

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH DIATOMIT PHÚ YÊN BẰNG LƯỠNG OXIT SẮT-MANGAN, ỨNG DỤNG PHÂN HỦY METHYL ORANGE (MO) TRONG HỆ FENTON DỊ THỂ

Hồ Văn Minh Hải^{1,*}, Đặng Xuân Tín¹, Trần Thiện Trí², Võ Châu Ngọc Anh³

¹Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

²Trường PTTH Nguyễn Chí Thanh, Tp Pleiku, Gia Lai

³Trường Đại học Y Dược, Đại học Huế

*Email: minhhai061186@gmail.com

Ngày nhận bài: 02/3/2020; ngày hoàn thành phản biện: 5/3/2020; ngày duyệt đăng: 02/4/2020

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày quá trình tổng hợp vật liệu biến tính diatomit Phú Yên bằng lưỡng oxit sắt-mangan (Fe-Mn/D63) sử dụng phương pháp oxi hóa khử KMnO_4 và FeSO_4 trong môi trường pH bằng 6. Các tính chất hóa-lý của diatomit Phú Yên và vật liệu biến tính diatomit được phân tích, đặc trưng bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), tán xạ năng lượng tia X (EDX), phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS). Kết quả cho thấy, diatomit Phú Yên có thành phần hóa học chủ yếu là silic, nhôm và lượng lớn oxit sắt có cấu trúc vô định hình. Lớp lưỡng oxit sắt-mangan có trạng thái đa hóa trị đã được phân tán đồng đều trên bề mặt diatomit. Hoạt tính xúc tác của vật liệu biến tính được đánh giá qua khả năng ứng dụng xúc tác phân hủy methyl orange (MO) trong hệ Fenton dị thể với khoảng pH lớn từ 2 đến 9 trong điều kiện chiếu UV và có sự hiện diện H_2O_2 .

Từ khóa: Diatomit Phú Yên; lưỡng oxit sắt-mangan; xúc tác phân hủy Fenton dị thể methyl orange.

1. GIỚI THIỆU

Diatomit ($\text{SiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$) là loại khoáng tự nhiên có cấu trúc mao quản với thành phần chủ yếu là oxit silic và nhiều khoáng chất khác, trong đó các dạng khoáng sắt tồn tại như là tạp chất chính. Tùy theo vị trí địa lý và điều kiện hình thành, các loại diatomit có cấu trúc và thành phần khác nhau [1], [2]. Diatomit có cấu trúc xốp và hệ thống mao quản trung bình đan xen vi mao quản, vì vậy vật liệu này được sử dụng là chất hấp phụ và chất mang xúc tác trong các phản ứng hydro hoá, phản ứng oxi hoá [3.] Ngoài ra, diatomit được sử dụng rộng rãi làm chất cách âm và cách nhiệt [4]. Ở Việt Nam, khoáng diatomit được phân bố chủ yếu ở cao nguyên Vân Hòa (Tuy An,

Tuy Hòa, Phú Yên) với 2 đến 5 thân khoáng với độ dày từ vài mét đến hàng chục mét [5]. Trong những năm gần đây, các nghiên cứu trong nước cũng như trên thế giới về lĩnh vực xúc tác và hấp phụ phần lớn tập trung vào biến tính các vật liệu vô cơ tự nhiên như diatomit, zeolit, bentonit, đất sét...[6]. Bằng cách gắn lên bề mặt của chúng những nhóm chức vô cơ hay hữu cơ hoạt động, vật liệu này tạo thành các composit có tính năng xúc tác và hấp phụ vô cùng đa dạng [7], [8], [9].

