

CHẾ TẠO VẬT LIỆU Fe, Mn/SiO₂ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG LÀM XÚC TÁC XỬ LÝ THUỐC NHUỘM HOẠT TÍNH BLUE 19

PRODUCTION OF Fe, Mn/SiO₂ MATERIAL APPLICATIONS AS CATALYTIC TREATMENT OF BLUE 19 DYES

Trần Thị Thu Hoài¹, Vương Quốc Hải²,
Nguyễn Thị Tuyết², Bùi Thị Thảo², Nguyễn Mạnh Hà^{3,*}

TÓM TẮT

Bài báo này nghiên cứu cách chế tạo vật liệu Fe, Mn/SiO₂ bằng hai phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn trên SiO₂ và phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn, Si. Thử đặc trưng tính chất của xúc tác bằng các phương pháp SEM - EDX, BET, XRD. Đã thử hoạt tính trên thuốc nhuộm blue 19 của vật liệu Fe, Mn/SiO₂ làm theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn, Si.

Từ khóa: Vật liệu FE, thuốc nhuộm, đồng kết tủa.

ABSTRACT

This paper studies how to make Fe, Mn/SiO₂ materials by two methods of Fe, Mn co-precipitation on SiO₂ and Fe, Mn, Si co-precipitation methods. Characterization of the catalyst by the following methods: SEM - EDX, BET, XRD. Tried activity on blue 19 dye of Fe, Mn/SiO₂ materials by Fe, Mn, Si co-precipitation method.

Keyword: FE material, dye, copper precipitate.

¹Lớp ĐH Kỹ thuật Hoá học 01 - K13, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Lớp ĐH Kỹ thuật Hóa học 02 - 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. ĐẶT VẤN ĐỀ

Thuốc nhuộm là thành phần khó xử lý của nước thải dệt nhuộm với đặc tính độc hại, có khả năng gây ung thư cao nếu chúng tồn tại trong môi trường nước. Với dây chuyền công nghệ phức tạp, bao gồm nhiều công đoạn khác nhau nên nước thải dệt nhuộm chứa nhiều loại hợp chất độc hại khó phân hủy: thuốc nhuộm, chất hoạt động bề mặt, các hợp chất halogen hữu cơ, chất tạo môi trường.... Trong quá trình nhuộm, các chất màu trong thuốc nhuộm không bám dính hết vào sợi vải mà bao giờ cũng còn lại một lượng dư, lượng dư này có thể lên đến 50% tổng lượng thuốc nhuộm được sử dụng ban đầu. Đây là nguyên nhân làm cho nước thải dệt nhuộm có độ màu cao và nồng độ chất ô nhiễm lớn. Trong xử lý môi trường, thuốc nhuộm là một mối quan tâm nghiên cứu hàng đầu nhằm loại bỏ chúng ra khỏi nước thải dệt nhuộm. Trong những năm gần đây, hệ xúc tác Fenton được nghiên cứu rất mạnh và phát triển rộng hơn bằng nhiều công trình trên thế giới ở dạng

tác nhân Fenton cổ điển (H₂O₂/Fe²⁺) và tác nhân Fenton biến thể (H₂O₂/Fe³⁺). Trong việc áp dụng giải pháp này (AOPs), quá trình Fenton và các quá trình kiểu Fenton (Fenton - like processes) được cho là giải pháp có hiệu quả cao. Công trình nghiên cứu này được J.H. Fenton công bố vào năm 1894 trong tạp chí hội hóa học ở Mỹ. Quá trình này dùng tác nhân là tổ hợp H₂O₂ và muối sắt Fe²⁺ làm tác nhân oxy hóa, thực tế đã chứng minh hiệu quả xử lý và kinh tế của phương pháp này khá cao. Tuy nhiên, kỹ thuật Fenton đồng thể vẫn tồn tại một số hạn chế nhất định như tạo ra một lượng bùn sau xử lý, chi phí cao, dễ bị ảnh hưởng bởi nhiều ion lạ hoặc các sản phẩm trung gian... Để khắc phục nhược điểm trên, đã có nhiều công trình nghiên cứu thay thế xúc tác sắt dạng đồng thể (muối sắt) bằng các xúc tác dị thể chứa sắt như quặng sắt Goethite (-FeOOH), cát có chứa sắt, bùn đỏ, tro bay hoặc sắt trên các loại chất mang khác nhau như Fe/SiO₂, Fe/TiO₂, Fe/than hoạt tính, Fe/Zeolite...

