



Khử màu thuốc nhuộm hữu cơ sử dụng plasma không nhiệt

Decolorization of organic dyes in water using non-thermal plasma

Nguyễn Bình Dương, Quãn Thị Thu Trang, Phan Thị Ngọc Bích, Phạm Văn Lâm*

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam

**Email: lamvcvh@yahoo.com*

ARTICLE INFO

Received: 11/2/2021

Accepted: 10/6/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Non-thermal plasma, dielectric barrier discharge, organic dyes, decolorization

ABSTRACT

Decolorization of azo dye methyl orange (MO) in aqueous solution was performed using non-thermal plasma in a dielectric barrier discharge device with the coaxial configuration. The results show that the average H_2O_2 accumulation rate is 0.73 mg/min (under the condition: discharge voltage 18 kV, solution volume of 500 ml, liquid flow rate of 100 ml/min, O_2 flow rate of 0.5 l/min). The influence of parameters, including the liquid flow rate, gas flow, initial dye concentration on the decolorization efficiency has been studied on the batch processing model. After 12 minutes of plasma treatment of MO solutions with initial concentrations of 100, 200, 300, 400 and 500 mg/l, the decolorization efficiencies were of 94.2%, 84.5%, 80.1%, 70.5% and 61.6%, respectively. In particular, after 48 minutes of the operation, decolorization efficiency was over 99% in all samples, which shows that the energy efficiency increases as the initial concentration of MO increases.

Giới thiệu chung

Thuốc nhuộm hữu cơ được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp như giấy, nhựa, da, mực in và chủ yếu là trong ngành công nghiệp dệt may. Công nghiệp dệt tiêu thụ nước từ 25 đến 250 m³ cho mỗi tấn sản phẩm, và lượng thuốc nhuộm thất thoát khoảng 10 ÷ 15 %, điều này khiến nó trở thành một trong những ngành tiêu thụ nước và chất màu cao nhất [1-4]. Nước thải của các nhà máy dệt nhuộm là một nguồn ô nhiễm môi trường quan trọng [5]. Nhóm thuốc nhuộm tổng hợp lớn nhất được sử dụng trong công nghiệp là thuốc nhuộm azo, được đặc trưng bởi một hoặc nhiều nhóm azo ($-\text{N} = \text{N}-$) gắn với hai nhóm thế, chủ yếu là dẫn xuất của benzen hoặc naphthalen.

Xử lý nước thải dệt nhuộm bằng các kỹ thuật thông thường, như đông tụ/keo tụ hóa học, tách màng hoặc bằng hấp phụ trên than hoạt tính, nói chung ít hiệu quả, rất tốn kém và dẫn đến tích tụ các chất ô nhiễm ở một trạng thái khác. Xử lý sinh học không phải là một giải pháp hiệu quả đối với loại nước thải này do khả năng kháng vi sinh vật của chúng [6].

Nhiều nghiên cứu đã được tiến hành nhằm tạo ra các công nghệ thích hợp để xử lý nước thải dệt nhuộm. Các nghiên cứu tập trung vào phát triển các quá trình oxy hóa nâng cao (AOPs) trên cơ sở tạo ra các tác nhân phản ứng cao, đặc biệt là các gốc tự do hydroxyl [7]. Gốc hydroxyl ($\text{OH}\bullet$) là tác nhân oxy hóa không chọn lọc có khả năng khoáng hóa hoàn toàn phần lớn các hợp chất hữu cơ [7, 8].

Phương pháp oxy hóa dựa trên plasma có thể đồng thời tạo ra các hiệu ứng vật lý và hóa học đa dạng như: điện trường, tia UV, sóng xung kích và các tác nhân oxy hóa mạnh $\text{OH}\cdot$, $\text{O}\cdot$, O_3 , H_2O_2 , ... [9]. Tất cả đều được tạo ra tại chỗ mà không cần thêm tác nhân hóa học. Đây là một hướng nghiên cứu mới đầy tiềm năng được các nhà khoa học quan tâm vì có thể xử lý hầu hết các hợp chất hữu cơ khó phân hủy, không sử dụng hoặc sử dụng rất ít hóa chất, không có chất thải, thân thiện với môi trường.