Đặc biệt, sử dụng lưỡng oxit kim loại sắt-mangan biến tính trên bề mặt diatomit làm tâm xúc tác cho phản ứng phân hủy chất màu hữu cơ hệ Fenton như là một dạng chất xúc tác thân thiện với môi trường. Các tâm xúc tác sắt và mangan trong mạng lưới silic của diatomit đóng vai trò như chất tạo gốc tự do OH^\bullet khi có sự hiện diện của H_2O_2 và được tăng cường bằng việc chiếu xạ UV. Ngoài ra, vật liệu xúc tác này với khoảng hoạt động trong vùng pH rộng, không tạo ra các tạp chất có thể khắc phục các hạn chế của Fenton đồng thể [10], [11]. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu biến tính vật liệu diatomit Phú Yên bằng lưỡng oxit sắt-mangan được tổng hợp theo phương pháp oxi hóa khử sử dụng các tiền chất KMnO_4 và FeSO_4 trong môi trường pH bằng 6. Vật liệu sau khi biến tính được phân tích các đặc trưng bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), tán xạ năng lượng tia X (EDX), phổ quang điện tử tia X (XPS). Hoạt tính xúc tác trong hệ Fenton dị thể của vật liệu được đánh giá qua khả năng phân hủy methyl orange (MO) trong các điều kiện ảnh hưởng gồm nhiệt độ, hàm lượng H_2O_2 , nồng độ ban đầu của methyl orange.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Diatomit Phú Yên ược lấy từ quặng diatomit Tuy An, Tuy Hòa, tỉnh Phú Yên. Các hóa chất được sử dụng trong quá trình biến tính vật liệu diatomit và ứng dụng xúc tác phân hủy trong hệ Fenton dị thể là muối kali permanganat (KMnO_4 , $\geq 99\%$), muối sắt (II) sunfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$), methyl orange ($\geq 98\%$), hydro peroxit (H_2O_2 , $\geq 99\%$) được mua từ Guangzhou, Trung Quốc.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Thành phần pha và thành phần nguyên tố của vật liệu biến tính diatomit Phú Yên bằng lưỡng oxit sắt-mangan (Fe-Mn/D63) được xác định bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Bruker D8 Advance (Đức) và tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị Hitachi S4800 (Nhật Bản). Trạng thái oxi hóa của các oxit được xác định bằng phổ quang điện tử tia X (XPS) trên thiết bị ESCA La 250 (Nhật Bản).

Vật liệu Fe-Mn/D63 được tổng hợp dựa trên phản ứng oxi hóa khử KMnO_4 và FeSO_4 theo các công trình đã công bố trước đây [12]. Đầu tiên, 2,0 g diatomit Phú Yên được phân tán trong 7,5 mL dung dịch FeSO_4 0.075 M tạo thành hỗn hợp đồng nhất.

Sau đó, 7,5 mL dung dịch KMnO_4 0,025 M trong NaOH 0,1 M được đưa từ từ vào hỗn hợp trên, điều chỉnh pH hỗn hợp bằng 6 và tiến hành phản ứng trong 30 phút ở nhiệt độ thường. Chất bột thu được bằng cách gạn lọc và được rửa bằng nước cất cho đến khi dung dịch nước lọc trung tính. Cuối cùng, mẫu được sấy khô ở nhiệt độ $80\text{ }^\circ\text{C}$ trong 12 h trong lò sấy trước khi nung ở $350\text{ }^\circ\text{C}$ trong 3 giờ tạo thành vật liệu Fe-Mn/D63.

2.3. Khảo sát sự phân hủy methyl orange của vật liệu

Khả năng ứng dụng làm xúc tác trong hệ Fenton dị thể được đánh giá bằng sự phân hủy dung dịch màu methyl orange (MO). Quá trình thí nghiệm được thực hiện như sau: 0.05 g vật liệu được phân tán trong 100 mL dung dịch MO (trong nước cất nồng độ 10 ppm), 3 mL H_2O_2 30 %. Sau đó khảo sát khả năng phân hủy màu theo các chế độ như sau: (1) Phân hủy MO không dùng xúc tác. (2) Phân hủy MO khi có hiện diện chất xúc tác với các yếu tố ảnh hưởng: pH, hàm lượng H_2O_2 , nồng độ ban đầu của MO, nhiệt độ.