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và dụng cụ, thiết bị

Bảng 1. Những hoá chất được sử dụng

STT	Hóa chất	Độ tinh khiết	Nguồn gốc
1	NaOH	99,00%	Trung Quốc
2	HCl	36,50%	Trung Quốc
3	Giấy đo pH		Trung Quốc
4	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	99,99%	Trung Quốc
5	H ₂ SO ₄ đặc	98,00%	Trung Quốc
6	KMnO ₄	99,50%	Trung Quốc
7	HNO ₃	68,00%	Trung Quốc
8	AgNO ₃	0,1N	Trung Quốc

Bảng 2. Những dụng cụ, thiết bị được sử dụng

STT	Tên dụng cụ	Nguồn gốc
1	Cốc thủy tinh chịu nhiệt (dung tích 100ml, 250ml, 500ml)	Trung Quốc
2	Bình tam giác dung tích 250ml	Trung Quốc
3	Bình định mức dung tích (100ml, 250ml, 500ml, 1000ml)	Trung Quốc
4	Cân phân tích 4 số, TE214S Sartorius	Anh

5	Bếp khuấy từ velp	Ý
6	Tủ sấy memmer -UN75	Đức
7	Buret 25ml	Trung Quốc
8	Pipet (1ml, 2ml, 5ml, 10ml, 25ml)	Trung Quốc
9	Lò nung nabertherm –HTC08/15	Đức

2.2. Nội dung nghiên cứu

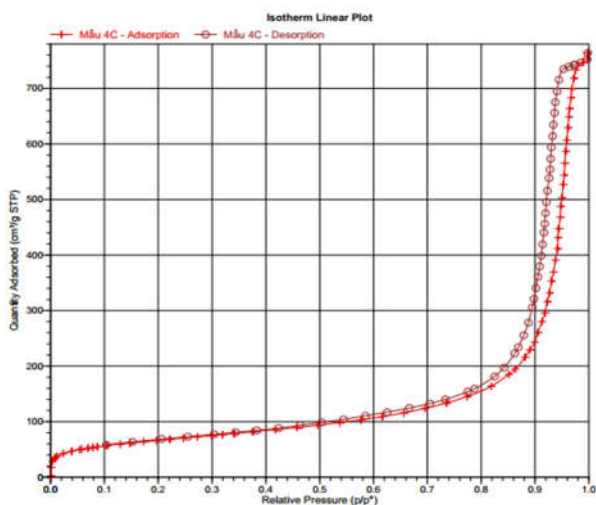
- Chế tạo vật liệu Fe, Mn/SiO₂ bằng phương pháp đồng kết tủa Fe và Mn trên SiO₂.
- Chế tạo vật liệu Fe, Mn/SiO₂ bằng phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn, Si.
- Đặc trưng tính chất của xúc tác bằng phương pháp SEM-EDX, XRD, BET.
- Thử hoạt tính xúc tác trên thuốc nhuộm blue 19.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng tính chất của vật liệu tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn trên SiO₂

3.1.1. Diện tích bề mặt của vật liệu và cấu trúc lỗ xốp của vật liệu

Kết quả phân tích bề mặt riêng được thể hiện trên hình 1 với đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ của vật liệu



Hình 1. Đồ thị tuyến tính đẳng nhiệt của vật liệu tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn trên SiO₂

Kết quả diện tích bề mặt riêng của vật liệu $S_{BET} = 233,6003m^2/g$

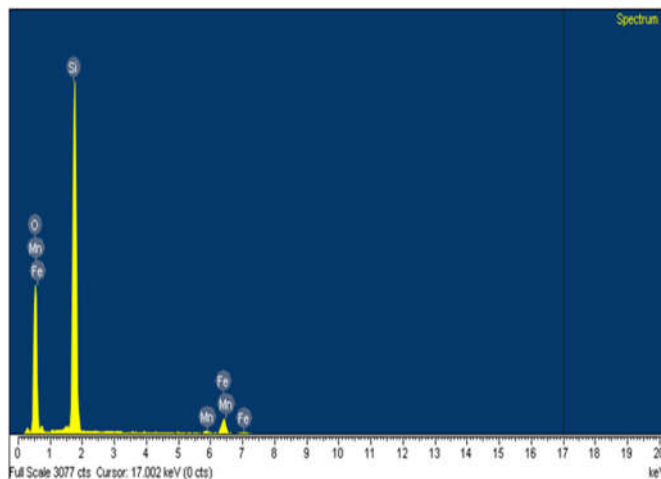
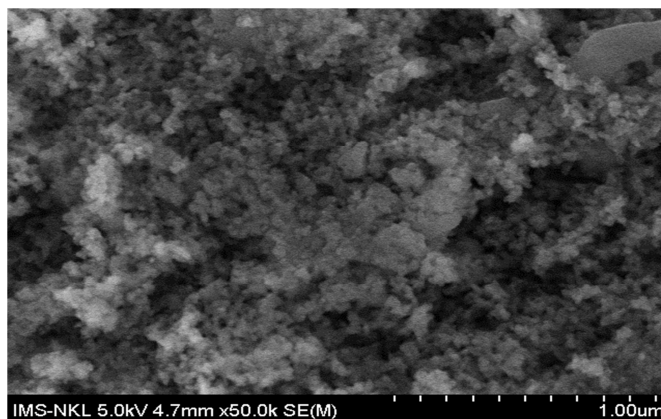
Kích thước lỗ mao quản: $0,0614 m^2/g$

3.1.2. Cấu trúc bề mặt của vật liệu và thành phần nguyên tố

a) Kết quả cấu trúc bề mặt của vật liệu

Kết quả cấu trúc vật liệu và thành phần nguyên tử được thấy từ hình 2.

Từ hình 2 cho ta thấy vật liệu có cấu trúc lỗ xốp được phân bố đều trên bề mặt vật liệu, điều này có lợi cho ứng dụng của vật liệu này trong xử lý thuốc nhuộm blue 19.



Hình 2. Ảnh SEM-EDX của vật liệu theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn trên SiO₂

b) Kết quả thành phần nguyên tố

Kết quả thành phần nguyên tố được thể hiện ở bảng 3.

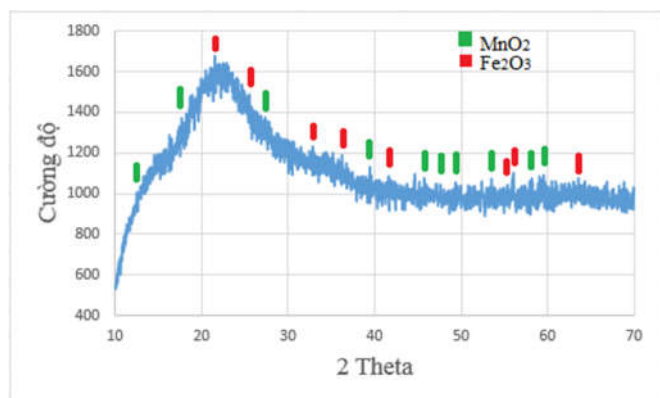
Bảng 3. Thành phần nguyên tố trong vật liệu tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn trên SiO₂

Nguyên tố	% khối lượng	% nguyên tử
O	62,58	75,60
Si	33,47	23,03
Fe	3,57	1,24
Mn	0,37	0,13
Tổng	100	

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố bảng 3 trên xúc tác cho thấy thành phần chính của vật liệu đồng kết tủa Fe, Mn /SiO₂ theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn trên SiO₂ là O chiếm (62,58% về khối lượng), Si chiếm (33,47% về khối lượng), Fe chiếm (3,57% về khối lượng), Mn chiếm (0,37% về khối lượng).

