

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ THUỐC NHUỘM REACTIVE BLUE 19 BẰNG QUÁ TRÌNH FENTON HÓA TRÊN XÚC TÁC Fe-Mn/SiO₂

RESEARCH FOR REACTIVE BLUE 19 DYE TREATMENT BY FENTONATION ON Fe-Mn/SiO₂ CATALYST

Hồ Thị Ngọc Quỳnh¹, Nguyễn Thị Hằng¹, Nguyễn Thị Thúy¹,
Nguyễn Văn Hiếu², Nguyễn Mạnh Hà^{3,*}

TÓM TẮT

Thuốc nhuộm Reactive Blue 19 được xử lý bằng quá trình Fenton hóa trên xúc tác Fe-Mn/SiO₂. Định lượng reactive blue 19 bằng phương pháp UV-Vis. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng của quá trình phân hủy thuốc nhuộm bằng phương pháp Fenton hóa trên xúc tác Fe-Mn/SiO₂ (pH, lượng xúc tác, thời gian,...). Cuối cùng đánh giá độ bền của xúc tác trong xử lý thuốc nhuộm RB19.

Từ khóa: Định lượng reactive blue 19, khảo sát các yếu tố ảnh hưởng, đánh giá độ bền.

ABSTRACT

Reactive Blue 19 dye is treated by Fentonization on Fe-Mn/SiO₂ catalyst. Quantification of reactive blue 19 by UV-Vis method. Investigate the influencing factors of dye degradation by Fentonization method on Fe-Mn/SiO₂ catalyst (pH, amount of catalyst, time,...). Finally evaluate the stability of the catalyst in the treatment of dye RB19.

Keywords: Quantitative reactive blue 19, Survey of influencing factors, Durability assessment.

¹Lớp ĐH Kỹ thuật Hóa học 03 - K13, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Lớp ĐH Kỹ thuật Hóa học 01 - K13, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

³Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: nmhacnh@gmail.com

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, cùng với sự phát triển của khoa học và công nghệ, các ngành công nghiệp đã và đang phát triển mạnh mẽ, tác động tích cực đến nền kinh tế xã hội của nước ta. Nhưng bên cạnh đó nó cũng có mặt tiêu cực đến đời sống của con người đó chính là vấn đề nước thải của các ngành công nghiệp gây ô nhiễm môi trường, ảnh hưởng đến các sinh vật sống, sức khỏe của con người. Thành phần chủ yếu trong nước thải ngành công nghiệp dệt may, cao su, giấy... chủ yếu là chất màu, thuốc nhuộm hoạt tính, các chất màu hữu cơ... Đặc biệt, thuốc nhuộm trong nước thải rất khó phân hủy vì chúng có độ bền cao với ánh sáng, nhiệt và các tác nhân oxi hóa khác. Vì vậy, xử lý nước thải dệt nhuộm đang là bài toán nan giải cho các nhà khoa học, nếu không được xử lý, nước thải dệt nhuộm sẽ gây mất mỹ quan, gây ảnh hưởng trầm trọng môi trường. Về cơ bản, nước thải dệt nhuộm có thể được giải quyết bằng nhiều kỹ thuật khác

nhau, điển hình có các kỹ thuật hóa lý như keo tụ, điện keo tụ, hấp phụ, màng; kỹ thuật sinh học yếm khí, hiếu khí; các kỹ thuật hóa học như ozon hóa, oxy hóa tiên tiến.... Các quá trình Fenton dị thể với nhiều ưu điểm như thân thiện với môi trường hơn, dễ thu hồi và tái sử dụng xúc tác... có thể khắc phục các nhược điểm điển hình của các kỹ thuật Fenton đồng thể. Hiện nay, các nhà khoa học vẫn đang tập trung nghiên cứu nhằm tìm ra các loại vật liệu xúc tác có hoạt tính, chi phí điều chế, sản xuất thấp nhằm giảm chi phí xử lý. Những kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy một số hệ xúc tác Fenton dị thể được tổng hợp trên cơ sở các loại khoáng hoặc sản phẩm thải rắn chứa sắt như cao lanh, xỉ pirit, tro bay, bùn đỏ... Thành công của các nghiên cứu khi sử dụng các vật liệu thải không những hạ thấp chi phí xử lý mà còn góp phần giải quyết bài toán ô nhiễm các chất thải rắn nguy hại.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu xử lý thuốc nhuộm hoạt tính blue 19 bằng quá trình Fenton hóa trên xúc tác Fe-Mn/SiO₂.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Dụng cụ chuẩn định lượng reactive blue 19

a) Khảo sát bước sóng hấp thụ cực đại của Reactive Blue 19

Pha Reactive Blue 19 (100ml): Cân 0,02 (g) tinh thể thuốc nhuộm Reactive Blue 19 vào bình định mức 100ml cho từ từ nước cất vào và lắc đều. Ta được Reactive Blue 19 200ppm. Dụng cụ mẫu trong lọ tối màu để bảo quản mẫu.

Quét dải bước sóng khoảng 450 - 800nm với nồng độ được Reactive Blue 19 ở 20ppm. Từ đó xác định bước sóng hấp thụ cực đại của Reactive Blue 19.

b) Dụng cụ chuẩn định lượng Reactive Blue 19

Pha dung dịch thuốc nhuộm Reactive Blue 19 với nồng độ 0,6ppm; 1ppm; 5ppm; 10ppm; 15ppm; 20ppm; 25ppm; 30ppm; 35ppm; 40ppm; 60ppm; 80ppm rồi tiến hành đem đi đo quang của các dung dịch ở bước sóng hấp thụ cực đại. Từ giá trị mật độ quang thu được, dựng đường chuẩn định lượng Reactive Blue.

2.2. Nghiên cứu khả năng phân hủy Reactive Blue 19 trên xúc tác Fe-Mn/SiO₂

Phản ứng phân hủy Reactive Blue 19 thực hiện trong điều kiện dung dịch được khuấy liên tục 30 phút, có hệ

thống làm mát để duy trì nhiệt độ phản ứng là 25°C. Trong phản ứng phân hủy, dung dịch Reactive Blue 19 có nồng độ 100mg/l (100ppm), lượng chất xúc tác cố định 0,15g. Nồng độ H₂O₂ 3ml. pH dung dịch được khảo sát là 3. Sau từng khoảng thời gian xác định lọc tách chất rắn đem dung dịch thu được phân tích trên máy quang phổ UV-Vis Lambda-35 tại bước sóng 660nm. Xác định nồng độ Reactive Blue 19 còn lại trong dung dịch bằng phương pháp đường chuẩn.

2.3. Hiệu suất quá trình xử lý

Hiệu suất quá trình xử lý (H %) được tính theo công thức:

$$H(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

Trong đó:

C₀: nồng độ ban đầu khi chưa hấp phụ (mg/l)

C: nồng độ sau quá trình hấp phụ (mg/l)

2.4. Đánh giá độ tái sử dụng

Để đánh giá độ bền xúc tác, tiến hành thu hồi xúc tác sau phản ứng bằng cách tiến hành rửa bằng nước. Sản phẩm sau đó được sấy chân không 80°C, xúc tác lại được dùng để đánh giá hoạt tính cho các lần thử nghiệm tiếp theo.

Điều kiện thực nghiệm được giữ nguyên sau hai lần đánh giá độ bền xúc tác đối với Fe, Mn/SiO₂ là: nồng độ Reactive Blue 19 ban đầu 100ppm; lượng chất xúc tác Fe, Mn/SiO₂ = 0,15g; nồng độ H₂O₂ = 3mL/100ml; pH = 3; nhiệt độ 25°C. Do xúc tác Fe, Mn/SiO₂ hao hụt một lượng đáng kể nên lần thử nghiệm đầu tiên được thực hiện qua 4 bình và lần thứ 2 được thực hiện qua 3 bình.

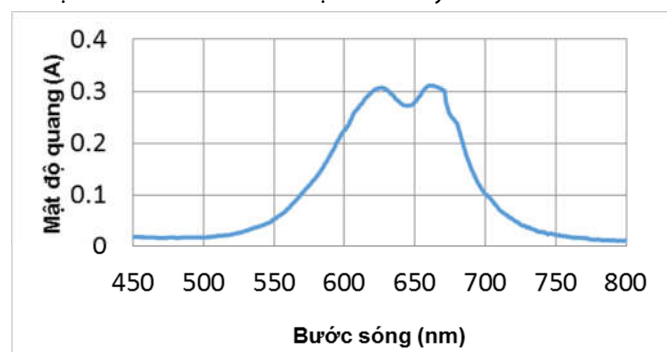
Sau 2 lần tái sử dụng xúc tác, ta thu được nồng độ và hiệu suất của quá trình phân hủy thuốc nhuộm Reactive Blue 19.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả đường chuẩn định lượng thuốc nhuộm Reactive Blue 19

3.1.1. Bước sóng hấp thụ cực đại của Reactive Blue 19

Kết quả khảo sát bước sóng xử lý cực đại của thuốc nhuộm Reactive Blue 19 được trình bày trên hình 1.

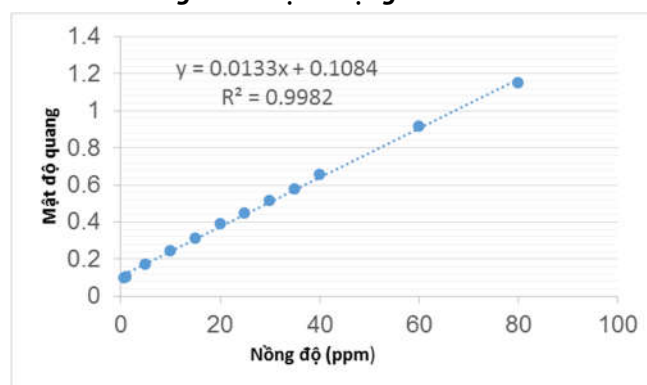


Hình 1. Bước sóng cực đại của thuốc nhuộm Reactive Blue 19

Từ kết quả hình 1 ta thấy, thuốc nhuộm có hai đỉnh xử lý ở 626nm và 660nm. Tuy nhiên, ở bước sóng 660nm cho giá

trị mật độ quang là lớn hơn. Do vậy, các nghiên cứu tiếp theo bước sóng 660nm sẽ được chọn để đo giá trị mật độ quang của thuốc nhuộm Reactive Blue 19.

3.1.2. Đường chuẩn định lượng Reactive Blue 19



Hình 2. Đường chuẩn của thuốc nhuộm Reactive Blue 19

Phương trình đường chuẩn định lượng Reactive Blue 19 là $y = 0,0133x + 0,1084$

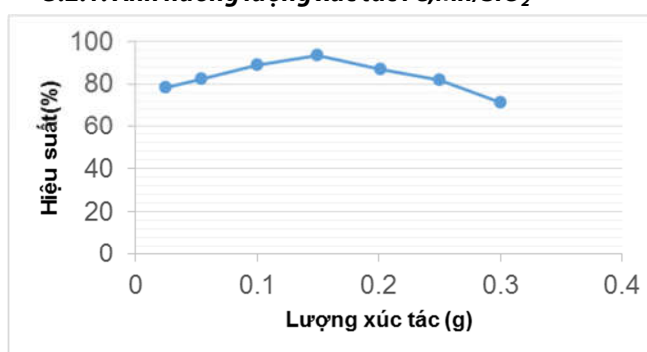
Trong đó: Y là giá trị mật độ quang.

X là nồng độ dung dịch (ppm).

Hệ số hồi quy tuyến tính $R^2 = 0,9982$

3.2. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy Fenton

3.2.1. Ảnh hưởng lượng xúc tác Fe, Mn/SiO₂



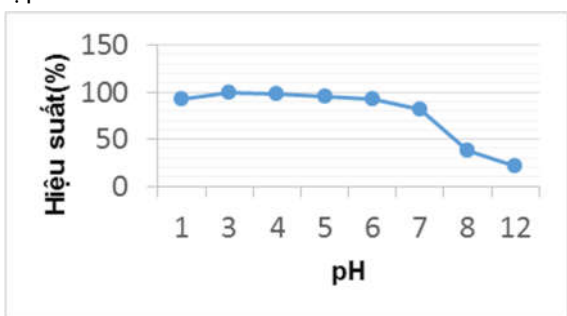
Hình 3. Ảnh hưởng lượng xúc tác trong phân hủy thuốc nhuộm Reactive Blue 19

