

Tổng hợp hệ xúc tác quang-Fenton dị thể Fe_2O_3 /perlite với đặc tính nổi trên mặt nước nhằm dễ thu hồi

Nguyễn Văn Đước^{1,2}, Nguyễn Nhật Linh^{1,2}, Phạm Thị Thanh Tuyền^{1,2}, Trương Thanh Hưng Thịnh^{1,2}, Nguyễn Anh Đăng Khoa^{1,2}, Lê Thị Quỳnh Như^{1,2}, Nguyễn Thế Luân^{1,2}, Hoàng Châu Ngọc^{1,2}, Lê Tiến Khoa^{1,2,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Nhằm tạo ra xúc tác quang-Fenton dị thể vừa có khả năng xử lý nước thải hiệu quả, vừa có khả năng thu hồi dễ dàng sau phản ứng, bài báo trình bày việc tổng hợp bột Fe_2O_3 phủ trên bề mặt đá perlite bằng phương pháp kết tủa, xử lý nhiệt đơn giản theo hai quy trình: kết tủa oxalate và kết tủa hydroxide. Sản phẩm được phân tích thông qua các kỹ thuật nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường và phổ hấp thụ nguyên tử. Hoạt tính xúc tác của các mẫu được đánh giá dựa vào khả năng phân hủy phẩm nhuộm xanh methylene dưới ánh sáng kích thích trong sự hiện diện của oxalate. Kết quả cho thấy các mẫu xúc tác Fe_2O_3 /perlite không chỉ xử lý tốt xanh methylene (với khả năng phân hủy 90% phẩm nhuộm dưới ánh sáng UVA và 35% phẩm nhuộm dưới ánh sáng khả kiến sau 1 giờ), mà còn thể hiện đặc tính nổi trên mặt nước, thuận lợi cho việc tách xúc tác ra khỏi dung dịch. Xúc tác được điều chế theo quy trình kết tủa FeC_2O_4 cho các hạt Fe_2O_3 hình que, xếp chồng, với mức độ tinh thể hóa cao nên bám dính tốt vào đá perlite, giúp tăng hàm lượng ion Fe^{3+} trên bề mặt xúc tác, hoạt tính xúc tác cao hơn so với xúc tác được điều chế theo quy trình kết tủa hydroxide. Ngoài ra, sau 3 lần thu hồi và tái sử dụng, hoạt tính xúc tác của mẫu này chỉ giảm rất nhẹ, hứa hẹn cho việc ứng dụng vào thực tế.

Từ khóa: xúc tác quang-Fenton, Fe_2O_3 , perlite, xúc tác nổi trên mặt nước, phương pháp kết tủa – xử lý nhiệt

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP.HCM, Việt Nam

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Liên hệ

Lê Tiến Khoa, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP.HCM, Việt Nam

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: ltkhoa@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 24-9-2021
- Ngày chấp nhận: 06-01-2022
- Ngày đăng: 01-02-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i1.1132



Bản quyền

© ĐHQG TP.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



GIỚI THIỆU

Những quy trình oxy hóa nâng cao, sử dụng vật liệu xúc tác quang hóa hay xúc tác quang-Fenton dị thể từ lâu đã được giới khoa học công nhận là phương pháp xử lý môi trường tiềm năng, đặc biệt cho mục đích xử lý nước thải công nghiệp. Dưới ánh sáng có năng lượng phù hợp, các vật liệu xúc tác quang hóa như TiO_2 ¹, ZnO ² hay hệ xúc tác quang-Fenton như $FeOOH/H_2O_2$ ³, Fe_2O_3/H_2O_2 ⁴ và $Fe_2O_3/H_2C_2O_4$ ⁵ có thể tạo ra một loạt gốc tự do, đặc biệt là gốc tự do hydroxyl với khả năng oxy hóa mạnh, giúp khoáng hóa được hầu như toàn bộ các chất hữu cơ độc hại, khó phân hủy. Tuy nhiên, các loại xúc tác này thường được sử dụng ở dạng bột mịn, phân tán trong môi trường nước, nên rất khó thu hồi, tái sử dụng, từ đó gây ra nhiều trở ngại trong việc ứng dụng vào thực tế. Vì vậy, nhiều nghiên cứu đã đề nghị cố định bột xúc tác lên bề mặt một số vật liệu thủy tinh như lam kính thủy tinh, hạt thủy tinh, ống thủy tinh...⁶⁻⁸, nhằm tạo ra những hệ xúc tác có khả năng phân tách dễ dàng ra khỏi dung dịch sau phản ứng. Nhờ đặc tính trợ hóa học với chất ô nhiễm, chịu được môi trường ăn mòn, giá thành thấp và khả năng kết dính tốt với các vật liệu oxide, thủy tinh tỏ ra rất phù hợp với mục đích

làm chất nền cho việc cố định các hạt xúc tác oxy hóa nâng cao. Tuy nhiên, do thủy tinh thường có tỷ trọng lớn hơn nước, vì thế các hệ xúc tác cố định trên bề mặt thủy tinh thường chìm xuống dưới đáy, khiến việc tiếp nhận ánh sáng kích thích trở nên khó khăn.