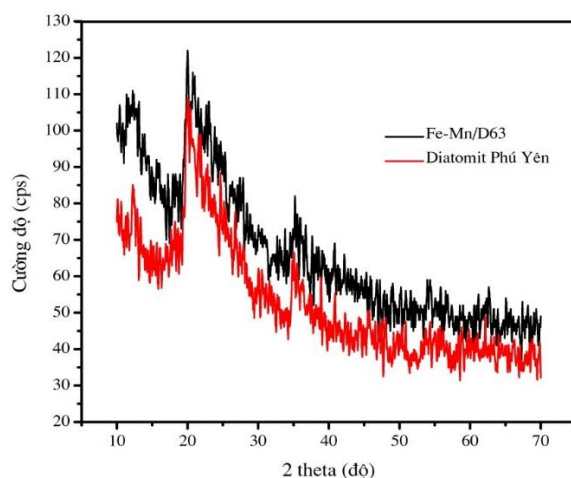
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu xúc tác

Bảng 1. Kết quả phân tích nguyên tố bằng phương pháp EDX của vật liệu diatomit Phú Yên và vật liệu biến tính Fe-Mn/D63

Ký hiệu mẫu	Al(%)	Si(%)	Ti(%)	Fe(%)	Mn(%)	Na(%)	CCK (*)
Diatomit Phú Yên	13,07	76,02	1,31	7,68	-	-	1,9
Fe-Mn/D63	10,48	76,36	0,39	9,36	1,31	-	2,1

(*) Các chất khác



Hình 1. Giản đồ XRD của diatomit Phú Yên và Fe-Mn/D63

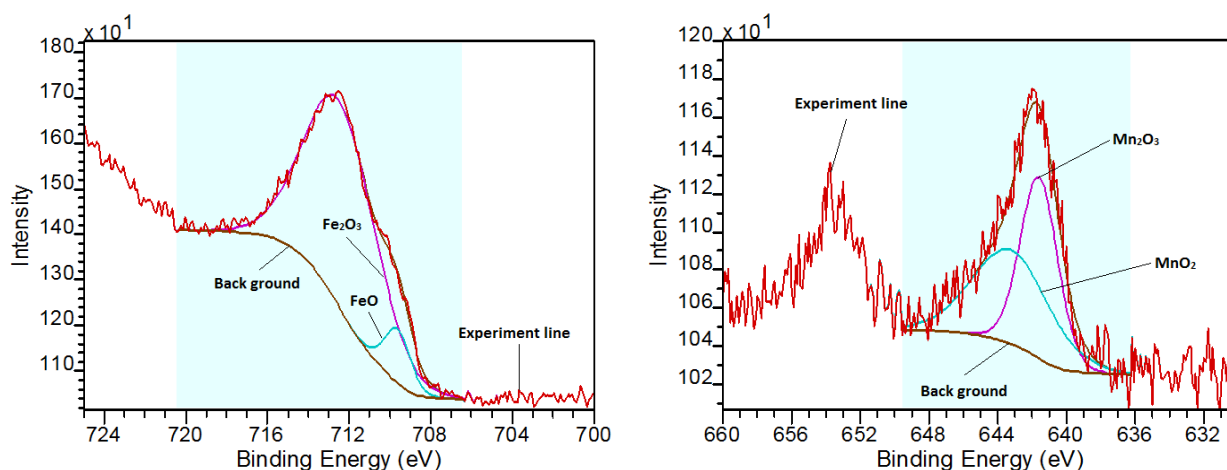
Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X các mẫu Diatomit Phú Yên và Fe-Mn/D63. Kết quả cho thấy, giản đồ XRD của hai loại vật liệu không có sự khác biệt đáng kể, có thể do các dạng oxit phân tán trên diatomit ở dạng vô định hình.

