

OXY HÓA DỊ THỂ XANH METHYLEN VỚI XÚC TÁC SẮT MANG TRÊN THAN HOẠT TÍNH

HETEROGENEOUS OXIDATION OF METHYLENE BLUE WITH IRON SUPPORTED ON ACTIVATED CARBON

Nguyễn Mạnh Hà*, Trần Quang Hải, Vũ Thị Xuân,
Đông Phương Anh, Phạm Thị Thảo, Nguyễn Thị Thanh Thảo

TÓM TẮT

Quá trình oxy hóa Fenton dị thể trên cơ sở sắt mang trên than hoạt tính thương mại (Fe/AC) được sử dụng để phân hủy phẩm màu xanh methylen (MB). Chất xúc tác được chế tạo bằng cách ngâm tẩm than hoạt tính với tiền chất và biến tính bằng cách nung. Tính chất xúc tác được đặc trưng bởi phổ nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM-EDX). Hoạt tính của xúc tác được đánh giá qua quá trình oxy hóa xanh methylen, ảnh hưởng của các thông số (pH, nồng độ H_2O_2 , thời gian và lượng xúc tác) được nghiên cứu.

Từ khóa: Fenton dị thể, than hoạt tính, xanh methylen, Fe, H_2O_2 .

ABSTRACT

The oxidation of heterogeneous Fenton based on iron supported on the commercial activated carbon (Fe/AC) is used to decompose methylene blue (MB). The preparing of catalysts was implemented by the impregnating activated carbon with agents and followed by a calcination to modify the catalysts. The catalysts was characterized by XRD, SEM-EDX methods. Catalytic activities were evaluated through the oxidation of methylene blue (MB), the effects of parameters such as pH, the contents of catalysts, H_2O_2 and time on the yield of the oxidation process were investigated.

Keywords: heterogeneous Fenton, activated carbon, methylene blue, Fe, H_2O_2 .

Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: nmhacnh@gmail.com

Ngày nhận bài: 08/01/2019

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 02/5/2019

Ngày chấp nhận đăng: 20/12/2019

1. MỞ ĐẦU

Nước thải từ quá trình dệt nhuộm chứa lượng lớn các hợp chất hữu cơ độc hại như thuốc nhuộm, chất hoạt động bề mặt, kim loại, muối và các chất hợp chất hữu cơ bền (Persistent Organic Pollutants - POPs). Nước thải dệt nhuộm nếu không được xử lý, thải vào môi trường có thể phá hủy đời sống của thủy sinh vật và con người [1,2].

Quá trình Fenton là một quá trình oxy hóa tiên tiến đã được sử dụng rộng rãi để xử lý ô nhiễm các chất hữu cơ [3]. Các gốc hydroxyl ($\cdot OH$) được tạo ra rất hiệu quả trong việc phân hủy các chất hữu cơ bởi khả năng oxy hóa mạnh. Quá trình Fenton đồng thể có một số nhược điểm như việc tách xúc tác khỏi quá trình là rất khó khăn, sau phản ứng tạo ra lượng bùn sắt gây ô nhiễm đến chất lượng nước thải [4]. Để

khắc phục các nhược điểm trên, các nghiên cứu đã sử dụng các chất xúc tác Fenton đồng thể mang trên chất mang, tạo thành chất xúc tác dị thể, dễ dàng tách khỏi dung dịch sau phản ứng như các xúc tác CS-Fe [5], Fe-Y zeolites [6]...

Than hoạt tính với các tính chất như diện tích bề mặt riêng lớn, có độ bền cơ học, khả năng thu hồi, tái sử dụng và đặc biệt độ bền hóa học cao trong các môi trường axit hoặc bazơ. Nhờ đó, than hoạt tính đã được sử dụng làm chất mang xúc tác trong nhiều phản ứng [7].

