).
- [4]. Jeanne Mager Stellman, Steven D. Stellman, Richard Christian, Tracy Weber, Carrie Tomassallo, “*The extent and patterns of usage of Agent Orange and other herbicides in Vietnam*”, *Natura*, 422, pp. 681-687, (2003).
- [5]. Young A. L., Reggiani G. M., “*Agent Orange and its associated dioxin: assessment of a controversy*”, Elsevier, pp. 32-66, (1988).
- [6]. Grover R., “*Environmental Chemistry*”, Volume 1, CRC Press (1988).
- [7]. USAID, “*Kế hoạch tổng thể Dự án xử lý ô nhiễm dioxin khu vực Sân bay Biên Hòa*”, Cơ quan Phát triển Quốc tế Hoa kỳ, (2020).
- [8]. Kim Hue Hoang, Vinh Anh Lam, Minh Cam Le, “*Comparative Study of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Adsorption onto Alkali-activated Carbon Nanotubes and Activated Carbon*”, Eleventh international conference on the Remediation of chlorinated and Recalcitrant compounds, California, US, pp. 32, (2018).
- [9]. Mohammednoor Altarawneh, Bogdan Z. Dlugogorski, Eric M. Kennedy, John C. Mackie, “*Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo - p - dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)*”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 35, pp. 245- 274, (2009).
- [10]. Rosa Axet M., R. Bacsá Revathi, F. Machado Bruno, Serp Philippe, “*Handbook of Carbon Nano Meterials*”, Francis D’Souza and Karl M Kadish 5, pp. 39-183, (2011).
- [11]. Huỳnh Anh Hoàng, “*Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng và một số ứng dụng của vật liệu Cacbon nano ống bằng phương pháp xúc tác lắng đọng Hóa học pha hơi khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG) Việt Nam*”, Luận án Tiến sĩ Hóa học, Viện Hóa học, (2012).
- [12]. Hoàng Kim Huê, Lâm Vĩnh Ánh, Tô Văn Thiệp, Phùng Thị Lan, “*Nghiên cứu tính chế vật liệu ống nano cacbon ứng dụng hấp phụ chất diệt cỏ 2,4-D trong dung dịch nước*”, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam, 6, 2, tr. 100-106, (2017).
- [13]. Hoàng Kim Huê, Lâm Vĩnh Ánh, Tô Văn Thiệp, Nguyễn Hoàng Dũng, “*Nghiên cứu hoạt hóa vật liệu ống nano cacbon ứng dụng hấp phụ 2,4-diclophenoxyaxetic axit trong dung dịch*”, Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự, 52, tr. 186 – 193, (2017).
- [14]. Wu Wenhao, Chen Wei, Lin Daohui, Yang Kun, “*Influence of Surface Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Adsorption Affinity and Capacity of Polar and Nonpolar Organic Compounds in Aqueous Phase*”, *Environmental Science and technology*, 46, pp. 5446-5454, (2012).
- [15]. Lopez - Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno - Castilla C., Carrasco – Marin F., “*On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques*”, *Carbon*, 37, pp. 1215-1221, (1998).
- [16]. Sun Zhenyu, Liu Zhimin, Han Buxing, Wang Yong, Du Jimin, Xie Zilai, Han Guojun, “*Fabrication of Ruthenium-Carbon Nanotube Nanocomposites in supercritical water*”, *Advanced Materials*, 17, 7, pp. 928-932, (2005).
- [17]. Hoàng Kim Huê, “*Nghiên cứu sự hấp phụ 2,4-D và 2,4,5-T trong môi trường nước bằng vật liệu ống nano cacbon (CNTs)*”, Luận án tiến sĩ Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự (2019).
- [18]. Jie Ma, Fei Yu, Lu Zhou, Lu Jin, Mingxuan Yang, Jingshuai Luan, Yuhang Tang, Haibo Fan, Zhiwen Yuan, Junhong Chen, “*Enhanced Adsorptive Removal of Methyl Orange and Methylene Blue from Aqueous Solution by Alkali - Activated Multiwalled Carbon Nanotubes*”, *ACS applied Materials & Interfaces*, pp. 574 -5760, (2012).
- [19]. Moradi O., “*Adsorption Behavior of Basic Red 46 by Single - Walled Carbon Nanotubes Surfaces*”, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 21, pp. 286-301, (2013).

ABSTRACT

Research on the effects of some factors on the adsorption capacity of 2,4-D in solution on carbon nanotube materials and activated carbon nanotubes

This article introduces the results of research investigating the effects of initial concentration 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), temperature, pH, CaCl₂ salt concentration and surfactant TX100 in solution on the 2,4-D adsorption capacity of carbon nanotube (CNTs) materials CNT-TC and CNT-HKi. Under the investigated conditions, CNT-HK7 had the highest ability to adsorb 2,4-D in solution. Progress 2,4-D adsorption of CNT-TC and CNT-HKi materials is exothermic and physical in nature, controlled by electrostatic interactions of solution. The presence of CaCl₂ salt in the solution has created favorable conditions for the progress 2,4-D adsorption of CNT-TC and CNT-HKi. The presence of the active substance TX100 in the solution hinders the adsorption of 2,4-D by CNT-TC and CNT-HKi.

Keywords: Carbon nanotube; 2,4-dichlorophenoxyacetic acid; Adsorption; Triton X-100.