Thành phần nguyên tố của diatomit Phú Yên và vật liệu xúc tác được phân tích bằng phương pháp tán xạ tia X (EDX). Nguồn diatomit Phú Yên có thành phần chủ yếu là silic, nhôm, và chứa một lượng lớn tạp chất sắt (7.68 %) như trình bày ở bảng 1. Kết quả EDX của vật liệu Fe-Mn/D63 cho thấy, sản phẩm tạo thành gồm các nguyên tố silic, sắt, mangan với tỉ lệ mol Mn:Fe gần bằng 0.1. Điều này cho thấy, các oxit sắt và mangan phân bố đều trên bề mặt của diatomit

Trạng thái oxi hóa của vật liệu Fe-Mn/D63 được xác định bằng phổ XPS, quét từ 10 đến 1200 eV. Kết quả cho thấy các nguyên tố chủ yếu Fe, Si, Mn đều ược quan sát. Peak 2p Fe phân tích thành Fe(II) tại 707,5 eV và Fe(III) tại 710 eV và peak 2p Mn phân tích thành Mn(III) tại 639 eV và Mn(IV) tại 644 eV. Tỉ lệ của các trạng thái oxy hóa của các oxit được liệt kê ở bảng 2 và cho thấy Fe(II) chỉ bị oxi hóa một phần thành Fe(III). Trong khi đó Mn(VII) bị khử hành Mn(III). Phản ứng oxi hóa khử xảy ra khá hoàn toàn với 91% Fe(II) được chuyển thành Fe(III).

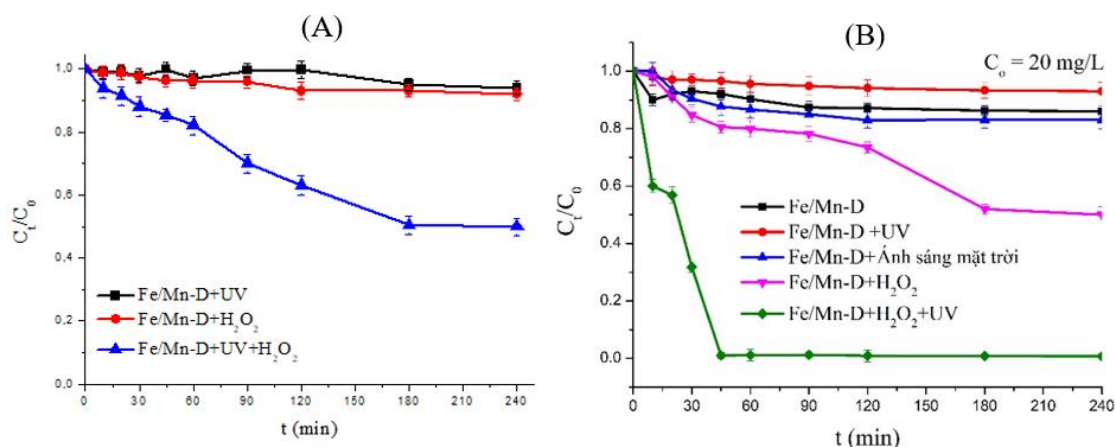
Bảng 2. Thành phần trạng thái oxy hoá của vật liệu Fe-Mn/D63

Ký hiệu mẫu	Fe ²⁺ (%)	Fe ³⁺ (%)	Mn ³⁺ (%)	Mn ⁴⁺ (%)
Fe-Mn/D63	8,82	91,18	48,35	51,65