Trong nghiên cứu này, xúc tác dị thể sắt mang trên than hoạt tính (Fe/AC) đã được tổng hợp và sử dụng cho quá trình phân hủy thuốc nhuộm xanh methylen (MB).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Than hoạt tính gáo dừa có nguồn gốc từ Trà Bắc, Việt Nam. Trước khi đem chế tạo vật liệu, than được rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy khô ở $100^\circ C$ trong 48 giờ và được nghiền đến kích thước $<0,1 mm$. Các hóa chất $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (98%), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (98%), H_2O_2 30%, xanh methylen có nguồn gốc Trung Quốc.

2.2. Chế tạo xúc tác

100ml $FeCl_3$ 0,04M, 100ml $FeSO_4$ 0,16M, 10g than hoạt tính cho vào cốc thủy tinh 500ml khuấy đều. Cho từ từ dung dịch NaOH 1M đến pH = 12, tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 30 phút, sau đó ngâm hỗn hợp trong 8 giờ. Lọc lấy kết tủa, sấy trong 5 giờ ở $100^\circ C$. Nung kết tủa đã sấy ở $500^\circ C$ trong 3 giờ, thu được vật liệu biến tính sắt mang trên than hoạt tính (Fe/AC).

2.3. Đặc trưng tính chất của xúc tác

Phổ nhiễu xạ tia X được đo trên máy D8 Advance (Bruker) với góc quét 2θ từ $5-80^\circ$, với bức xạ K α của anot Cu có $\lambda = 0,154056 nm$ tại Phòng thí nghiệm lọc Hóa dầu và vật liệu xúc tác, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Ảnh kính hiển vi điện tử (SEM-EDX) được chụp trên máy Field Emission Scanning Electron Microscope S-4800, Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

2.4. Quá trình oxy hóa Fenton dị thể xanh methylen

Quá trình oxy hóa Fenton dị thể MB trong dung dịch bởi xúc tác Fe/AC được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Các chất được cho vào bình tam giác 250mL chứa 100mL dung dịch MB nồng độ 50mg/l, thời gian phản ứng bắt đầu được tính

khi bổ sung H₂O₂ vào bình. Các yếu tố ảnh hưởng bao gồm: lượng xúc tác so với thể tích dung dịch xanh methylen (500-2000mg/l); pH (4-9); nồng độ H₂O₂ (0,005-0,5M); được thực hiện để xác định các điều kiện thích hợp cho việc phân hủy MB. Mẫu được lấy ra, đo mật độ quang của dung dịch ở bước sóng 666nm trên máy G10S UV-Vis Spectrophotometer, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội. Từ giá trị mật độ quang tính hiệu suất phân hủy MB theo công thức:

$$H\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Trong đó:

H%: hiệu suất phân hủy MB

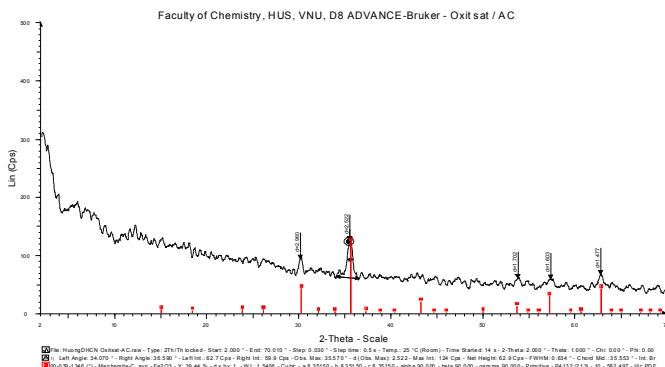
C_t: nồng độ mol/L của MB còn lại sau thời gian t phút