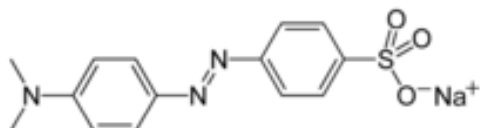
Trong bài báo này, sự khử màu của thuốc nhuộm azo metyl da cam (MO) trong dung dịch nước sử dụng plasma không nhiệt trên thiết bị phóng điện rào cản điện môi (DBD) cấu trúc đồng trục đã được tiến hành. Ảnh hưởng của các thông số như lưu lượng lỏng, lưu lượng khí, nồng độ MO ban đầu đến hiệu suất khử màu đã được nghiên cứu.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất và dung dịch

Metyl da cam (loại tinh khiết phân tích, Merck) có công thức hóa học $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ và phân tử lượng 327,33 g/mol. Đây là một loại thuốc nhuộm azo với công thức cấu tạo được đưa trên Hình 1.

Các hóa chất khác đều là loại tinh khiết phân tích, của hãng Xylong, Trung Quốc.



Hình 1: Công thức cấu tạo của metyl da cam

Dung dịch MO nồng độ 1,0 g/l được chuẩn bị bằng cách hòa tan 1 g MO trong 1 lít nước khử ion. Dung dịch MO có nồng độ mong muốn được pha loãng từ dung dịch A với nước khử ion.

Thiết lập hệ thiết bị thí nghiệm plasma không nhiệt DBD dạng đồng trục khử màu MO

Sơ đồ thiết bị thí nghiệm plasma khử màu thuốc nhuộm MO được đưa trên Hình 2.

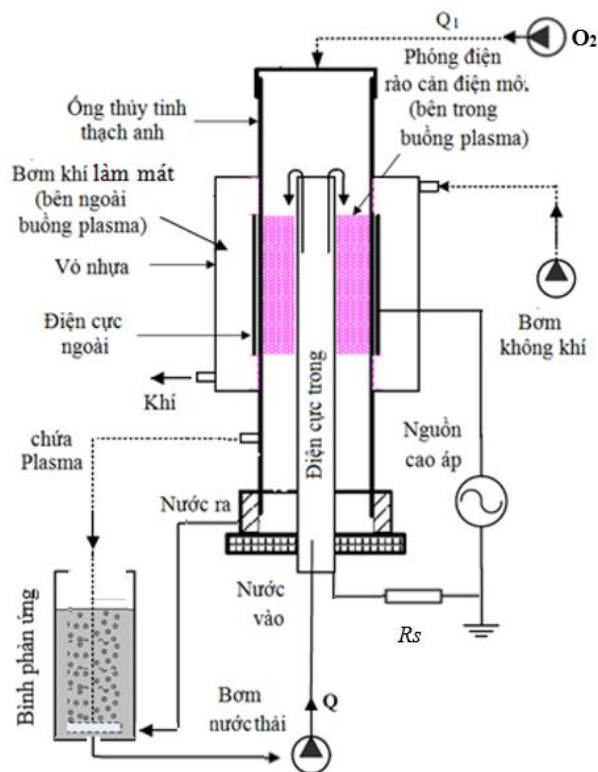
Lò phản ứng plasma DBD dạng ống đồng trục gồm: Điện cực bên trong được làm bằng inox SUS316 đường kính 26 mm. Điện cực ngoài được làm bằng lá nhôm bọc bên ngoài ống thủy tinh thạch anh đường kính trong 35 mm dày 2 mm. Độ dài của vùng phóng điện là 200 mm. Các chi tiết đáy, nắp...

được chế tạo bằng teflon. Lớp áo bảo vệ và làm mát bằng ống nhựa PVC trong để có thể quan sát.

Nguyên lý hoạt động theo mẻ

Dung dịch thuốc nhuộm được bơm tuần hoàn bằng bơm định lượng với lưu lượng (Q_L) xác định từ cột phản ứng và chảy thành một lớp mỏng trên bề mặt của điện cực bên trong, sau đó chảy về cột phản ứng. Plasma không nhiệt được hình thành giữa lớp lỏng và bề mặt bên trong của ống thạch anh. Bình chứa khí oxy 99,9% được sử dụng để cung cấp oxy cho buồng plasma phía trong ống thạch anh. Lưu lượng O_2 được điều chỉnh và đo bằng rotameter có khoảng đo 0 ÷ 1500 ml/ph. Không khí được hút qua buồng làm mát bên ngoài ống thạch anh để làm mát buồng plasma. Khí chứa plasma dư được đưa qua một đĩa sứ xốp đặt dưới đáy cột phản ứng để tăng hiệu quả hòa tan plasma trong dung dịch. Cột phản ứng bằng nhựa PVC trong, có đường kính trong 60 mm.