Hình 2. Phổ XPS của Fe_{2p_{3/2}} và Mn_{2p_{3/2}} của mẫu Fe-Mn/D63

3.2. Nghiên cứu quá trình xúc tác trong hệ Fenton dị thể của vật liệu xúc tác Fe-Mn/D63



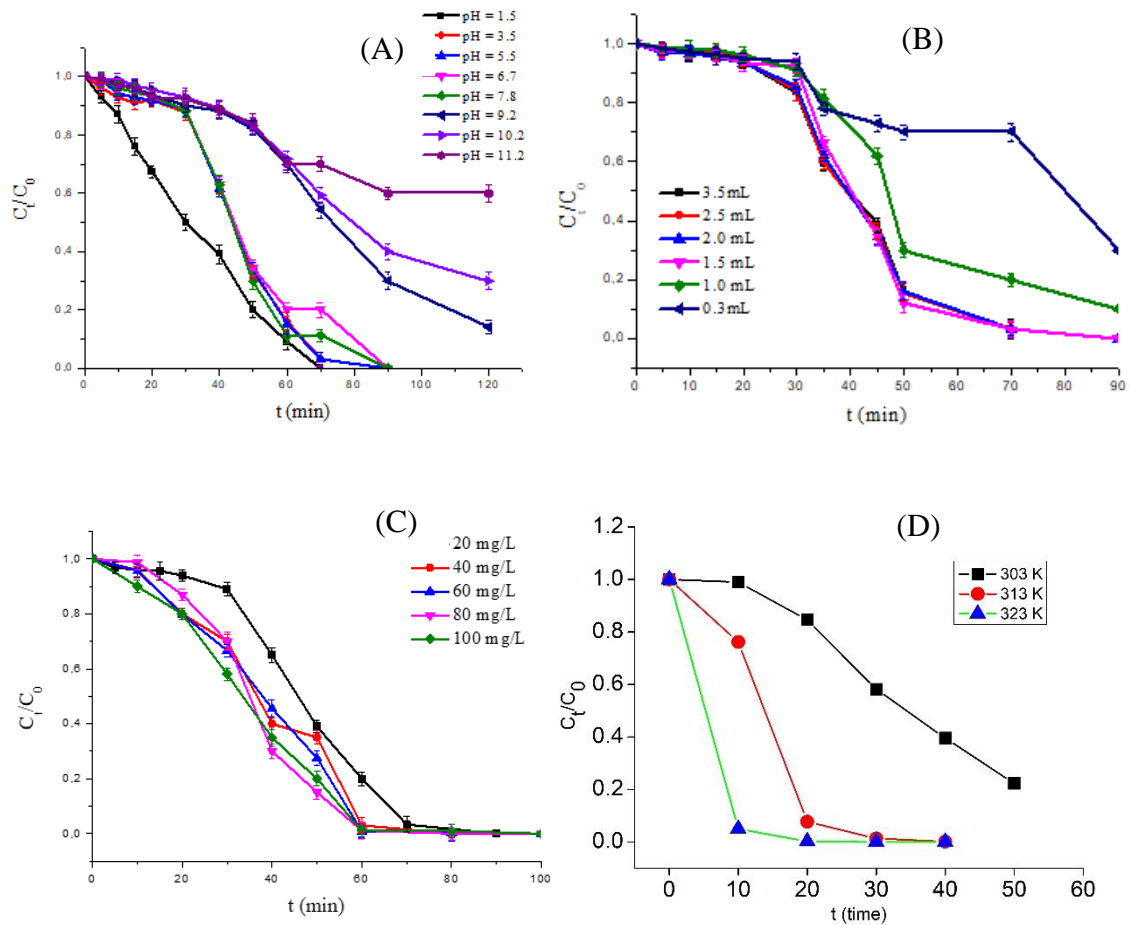
Hình 3. Quá trình phân hủy MO ở các điều kiện khác nhau: (A) không có xúc tác, (B) có xúc tác

Sự phân hủy MO dưới những điều kiện khác nhau được trình bày ở hình 3(A). Kết quả cho thấy MO bền với UV hay H₂O₂ trong điều kiện nghiên cứu. Tuy nhiên khi kết hợp với nhau hiệu suất phân hủy tăng lên đáng kể đến 50% sau 240 phút.

