

# CHẾ TẠO VẬT LIỆU $Fe_2O_3/SiO_2$ TỪ VỎ TRÁU ỨNG DỤNG XỬ LÝ THUỐC NHUỘM XANH METHYLEN BẰNG QUÁ TRÌNH FENTON

SYNTHESIS OF MATERIALS  $Fe_2O_3/SiO_2$  FROM RICE HUSK APPLICATION OF TREATMENT OF METHYLEN BLUE DYED WITH FENTON PROCESS

Trương Quốc Khánh<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Trang<sup>1</sup>, Tăng Thị Mai Hương<sup>1</sup>,  
Nguyễn Đắc Hậu<sup>1</sup>, Nguyễn Mạnh Hà<sup>2,\*</sup>

## TÓM TẮT

Quá trình oxy hóa Fenton dị thể trên cơ sở sắt mang trên silic đioxit ( $Fe_2O_3/SiO_2$ ) được sử dụng để phân hủy phẩm màu xanh methylen (MB). Chất xúc tác được chế tạo bằng cách kết tủa  $Fe(OH)_3/SiO_2$  rồi đem nung. Tính chất xúc tác được đặc trưng bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM - EDX). Hoạt tính của xúc tác được đánh giá qua quá trình oxy hóa xanh methylen (MB), ảnh hưởng của các thông số (pH, nồng độ  $H_2O_2$ , thời gian) được nghiên cứu.

**Từ khóa:** Fenton dị thể, silic đioxit, xanh methylen, Fe,  $H_2O_2$ .

## ABSTRACT

The oxidation of heterogeneous Fenton based on iron supported on silicon dioxide ( $Fe_2O_3/SiO_2$ ) is used to decompose methylen blue (MB). The preparing of catalysts was made by precipitating  $Fe(OH)_3/SiO_2$  and then firing. The catalyst was characterized by SEM - EDX method. Catalytic activities were evaluated through the oxidation of methylen blue (MB), the effects of parameters such as pH,  $H_2O_2$  and time on the yield of the oxidation process were investigated.

**Keywords:** heterogeneous Fenton, silicon dioxide, methylen blue, Fe,  $H_2O_2$ .

<sup>1</sup>Lớp CNH1 - K12, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

\*Email: nmhacnh@gmail.com

## 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 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.

Quá trình Fenton là một quá trình oxy hóa tiên tiến đã được sử dụng rộng rãi để xử lý ô nhiễm các hợp chất hữu cơ. Các gốc hydroxyl ( $\cdot OH$ ) được tạo ra rất hiệu quả trong việc phân hủy các hợp 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. Để khắc phục các nhược điểm trên, các nghiên cứu đã sử dụng các chất xúc tác Fenton dị thể mang trên chất mang, tạo thành các chất xúc tác dị thể, dễ dàng tách

khỏi dung dịch sau phản ứng như các xúc tác CS - Fe, Fe - Y Zeolit,...

Trong nghiên cứu này, xúc tác dị thể sắt mang trên silic đioxit ( $Fe_2O_3/SiO_2$ ) đã được tổng hợp và sử dụng cho quá trình phân hủy thuốc nhuộm xanh methylen (MB).

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên liệu

Vỏ trấu có nguồn gốc Ba Vì, Việt Nam. Trước khi đem tách  $SiO_2$ , vỏ trấu được rửa sạch, sấy khô ở 100°C. Các hóa chất  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (98%),  $HNO_3$  (63%),  $HCl$  (38%),  $H_2O_2$  (30%), Etanol (96%), xanh methylen (MB) có nguồn gốc Trung Quốc.

### 2.2. Chế tạo xúc tác

150 ml  $Fe(NO_3)_3$ , 3g  $SiO_2$  cho vào cốc thủy tinh 250ml khuấy từ. Cho từ từ dung dịch đệm amoni có pH = 9 cho đến khi có mùi khai thoát ra đến pH = 10. Rung siêu âm trong 2 giờ (mỗi lần 30 phút). Lọc ly tâm, rửa hết  $Cl^-$  đem sấy trong 8 giờ ở 100°C. Nung kết tủa đã sấy ở nhiệt độ 480°C trong vòng 3 giờ, thu được vật liệu biến tính  $Fe_2O_3/SiO_2$ .