Gần đây, nhiều nhà khoa học bắt đầu quan tâm đến việc ứng dụng đá perlite, thay cho các vật liệu thủy tinh truyền thống, để làm vật liệu nền cho xúc tác⁹⁻¹¹. Đá perlite là một loại thủy tinh núi lửa vô định hình với thành phần chứa chủ yếu SiO_2 (75%) và một lượng nhỏ các oxide của Al, K, Na và Fe¹². Không chỉ có giá thành thấp, trợ hóa học, đá perlite còn có độ xốp cao, tỷ trọng nhỏ hơn nước, nên đá này có thể nổi trên bề mặt của nước, vì vậy, khi được kết hợp với bột xúc tác, đặc tính nổi trên bề mặt của nước vừa giúp xúc tác tiếp xúc với ánh sáng tốt, vừa giúp quá trình thu hồi, tái sử dụng trở nên dễ dàng hơn. Darkhosh và cộng sự¹³ đã cố định thành công $CuFeO_2$ lên bề mặt đá perlite bằng phương pháp thủy nhiệt, tạo thành hệ vật liệu quang xúc tác có khả năng phân hủy 99% phẩm nhuộm xanh methylene dưới ánh sáng khả kiến; và hệ xúc tác này có thể thu hồi và tái sử dụng với hoạt tính quang xúc tác gần như không giảm sau 4 lần thử nghiệm. Tương tự, Jiang và cộng sự¹⁴ cho biết xúc

Trích dẫn bài báo này: Đước N V, Linh N N, Tuyền P T T, Thịnh T H H, Khoa N A D, Như L T Q, Luân N T, Ngọc H C, Khoa L T. **Tổng hợp hệ xúc tác quang-Fenton dị thể Fe_2O_3 /perlite với đặc tính nổi trên mặt nước nhằm dễ thu hồi.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(1):1811-1818.

tác quang Fenton dị thể dựa trên hệ vật liệu composite Fe_2O_3 /perlite điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt có thể phân hủy 97% phẩm nhuộm rhodamine B sau 5 lần tái sử dụng. Những nghiên cứu này cho thấy định hướng tổng hợp hệ xúc tác cố định trên đá perlite rất tiềm năng để có thể phát triển và ứng dụng trong thực tế. Tuy nhiên, phương pháp thủy nhiệt mà các tác giả nêu trên cần có trang thiết bị phức tạp, thời gian tổng hợp dài, nên chỉ phù hợp để tổng hợp xúc tác ở quy mô phòng thí nghiệm.

Chính vì vậy, bài báo này trình bày quá trình tổng hợp hệ xúc tác quang-Fenton dị thể có đặc tính nổi trên bề mặt của nước, thông qua việc cố định các hạt Fe_2O_3 trên bề mặt đá perlite bằng phương pháp kết tủa, xử lý nhiệt đơn giản nhằm ứng dụng vào phản ứng phân hủy phẩm nhuộm xanh methylene dưới ánh sáng UVA và ánh sáng khả kiến. Việc tổng hợp xúc tác quang-Fenton dị thể được thực hiện theo hai quy trình khác nhau: (i) tạo kết tủa FeC_2O_4 hoặc (ii) tạo kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ trên bề mặt đá perlite, rồi phân hủy nhiệt ở 500°C trong 2 giờ, để chọn lựa được quy trình phù hợp nhất vừa có hoạt tính cao, mà dễ dàng được thu hồi.

PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Thành phần pha tinh thể của xúc tác

Để có thể cố định các hạt xúc tác Fe_2O_3 lên bề mặt đá perlite, đá perlite (50 g) được rửa với nước cất và sục không khí liên tục trong 30 phút, rồi được đun sôi trong 1 giờ trong dung dịch H_2SO_4 2 mol.L^{-1} (500 mL). Sau đó đá được vớt ra, rửa với nước cất cho đến khi dung dịch rửa đạt pH 7. Đá được sấy khô ở 150°C trong 1 giờ để chuẩn bị cho quá trình cố định các hạt xúc tác Fe_2O_3 . Ở giai đoạn tiếp theo, hệ xúc tác Fe_2O_3 /perlite được điều chế theo hai quy trình khác nhau.

Quy trình kết tủa oxalate: đá perlite sau khi xử lý (10 g) và dung dịch FeSO_4 $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ (250 mL) được khuấy đều bằng máy khuấy cơ. Dung dịch FeSO_4 nhằm tạo kết tủa FeC_2O_4 trên bề mặt đá perlite. Tiếp theo, rót thêm vào dung dịch $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ (250 mL) vào và hỗn hợp được khuấy đều thêm 15 phút. Nhờ đặc tính nổi trên bề mặt của nước, đá perlite phủ FeC_2O_4 được vớt ra, rửa với nước cất rồi sấy ở 150°C trong 30 phút. Sau đó, mẫu đá này được nung ở 500°C trong 2 giờ, rồi rửa với nước cất thêm một lần nữa để loại bỏ các hạt Fe_2O_3 không bám dính trên bề mặt đá, cuối cùng được sấy ở 150°C trong 30 phút để thu được sản phẩm Fe_2O_3 /perlite-ox (“ox” ký hiệu cho quy trình kết tủa oxalate).

