



## Nghiên cứu loại bỏ sắt trên vật liệu ống nano cacbon được tổng hợp theo phương pháp CVD ứng dụng hấp phụ 2,4-D trong dung dịch nước

### Research on iron removal on carbon nanotube materials synthesized by the CVD method using 2,4-D adsorption in aqueous solution

Hoàng Kim Huế<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*Viện Hóa học Môi trường quân sự, Binh chủng Hóa học*

*\*Email: huehus@gmail.com*

#### ARTICLE INFO

Received: 15/01/2024

Accepted: 20/3/2024

Published: 30/6/2024

#### Keywords:

Carbon nanotubes, Fe

2,4-dichlorophenoxyacetic acid

#### ABSTRACT

In this study, the technique of oxidation in air and treatment with HCl was chosen to remove iron in carbon nanotube materials synthesized by the CVD method to apply 2,4-D adsorption in aqueous solution at initial concentration 52.2 mg/L. The oxidation process was repeated twice at 440 °C for 4 hours and 40 minutes, respectively. XRD, TEM, BET, AAS, HPLC analysis methods have shown that the MWCNTs tube tips are open and not shortened, can handle 94.42 % Fe, removing Fe has increased the surface area. BET alone increased from 170 to 262 m<sup>2</sup>/g and pore volume increased from 0.897 to 1.402 cm<sup>3</sup>/g, increasing the adsorption capacity of the material from 64.39 to 80.16 %.

## 1. Giới thiệu chung

2,4-diclophenoxylaxetic axit (2,4-D) là chất diệt cỏ thế hệ cũ được phát hiện và đưa vào sử dụng trong nông nghiệp ở Mỹ và nhiều quốc gia trên thế giới từ thập niên 40 của thế kỷ trước. Đặc biệt là các hợp chất của 2,4-D còn được quân đội Mỹ sử dụng để pha chế thành hỗn hợp các chất diệt cỏ sử dụng trong chiến tranh tại miền Nam Việt Nam từ năm 1961 đến 1971. Các chất diệt cỏ này được đặt tên là: Chất da cam, chất trắng và chất tím [1], [2]. Hiện nay, 2,4-D đã bị cấm sử dụng ở nhiều quốc gia trên thế giới trong đó có Việt Nam, vì các nghiên cứu cho thấy 2,4-D có độc tính nghiêm trọng đến mắt, hệ thần kinh, nội tiết, hệ miễn dịch và có nguy cơ gây ung thư máu [3]. Nhưng do hậu quả của chiến tranh để lại mà các chất diệt cỏ được pha chế từ 2,4-D cùng với các chất diệt cỏ được pha chế từ 2,4,5-triclophenoxylaxetic axit (2,4,5-T) gọi chung là chất độc hóa học da cam/dioxin đã gây ô

nhiễm nghiêm trọng lên trên 735.000 m<sup>3</sup> đất và trầm tích tại Việt Nam. Đến nay, Việt Nam đã chôn lấp cô lập được hơn 220.990 m<sup>3</sup> đất nhiễm tại Sân bay Biên Hòa, Đà Nẵng và Phù Cát; xử lý triệt để được 94.593 m<sup>3</sup> đất nhiễm bằng Hệ thống giải hấp nhiệt trong mố (IPTD) ở Sân bay Đà Nẵng đang tiến hành xử lý khoảng 35.000 m<sup>3</sup> đất nhiễm tại Sân bay A So bằng công nghệ chôn lấp cô lập.

Tuy nhiên, lượng đất đã được xử lý triệt để mới chỉ là một phần nhỏ so với tổng lượng đất ô nhiễm cần được xử lý. Công nghệ chôn lấp cô lập mới chỉ ngăn chặn không cho các chất ô nhiễm phát tán ra môi trường xung quanh. Trong tương lai, toàn bộ đất và trầm tích bị nhiễm phải được xử lý triệt để bằng các công nghệ phù hợp. Trong những công nghệ đã và đang nghiên cứu, áp dụng tại Việt Nam như: công nghệ giải hấp nhiệt trong mố; công nghệ chôn lấp cô lập và công nghệ tích hợp, đều có sản phẩm phụ là dung dịch bị nhiễm các chất diệt cỏ 2,4-D, 2,4,5-T và dioxin cần

được xử lý bằng các vật liệu hấp phụ phù hợp. Hiện nay, trên thế giới đã có một số công trình công bố nghiên cứu hấp phụ 2,4-D trong dung dịch nước như: nghiên cứu sự hấp phụ 2,4-D trên vật liệu nanocomposit than hoạt tính từ tảo [4], vật liệu MIL-88(Fe)-NH<sub>2</sub> [5], vật liệu than hoạt tính được chế tạo từ vỏ lạc [6], dung lượng hấp phụ cực đại cao nhất là 345,25 mg/g [5]. Ở Việt Nam, đã có nghiên cứu sự hấp phụ 2,4-D trong dung dịch nước trên vật liệu than hoạt tính [7] và MWCNTs [8], dung lượng hấp phụ cực đại được tìm thấy là 178,57 mg/g [7]. Tuy nhiên, chưa có nghiên cứu đề cập đến việc tinh chế loại bỏ Fe ứng dụng hấp phụ 2,4-D trong dung dịch.