### 2.3. Đặc trưng tính chất của xúc tác

Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM - EDX) được chụp tại Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

### 2.4. Quá trình oxy hóa dị thể xanh methylen

Quá trình oxy hóa Fenton dị thể xanh methylen (MB) trong dung dịch bởi xúc tác  $Fe_2O_3/SiO_2$  được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Các chất được cho vào bình tam giác 250ml chứa 80ml dung dịch xanh methylen (MB) nồng độ 10mg/l, thời gian phản ứng bắt đầu được tính khi bổ sung  $H_2O_2$  vào bình. Các yếu tố ảnh hưởng bao gồm: lượng xúc tác so với thể tích dung dịch xanh methylen (MB) (0,3g/l); pH (1 - 6,5); nồng độ  $H_2O_2$  (0,2 - 0,8ml/l); được thực hiện để xác định các điều kiện thích hợp cho việc phân hủy xanh methylen (MB). Mẫu được lấy ra, đo mật độ quang của dung dịch ở bước sóng 665nm 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 xanh methylen (MB) theo công thức:

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

Trong đó:

H%: Hiệu suất phân hủy xanh methylen (MB).

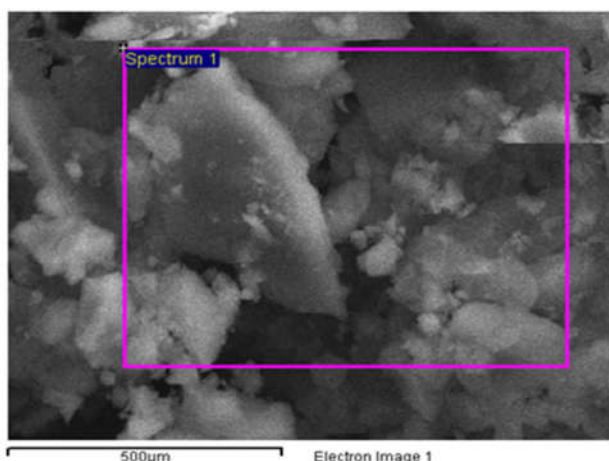
$C_0$ : Nồng độ mg/l của xanh methylen (MB) ban đầu chưa xử lý.

$C_t$ : Nồng độ mg/l của xanh methylen (MB) còn lại sau thời gian t phút.

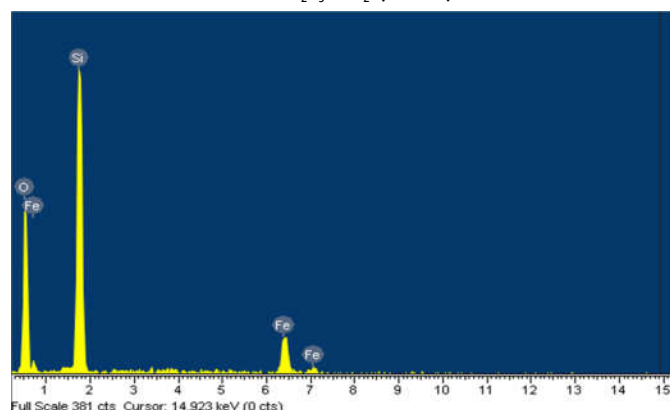
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Đặc trưng tính chất xúc tác

Hình 1 là kết quả ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của xúc tác, các phân tử  $Fe_2O_3$  xốp đã được mang trên bề mặt  $SiO_2$ .



Hình 1. Ảnh SEM của xúc tác  $Fe_2O_3/SiO_2$  tạo bởi đệm amoni



Hình 2. Ảnh EDX của xúc tác  $Fe_2O_3/SiO_2$  tạo bởi đệm amoni

Kết quả EDX trên hình 2, cho thấy trong thành phần của xúc tác  $Fe_2O_3/SiO_2$  ngoài sự có mặt của Si và O với tỷ lệ lớn còn có sự xuất hiện của nguyên tố Fe với hàm lượng 9,48%.

Bảng 1. Thành phần các nguyên tố trong vật liệu  $Fe_2O_3/SiO_2$  tạo bởi đệm amoni và NaOH 0,1N

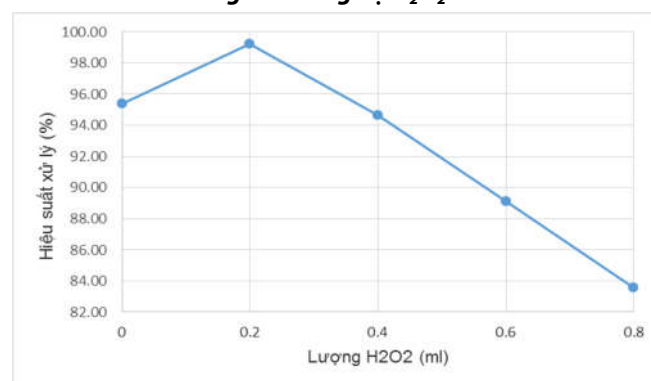
| Nguyên tố | $Fe_2O_3/SiO_2$ tạo bởi đệm amoni |            | $Fe_2O_3/SiO_2$ tạo bởi NaOH 0,1N |            |
|-----------|-----------------------------------|------------|-----------------------------------|------------|
|           | %Khối lượng                       | %Nguyên tử | %Khối lượng                       | %Nguyên tử |
| O         | 60,98                             | 75,73      | 61,78                             | 74,66      |
| Si        | 29,54                             | 20,90      | 35,39                             | 24,36      |
| Fe        | 9,48                              | 3,37       | 2,82                              | 0,98       |
| Tổng      | 100                               |            | 100                               |            |

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố (bảng 1) trên xúc tác cho thấy, thành phần chính của vật liệu  $Fe_2O_3/SiO_2$  là oxit (chiếm 60,98% khối lượng) và silic (chiếm 29,54% khối lượng). Hàm lượng sắt (Fe) trong vật liệu  $Fe_2O_3/SiO_2$  (chiếm 9,48% khối lượng) khá gần với tính toán ban đầu 10% Fe đưa vào vật liệu. Trong khi đó giảm đi nhiều xạ năng lượng tia X của vật liệu  $Fe_2O_3/SiO_2$  tạo bởi NaOH 0,1N xuất hiện các peak đặc trưng của O và Si có cường độ cao và xuất hiện các peak của Fe. Qua bảng cho thấy thành phần chính của vật liệu  $Fe_2O_3/SiO_2$  là oxit (chiếm 61,78% khối lượng) và silic (chiếm 35,39% khối lượng). Hàm lượng sắt (Fe) trong vật liệu  $Fe_2O_3/SiO_2$  (chiếm 2,82% khối lượng) ít hơn rất nhiều so với tính toán 10% ban đầu.

Do đó, nghiên cứu lựa chọn dung dịch đệm amoni để kết tủa  $Fe(OH)_3$  trên  $SiO_2$ .

#### 3.2. Nghiên cứu quá trình oxy hóa xanh methylen

##### 3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ $H_2O_2$

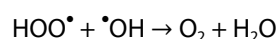
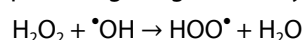


Hình 3. Ảnh hưởng của lượng  $H_2O_2$  đến hiệu suất xử lý

Từ kết quả nghiên cứu cho thấy khi tăng lượng  $H_2O_2$  trong quá trình hấp phụ thì hiệu suất hấp phụ giảm nhưng tại lượng  $H_2O_2$  bằng 0 thì hiệu suất thấp. Khi lượng  $H_2O_2$  trong quá trình hấp phụ tại 0,2ml thì hiệu suất tối ưu nhất nên lượng  $H_2O_2$  trong quá trình hấp phụ hợp lý nhất tại 0,2ml.

Điều này là do các gốc  $\cdot OH$  từ  $H_2O_2$  được tạo ra nhiều khi nồng độ  $H_2O_2$  tăng làm thúc đẩy quá trình phản ứng dẫn đến tốc độ cũng như hiệu suất phân hủy tăng. Trong khi nồng độ  $H_2O_2$  quá cao,  $\cdot OH$  tạo thành gốc  $\cdot OOH$  có khả năng oxy hóa thấp hơn và làm giảm hiệu quả phân hủy.

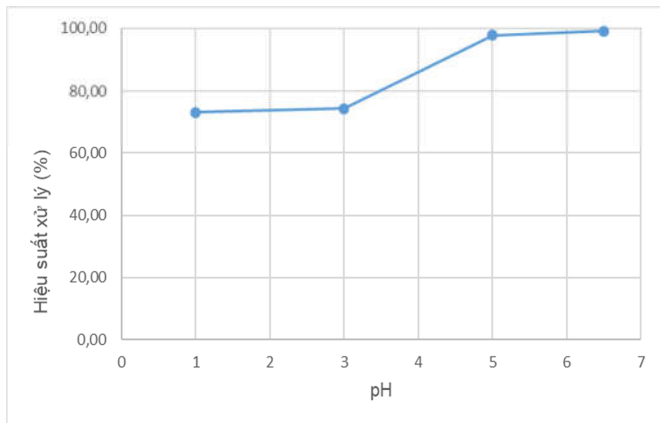
Khi nồng độ  $H_2O_2$  trong dung dịch quá cao hoặc quá thấp sẽ làm giảm gốc  $\cdot OH$  xảy ra theo phương trình:



Ngoài ra nồng độ  $H_2O_2$  cao cũng làm các tâm hoạt động của xúc tác bị bão hòa do đó làm giảm tốc độ phản ứng. Do vậy, chúng ta chọn nồng độ  $H_2O_2$  là 0,2ml/100ml MB áp dụng cho quá trình này.