Quy trình kết tủa hydroxide: được thực hiện tương tự như quy trình kết tủa oxalate, chỉ thay thế dung dịch

FeSO_4 $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ và dung dịch $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ lần lượt bằng dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ và dung dịch KOH $1,8 \text{ mol.L}^{-1}$. Mẫu sản phẩm điều chế theo quy trình này được ký hiệu là Fe_2O_3 /perlite-hy (“hy” ký hiệu cho quy trình kết tủa hydroxide).

Phân tích vật liệu xúc tác

Thành phần pha tinh thể và hình thái bề mặt của đá perlite và các mẫu xúc tác Fe_2O_3 /perlite lần lượt được khảo sát với kỹ thuật nhiễu xạ tia X (BRUKER XRD-D8 ADVANCE với bức xạ $\text{Cu K}\alpha$ $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) và kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (HITACHI S-4800 với thế gia tốc 10 kV). Hàm lượng nguyên tố Fe trên bề mặt các mẫu xúc tác được khảo sát bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử trên thiết bị Shimadzu AA-6300 ở bước sóng nm.

Khảo sát hoạt tính xúc tác quang-Fenton

Hoạt tính xúc tác quang-Fenton của các mẫu đá perlite, Fe_2O_3 /perlite-ox và Fe_2O_3 /perlite-hy được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy giảm cấp phẩm nhuộm xanh methylene dưới hai nguồn bức xạ UVA và bức xạ khả kiến, với sự hiện diện của $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ đóng vai trò làm tác nhân tạo gốc tự do. Cụ thể, đá perlite (2 g) hoặc đá perlite phủ Fe_2O_3 (2 g) được cho vào hệ phản ứng chứa đồng thời dung dịch MB ($3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Hỗn hợp được khuấy đều bằng máy khuấy cơ trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ sau 30 phút. Tiếp theo, hỗn hợp được chiếu sáng bằng đèn UVA (9 W Radium 78 với cường độ $33,0 \text{ W.m}^{-2}$ và đỉnh phát xạ trong vùng UV định vị tại 370 nm) hoặc đèn khả kiến (9 W Osram Dulux S với cường độ $12,5 \text{ W.m}^{-2}$), đèn được đặt cách mặt thoáng của dung dịch 10 cm. Biến thiên nồng độ của dung dịch MB theo thời gian được theo dõi bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-khả kiến đo tại 664 nm (ứng với đỉnh hấp thụ cao nhất của phẩm nhuộm MB) trên quang phổ kế Helios Omega UV-VIS (Thermo Fisher Scientific, USA).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc pha tinh thể của xúc tác

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu đá perlite, mẫu Fe_2O_3 /perlite-hy và mẫu Fe_2O_3 /perlite-ox (Hình 1) cho thấy, giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu đá perlite không thể hiện bất cứ mũi nhiễu xạ nào, đồng thời đường nền bị nhiễu động mạnh, chứng tỏ đá perlite có cấu trúc vô định hình hoặc có mức độ tinh thể hóa rất kém. Khi Fe_2O_3 được phủ lên đá perlite bằng quy trình kết tủa hydroxide, giản đồ XRD cho thấy các mũi tín hiệu ở $33,0$; $35,5$ và $49,4^\circ$, lần lượt thuộc về các mặt mạng (104), (110) và (024) của pha

tinh thể α -Fe₂O₃ hematite với nhóm không gian R-3c (JCPDS No. 86-0550). Điều này cho thấy quy trình kết tủa hydroxide đã thành công trong việc cố định các hạt Fe₂O₃ lên bề mặt đá perlite. Tuy nhiên, các mũi tín hiệu đặc trưng cho pha hematite trong mẫu Fe₂O₃/perlite-hy có cường độ thấp và bất đối xứng, cho thấy hàm lượng pha tinh thể hematite còn hạn chế và tinh thể hematite còn kém ổn định. Ngược lại, giản đồ XRD của mẫu Fe₂O₃/perlite-ox thể hiện rõ các mũi tín hiệu đặc trưng cho pha hematite với cường độ lớn và độ đối xứng cao. Điều này cho thấy, quy trình kết tủa oxalate rất có thể đã giúp các hạt Fe₂O₃ vừa có thể bám dính tốt trên bề mặt đá perlite với hàm lượng cao hơn, vừa có mức độ ổn định tinh thể hóa tốt hơn so với quy trình kết tủa hydroxide. Ngoài ra, một vài mũi nhiễu xạ cũng được thấy ở 21,6 và 27,8°, lần lượt tương ứng với mặt mạng (101) và (111) của pha tinh thể SiO₂ cristobalite (nhóm không gian P4₁2₁2, JCPDS No. 39-1425). Như vậy, việc điều chế xúc tác Fe₂O₃/perlite theo quy trình kết tủa oxalate không chỉ ảnh hưởng đến mức độ tinh thể hóa của Fe₂O₃ mà còn tác động đến pha tinh thể của đá perlite.

Hình thái và hàm lượng nguyên tố trên bề mặt xúc tác

Để khảo sát hình thái bề mặt của đá perlite, Fe₂O₃/perlite-hy và Fe₂O₃/perlite-ox, ảnh FE-SEM được chụp ở các độ phóng đại khác nhau: 500 lần (Hình 2a, Hình 2b và 2c) và 10.000 lần (Hình 2d, Hình 2e và Hình 2f). Hình 2a và Hình 2d cho thấy đá perlite có bề mặt gồ ghề với rất nhiều khoang, lỗ, đặc trưng cho diện tích bề mặt lớn, rất phù hợp làm vật liệu nền để phủ xúc tác. Khi Fe₂O₃ được cố định lên bề mặt đá perlite, các ảnh FE-SEM của Fe₂O₃/perlite-hy và Fe₂O₃/perlite-ox đều cho thấy sự hiện diện của các hạt Fe₂O₃, tuy nhiên hình dáng hạt và hàm lượng hạt có sự khác biệt rõ ràng, phụ thuộc vào phương pháp điều chế.

Đối với quy trình kết tủa hydroxyde, các hạt Fe₂O₃ bám lên bề mặt đá perlite có hình đa diện không rõ nét, đặc trưng cho mức độ tinh thể hóa kém (Hình 2b và 2e). Các hạt oxide này tụ hợp và kết dính mạnh với nhau, tạo thành các mảng bám lớn trên bề mặt đá perlite. Ngược lại, khi được điều chế theo quy trình kết tủa oxalate, các hạt Fe₂O₃ có hình que với độ dài khoảng 1 μ m và bề rộng 200–400 nm (Hình 2c và Hình 2f). Những que oxide này cũng tụ hợp lại tạo thành các cụm hạt nhưng hình dáng hạt vẫn rõ ràng, phù hợp với mức độ tinh thể hóa tốt của Fe₂O₃. Đồng thời hàm lượng các hạt Fe₂O₃ phủ trên bề mặt đá perlite của mẫu Fe₂O₃/perlite-ox cũng nhiều hơn so với mẫu Fe₂O₃/perlite-hy. Để làm rõ hơn cho nhận xét

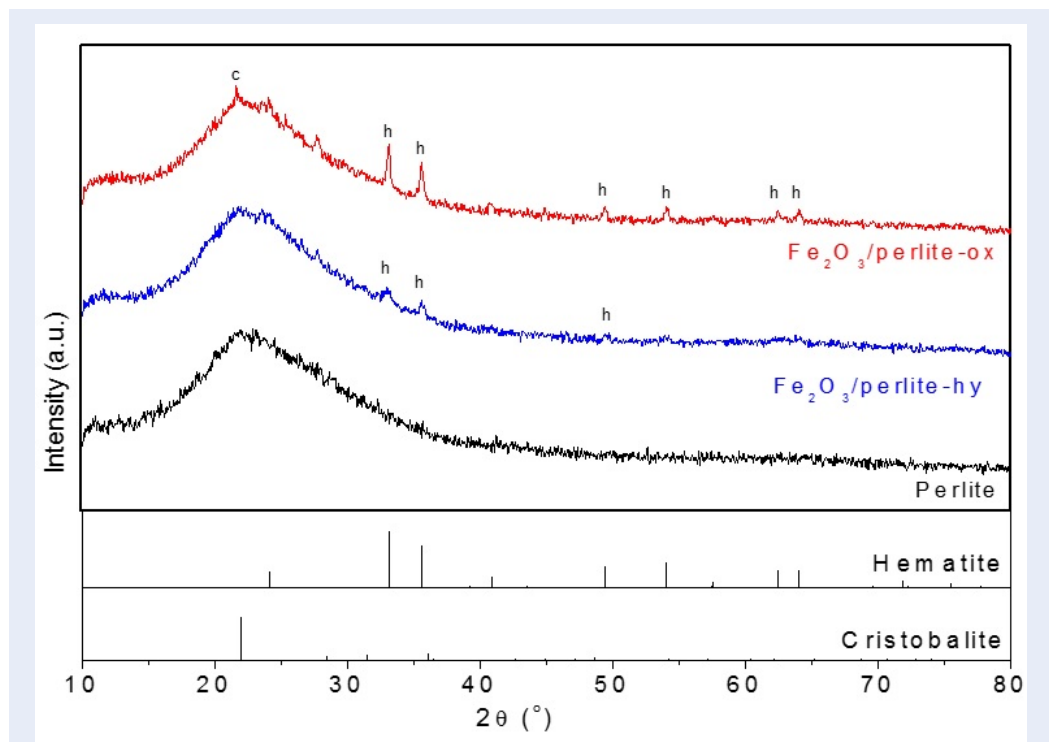
này, hàm lượng Fe trên bề mặt đá perlite trong các mẫu xúc tác được khảo sát bằng phương pháp phân tích AAS (Bảng 1).

So sánh hàm lượng Fe có trong hai mẫu Fe₂O₃/perlite-hy và Fe₂O₃/perlite-ox (Bảng 1) cho thấy mẫu Fe₂O₃/perlite-ox có hàm lượng Fe (7,88 mgFe.g⁻¹ mẫu) nhiều hơn mẫu Fe₂O₃/perlite-hy (6,78 mgFe.g⁻¹ mẫu), phù hợp với kết quả XRD và FE-SEM. Nhiều khả năng, khi được hình thành dưới hình thái các que dài xếp chồng lên nhau từ quy trình kết tủa oxalate, các hạt Fe₂O₃ có kích thước và hình dáng phù hợp với các khoang rỗng trên bề mặt đá perlite, nhờ đó có thể gắn kết tốt và khó bị rửa trôi đi. Ngược lại, ở quy trình kết tủa hydroxide, các hạt Fe₂O₃ kết tụ thành những mảng bám lớn nên, không thể kết dính tốt với bề mặt đá, khiến cho trong quá trình rửa hệ xúc tác với nước (sau khi nung) đã cuốn trôi một phần đáng kể Fe₂O₃.

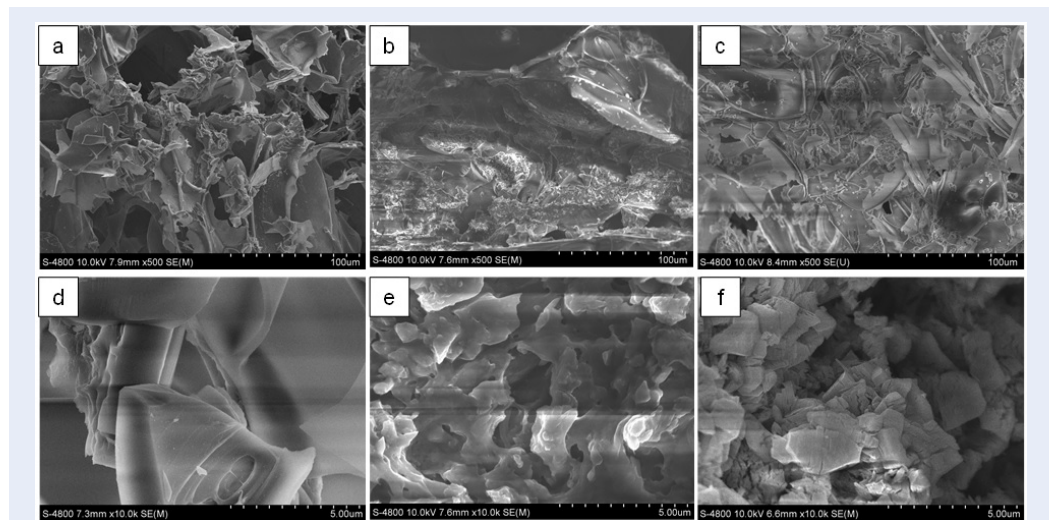
Hoạt tính xúc tác quang-Fenton

So sánh khả năng xử lý phẩm nhuộm MB của các mẫu vật liệu trong sự hiện diện của H₂C₂O₄ dưới bức xạ UVA và bức xạ khả kiến được trình bày trong Hình 3a và 3b. Theo đó, đá perlite thể hiện khả năng xử lý rất thấp đối với MB, chỉ khoảng 4,68% MB được loại bỏ trong bóng tối và khi chiếu sáng, nồng độ MB gần như không thay đổi. Kết quả này chứng tỏ đá perlite chỉ có khả năng hấp phụ hạn chế phẩm nhuộm MB và gần như không có khả năng xúc tác cho quá trình phân hủy MB dưới ánh sáng UVA và ánh sáng khả kiến. Ngược lại, dù không thể hiện khả năng hấp phụ mạnh MB trong bóng tối (6,22% MB đối với mẫu Fe₂O₃/perlite-hy và 8,01% MB đối với mẫu Fe₂O₃/perlite-ox), cả hai mẫu xúc tác Fe₂O₃/perlite đều có thể phân hủy tốt MB dưới ánh sáng UVA (khoảng 90% MB sau 1 giờ) và dưới ánh sáng khả kiến (khoảng 35% MB sau 1 giờ). Sự khác biệt về hoạt tính xúc tác quang-Fenton của 2 mẫu Fe₂O₃/perlite-hy và Fe₂O₃/perlite-ox được làm sáng tỏ qua khảo sát động học của quá trình phân hủy MB.

Hình 4a và Hình 4b cho thấy các đường biểu diễn biến thiên $\ln([MB]_0/[MB])$ theo thời gian đều thẳng hàng, chứng tỏ quá trình phân hủy MB trên các mẫu xúc tác đều tuân theo động học giả bậc nhất ($\ln([MB]_0/[MB]) = kt$, với $[MB]_0$ và $[MB]$ lần lượt là nồng độ mol của MB ban đầu và ở thời điểm t), giúp việc đánh giá hoạt tính xúc tác thông qua hằng số tốc độ biểu kiến k của phản ứng (Bảng 2). Dưới cả hai nguồn ánh sáng UVA và ánh sáng khả kiến, mẫu Fe₂O₃/perlite-ox đều thể hiện hoạt tính xúc tác cao hơn mẫu Fe₂O₃/perlite-hy. Kết quả này có thể được giải thích thông qua mức độ tinh thể hóa, hình thái và hàm lượng của Fe₂O₃ trên



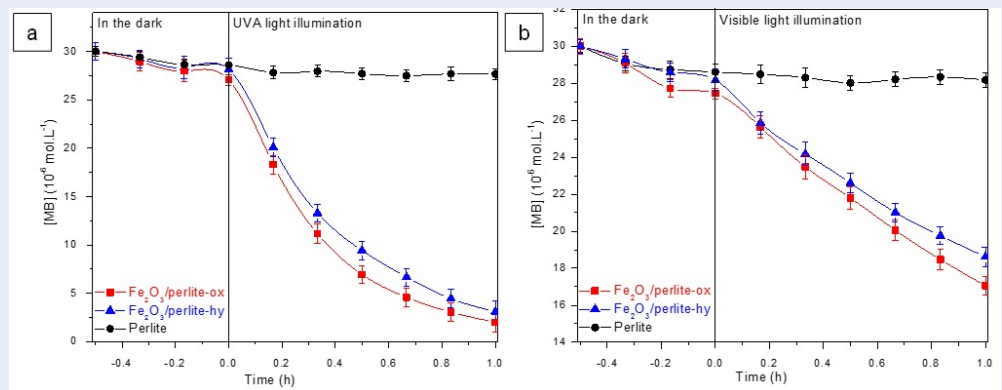
Hình 1: Giảm đồ XRD của các mẫu đá perlite, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{perlite-hy}$ và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{perlite-ox}$ (h và c lần lượt đại diện cho pha $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematite và SiO_2 cristobalite)



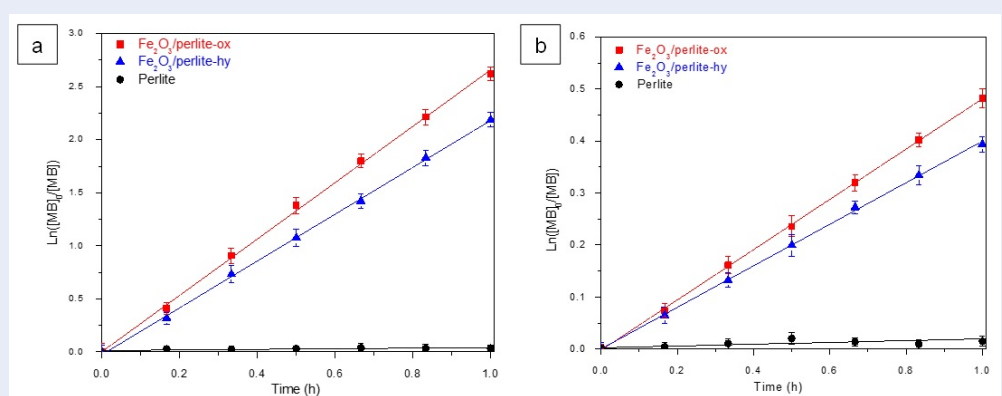
Hình 2: Ảnh FE-SEM của các mẫu: đá perlite (a, d), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{perlite-hy}$ (b, e) và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{perlite-ox}$ (c, f) ở các độ phóng đại khác nhau (500 và 10.000 lần)

Bảng 1: Hàm lượng Fe trong hai mẫu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{perlite-hy}$ và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{perlite-ox}$

Mẫu	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{perlite-hy}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{perlite-ox}$
Hàm lượng Fe (mgFe.g^{-1} mẫu)	6,78	7,88

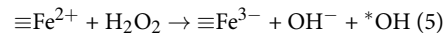
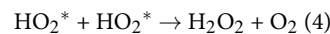
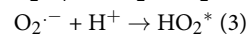
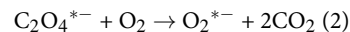
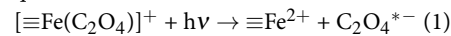


Hình 3: Biến thiên nồng độ MB theo thời gian trên các mẫu đá perlite, Fe₂O₃/perlite-hy và Fe₂O₃/perlite-ox dưới ánh sáng UVA (a) và ánh sáng khả kiến (b).



Hình 4: Biến thiên $\ln([MB]_t/[MB]_0)$ theo thời gian trên trên các mẫu đá perlite, Fe₂O₃/perlite-hy và Fe₂O₃/perlite-ox dưới ánh sáng UVA (a) và ánh sáng khả kiến (b). [MB]₀ và [MB] lần lượt là nồng độ mol của MB ban đầu và ở thời điểm t.

bề mặt đá perlite trong hai mẫu xúc tác. Một cách tổng quát, khi bề mặt đá perlite được phủ Fe₂O₃, các tiểu phân ion Fe³⁺ có thể tương tác với H₂C₂O₄ để hình thành phức chất [Fe(C₂O₄)³⁻ trên bề mặt, vốn được kích thích dưới ánh sáng để tạo ra các gốc tự do O₂^{*-} và *OH (phương trình 1-5)^{5,15}. Đây là những gốc tự do có khả năng oxy hóa mạnh, giúp phân hủy hiệu quả MB.



Như vậy, càng nhiều ion Fe³⁺ trên bề mặt xúc tác, hoạt tính xúc tác quang-Fenton càng được nâng cao. Theo quy trình kết tủa oxalat, các ion Fe²⁺ được kết tủa dưới dạng FeC₂O₄ trên bề mặt đá rồi phân hủy thành Fe₂O₃ khi nung trong khí quyển ở 500°C. Quá

trình này hình thành các hạt Fe₂O₃ hình que với mức độ tinh thể cao, cho phép liên kết chặt với đá perlite, khó bị rửa trôi và giúp giữ hàm lượng Fe³⁺ trên bề mặt xúc tác cao hơn so với các mảng hạt Fe₂O₃ lớn với mức độ tinh thể thấp được tạo ra theo quy trình kết tủa hydroxide. Chính vì vậy, mẫu Fe₂O₃/perlite-ox luôn thể hiện hoạt tính xúc tác cao hơn mẫu Fe₂O₃/perlite-hy.