Vật liệu ống nano cacbon (MWCNTs) 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, 2,4,5-T và dioxin [9]. Ngoài ra, MWCNTs còn có tính bền nhiệt nên có thể hoàn nguyên. Vì thế, MWCNTs được dự đoán là vật liệu hấp phụ đầy hứa hẹn cho xử lý dung dịch bị ô nhiễm chất độc da cam/dioxin. Tuy nhiên, MWCNTs được tổng hợp theo phương pháp lắng đọng hóa học trong pha hơi (CVD) còn chứa nhiều tạp chất và diện tích bề mặt riêng còn chưa cao. Đặc biệt là các hạt xúc tác Fe sử dụng trong quá trình tổng hợp MWCNTs bị «nhốt» trong lõi ống MWCNTs, làm giảm thể tích mao quản của MWCNTs, ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ 2,4-D của MWCNTs. Việc loại bỏ Fe có thể làm tăng thể tích mao quản, tạo không gian để tăng khả năng hấp phụ 2,4-D trên MWCNTs. Tuy nhiên, hai đầu ống MWCNTs thường đã bị bịt kín bởi hai bán cầu fulleren [10], vì thế việc loại bỏ kim loại Fe tương đối khó khăn. Các kỹ thuật được sử dụng để loại bỏ Fe đã được biết đến như: oxi hóa trong không khí, oxi hóa trong pha lỏng, xử lý với axit HCl và oxi hóa điện hóa trong môi trường axit [11]. Trong đó, kỹ thuật oxi hóa trong pha lỏng có thể loại bỏ kim loại trong MWCNTs dễ dàng nhất, các chất oxi hóa thường dùng để loại bỏ kim loại như là: HNO<sub>3</sub>; hỗn hợp H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và HNO<sub>3</sub> [12], [13], [14]. Kỹ thuật oxi hóa trong không khí không loại bỏ được kim loại, nhưng có thể mở đầu ống MWCNTs và oxi hóa Fe thành Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tạo điều kiện thuận lợi cho việc loại bỏ Fe bằng kỹ thuật xử lý với axit HCl [15]. Kỹ thuật oxi hóa điện hóa trong môi trường axit cũng có thể loại bỏ được xúc tác kim loại thậm chí, tuy nhiên quy mô của mỗi mẻ thí nghiệm quá nhỏ để áp dụng vào thực tiễn [11], [13]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu loại bỏ Fe trên vật liệu MWCNTs được tổng hợp theo phương pháp CVD ứng dụng hấp phụ 2,4-D trong dung dịch nước.

## 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Vật liệu và hóa chất

Vật liệu MWCNTs đa tường được tổng hợp bởi trường Đại học Bách khoa Đà Nẵng theo phương pháp CVD sử dụng nguyên liệu khí dầu mỏ hóa lỏng Việt Nam (LPG), xúc tác Fe phân tán trên nền chất mang chứa Al và Si, nhiệt độ 650 – 740 °C, trong môi trường khí LPG, H<sub>2</sub> và N<sub>2</sub> (CNT-TH) [16]. Hóa chất: HCl, HNO<sub>3</sub> của hãng merck; nước cất hai lần. Chất chuẩn: 2,4-D của hãng sigma-Aldrich, độ tinh khiết 99,9 %.

### Xây dựng quy trình xử lý Fe

Quy trình xử lý Fe trên vật liệu CNT-TH được xây dựng dựa trên các kỹ thuật oxi hóa trong pha lỏng với HNO<sub>3</sub>, oxi hóa trong không khí và xử lý với axit HCl. Vật liệu CNT-TH sau khi được loại bỏ Fe ở điều kiện phù hợp được ký hiệu là CNT-XLA2. Quy trình oxi hóa MWCNTs trong pha lỏng với HNO<sub>3</sub>: Cân 2,0 g MWCNTs vào bình cầu chứa 50 mL HNO<sub>3</sub> đặc, đun hồi lưu ở 80 °C trong 8 giờ, rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần về môi trường trung tính, sấy khô tại 100 °C và bảo quản trong bình hút ẩm.