C₀: nồng độ mol/L của MB ban đầu chưa xử lý

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

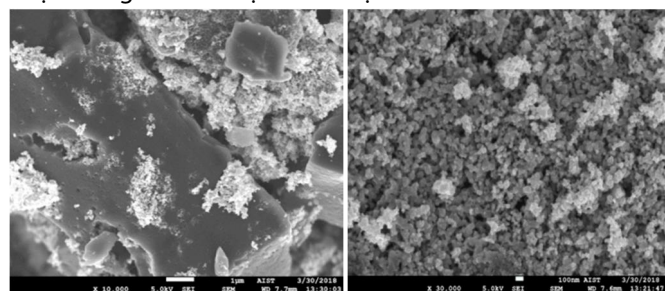
3.1. Đặc trưng tính chất xúc tác

Kết quả phổ XRD của xúc tác Fe/AC được thể hiện trên hình 1. Từ kết quả nhận thấy, trên phổ đồ xuất hiện các pic ở 30,1°; 35,8°; 57,1° và 62,6° góc 2-theta, đây là pic đặc trưng cho sự tồn tại của Fe₃O₄ [8]. Mặt khác, giai đoạn nung kết tủa hydroxit sắt cùng với than hoạt tính ở 500°C, sản phẩm Fe₂O₃ sinh ra một phần bị C khử thành FeO [10]. Do vậy, có thể khẳng định dạng tồn tại của sắt oxit trên than hoạt tính chủ yếu là Fe₃O₄.



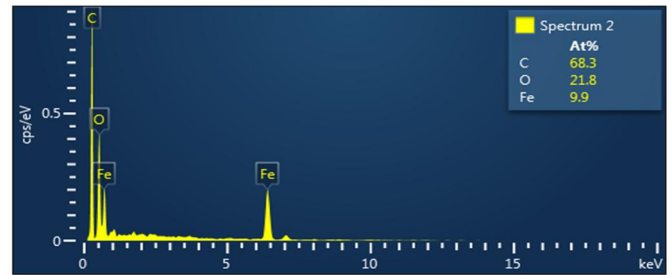
Hình 1. Phổ XRD của mẫu xúc tác

Hình 2 là kết quả ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của xúc tác. Từ hình ảnh cho thấy, các phân tử Fe₃O₄ xốp đã được mang trên bề mặt than hoạt tính.



Hình 2. Ảnh SEM của xúc tác

Kết quả EDX trên hình 3, cho thấy trong thành phần của xúc tác Fe/AC ngoài sự có mặt của C và O với tỷ lệ lớn còn có sự xuất hiện của nguyên tố Fe với hàm lượng là 9,9%.

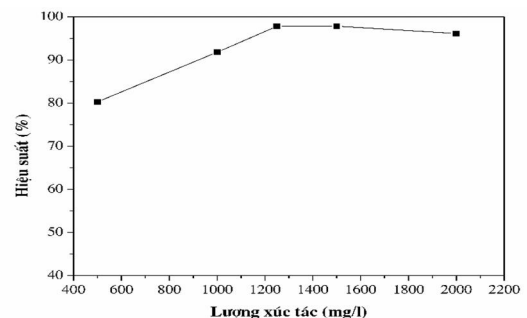


Hình 3. Phổ EDX của mẫu xúc tác

3.2. Nghiên cứu quá trình oxy hóa xanh methylen

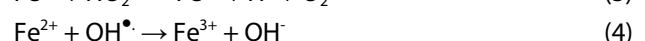
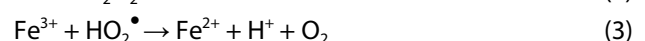
3.2.1. Ảnh hưởng của lượng xúc tác

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của lượng xúc tác tới hiệu suất phân hủy MB được trình bày trên hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của lượng xúc tác tới hiệu suất phân hủy xanh methylen ([MB]=50mg/l; [H₂O₂]=0,3M; pH =7, thời gian 60 phút)

Kết quả cho thấy, khi tăng lượng xúc tác từ 500mg/l lên 1250mg/l, hiệu suất phân hủy MB tăng từ 80,30% lên 97,85%, tiếp tục tăng lượng xúc tác từ 1250mg/l lên đến 2000mg/l thì hiệu suất phân hủy MB hầu như không thay đổi. Điều này, có thể được giải thích do mối tương quan giữa tốc độ của các phản ứng [5, 11]:

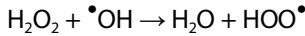


Khi tăng lượng xúc tác dẫn đến tăng hàm lượng Fe³⁺, Fe²⁺ trong dung dịch ở phản ứng (1), (2), từ đó làm tăng lượng gốc [•]OH theo phản ứng (2), dẫn đến tăng hiệu quả quá trình oxy hóa MB. Tuy nhiên, khi lượng xúc tác tăng đã đủ lớn thì một phần lượng gốc tự do [•]OH sẽ bị tiêu thụ với Fe²⁺ ở phản ứng (4) và dẫn đến không làm tăng hiệu suất oxy hóa MB. Do vậy, lượng xúc tác thích hợp cho quá trình oxy hóa MB lớn hơn 1250mg/l.