Khả năng tái sử dụng của xúc tác

Ngoài ra, nhờ đặc tính nổi của đá perlite, hệ xúc tác Fe₂O₃/perlite-ox dễ dàng được thu hồi sau phản ứng phân hủy MB. Mẫu này được rửa sạch với nước cất, sấy khô ở 150°C trong 30 phút rồi được tái sử dụng cho các thí nghiệm xử lý MB tiếp theo. Bảng 3 trình bày hằng số tốc độ biểu kiến của phản ứng phân hủy MB dưới ánh sáng UVA và ánh sáng khả kiến sau mỗi lần tái sử dụng. Kết quả cho thấy hoạt tính xúc tác

Bảng 2: Hằng số tốc độ biểu kiến (k , h^{-1}) của phản ứng phân hủy MB trên các mẫu đá perlite, Fe_2O_3 /perlite-hy và Fe_2O_3 /perlite-ox dưới ánh sáng UVA và ánh sáng khả kiến

	Mẫu		
	Perlite	Fe_2O_3 /perlite-hy	Fe_2O_3 /perlite-ox
k (h^{-1}) dưới ánh sáng UVA	0,027	2,201	2,648
k (h^{-1}) dưới ánh sáng khả kiến	0,012	0,398	0,484

quang-Fenton chỉ bị giảm nhẹ sau 3 lần tái sử dụng, đạt khoảng 92% so với lần sử dụng đầu tiên. Sự suy giảm hoạt tính xúc tác này có thể là do một lượng nhỏ Fe_2O_3 bị rời ra khỏi đá perlite khi sử dụng và không được thu hồi, hoặc cũng có thể do các sản phẩm của quá trình phân hủy MB gây đầu độc xúc tác. Đây là vấn đề sẽ được tiếp tục nghiên cứu trong thời gian tới. Tuy nhiên với đặc tính dễ thu hồi và khả năng xử lý phẩm nhuộm MB hiệu quả sau 4 lần sử dụng, hệ xúc tác Fe_2O_3 /perlite điều chế từ quy trình kết tủa oxalate vẫn cho thấy nhiều triển vọng để phát triển cho những ứng dụng xử lý nước trong thực tế.

KẾT LUẬN

Bài báo trình bày điều chế hệ xúc tác quang-Fenton dị thể có đặc tính nổi trên mặt nước nhờ vào việc cố định các hạt Fe_2O_3 lên bề mặt đá perlite bằng phương pháp kết tủa, xử lý nhiệt, một phương pháp đơn giản, chi phí thấp và dễ triển khai ở quy mô lớn. Các mẫu xúc tác Fe_2O_3 /perlite vừa thể hiện hoạt tính phân hủy hiệu quả phẩm nhuộm xanh methylene dưới ánh sáng tử ngoại và khả kiến, vừa có thể nổi trên mặt nước, nhờ vậy chất xúc tác dễ dàng được thu hồi và tái sử dụng. So với quy trình kết tủa hydroxide, quy trình kết tủa oxalate tỏ ra ưu thế nhờ tạo ra các hạt Fe_2O_3 hình que có khả năng kết dính hiệu quả với bề mặt đá perlite, giúp xúc tác có hàm lượng Fe cao hơn và cho hoạt tính xúc tác tốt hơn.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ Đề tài mã số HH 2021-10.

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

XRD: Nhiễu xạ tia X
 FE-SEM: Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
 AAS: Phổ hấp thụ nguyên tử
 MB: Phẩm nhuộm xanh methylene
 UVA: tia tử ngoại A

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả tuyên bố rằng họ không có xung đột lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nguyễn Văn Được điều chế mẫu xúc tác theo quy trình oxalate, Nguyễn Nhật Linh điều chế mẫu xúc tác theo quy trình hydroxyde, Phạm Thị Thanh Tuyền, Nguyễn Anh Đăng Khoa và Lê Thị Quỳnh Như phân tích mẫu theo thiết kế thực nghiệm của Lê Tiến Khoa. Hoàng Châu Ngọc và Nguyễn Thế Luân khảo sát hoạt tính xúc tác của các mẫu dưới ánh sáng UVA và ánh sáng khả kiến, Trương Thanh Hưng Thịnh thực hiện tái sử dụng xúc tác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Jpn J Appl Phys.* 2005;44(12):8269–8285; Available from: <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>.
2. Qi K, Cheng B, Yu J, Ho W. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *J Alloys Compd.* 2017;727:792–820; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142>.
3. Yaping Z, Jiangyong H. Photo-Fenton degradation of 17 β -estradiol in presence of α -FeOOH and H₂O₂. *Appl Catal.* 2008;78:250–258; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.026>.
4. Yang X, Sun H, Zhang L, Zhao L, Lian J, Jiang Q. High efficient photo-Fenton catalyst of α -Fe₂O₃/MoS₂ hierarchical nanoheterostructures: Reutilization for supercapacitors. *Sci Rep.* 2016;6:31591; Available from: <https://doi.org/10.1038/srep31591>.
5. Chen T, Zhang Y, Yan J, Ding C, Yin C, Liu H. Heterogeneous photodegradation of mesotriene in nano α -Fe₂O₃/oxalate system under UV light irradiation. *RSC Adv.* 2015;5(17): 12638–12643; Available from: <https://doi.org/10.1039/c4ra11871e>.
6. Yazawa T, Machida F, Kubo N, Jin T. Photocatalytic activity of transparent porous glass supported TiO₂. *Ceram.* 2009;35:3321–3325; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.05.029>.
7. Bouarioua A, Zerdaoui M. Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique towards the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant. *J Environ Chem Eng.* 2017;5:1565–1574; Available from: <http://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.025>.
8. Unal BO, Bilici Z, Ugur N, Isik Z, Harputlu E, Dizge N, Ocakoglu K. Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate. *J Water Process Eng.* 2019;32:100897; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100897>.
9. Hosseini SN, Borghei SM, Vossoughi M, Taghavinia N. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Appl Catal B.* 2007;74(1-2):53–62; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.12.015>.

Bảng 3: Hằng số tốc độ biểu kiến (k , h^{-1}) của phản ứng phân hủy MB trên mẫu Fe_2O_3 /perlite-ox dưới ánh sáng UVA và ánh sáng khả kiến trong 3 lần tái sử dụng

	Mẫu Fe_2O_3 /perlite-ox		
	Tái sử dụng lần 1	Tái sử dụng lần 2	Tái sử dụng lần 3
k (h^{-1}) dưới ánh sáng UVA	2,603	2,549	2,432
k (h^{-1}) dưới ánh sáng khả kiến	0,467	0,452	0,448

- Długosz M, Waś J, Szczubiałka K, Nowakowska M. TiO₂-coated EP as a floating photocatalyst for water purification. *J Mater Chem A*. 2014;2(19):6931; Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ta14951j>.
- Silva IDN, Júnior ED, Almeida JMFD, Dias EF, Silva MDSBD, Fernandes NS. Experimental design for optimization of the photocatalytic degradation process of the remazol red dye by the TiO₂/expanded perlite composite. *Environ Technol*. 2021;42:1493-1505; Available from: <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1672794>.
- Singh M, Garg M. Perlite-based building materials – a review of current applications. *Constr Build Mater*. 1991;5:75–81; Available from: [https://doi.org/10.1016/0950-0618\(91\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0950-0618(91)90004-5).
- Darkhosh F, Lashanizadegan M, Mahjoub AR, Khavar AHC. One pot synthesis of CuFeO₂ @ expanding perlite as a novel efficient floating catalyst for rapid degradation of methylene blue under visible light illumination. *Solid State Sci*. 2019;91:61–72; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.03.009>.
- Jiang L, Wang J, Wu X, Zhang G. A stable Fe₂O₃/expanded perlite composite catalyst for degradation of rhodamine B in heterogeneous Photo-Fenton system. *Water Air Soil Pollut*. 2017;228(12):463; Available from: <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3646-4>.
- Vorontsov AV. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. *J Hazard Mater*. 2018;372:103–112; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.033>.

Preparation of recyclable heterogeneous photo-Fenton Fe_2O_3 /perlite catalysts with the capacity of floating on water

Van Duoc Nguyen^{1,2}, Nhut Linh Nguyen^{1,2}, Thanh Tuyen Pham Thi^{1,2}, Hung Thinh Truong Thanh^{1,2}, Dang Khoa Nguyen Anh^{1,2}, Quynh Nhu Le Thi^{1,2}, The Luan Nguyen^{1,2}, Chau Ngoc Hoang^{1,2}, Tien Khoa Le^{1,2,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

In order to prepare recyclable heterogeneous photo-Fenton catalysts with high performance for the wastewater treatment, this paper presented the preparation of a Fe_2O_3 powder coated on perlite surface by two different procedures: oxalate precipitation and hydroxide precipitation. The obtained products were characterized via X ray diffraction, field emission scanning electron microscopy and atomic absorption spectroscopy. Their photo-Fenton catalytic activities were investigated by the degradation of methylene blue under irradiation in the presence of oxalate. The results showed that Fe_2O_3 /perlite catalysts exhibited not only a good efficiency in the degradation of methylene blue but also floated on water which helped to separate the catalyst out off the studied solution. The catalyst obtained by the FeC_2O_4 precipitate, with stacked rod-shaped Fe_2O_3 particles and higher degree of crystallization helped to adhere well to the perlite rock, thereby increasing the Fe^{3+} content on the catalyst surface and consequently providing higher catalytic activity than the one prepared by the $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitate. Moreover, after 3 times of recovery and reuse, the catalytic activity of the sample slightly decreased. This promises for further practical applications.

Key words: photo-Fenton catalyst, Fe_2O_3 , perlite, floating catalyst, precipitation – annealing method

¹Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Correspondence

Tien Khoa Le, Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: ltkhoa@hcmus.edu.vn

History

- Received: 24-9-2021
- Accepted: 06-01-2022
- Published: 01-02-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i1.1132



Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Nguyen V D, Nguyen N L, Thi T T P, Thanh H T T, Anh D K N, Thi Q N L, Nguyen T L, Hoang C N, Le T K. **Preparation of recyclable heterogeneous photo-Fenton Fe_2O_3 /perlite catalysts with the capacity of floating on water** . *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(1):1811-1818.