Quy trình oxi hóa MWCNTs trong không khí: Cân 2,0 g MWCNTs cho vào thuyền xử đặt trong lò nung dạng ống, thổi không khí qua lò với tốc độ 1,5 mL/phút ở 440 °C, thời gian oxi hóa MWCNTs trong không khí lần 1 là 4 giờ, thời gian oxi hóa MWCNTs trong không khí lần 2 là 40 phút. Quy trình xử lý MWCNTs với axit HCl: Cân 2,0 g MWCNTs vào bình cầu chứa 50 mL HCl đặc, đun hồi lưu ở 80 °C trong 8 giờ, rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần về môi trường trung tính, sấy khô tại 100 °C và bảo quản trong bình hút ẩm.

Hiệu suất thu hồi ( $H_{TH}$ , %), hiệu suất xử lý Fe ( $H_{Fe}$ , %) lần lượt được tính theo các công thức (1) và (2) sau:

$$H_{TH}(\%) = \frac{m_s}{m_t} \times 100 \quad (1)$$

$$H_{Fe}(\%) = \frac{m_{Fe(S)}}{m_{Fe(T)}} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó,  $m_t$  và  $m_s$  là lượng mẫu trước và sau khi tinh chế (g).  $m_{Fe(T)}$  và  $m_{Fe(S)}$  là lượng Fe trong mẫu CNT-TH và trong mẫu sau khi được xử lý loại bỏ Fe.

### Phương pháp đánh giá khả năng hấp phụ

Chuẩn bị dung dịch hấp phụ: Pha 2,4-D trong dung dịch nền được chuẩn bị bằng nước cất hai lần có chứa CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol/L và NaN<sub>3</sub> 200 mg/L, khuấy 8 giờ ở 60 °C, để nguội, định mức đến vạch và lắc.

Khả năng hấp phụ 2,4-D của vật liệu trong dung dịch được xác định như sau: Cho 50 mg vật liệu vào lọ thủy tinh chứa 50 mL dung dịch 2,4-D nồng độ 52,2 mg/L.

tại pH = 6. Lắc trong máy lắc ngang ở nhiệt độ 30 °C trong 24 giờ với tốc độ lắc 150 vòng/phút.

Hiệu suất hấp phụ ( $H_{HP}$ , %), dung lượng hấp phụ ( $q_e$ , mg/g) lần lượt được tính theo công thức (3) và (4):

$$H_{HP} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (4)$$

Trong đó,  $C_0$  và  $C_e$  lần lượt là nồng độ 2,4-D ban đầu và tại thời điểm cân bằng (mg/L),  $m$  là khối lượng vật liệu,  $V$  là thể tích dung dịch hấp phụ.

### Phương pháp phân tích

#### Phương pháp đặc trưng cho vật liệu

Các mẫu đo XRD được thực hiện trên thiết bị D5005 (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  $2\theta = 10 \div 80^\circ$ . Các mẫu chụp TEM được thực hiện trên thiết bị JEM1010 - JEOL tại Viện Vệ Sinh Dịch Tễ hoạt động ở 80 kV. Các mẫu chụp SEM được thực hiện trên thiết bị NOVA NANOSEM 450 (FEI) tại trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội hoạt động ở 5 kV. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định theo phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ  $N_2$  ở nhiệt độ hóa lỏng 77 K, sử dụng thiết bị TRI START 3000 - Micromeritics tại trường Đại học Sư Phạm Hà Nội.

#### Phương pháp phân tích 2,4-D trong dung dịch bằng phương pháp sắc ký lỏng

Nồng độ 2,4-D trong dung dịch được phân tích trên thiết bị Sắc ký lỏng hiệu năng cao Model HP-1100 của hãng Agilent Mỹ, cột phân tích SB-C18 (4,5×150 mm, 5  $\mu\text{m}$ ) tại Viện Hóa học Môi trường quân sự. Pha động: ACN:H<sub>2</sub>O:axit axetic = 50:49:1 (V:V:V); Bước sóng:  $\lambda = 280 \text{ nm}$ ; Nhiệt độ cột: 30 °C; Tốc độ dòng: 1 mL/phút; Thể tích vòng bơm mẫu: 20  $\mu\text{L}$ .

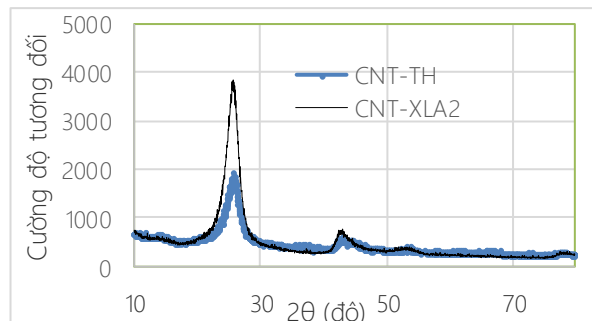
#### Phương pháp phân tích Fe trong CNTs bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử

Hàm lượng Fe trong CNT-TH được phân tích bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử Model AAS-300-USA tại Viện Hóa học Môi trường quân sự. Quy trình chuẩn bị mẫu như sau: Cân 0,1 g CNT-TH đã được đồng nhất vào thuyền thạch anh, đặt vào trong lò nung ống, gia nhiệt 2 giờ ở 900 °C trong môi trường không khí. Hòa cạn với dung dịch HCl 17 %, sau đó chuyển hỗn hợp vào bình định mức 50 mL và định mức đến vạch bằng dung dịch HCl 17 %. Dung dịch

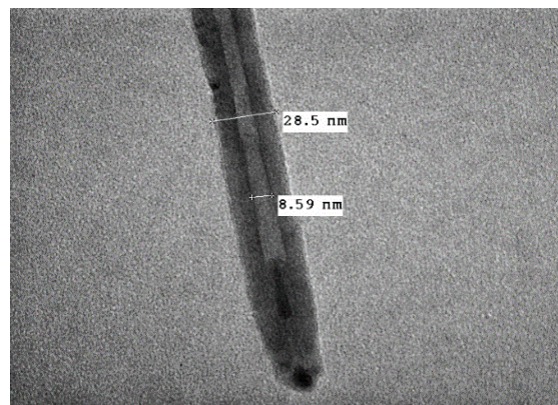
sau đó được lọc và đem phân tích trên máy AAS tại bước sóng  $\lambda = 248,3 \text{ nm}$ .

## 3. Kết quả và thảo luận

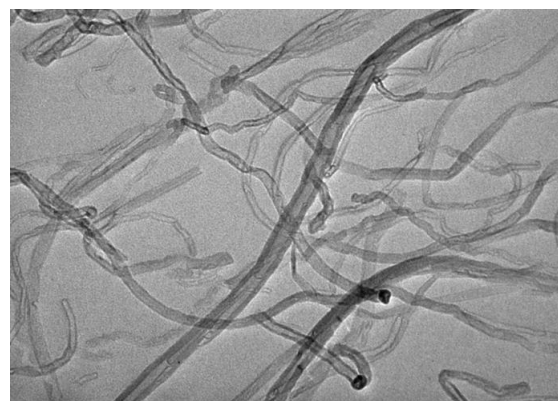
### Đặc trưng cấu trúc và hàm lượng Fe của CNT-TH



(a)



(b)



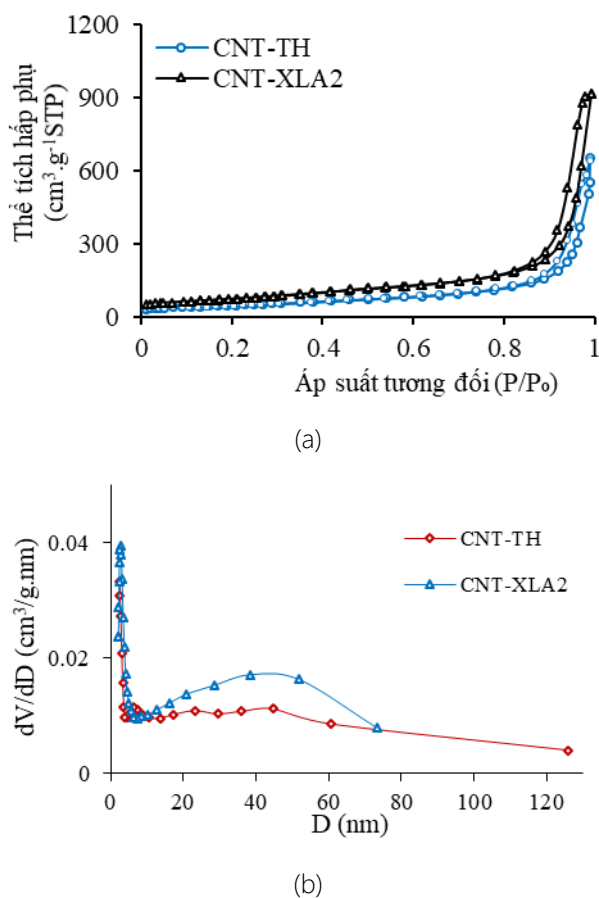
(c)

Hình 1: Giải đồ XRD của CNT-TH và CNT-XLA2 (a) Ảnh TEM của CNT-TH (b) và CNT-XLA2 (c)

Hình 1a cho thấy, phổ XRD của CNT-TH và CNT-XLA2 tương tự nhau, có cường độ mạnh nhất tại góc  $2\theta = 26,1^\circ$ ; 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 [17]. Giá trị "d" của mặt phẳng (002) là

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.027>

0,342 nm là khoảng cách giữa các tấm graphen trong graphit.



Hình 2: Giản đồ BET (a) và phân bố kích thước mao quản (b) của vật liệu CNT-TH và CNT-XLA2

Mặt khác, ảnh TEM ở hình 1b cho thấy, vật liệu CNT-TH và CNT-XLA2 có dạng hình ống, đầu ống bị bịt kín, đường kính ngoài của ống đo được từ 10 ÷ 30 nm. Kết hợp kết quả XRD và TEM có thể nhận dạng đầy đủ cấu trúc của CNT-TH và CNT-XLA2 là vật liệu MWCNTs. Quá trình xử lý loại bỏ Fe đã có tác dụng làm các ống MWCNTs trở lên thông thoáng không còn nhiều các hạt màu đen trong ống như quan sát trên hình 1c. Điều này phù hợp với kết quả XRD ở hình 1a, pic đặc trưng cho mặt phẳng (002) của CNT-XLA2 có cường độ mạnh hơn so với pic đặc trưng cho mặt phẳng (002) của CNT-TH. Hàm lượng Fe phân tích được trên mẫu CNT-TH và CNT-XLA2 lần lượt là 1,44 và 0,08%. Việc loại bỏ Fe đã làm tăng diện tích bề mặt riêng BET từ 170 lên 262 m<sup>2</sup>/g và thể tích mao quản tăng từ 0,897 lên 1,402 cm<sup>3</sup>/g.

Giản đồ BET của vật liệu CNT-TH và CNT-XLA2 được thể hiện ở hình 2a cho thấy, quá trình loại bỏ Fe đã làm tăng khả năng hấp phụ N<sub>2</sub> trên vật liệu CNT-XLA2, hình dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ bám sát trục hoành và có vòng trễ, nhìn chung đều

thuộc kiểu V theo phân loại của IUPAC. Hình 2b là phân bố kích thước mao quản của CNT-TH và CNT-XLA2 cho thấy, thể hệ mao quản ở vùng đường kính nhỏ hơn 10 nm tăng sau quá trình loại bỏ Fe, chứng tỏ quá trình loại bỏ Fe đã làm thông thoáng cho các ống MWCNTs.

### Lựa chọn kỹ thuật xử lý Fe

Kim loại Al và Si là thành phần của chất nền để phân tán các hạt xúc tác Fe sử dụng trong quá trình tổng hợp CNT-TH, chúng có thể được xử lý bằng các axit phù hợp như: Al có thể được xử lý bằng axit HNO<sub>3</sub> hoặc HCl; Si có thể được xử lý bằng axit HF. Khó khăn nhất là xử lý các hạt Fe đã bị “nhốt” chặt trong lõi ống MWCNTs như quan sát thấy ở hình 2(a), mà vẫn giữ nguyên cấu trúc ống như ở hình 2(b) và không làm giảm khả năng hấp phụ 2,4-D của MWCNTs, mặc dù Fe có thể được xử lý dễ dàng bằng các axit mạnh như HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và HCl. Vì thế, các thí nghiệm sử dụng các kỹ thuật xử lý Fe khác nhau được khảo sát, bao gồm: oxi hóa trong không khí (KL1); oxi hóa trong pha lỏng với HNO<sub>3</sub> (KL2); Xử lý với axit HCl (KL3); oxi hóa trong không khí và xử lý với axit HCl (KL4); oxi hóa trong không khí và xử lý với axit HCl lặp lại 2 lần (KL5).

Việc đánh giá và lựa chọn kỹ thuật phù hợp dựa trên hiệu suất xử lý Fe và khả năng hấp phụ 2,4-D của các mẫu KLi được trình bày ở bảng 1.

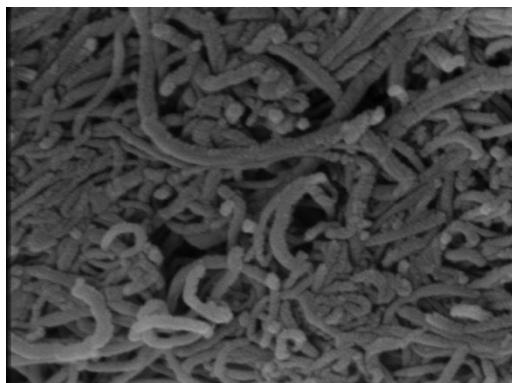
Bảng 1: Ảnh hưởng của kỹ thuật xử lý Fe đến hiệu suất xử lý Fe và khả năng hấp phụ 2,4-D của KLi

Mẫu	Hàm lượng Fe (%)	H <sub>Fe</sub> (%)	H <sub>HP</sub> (%)
CNT-TH	1,44	-	64,39
KL1	1,43	0,69	70,13
KL2	0,06	95,83	60,63
KL3	1,11	22,92	69,05
KL4	0,19	86,81	73,56
KL5	0,08	94,42	80,16

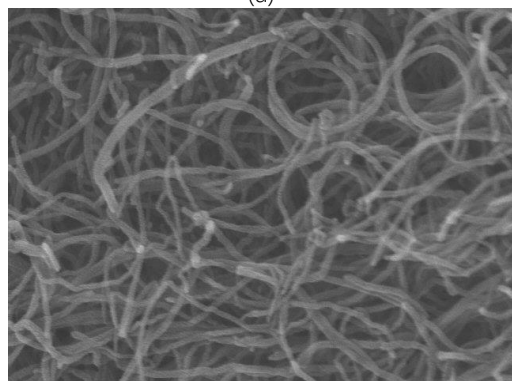
Kết quả ở bảng 1 cho thấy, mẫu KL2 có hàm lượng Fe nhỏ nhất đạt 0,06 %, chứng tỏ sử dụng HNO<sub>3</sub> cho hiệu suất xử lý Fe cao nhất đạt 95,83 %. Bởi vì, HNO<sub>3</sub> là axit có tính chất oxi hóa mạnh đã cắt các ống CNT-TH thành các đoạn ngắn như quan sát trên hình 3a, tạo điều kiện cho các hạt Fe bị “nhốt” tiếp xúc, phản ứng và hòa tan trong HNO<sub>3</sub>. Tuy nhiên, hiệu suất hấp phụ 2,4-D của KL2 là 60,63 % thấp hơn CNT-TH được xác định là 64,39 %. Như vậy, nếu chỉ sử dụng HNO<sub>3</sub> oxi hóa trong lỏng để tinh chế CNT-TH là không hiệu quả khi hấp phụ. Hai mẫu KL1 và KL3 có hàm lượng Fe lớn nhất lần lượt là 1,43 và 1,11 %, tương ứng với hiệu suất xử lý Fe bằng kỹ thuật oxi hóa trong không khí là 0,69

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.027>

% và xử lý bằng HCl là 22,92 %. Chứng tỏ có khoảng 77 % tạp chất Fe bị “nhốt” trong lõi ống CNT-TH. Kết quả cho thấy, kỹ thuật oxi hóa trong không khí và xử lý với axit HCl không cho hiệu quả xử lý Fe cao. Nhưng hiệu suất hấp phụ 2,4-D của KL1 và KL2 vẫn cao hơn CNT-TH, lần lượt đạt 70,13 % và 69,05 %.



(a)



(b)

Hình 3: Ảnh SEM của mẫu KL2 (a) và KL4 (b)

Tuy nhiên, CNT-TH sau khi được oxi hóa trong không khí, tiếp tục xử lý với HCl (mẫu KL4), hiệu suất xử lý Fe lên đến 86,81 %, khả năng hấp phụ 2,4-D của KL4 đạt 73,56 %. Đặc biệt là các ống MWCNTs không bị cắt ngắn như quan sát ở hình 3b. Hơn nữa, nếu quá trình oxi hóa trong không khí và xử lý với HCl được lặp lại thêm một lần nữa (KL5), thì hiệu suất xử lý Fe tăng đến 94,42 % và hiệu suất hấp phụ 2,4-D của mẫu KL5 đạt 80,16 %. Dung lượng hấp phụ của mẫu KL5 ở điểm nồng độ khảo sát đạt 41,880 mg/g. Như vậy, kỹ thuật oxi hóa trong không khí đã có vai trò mở đầu ống MWCNTs, oxi hóa Fe thành  $Fe_2O_3$  và tạo khoảng trống trong ống MWCNTs do tỷ trọng của  $Fe_2O_3$  là 5,24 g/cm<sup>3</sup> nhỏ hơn của Fe là 7,87 g/cm<sup>3</sup>. Vì thế dung dịch HCl dễ dàng đi vào sâu trong lõi ống MWCNTs, phản ứng với  $Fe_2O_3$  sinh ra  $FeCl_3$  tan trong dung dịch [15]. Do đó, kỹ thuật được lựa chọn để xử lý Fe là kết hợp hai kỹ thuật oxi hóa trong không khí và xử lý với axit HCl. Như vậy, các kỹ thuật xử lý kim loại Fe được lựa chọn là: oxi hóa trong không khí; xử lý với axit HCl. Giai

đoạn xử lý Fe cần được tiến hành lặp lại 2 lần để đạt được hiệu quả cao nhất.

### Lựa chọn điều kiện oxi hóa trong không khí

#### Nhiệt độ oxi hóa trong không khí

Để lựa chọn nhiệt độ oxi hóa trong không khí cho quá trình tinh chế CNT-TH, 5 thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ oxi hóa trong không khí lần 1 thay đổi lần lượt là 360 °C; 400 °C; 420 °C; 440 °C và 460 °C, tương ứng với các mẫu TC1; TC2; TC3; TC4 và TC5.

Bảng 2: Ảnh hưởng của nhiệt độ oxi hóa đến hiệu suất xử lý Fe, hiệu suất thu hồi và khả năng hấp phụ 2,4-D của các mẫu TCi

Ký hiệu mẫu	Nhiệt độ (°C)	H <sub>Fe</sub> (%)	H <sub>HP</sub> (%)	H <sub>TH</sub> (%)
TC1	360	83,93	71,87	73,63
TC2	400	86,61	74,82	69,64
TC3	420	88,90	77,55	68,29
TC4	440	94,42	80,16	54,98
TC5	460	96,56	82,96	30,46

Bảng 2 cho thấy, khi tăng nhiệt độ oxi hóa trong không khí lần 1 từ 360 lên 440 °C, thì hiệu suất xử lý Fe tăng từ 83,93 lên 94,42 % và khả năng hấp phụ 2,4-D của TCi tăng từ 71,87 lên 80,16 %, nhưng hiệu suất thu hồi lại giảm từ 73,63 xuống 54,98 %. Nếu tăng nhiệt độ oxi hóa lên 460 °C, hiệu suất xử lý Fe và khả năng hấp phụ 2,4-D của TCi không tăng nhiều nữa, nhưng hiệu suất thu hồi giảm mạnh xuống còn 30,46 %. Điều này có thể được giải thích do việc tăng nhiệt độ oxi hóa đã làm tăng quá trình bào mòn đầu ống MWCNTs và quá trình oxi hóa Fe thành  $Fe_2O_3$ , từ đó thuận lợi cho HCl phản ứng với  $Fe_2O_3$  thành  $FeCl_3$  tan trong dung dịch. Do đó, nhiệt độ 440 °C là thích hợp cho quá trình oxi hóa trong không khí để tinh chế CNT-TH.

#### Thời gian oxi hóa trong không khí

Để lựa chọn thời gian oxi hóa trong không khí lần 1 cho quá trình tinh chế CNT-TH, các thí nghiệm được tiến hành với các thời gian oxi hóa trong không khí lần 1 thay đổi lần lượt là 1; 2; 3; 4 và 5 giờ, tương ứng với các mẫu TC6; TC7; TC8; TC9 và TC10.

Bảng 3 cho thấy, khi tăng thời gian oxi hóa lần 1 từ 1 lên 4 giờ đã làm tăng hiệu suất xử lý Fe từ 80,51 lên 94,42 % và hiệu suất hấp phụ 2,4-D của TCi tăng từ 73,90 lên 80,16 %, hiệu suất thu hồi giảm từ 69,59 xuống 53,00 %. Nếu tiếp tục tăng thời gian oxi hóa trên 4 giờ thì hiệu suất xử lý Fe tăng không đáng kể, nhưng hiệu suất hấp phụ 2,4-D của TCi và hiệu suất thu hồi đều giảm. Điều này cũng được giải thích do

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.027>

tăng thời gian oxi hóa sẽ làm tăng quá trình bào mòn đầu ống MWCNTs và quá trình oxi hóa Fe thành  $Fe_2O_3$ , từ đó thuận lợi cho HCl phản ứng với  $Fe_2O_3$  thành  $FeCl_3$  tan trong dung dịch. Như vậy, thời gian oxi hóa lần 1 thích hợp được lựa chọn là 4 giờ. Tương tự, thời gian oxi hóa trong không khí lần 2 cũng được khảo sát ở 0; 20; 40; 60 và 90 phút, tương ứng với các mẫu TC11; TC12; TC13; TC14 và TC15.

Bảng 3: Ảnh hưởng của thời gian oxi hóa lần 1, lần 2 đến hiệu suất xử lý Fe, hiệu suất thu hồi và khả năng hấp phụ 2,4-D của các mẫu TCi

Ký hiệu mẫu	Thời gian (giờ)	H <sub>Fe</sub> (%)	H <sub>HP</sub> (%)	H <sub>TH</sub> (%)
Oxi hóa lần 1				
TC6	1	80,51	73,90	69,59
TC7	2	87,81	77,00	64,72
TC8	3	90,04	78,28	60,79
TC9	4	94,42	80,16	54,98
TC10	5	95,14	79,49	53,00
Oxi hóa lần 2				
TC11	0	87,30	77,36	71,92
TC12	20	89,01	79,63	55,99
TC13	40	94,42	80,16	54,98
TC14	60	95,64	80,68	52,13
TC15	90	95,83	80,84	50,60

Từ bảng 3 cho thấy, khi tăng thời gian oxi hóa trong không khí lần 2 từ 0 đến 40 phút, hiệu suất xử lý Fe tăng từ 87,30 lên 94,42 % và hiệu suất hấp phụ 2,4-D của TCi tăng từ 77,36 lên 80,16 %, nhưng hiệu suất thu hồi giảm từ 71,92 xuống 54,98 %. Nếu tiếp tục tăng thời gian oxi hóa từ 40 đến 90 phút, hiệu suất xử lý Fe và hiệu suất hấp phụ 2,4-D của TCi không có sự thay đổi đáng kể, nhưng hiệu suất thu hồi giảm. Do đó, thời gian oxi hóa 40 phút trong không khí lần 2 là thích hợp cho quá trình tinh chế CNT-TH.

#### 4. Kết luận

Đã lựa chọn được kỹ thuật để xử lý 94,42 % Fe trong vật liệu CNT-TH và nâng khả năng hấp phụ 2,4-D của vật liệu từ 64,39 % lên 80,16 %, các ống MWCNTs không bị tắc nghẽn, đầu ống được mở. Kỹ thuật xử lý Fe được lựa chọn là kết hợp hai kỹ thuật oxi hóa trong không khí và xử lý với axit HCl. Trong đó, kỹ thuật oxy hóa trong không khí đóng vai trò quan trọng, được tiến hành lặp lại hai lần ở 440 °C trong thời gian lần lượt trong lần 1 và lần 2 là 4 giờ và 40 phút.

#### Tài liệu tham khảo

- Young Alin L., *The History, Use, Springer* (2012) 45 – 61.
- Jeanne Mager Stellman, Steven D. Stellman, Richard Christian, Tracy Weber, Carrie Tomassallo, *Natura* 422 (2003) 681 – 687. <https://doi.org/10.1038/nature01537>
- Young A. L., Reggiani G. M. (1988), *Elsevier* (1988) 32 – 66.
- Ramesh Vinayagam, Saivedh Ganga, Gokulakrishnan Murugesan, Gayathri Rangasamy, Ruchi Bhole, Louella Concepta Goveas, Thivaharan Varadavenkatesan, Niyam Dave, Adithya Samanth, V. Radhika Devi, Raja Selvaraj, *Chemosphere*, 310 (2023), 136883. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136883>.
- Ahmad A. Alluhaybi, Ahmed Alharbi, Khaled F. Alshammari, Mohamed G. El-Desouky, *ACS Omega*, 8, 423 (2023), 40775-4078. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05818>.
- Nikhilesh S. Trivedi, Rhushikesh A. Kharkar, Sachin A. Mandavgane, *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 8 (2019), 4541 - 4549. <https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2016.07.022>.
- Hoang Kim Hue, Lam Vinh Anh, Dinh Bao Trong, *Vietnam Journal of Chemistry*, 56, 2 (2018) 208-213. <https://doi.org/10.1002/vjch.201800015>.
- Hoang Kim Hue, Lam Vinh Anh, To Van Thiep, *Vietnam Journal of Chemistry*, 56, 2 (2018) 191 – 196. <https://doi.org/10.1002/vjch.201800012>.
- Rosa Axet M., R. Bacsa Revathi, F. Machado Bruno, Serp Philippe, *Handbook of Carbon Nano Meterials*, Francis D'Souza and Karl M Kadish 5(2011) 39 - 183.
- Razali Mohd Hasmizam, Ahmad Amirah, Azaman Mohamad Azri, Amin Khairul Anuar Mat, *International Journal of Applied Chemistry*, 12, 3 (2016) 237 – 280.
- XR Ye, LH Chen, C Wang, JF Aubuchon, IC Chen, Al Gapin, JB Talbot, S Jin, *J Phys Chem B.*, 110, 26 (2006) 12938 - 12942. <https://doi.org/10.1021/jp057507m>.
- Hemadi K., Siska A., L. Thiên - Nga, Forró L., Kiricsi I., *Solid State Ionics*, 141(2001) 203 – 209. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00789-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00789-5).
- Mahalingam P., Parasuram B., Maiyalagan T., Sundaram S., *J. Environ. Nanotechnol.*, 1, 1 (2012) 53 - 61.
- Zhang Jin, Zou Hongling, Qing Quan, Yanlian Yang, Li Qingwen, Liu Zhongfan, Guo Xinyong, Du Zuliang, *J. Phys. Chem. B.*, 107, 16 (2003) 3712 – 3718. <https://doi.org/10.1021/jp027500u>.
- Chiang I. W., Brinson B. E., Huang A. Y., Willis P. A., Bronikowski M. J., Margrave J. L., Smalley R. E., Hauge R. H., *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 8297 – 8301. <https://doi.org/10.1021/jp003453z>
- 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).
- Sun Zhenyu, Liu Zhimin, Han Buxing, Wang Yong, Du Jimin, Xie Zailai, Han Guojun, *Advanced Materials* 17 7 (2005) 928 – 932. <https://doi.org/10.1002/adma.200400839>