3.1.3. Tính chất pha của vật liệu

Dựa vào kết quả đo XRD của bài báo [4], so sánh với kết quả XRD của mẫu vật liệu ta thấy được các pic đặc trưng của Fe₂O₃ tại các tọa độ 23,77°; 26,10°; 32°; 36°; 42°; 54°; 56°; 63° điều đó chứng minh rằng Fe tồn tại trong vật liệu dưới dạng Fe₂O₃.

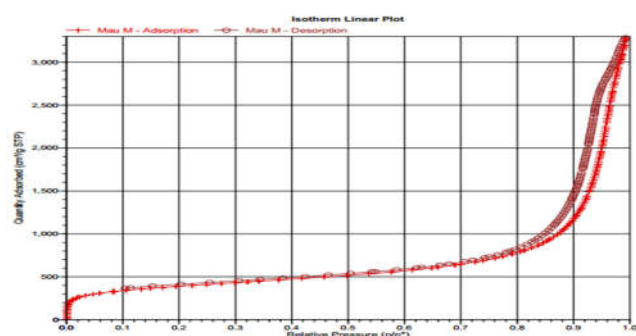


Hình 3. Phổ XRD của mẫu vật liệu tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn trên SiO_2

Tương tự đối với kết quả đo XRD của bài báo [5] ta cũng thấy được các pic đặc trưng của MnO_2 . Cụ thể hơn ở các tọa độ 2θ 13°; 18°; 28°; 39°; 46°; 48°; 49°; 53°; 57°; 60° dựa vào các tọa độ đó có thể kết luận được dạng tồn tại của Mn trong vật liệu là MnO_2

3.2. Đặc trưng tính chất của vật liệu tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn, Si

3.2.1. Diện tích bề mặt của vật liệu và cấu trúc lỗ xốp của vật liệu



Hình 4. Đồ thị tuyến tính đẳng nhiệt của vật liệu tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn, Si

Kết quả diện tích bề mặt riêng của vật liệu:

$$S_{\text{BET}} = 1350,3155 \text{ m}^2/\text{g}$$

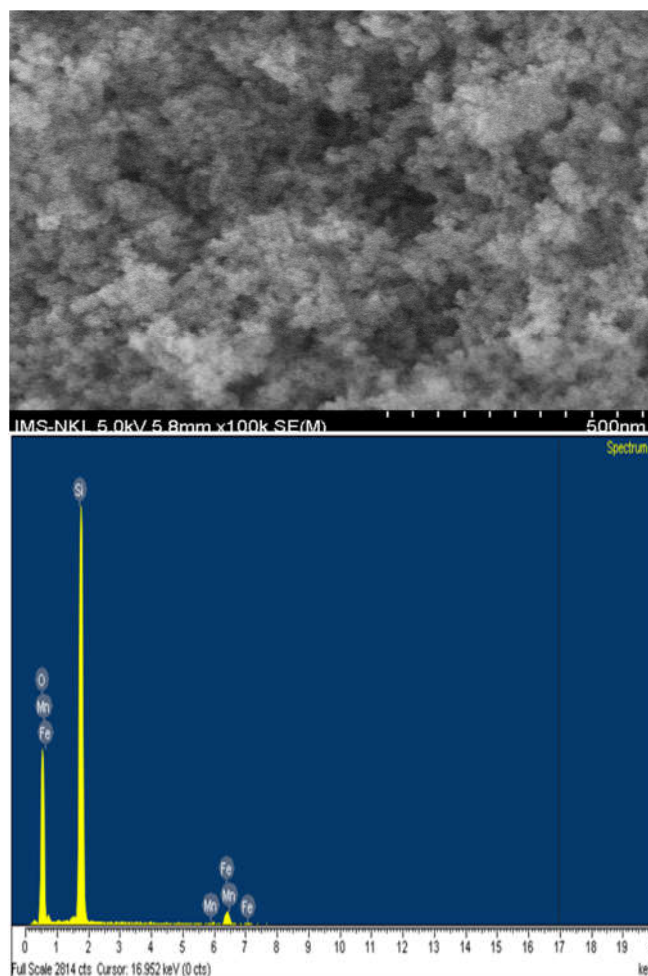
Kích thước lỗ mao quản: 402.8838 m^2/g

3.2.2. Cấu trúc bề mặt của vật liệu và thành phần nguyên tố

Kết quả cấu trúc vật liệu và thành phần nguyên tố như trong hình 5.