Sự phân hủy MO ở các điều kiện khác nhau khi có mặt Fe-Mn/D63 làm xúc tác được trình bày ở hình 3(B). Kết quả cho thấy MO phân hủy không đáng kể chỉ có 10% trong 240 phút. Tuy nhiên Fe-Mn/D63 thể hiện hoạt tính xúc cao khi có sự hiện diện của H₂O₂ như xúc tác Fenton dị thể trong đó gần 50 % MO đã bị phân hủy sau 240 phút. Điều đáng chú ý là khi chiếu thêm UV vào đã gia tăng đáng kể hoạt tính xúc tác và kết quả là MO đã bị phân hủy hoàn toàn sau 50 phút phản ứng. Sự phân hủy MO tăng nhanh do hiệu ứng cộng lực sự kết hợp của tia UV và xúc tác Fenton dị thể.

Ảnh hưởng pH đến quá trình phân hủy MO được trình bày ở hình 4(A). Ở pH=1.5, phản ứng xảy ra rất nhanh, trong khoảng 60 phút MO phân hủy hoàn toàn, đây cũng đặc trưng của hệ Fenton đồng thể. Khi pH tăng dần thì phản ứng tăng chậm lúc đầu sau đó nhanh dần. Khi pH lớn hơn 8 tốc độ phân hủy giảm dần điều này có thể do H₂O₂ không bền trong môi trường pH cao và khả năng oxi hóa các gốc tự do trong môi trường kiềm. Kết quả cũng cho thấy xúc tác này có thể sử dụng trong khoản pH rộng đây là ưu điểm so với hệ Fenton dị thể thường sử dụng trong môi trường pH rất thấp.

Nghiên cứu biến tính diatomit Phú Yên bằng lượng oxit sắt-mangan, ...



Hình 4. Động học phân hủy MO ở các ảnh hưởng khác nhau: (A) pH, (B) hàm lượng H_2O_2 , (C) nồng độ MO ban đầu, (D) nhiệt độ.

3. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu diatomit Phú Yên biến tính lượng oxit sắt-mangan bằng phương pháp oxi hóa khử được điều chỉnh pH. Trạng thái oxi hóa của vật liệu biến tính cho thấy lớp lượng oxit sắt mangan tồn tại trạng thái đa hóa trị (Mn(III), Mn(VI), Fe(III) và Fe(II)) có tỉ lệ xấp xỉ Mn:Fe xấp xỉ 1:10 và phân tán đồng đều trên bề mặt của diatomit Phú Yên. Vật liệu Fe-Mn/D63 có khả năng phân hủy methyl orange (MO) trong khoảng pH rộng từ 2 đến 9 và là một trong những xúc tác ưu việt có khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ trong hệ Feton dị thể khi có sự hiện diện của H_2O_2 và chiếu UV.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Bakr H.E.G.M.M. (2010), Diatomite: its characterization, modifications and applications, *Asian Journal of Materials Science*, 2 (3), pp. 121-136.
- [2]. Guibal E., Milot C., Tobin J.M. (1998), Metal-anion sorption by chitosan bead: equilibrium and kinetic studies, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 37, pp. 1454-1463.
- [3]. Jia Y., Han W., Xiong G., Yang W. (2007), Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H₂O₂, *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, pp. 106-109.
- [4]. Công ty sản xuất và kinh doanh xuất nhập khẩu khoáng sản diatomite Phú Yên (1997), *Dự án xây dựng sản xuất bột trợ lọc diatomite 750 tấn/năm*.
- [5]. Đinh Quang Khiếu, Nguyễn Văn Hiếu (2009), “Một số đặc trưng hóa lý của khoáng diatomite Phú Yên và hoạt tính xúc tác cho phản ứng hydroxyl hoá phenol”, *Tạp chí Hoá học*, 47 (2A), pp. 342-346.
- [6]. Nguyễn Anh Trung (2011), “Diatomite-nguồn khoáng sản đa dụng”, *STINFO* số 3, pp 23-25.
- [7]. Al-degs Y., Khraisheh M.A.M., Tutunji M.F. (2001), Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite, *Water Research*, 35 (15), pp. 3724-372.
- [8]. Al-Degs Y.S., Tutunju M.F. (2000), The feasibility of using diatomite and Mn-diatomite for remediation of Pb²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺ from water, *Separation Science and Technology*, 35 (14), pp. 2299-2310.
- [9]. Al-Ghouti M. A., Khraisheh M.A.M., Allen S. J., Ahmad M. N. (2005), Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, pp. 6-13.
- [10]. R.G. Zepp, B.C. Faust, J. Hoigne, (1992), Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3–8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction, *J. Environ. Sci. Technol.* 26, 313–319.
- [11]. E. Expósito, C.M. Sánchez-Sánchez, V. Montiel, (2007), Mineral iron oxides as iron source in electro-fenton and photoelectro-fenton mineralization processes, *J. Electrochem. Soc.* 154, E116–E122.
- [12]. Chang F., Qu J., Liu H., Liu R., Zhao X. (2009), Fe–Mn binary oxide incorporated into diatomite as an adsorbent for arsenite removal: Preparation and evaluation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 338, pp. 353-358.