Từ hình 3 ta thấy, lượng xúc tác được thay đổi từ 0,025 đến 0,3g. Sau 30 phút tại lượng xúc tác 0,025g ta đạt hiệu suất 78,53 trong khi ở 0,054; 0,1; 0,15; 0,202; 0,25; 0,3 đạt hiệu suất lần lượt là: 82,29; 88,83; 93,19; 87,1; 81,98; 71,2. Qua đó chúng ta có thể thấy được hiệu suất đạt tốt nhất ở lượng xúc tác 0,15g. Từ đó ta có thể lấy lượng xúc tác tối ưu là 0,15g để khảo sát các thông số khác.

3.2.2. Ảnh hưởng của pH

Từ hình 4 cho thấy giá trị pH đóng vai trò quan trọng đối với sự phân hủy của Blue 19 vì nó ảnh hưởng đến hoạt tính của chất xúc tác. Độ pH tối ưu được tìm thấy là 3 với sự chuyển hóa của phản ứng là nhanh nhất khi theo dõi trong 30 phút, lúc đó hiệu suất phân hủy là 99,58%. Nhưng khi tăng độ pH = 4 trong 30 phút thì chuyển hóa cũng chỉ đạt 98,57%. Khi tăng giá trị pH > 4 và giá trị cao hơn, sự chuyển

hóa của phản ứng giảm mạnh khi 30 phút chỉ có 21,91% ở giá trị pH = 12.

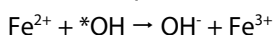


Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến quá trình xử lý

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 *OH theo phản ứng:

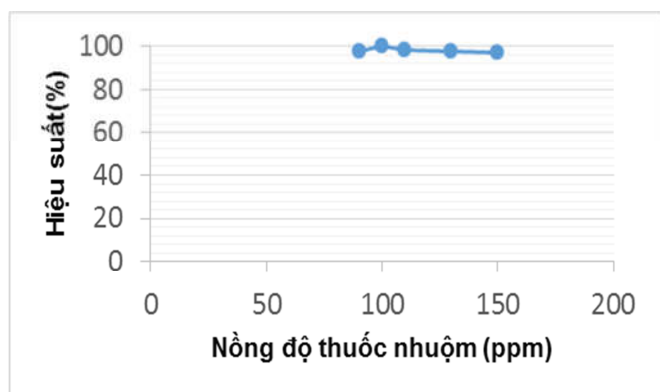


Trong khi ở môi trường kiềm, quá trình kết tủa Fe^{3+} xảy ra nhanh hơn quá trình khử của phản ứng sau:



Từ đó làm giảm nguồn tạo ra Fe^{2+} , trở thành yếu tố hạn chế tốc độ phản ứng.

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ thuốc nhuộm Reactive Blue 19

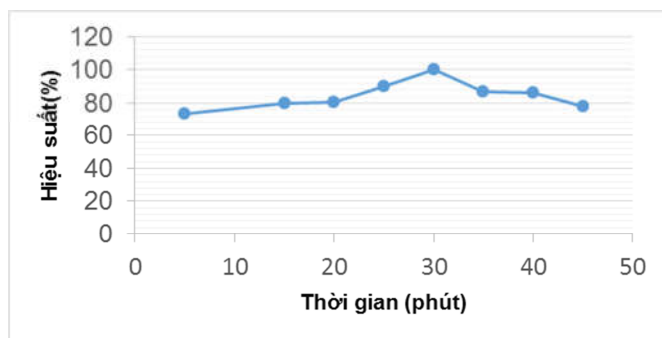


Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ thuốc nhuộm tới quá trình xử lý

Từ hình 5 ta thấy, nồng độ thuốc nhuộm Reactive Blue 19 được thay đổi từ 90ppm đến 150ppm. Sau 30 phút, tại nồng độ 100ppm phản ứng chuyển đổi Reactive Blue 19 đạt hiệu suất tối ưu 99,95% trong khi ở 90ppm, 110ppm, 130ppm và 150ppm, mức độ chuyển hóa Reactive Blue 19 đạt các giá trị tương ứng 97,45%; 98,1%; 97,36%; và 97,09%. Vì vậy, chúng ta cố định nồng độ thuốc nhuộm Reactive Blue 19 tại 100ppm để tiến hành khảo sát các thông số khác.