Từ hình 6 ta nhận thấy vật liệu có cấu trúc lỗ xốp trải đều trên bề mặt vật liệu, các hạt và lỗ có kích thước và hình thái rất đa dạng, ngoài cấu trúc lỗ xốp ta còn nhận thấy được các mảng bám trên bề mặt lỗ xốp.

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố trên xúc tác cho thấy thành phần chính của vật liệu đồng kết tủa Fe, Mn/ SiO_2 theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn, Si là O chiếm (63,01% về khối lượng), Si chiếm (33,72% về khối lượng), Fe chiếm (2,90% về khối lượng), Mn chiếm (0,37% về khối lượng).



Hình 5. Ảnh SEM-EDX của mẫu vật liệu tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn, Si

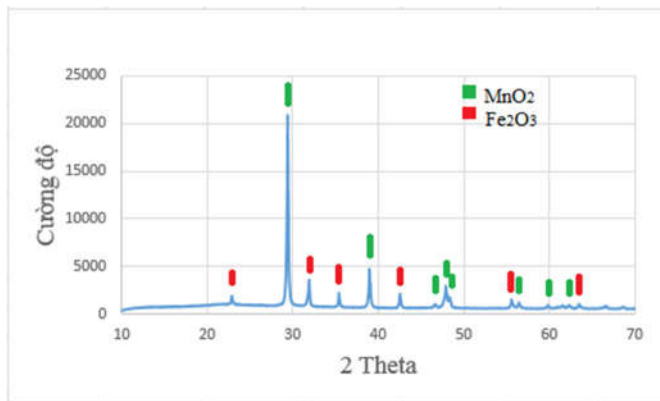
Bảng 4. Thành phần nguyên tố trong vật liệu tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn, Si

Nguyên tố	% khối lượng	% nguyên tử
O	63,01	75,77
Si	33,72	23,10
Fe	2,90	1,00
Mn	0,37	0,13
Tổng	100	

3.2.3. Tính chất pha của vật liệu

Dựa vào kết quả đo XRD của bài báo [4], so sánh với kết quả XRD của mẫu vật liệu ta thấy được các pic đặc trưng của Fe_2O_3 tại các tọa độ 2θ 23,77°; 26,10°; 32°; 36°; 42°; 56°; 63°; 64° điều đó chứng minh rằng Fe tồn tại trong vật liệu dưới dạng Fe_2O_3 .

Tương tự đối với kết quả đo XRD của bài báo [5] ta cũng thấy được các pic đặc trưng của MnO_2 . Cụ thể hơn ở các tọa độ 2θ 28°; 39°; 40°; 46°; 48°; 49°; 57°; 60° dựa vào các tọa độ đó có thể kết luận được dạng tồn tại của Mn trong vật liệu là MnO_2 .



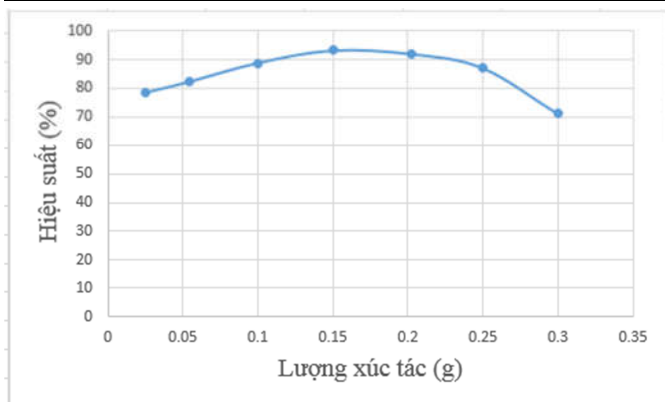
Hình 6. Phổ XRD của mẫu vật liệu tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn, Si

3.3. Hoạt tính của xúc tác trên thuốc nhuộm blue 19

Lượng xúc tác được thể hiện ở bảng 5.

Bảng 5. Lượng xúc tác Fe, Mn/SiO₂ và hiệu suất

Lượng xúc tác (g)	0,025	0,054	0,100	0,150	0,202	0,250	0,300
Hiệu suất (%)	78,530	82,290	88,830	93,190	91,980	87,100	71,20



Hình 7. Ảnh hưởng lượng xúc tác trong phần hủy thuốc nhuộm blue 19

Từ hình 8 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 ta đạt hiệu suất lần lượt là: 82,29; 88,83; 93,19; 91, 98; 87,1; 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.

Khi lượng xúc tác tăng thì hiệu suất tăng chứng tỏ xúc tác có hoạt tính đối với quá trình fenton hoá

4. KẾT LUẬN

Nhóm nghiên cứu đã chế tạo thành công vật liệu Fe, Mn/SiO₂ theo hai phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn trên SiO₂ và theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn, Si. Từ hai kết quả trên ta nhận thấy S_{BET} của vật liệu Fe, Mn/SiO₂ theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn, Si lớn hơn gấp 6 lần S_{BET} của vật liệu làm theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn trên SiO₂. Đã thử hoạt tính xúc tác trên thuốc nhuộm blue

19 của vật liệu Fe, Mn/SiO₂ theo phương pháp đồng kết tủa Fe, Mn, Si kết quả đã cho thấy được vật liệu có khả năng xử lý được thuốc nhuộm blue 19.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. L. L. Hench, Sol-Gel Silica Properties, 1998. *The Air Force Office of Scientific Research*.
 [2]. H. E. Bergna, 1994. *The Colloid Chemistry of Silica*. American Chemical Society. Washington, D.C.
 [3]. Zishun Li, Xuekun Tang, Kun Liu, Jing Huang, Yueyang Xu, Qian Peng, Minlin Ao, 2018. *Synthesis of a MnO₂/Fe₃O₄/diatomite nanocomposite as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for methylene blue degradation*.
 [4]. A. M. Hashem, A. E. Abdel-Ghany, R. El-Tawil, A. Bhaskar, B. Hunzinger, H. Ehrenberg, A. Mauger, C. M. Julien, 2016. *Urchin-like α-MnO₂ formed by nanoneedles for high performance lithium batteries*.
 [5]. R. Nandanwar, P. Singh, F. Z. 2014. *Haque, Synthesis and characterization of SiO₂ Nanoparticles by sol-gel process and its degradation of Methylene blue* Am. Chem. Sci. J., pp. 2–5.
 [6]. 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. SpringerOpen J.pp. 1–9, Jun.
 [7]. R. K. Iler, 1979. *The Chemical of Silica Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. Wiley-Interscience, New York.
 [8]. Zhen-dong Fang, Kai Zhang, Jie Liu, Jun-yu Fan, Zhi-wei Zhao, 2017. *Fenton-like oxidation of azo dye in aqueous solution using magnetic Fe₃O₄-MnO₂ nanocomposites as catalysts*.
 [9]. 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.
 [10]. N. Thuadaj, A. Nuntiya, 2008. *Preparation of Nanosilica Powder from Rice Husk Ash by Precipitation Method*. Chiang Mai J Sci, pp. 206–211.
 [11]. C. O. Metin, L. W. Lake, C. R. Miranda, Q. P. Nguyen. *Stability of aqueous silica nanoparticle dispersions*. Springer Sci. Bus. Media BV, pp. 839–850.
 [12]. Yu-Gang Sun, Tu T.Truong, Yu-Zi Liu, Yong-Xing Hu, 2014. *Encapsulation of superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ core/shell nanoparticles in MnO₂ microflowers with high surface areas*.