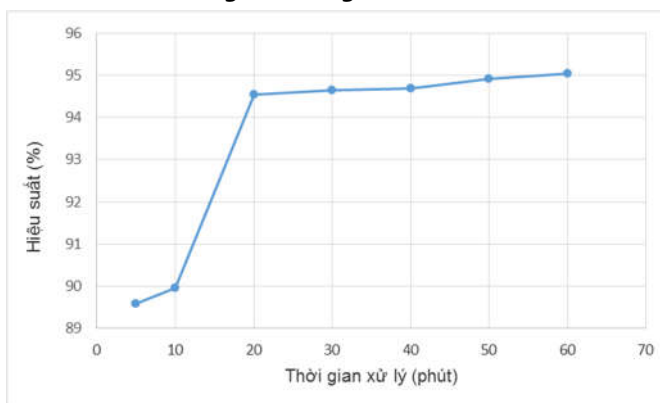
##### 3.2.2. Ảnh hưởng của pH

Độ pH ảnh hưởng rất lớn đến tốc độ phản ứng và hiệu quả phân hủy các chất hữu cơ. Nhìn chung môi trường axit rất thuận lợi cho quá trình tạo gốc hydroxyl tự do  $\cdot OH$ .



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến quá trình xử lý

**3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian**



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất xử lý

Từ kết quả nghiên cứu cho thấy khi tăng thời gian hấp phụ thì hiệu suất hấp phụ tăng. Khi thời gian hấp phụ đạt đến 30 phút thì hiệu suất tăng không đáng kể nên việc thời gian hấp phụ hợp lý nhất là 30 phút

**4. KẾT LUẬN**

Xúc tác Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> đã được tổng hợp thành công và được đặc trưng bởi phương pháp SEM - EDX. Xúc tác được sử dụng cho quá trình Fenton hóa dị thể phân hủy xanh methylen (MB) ở các điều kiện thích hợp: lượng xúc tác 0,3g/l; pH = 5 - 6,5; nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> là 0,2ml/l; thời gian xử lý 20 - 30 phút với hiệu suất phân hủy lên đến trên 94%.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

[1]. R. Nandanwar, P. Singh, F. Z. Haque, 2014. *Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles by sol-gel process and its degradation of Methylene blue*. Am. Chem. Sci. J., pp. 2–5.

[2]. V. H. Le, C. N. H. Thuc, H. H. Thuc, 2013. *Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method*. Nanoscal Res. Lett. Springer Open J. pp. 1–9.

[3]. L. L. Hench, 1998. *Sol-Gel Silica Properties*. The Air Force Office of Scientific Research.

[4]. R. K. Iler, 1979, *The Chemical of Silica Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. Wiley-Interscience, New York.

[5]. S. Kumar, P. Sangwan, R. M. V. Dhankhar, S. Bidra, 2013. *Utilization of Rice Husk and Their Ash: A review*. Res. J. Chem. Environ. Sci., pp. 126–129.

[6]. S. Tabata, H. Iida, T. Horie, S. Yamada, 2010. *Hierarchical porous carbon from cell assemblies of rice husk for in vivo applications*. R. Soc. Chem., p. 137.

[7]. H. E. Bergna, 1994. *The Colloid Chemistry of Silica*. American Chemical Society, Washington, D.C.

[8]. J. Kallas, D. M. Luohi-Kultanen, 2008. *Drug loading of mesoporous silicon particles*. Lappeenranta Univ. Technol., pp. 1–26.

[9]. S. Wilhelm, M. Kind, 2014. *On the Relation between Natural and Enforced Synthesis of Acidic Precipitated Silica*. Polymers, p. 2897.

[10]. K. K. Unger, 1979. *Porous silica, its properties and use as support in column liquid chromatography*. Elsevier Scientific Publ. Co. Amst., vol. 16, pp. 1–14.

[11]. R. Nandanwar, P. Singh, F. Z. Haque, 2013. *Synthesis and Properties of Silica Nanoparticles by Sol-Gel Method for the Application in Green Chemistry*. Mater. Sci. Res. India, vol. 10, pp. 85–92.

[12]. N. Thuadaj, A. Nuntiya, 2008. *Preparation of Nanosilica Powder from Rice Husk Ash by Precipitation Method*. Chiang Mai J Sci, pp. 206–211.

[13]. I. I. Slowing, B. G. Trewy, S. Giri, V. S. Y. Lin, 2007. *Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery and Biosensing Applications*. WileyIntersci., pp. 1225–1235.

[14]. J. Vivero-Escoto, 2012. *Silica Nanoparticles Preparation, Properties and Uses*. Nova Science Publishers, Inc., New York.

[15]. G. C. Anaia, P. A. Freitas, M. E. V. Suarez-Iha, F. R. P. Rocha, 2014. *Adsorption of 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol on amberlite XAD-7 and silica gel: isotherms and kinetic studies*. J. Braz. Chem. Soc., vol. 25, pp. 648–657.

[16]. C. O. Metin, L. W. Lake, C. R. Miranda, Q. P. Nguyen, 2011. *Stability of aqueous silica nanoparticle dispersions*. Springer Sci. Bus. Media BV, pp. 839–850.