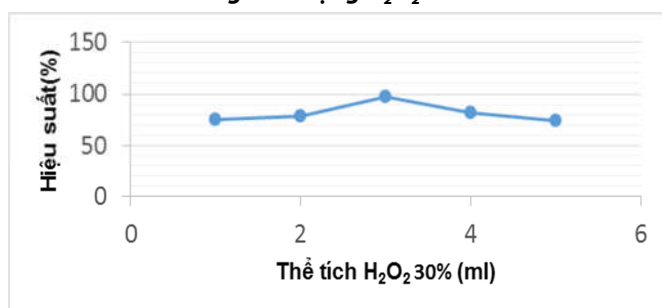
3.2.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Từ hình 6 thời gian lắc thay đổi từ 5 phút đến 45 phút ta thấy sau khi lắc 30 phút thì hiệu suất đạt giá trị cực đại 99,95% trong khi 5; 10; 15; 20; 25; 35; 40; 45 (phút) có hiệu suất lần lượt là 73,64; 79,88; 80,3; 89,91; 87,1; 86,13 và 78,08 (%). Vì vậy, ta cố định thời gian lắc là 30 phút cho các quá trình nghiên cứu tiếp theo.



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian lắc tới quá trình xử lý

3.2.5. Ảnh hưởng của lượng H₂O₂



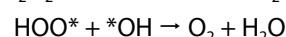
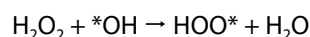
Hình 7. Ảnh hưởng của H₂O₂ trong quá trình xử lý

Trong hình 7, các thí nghiệm được tiến hành ở các nồng độ H₂O₂ khác nhau 1ml/100ml; 2ml/100ml; 3ml/100ml; 4ml/100ml và 5ml/100ml với các điều kiện phản ứng như nhau: nồng độ BLUE-19 ban đầu là 100mg/L; lượng chất xúc tác = 0,15g; pH = 3; nhiệt độ t = 25°C và lắc trong thời gian 30 phút.

Từ hình 7, khi nồng độ H₂O₂ tăng từ 1ml đến 3ml, hiệu suất phân hủy tăng tương ứng từ 75,59% lên 97,32% sau 30 phút. Sự gia tăng tỷ lệ phân hủy này là do sự gia tăng các gốc tự do *OH với sự gia tăng nồng độ H₂O₂. Tuy nhiên, tăng lượng H₂O₂ từ 3ml đến 5ml thì hiệu suất phân hủy là 74,09% sau 30 phút

Điều này là do các gốc *OH từ H₂O₂ được tạo ra nhiều khi nồng độ H₂O₂ tăng làm thúc đẩy quá trình phản ứng dẫn đến tốc độ cũng như hiệu suất phân hủy tăng. Trong khi nồng độ H₂O₂ quá cao, gốc *OH tạo thành gốc HOO* có khả năng oxi hóa thấp hơn và làm giảm hiệu quả phân hủy.

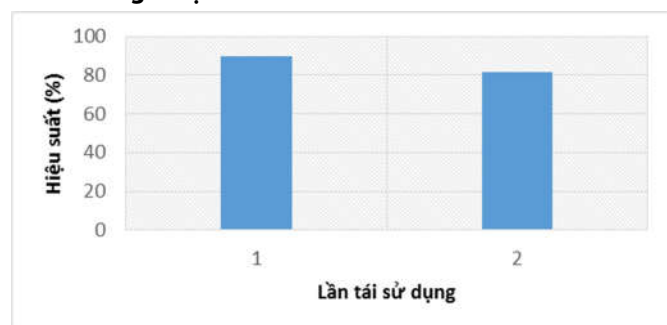
Khi nồng độ H₂O₂ trong dung dịch quá cao hoặc quá thấp sẽ là giảm gốc *OH xảy ra theo phương trình:



Ngoài ra nồng độ H₂O₂ cao cũng làm các tâm hoạt động của xúc tác bị bão hòa do đó làm giảm tốc độ phản ứng [2]. Do vậy, chúng tôi chọn nồng độ H₂O₂ là 3ml áp dụng cho quá trình này.

Như vậy, quá trình Fenton hóa xử lý RB19 bằng xúc tác Fe,Mn/SiO₂ với các điều kiện thích hợp: Lượng xúc tác: 0,15g; pH = 3; thời gian: 30 phút; nồng độ H₂O₂: 3ml/100ml; nồng độ thuốc nhuộm Reactive Blue 19: 100ppm

3.3. Đánh giá độ bền xúc tác



Hình 8. Hiệu suất của quá trình tái sử dụng xúc tác Fe,Mn/SiO₂ để xử lý thuốc nhuộm Reactive Blue 19

Từ hình 8 có thể thấy rằng, độ bền của xúc tác tương đối tốt, điều này được chứng minh qua 2 lần kiểm tra độ bền hoạt tính quang xúc hiệu suất phân hủy lần lượt giảm từ 89,73% xuống 81,56%. Có thể nhận thấy, xúc tác Fe,Mn/SiO₂ rất ổn định và có thể được sử dụng để phân hủy lặp lại thuốc nhuộm Reactive Blue 19.

4. KẾT LUẬN

- Định lượng reactive blue 19 bằng phương pháp UV-Vis:

+ Bước sóng hấp thụ cực đại của thuốc nhuộm Reactive Blue 19 là 660nm

+ Phương trình đường chuẩn định lượng Reactive Blue 19 là $y = 0,0133x + 0,1084$

- Khảo sát và đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến độ chuyển hóa thuốc nhuộm Reactive Blue 19 bằng quá trình fenton hóa trên xúc tác Fe,Mn/SiO₂ như pH, nồng độ H₂O₂, nồng độ thuốc nhuộm Reactive Blue 19, thời gian lắc, lượng xúc tác Fe,Mn/SiO₂. Tìm ra điều kiện tối ưu nhất là pH = 3; nồng độ H₂O₂ = 3ml/100ml; nồng độ thuốc nhuộm reactive blue 19 là 100ppm, thời gian lắc là 30 phút và lượng xúc tác tối ưu 0,15g.

- Xúc tác Fe,Mn/SiO₂ có tính ổn định và có thể tái sử dụng sử dụng để phân hủy lặp lại thuốc nhuộm Reactive Blue 19.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Đặng Xuân Việt, 2007. *Nghiên cứu phương pháp thích hợp để khử màu thuốc nhuộm hoạt tính trong nước thải dệt nhuộm*. Luận án tiến sĩ kỹ thuật, Hà Nội.

[2]. Phùng Thị Thu, 2014. *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu quang xúc tác trên cơ sở TiO₂ và vật liệu khung cơ kim (MOFs)*. Luận văn thạc sĩ khoa học.

[3]. Lê Thị Mai Hoa, 2016. *Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng vật liệu mới, cấu trúc nano ứng dụng trong quang hóa xúc tác phân hủy thuốc nhuộm*. Luận án Tiến sĩ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

[4]. Nguyễn Văn Dũng, Phạm Thị Thanh Loan, Đào Văn Lượng, Cao Thế Hà. *Nghiên cứu điều chế vật liệu quang xúc tác chóa TiO₂ từ sa khoáng ilmenite. Phần III:*

đánh giá hoạt tính quang hóa xúc tác của TiO₂ trong phản ứng quang phân hủy axit orange 10'. Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ, tập 9, số 1, tr. 25-31.

[5]. Urbas K, Aleksandrak M, Jedrzejczak M, Jedrzejczak M, Rakoczy R, Chen X, Mijowska E - *Nanoscale Res Lett*, 2014. *Chemical and magnetic functionalization of graphene oxide as a route to enhance its biocompatibility*.

[6]. Lu M, 2000. *Oxidation of Chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite* *Chemosphere*, 40, 125-130.