TỔNG HỢP HỆ VẬT LIỆU NANO FE-CU/ZSM-5 ĐỊNH HƯỚNG XỬ LÍ CHẤT HỮU CƠ TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

SYNTHETIC FE-CU/ZSM-5 NANO MATERIAL ORIENTATIONS FOR ORGANIC TREATMENT IN WATER ENVIRONMENT

Phùng Thị Thúy Hồng[1], Phùng Quang Nhật[1], Đỗ Thị Thảo[1], Phạm Thị Thu Giang[2,*]

TÓM TẮT

Tổng hợp hệ vật liệu nano Fe-Cu/ZSM-5 có diện tích bề mặt. Đặc trưng các vật liệu tổng hợp được bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như XRD, BET, SEM,…. Thông qua đó đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu tổng hợp được trong phân hủy chất màu hữu cơ (thuốc nhuộm RR-195).

Từ khóa: *Vật liệu nano, Fe-Cu/ZSM-5, chất màu hữu cơ.*

ABSTRACT

Synthesis of Fe-Cu/ZSM-5 nano material system with surface area. Characterization of synthesized materials by modern physicochemical methods such as XRD, BET, SEM,.... Thereby evaluating the catalytic activity of the synthesized materials in the decomposition of organic pigments (Dye RR-195).

Keywords: *Nano material, Fe-Cu/ZSM-5, organic pigments.*

[1]Lớp CNH2 - K12, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công Nghiệp Hà Nội
[2]Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội
[*]Email: phamthugiang78@gmail.com

1. MỞ ĐẦU

Sự phát triển của công nghiệp hóa đã gây ra vấn đề ô nhiễm môi trường nói chung, ô nhiễm nguồn nước nói riêng mà trong đó ô nhiễm chất màu hữu cơ đang có chiều hướng gia tăng mạnh mẽ. Sử dụng xúc tác quang hóa được áp dụng rộng rãi trong xử lý loại bỏ các chất hữu cơ độc hại gây ô nhiễm môi trường nước Mặc dù đã đạt được một số thành tựu nhất định, tuy nhiên hiệu quả xúc tác quang hóa chỉ được cải thiện ở mức độ giới hạn.

Dựa vào cơ sở trên, nhóm tác giả thực hiện nghiên cứu tổng hợp hệ vật liệu nano Fe-Cu/ZSM-5 định hướng xử lí chất hữu cơ trong môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và dụng cụ:

- Zeolit ZSM-5
- Isopropyl alcohol
- Iron (III) nitrate nonahydrate $Fe(NO_3)_3.9H_2O$
- Copper(II) nitrate trihydrate $Cu(NO_3)_2.2H_2O$
- Cân, máy khuấy từ gia nhiệt, tủ sấy, lò nung, cốc, ống đong, chén sứ, pitpet, buret,…

2.2. Quy trình tổng hợp

Tổng hợp và thử hoạt tính với các tổ hợp xúc tác ZSM-5 chứa Fe:

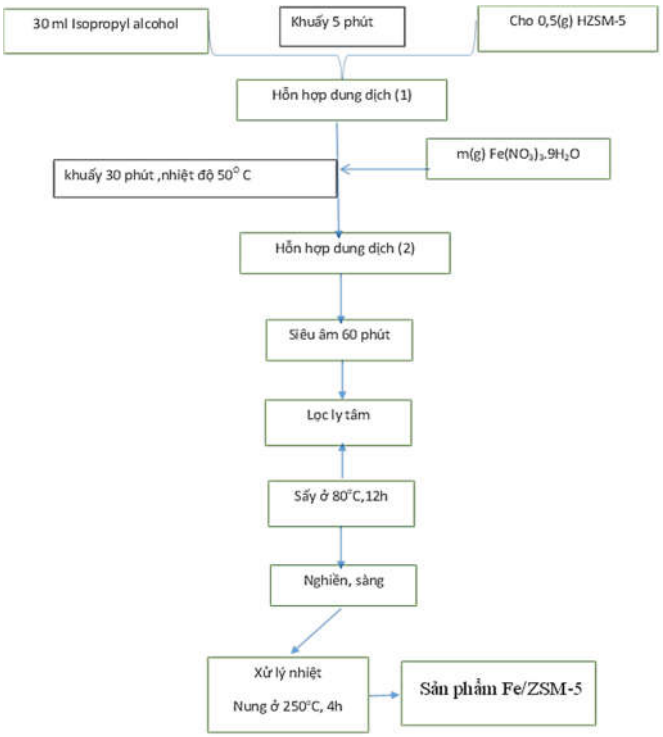
Có hai phương pháp:

- **Phương pháp 1:** Phương pháp ngâm tẩm ướt kết hợp với quy trình siêu âm

Phương pháp này bao gồm ba giai đoạn: ngâm tẩm, phân tán và xử lý nhiệt. Phân tán ZSM-5 trong dung dịch muối sắt trong isopropanol để thu được dung dịch mẫu có chứa Fe_2O_3. Hỗn hợp này được khuấy trước khi siêu âm trong bể siêu âm để tạo điều kiện cho sự phân tán sắt trên ZSM-5 và dung môi đã bay hơi. Hỗn hợp được sấy khô. Sau đó, nó được nghiền và được xử lý nhiệt để đạt được hiệu suất cần đạt.

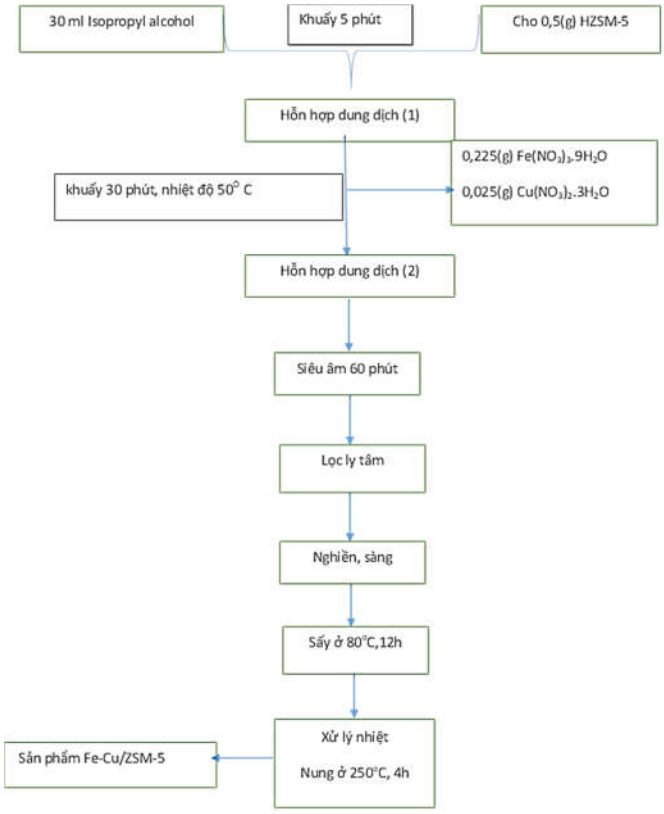
- **Phương pháp 2:** Phương pháp lắng đọng hơi hóa học

2.2.1. Tổng hợp mẫu Fe/ZSM-5



Hình 1. Sơ đồ qui trình tổng hợp vật liệu Fe/ZSM-5

2.2.2. Tổng hợp mẫu Fe-Cu/ZSM-5

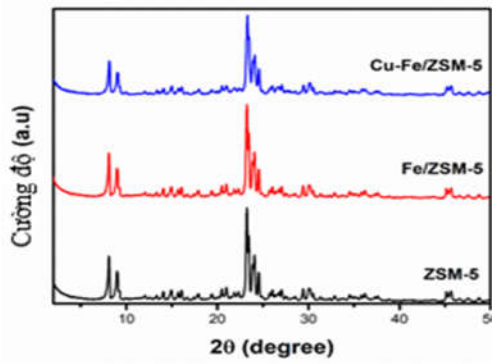


Hình 2. Sơ đồ qui trình tổng hợp vật liệu Fe-Cu/ZSM-5

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu

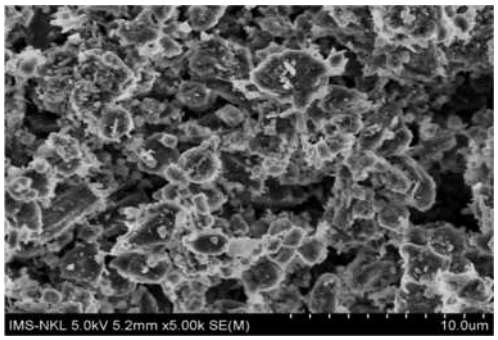
3.1.1. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu



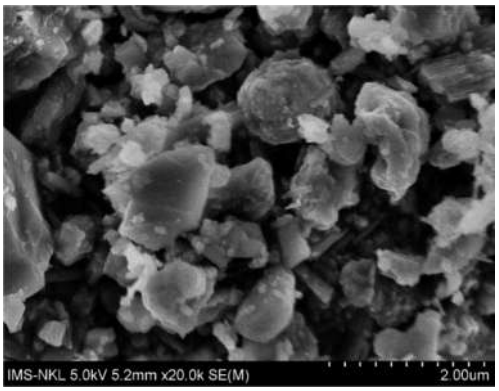
Hình 3. Kết quả XRD vật liệu ZSM-5, Fe/ZSM-5, Cu-Fe/ZSM-5

Từ hình 3 nhận thấy kết quả xuất hiện các cực đại nhiễu xạ trong vùng 2θ từ 22° - 25° đặc trưng cho pha tinh thể của zeolite ZSM-5 [2]. Vật liệu ZSM-5 xuất hiện các peak rõ ràng ở 2θ ~ 7,9°; 8,8°; 23°; 23,9; 24° đặc trưng cho cấu trúc MFI của zeolite ZSM-5. Các peak đặc trưng cho cấu trúc của vật liệu ZSM-5 có cường độ lớn, cân đối. Mẫu vật liệu Fe/ZSM-5 và Cu-Fe/ZSM-5 xuất hiện các peak rõ ràng ở 2θ ~ 7,9°; 8,8°; 23°; 23,9; 24° đặc trưng cho cấu trúc MFI của zeolite ZSM-5. Tuy nhiên, không có sự xuất hiện của các pha Fe_2O_3 và CuO trong giản đồ XRD. Điều này được giải thích bởi hàm lượng Cu đưa vào mẫu chỉ chiếm 1/10 khối lượng kim loại đưa vào vật liệu và sự phân tán đồng đều của pha CuO trong mẫu vật liệu nên giản đồ XRD không xuất hiện pha CuO.

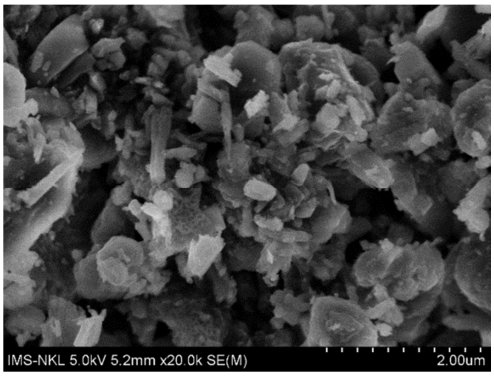
3.1.2. Ảnh SEM của vật liệu



Hình 4. Ảnh SEM của Fe-ZSM5 ở độ phóng đại 5000 lần



a)



b)

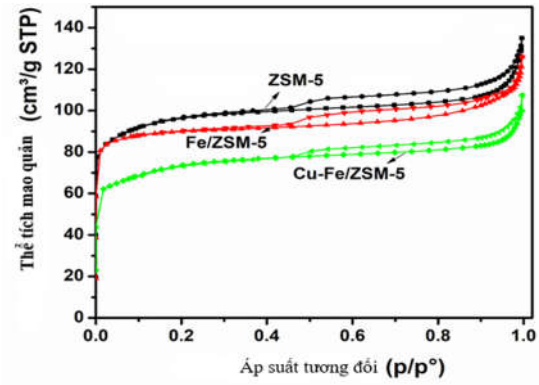
Hình 5. Ảnh SEM của Fe-ZSM-5 (a) và Fe-Cu/ZSM-5 (b)

Kết quả ảnh SEM của vật liệu (hình 4, 5) cho thấy các hạt oxit kim loại kích thước nano phân tán tương đối đồng đều trên bề mặt chất mang ZSM-5. Tuy nhiên với hàm lượng Cu nhỏ (chiếm 1/10 về khối lượng kim loại) đưa vào vật liệu, ảnh SEM không cho thấy sự khác biệt nhiều về bề mặt có Cu và không có Cu.

3.1.3. Kết quả đo đường đẳng nhiệt hấp phụ/khử hấp phụ N_2 (BET) của vật liệu

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 (BET) của vật liệu ZSM-5, Fe/ZSM-5, Cu-Fe/ZSM-5 thuộc dạng IV phân loại theo IUPAC, với vùng trễ tương ứng với sự ngưng tụ mao quản, đặc trưng cho cấu trúc vật liệu có mao quản

trung bình. Qua đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 (BET) của các vật liệu cho thấy vùng trễ của các mẫu Fe/ZSM-5 và Cu-Fe/SZM-5 không thay đổi khi đưa Fe và Cu lên bề mặt ZSM-5. Qua bảng 1 cho thấy diện tích bề mặt của mẫu ZSM-5 cao, đạt 306m^2/g và thể tích mao quản 0,202cm^3/g, đường kính mao quản 6,6nm. Khi đưa các tâm hoạt động chứa Fe và Cu lên bề mặt ZSM-5 thì diện tích mao quản, thể tích mao quản, và đường kính mao quản giảm. Giải thích cho hiện tượng này, do các ion kim loại phân tán trên các mao quản ZSM-5 nên các thông số đặc trưng giảm.



Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của vật liệu ZSM-5, Fe/ZSM-5, Cu-Fe/ZSM-5

Bảng 1. Các thông số đặc trưng của vật liệu ZSM-5, Fe/ZSM-5, Cu-Fe/ZSM-5

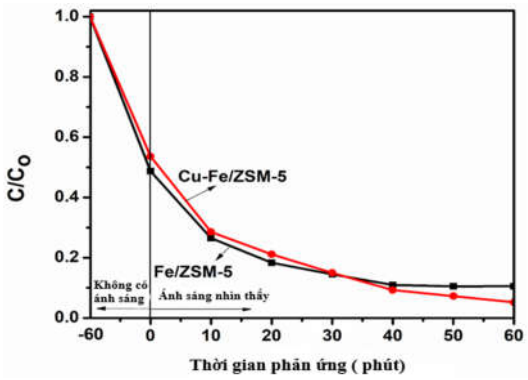
Mẫu	Diện tích bề mặt (S_{BET}) m^2/g	Thể tích mao quản (cm^3/g)	Đường kính mao quản BJH (nm)
ZSM-5	306	0,202	6,6
Fe/ZSM-5	278	0,187	5,3
Cu-Fe/ZSM-5	237	0,155	3,8

3.2. Đánh giá hoạt tính của vật liệu Fe-ZSM-5 và Cu-Fe-ZSM-5

3.2.1. Đánh giá hoạt tính xúc tác Fe-ZSM-5 và Cu-Fe-ZSM-5

Để so sánh hoạt tính xúc tác của các hệ xúc tác tổng hợp được gồm: Fe-ZSM-5 và Cu-Fe-ZSM-5 trong quá trình phân hủy RR-195 được thực hiện ở điều kiện: nồng độ RR-195 ban đầu là 100mg/L; lượng xúc tác 0,3g/L; 0,3mL H_2O_2; pH: 5; nhiệt độ 25°C và chiếu sáng trong 120 phút. Khoảng cách đèn đến bề mặt thoáng và cường độ sáng được cố định. Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác Fe/ZSM-5 và Cu-Fe/ZSM-5 được thể hiện trên hình 7.

Hình 7 cho thấy, vật liệu Fe/ZSM-5 và Cu-Fe/ZSM-5 có khả năng hấp phụ RR-195 cao, đạt lần lượt 51,28% (C/Co = 0,49) và 46,39% (C/Co = 0,54) sau 60 phút. Hiệu suất chuyển hóa RR-195 trên xúc tác Fe/ZSM-5 đạt 90,47% (C/Co = 0,1) và đạt 94,37% (C/Co = 0,06) đối với vật liệu Cu-Fe/ZSM-5. Điều này cho thấy Fe kết hợp với các nhóm cacboxyl tạo $Fe(OH)_2$, FeO... làm cho tâm quang hóa mạnh nhất khi hàm lượng Fe trong mẫu đó cao, từ đó phản ứng với H_2O_2 tạo gốc $^{\bullet}OH$ nhiều hơn làm cho hiệu suất phản ứng cao hơn .



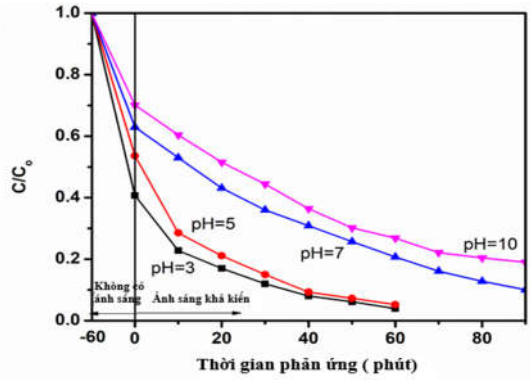
Hình 7. Đánh giá hoạt tính xúc tác Fe/ZSM-5 và Cu-Fe/ZSM-5

Vật liệu Cu-Fe/ZSM-5 giai đoạn đầu (hấp phụ) kém hơn vật liệu Fe/ZSM-5, điều này được giải thích bởi vật liệu Cu-Fe/SZM-5 có diện tích bề mặt thấp hơn Fe/SZM-5 (với ZSM-5 = 306(m^2/g), Fe/ZSM-5 = 278(m^2/g) và Cu-Fe/ZSM-5 = 237(m^2/g)) nên khả năng hấp phụ kém hơn. Tuy nhiên, sau 60 phút, hiệu suất loại bỏ RR-195 của xúc tác Cu-Fe/ZSM-5 cao hơn Fe/SZM-5, điều này được giải thích bởi trong xúc tác Cu-Fe/ZSM-5 ngoài sự hiện diện của các tâm Fe_2O_3, FeO còn có sự xuất hiện của Cu_2O, CuO và Cu cũng là tác nhân mạnh cung cấp các electon làm đẩy nhanh và nhiều hơn quá trình chuyển hóa Fe^{3+} thành Fe^{2+}, làm tăng tốc độ sinh ra các gốc hydroxyl [2].

3.2.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý RR-195

Khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý RR-195 trên hệ xúc tác Cu-Fe/SZM-5

Vật liệu Cu-Fe/SZM-5 trong quá trình phân hủy RR-195 được thực hiện ở điều kiện: nồng độ RR-195 ban đầu là 100mg/L; lượng xúc tác 0,3g/l; 0,3mL H_2O_2; pH: 3; 5; 7 và 10, ở nhiệt độ 25°C và chiếu sáng trong 120 phút. Khoảng cách đèn đến bề mặt thoáng và cường độ sáng được cố định. Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác Cu-Fe/ZSM-5 được thể hiện trên hình 8.



Hình 8. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất chuyển hóa RR-195

Hình 8 cho thấy giá trị pH đóng vai trò quan trọng đối với sự phân hủy của RR-195 do ảnh hưởng đáng kể đến điện tích bề mặt của Fe_2O_3. Ở pH = 3 trong thời gian 60 phút, hiệu suất chuyển hóa RR-195 đạt 96,1% (C/Co = 0,04). Ở pH = 5 trong thời gian 120 phút thì hiệu suất chuyển hóa đạt 94,38% (C/Co = 0,06) và ở pH = 7 thì hiệu suất là 90,15%

(C/Co = 0,1) sau 90 phút. Khi tăng giá trị pH > 7 hiệu suất chuyển hóa của phản ứng giảm mạnh. Ở pH = 10, khi kéo dài thời gian phản ứng tới 90 phút thì hiệu suất mới đạt 80,45% (C/Co = 0,2). Như vậy, ở pH thấp thuốc nhuộm hoạt tính RR-195 là anion tương tác lực hút tĩnh điện với Fe_2O_3 tích điện dương do đó hiệu suất chuyển hóa cao hơn ở pH cao. Bên cạnh đó pH ảnh hưởng mạnh đến sự hấp phụ của thuốc nhuộm anion trên bề mặt xúc tác, độ che phủ bề mặt xúc tác cũng ảnh hưởng đáng kể đến sự hấp phụ giữa bề mặt xúc tác và thuốc nhuộm. Sự hấp phụ anion RR-195 trên bề mặt xúc tác làm tăng các điện tích âm, điều này hạn chế tốc độ hấp phụ của các ion thuốc nhuộm. Hơn nữa, kích thước hạt của chất xúc tác phụ thuộc rất nhiều vào độ pH trong pha nước. Ở pH trung tính, sự kết tụ của các hạt nano Fe_2O_3 trong pha nước đã xảy ra. Ở môi trường pH axit tạo điều kiện cho kích thước hạt nano Fe_2O_3 giảm do lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt giảm và sự kết tụ sẽ bị hạn chế. Hơn nữa, môi trường axit rất thuận lợi cho quá trình tạo gốc hydroxyl tự do $^{\bullet}OH$ theo phản ứng:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH + OH^-$$

Trong khi ở môi trường pH cao, quá trình kết tủa Fe^{3+} xảy ra nhanh hơn quá trình oxi hóa của phản ứng sau:

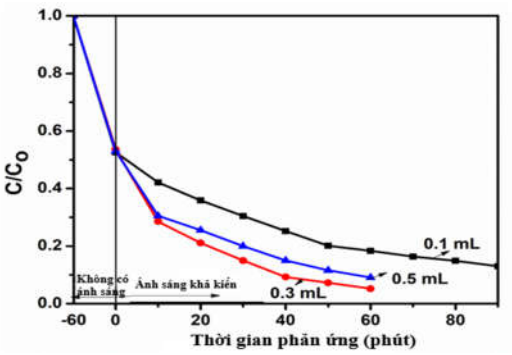
$${}^{\bullet}OH + Fe^{2+} \rightarrow OH^- + Fe^{3+}$$

Từ đó làm giảm nguồn tạo ra Fe^{2+}, làm hạn chế tốc độ phản ứng phản ứng sinh ra $^{\bullet}OH$.

Tóm lại, pH ảnh hưởng đến cả trạng thái bề mặt của vật liệu và sự ion hóa của thuốc nhuộm trong phản ứng phân hủy RR-195. Trong phản ứng này, pH = 3 là môi trường tốt cho sự phân hủy của RR-195. Tuy nhiên, sau 60 phút phản ứng hiệu suất xử lý RR-195 ở pH = 5 và pH = 3 chênh lệnh nhau không quá lớn (1,72%) nên nhóm nghiên cứu chọn pH = 5 cho khảo sát ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2.

3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của H_2O_2 đến hiệu quả xử lý RR-195 trên hệ xúc tác Cu-Fe/ZSM-5

Vật liệu Cu-Fe/SZM-5 trong quá trình phân hủy RR-195 được thực hiện ở điều kiện: nồng độ RR-195 ban đầu là 100mg/L; lượng xúc tác 0,3g/l; pH: 5, lượng H_2O_2 lần lượt: 0,1mL; 0,3mL và 0,5mL H_2O_2; ở nhiệt độ 25°C và chiếu sáng trong 120 phút. Khoảng cách đèn đến bề mặt thoáng và cường độ sáng được cố định. Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác Cu-Fe/SZM-5 được thể hiện trên hình 9.



Hình 9. Ảnh hưởng của H_2O_2 đến hiệu quả xử lý RR-195 trên hệ xúc tác Cu-Fe/ZSM-5

Quan sát hình 9 cho thấy, nồng độ H_2O_2 đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy của RR-195 vì nó ảnh hưởng đến quá trình sinh ra gốc tự do $^{\bullet}OH$. Khi nồng độ H_2O_2 thấp (0,1ml/L) quá trình phân hủy RR-195 diễn ra chậm, hiệu suất quá trình đạt 87,16 % (C/Co = 0,13mol/L) sau 90 phút. Khi tăng nồng độ H_2O_2 lên (0,3mL) sau 60 phút tốc độ và hiệu suất quá trình tăng mạnh và đạt 94,38% (C/Co = 0,06 mol/L). Điều này là do các gốc $^{\bullet}OH$ từ H_2O_2 được tạo ra nhiều làm thúc đẩy quá trình phản ứng dẫn đến tốc độ cũng như hiệu suất phân hủy tăng. Tuy vậy, khi tiếp tục tăng lượng H_2O_2 trong dung dịch (0,5mL), lúc này H_2O_2 dư sẽ tác dụng với gốc $^{\bullet}OH$ tạo thành gốc $HOO^{\bullet}$ làm giảm hiệu suất quá trình phân hủy. Ngoài ra nồng độ H_2O_2 cao cũng làm các tâm hoạt động của xúc tác bị no hóa (bão hòa) dẫn đến làm giảm tốc độ phản ứng.

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HOO^{\bullet} + H_2O$$

$$HOO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow O_2 + H_2O$$

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu tổng hợp hệ vật liệu nano Fe-Cu/ZSM-5 định hướng xử lí chất hữu cơ trong môi trường nước đã đạt được một số kết quả sau:

- Đã tổng hợp được vật liệu Fe/ZSM-5 và Fe-Cu/ZSM-5 trong đó các tinh thể nano oxit kim loại phân tán đều trên bề mặt ZSM-5. Sự phân bố của các oxit kim loại trên ZSM-5 làm diện tích bề mặt của vật liệu giảm đi so với diện tích bề mặt ban đầu của ZSM-5.

- Đã khảo sát quá trình phân hủy RR-195 trong nước ở cùng điều kiện của 2 vật liệu cho kết quả hiệu suất xử lý của Fe-Cu/ZSM-5 (94,38%) cao hơn so với Fe/ZSM-5 (90,47%).

- Tìm ra được một hệ điều kiện cho quá trình xử lý RR-195 là tối ưu nhất với vật liệu Fe-Cu/ZSM-5: pH = 5, lượng xúc tác cần dùng là 0,3g/L, nhiệt độ là 25°C, thêm vào hệ 0,3mL H_2O_2. Chiếu sáng liên tục trong 1h. Ở hệ điều kiện đó, hiệu suất phân hủy của vật liệu Fe-Cu/ZSM-5 đạt đến 94,38%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. V. Đ. Bộ, 2006. *Các phương pháp vật lý trong hóa học.* Nhà xuất bản Đại học Quốc Gia Hà Nội.

[2]. C. H. Trang, 2018. *Phương pháp hấp thu quang và ứng dụng trong phân tích hóa học*. Hà Nội,

[3]. T. H. N. Đặng Trần Phòng, 2005. *Xử lí nước cấp và nước thải dệt nhuộm*. NXB Khoa học và kỹ thuật.

[4]. J. S. d. Oliveira, 2016. *Preparation of Mesoporous Fe2O3 Supported ZSM-5 Zeolites by Carbon-Templating and their Evaluation as Photo-Fenton Catalysts to Degrade Organic Pollutant*. Materials Research, São Carlos, SP, Brazil.

[5]. H. Z. a. Y. Y. Yi Yang, 2018. *The preparation of Fe_2O_3-ZSM-5 catalysts by metal-organic chemical vapour deposition method for catalytic c wet peroxide oxidation*. People's Republic of China, China.

[6]. D. T. Win, 2011. *Zeolite - Earliest Solid State Axits*. AU J.T.

[7]. Lý Thị Mỹ Nhân, 2005. *Tổng hợp Zeolite ZSM-5*. Luận văn tốt nghiệp, Trường Đại học Cần Thơ.

[8]. M. Tuyên, 204. *Xúc tác zeolite trong hóa dầu*. NXB Khoa học và kỹ thuật.