

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

MA THỊ VÂN HÀ

**NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ
XANH METYLEN VÀ METYL DA CAM
CỦA CÁC VẬT LIỆU ĐÁ ONG BIẾN TÍNH**

**Chuyên ngành: Hóa phân tích
Mã số: 60.44.01.18**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Người hướng dẫn khoa học: TS Ngô Thị Mai Việt

THÁI NGUYÊN – NĂM 2015

MỞ ĐẦU

Môi trường và bảo vệ môi trường ngày nay đang là mối quan tâm chung của toàn xã hội. Quản lý và bảo vệ môi trường hướng tới phát triển bền vững là vấn đề đặt ra hết sức cấp bách cho các nước đang phát triển như Việt Nam. Hiện nay, đất nước ta đang trên con đường Công nghiệp hoá - hiện đại hoá, môi trường nước ở nhiều khu đô thị, khu công nghiệp và làng nghề ngày càng bị ô nhiễm bởi nguồn nước thải độc hại. Một trong số nhiều tác nhân gây ô nhiễm nguồn nước phải kể đến là nước thải dệt nhuộm. Vì vậy, bên cạnh việc nâng cao ý thức của con người, siết chặt công tác quản lý môi trường thì vấn đề tìm ra phương pháp nhằm loại bỏ các hợp chất hữu cơ độc hại trong nước thải nói chung, nước thải dệt nhuộm nói riêng có ý nghĩa hết sức quan trọng.

Thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như: dệt may, cao su, giấy, mỹ phẩm ... Do tính tan cao, các thuốc nhuộm là các tác nhân gây ô nhiễm các nguồn nước và hậu quả là tác động độc hại đến con người và các sinh vật sống. Hơn nữa, thuốc nhuộm trong nước thải rất khó loại bỏ vì chúng ổn định với ánh sáng, nhiệt và các tác nhân gây ôxi hóa. Thực tế đã có nhiều công trình nghiên cứu các phương pháp để xử lý thuốc nhuộm trong nước thải như phương pháp hấp phụ, phương pháp trao đổi ion, phương pháp keo tụ... Trong các phương pháp đó, phương pháp hấp phụ tỏ ra có nhiều ưu việt bởi tính kinh tế, tính hiệu quả, thao tác đơn giản và dễ thực hiện. Bởi vậy, nghiên cứu khả năng xử lý thuốc nhuộm trong nước thải bằng các vật liệu hấp phụ có nguồn gốc tự nhiên với giá thành rẻ đang thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học.

Đá ong là nguồn khoáng liệu phổ biến ở Việt Nam và có đặc tính hấp phụ. Cho đến nay, số công trình nghiên cứu khả năng hấp phụ một số chất hữu cơ độc hại trong môi trường nước của đá ong biến tính còn chưa nhiều. Xuất

phát từ những lý do đó, chúng tôi đã chọn đề tài: “*Nghiên cứu khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam của các vật liệu đá ong biến tính*”.

Trong đề tài này chúng tôi nghiên cứu các nội dung sau:

1. Chế tạo các vật liệu hấp phụ từ đá ong.
2. Xác định điểm đẳng điện của các vật liệu.
3. Xác định bước sóng tối ưu cho phép xác định xanh metylen và metyl da cam bằng phương pháp UV – Vis.
4. Khảo sát khoảng nồng độ tuyến tính, xây dựng và đánh giá đường chuẩn xác định xanh metylen và metyl da cam theo phương pháp UV – Vis.
5. Khảo sát khả năng hấp phụ và các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam trong môi trường nước của các vật liệu đá ong biến tính theo phương pháp tĩnh.
6. Nghiên cứu khả năng hấp phụ xanh metylen và metyl da cam trong môi trường nước của đá ong biến tính theo phương pháp hấp phụ động.

CHƯƠNG I

TỔNG QUAN

1.1. Nước thải dệt nhuộm

Trong điều kiện nền kinh tế thị trường thời mở cửa, dệt nhuộm là ngành công nghiệp chiếm được vị trí quan trọng trong nền kinh tế quốc dân, đóng góp đáng kể cho ngân sách nhà nước và là nguồn giải quyết công ăn việc làm cho nhiều lao động. Ở Việt Nam, ngành công nghiệp dệt nhuộm đang có xu hướng phát triển mạnh mẽ do sự đầu tư của trong và ngoài nước. Tuy nhiên, chỉ có các nhà máy lớn có xây dựng hệ thống xử lý nước thải còn lại hầu như chưa có hệ thống xử lý vẫn còn xả trực tiếp ra môi trường. Loại nước thải dệt nhuộm có độ kiềm hoặc độ axit cao, màu đậm, có nhiều chất hữu cơ, vô cơ gây hại cho quần thể sinh vật và ảnh hưởng sức khỏe cộng đồng.

1.1.1. Sơ lược về thuốc nhuộm

Thuốc nhuộm là những chất hữu cơ có màu, hấp thụ mạnh một phần nhất định của quang phổ ánh sáng nhìn thấy và có khả năng gắn kết vào vật liệu dệt trong những điều kiện quy định (tính gắn màu).

Thuốc nhuộm có thể có nguồn gốc thiên nhiên hoặc tổng hợp. Hiện nay con người hầu như chỉ sử dụng thuốc nhuộm tổng hợp. Đặc điểm nổi bật của các loại thuốc nhuộm là độ bền màu và tính chất không bị phân hủy. Màu sắc của thuốc nhuộm có được là do cấu trúc hóa học: một cách chung nhất, cấu trúc thuốc nhuộm bao gồm nhóm mang màu và nhóm trợ màu. Nhóm mang màu là những nhóm có chứa các nối đôi liên hợp với hệ điện tử Π không cố định như: $>C=C<$, $>C=N-$, $-N=N-$, $-NO_2$... Nhóm trợ màu là những nhóm thế cho hoặc nhận điện tử như: $-NH_2$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$... đóng vai trò tăng cường màu bằng cách dịch chuyển năng lượng của hệ điện tử [9].

1.1.2. Khái quát về một số loại thuốc nhuộm

Hiện nay dạng phức kim loại không còn sử dụng nhiều do nước thải sau khi nhuộm chứa hàm lượng lớn các kim loại nặng gây ô nhiễm môi trường

nghiêm trọng. Thuốc nhuộm dạng hữu cơ mang màu hiện rất phổ biến trên thị trường.

Tùy theo cấu tạo, tính chất và phạm vi sử dụng của chúng mà người ta chia thuốc nhuộm thành các nhóm khác nhau. Ở nước ta hiện nay, thuốc nhuộm thương phẩm vẫn chưa được sản xuất, tất cả các loại thuốc nhuộm đều phải nhập của các hãng sản xuất thuốc nhuộm trên thế giới.

Có hai cách để phân loại thuốc nhuộm:

- Phân loại thuốc nhuộm theo cấu trúc hoá học: thuốc nhuộm trong cấu trúc hoá học có nhóm azo, nhóm antraquinon, nhóm nitro,...
- Phân loại theo lớp kỹ thuật hay phạm vi sử dụng: ưu điểm của phân loại này là thuận tiện cho việc tra cứu và sử dụng, người ta đã xây dựng từ điển thuốc nhuộm. Từ điển thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi trên thế giới, trong đó mỗi loại thuốc nhuộm có chung tính chất kỹ thuật được xếp trong cùng lớp như: nhóm thuốc trực tiếp, thuốc axit, thuốc hoạt tính... Trong mỗi lớp lại xếp theo thứ tự gam màu lần lượt từ vàng da cam, đỏ, tím, xanh lam, xanh lục, nâu và đen. Sau đây là một số nhóm thuốc nhuộm thường dùng ở Việt Nam [17].

1.1.2.1. Thuốc nhuộm trực tiếp

Thuốc nhuộm trực tiếp hay còn gọi là thuốc nhuộm tự bắt màu là những hợp chất màu hoà tan trong nước, có khả năng tự bắt màu vào một số vật liệu như: các tơ xenlulozơ, giấy... nhờ các lực hấp phụ trong môi trường trung tính hoặc môi trường kiềm. Tuy nhiên, khi nhuộm màu đậm thì thuốc nhuộm trực tiếp không còn hiệu suất bắt màu cao, hơn nữa trong thành phần có chứa gốc azo (- N = N -), đây là loại hợp chất hữu cơ độc hại nên hiện nay loại thuốc này không còn được khuyến khích sử dụng nhiều. Mặc dù vậy, do thuốc nhuộm trực tiếp dễ sử dụng và rẻ nên vẫn được đa số các cơ sở nhỏ lẻ từ

các làng nghề truyền thống sử dụng để nhuộm các loại vải, sợi để bắt màu như tơ, lụa, cotton...

1.1.2.2. Thuốc nhuộm axit

Theo cấu tạo hoá học thuốc nhuộm axit đều thuộc nhóm azo, một số là dẫn xuất của antraquinon, triarylmethan, xanten, azin và quinophtalic, một số có thể tạo phức với kim loại. Các thuốc nhuộm loại này thường sử dụng để nhuộm trực tiếp các loại sợi động vật tức là các nhóm xơ sợi có tính bazơ như len, tơ tằm, sợi tổng hợp polyamid trong môi trường axit.

1.1.2.3. Thuốc nhuộm hoạt tính

Thuốc nhuộm hoạt tính là những hợp chất màu mà trong phân tử của chúng có chứa các nhóm nguyên tử có thể thực hiện liên kết hoá trị với vật liệu nói chung và xơ dệt nói riêng trong quá trình nhuộm. Dạng công thức hoá học tổng quát của thuốc nhuộm hoạt tính là: S — R — T — X

Trong đó:

S: là các nhóm — SO₃Na, — COONa, — SO₂CH₃.

R: phần mang màu của phân tử thuốc nhuộm, quyết định màu sắc, những gốc mang màu này thường là monoazo và diazo, gốc thuốc nhuộm axit antraquinon, hoàn nguyên đa vòng ...

T: nhóm nguyên tử phản ứng, làm nhiệm vụ liên kết giữa thuốc nhuộm với xơ và có ảnh hưởng quyết định đến độ bền của liên kết này, đóng vai trò quyết định tốc độ phản ứng nucleofin.

X: nhóm nguyên tử phản ứng, trong quá trình nhuộm nó sẽ tách khỏi phân tử thuốc nhuộm, tạo điều kiện để thuốc nhuộm thực hiện phản ứng hoá học với xơ.

Mức độ không gắn màu của thuốc nhuộm hoạt tính tương đối cao, khoảng 30%, có chứa gốc halogen hữu cơ (hợp chất AOX) nên làm tăng tính

độc khi thải ra môi trường. Hơn nữa hợp chất này có khả năng tích lũy sinh học, do đó gây nên tác động tiềm ẩn cho sức khỏe con người và động vật.

1.1.2.4. Thuốc nhuộm bazơ

Thuốc nhuộm bazơ là những hợp chất màu có cấu tạo khác nhau, hầu hết chúng là các muối clorua, oxalat hoặc muối kép của bazơ hữu cơ.

1.1.2.5. Thuốc nhuộm hoàn nguyên

Được dùng chủ yếu để nhuộm chỉ, vải, sợi bông, lụa visco. Thuốc nhuộm hoàn nguyên phần lớn dựa trên hai họ màu indigoit và antraquinon. Các thuốc nhuộm hoàn nguyên thường không tan trong nước, kiềm nên thường phải sử dụng các chất khử để chuyển về dạng tan được (thường là dung dịch NaOH + Na₂S₂O₃ ở 50 – 60⁰C). Ở dạng tan được này, thuốc nhuộm hoàn nguyên khuếch tán vào xơ.

1.1.2.6. Thuốc nhuộm lưu huỳnh

Thuốc nhuộm lưu huỳnh là những hợp chất màu chứa nguyên tử lưu huỳnh trong phân tử thuốc nhuộm ở các dạng - S - , - S - S - , - SO - , - S_n -. Trong nhiều trường hợp, lưu huỳnh nằm trong các dị vòng như: tiazol, tiazin, tiantren và vòng azin. Thuốc nhuộm nhóm này rất phức tạp, đến nay vẫn chưa xác định được chính xác cấu tạo tổng quát của chúng.

1.1.2.7. Thuốc nhuộm phân tán

Là những chất màu không tan trong nước, phân bố đều trong nước dạng dung dịch huyền phù, thường được dùng nhuộm xơ kị nước như xơ axetat, polyamit, polyeste, polyacrilonitrin. Phân tử thuốc nhuộm có cấu tạo từ gốc azo (- N = N -) và antraquinon có chứa nhóm amin tự do hoặc đã bị thay thế (- NH₂, - NHR , - NR₂ , - NH - CH₂ - OH) nên thuốc nhuộm dễ dàng phân tán vào nước. Mức độ gắn màu của thuốc nhuộm phân tán đạt tỉ lệ cao (90 - 95 %) nên nước thải không chứa nhiều thuốc nhuộm và mang tính axit.

1.1.2.8. Thuốc nhuộm azo không tan

Thuốc nhuộm azo không tan còn có tên gọi khác như thuốc nhuộm lạnh, thuốc nhuộm đá, thuốc nhuộm naptol, chúng là những hợp chất có chứa nhóm azo trong phân tử nhưng không có mặt các nhóm có tính tan như $-SO_3Na$, $-COONa$ nên không hoà tan trong nước.

1.1.2.9. Thuốc nhuộm pigment

Pigment là những hợp chất có màu, có đặc điểm chung là không tan trong nước do phân tử không chứa các nhóm có tính tan ($-SO_3H$, $-COOH$) hoặc các nhóm này bị chuyển về dạng muối bari, canxi không tan trong nước.

Thuốc nhuộm này phải được gia công đặc biệt để khi hoà tan trong nước nóng nó phân bố trong dung dịch như một thuốc nhuộm thực sự và bắt màu lên xơ sợi theo lực hấp phụ vật lý.

1.1.2.10. Các chất ô nhiễm chính trong nước thải dệt nhuộm

Các chất ô nhiễm chủ yếu có trong nước thải dệt nhuộm là các chất hữu cơ khó phân hủy, thuốc nhuộm, chất hoạt động bề mặt, các hợp chất halogen hữu cơ, muối trung tính làm tăng tổng hàm lượng chất rắn, nhiệt độ cao và pH của nước thải cao do lượng kiềm lớn. Trong đó, thuốc nhuộm là thành phần khó xử lý nhất, đặc biệt là thuốc nhuộm azo - loại thuốc nhuộm được sử dụng phổ biến nhất hiện nay, chiếm tới 60 - 70 % thị phần [14, 20]. Thông thường, các chất màu có trong thuốc nhuộm không bám dính hết vào sợi vải trong quá trình nhuộm mà còn lại một lượng dư nhất định tồn tại trong nước thải. Lượng thuốc nhuộm dư sau công đoạn nhuộm có thể lên đến 50 % tổng lượng thuốc nhuộm được sử dụng ban đầu [20, 22]. Đây chính là nguyên nhân làm cho nước thải dệt nhuộm có độ màu cao và nồng độ chất ô nhiễm lớn.

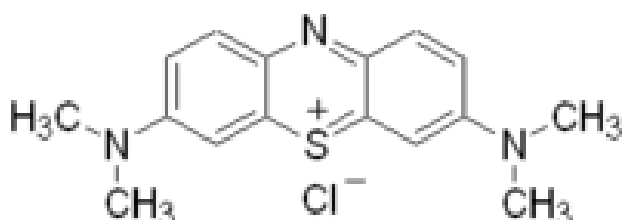
1.2. Giới thiệu chung về xanh metylen và metyl da cam

1.2.1. Xanh metylen

Cấu trúc hóa học, đặc tính [13]

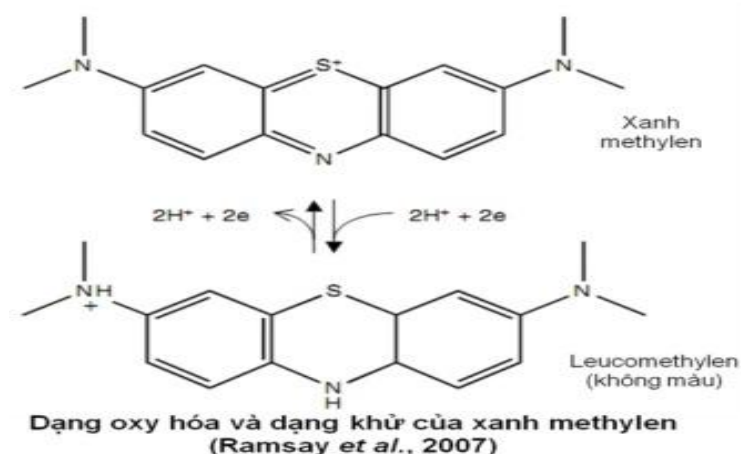
Công thức phân tử: $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$

Công thức cấu tạo:



Phân tử gam: 319,85 g/mol; Nhiệt độ nóng chảy: 100 - 110 °C.

Xanh metylen (MB) là một chất màu thuộc họ thiôzin, phân ly dưới dạng cation (MB^+). Một số tên gọi khác như là tetramethylthionine chlorhydrate, methylene blue, glutylene, methylthioninium chloride. Đây là một hợp chất có màu xanh đậm và ổn định ở nhiệt độ phòng. Dạng dung dịch 1% có pH từ 3 - 4,5. Xanh metylen đối kháng với các loại hóa chất mang tính oxy hóa và khử, kiềm, dichromate, các hợp chất của iod. Khi phân hủy sẽ sinh ra các khí độc như: Cl_2 , NO, CO, SO_2 , CO_2 , H_2S . Xanh metylen nguyên chất 100% dạng bột hoặc tinh thể. Xanh metylen có thể bị oxy hóa hoặc bị khử và mỗi phân tử của xanh metylen bị oxy hóa và bị khử khoảng 100 lần/giây. Quá trình này làm tăng tiêu thụ oxy của tế bào.



Trong hóa học phân tích, xanh metylen được sử dụng như một chất chỉ thị với thế oxy hóa khử tiêu chuẩn là 0,01V. MB đã được sử dụng làm chất chỉ thị để phân tích một số nguyên tố tho phương pháp động học.

Ứng dụng

Xanh metylen là một hóa chất được sử dụng rộng rãi trong các ngành nhuộm vải, nilon, da, gỗ; sản xuất mực in; trong xây dựng như để kiểm nghiệm đánh giá chất lượng bê tông và vữa; và được sử dụng trong y học. Trong thủy sản, xanh methylen được sử dụng vào giữa thế kỉ 19 trong việc điều trị các bệnh về vi khuẩn, nấm và kí sinh trùng. Ngoài ra, xanh methylen cũng được cho là hiệu quả trong việc chữa bệnh máu nâu do Met-hemoglobin quá nhiều trong máu. Bệnh này thể hiện dạng hemoglobin bất thường trong máu làm cho việc vận chuyển oxy trong máu khó khăn. Những hợp chất có thể gây ra hiện tượng trên có thể do sử dụng kháng sinh, hàm lượng NO_2^- , NO_3^- trong nước và dư lượng thuốc bảo vệ thực vật.

Ảnh hưởng đến môi trường sinh thái

Xanh metylen hấp thu rất mạnh bởi các loại đất khác nhau. Trong môi trường nước, xanh metylen bị hấp thu vào vật chất lơ lửng và bùn đáy ao và không có khả năng bay hơi ra ngoài môi trường nước ở bề mặt nước. Khi ước lượng chỉ số tích lũy sinh học, Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (EPA) cho rằng xanh methylen không có sự tích lũy sinh học trong thủy sinh vật (giá trị $\text{BCF} = 1,5$).

Nếu thải metylen vào trong không khí, xanh methylen sẽ tồn tại cả dạng hơi và bụi lơ lửng. Dạng hơi sẽ bị phân hủy do sự phản ứng quang phân với các gốc oxy hóa $[\text{OH}]$, thời gian bán hủy khoảng 2 giờ. Sự quang phân trực tiếp cũng diễn ra. Đối với dạng hạt lơ lửng có thể loại bỏ vật lý bởi quá trình phân hủy.