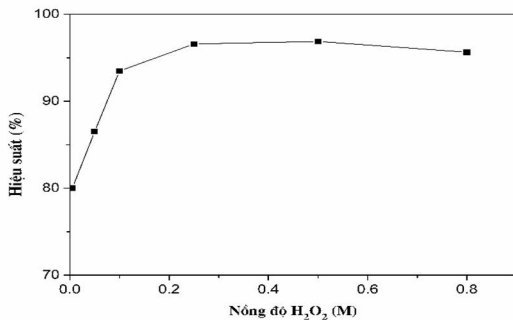
3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ tới hiệu suất oxy hóa MB được trình bày trên hình 5.

Kết quả cho thấy, khi tăng nồng độ H₂O₂ làm hiệu suất phân hủy phẩm nhuộm MB tăng lên, hiệu suất phân hủy MB đạt 96,6% với nồng độ H₂O₂ là 0,25M, tiếp tục tăng nồng độ H₂O₂ thì hiệu suất phân hủy MB giảm nhẹ. Điều này có thể được giải thích là khi dư thừa H₂O₂ sẽ tạo ra gốc [•]OOH theo phản ứng:



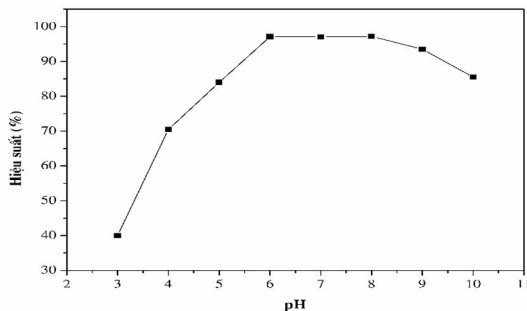
Tính oxy hóa của gốc $\cdot OOH$ yếu hơn so với gốc $\cdot OH$, dẫn đến sự giảm nhẹ hiệu suất oxy hóa MB [5,6]. Do vậy, nồng độ H_2O_2 thích hợp cho quá trình phân hủy MB lớn hơn 0,25M.



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 tới hiệu suất phân hủy xanh methylen ([MB] = 50mg/l; pH = 7, lượng xúc tác 1250mg/l, thời gian 60 phút)

3.2.3. Ảnh hưởng của pH

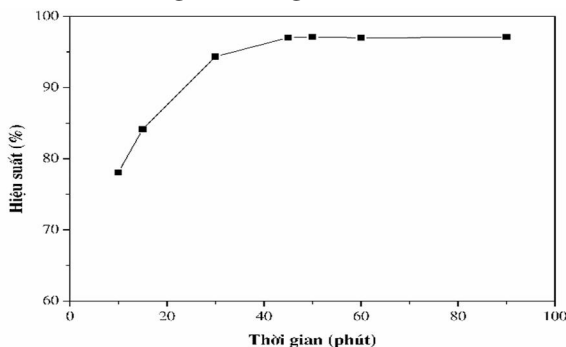
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH tới hiệu suất phản ứng phân hủy MB được trình bày trên hình 6.



Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy xanh methylen ([MB]=50mg/l; [H₂O₂] = 0,3M; lượng xúc tác 1250mg/l, thời gian 60 phút)

Sự phân hủy MB tăng khi pH tăng từ 4 đến 6, điều này có thể được giải thích là ở khoảng pH này có sự tạo thành của phức Fe^{2+} với nước ($Fe(H_2O)_6^{2+}$) làm phản ứng của Fe^{2+} với H_2O_2 chậm hơn dẫn đến làm giảm sự hình thành các gốc hoạt động hydroxyl và làm giảm khả năng phân hủy MB. Sự phân hủy MB cũng giảm khi pH > 8, do trong dung dịch xuất hiện kết tủa $Fe(OH)_3$ làm ngăn cản sự tái sinh của ion Fe^{2+} [9]. Do vậy, khoảng pH = 6 - 8 thích hợp cho sự phân hủy MB.

