

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG BÙN ĐỎ LÂM ĐỒNG TRONG QUÁ TRÌNH FENTON DỊ THỂ ĐỂ PHÂN HỦY XANH METYLEN

Phạm Đình Dũ, Nguyễn Trung Hiếu, Đoàn Thị Diễm Trang,

Nguyễn Đặng Thủy Tiên, Lý Ngọc Tâm

Trường Đại học Thủ Dầu Một

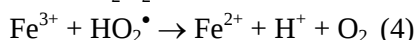
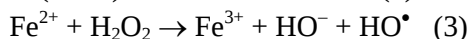
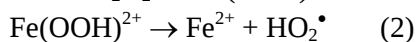
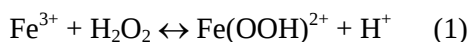
TÓM TẮT

Nghiên cứu này tập trung khảo sát phản ứng phân hủy xanh metylen (kí hiệu MB) trong quá trình Fenton dị thể với xúc tác là bùn đỏ Lâm Đồng đã hoạt hóa. Bùn đỏ thô được xử lí axit bằng cách rửa hai lần với HCl 0,1 mol/L, sau đó được hoạt hóa bằng cách nung ở 700°C trong 4 giờ (kí hiệu BĐA-700). Kết quả phân tích bằng phổ tán xạ tia X (EDX) và nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy rằng sắt oxit là oxit chính trong mẫu BĐA-700 với độ tinh thể cao. Kết quả phân tích bằng hiển vi điện tử quét (SEM) và đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitơ cho thấy rằng mẫu BĐA-700 bao gồm các hạt nano hình cầu với diện tích bề mặt riêng cao. Sự oxi hóa MB được thực hiện tại 30°C trong các môi trường pH khác nhau. Phương pháp tốc độ đầu được sử dụng để nghiên cứu động học phản ứng này. Kết quả chỉ ra rằng MB bị phân hủy cao trong khoảng pH ban đầu của dung dịch từ 5 đến 9. Phản ứng phân hủy MB với H₂O₂ trên BĐA-700 có bậc của MB là 1,57 và bậc của H₂O₂ là 0,86. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng xác định ở 30°C là 84,86.

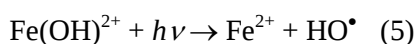
Từ khóa:

1. MỞ ĐẦU

Hệ oxi hóa Fenton đồng thể, bao gồm hydroperoxit trong sự có mặt của ion Fe(III), đã được sử dụng như một nguồn các gốc oxi hóa mạnh [1]:



Gần đây, người ta đã chứng minh rằng quá trình Fenton sẽ tăng cường hơn nếu được chiếu sáng, điều này được giải thích là do sự phân hủy của các dạng Fe(OH)²⁺ quang hoạt thành các gốc OH[•] trong dung dịch:



Tuy nhiên, các phản ứng xúc tác Fenton đồng thể cần nồng độ ion sắt trong dung dịch là 50-80 ppm. Giá trị này lớn hơn nhiều so với mức cho phép của cộng đồng Châu Âu (mức cho phép là 2 ppm [1]). Vì vậy, để loại bỏ các ion sắt ra khỏi dung dịch người ta đã sử dụng kỹ thuật kết tủa và tái hòa tan, nhưng kèm theo nó thì chi phí hoạt động cũng tăng lên. Đây là lí do thúc đẩy sự phát triển của quá trình Fenton dị thể. Điểm quan trọng của hệ xúc tác dị thể là các dạng sắt cố định phải được lọc ra khỏi dung dịch trong điều kiện oxi hóa mạnh và có tính axit, mà ở đó phản ứng Fenton xảy ra. Theo hướng đó, hiện nay nhiều nỗ lực nghiên cứu để thiết kế các xúc

tác mới có độ ổn định cao và cho phép sử dụng hữu hiệu hydroperoxit vì giá thành tương đối cao của nó.

Nhiều báo cáo đã sử dụng các vật liệu vô cơ và hữu cơ khác nhau để hỗ trợ cho việc gắn các dạng ion sắt hoạt tính trong quá trình Fenton dị thể, như carbon [2], kaolin [3], MCM-41 [4], SBA-15 [1]... Hạt nano oxit sắt cũng được sử dụng làm xúc tác trong các hệ Fenton dị thể đối với quá trình làm giảm màu và khoáng hóa nhiều loại phẩm nhuộm hay các chất hữu cơ khác nhau [5, 6].

Bùn đỏ Lâm Đồng với các hạt kích thước cỡ nano và thành phần chính là oxit sắt [7] hứa hẹn sẽ là một hệ Fenton dị thể hữu hiệu. Các thuộc tính của bùn đỏ như hàm lượng sắt tồn tại dưới dạng oxit sắt (Fe_2O_3) cao, diện tích bề mặt cao, và giá thành thấp làm cho nó trở thành một chất xúc tác tiềm năng, hấp dẫn cho nhiều phản ứng [8].

Trong bài báo này, bùn đỏ đã hoạt hóa được sử dụng làm chất xúc tác trong phản ứng Fenton dị thể để phân hủy xanh metylen. Các đặc trưng của mẫu bùn đỏ được xác định bằng XRD, EDX, SEM và BET. Động học phản ứng xúc tác oxi hóa urot xanh metylen bằng hydroperoxit được khảo sát theo phương pháp tốc độ đầu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chất xúc tác và đặc trưng

Bùn đỏ được cung cấp bởi nhà máy nhôm Tân Rai (Bảo Lâm, Lâm Đồng). Ban đầu, bùn đỏ được sấy khô ở 105°C và rây thành hạt nhỏ ta thu được bột bùn đỏ thô. Bột bùn đỏ thô được xử lý bằng cách rửa 2 lần với axit HCl (0,1 mol/L trong 4 giờ với tỉ lệ 1:25 (g/mL) về khối lượng bùn đỏ/thể tích dung dịch). Sau đó, lọc, rửa bằng nước cất và sấy khô ở 105°C ta thu được bùn đỏ đã được axit hoá. Bùn đỏ sau khi đã axit

hóa được hoạt hóa bằng cách nung ở 700°C trong 4 giờ, sản phẩm (kí hiệu BĐA-700) được sử dụng làm chất xúc tác.

Thành phần khoáng và pha tinh thể được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi bằng máy 8D Advance Bruker, Germany, dùng tia bức xạ CuK_α ở vùng quét góc 2θ từ $10-70^\circ$. Thành phần hóa học của chất xúc tác phân tích bằng phương pháp EDX được ghi trên máy JED-2300 JEOL. Hình thái của bùn đỏ được quan sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM, IMS-NKL). Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitơ ở 77K trên máy Micromeritics Tristar 3000.

2.2. Phương pháp khảo sát hoạt tính xúc tác

Xanh metylen (kí hiệu MB) có công thức phân tử $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ và khối lượng mol 319,85 g/mol được sử dụng như là một thuốc nhuộm điển hình để nghiên cứu mô hình động học phản ứng.

Hoạt tính xúc tác của mẫu BĐA-700 được khảo sát đối với phản ứng oxi hóa MB trong dung dịch nước bằng hydroperoxit ở nhiệt độ 30°C trong bình cầu hai cổ dung tích 500 mL. 0,1 g xúc tác được khuấy trộn với 100 mL dung dịch MB có nồng độ pH xác định (pH được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,2M hoặc NaOH 0,2M) và một hàm lượng hydroperoxit nhất định. Sau mỗi khoảng thời gian xác định, 5 mL dung dịch được lấy ra, li tâm để loại bỏ chất xúc tác, nồng độ của MB còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp UV-Vis trên máy UVD-3000 (Labomed, Mỹ).

Khả năng hoàn nguyên của chất xúc tác cũng được khảo sát bằng cách thu hồi mẫu BĐA-700 sau khi đã tham gia xúc tác, rồi

tiến hành nung ở 700°C trong 4 giờ để hoạt hóa lại, sản phẩm kí hiệu là BĐA-700(r).

Hiệu suất phân hủy MB được đánh giá thông qua tỉ lệ $\frac{C_t}{C_0} \times 100\%$ (với C_t là nồng độ của MB trong dung dịch tại thời điểm t , và C_0 là nồng độ của MB tại thời điểm ban đầu). Tỉ lệ C_t/C_0 càng thấp thì hiệu suất phân hủy MB càng cao, và ngược lại.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

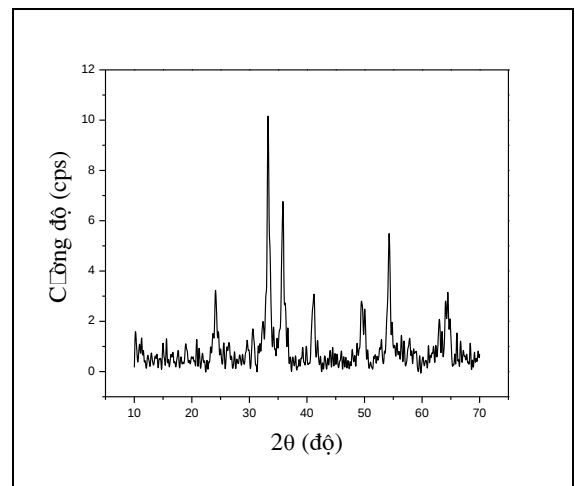
3.1. Đặc trưng hóa lý của chất xúc tác

Pha tinh thể của mẫu BĐA-700 được xác định bằng XRD trình bày ở hình 1. Các pic nhiễu xạ ($2\theta = 24^\circ, 33^\circ, 36^\circ, 41^\circ, 50^\circ, 54^\circ$ và 64°) cho thấy chỉ có pha tinh thể hematite (Fe_2O_3) trong mẫu xúc tác.

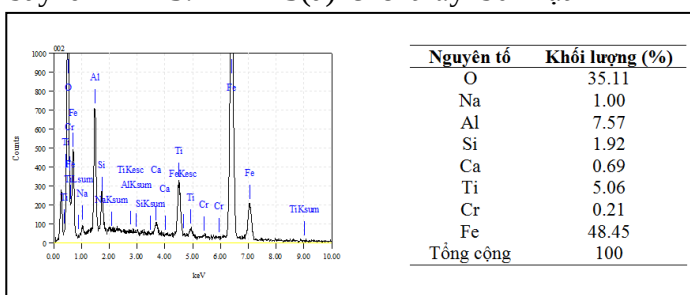
Phổ tán xạ tia X của mẫu BĐA-700 phân tích bằng EDX và kết quả được trình bày ở hình 2. Kết quả phân tích EDX cho thấy rằng Fe là nguyên tố chính trong mẫu BĐA-700 với phần trăm về khối lượng là 48,45%.

Hình thái và diện tích bề mặt riêng của mẫu BĐA-700 được quan sát bằng SEM và đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 trình bày ở hình 3. Hình 3(a) cho thấy bề mặt

của chất xúc tác gồ ghề và không đồng nhất, có nhiều mao quản và lỗ, điều đó chứng tỏ chất xúc tác có diện tích bề mặt lớn. Diện tích bề mặt riêng của mẫu BĐA-700 xác định bằng phương pháp BET là $34,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Đường đẳng nhiệt trình bày ở hình 3(b) cho thấy có khoảng ngưng tụ tại áp suất tương đối cao ($P/P^0 \sim 1$), đây là sự ngưng tụ trong các mao quản được hình thành giữa các hạt, chứng tỏ các hạt bụn đồ có kích thước nhỏ và tương đối đồng đều như quan sát thấy ở ảnh SEM.

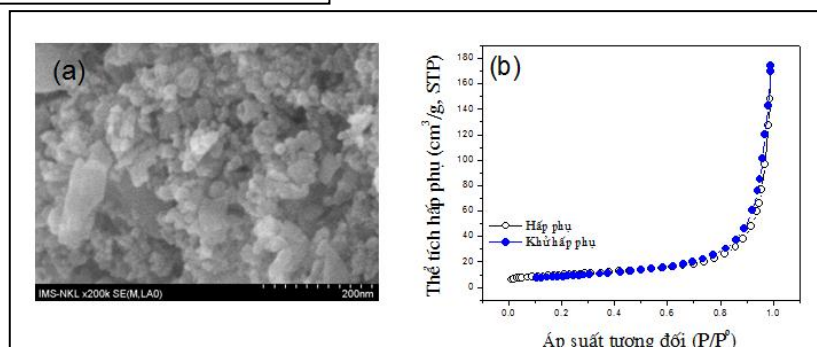


Hình 1. Giải đồ XRD của mẫu BĐA-700



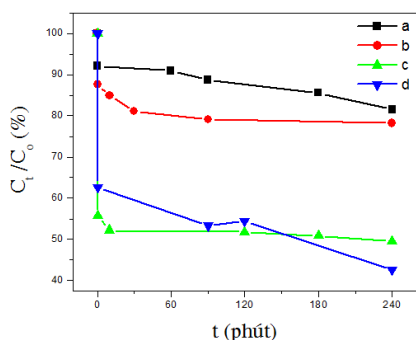
Hình 2. Phổ EDX và thành phần về khối lượng các nguyên tố của mẫu BĐA-700

Hình 3. Ảnh SEM (a) và đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 (b) của mẫu BĐA-700



3.2. Hoạt tính xúc tác và hấp phụ của BDA-700

Hình 4 mô tả sự phụ thuộc của hiệu suất phân hủy MB theo thời gian dưới các điều kiện phản ứng khác nhau ở 30°C. Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy MB với H₂O₂, hoặc khi chỉ có BDA-700 (xem đường cong a và b trên hình 4) thấp hơn nhiều so với trường hợp khi có mặt đồng thời cả H₂O₂ và BDA-700 (xem đường cong c và d trên hình 4). Điều đó chứng tỏ BDA-700 có hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxi hóa ứt MB bằng hydroperoxit. Quan sát đường cong c và d ta thấy MB bị phân hủy rất nhanh trong những phút đầu, nhưng bị phân hủy rất chậm trong khoảng thời gian khảo sát còn lại của phản ứng, điều này cho thấy BDA-700 chỉ có hoạt tính xúc tác trong những phút đầu của phản ứng. Tuy nhiên, so sánh đường cong c và d ta thấy hoạt tính xúc tác của BDA-700 gần như không thay đổi sau khi được hoạt hóa lại, điều này chứng tỏ chất xúc tác có khả năng tái sử dụng cao.



Hình 4. Sự phân hủy MB dưới các điều kiện khác nhau: a. MB + H₂O₂; b. MB + BDA-700; c. MB + H₂O₂ + BDA-700; và d. MB + H₂O₂ + BDA-700(r) (nồng độ MB ban đầu $2,09.10^{-5}$ mol/L; nồng độ H₂O₂ ban đầu 0,09697 mol/L).

Kết quả trình bày ở hình 4 cũng cho thấy rằng, bên cạnh khả năng xúc tác, BDA-700 cũng có khả năng hấp phụ MB, tuy nhiên hiệu suất hấp phụ thấp. Dung

lượng hấp phụ cực đại của BDA-700 xác định theo mô hình Freundlich là 0,44 mg/g tại pH bằng 5 [7].

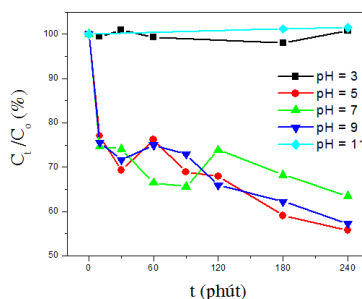
3.3. Nghiên cứu phản ứng oxi hóa xanh metylen bằng H₂O₂ với xúc tác BDA-700

Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy MB bằng H₂O₂ trên xúc tác BDA-700 được trình bày ở hình 5.

Kết quả trình bày ở hình 5 cho thấy, ở pH bằng 3 và 11, sự phân hủy MB xảy ra không đáng kể; ở pH = 5 – 9, hiệu suất phân hủy MB không khác nhau nhiều và tỉ lệ C_t/C₀ đạt giá trị 55 – 63% ở thời điểm 240 phút. Do đó, trong phần tiếp theo chúng tôi khảo sát động học phản ứng oxi hóa MB bằng hydroperoxit trên xúc tác BDA-700 trong dung dịch nước mà không cần phải điều chỉnh giá trị pH ban đầu (do dung dịch MB ban đầu có pH nằm trong khoảng giá trị này).

Kết quả ở trên cũng chứng tỏ rằng phản ứng xúc tác xảy ra theo tiến trình Fenton dị thể, nghĩa là sắt không bị tan vào dung dịch để tạo thành hệ Fenton đồng thể (nếu hệ Fenton đồng thể xảy ra thì sự phân hủy MB tiếp tục diễn ra và hiệu suất phân hủy sẽ nhanh chóng đạt giá trị 100%).



Hình 5. Sự phân hủy MB ở các pH dung dịch ban đầu khác nhau (nồng độ MB ban đầu $3,13.10^{-5}$ mol/L; nồng độ H₂O₂ ban đầu 0,19204 mol/L)

Động học phản ứng

Quan sát hình 4 và 5 ta thấy chất xúc tác chỉ có hoạt tính trong những phút đầu của phản ứng, do đó, chúng tôi sử dụng phương pháp tốc độ đầu để nghiên cứu động học phản ứng trên.

Phương trình động học phản ứng phân hủy MB bằng H₂O₂ được biểu diễn:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k[H_2O_2]^a \cdot [MB]^b \quad (6)$$

Ở đây, [H₂O₂] và [MB] là nồng độ hydroperoxit và xanh metylen [mol.L⁻¹]; a và b là bậc phản ứng của hydroperoxit và xanh metylen; và k là hằng số tốc độ phản ứng [(mol.L⁻¹)^(1-a-b).(giây)⁻¹].

Tại thời điểm đầu của phản ứng, tốc độ đầu được biểu diễn như sau:

$$r_i = -\frac{dC}{dt} = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_o - C_t}{t} = k \cdot [H_2O_2]_i^a \cdot [MB]_i^b \quad (7)$$

Ở đây, C_o và C_t là nồng độ của xanh metylen [mol.L⁻¹] trong dung dịch tại thời điểm ban đầu và thời điểm đầu của phản ứng tương ứng với thời gian t (giây) rất nhỏ; [H₂O₂]_i và [MB]_i là nồng độ hydroperoxit và xanh metylen [mol.L⁻¹] ở thời điểm ban đầu. Trong trường hợp, nồng độ hydroperoxit rất lớn so với nồng độ của MB thì phương trình (7) được viết lại:

$$r_i = \frac{C_o - C_t}{t} = k' \cdot [MB]_i^b \text{ với}$$

$$k' = k \cdot [H_2O_2]_i^a \quad (8)$$

$$\log r_i = \log k' + b \log [MB]_i \quad (9)$$

Bảng 1 trình bày kết quả tính tốc độ đầu tại thời điểm 10 giây của phản ứng oxi hóa MB bằng hydroperoxit với BDA-700 làm xúc tác. Do số mol của hydroperoxit lớn hơn rất nhiều so với thuốc nhuộm MB (xem tỉ lệ mol (H₂O₂)_i/(MB)_i ở bảng 1) nên có thể xem nồng độ của hydroperoxit là hằng số trong phương trình tốc độ của phản ứng tại thời điểm ban đầu (xem phương trình 8 và 9).

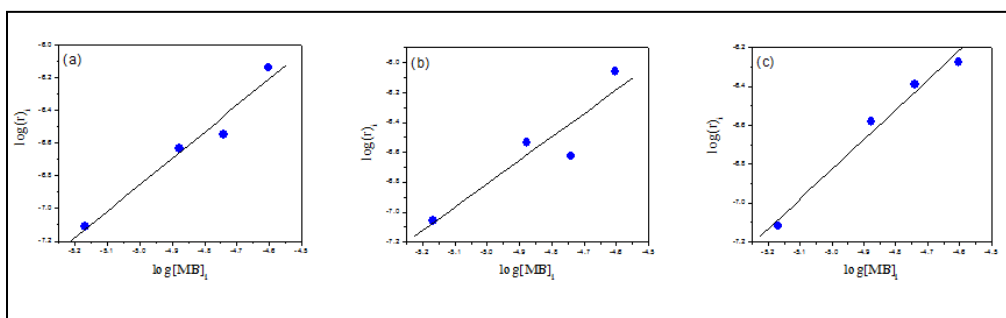
Ở nồng độ hydroperoxit thích hợp, đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa log r_i (với r_i được xác định ở thời điểm 10 giây) theo log [MB]_i là một đường thẳng. Có ba đồ thị tương ứng với ba nồng độ hydroperoxit thích hợp là 0,14474; 0,09697 và 0,04873 (mol/L) được trình bày ở hình 6. Độ dốc và đoạn cắt trên trục tung sẽ cung cấp giá trị b và log k'. Các kết quả được liệt kê ở bảng 2. Từ bảng 2 ta thấy các giá trị b được xác định ở các tốc độ đầu khác nhau là không khác nhau nhiều, và bậc phản ứng của MB trong nghiên cứu này ~1,57.

Bảng 1. Kết quả xác định tốc độ đầu tại thời điểm 10 giây (ở 30°C)

[MB] _i × 10 ⁵ (mol.L ⁻¹)	[MB] _(10s) × 10 ⁵ (mol.L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] _i (mol.L ⁻¹)	Tỉ lệ mol (H ₂ O ₂) _i /(MB) _i	r _i (10s) × 10 ⁷ (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
0,67929	0,60174	0,14474	21307	0,77551
1,32699	1,09433	0,14474	10907	2,32654
1,81671	1,53236	0,14474	7967	2,84355
2,49457	1,77075	0,14474	5802	7,23812
0,67929	0,59169	0,09697	14275	0,87604
1,32699	1,03689	0,09697	7307	2,90099
1,81671	1,57975	0,09697	5337	2,36962
2,49457	1,62570	0,09697	3887	8,68862
0,67929	0,60318	0,04873	7173	0,76115
1,32699	1,06418	0,04873	3671	2,62813
1,81671	1,41028	0,04873	2682	4,06426
2,49457	1,96463	0,04873	1953	5,29934

Hồi quy tuyến tính log [H₂O₂]_i theo log (k') xem hình 7. Độ dốc và đoạn cắt trên trục tung của đường thẳng hồi qui sẽ cung

cấp giá trị bậc phản ứng của H₂O₂ và hằng số tốc độ của phản ứng. Giá trị a và hằng số k tính được tương ứng là 0,86 và 84,86.



Hình 6. Đồ thị $\log(r)$ theo $\log(r)_i$: a. $[H_2O_2]_i = 0,14474$ (mol/L); b. $[H_2O_2]_i = 0,09697$ (mol/L); và c. $[H_2O_2]_i = 0,04873$ (mol/L)

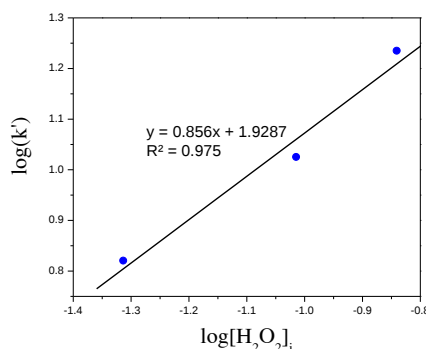
Bảng 2. Kết quả xác định bậc của MB ở các tốc độ đầu khác nhau

$[H_2O_2]_i$ (mol.L ⁻¹)	b	logk'	R ²
0,14474	1,6177	1,2338	0,9616
0,09697	1,5667	1,0239	0,8565
0,04873	1,5288	0,8192	0,9777

Khi $k' = k \cdot [H_2O_2]_i^a$ thì $\log k' = \log k + a \log [H_2O_2]_i$.

4. KẾT LUẬN

Bùn đỏ Lâm Đồng có diện tích bề mặt riêng lớn với thành phần chính là sắt oxit. Bùn đỏ sau khi được xử lý bằng axit và nhiệt (mẫu BĐA-700) có hoạt tính xúc tác trong phản ứng phân hủy MB bằng hydroperoxit ở pH = 5 – 9. Phương pháp tốc độ đầu đã được sử dụng để nghiên cứu động học hình thức của phản ứng này. Phương trình động học của phản ứng oxi hóa MB bằng hydroperoxit trên xúc tác BĐA-700 là $r = k \cdot [H_2O_2]^{0,86} \cdot [MB]^{1,57}$ với $k = 84,86 [(\text{mol.L}^{-1})^{-1,43} \cdot (\text{giây})^{-1}]$ ở 30°C.



Hình 7. Đồ thị $\log(k')$ theo $\log(k')$ để tính hằng số tốc độ phản ứng và bậc của H_2O_2

USE OF LAM DONG RED MUD IN A HETEROGENEOUS FENTON PROCESS FOR DEGRADATION OF METHYLENE BLUE

Pham Dinh Du, Nguyen Trung Hieu, Doan Thi Diem Trang,

Nguyen Dang Thuy Tien, Ly Ngoc Tam

Thu Dau Mot University

ABSTRACT

The present study focused on the degradation of Methylene Blue (denoted as MB) in a heterogeneous Fenton process catalyzed by activated Lam Dong red mud. The raw red mud was acid-treated by washing twice with HCl 0.1 mol/L, then it was activated by calcination

at 700°C in 4 hours (denoted as BDA-700). The analysis by energy dispersive X-ray (EDX) and X-ray diffraction (XRD) showed that iron oxide is major oxide in BDA-700 sample with high crystallinity. The analysis by scanning electronic microscopy (SEM) and nitrogen isotherm of adsorption/desorption showed that BDA-700 sample consisted of nano spherical particles with high surface area. The MB oxidation was conducted at 30°C in various solution pH. A kinetic study using initial rate method was performed. The results showed MB was decomposed high in range initial solution pH from 5 to 9. The MB degradation with H₂O₂ over BDA-700 has 1.57 order to MB and 0.86 order to H₂O₂. The value of rate constant is 84.86 at 30°C.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] F. Martínez, G. Calleja, J. A. Melero, R. Molina, *Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst*, Appl. Catal. B: Environ. 60 (2005) 181–190.
- [2] Y. Huang, C. Cui, D. Zhang, L. Li, D. Pan, *Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon*, Chemosphere 119 (2015) 295–301.
- [3] S. Guo, G. Zhang, J. Wang, *Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃–Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism*, J. Colloid Interf. Sci. 433 (2014) 1–8.
- [4] Dinh Quang Khieu, Duong Tuan Quang, Tran Dai Lam, Nguyen Huu Phu, Jae Hong Lee, Jong Seung Kim, *Fe-MCM-41 with highly ordered mesoporous structure and high Fe content: synthesis and application in heterogeneous catalytic wet oxidation of phenol*, J Incl Phenom Macrocycl Chem (2009) 65:73–81.
- [5] A. K. Dutta, S. K. Maji, B. Adhikary, *γ -Fe₂O₃ nanoparticles: An easily recoverable effective photo-catalyst for the degradation of rose bengal and methylene blue dyes in the waste-water treatment plant*, Mater. Res. Bull. 49 (2014) 28–34.
- [6] W. Li, Y. Wang, A. Irini, *Effect of pH and H₂O₂ dosage on catechol oxidation in nano-Fe₃O₄ catalyzing UV-Fenton and identification of reactive oxygen species*, Chem. Eng. J. 244 (2014) 1–8.
- [7] Nguyễn Quốc Hòa, Lê Hồng Thắm, Trần Phi Hùng, Trần Thị Thùy Trang, Nguyễn Thị Quế, Phạm Đình Dũ, Hoàng Bắc (2014), “*Nghiên cứu hấp phụ metylen xanh bằng sản phẩm thải từ ngành công nghiệp nhôm-Bùn đỏ*”, Tạp chí Đại học Thủ Dầu Một, số 1(14), tr. 44-51.
- [8] S. Sushil, V. S. Batra, *Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: a review*. Appl. Catal. B Environ. 81 (2008) 64–77.