Điều chế chất xúc tác hệ Fenton dị thể La/Fe-Bentonite ứng dụng xử lý đỏ congo trong nước

Bùi Văn Thắng*, Lê Thanh Châu

Khoa Sư phạm Lý - Hóa - Sinh, Trường Đại học Đồng Tháp

Ngày nhận bài 6/4/2018; ngày chuyển phản biện 13/4/2018; ngày nhận phản biện 14/5/2018; ngày chấp nhận đăng 18/5/2018

Tóm tắt:

Vật liệu La/Fe-Bentonite được điều chế bằng phương pháp trao đổi ion đơn giản và được ứng dụng để xử lý đỏ congo trong nước. Tính chất đặc trưng của vật liệu được đánh giá bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như XRD, phân tích nhiệt và BET. Sự có mặt của La làm tăng cường khả năng xử lý đỏ congo của vật liệu La/Fe-Bentonite ở cả pH trung tính và cao hơn. Hiệu suất loại bỏ đỏ congo trên 99% chỉ sau 1 giờ và đã đánh giá một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý đỏ congo như pH, lượng chất xúc tác, lượng H_2O_2, tỷ lệ mol Fe/La trong chất xúc tác.

Từ khóa: **bentonite, đỏ congo, fenton, fenton dị thể, La/Fe-Bentonite.**

Chỉ số phân loại: **1.4**

Đặt vấn đề

Ngay nay, sự phát triển vượt bậc của khoa học và công nghệ hiện đại làm cho đời sống của con người ngày càng được nâng cao. Bên cạnh sự phát triển đó, tình trạng ô nhiễm môi trường cũng ngày càng nghiêm trọng, đặc biệt là ô nhiễm nước thải của ngành công nghiệp may mặc, giày dép và thuộc da... Mỗi năm có khoảng hơn 100.000 tấn thuốc nhuộm được sản xuất trên thế giới và khoảng 10% lượng sử dụng chưa được xử lý thải trực tiếp ra môi trường [1, 2]. Hiện nay, trong một số phương pháp được áp dụng để xử lý chất màu như hấp phụ, sinh học, hóa học và vật lý thì phương pháp hóa học sử dụng quá trình oxy hóa nâng cao được xem là phương pháp đầy hứa hẹn và đang được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [1-3]. Phản ứng Fenton đồng thể đã được nghiên cứu rộng rãi, tuy nhiên việc sử dụng hệ xúc tác Fenton đồng thể thường được tiến hành ở pH thấp, làm cho phương pháp này mang lại hiệu quả kinh tế không cao. Để khắc phục hạn chế đó, phản ứng Fenton dị thể sử dụng chất xúc tác sắt trên nền chất mang khác nhau đã được nghiên cứu và phát triển mạnh trong những năm gần đây [1, 2, 4-6].

Xúc tác Fenton dị thể được sử dụng trên nền chất mang khác nhau: các chất hữu cơ như Nafion và nhựa [7], các vật liệu vô cơ như zeolite, carbon, đất sét [2, 8-10]. Trong số các chất mang đó, bentonite được xem là tác nhân mang tốt nhất vì chúng tồn tại trong tự nhiên, hàm lượng phong phú, hiệu quả xử lý cao và thân thiện với môi trường [2, 11]. Hơn nữa, bentonite có diện tích bề mặt cao, bền hóa học, bền cơ học, nhiều tính chất cấu trúc và tính chất bề mặt đặc biệt [12]. Tác giả M. Cheng và cs [10] cho rằng, bentonite mang sắt(III) có thể phân hủy xanh malachite và rhodamine B khi có mặt của H_2O_2. Tác giả L. Guz và cs [13] đã sử dụng sắt biến tính bentonite dùng làm chất xúc tác Fenton hoặc photo-Fenton để phân hủy tinh thể violet.

Hiện nay, một số oxide kim loại đất hiếm bước đầu được sử dụng làm chất xúc tác dị thể. Lanthan là nguyên tố đất hiếm nhẹ, trữ lượng khá lớn, có tính chất xúc tác cao với giá thành thấp so với các nguyên tố đất hiếm khác. Lanthan(III) oxide thường được sử dụng làm chất xúc tác, đồng xúc tác, bởi vì La_2O_3 có cả tính chất acid và base Lewis trong hệ xúc tác Fenton dị thể. Khi lanthan(III) oxide được pha tạp vào sắt(III) oxide sẽ tăng cường độ bền và tăng khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ của Fe_2O_3.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi giới thiệu một số kết quả về điều chế vật liệu bentonite biến tính bởi hỗn hợp polycation La/Fe (La/Fe-Bentonite) và đánh giá hoạt tính xúc tác của sản phẩm dưới sự hỗ trợ của H_2O_2 thông qua khả năng phân hủy đỏ congo trong nước.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Trong nghiên cứu này, nguồn bentonite được sử dụng là bentonite Cổ Định - Thanh Hóa (Bent TH) đã được sơ chế, nghiền mịn, sàng qua rây 100 mesh. Sau khi làm sạch, bentonite đạt được một số tiêu chí sau: kích thước hạt đạt từ 100-200 µm, diện tích bề mặt riêng là 72,34 m^2/g, dung lượng trao đổi cation là 73 mlđlg/100 gam bentonite khô. Thành phần hóa học (phần trăm khối lượng) chủ yếu

*Tác giả liên hệ: Email: bvthang@dthu.edu.vn

Preparation of La/Fe-Bentonite heterogenous Fenton catalysts for removing congo red in aqueous media

Van Thang Bui*, Thanh Chau Le

Faculty of Physics - Chemistry - Biology Teacher Education, Dong Thap University

Received 6 April 2018; accepted 18 May 2018

Abstract:

La/Fe modified bentonite material was synthesised by the simple ion exchange method and was applied to treat congo red in water. The characteristic properties was determined by XRD, thermal gravity, and BET. The lanthanum in material could increase the applicability in treating congo red in neutral and little base media. About 99% congo red could be removed after 1 hour. The factors during the treatment which were studied included pH, catalyst dosage, H_2O_2 dosage, and effect of Fe and La mol ratio in the catalyst.

Keywords: **bentonite, congo red, fenton, heterogenous fenton, La/Fe-Bentonite.**

Classification number: **1.4**

gồm: SiO_2 (58,94%); Al_2O_3 (20,25%); MgO (3,02%); K_2O (1,35%) và một số oxide khác.

Các hóa chất khác gồm $LaCl_3.6H_2O$, $FeCl_3.6H_2O$, Na_2CO_3, đỏ congo (Trung Quốc) đều ở dạng tinh khiết, không cần chế hóa bổ sung và một số hóa chất cần thiết khác.

Phương pháp điều chế

Mẫu bentonite biến tính bằng polycation La/Fe được tổng hợp theo quy trình của H. Fida và cs [2]. Quá trình điều chế được tiến hành theo 2 giai đoạn: (i) *Điều chế tác nhân biến tính:* dung dịch polycation La/Fe được điều chế theo phương pháp đồng thủy phân bằng cách thêm từng giọt dung dịch Na_2CO_3 0,5M vào 100 ml dung dịch $LaCl_3$ 0,5M và $FeCl_3$ 0,5M với tỷ lệ mol La^{3+}/Fe^{3+} thay đổi (0:1; 1:3; 1:2; 1:1; 2:1; 1:0) dưới điều kiện khuấy mạnh ở nhiệt độ 60^0C cho đến khi tỷ lệ mol $OH^-/(Fe^{3+}+La^{3+})$ là 2,0; tỷ lệ mol $(Fe^{3+}+La^{3+})$/bentonite là 10 mmol/gam và hỗn hợp được già hóa 3 giờ ở 60^0C thu được dung dịch polycation La/Fe; (ii) *Điều chế vật liệu La/Fe-Bent:* thêm chậm dung dịch polycation La/Fe vào huyền phù sét bentonite (1% khối lượng) dưới điều kiện khuấy mạnh ở 60^0C trong 6 giờ. Sản phẩm được lọc, rửa vài lần bằng nước cất để loại bỏ hết ion Cl^- dư (thử bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1M) và sấy mẫu ở 110^0C trong 10 giờ, nghiền mịn và nung ở 400^0C thu được vật liệu La/Fe-Bent.

Các phương pháp xác định đặc tính vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của sản phẩm được ghi trên nhiễu xạ kế tia X D8 Advance-Bruker (Đức) sử dụng bức xạ 40 kV, 300 mA, quét từ 1-50^0, khoảng cách lớp được xác định qua mặt 001 của giản đồ XRD; sự mất khối lượng của vật liệu theo nhiệt độ được xác định trên thiết bị phân tích nhiệt Labsys TG/DTG SETARAM (Pháp) với tốc độ nâng nhiệt 10^0C/phút trong môi trường không khí từ 30 đến 900^0C. Phổ hồng ngoại (FTIR) của bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính được xác định trên máy GX-PerkinElmer (Mỹ). Diện tích bề mặt BET của các mẫu được xác định từ đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen tại 77K trên thiết bị Micromeritics (Mỹ).

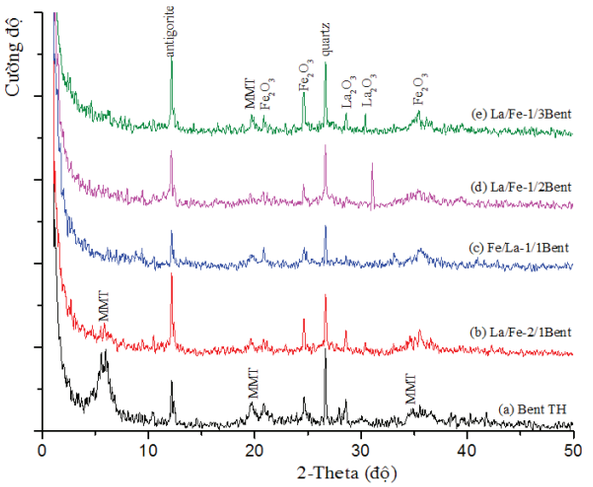
Đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu điều chế

Hiệu quả xúc tác của La/Fe-Bent được đánh giá bởi quá trình phân hủy đỏ congo trong nước bằng cách thêm 0,1 gam vật liệu vào trong 100 ml dung dịch đỏ congo (100 mg/l). Trước khi thêm H_2O_2, dung dịch được khuấy khoảng 10 phút để phân tán chất xúc tác. Sau khoảng thời gian xác định, lấy khoảng 5 ml dung dịch nước lọc phân tích bằng phổ UV-Vis (UV2650-Shimadzu, Nhật Bản) với bước sóng 496,5 nm [14]. Hiệu suất phân hủy của mẫu được xác định bằng cách so sánh nồng độ đỏ congo trong dung dịch trước và sau khi phản ứng.

Kết quả và thảo luận

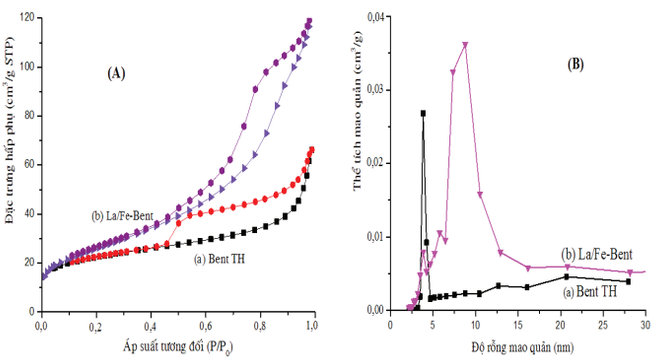
Phân tích đặc tính của bentonite trước và sau khi biến tính

Giản đồ XRD của mẫu bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính được trình bày ở hình 1. Trong mẫu Bent TH có chứa thành phần chính là montmorillonite (MMT) với pic đặc trưng ở $2\theta = 5,95^0$ ($d = 14,83$Å); $19,68^0$; $35,61^0$. Từ giá trị d_{001} cho biết, bentonite Thanh Hóa thuộc loại bentonite kiềm thổ chứa chủ yếu là cation Mg^{2+}, Ca^{2+}… [15]. Bên cạnh các pic đặc trưng của MMT còn có một số pic của các tạp chất như quartz, nacrite, antigorite [2, 4]. Tuy nhiên, trong mẫu La/Fe-Bent xuất hiện thêm một số pic ở $2\theta = 20,89^0$; $24,48^0$; $31,03^0$; $35,52^0$; tương tự như phổ XRD chuẩn của Fe_2O_3 (JCPDS card No. 033-0664) [2, 16] và pic phổ ở $2\theta = 28,56^0$; $30,58^0$ cho thấy tín hiệu tồn tại của La_2O_3 (JCPDS card No. 54-0213) [2, 17]. So sánh với mẫu bentonite nguyên khai chỉ ra trong hình 1 có thể nhận định rằng, quá trình biến tính bentonite bằng tác nhân polycation La/Fe đã thành công với các pic phổ XRD đặc trưng cho từng loại vật liệu.



Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính.

Hình 2 trình bày được đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 và đường phân bố kích thước lỗ xốp của mẫu bentonite và bentonite biến tính. Từ hình 2 cho thấy những thay đổi về tính chất bề mặt của bentonite sau khi biến tính bằng tác nhân polycation La/Fe. Diện tích bề mặt của mẫu La/Fe-Bent tăng lên 90,03 m^2/g so với Bent TH (72,34 m^2/g). Diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp và kích thước lỗ xốp được chỉ ra trong bảng 1. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với một số công bố trước đây [2, 4, 16, 18].

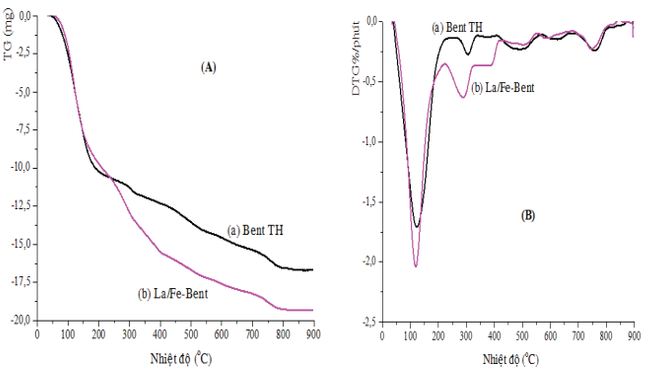


Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 (A) và đường phân bố kích thước lỗ xốp (B) của mẫu bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính.

Bảng 1. Các thông số đặc trưng cho tính chất bề mặt và cấu trúc mao quản của bentonite và benonite biến tính.

Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	S_{mic} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_{max} PB (nm)
Bent TH	72,34	40,52	31,82	0,089	2,5
Bent TH [4]	70,26	23,64	46,63	0,139	3,9
La/Fe-Bent	90,03	-	-	0,177	3,9

Độ bền nhiệt của bentonite và bentonite biến tính được khảo sát bằng phân tích trọng lượng nhiệt. Hình 3 là giản đồ TG và DTG của mẫu bentonite và bentonite biến tính.

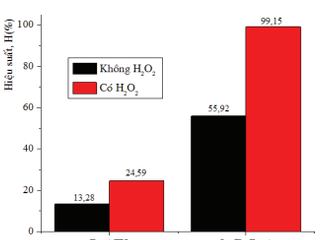


Hình 3. Giản đồ TG và DTG của bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính.

Từ hình 3 nhận thấy rằng, trong khoảng nhiệt độ từ 30-200^{0}C là giai đoạn mất khối lượng trên đường TG do quá trình giải hấp phụ nước hấp phụ vật lý trên bề mặt ngoài và bề mặt trong của lớp sét với khối lượng giảm là 10,76% (Bent TH) và 10,41% (La/Fe-Bent). Giai đoạn mất khối lượng trong khoảng nhiệt độ từ 200-600^{0}C được quy gán cho quá trình mất nước hydrat cation vô cơ hoặc mất nhóm hydroxyl trong polyoxocation kim loại nằm ở lớp giữa sét bentonite với độ giảm khối lượng là 3,55% (Bent TH) và 7,25% (La/Fe-Bent). Giai đoạn mất khối lượng trên 600^{0}C được quy gán cho quá trình tách nhóm -OH của lớp aluminosilicate với khối lượng mất khoảng 2,34% (Bent TH) và 1,77% (La/Fe-Bent) [4].

Ảnh hưởng của một số thông số đến khả năng phân hủy đỏ congo

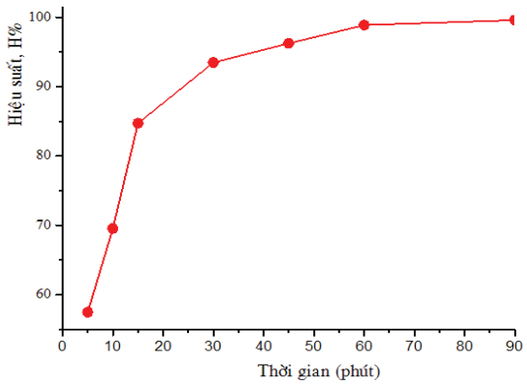
Đánh giá hiệu quả phân hủy đỏ congo của vật liệu điều chế: kết quả đánh giá hiệu quả xúc tác của bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính đối với sự phân hủy đỏ congo được chỉ ra ở hình 4. Các mẫu Bent TH có hiệu suất xử lý nhỏ hơn 25% lượng đỏ congo trong dung dịch khi có mặt H_2O_2 và không có H_2O_2. Trong khi đó, mẫu La/Fe-Bent xử lý trên 99,15% lượng đỏ congo trong dung dịch khi có mặt H_2O_2. Điều này cho thấy, La/Fe-Bent là chất xúc tác Fenton dị thể có ái lực cao trong phân hủy chất màu hữu cơ [2].



Hình 4. Hiệu suất phân hủy đỏ congo của bentonite và bentonite biến tính.

Ảnh hưởng của thời gian: ảnh hưởng của thời gian đến sự phân hủy đỏ congo bằng vật liệu La/Fe-Bent được nghiên cứu trong điều kiện: nồng độ đỏ congo là 100 mg/l, lượng chất xúc tác là 1 g/l, nhiệt độ 30^{0}C, tiến hành lấy mẫu sau

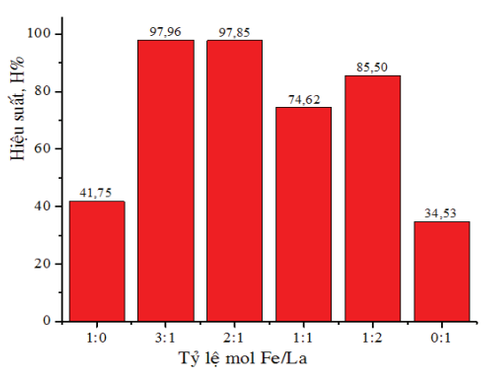
khoảng thời gian nhất định trong 90 phút. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến sự phân hủy đỏ congo bằng La/Fe-Bent được trình bày ở hình 5.



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian đến sự phân hủy đỏ congo bằng vật liệu La/Fe-Bent.

Từ hình 5 cho thấy, quá trình phân hủy đỏ congo bằng La/Fe-Bent xảy ra nhanh trong thời gian 45 phút đầu, sau đó tốc độ phân hủy giảm dần và gần như đạt cân bằng khi thời gian đạt 60 phút. Do vậy thời gian 60 phút được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

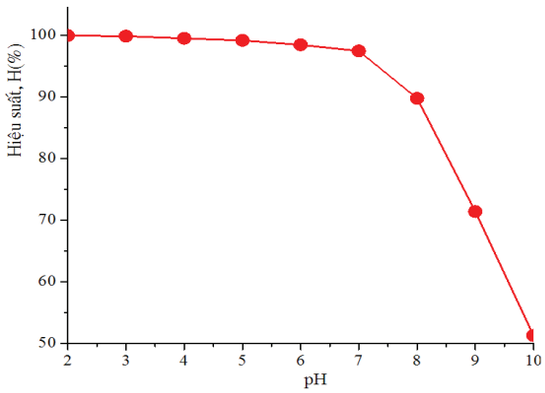
Ảnh hưởng của tỷ lệ mol La và Fe: ảnh hưởng của tỷ lệ mol Fe và La trong chất xúc tác La/Fe-Bent đến khả năng phân hủy đỏ congo được trình bày ở hình 6. Hiệu suất phân hủy đỏ congo của mẫu La/Fe-Bent với tỷ lệ mol Fe/La là 3/1 và 2/1 gần bằng nhau và đạt trên 97,8%. Do vậy, tỷ lệ mol Fe/La trong La/Fe-Bent là 3/1 được sử dụng để tối ưu hóa điều kiện điều chế chất xúc tác với tỷ lệ mol khác nhau. Ảnh hưởng xúc tác của mẫu La/Fe-Bent có thể được giải thích dựa trên tính acid - base của lanthan(III) oxide trong hệ xúc tác dị thể. Oxygen mạng lưới ở bề mặt tinh thể trong La_2O_3 là tâm base Lewis, trong khi ion kim loại lanthan là tâm acid Lewis [19]. Acid Lewis có thể xúc tác cho phản ứng oxy hóa do sự tạo thành sản phẩm cộng acid - base với chất nền hoặc với tác nhân oxy hóa [20]. Hơn nữa, La_2O_3 là một oxide bền, làm giảm năng lượng hình thành oxygen - lỗ trống. Tuy nhiên, hóa trị của chất pha tạp phải thấp hơn hoặc bằng hóa



Hình 6. Ảnh hưởng của tỷ lệ Fe/La trong La/Fe-Bent đến khả năng phân hủy đỏ congo.

trị của lanthan hoặc enthalpy và năng lượng tự do Gibbs của chất pha tạp phải kém bền hơn [21]. Trong trường hợp La/Fe-Bent, Fe là đa hóa trị và enthalpy hình thành của Fe_2O_3 (-826,2 kJ/mol) thấp hơn của La_2O_3 (-1791,6 kJ/mol) [22]. Do đó, độ bền và hiệu quả xúc tác của La/Fe-Bent do đóng góp của tỷ lệ mol Fe/La trong La/Fe-Bent và ảnh hưởng của quá trình đồng kết hợp của chúng đối với sự phân hủy đỏ congo [2].

Ảnh hưởng của pH: hiệu suất xử lý đỏ congo trong nước bằng vật liệu La/Fe-Bent được chỉ ra ở hình 7 cho thấy, khả năng xử lý gần như hoàn toàn trong khoảng pH từ 2 đến 7. Xu hướng biến đổi này tương tự như hệ Fenton đồng thể, tuy nhiên, khác với quá trình Fenton đồng thể là hiệu quả vẫn đạt trên 98% khi pH = 7. Khi pH > 8, hiệu suất xử lý giảm đi đáng kể. Ở pH cao, hiệu quả của chất xúc tác giảm đáng kể là do tính không bền của H_2O_2 và khả năng oxy hóa thấp của gốc hydroxyl trong dung dịch kiềm.

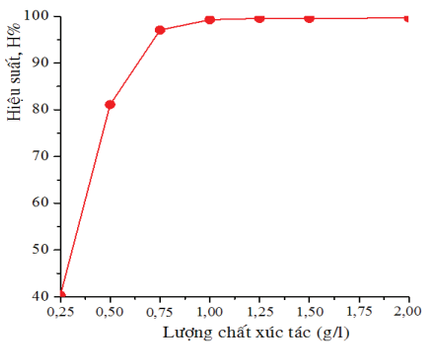


Hình 7. Hiệu suất xử lý đỏ congo trong nước của La/Fe-Bent phụ thuộc vào pH dung dịch.

Quá trình Fenton phụ thuộc chủ yếu vào pH dung dịch là do ảnh hưởng dạng tồn tại của sắt và hydro peroxide. Theo S. Parsons [23], pH tối ưu cho phản ứng Fenton đồng thể là 3,0 và khả năng xúc tác của hệ Fenton giảm khi pH cao là sự tạo thành các dạng sắt oxohydroxide và kết tủa hydroxide của sắt không hoạt động. Trong trường hợp này, các gốc hydroxyl ít được tạo thành do các loại ion sắt hoạt động không có sẵn trong dung dịch. Ngược lại, trong khoảng pH ≈ 3, ion Fe^{3+} không dễ tái hòa tan và do đó không tham gia vào quá trình khử. Trong đó, Fe^{2+} hòa tan dễ dàng đồng kết tủa với Fe^{3+} oxohydroxide khi cả 2 ion này xuất hiện ở pH trung hòa và pH cao [9]. Phản ứng Fenton có hiệu quả cao trong môi trường acid (pH ≈ 3) giúp cho các loại Fe^{3+} tan trong dung dịch. Hơn nữa, sự tự phân hủy của H_2O_2 tăng và khả năng oxy hóa của gốc $HO^{\bullet}$ giảm ở pH cao [6]. Ở pH rất thấp, các dạng ion phức sắt $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ tồn tại gây cản trở khả năng phản ứng với H_2O_2 so với các dạng tồn tại khác [5]. Hơn nữa, khi nồng độ ion H^+ cao thì H_2O_2 dễ hình thành ion oxonium $[H_3O_2]^+$ bền. Ion oxonium làm cho H_2O_2 bền hơn và làm giảm khả năng phản ứng của nó với các ion sắt trong dung dịch [2, 6].

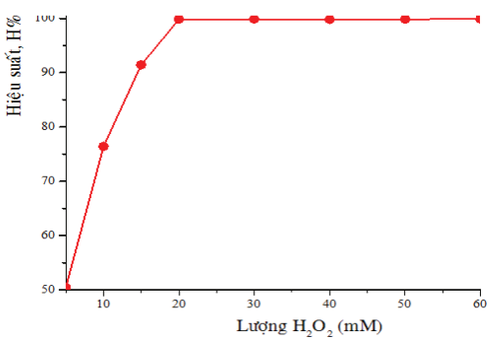
$$H_2O_2 + H^+ \rightarrow [H_3O_2]^+ \quad (1)$$

Ảnh hưởng của lượng chất xúc tác đến khả năng phân hủy đỏ congo: ảnh hưởng của lượng chất xúc tác đến khả năng phân hủy đỏ congo của La/Fe-Bent được chỉ ra trong hình 8. Kết quả cho thấy, hiệu suất phân hủy đỏ congo bị ảnh hưởng đáng kể khi lượng chất xúc tác thay đổi từ 0,25 đến 1,0 g/l. Khi lượng chất xúc tác tăng từ 0,25 đến 1,0 g/l thì hiệu suất xử lý tăng từ 34,19 lên 99,21%. Sự gia tăng lượng chất xúc tác dẫn đến tăng số lượng chất hấp phụ sẵn có và tâm xúc tác đối với sự phân hủy đỏ congo [2]. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy đỏ congo gần như không đổi khi lượng La/Fe-Bent tăng lên đến 2,0 g/l. Lý do, có thể khi gia tăng lượng La/Fe-Bentonite, nồng độ các dạng tồn tại của sắt trong dung dịch tăng lên. Sự dư thừa ion sắt trong quá trình Fenton dị thể có thể đóng vai trò là chất thải, cản trở khả năng phân hủy đỏ congo khi lượng chất lớn hơn 1 g/l.



Hình 8. Ảnh hưởng của lượng chất xúc tác đến khả năng xử lý đỏ congo.

Ảnh hưởng của lượng chất H_2O_2 đến sự phân hủy đỏ congo: hình 9 cho thấy ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến khả năng phân hủy đỏ congo bằng vật liệu La/Fe-Bent. Hiệu suất loại bỏ đỏ congo của La/Fe-Bent tăng khi nồng độ H_2O_2 thay đổi từ 5 đến 30mM. Nồng độ H_2O_2 nhỏ hơn 30mM không đủ để tạo ra gốc HO•, do vậy làm chậm tốc độ oxy hóa và làm giảm hiệu quả xử lý. Khi nồng độ H_2O_2 tăng từ 30 đến 60mM thì hiệu suất xử lý đỏ congo của La/Fe-Bent thay đổi không đáng kể và có xu hướng giảm. Khi nồng độ H_2O_2 tăng dẫn đến giảm tốc độ phân hủy tạo ra gốc HO•, bởi



Hình 9. Ảnh hưởng của lượng H_2O_2 đến khả năng phân hủy đỏ congo của hệ La/Fe-Bent/H_2O_2.

vì H_2O_2 phản ứng với gốc HO•. Gốc HO• phản ứng với H_2O_2 hình thành gốc HO_2• ít có khả năng phản ứng hơn so với gốc HO• chỉ ra trong phản ứng (2) và (3). Do đó, trong các nghiên cứu tiếp theo nồng độ H_2O_2 được sử dụng là 30mM.

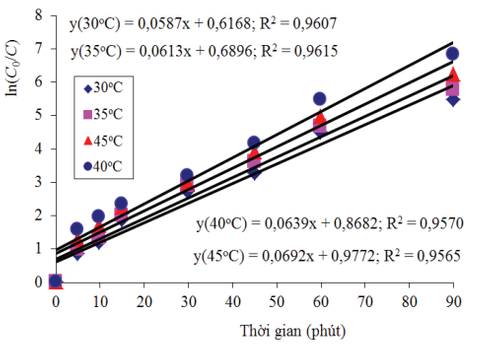
$$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HOO^\bullet + H_2O \quad (2)$$

$$HOO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O + O_2 \quad (3)$$

Ảnh hưởng của nhiệt độ và tốc độ phản ứng: ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự phân hủy đỏ congo được nghiên cứu ở các khoảng nhiệt độ khác nhau (30; 35; 40 và 45^{0}C), kết quả chỉ ra ở hình 10. Để đánh giá khả năng ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phân hủy đỏ congo bằng vật liệu La/Fe-Bent thường sử dụng phương trình giả động học bậc 1 [2, 24]. Dạng tuyến tính của phương trình giả động học bậc 1 được biểu diễn theo biểu thức (4).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k.t \quad (4)$$

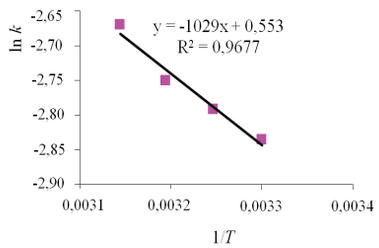
Trong đó, k là hằng số tốc độ giả động học bậc 1 (phút^{-1}), C_0 và C (mg/l) là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng tại thời gian t.



Hình 10. Dạng tuyến tính của phương trình giả động học bậc 1 của quá trình xử lý đỏ congo bằng La/Fe-Bent.

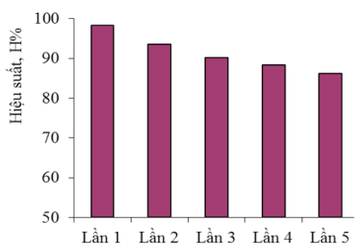
Hình 10 cho thấy, nhiệt độ tăng thì tốc độ phân hủy đỏ congo của vật liệu La/Fe-Bent tăng. Hằng số tốc độ tăng từ 0,0587 lên 0,0692 phút^{-1} khi nhiệt độ tăng từ 30 lên 45^{0}C. Điều này có thể được giải thích rằng, tăng nhiệt độ phản ứng Fenton làm cải thiện tốc độ phát sinh ra nhóm HO• và do đó tăng cường khả năng phân hủy đỏ congo.

Giả thiết hằng số tốc độ trong khoảng nhiệt độ từ 30 đến 45^{0}C tuân theo phương trình Arrhenius, $k = k_0.e^{-\frac{E_a}{RT}}$ [24], lấy logarit cơ số e cả 2 vế ta được phương trình dạng tuyến tính, $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right)$ biểu thị mối quan hệ giữa lnk và 1/T chỉ ra trong hình 11. Hệ số góc trong hình 11 chính là $\frac{E_a}{R}$ ứng với giá trị là -1029 đối với đỏ congo. Lấy giá trị R = 8,314 (J/mol.K) ta tính được giá trị E_a của sự phân hủy đỏ congo bằng La/Fe-Bent là 8,56 kJ/mol [2].



Hình 11. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của lnk qua 1/T của sự phân hủy đỏ congo bằng La/Fe-Bent.

Độ bền của La/Fe-Bent đối với sự phân hủy đỏ congo: kết quả đánh giá khả năng tái sử dụng chất xúc tác La/Fe-Bent đối với sự phân hủy đỏ congo chỉ ra trong hình 12 cho thấy, khả năng phân hủy đỏ congo 86% sau 5 lần thí nghiệm. Hiệu quả tái sử dụng này có thể được ứng dụng làm chất xúc tác trong thực tế.



Hình 12. Độ bền của vật liệu La/Fe-Bent đối với sự phân hủy đỏ congo.

Kết luận

Chất xúc tác Fenton dị thể được điều chế là La/Fe-Bentonite và đánh giá khả năng xử lý đỏ congo trong nước. Các phương pháp phân tích hóa lý như XRD, TG-DTG và BET chứng minh quá trình biến tính bentonite bằng polycation La/Fe đã thành công với các pic đặc trưng của La_2O_3 và Fe_2O_3 chỉ ra trong phổ XRD, các pic phổ dao động đặc trưng của tác nhân điều chế được chỉ ra trong phổ FTIR. Ảnh hưởng của một số thông số đến khả năng phân hủy đỏ congo của vật liệu như pH, lượng chất xúc tác, lượng H_2O_2, tỷ lệ mol Fe/La cho thấy hiệu suất loại bỏ đỏ congo của vật liệu trên 97% khi pH = 3-7, lượng chất xúc tác là 1 g/l, lượng H_2O_2 là 30mM và tỷ lệ Fe/La là 3/1. Hiệu quả phân hủy của La/Fe-Bentonite là do sự tham gia của lanthan(III) oxide với cả tính acid và base Lewis.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] A. Ajmal, I. Majeed, R.N. Malik, H. Idrissc, M.A. Nadeem (2014), "Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO_2 based photocatalysts: a comparative overview", *RSC Advances*, **4(70)**, pp.37003-37026.

[2] H. Fida, G. Zhang, S. Guo, A. Naeem (2017), "Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst", *Journal of Colloid and Interface Science*, **490**, pp.859-868.

[3] W. Jiang, W. Zhu, H. Li, Y. Chao, S. Xun, Y. Chang, H. Liu, Z. Zhao (2014), "Mechanism and optimization for oxidative desulfurization of fuels catalyzed by Fenton-like catalysts in hydrophobic ionic liquid", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **382**, pp.8-14.

[4] Lê Thị Mỹ Linh (2016), *Nghiên cứu biến tính bentonit Cổ Định và ứng dụng trong xúc tác - hấp phụ*, Luận án tiến sĩ hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế.

[5] X.R. Xu, X.Y. Li, X.Z. Li, H.B. Li (2009), "Degradation of melatonin by UV, UV/H_2O_2, Fe^{2+}/H_2O_2 and UV/Fe^{2+}/H_2O_2 processes", *Separation and Purification Technology*, **68**, pp.261-266.

[6] A. Babuponnusami, K. Muthukumar (2014), "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**, pp.557-572.

[7] S. Parra, L. Henao, E. Mielczarski, J. Mielczarski, P. Albers, E. Suvorova, J. Guindet, J. Kiwi (2004), "Synthesis, Testing, and Characterization of a Novel Nafion Membrane with Superior Performance in Photoassisted Immobilized Fenton Catalysis", *Langmuir*, **20**, pp.5621-5629.

[8] J. Chen, L. Zhu (2011), "Oxalate enhanced mechanism of hydroxyl-Fe-pillared bentonite during the degradation of Orange II by UV-Fenton process", *Journal of Hazardous Materials*, **185**, pp.1477-1481.

[9] E.L. Kochany, J. Kochany (2008), "Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH", *Chemosphere*, **73**, pp.745-750.

[10] M. Cheng, W. Song, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, J. Lin, H. Zhu (2008), "Catalytic activity of iron species in layered clays for photodegradation of organic dyes under visible irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental*, **77**, pp.355-363.

[11] H. Hassan, B.H. Hameed (2011), "Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4", *Chemical Engineering Journal*, **171**, pp.912-918.

[12] T. Undabeytia, M.C. Galán-Jiménez, E. Gómez-Pantoja, J. Vázquez, B. Casal, F. Bergaya, E. Morillo (2013), "Fe-pillared clay mineral-based formulations of imazaquin for reduced leaching in soil", *Applied Clay Science*, **80-81**, pp.382-389.

[13] L. Guz, G. Curutchet, R.M.T. Sánchez, R. Candal (2014), "Adsorption of crystal violet on montmorillonite (or iron modified montmorillonite) followed by degradation through Fenton or photo-Fenton type reactions", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2(4)**, pp.2344-2351.

[14] M.K. Toor (2010), *Enhancing adsorption capacity of Bentonite for dye removal: physiochemical modification and characterization*, Masters in Engineering Science, The University of Adelaide.

[15] L.G. Yan, Y.Y. Xu, H.Q. Yu, X.D. Xin, Q. Wei, B. Du (2010), "Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites", *Journal of Hazardous Materials*, **179**, pp.244-250.

[16] Y.J. Wang, F. Ji, W. Wang, C.J. Yuan, Z.H. Hu (2016), "Removal of roxarsone from aqueous solution by Fe/La-modified montmorillonite", *Desalination and Water Treatment*, **57(43)**, pp.20520-20533.

[17] L. Song, P. Du, J. Xiong, X. Fan, Y. Jiao (2012), "Preparation and luminescence properties of terbium-doped lanthanum oxide nanofibers by electrospinning", *Journal of Luminescence*, **132**, pp.171-174.

[18] Bùi Văn Thắng (2012), *Nghiên cứu điều chế, tính chất của vật liệu bentonit biến tính và ứng dụng hấp phụ phótphat trong nước*, Luận án tiến sĩ hóa học, Viện Công nghệ - Xạ hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam.

[19] H.V. Lee, J.C. Juan, Y.H. Taufiq-Yap (2015), "Preparation and application of binary acid-base CaO-La_2O_3 catalyst for biodiesel production", *Renewable Energy*, **74**, pp.124-132.

[20] C. Avelino, G. Hermenegildo (2002), "Lewis acids as catalysts in oxidation reactions: from homogeneous to heterogeneous systems", *Chem. Rev.*, **102**, pp.3837-3892.

[21] B. Li, H. Metiu (2010), "DFT Studies of Oxygen Vacancies on Undoped and Doped La_2O_3 Surfaces", *Journal of Physical Chemistry C*, **114(28)**, pp.12234-12244.

[22] J.H. Cheng, A. Navrotsky, X.D. Zhou, H.U. Anderson (2011), "Enthalpies of Formation of $LaMO_3$ Perovskites (M = Cr, Fe, Co, and Ni)", *Journal of Materials Research*, **20**, pp.191-200.

[23] S. Parsons (2004), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London.

[24] Hồ Sỹ Thắng (2011), *Nghiên cứu tổng hợp và biến tính vật liệu SBA-16 ứng dụng làm chất hấp phụ và xúc tác*, Luận án tiến sĩ hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế.