

PHÁT TRIỂN VẬT LIỆU HẤP PHỤ TỪ TRẤU VÀ BIẾN TÍNH VỚI $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ĐỂ LOẠI BỎ METHYL DA CAM TRONG NƯỚC

Nguyễn Hoàng Lương Ngọc*, Lê Thanh Tú

Trường Đại học Công Thương Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: ngocnhl@huitt.edu.vn

Ngày nhận bài: 07/2/2023, Ngày nhận đăng: 08/5/2023

TÓM TẮT

Nghiên cứu này trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu tro trấu phủ sắt (III) hydroxit ($\text{RHA}/\text{Fe}(\text{OH})_3$) có hoạt tính xử lý methyl da cam trong dung dịch nước. Tro trấu sau khi nung ở nhiệt độ 700 °C được phủ sắt (III) hydroxit bằng tác nhân kết tủa NaOH 0,1N. Các đặc trưng của vật liệu được xác định bằng các phương pháp XRD, SEM. Kết quả cho thấy, vật liệu tro trấu biến tính $\text{RHA}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ tồn tại ở dạng vô định hình, cấu trúc xốp, bề mặt đồng nhất với các hạt hình cầu kích thước đồng đều khoảng 150 nm. Các hạt kết tụ với nhau tạo nhiều tâm hoạt tính giúp làm tăng khả năng xử lý methyl da cam trong môi trường nước. Với nồng độ methyl da cam ban đầu là 6,5 mg/L, liều lượng vật liệu 5 g/L, hiệu suất xử lý cao nhất đạt 98,19%. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của một số thông số như pH, thời gian phản ứng, lượng chất xúc tác và nhiệt độ đến quá trình xử lý của methyl da cam đã được nghiên cứu.

Từ khóa: Trấu, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, vật liệu hấp phụ biến tính, methyl da cam.

1. MỞ ĐẦU

Sự phát triển mạnh mẽ của ngành công nghiệp dẫn đến việc giải phóng một lượng đáng kể chất hữu cơ và các chất ô nhiễm vào dòng nước. Các chất ô nhiễm hữu cơ đặc biệt là methyl da cam được sản xuất từ nhiều ngành công nghiệp bao gồm dệt may, sơn, thực phẩm, in ấn, bột giấy và giấy, và mỹ phẩm [1, 2]. Sự hiện diện của methyl da cam với nồng độ nhỏ trong dung dịch nước có thể không gây hại nhưng ở nồng độ cao hơn, chúng có khả năng chống lại sự phân hủy sinh học, gây ung thư, độc hại cho các sinh vật dưới nước, cản trở ánh sáng mặt trời chiếu tới các vùng nước. Vì vậy, việc xả nước thải chứa dấu vết của các loại thuốc nhuộm này nếu không được xử lý thích hợp có thể gây ra thiệt hại đáng kể cho sức khỏe con người và môi trường [3, 4].

Thuốc nhuộm azo, đặc trưng bởi sự có mặt của một hoặc nhiều nhóm azo (N,N) liên kết với các vòng thơm, là loại thuốc nhuộm hữu cơ tổng hợp lớn nhất và quan trọng nhất. Người ta ước tính rằng hơn 50% tất cả các loại thuốc nhuộm được sử dụng phổ biến là thuốc nhuộm azo vì tính ổn định hóa học và tính linh hoạt của chúng [5].

Hiện nay có nhiều phương pháp xử lý methyl da cam được áp dụng như phương pháp điện hóa, phương pháp hấp phụ, phương pháp oxy hóa,... Hàng loạt vật liệu mới để xử lý methyl da cam của các công trình nghiên cứu trong và ngoài nước như là tro trấu [6], catot composit polypyrrol/oxit [7], Nano-Composite $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ [8], than hoạt tính [9].... Phương pháp hấp phụ được đánh giá cao và sử dụng phổ biến để loại bỏ chất màu và cụ thể là methyl da cam; bởi chi phí thực hiện thấp (bao gồm chi phí đầu tư và vận hành), có khả năng loại bỏ MO ở nồng độ cao (tùy thuộc vào kỹ thuật chế tạo vật liệu hấp phụ), chất hấp phụ có thể tái sử dụng nhiều lần và ít tạo ra chất độc hại sau quá trình xử lý.

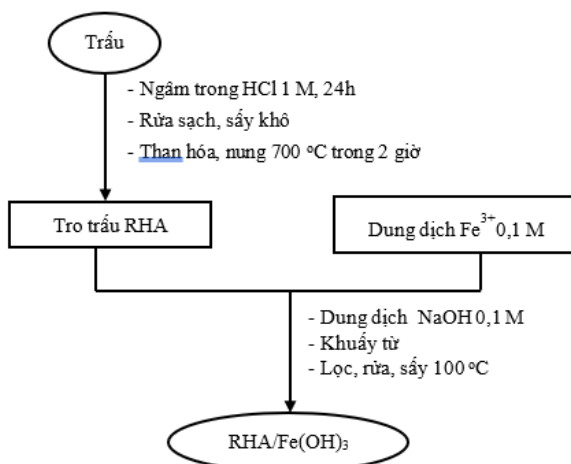
Trong những năm gần đây, ở nước ta tro trấu đã được nghiên cứu ứng dụng vào một số lĩnh vực như cải tạo đất trong nông nghiệp, làm phụ gia trong sản xuất xi măng, vật liệu xây dựng nhẹ...[10]. Hiện nay có nhiều phương pháp biến tính để nâng cao khả năng xử lý của vật liệu tro trấu. Trong đó, sử dụng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ để biến tính vật liệu tro trấu có khả năng xử lý methyl da cam trong môi trường nước. Sắt là chất phổ biến, rẻ tiền và có sẵn, sau khi phủ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lên tro trấu thì vật liệu tro trấu biến tính có cấu trúc xốp hơn, độ rỗng của vật liệu giảm, các tâm xúc tác FeOOH nằm trong lòng các ống mao quản, các hạt vật liệu đặc khít và liên kết chặt chẽ với nhau làm cho vật liệu có hoạt tính cao hơn.

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu phát triển vật liệu từ tro trấu biến tính với $\text{Fe}(\text{OH})_3$ để xử lý methyl da cam (MO) trong dung dịch nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu tro trấu biến tính $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Vỏ trấu được xử lý bằng cách loại bỏ tạp chất như rơm, sạn... và ngâm trong dung dịch HCl 1M trong 24 giờ, sau đó rửa sạch bằng nước, phơi, sấy khô và bảo quản ở nơi khô ráo. Tiếp tục than hóa trấu trên bếp điện và nung ở 700°C trong 2 giờ thu được tro trấu (RHA). Cân 2 g RHA cho vào cốc 250 mL, thêm 50 mL nước cất vào, tiếp tục cho 18,7 mL dung dịch Fe^{3+} 0,1 M, hàm lượng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ là 10%. Tiến hành nhỏ từ từ dung dịch NaOH 0,1 M đến pH dung dịch đạt 5 - 6 để kết tủa hoàn toàn $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bao bọc quanh các hạt tro trấu. Khuấy đều hỗn hợp trong 2 giờ bằng máy khuấy từ không gia nhiệt. Sau đó để ủ thêm 2 giờ rồi đem lọc dung dịch, dịch qua lọc có màu vàng nhạt. Kết tủa đem lọc và rửa bằng nước cất đến pH bằng 6. Kết tủa được lọc rửa và sấy khô ở nhiệt độ 100°C trong 2 giờ, thu được vật liệu biến tính từ tro trấu phủ sắt (III) hydroxit ($\text{RHA}/\text{Fe}(\text{OH})_3$). Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{RHA}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ được tóm tắt ở Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp vật liệu $\text{RHA}/\text{Fe}(\text{OH})_3$

Hoạt tính của vật liệu $\text{RHA}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ được đánh giá thông qua khả năng xử lý methyl da cam trong dung dịch nước. Thí nghiệm được tiến hành với 0,5 g vật liệu $\text{RHA}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ trong bình tam giác chứa 100 mL dung dịch methyl da cam nồng độ 6,5 mg/L, thêm vào 2 mL H_2O_2 30%. Khuấy từ gia nhiệt 70°C trong 120 phút, trong điều kiện pH dung dịch bằng 6. Sau thời gian khảo sát, dùng pipet lấy 10 mL mẫu cho vào ống ly tâm đậy kín. Tiến hành quay ly tâm 3000 vòng/5 phút để tách pha rắn, thu lấy phần dung dịch, xác định nồng độ methyl da cam trong dung dịch sau khi xử lý. Hiệu suất xử lý được tính theo công thức:

$$H = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

Trong đó: C_0 và C_e lần lượt là nồng độ methyl da cam trước và sau khi xử lý (mg/L).

2.2. Nội dung nghiên cứu

2.2.1. Nghiên cứu quá trình xử lý methyl da cam trong dung dịch nước của vật liệu tro trấu biến tính $\text{Fe}(\text{OH})_3$

2.2.1.1. Ảnh hưởng của H_2O_2 đến hiệu suất xử lý methyl da cam

Để nghiên cứu ảnh hưởng của H_2O_2 đến khả năng xử lý methyl da cam trong nước, thí nghiệm được tiến hành với hai mẫu vật liệu $\text{RHA}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ cùng khối lượng 0,5 g, lần lượt cho vào 2 bình, mỗi bình chứa 100 mL dung dịch methyl da cam có nồng độ 6,5 mg/L. Thêm 2 mL dung dịch H_2O_2 30% vào một trong hai bình. Hỗn hợp được khuấy từ gia nhiệt 70°C trong 120 phút, trong điều kiện pH

dung dịch bằng 6. Sau thời gian xử lý, tách pha rắn thu lấy phần dung dịch và xác định nồng độ methyl da cam bằng phương pháp đo quang UV - VIS. Kết quả được so sánh với đường chuẩn để tính toán hiệu suất xử lý.

2.2.1.2. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất xử lý methyl da cam

Thí nghiệm được tiến hành với 0,5 g vật liệu RHA/Fe(OH)₃ trong 100 mL dung dịch methyl da cam có nồng độ 6,5 mg/L, sau đó mẫu được thêm vào 2 mL dung dịch H₂O₂ 30%. Hỗn hợp được khuấy từ gia nhiệt 70 °C trong thời gian khảo sát, trong điều kiện pH dung dịch bằng 6. Sau thời gian xử lý, tách pha rắn thu lấy phần dung dịch và xác định nồng độ methyl da cam bằng phương pháp đo quang UV - VIS. Kết quả được so sánh với đường chuẩn để tính toán hiệu suất xử lý.

2.2.1.3. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý methyl da cam

Thí nghiệm được tiến hành với 0,5 g vật liệu RHA/Fe(OH)₃ trong 100 mL dung dịch methyl da cam có nồng độ 6,5 mg/L, điều chỉnh pH, thêm vào 2 mL dung dịch H₂O₂ 30%. Hỗn hợp được khuấy từ gia nhiệt 70 °C trong 120 phút. Sau thời gian xử lý, tách pha rắn thu lấy phần dung dịch và xác định nồng độ methyl da cam bằng phương pháp đo quang UV - VIS. Kết quả được so sánh với đường chuẩn để tính toán hiệu suất xử lý.

2.2.1.4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu RHA/Fe(OH)₃ đến hiệu suất xử lý methyl da cam

Để nghiên cứu ảnh hưởng của lượng vật liệu đến khả năng xử lý methyl da cam trong dung dịch nước, thí nghiệm được tiến hành với 0,3 – 0,7 g vật liệu trong bình 100 mL dung dịch methyl da cam có nồng độ 6,5 mg/L, ở pH 6. Hỗn hợp được khuấy từ gia nhiệt 70 °C trong 120 phút. Sau thời gian xử lý, tách pha rắn thu lấy phần dung dịch và xác định nồng độ methyl da cam bằng phương pháp đo quang UV - VIS. Kết quả được so sánh với đường chuẩn để tính toán hiệu suất xử lý.

2.2.1.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất xử lý methyl da cam

Để nghiên cứu ảnh hưởng của lượng vật liệu đến khả năng xử lý methyl da cam trong dung dịch nước, thí nghiệm được tiến hành với 0,5 g vật liệu trong bình 100 mL dung dịch methyl da cam có nồng độ 6,5 mg/L, ở pH 6. Hỗn hợp được khuấy từ gia nhiệt theo nhiệt độ khảo sát từ 40 °C đến 80 °C, trong 120 phút. Sau thời gian xử lý, tách pha rắn thu lấy phần dung dịch và xác định nồng độ methyl da cam bằng phương pháp đo quang UV - VIS. Kết quả được so sánh với đường chuẩn để tính toán hiệu suất xử lý.

2.2.2. Nghiên cứu động học

Trong nghiên cứu này động học phản ứng bậc 0, bậc 1, bậc 2 được sử dụng. Biểu thức riêng lẻ được trình bày như bên dưới (phương trình (1) (2) (3)):

Động học phản ứng bậc 0:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -k_0 \quad (1)$$

Động học phản ứng bậc nhất:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -k_1 C \quad (2)$$

Động học phản ứng bậc hai:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -k_2 C^2 \quad (3)$$

Trong đó C là nồng độ của MO; k₀, k₁, k₂ lần lượt là hằng số tốc độ động học của động học phản ứng bậc 0, bậc 1 và bậc 2; t là thời gian phản ứng.

Sau khi lấy tích phân hai vế phương trình (1), (2), (3) thu được phương trình (4), (5), (6):

$$C_t = k_0 t \quad (4)$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (6)$$

Trong đó C_t là nồng độ MO tại thời điểm t.

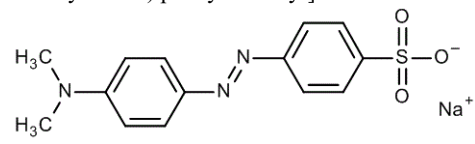
Phân tích hồi quy dựa trên động học phản ứng bậc 0, bậc 1 và bậc 2 được tiến hành.

2.3. Vật liệu và hóa chất

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99% (Trung Quốc), NaOH 96% (Trung Quốc), HCl đặc 36% (Trung Quốc), H_2O_2 (Việt Nam), giấy đo pH (Việt Nam), methyl da cam (Trung Quốc), được mua từ công ty hóa chất Đoàn Lê, Quận Tân Phú, TP Hồ Chí Minh.

Thuộc tính của Methyl da cam được trình bày ở Bảng 1 [5].

Bảng 1. Thuộc tính của Methyl da cam

IUPAC name	Sodium 4-[(4-dimethylamino) phenyldiazenyl] benzenesulfonate
	
Công thức hoá học	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$
Khối lượng phân tử	327,33 g/mol
Tỷ trọng	1,28 g/cm ³
Độ nóng chảy	>300 °C
Điểm sôi	Phân huỷ
Độ hoà tan trong nước	5g/L (20 °C)

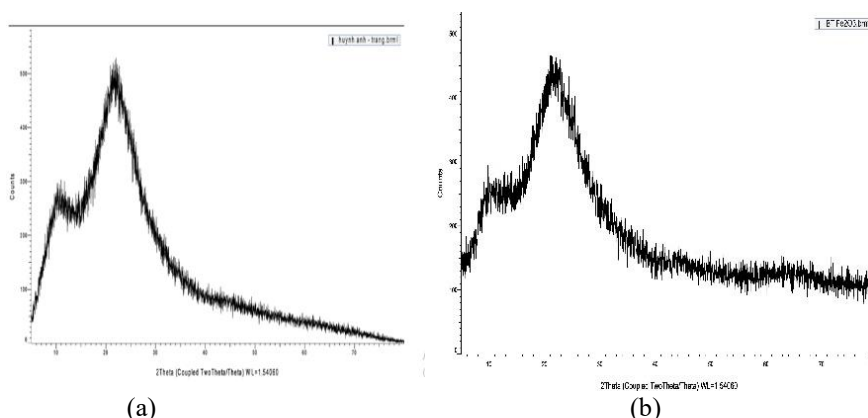
Ảnh SEM được chụp trên kính hiển vi điện tử quét SEM. Thành phần pha tinh thể của sản phẩm được xác định bằng nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D5005 (Siemens, Đức) với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$).

Nồng độ methyl da cam được đo bằng máy đo quang UV – VIS JASCO V730.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính vật liệu và vật liệu biến tính được tổng hợp từ vỏ trấu

3.1.1. Thành phần pha của vật liệu



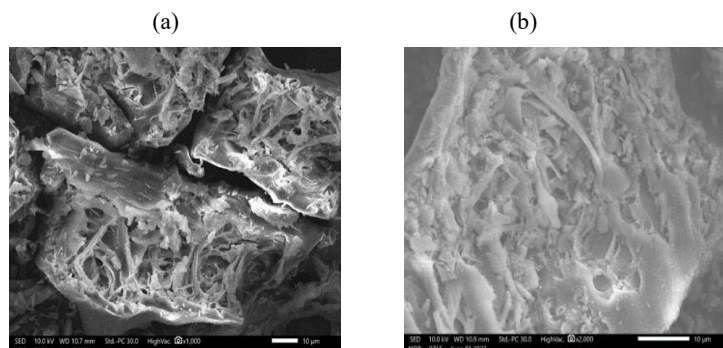
Hình 2. Giản đồ XRD mẫu vật liệu tro trấu (RHA) (a) RHA/ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 10% $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (b)

Hình 2 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của tro trấu RHA (a) và vật liệu RHA/ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (b). Thành phần pha chủ yếu của tro trấu và vật liệu RHA/ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ là pha vô định hình. Trên Hình 2(a) chỉ xuất hiện pic nhiễu xạ có cường độ nhỏ tại $22,5^\circ$, đây là pic đặc trưng của pha cristobalite ($\alpha\text{-SiO}_2$). Khi phủ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lên tro trấu để tổng hợp vật liệu thì Hình 2(b) xuất hiện pic nhiễu xạ có cường độ $35,5^\circ$ nhưng không xuất hiện pic đặc trưng của $\text{Fe}(\text{OH})_3$, điều này khẳng định rằng sắt (III) hydroxit phủ trên vật liệu là ở dạng vô định hình.

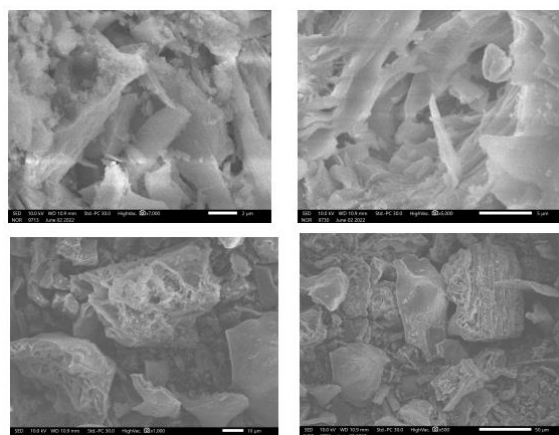
3.1.2. Hình thái và kích thước của hạt vật liệu

So sánh ảnh SEM giữa mẫu RHA (Hình 3a), mẫu RHA/ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Hình 3b) và các mẫu ở Hình 4 nhận thấy, mẫu tro trấu ban đầu có dạng rỗng vô định hình với kích thước không đồng đều, bề mặt khá

trơn nhẵn, trong khi đó, sau khi phủ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lên tro trấu thì vật liệu RHA/ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ có cấu trúc xốp, vô định hình, kích thước khoảng 150 nm, độ rỗng của vật liệu giảm do các phân tử $\text{Fe}(\text{OH})_3$ đã nằm trong lòng các ống mao quản, các hạt vật liệu đặc khít và liên kết chặt chẽ với nhau, cho thấy vật liệu biến tính có khả năng hấp phụ cao.



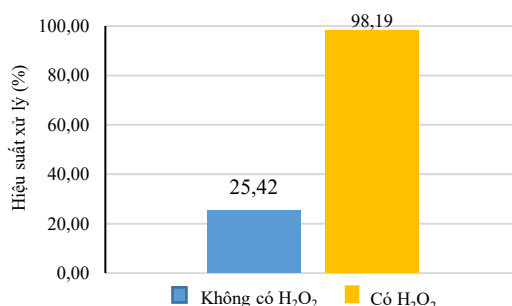
Hình 3. Ảnh SEM của vật liệu RHA (a) và vật liệu RHA/ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (b)



Hình 4. Ảnh SEM của vật liệu tro trấu biến tính $\text{Fe}(\text{OH})_3$

3.2. Ảnh hưởng của các điều kiện đến hiệu suất xử lý methyl da cam

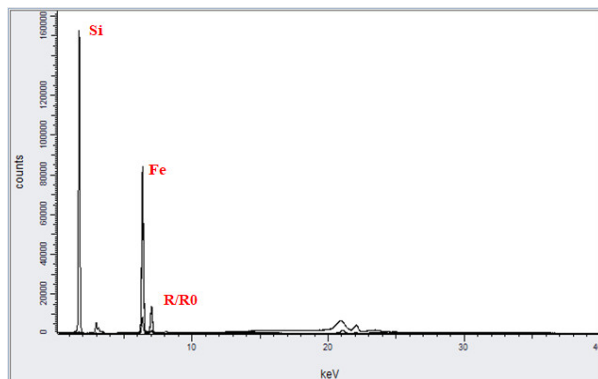
3.2.1. Ảnh hưởng của H_2O_2 đến hiệu suất xử lý methyl da cam



Hình 5. Ảnh hưởng của H_2O_2 đến hiệu suất xử lý methyl da cam trong dung dịch nước

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của H_2O_2 đến hiệu suất xử lý methyl da cam trong dung dịch nước được trình bày ở Hình 5. Hiệu suất chuyển hoá MO của vật liệu tro trấu biến tính $\text{Fe}(\text{OH})_3$ khi thêm dung dịch H_2O_2 là 98,19%, hiệu suất chuyển hoá MO của vật liệu tro trấu biến tính $\text{Fe}(\text{OH})_3$ khi không thêm dung dịch H_2O_2 là 25,42%. Như vậy hiệu suất hóa MO của vật liệu tro trấu biến tính $\text{Fe}(\text{OH})_3$ khi thêm dung dịch H_2O_2 cao gấp gần 4 lần so với vật liệu tro trấu biến tính $\text{Fe}(\text{OH})_3$ khi không thêm dung dịch H_2O_2 . Khi không có H_2O_2 , MO chỉ có thể được loại bỏ bằng quá trình hấp phụ, trong khi khi có mặt H_2O_2 , quá trình loại bỏ diễn ra bằng cả quá trình hấp phụ và chủ yếu là quá trình oxy hóa. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu Arshadi và cộng sự (2016). Cho nên H_2O_2 đóng vai trò quan trọng trong

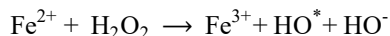
hệ xử lý methyl da cam.



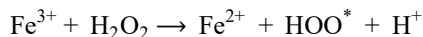
Hình 6. Giải đồ XRF của vật liệu RHA/ $Fe(OH)_3$ sau khi xử lý methyl da cam

Dựa vào Hình 6 cho thấy rằng thành phần các nguyên tố trong vật liệu sau xử lý MO có chứa R/RO, cho nên có thể kết luận rằng quá trình xử lý methyl da cam của vật liệu RHA/ $Fe(OH)_3$ là quá trình gồm hai giai đoạn, giai đoạn 1 là giai đoạn hấp phụ, giai đoạn 2 là giai đoạn phân hủy (theo cơ chế Fenton).

Hệ tác nhân Fenton đồng thể (Fenton cổ điển) là một hỗn hợp gồm các ion sắt hóa trị 2 và H_2O_2 , chúng tác dụng với nhau sinh ra các gốc tự do HO^* , còn Fe^{2+} bị oxi hóa thành Fe^{3+}

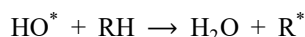
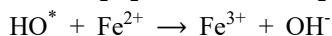
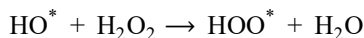


Những ion Fe^{2+} mất đi sẽ được tái sinh lại nhờ Fe^{3+} tác dụng với H_2O_2 dư theo phản ứng:

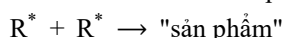
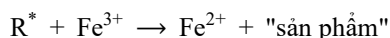
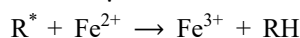


Từ những phản ứng trên chúng ta thấy vai trò của sắt đóng vai trò là chất xúc tác còn H_2O_2 đóng vai trò rất quan trọng là nguồn tạo HO^* trong phản ứng Fenton. Quá trình khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} xảy ra rất chậm, vì vậy sắt tồn tại sau phản ứng chủ yếu ở dạng Fe^{3+} .

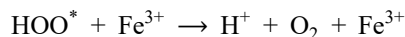
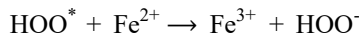
Gốc HO^* sinh ra có khả năng phản ứng với Fe^{2+} và H_2O_2 , nhưng quan trọng nhất là có khả năng phản ứng với nhiều chất hữu cơ tạo thành các gốc hữu cơ có khả năng phản ứng cao.



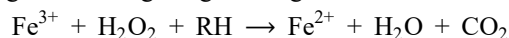
Gốc R^* có thể oxy hóa Fe^{2+} , khử Fe^{3+} hoặc dimer hóa theo những phương trình phản ứng sau:



Gốc HOO^* có tác dụng với Fe^{2+} , Fe^{3+} theo những phương trình phản ứng sau:



Phương trình phản ứng Fenton tổng cộng có dạng:



Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng một số thuốc nhuộm azo có thể bị phân hủy hiệu quả bằng phản ứng Fenton. Và hiệu quả phân hủy của methyl da cam chủ yếu phụ thuộc vào đặc tính hóa học của chúng, tốc độ tạo ra và nồng độ HO^* trong quy trình.

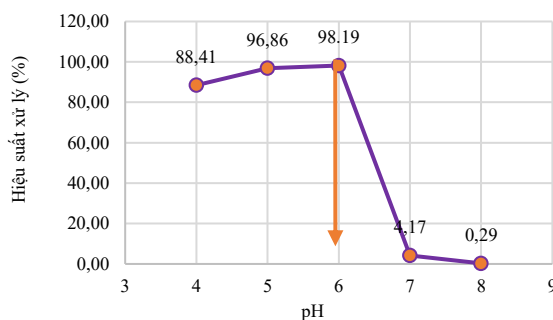
3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất xử lý methyl da cam

Kết quả ở Bảng 2 cho thấy hiệu suất chuyển hóa methyl da cam của vật liệu tro trấu phủ $Fe(OH)_3$ tăng khi tăng thời gian xử lý. Khi thời gian tăng từ 60 phút đến 120 phút thì hiệu suất tăng từ 70,45% lên 98,19%. Tiếp tục tăng thời gian từ 120 phút lên 150 phút và 180 phút thì hiệu suất giảm không đáng kể. Điều này được giải thích là khi tăng thời gian xử lý, hàm lượng H_2O_2 sẽ phản ứng hết không đủ để tạo ra HO^* để phân hủy MO [5]. Do đó chọn thời gian xử lý methyl da cam là 120 phút.

Bảng 2. Hiệu suất xử lý methyl da cam ở các thời gian khác nhau

Ký hiệu mẫu	Thời gian (phút)	Ce (mg/L)	H (%)
H1	60	1,9162	70,45
H2	90	0,2312	96,43
H3	120	0,1171	98,19
H4	150	0,1445	97,77
H5	180	0,3555	94,52

3.2.3. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý MO



Hình 7. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý MO trong nước

Ảnh hưởng của độ pH ban đầu của dung dịch đến sự phân hủy MO bằng phản ứng Fenton đã được nghiên cứu trong khoảng pH dung dịch 4 -8 và kết quả được thể hiện trong Hình 7. Có thể quan sát thấy ảnh hưởng trực tiếp của pH ban đầu đến sự phân hủy MO và hiệu suất phân hủy tốt nhất thu được ở pH dung dịch bằng 6. Ở pH dung dịch bằng 8 và 7 hầu như không thấy sự phân hủy MO trong 2 giờ phản ứng. Nguyên nhân chủ yếu là do sự hình thành phức hợp sắt/hydroxit sắt dẫn đến sự khử hoạt tính của chất xúc tác sắt, và chỉ có một lượng nhỏ HO* được tạo ra [5]. Các gốc hydroxyl không thể được tạo ra với pH cao hơn 6 [11]. Ngoài ra, H₂O₂ bị phân hủy trong môi trường pH tăng cao thành oxy phân tử và H₂O và do đó mất khả năng oxy hóa [12]. Khi giảm pH từ 6 xuống 4 thì hiệu suất giảm, nguyên nhân do Fe³⁺ phản ứng với ion Cl⁻ (do dùng HCl điều chỉnh pH) làm giảm chất xúc tác sắt, ngoài ra ion Cl⁻ sẽ phản ứng với các nhóm hydroxyl (HO*) làm giảm lượng gốc hydroxyl. Ngoài ra các nhóm hydroxyl còn bị giữ lại với lượng H⁺ hiện diện quá mức [11]. Như vậy vật liệu tro trấu phủ Fe(OH)₃ với pH dung dịch bằng 6 có khả năng xử lý tốt methyl da cam.

3.2.4. Ảnh hưởng của khối lượng RHA/Fe(OH)₃ đến hiệu suất xử lý methyl da cam

Bảng 3. Ảnh hưởng của khối lượng RHA/Fe(OH)₃ đến hiệu suất xử lý methyl da cam

Khối lượng RHA/Fe(OH) ₃ (g)	Ký hiệu mẫu	Ce (mg/L)	H%
0,3	M1	2,3714	63,43
0,4	M2	0,1546	97,62
0,5	M3	0,1171	98,19
0,6	M4	0,3945	93,92
0,7	M5	0,4971	92,33

Dựa vào kết quả Bảng 3, nhận thấy hiệu suất chuyển hóa methyl da cam của vật liệu tro trấu phủ Fe(OH)₃ khi thay đổi khối lượng vật liệu từ 0,3 g lên 0,4 g thì hiệu suất tăng mạnh từ 63,43% lên 97,62%. Do khi tăng liều lượng vật liệu làm lượng Fe trên bề mặt silica cao hơn làm tăng các vị trí hoạt động trên bề mặt chất xúc tác để tạo ra hydroxyl (HO*) và perhydroxyl (HOO*) nhanh hơn. Khi liều lượng vật liệu thấp, hiệu ứng H₂O₂ chuyển thành H₂O xảy ra nhiều, ngoài ra sự tái hợp của HO* thành H₂O₂ cũng góp phần làm giảm hiệu suất phân hủy MO [5]. Ngoài ra, lượng vật liệu thấp dẫn đến lượng H₂O₂ nhiều khi đó H₂O₂ đóng vai trò là chất thu hồi gốc hydroxyl (HO*) để tạo ra gốc perhydroxyl (HOO*) có khả năng oxy hóa thấp, nên làm giảm hiệu suất xử lý [13]. Tiếp tục tăng khối lượng vật liệu lên 0,5 g thì hiệu suất tăng lên 98,19%. Tiếp tục tăng khối lượng vật liệu lên 0,6 g và 0,7 g thì hiệu suất bắt đầu giảm nhưng không đáng kể. Nguyên nhân là do lượng H₂O₂ ít hơn so với vật liệu, không đủ phản

Phát triển vật liệu hấp phụ từ trấu và biến tính với $\text{Fe}(\text{OH})_2$ để loại bỏ methyl da cam trong nước

ứng với lượng sắt để tạo ra hydroxyl (HO^*) [5]. Ngoài ra việc tăng lượng vật liệu làm tăng khả năng va chạm giữa các hạt nano do đó dẫn đến sự kết tụ hạt, do đó làm giảm tổng diện tích bề mặt và tăng chiều dài đường khuếch tán, cả hai đều dẫn đến giảm loại bỏ MO khỏi dung dịch nước [11]. Như vậy vật liệu tro trấu phủ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ với khối lượng $\text{RHA}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ là 0,5g có khả năng xử lý tốt methyl da cam.

3.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất xử lý MO

Bảng 4. Hiệu suất xử lý Methyl da cam ở các nhiệt độ khác nhau

Ký hiệu mẫu	Nhiệt độ khuấy ($^{\circ}\text{C}$)	C_e (mg/L)	H%
T1	40	1,4509	77,62
T2	50	0,5419	91,64
T3	60	0,5217	91,95
T4	70	0,1171	98,19
T5	80	0,2471	96,19

Kết quả được trình bày ở Bảng 4 cho thấy hiệu suất chuyển hóa methyl da cam của vật liệu tro trấu phủ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ khi thay đổi nhiệt độ tăng từ 40°C đến 70°C thì hiệu suất tăng từ 77,62% lên 98,19%. Điều đó được giải thích là khi tăng nhiệt độ phản ứng, tốc độ phân hủy H_2O_2 thành HO^* tăng lên, ở nhiệt độ cao hơn thì có nhiều năng lượng để các phân tử chất phản ứng vượt qua năng lượng hoạt hóa của phản ứng, nhiều vị trí hoạt động hơn có sẵn trên chất hấp phụ, khả năng tiếp cận của các vị trí hoạt động cũng được tăng cường do sự gia tăng tính linh động của các phân tử MO và H_2O_2 từ dung dịch lên bề mặt của chất hấp phụ. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu của Arshadi và cộng sự (2016). Tiếp tục tăng nhiệt độ đến 80°C thì hiệu suất giảm không đáng kể. Điều này được giải thích là khi tăng nhiệt độ trên 70°C thì làm giảm quá trình tạo ra các gốc tự do hydroxyl (HO^*) [5]. Như vậy vật liệu tro trấu biến tính với $\text{Fe}(\text{OH})_3$ với nhiệt độ 70°C có khả năng xử lý methyl da cam tốt.

3.3. Nghiên cứu động học phản ứng

Kết quả nghiên cứu nhiệt động học phản ứng phân hủy methyl da cam trong dung dịch nước được trình bày ở Bảng 5, Hình 8 và Bảng 6.

Bảng 5. Khả năng xử lý Methyl da cam của $\text{RHA}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ theo thời gian

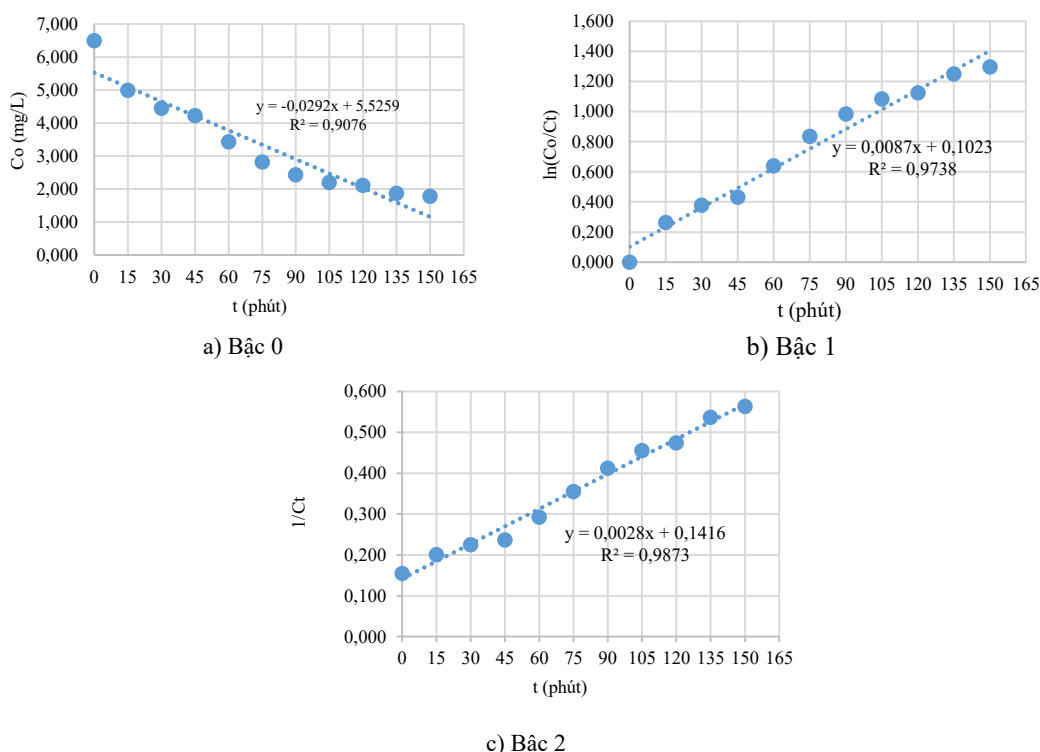
Thời gian (Phút)	Độ hấp thu A	Nồng độ (mg/L)	$\ln(C_0/C_t)$	$1/C_t$
0	0,449	6,486	0,000	0,154
15	0,345	4,983	0,264	0,201
30	0,308	4,448	0,377	0,225
45	0,292	4,217	0,431	0,237
60	0,237	3,422	0,639	0,292
75	0,195	2,815	0,835	0,355
90	0,168	2,425	0,984	0,412
105	0,152	2,194	1,084	0,456
120	0,146	2,107	1,124	0,475
135	0,129	1,861	1,248	0,537
150	0,123	1,775	1,296	0,564

Bảng 6. Các hằng số động học của quá trình phân hủy

Mô hình	Phương trình động học	Hằng số tốc độ phản ứng	R^2
Phản ứng bậc 0	$C_0 = kt$	$k = 0,0292 \text{ mg/L.phút}$	0,9076
Phản ứng bậc 1	$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt$	$k = 0,0087 \text{ phút}^{-1}$	0,9738
Phản ứng bậc 2	$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + kt$	$k = 0,0028 \text{ L.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$	0,9873

Phân tích hồi quy dựa trên động học phản ứng bậc 0, bậc 1, bậc 2 đối với sự phân hủy MO trong quá trình oxy hóa Fenton được trình bày trong Hình 8. So sánh hệ số hồi quy R^2 từ ba loại phản ứng

trên Hình 8, có thể thấy rằng R^2 dựa trên động học phản ứng bậc 2 (Hình 8c) là 0,9873, rõ ràng là tốt hơn nhiều so với động học phản ứng bậc 0 ($R^2 = 0,9076$) và bậc 1 ($R^2 = 0,9738$). Kết quả chỉ ra rằng động học phân hủy của methyl da cam tuân theo động học phản ứng bậc 2.



Hình 8. Động học phản ứng bậc 0 (a), bậc 1 (b), bậc 2 (c) đối với sự phân hủy MO

Ngoài ra, vật liệu RHA/Fe(OH)₃ cũng cho thấy sự vượt trội so với một số vật liệu hấp phụ có nguồn gốc từ phế thải đã được nghiên cứu gần đây. Chẳng hạn như vật liệu tro trấu hoạt hóa bằng acid HF trong nghiên cứu của Phan Phước Toàn (2016) [10] có hiệu suất xử lý MO là 66,7% (thấp hơn 1,5 lần so với RHA/Fe(OH)₃), vật liệu được chế tạo từ xơ dừa của Nguyễn Văn Thanh (2012) [14] có hiệu suất xử lý MO là 60,6% (thấp hơn 1,5 lần so với RHA/Fe(OH)₃ trong nghiên cứu này).

4. KẾT LUẬN

Vật liệu RHA/Fe(OH)₃ được tổng hợp thành công bằng cách nung vỏ trấu ở 700 °C, thời gian lưu 120 phút, hàm lượng Fe(OH)₃ phủ lên bề mặt tro trấu là 10%, nhiệt độ sấy vật liệu ở 100 °C có khả năng xử lý tốt nhất methyl da cam hàm lượng 6,5 mg/L và đạt hiệu suất hấp phụ 98,19% với liều lượng 5 g/L. Vật liệu thu được có kích thước hạt đồng đều, cấu trúc xốp, thành phần pha chủ yếu là SiO₂ và Fe₂O₃ dạng vô định hình.

Trong bài báo này, quá trình xử lý MO trong dung dịch nước dựa trên phản ứng Fenton đã được nghiên cứu trên các điều kiện thí nghiệm khác nhau, bao gồm thời gian xử lý, nhiệt độ, liều lượng RHA/Fe(OH)₃ và giá trị pH khác nhau của dung dịch. Điều kiện phù hợp được chọn là thời gian xử lý trong 120 phút, nhiệt độ 70 °C, lượng vật liệu RHA/Fe(OH)₃ là 0,5 g, pH của dung dịch bằng 6. Quá trình phân hủy MO tuân theo động học phản ứng bậc 2, với hằng số $k = 0,0028 \text{ L.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$ và $R^2 = 0,9873$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Crini, G. - Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresour. Technol.* **97** (2006) 1061-1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
2. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. - Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* **77** (2001) 247–255. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8)
3. Al-Khatib L., Fraige F., Al-Hwaiti M., Al-Khashman O. - Adsorption from aqueous solution

- onto natural and acid activated bentonite, American Journal of Environmental Sciences **8** (5) (2012) 510-522. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2012.510.522>
4. Mall I.D., Srivastava V.C., Agarwal N.K., Mishra I.M. - Removal of congo red from equilibrium isotherm analyses, Chemosphere **61** (2005) 492-501. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.065>
 5. Nadia A. Youssef - Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction, Egyptian Journal of Petroleum **25** (2015) 317-321. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.07.017>
 6. Ranjan, Tala M., & Hasan S.H. - Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue "rice polish", Journal of Hazardous Materials **16** (2009) 1050-1059. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.013>
 7. Nguyễn Thị Lê Hiền, Hoàng Thị Mỹ Hạnh - Khoáng hóa methyl da cam bằng hiệu ứng fenton điện hóa sử dụng catốt composite polypyrrol/oxit, Tạp chí khoa học công nghệ **48** (1) (2010) 105-112.
 8. Tạ Ngọc Dũng, Nguyễn Thị Tuyết Mai, Lưu Thị Hồng, Phạm Thanh Mai, Huỳnh Đăng Chính - Nghiên cứu chế tạo chất xúc tác quang Nano-Composite $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ và khảo sát tính chất xúc tác quang phân hủy chất màu Methyl da cam dưới chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy, Tạp chí Vật liệu và xây dựng **12** (4) (2022) 37-41. <https://doi.org/10.54772/jomc.04.2022.363>
 9. Rao, A.N., Lathasree, S., Sivasankar, B., Sadasivam, V., Rengaraj, K. - Removal of azo dyes from aqueous solutions using activated carbon as an adsorbent, Journal of Environment Science Engineering **46** (2) (2004) 172-178.
 10. Phan Phước Toàn, Nguyễn Trung Thành và Ngô Thụy Diễm Trang - Đặc trưng và khả năng hấp phụ methyl da cam của tro trấu hoạt hóa, Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ **42** (2016) 50-57. <http://dx.doi.org/10.22144/ctu.jvn.2016.039>
 11. Arshadi M., Abdolmaleki M.K., Mousavinia F. - Degradation of methyl orange by heterogeneous Fenton-like oxidation on a nano-organometallic compound in the presence of multi-walled carbon nanotubes, Chemical Engineering Research and Design **112** (2016) 113-121. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.05.028>
 12. Niranjana Panda, Hrushikesh Sahoo, Sasmita Mohapatra - Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite, Journal of Hazardous Materials **185** (1) (2010) 359-365. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.042>
 13. M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, A. Kettrup - Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes, J. Photochem, Photobiol. A: Chemistry **161** (1) (2003) 87- 93. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00270-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00270-3)
 14. Nguyễn Văn Thanh - Nghiên cứu biến tính xơ dừa Tam Quan để ứng dụng vật liệu hấp phụ một số chất hữu cơ trong nước, Luận văn Thạc sĩ hóa hữu cơ, Đại học Đà Nẵng, 2012, Đà Nẵng.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF RICE HUSK ASH ABSORBENT MODIFIED BY FERRIC (III) HYDROXIDE FOR METHYL ORANGE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION

Nguyen Hoang Luong Ngoc*, Le Thanh Tu

Ho Chi Minh City University of Industry and Trade

*Email: ngocnhl@huit.edu.vn

The results of a synthesis of iron hydroxide-coated rice husk ash material ($\text{RHA}/\text{Fe}(\text{OH})_3$) that treats methyl orange in aqueous solutions are presented in this study. The characteristics of the material are determined by the methods of XRD and SEM. The results showed that $\text{RHA}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ modified husk ash material exists in an amorphous, porous structure, homogeneous surface with uniform spherical particles of uniform size of about 150 nm. The particles clump together to create multiple active centers that increase methyl orange's processing capacity in the aquatic environment. With an initial methyl orange concentration of 6.5 mg/L and a material dosage of 5 g/L, the highest processing efficiency is 98,19%. The effect of several parameters on the processing of methyl orange was investigated in this study, including pH, reaction time, catalyst amount, and temperature.

Keywords: Husk ash, ferric (III) hydroxide, modified adsorption materials, methyl orange.