**SYNTHESIS OF Mn–Fe BINARY OXIDES INCORPORATED INTO DIATOMITE
AND APPLICATION FOR HETEROGENEOUS FENTON CATALYTIC
DEGRADATION METHYL ORANGE (MO)**

Ho Van Minh Hai^{1,*}, Dang Xuan Tin¹, Tran Thien Tri², Vo Chau Ngoc Anh³

¹University of Sciences, Hue University

²Nguyen Chi Thanh high school, Pleiku city, Gia Lai province

³University of Medicine and Pharmacy, Hue University

*Email: minhhai061186@gmail.com

ABSTRACT

In the paper, Mn–Fe binary oxides incorporated into Phu Yen’s diatomite denoted as Fe-Mn/D63 is synthesized via the redox reaction of KMnO_4 and FeSO_4 with the pH of 6. The physicochemical property of Phu Yen’s diatomite and denatured materials of diatomite are analyzed and characterized by powder X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the chemical composition of Phu Yen’s diatomite mainly contains amorphous silicon, aluminum and a large amount of iron. The results also indicate that the Fe–Mn binary oxides are highly dispersed on the diatomite surface in which manganese oxide and iron oxide exhibit multiple oxidation states. The catalytic activity of the obtained Fe-Mn/D63 is evaluated via the degradation of Methyl Orange in heterogeneous Fenton with the pH ranging from 2 to 9 under UV irradiation with the present of H_2O_2 .

Keywords: Phu Yen’s Diatomite, Mn–Fe binary oxides, the degradation of Methyl Orange in heterocatalyst Fenton.



Hồ Văn Minh Hải sinh ngày 06/11/1986. Ông tốt nghiệp đại học năm 2009 ngành Hóa Silicat tại Trường Đại học Bách Khoa Đà Nẵng. Năm 2013, ông học thạc sĩ chuyên ngành Hóa Vô cơ tại trường Đại học Khoa học, ĐH Huế. Hiện tại, ông đang công tác tại Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

Lĩnh vực nghiên cứu: vật liệu nano, xúc tác và hấp phụ, điện hóa.



Đặng Xuân Tín sinh năm 1964. Ông tốt nghiệp Đại học năm 1986 tại Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học, ĐH Huế. Năm 1994, ông tốt nghiệp Thạc sĩ tại Trường Đại học Sư phạm, ĐH Huế. Hiện tại, ông đang công tác tại Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

Lĩnh vực nghiên cứu: xúc tác và hấp phụ, các nguyên tố hiếm.



Võ Châu Ngọc Anh hiện tại đang công tác tại Khoa Cơ bản, Trường Đại học Y Dược, ĐH Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: phân tích.



Trần Thiên Trí hiện tại đang công tác tại Trường Trung học phổ thông Nguyễn Chí Thanh, Pleiku, Gia Lai.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa lí thuyết và Hóa lí