Điện áp phóng điện được đo bằng đầu dò điện áp cao (Tektronix P6015) và cường độ dòng điện phóng plasma được xác định từ điện áp rơi trên một điện trở thuần ($R_s = 10 \Omega$) mắc nối tiếp với điện cực bên trong.



Hình 2: Sơ đồ thiết bị DBD dạng đồng trục khử màu MO bằng plasma không nhiệt

Thiết lập các thí nghiệm

Khả năng tích lũy H₂O₂ của hệ thiết bị

Tốc độ tích lũy H₂O₂ của thiết bị trong một điều kiện vận hành nhất định phản ánh khả năng tạo ra gốc tự do OH•. Lượng 500 ml nước khử ion (pH=7) được cho vào cột phản ứng. Vận hành hệ thống trong điều kiện: điện áp phóng 18 kV, Q_L = 100 ml/ph, Q_{O₂} = 500 ml/ph. Sau từng khoảng thời gian 10 phút, 1,5 ml mẫu dung dịch được lấy để xác định nồng độ H₂O₂.

Ảnh hưởng của các thông số vận hành đến hiệu suất khử màu MO

Các thông số vận hành ảnh hưởng đến hiệu suất khử màu thuốc nhuộm bao gồm: Điện áp phóng điện (V_p), lưu lượng khí O₂ (Q_{O₂}), lưu lượng lỏng (Q_L), nồng độ đầu của dung dịch MO (C₀).

Ảnh hưởng của điện áp phóng đến hiệu suất khử màu được khảo sát tại 2 giá trị: 16 và 18 kV

Ảnh hưởng của lưu lượng O₂ (đến hiệu suất khử màu được nghiên cứu trong khoảng 100 ÷ 1500 ml/ph.

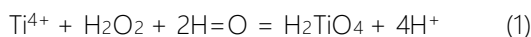
Ảnh hưởng của lưu lượng lỏng đến hiệu suất khử màu được nghiên cứu trong khoảng 50 ÷ 150 ml/ph.

Ảnh hưởng của nồng độ MO ban đầu đến hiệu suất khử màu được nghiên cứu trong khoảng 100 ÷ 500 mg/l.

Khi không phải là thông số cần khảo sát, các thông số vận hành hệ thống là: V_p = 18 KV, Q_{O₂} = 500 ml/ph, Q_L = 100 ml/ph, C₀ = 300 mg/l, thể tích dung dịch MO 500 ml.

Phương pháp phân tích và xác định hiệu suất khử màu

Xác định nồng độ H₂O₂: sử dụng phương pháp phổ UV-Vis thông qua phản ứng:



H₂TiO₄ có màu vàng đậm được quét phổ để xác định bước sóng hấp thụ cực đại. Kết quả xác định được λ_{max} = 407 nm. Từ đồ thị nồng độ - độ hấp thụ của H₂TiO₄ tại bước sóng 407 nm (không đưa ra ở đây) xác định được phương trình đường chuẩn là:

$y = 0,4686x - 0,07$ (hệ số tương quan là R² = 0,9975). Nồng độ H₂O₂ (tương đương với nồng độ của H₂TiO₄) được tính theo công thức:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ (mmol/l)} = (A + 0,055)/0,0197 \quad (2)$$

Trong đó: A là độ hấp thụ quang của mẫu tại bước sóng 407 nm.

Xác định nồng độ MO: Cũng bằng phương pháp phổ UV-Vis, ở bước sóng hấp thụ cực đại λ_{max} = 465 nm. Lập đường chuẩn xác định nồng độ MO, từ đó thu được phương trình đường chuẩn:

$$y = 0,453x + 0,0469 \quad (3)$$

với hệ số tương quan là R² = 0,996. Nồng độ MO được tính theo công thức:

$$C_{\text{MO}} \text{ (mg/l)} = (A - 0,0469)/0,453 \quad (4)$$

Trong đó: A là độ hấp thụ quang tại λ = 465 nm.

Hiệu suất khử màu thuốc nhuộm được tính theo công thức:

$$H \text{ (%) } = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (5)$$

Trong đó:

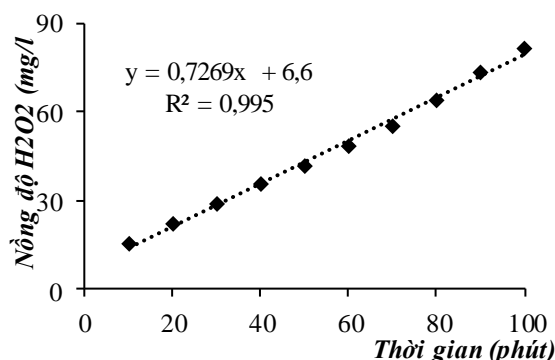
H là hiệu suất khử màu (%); C₀ và C_t là nồng độ thuốc nhuộm ban đầu và nồng độ tại thời điểm t tương ứng (mg/l);

Các phép đo phổ UV-vis được thực hiện trên thiết bị Spectrophotometer DR/4000U.

Kết quả và thảo luận

Khả năng tích lũy H₂O₂ của hệ thiết bị

Kết quả nghiên cứu khả năng tích lũy H₂O₂ của hệ thiết bị (Hình 3) cho thấy tích lũy H₂O₂ là tuyến tính với tốc độ là 0,73 mg/phút, trong trường hợp V_p = 18 kV. Điều này chỉ ra năng suất sản sinh gốc tự do OH• và O₃ trong buồng plasma là ổn định.

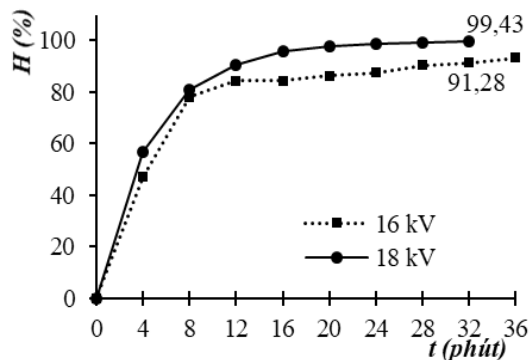


Hình 3: Tích lũy H₂O₂ trong dung dịch

Ảnh hưởng của các thông số vận hành đến hiệu suất khử màu MO

Ảnh hưởng điện áp phóng

Ảnh hưởng của điện áp phóng đến hiệu suất khử màu MO (H) được đưa trên Hình 4. Hiệu suất khử màu MO trong cùng một điều kiện vận hành nhưng điện áp phóng khác nhau cho thấy hiệu suất tăng theo điện áp phóng. Điều này là tương tự với công bố của nhiều tác giả [9, 10]. Khi điện áp phóng tăng lên, các electron được tạo ra bởi quá trình phóng plasma có năng lượng cao hơn. Do đó, nhiều phân tử khí sẽ bị ion hóa, điều này sẽ tạo ra nhiều tác nhân có hoạt tính hóa học cao trong cả pha khí và pha lỏng [10].



Hình 4: Ảnh hưởng của V_p đến H

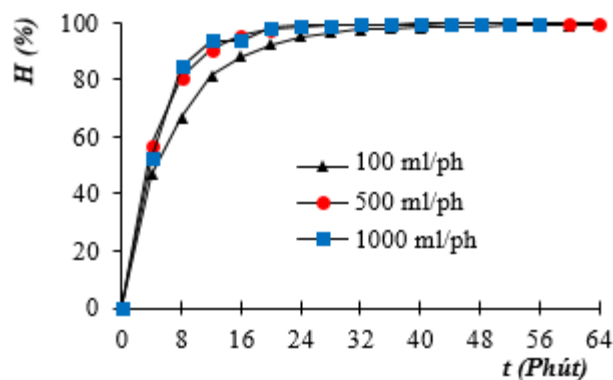
Ảnh hưởng của lưu lượng khí oxy

Ảnh hưởng của Q_{O_2} đến hiệu suất khử màu được đưa trên Hình 5. Nhìn chung, tăng Q_{O_2} , hiệu suất khử màu tăng lên không nhiều. Khi tăng Q_{O_2} từ 500 lên 1000 ml/ph, sau 16 phút xử lý hiệu suất khử màu tăng từ 95,61% lên 96,93 %, tức là chỉ tăng 1,3%. Tiếp tục tăng Q_{O_2} đến 1500 ml/ph (số liệu thí nghiệm không đưa ra ở đây) hiệu suất khử màu hầu như không thay đổi. Hiện tượng này có thể được giải thích như sau:

Khi tăng Q_{O_2} từ 100 lên 500 ml/ph, số lượng va chạm của các electron với các phân tử O_2 và nước trong vùng plasma tăng lên [11, 12]. Điều này dẫn đến tạo ra nhiều phân tử O_3 cũng như các tác nhân có hoạt tính hóa học cao. Đồng thời tương tác lỏng - khí sẽ tốt hơn trong cả vùng plasma và trong cột phản ứng (do sạch khí tốt hơn), do đó hiệu suất khử màu sẽ tăng lên [13].

Khi tăng Q_{O_2} từ 500 lên 1000 ml/ph, mặc dù gia tăng số lượng các phân tử O_2 nhưng do phóng điện ở công suất cố định mật độ và năng lượng của các electron để phân hủy O_2 không thay đổi nên lượng O_3 hình thành không tăng đáng kể dẫn đến hiệu suất khử màu tăng rất ít.

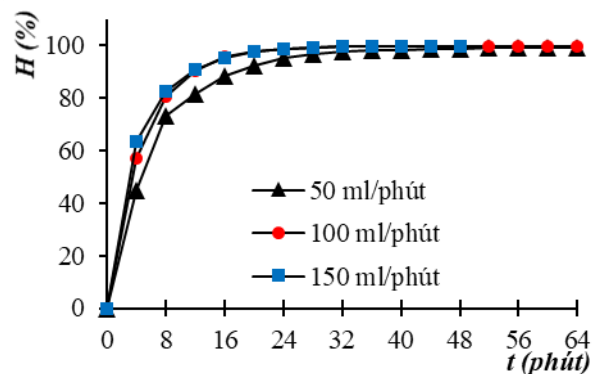
Khi tốc độ dòng khí cao, $Q_{O_2} = 1000 \div 1500$ ml/ph, thời gian lưu của các phân tử O_2 trong vùng plasma bị giảm xuống, từ đó dẫn đến giảm sự hình thành các tác nhân oxy hóa [14].



Hình 5: Ảnh hưởng của Q_{O_2} đến hiệu suất khử màu

Ảnh hưởng của lưu lượng lỏng (Q_L)

Ảnh hưởng của Q_L đến hiệu suất khử màu H tại 3 giá trị khảo sát được đưa trên Hình 6.



Hình 6: Ảnh hưởng của Q_L đến hiệu suất khử màu

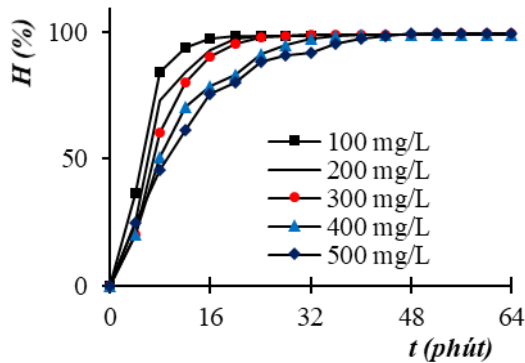
Rõ ràng là hiệu suất khử màu tăng khi Q_L tăng từ 50 ml/ph đến 100 ml/ph. Tuy nhiên, khi Q_L tăng đến 150 ml/ph, H hầu như không tăng thêm nữa. Khi vận hành với Q_L thấp (50 ml/ph), tiếp xúc giữa pha lỏng và plasma trong vùng phóng điện không tốt. Ngoài ra còn xảy ra hiện tượng màng chất lỏng không bao phủ đều trên toàn bộ điện cực trong, dẫn đến hiệu suất thấp. Khi Q_L nằm trong khoảng 100 ÷ 150 ml/ph, thời gian lưu cũng như khả năng tiếp xúc giữa pha lỏng và pha khí ổn định. Do đó với điện áp phóng cố định, H hầu như không tăng.

Ảnh hưởng của nồng độ MO ban đầu đến hiệu suất khử màu

Sự phụ thuộc H theo thời gian ứng với các nồng độ Co khác nhau được đưa ra trên Hình 7.

Kết quả cho thấy H tăng rất nhanh trong khoảng 10 phút đầu tiên, sau đó vẫn tiếp tục tăng nhưng với tốc độ chậm hơn. Điều này có thể là do có sự cạnh tranh xảy ra giữa sự phân hủy của chất phản ứng với sự phân hủy của các sản phẩm trung gian hình thành. Tốc

độ tăng của H nhanh hơn đối với các dung dịch có C_0 thấp hơn. Sau 12 phút xử lý plasma với các dung dịch MO có nồng độ đầu là: 100; 200; 300; 400 và 500 mg/l, hiệu suất khử màu đạt 94,2; 84,5; 80,1; 70,5 và 61,6%, tương ứng. Đặc biệt sau 48 phút vận hành, tất cả các mẫu đều có hiệu suất xử lý trên 99%.

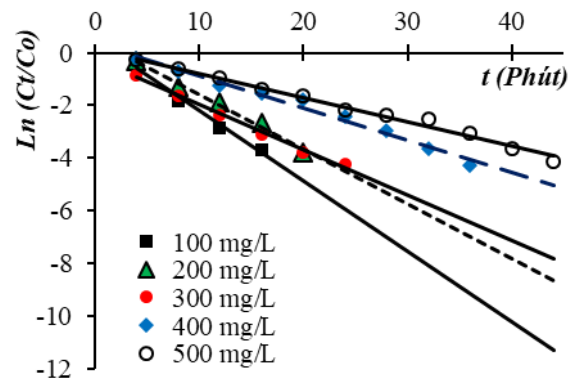


Hình 7: Ảnh hưởng của C_0 đến hiệu suất khử màu

Kết quả này cho thấy hiệu quả năng lượng sẽ tăng khi nồng độ C_0 tăng.

Động học khử màu thuốc nhuộm MO

Động học bậc nhất của sự khử màu ứng với 5 nồng độ đầu của dung dịch MO được đưa trên Hình 8. Phương trình động học bậc nhất và thời gian bán hủy được đưa trong Bảng 1.



Hình 8: Động học bậc nhất của sự khử màu MO

Bảng 1: Phương trình động học giả bậc nhất và thời gian bán hủy của các dung dịch MO

C_0 (mg/L)	Phương trình	R^2	k (phút ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
100	$y = -0,2678x + 0,4693$	0,9865	0,2678	4,3
200	$y = -0,2082x + 0,5162$	0,9894	0,2082	5,8
300	$y = -0,1719x + 0,2546$	0,9930	1,1719	5,5
400	$y = -0,1226x + 0,3608$	0,9859	0,1226	8,6
500	$y = -0,0926x + 0,15$	0,9887	0,0926	9,1

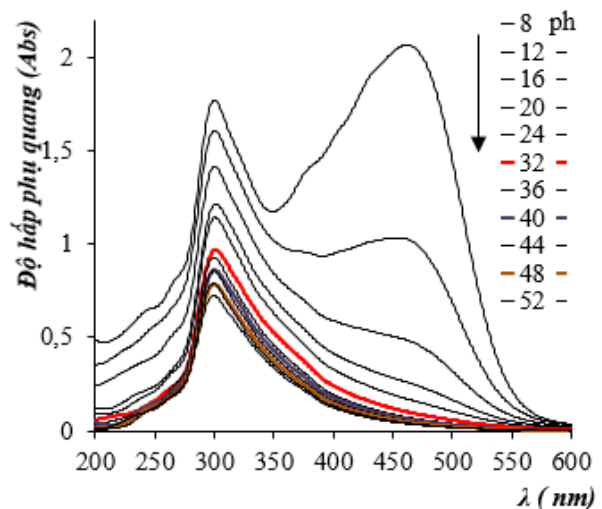
Hằng số tốc độ khử màu phụ thuộc vào nồng độ MO ban đầu, cao nhất đối với nồng độ 100 mg/l và giảm khi nồng độ MO tăng. Tuy vậy, thời gian bán hủy đối với dung dịch có $C_0 = 500$ mg/L chỉ cao hơn hai lần so với dung dịch có $C_0 = 100$ mg/L trong cùng một điều kiện vận hành. Điều này gợi ý rằng vận hành ở nồng độ MO cao có lợi về hiệu suất năng lượng.

Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch MO theo thời gian xử lý plasma

Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch MO với nồng độ ban đầu là 300 mg/l theo thời gian xử lý plasma (Hình 9) gồm hai dải hấp thụ cực đại trong vùng khả kiến: một dải ở bước sóng 465 nm, được cho là liên quan đến nhóm azo mang màu $-N=N-$ và một dải ở bước sóng khoảng 300 nm được cho là liên quan đến các vòng benzen.

Trong quá trình xử lý plasma, sự giảm nhanh chóng của dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm mang màu (ở bước sóng 465 nm) theo thời gian xử lý, chứng tỏ

rằng nhóm azo mang màu đã bị phá hủy. Cường độ dải này giảm nhanh trong khoảng 20 phút đầu tiên, sau đó giảm chậm.



Hình 9: Phổ UV-vis của dung dịch MO ($C_0 = 300$ mg/l) theo thời gian xử lý plasma

Điều này cho thấy các chất trung gian hình thành do sự phân hủy của MO có thể chứa các vòng benzen, và chúng bị phân hủy với tốc độ chậm hơn nhiều so với MO (có thể là do chúng có ái lực thấp với các tác nhân oxy hóa được tạo ra trong dung dịch). Dung dịch trở nên không màu sau khoảng 50 phút vận hành.

Kết luận

Sự khử màu thuốc nhuộm metyl da cam trong dung dịch nước đã được khảo sát bằng cách sử dụng plasma phóng điện rào cản điện môi xung. Các kết quả cho thấy các thông số vận hành để phân hủy MO phù hợp là: $Q_{O_2} = 1$ l/ph, $Q_L = 0,5$ l/ph.

Tốc độ khử màu tuân theo động học bậc nhất với hằng số tốc độ thay đổi theo nồng độ ban đầu của thuốc nhuộm. Khi tăng nồng độ C_0 tốc độ khử màu giảm.

Khử màu MO đạt được trên 99% sau 48 phút vận hành với nồng độ đầu C_0 thay đổi từ 100 ÷ 500 mg/L. Nồng độ C_0 cao cho hiệu quả năng lượng cao.

Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt nam (Đề tài mã số: VAST 07.01/20-21).

Tài liệu tham khảo

- Juan Matias Chacon, Ma. Teresa Leal, Manuel Sanchez, Erick R. Bandala, *Dyes and Pigments* 69 (2006) 144 – 150.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.01.020>
- R.K. Singh, V. Babu, L. Philip, S. Ramanujam, *J. Water Process Eng.* 11 (2016) 118–129.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.04.002>
- AE Ghaly, R Ananthashankar, M Alhattab and W Ramakrishnan. *J Chem Eng Process Technol* 5(1) (2014) 1000182.
<http://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>
- Deepa Chandran., *International Journal of Scientific & Engineering Research* 7(1) (2016) 392-403.
<https://doi.org/10.51316/jca.2021.144>
- P. Nidheesh, R. Gandhimathi, S. Ramesh., *Environ Sci. Pollut.* 20 (2013) 2099–2132.
<https://doi.org/10.1007/s11356-012-1385-z>
- X. Wang, X. Jin, M. Zhou, Y. Liu, X. Zhang, *Electrochim. Acta* 103 (2013) 237–242.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.049>
- P. Bruggeman and D.C. Schram. *Plasma Sources Sci. Technol.* 19(4) (2010) 045025-1/9.
<http://doi.org/10.1088/0963-0252/19/4/045025>
- Bruggeman, P.; Leys, J. *Phys. D Appl. Phys.* 42 (2009) 53001.
- Zeghioud, Hichem; Nguyen-Tri, Phuong; Khezami, Lotfi, *Journal of Water Process Engineering* 38 (2020) 101664.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101664>
- Y.S. Mok, J.O. Jo, J.C. Whitehead, *Chem. Eng. J.* 142 (2008) 56–64.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.11.012>
- G. Chen, M. Zhou, S. Chen, W. Chen, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 786–791.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.067>
- S. Pankaj, Z. Wan, W. Colonna, K.M. Keener, *Water Sci. Technol.* 76 (2017) 567–574.
<https://doi.org/10.2166/wst.2017.169>
- K. Priya Arjunan, A. Morss Clyne, *Plasma Process. Polym.* 8 (2011) 1154–1164.
<https://doi.org/10.1002/ppap.201100078>
- X.-Q. Wang, F.-P. Wang, X.-H. Zeng, Q. Zhang, W. Zhang, J.-Y. Le, S.-Z. Yang, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 056201.
<http://doi.org/10.7567/JJAP.54.056201>