3.2.4. Ảnh hưởng của thời gian



Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phân hủy xanh methylen ([MB]=50mg/l; [H₂O₂] = 0,3M; pH = 7, lượng xúc tác 1250mg/l)

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất phân hủy MB được trình bày trên hình 7.

Kết quả cho thấy, khi tăng thời gian oxy hóa đến 45 phút, hiệu suất phân hủy MB tăng, tiếp tục tăng thời gian thì hiệu suất phân hủy MB hầu như không thay đổi. Do vậy, thời gian thích hợp để phân hủy MB lớn hơn 45 phút.

4. KẾT LUẬN

Xúc tác Fe/AC đã được tổng hợp thành công và được đặc trưng bởi các phương pháp XRD, SEM- EDX dạng tồn tại là Fe_3O_4 . Xúc tác được sử dụng cho quá trình Fenton hóa dị thể phân hủy xanh methylen ở các điều kiện thích hợp: lượng xúc tác 1250mg/l, pH = 6 - 8, nồng độ H_2O_2 là 0,25M, thời gian 45 phút với hiệu suất phân hủy lên đến trên 97%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. R. Aplin, T.D. Waite, 2000. *Comparison of three advance oxidation processes for degradation of textile dyes*. Water Science & Technology, 42, 345-354.
- [2]. Tian SH, Zhang JL, Chen J, Kong LJ, Lu J, Ding FC, et al., 2013. *Fe₂(MoO₄)₃ as an effective photo-Fenton-like catalyst for the degradation of anionic and cationic dyes in a wide pH range*. Ind Eng Chem Res, 52, 13333-41.
- [3]. Perez M, Torrades F, Garcia-Hortal JA, Domenech X, Peral J., 2002. *Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions*. Appl Catal B-Environ, 36, 63-74.
- [4]. Duesterberg CK, Mylon SE, Waite TD., 2008. *pH effect on Iron-catalyzed oxidation using Fenton's reagent*. Environ Sci Technol, 42, 8522-7.
- [5]. Mengfan Gao, Duoduo Zhang, Wenyun Li, Jiali Chang, Qingwen Lin, Dandan Xu, Hongzhu Ma, 2016. *Degradation of methylene blue in a heterogeneous Fenton reaction catalyzed by chitosan crosslinked ferrous complex*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 000, 1-7.
- [6]. Neamtu M, Catrinescu C, Kettrup A., 2004. *Effect of dealumination of iron (III)-exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide*. Appl Catal B-Environ, 51, 149-57.
- [7]. Vũ Thị Thu Hà, 2016. *Graphen và các xúc tác kim loại trên chất mang graphen*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- [8]. Thi Dung Nguyen, Ngọc Hoa Phan, Manh Huy Do, Kim Tham Ngo, 2011. *Magnetic Fe₂MO₄ (M: Fe, Mn) Activated carbons: Fabrication characterization and heterogenous Fenton oxidation of methyl orange*. Journal of Hazardous Materials 185, 653-661.
- [9]. Wang Q, Tian SL, Ning P., 2014. *Degradation mechanism of methylene blue in a heterogeneous Fenton-like reaction catalyzed by ferrocene*. Ind Eng Chem Res, 53, 643-9.
- [10]. Xian Zhang, Yaxin Li, Guiying Li and Changwei Hu, 2015. *Preparation of Fe/activated carbon directly from rice husk pyrolytic carbon and its application in catalytic hydroxylation of phenol*. RSC Adv., 5, 4984-4992.
- [11]. S. Karthikeyan, A. Titus, A. Gnanamani, A.B. Mandal, G. Sekaran, 2011. *Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes*. Desalination, 281 438-445.

AUTHORS INFORMATION

Nguyen Manh Ha, Tran Quang Hai, Vu Thi Xuan, Dong Phuong Anh, Pham Thi Thao, Nguyen Thi Thanh Thao

Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry