

TỔNG HỢP Cu/DIATOMITE VÀ ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH XÚC TÁC OXI HÓA PHENOL TRONG DUNG DỊCH NƯỚC CỦA VẬT LIỆU

Huỳnh Thanh Danh^{1,2}, Phạm Đình Dũ^{3*}

¹Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, 49000, Việt Nam

²Trường THPT Giồng Riềng, Giồng Riềng, Kiên Giang, 91000, Việt Nam

³Trường Đại học Thủ Dầu Một, 6 Trần Văn Ôn, Thủ Dầu Một, Bình Dương, 75000, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Phạm Đình Dũ <dupd@tdmu.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 09-10-2024; Hoàn thành phản biện: 06-12-2024; Ngày chấp nhận đăng: 08-12-2024)

Tóm tắt. Trong bài báo này, Cu/diatomite composite được tổng hợp bằng cách phân tán ion đồng lên bề mặt diatomite thông qua phản ứng thủy phân muối copper(II) nitrate trihydrate trong nước. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt lên hoạt tính xúc tác của composite đã được khảo sát. Vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier, nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét và đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ nitrogen. Ở điều kiện tối ưu, Cu/diatomite thu được có diện tích bề mặt riêng 44,7 m²/g, chứa 0,91% Cu (về khối lượng), phân bố đều trên bề mặt của diatomite. Phản ứng phân hủy phenol trong dung dịch nước bằng hydrogen peroxide được sử dụng để đánh giá hoạt tính xúc tác của Cu/diatomite. Độ chuyển hóa phenol đạt được 94% sau 240 phút phản ứng ở 50 °C ở các điều kiện như sau: nồng độ của dung dịch phenol ban đầu 1000 mg/L, Cu/diatomite 1 g/L, hydrogen peroxide 6,6 g/L và pH ban đầu ở khoảng trung tính. Độ bền và khả năng tái sử dụng của vật liệu xúc tác cũng được đánh giá.

Từ khóa: Cu/diatomite composite, xúc tác Cu/diatomite, phân hủy phenol, oxi hóa phenol

Synthesis of Cu/diatomite composite and its catalytic activity via phenol oxidation in aqueous solutions

Huỳnh Thanh Danh^{1,2}, Phạm Đình Dũ^{3*}

¹University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue City, 49000, Vietnam

²Giong Rieng High School, Giong Rieng district, Kien Giang, 91000, Vietnam

³Thu Dau Mot University, 6 Tran Van On St. Thu Dau Mot City, Binh Duong, 75000, Vietnam

* Correspondence to Phạm Đình Dũ <dupd@tdmu.edu.vn>

(Received: 09 October 2024; Revised: 06 December 2024; Accepted: 08 December 2024)

Abstract. In this paper, Cu/diatomite composites were synthesised by dispersing copper ions onto the diatomite surface via the hydrolysis reaction of copper(II) nitrate trihydrate salt in water. The effects of reaction temperature and time on the catalytic activity of the obtained composite were investigated. The material was characterised by using energy-dispersive X-ray spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and nitrogen adsorption-desorption isotherms. Under optimal conditions, the obtained Cu/diatomite composite with a specific surface area of 44.7 m²/g contained about 0.91% Cu (wt.%), highly dispersed on the diatomite matrix. The decomposition reaction of phenol in an aqueous solution with hydrogen peroxide was used to

evaluate the catalytic activity of the material. Phenol conversion was 94% under the following conditions: reaction time 240 min, temperature 50 °C, phenol concentration 1000 mg/L, Cu/diatomite 1 g/L, hydrogen peroxide 6.6 g/L, and neutral pH. The durability and reusability of the catalytic materials were also assessed.

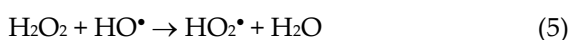
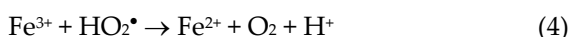
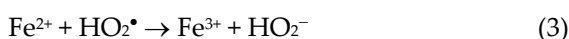
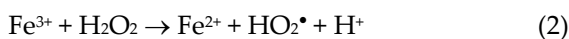
Keywords: Cu/diatomite composite, Cu/diatomite catalyst, phenol decomposition, phenol oxidation

1 Mở đầu

Sự phát triển công nghiệp làm tăng ô nhiễm nước do chất thải công nghiệp. Hầu hết các chất gây ô nhiễm đều độc hại và khó loại trừ bằng các phương pháp xử lý nước thải thông thường. Phenol và các dẫn xuất của nó là những chất gây ô nhiễm điển hình và có độc tính cao, gây ung thư và khó phân hủy. Chúng được thải vào môi trường nước từ các ngành công nghiệp như nhà máy lọc dầu, công nghiệp hóa dầu, công nghiệp polyme, nhà máy sợi thủy tinh, hoạt động luyện kim, công nghiệp dược phẩm, sơn và thuốc nhuộm [1, 2, 3, 4, 5]. Các dẫn xuất của phenol có tính acid cao, nhu cầu oxy hóa học (COD) và khả năng phân hủy sinh học thấp. Ngoài ra, chúng có độ bay hơi thấp và dễ tạo thành hỗn hợp đẳng phí (azeotrope) và eutectic. Tất cả những đặc tính này gây trở ngại cho việc xử lý. Phenol gây chết cá ở nồng độ thấp (5–25 mg/L) và tạo ra mùi vị khó chịu cho nước uống ở nồng độ thấp hơn nhiều. Ngay cả nồng độ 1 µg/L cũng có thể khiến nước không thích hợp để sử dụng [5]. Phenol là một chất gây ô nhiễm phổ biến trong chất thải công nghiệp và cũng được cho là một sản phẩm trung gian trong quá trình oxi hóa các hydrocarbon thơm có khối lượng phân tử cao hơn [1]. Do đó, phenol thường được xem là một hợp chất mẫu trong xử lý nước thải.

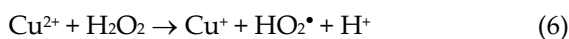
Các phương pháp nghiên cứu truyền thống để loại bỏ các dẫn xuất của phenol khỏi nước thải bao gồm phân hủy sinh học, chiết xuất dung môi, hấp phụ và oxi hóa ướt không thể đưa vào vận hành vì tất cả các phương pháp này đều có hạn chế do chi phí cao, hiệu quả thấp, ô nhiễm thứ cấp và các yếu tố khác [2, 3, 4]. Quá trình oxi hóa nâng

cao (advanced oxidation processes, AOP) là các phương pháp hóa học điển hình, tạo ra các gốc hoạt động và được áp dụng để phân hủy nhiều hợp chất hữu cơ khác nhau [6]. So với các phương pháp AOP khác, quá trình oxi hóa Fenton dễ vận hành và tương đối thân thiện với môi trường. Cơ chế của quá trình oxi hóa Fenton được mô tả như sau [4, 6]:



Với sự có mặt của chất hữu cơ (R–H), gốc hydroxyl ($\text{HO}^\bullet$) tách một nguyên tử hydro khỏi R–H và tạo ra gốc hữu cơ ($\text{R}^\bullet$). Sau đó, một loạt biến đổi hóa học xảy ra, tạo thành các sản phẩm oxi hóa khác nhau. Trong trường hợp không có bất kỳ sự cạnh tranh nào của $\text{HO}^\bullet$ hoặc $\text{R}^\bullet$, việc sử dụng dư nồng độ Fe^{2+} và H_2O_2 , về nguyên tắc, sẽ chuyển đổi hoàn toàn tất cả các hợp chất hữu cơ thành CO_2 và nước [6].

Xét về khả năng phản ứng với H_2O_2 , đồng có đặc tính oxi hóa – khử tương tự như sắt. Cả hai trạng thái oxi hóa, Cu^+ và Cu^{2+} , đều dễ dàng phản ứng với H_2O_2 theo phương trình (6) và (7) [6, 7].



Nhược điểm chính của quá trình Fenton đồng thể là sự hình thành các hợp chất Fe^{3+} kết tủa (oxy-hydroxide) khi pH của dung dịch thay đổi, không tái sử dụng được chất xúc tác và tạo ra bùn chứa Fe gây ảnh hưởng đến môi trường và chi phí

[1, 8]. Để giải quyết những nhược điểm của Fenton đồng thể, quá trình Fenton dị thể sử dụng chất rắn làm chất xúc tác đã được phát triển, trong đó, sắt và các kim loại hoạt động khác đi vào cấu trúc của vật liệu hoặc được cố định vào chất mang rắn, như đất sét palygorskite chứa sắt [4], CuFe_2O_4 được cố định vào chất mang cao su trơ [1], Cu-MIL-101(Fe)/diatomite [8] và $\text{Mn-Fe}_2\text{O}_3$ /diatomite [9], một loại khoáng chất xốp tự nhiên có nguồn gốc từ quá trình hóa thạch của vỏ tảo cát (diatom), tạo thành từ silica vô định hình. Do đó, diatomite có diện tích bề mặt riêng lớn, cấu trúc mao quản trung bình (mesoporous) và độ ổn định lý hóa vượt trội. Nhờ những ưu điểm trên, cùng với trữ lượng dồi dào, giá thành thấp và bản chất thân thiện với môi trường, diatomite là chất mang cho các hạt nano xúc tác trong các ứng dụng thực tế [9]. Thực vậy, sự kết hợp của diatomite với diện tích bề mặt lớn với các kim loại hoạt động tạo ra những chất xúc tác hiệu quả cho các phản ứng kiểu Fenton dị thể [8, 9, 10, 11]. Tuy nhiên, các phương pháp biến tính đơn giản, chi phí thấp,... và tăng cường sự phân tán của nguyên tố kim loại ở cấp độ nguyên tử hay cụm nguyên tử để tăng hiệu quả hoạt động xúc tác của composite kim loại/diatomite trong phản ứng giống Fenton vẫn đang thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học [12].

Trong bài báo này, vật liệu composite Cu/diatomite được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản thông qua phản ứng thủy phân của muối copper(II) nitrate trihydrate nhằm tạo ra sự phân bố các cụm oxide đồng trên bề mặt diatomite. Vật liệu được ứng dụng làm chất xúc tác cho phản ứng oxi hóa phenol bằng hydrogen peroxide trong dung dịch nước. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt đến quá trình điều chế xúc tác Cu/diatomite, độ bền và khả năng tái sử dụng vật liệu xúc tác đã được khảo sát.

2 Thực nghiệm

2.1 Vật liệu và phương pháp đặc trưng

Diatomite được lấy từ mỏ Tuy An (tỉnh Phú Yên). Diatomite thô được rửa và sa lắng nhiều lần bằng nước để loại bỏ các tạp chất hữu cơ, lọc, sấy khô ở 100 °C và cất giữ trong bì kín để sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck, India), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (Merck, Đức) và H_2O_2 30% (Fisher, Hàn Quốc) là những hóa chất tinh khiết và được sử dụng mà không cần tinh chế thêm.

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được ghi trên máy JEOL (JED-2300 AnalysisStation) để xác định hàm lượng các nguyên tố có trong mẫu. Mỗi mẫu được phân tích tại 3 vùng khác nhau để xác định hàm lượng trung bình của các nguyên tố. Phổ hồng ngoại (FT-IR) được ghi trên máy Jasco FT/IR-4600 (Nhật Bản); mẫu được phân tán trên nền KBr. Đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ nitrogen được ghi trên máy Tristar 3000 ở 77 K, mẫu được xử lý nhiệt với N_2 ở 200 °C trong 5 giờ trước khi đo. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp bằng máy S-4800 10.0 kV. Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) được thực hiện trên máy UFLC Shimadzu (Nhật Bản).

2.2 Điều chế composite Cu/diatomite

Quy trình được tiến hành theo các bước sau đây:

Bước 1: Pha chế dung dịch copper nitrate bằng cách lấy 2,416 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong 30 mL nước cất. Sau đó, đun sôi 150 mL nước cất và nhỏ từ từ (nhỏ giọt) dung dịch copper nitrate vào để tạo ra hệ keo $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Bước 2: Cân 2,0 g diatomite rồi cho vào hệ keo ở bước 1 (tỉ lệ 5 mmol Cu/g diatomite khô).

Bước 3: Cho toàn bộ hỗn hợp trên vào bình Teflon (dung tích 200 mL) và đặt trong tủ sấy ở 100–150 °C trong 6–48 giờ. Để nguội bình phản

ứng (bình Teflon), lọc lấy sản phẩm rắn, rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy khô ở 100 °C thu được Cu/diatomite. Các mẫu được ký hiệu CuD- $x(yh)$, với x và y là nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt.

2.3 Khảo sát hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác của vật liệu được khảo sát đối với phản ứng oxi hóa phenol trong dung dịch nước, sử dụng H₂O₂ làm tác nhân oxi hóa. Trong mỗi thí nghiệm, 0,1 g chất xúc tác được trộn với 100 mL dung dịch gồm phenol 1000 mg/L và H₂O₂ 6,6 g/L ở 50 °C. Sau mỗi khoảng thời gian xác định, lấy ra 5 mL dung dịch và lọc để loại bỏ chất xúc tác. Nồng độ của phenol còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) trên máy UFLC Shimadzu (Nhật Bản). Điều kiện thực nghiệm: đầu dò SPD-20A quét ở bước sóng 254 nm, cột C18, hệ dung môi acetonitrile/methanol/nước với tỉ lệ 1/1/8 về thể tích, tốc độ pha động 1 mL/phút.

Độ chuyển hoá phenol được tính theo công thức (8)

$$\alpha (\%) = \frac{S_0 - S_t}{S_0} \times 100 \quad (8)$$

trong đó S_0 và S_t là diện tích peak phenol tương ứng với thời điểm ban đầu và thời điểm t .

2.4 Kiểm tra độ bền và tái sử dụng chất xúc tác

Để kiểm tra độ bền của chất xúc tác, một thí nghiệm lọc được tiến hành bằng cách tiếp tục theo dõi dung dịch sau khi lọc chất xúc tác ra khỏi hệ phản ứng. Nếu kim loại đồng trong vật liệu bị rửa trôi vào dung dịch thì lúc này phản ứng sẽ trở thành hệ xúc tác đồng thể, nghĩa là độ chuyển hóa phenol vẫn tăng rất nhanh sau khi loại bỏ chất xúc tác.

Vật liệu sau khi sử dụng được thu hồi, rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy khô và sử dụng lại

làm chất xúc tác nhằm đánh giá khả năng tái sử dụng.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ điều chế vật liệu

Phổ EDX của các mẫu Cu/diatomite được tổng hợp ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau cho thấy thành phần chính của vật liệu là Si (Hình 1a–1c). Ngoài ra, vật liệu còn chứa một số nguyên tố khác với hàm lượng thấp như Al, Fe, Ti và các hợp chất hữu cơ (nguyên tố C). Đây là bản chất của diatomite tự nhiên [13]. Sự xuất hiện nguyên tố Cu trong các mẫu cho thấy rằng quá trình biến tính đã gắn nguyên tố Cu lên nền diatomite. Trong đó, hàm lượng nguyên tố Cu tăng dần từ 0,73 đến 1,17% (chèn bên trong Hình 1a–1c) khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt từ 100 đến 150 °C.

Độ chuyển hóa phenol trên chất xúc tác diatomite và các mẫu Cu/diatomite điều chế với nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau được trình bày trên Hình 1d. Có thể thấy rằng hoạt tính xúc tác của diatomite rất thấp; độ chuyển hóa chỉ đạt khoảng 8% sau 240 phút phản ứng. Trong khi đó, độ chuyển hóa phenol trên các mẫu CuD-100(6h), CuD-120(6h) và CuD-150(6h) rất cao, đạt 77,0–82,7%. Điều này cho thấy rằng nguyên tố Cu trên nền diatomite đã đóng vai trò như các tâm xúc tác trong phản ứng oxi hóa phenol bằng H₂O₂.

Mặc dù hàm lượng Cu trên các mẫu CuD-100(6h), CuD-120(6h) và CuD-150(6h) tăng dần, nhưng độ chuyển hóa phenol trên các mẫu xúc tác này khác nhau không đáng kể. Nguyên nhân có thể là do sự phân bố của nguyên tố Cu trên bề mặt vật liệu không đồng nhất (thể hiện qua sai số chuẩn, SE , Hình 1a–1c), cũng có thể là do phản ứng oxi hóa phenol xảy ra phức tạp, có nhiều sản phẩm trung gian như hydroquinone và catechol. Các sản phẩm trung gian này cũng tiếp tục bị oxi hóa trong suốt quá trình phản ứng. Tuy nhiên, mẫu CuD-120(6h) có hoạt tính xúc tác lớn hơn

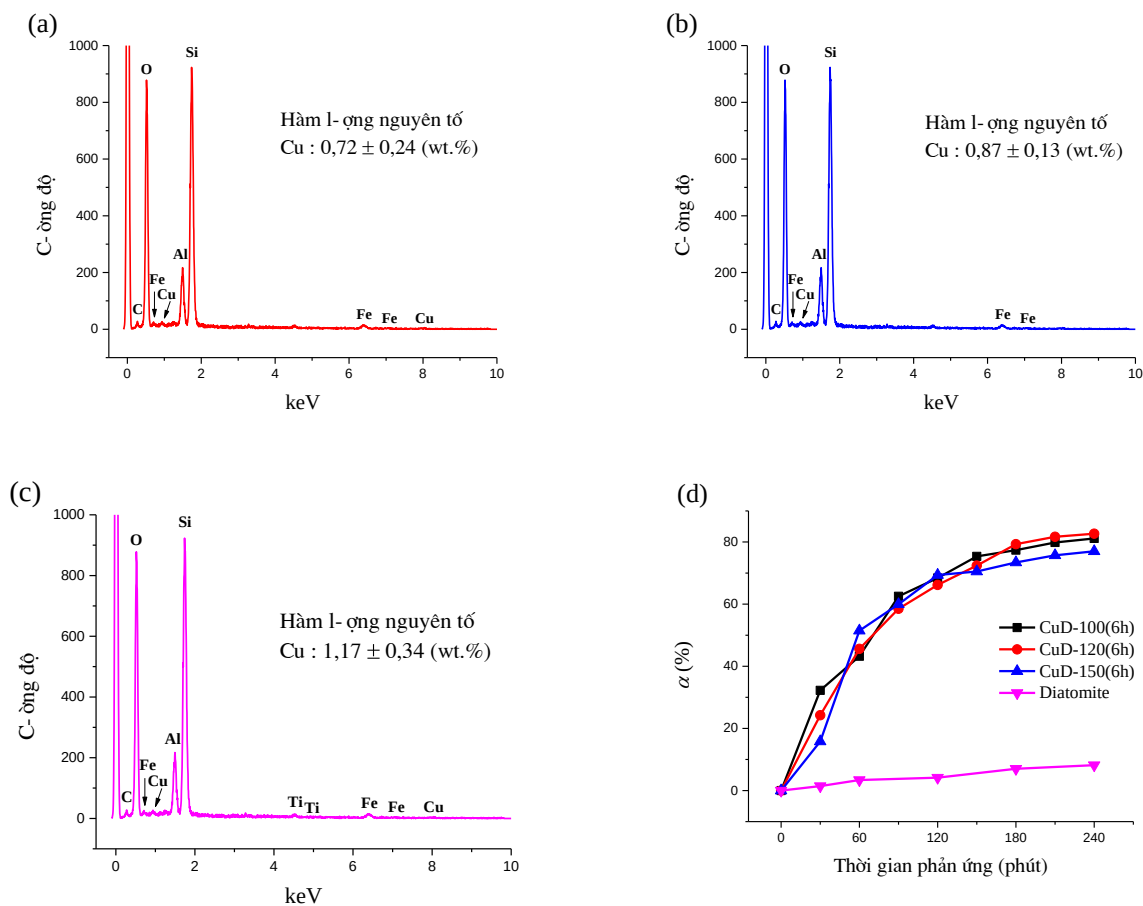
không nhiều hơn so với hai mẫu còn lại, do đó, nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C được lựa chọn để tiếp tục khảo sát quá trình biến tính diatomite với nguyên tố Cu.

3.2 Ảnh hưởng của thời gian điều chế vật liệu

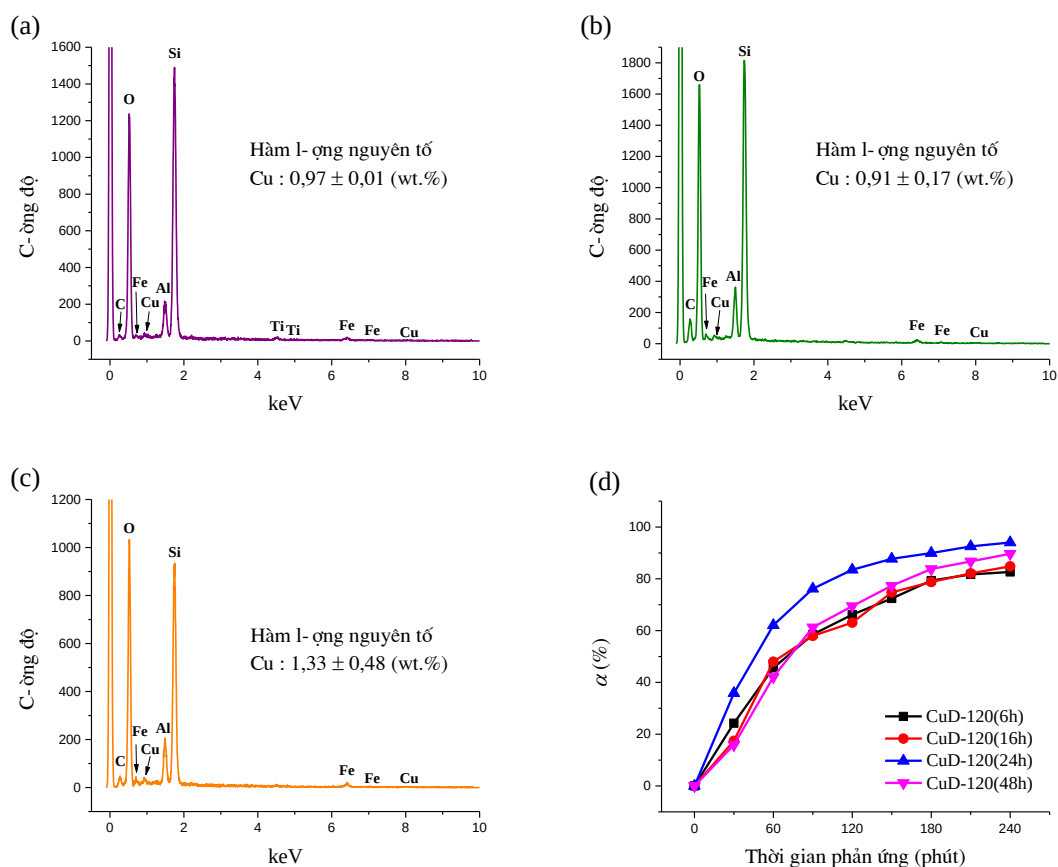
Hàm lượng nguyên tố Cu trong các mẫu CuD-120(16h) và CuD-120(24h) gần bằng nhau (0,97% và 0,91%) và hơi cao hơn so với trong mẫu CuD-120(6h) (Hình 2a, 2b và 1b). Sự kéo dài thời gian thủy nhiệt đến 48 giờ làm tăng hàm lượng nguyên tố Cu trên vật liệu (1,33% về khối lượng),

nhưng sự phân bố của chúng trên bề mặt diatomite càng không đồng đều (thể hiện qua sai số chuẩn, $SE = 0,48$, Hình 2c).

Độ chuyển hóa phenol trên mẫu CuD-120(16h) không khác nhiều so với trên mẫu CuD-120(6h). Tuy nhiên, đối với mẫu CuD-120(24h), độ chuyển hóa phenol tăng nhanh đáng kể và đạt được cao nhất (94%) sau 240 phút phản ứng. Trên chất xúc tác CuD-120(48h), độ chuyển hóa phenol chỉ đạt 89,7% sau 240 phút phản ứng (Hình 2d)



Hình 1. Phổ EDX: a) Mẫu CuD-100(6h); b) Mẫu CuD-120(6h); c) Mẫu CuD-150(6h); d) Độ chuyển hóa phenol trên xúc tác diatomite và các mẫu Cu/diatomite điều chế ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau (thời gian thủy nhiệt được cố định trong 6 giờ)



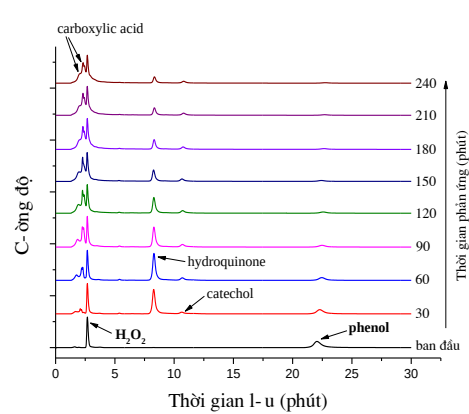
Hình 2. Phổ EDX: a) Mẫu CuD-120(16h); b) Mẫu CuD-120(24h); c) Mẫu CuD-120(48h); d) Độ chuyển hóa phenol trên chất xúc tác Cu/diatomite điều chế ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau (nhiệt độ điều chế được cố định ở 120 °C)

Hình 3 trình bày sắc ký đồ HPLC của dung dịch phản ứng oxi hóa phenol bằng H_2O_2 ở 50 °C trên chất xúc tác CuD-120(24h). Sắc ký đồ cho thấy chỉ phenol và H_2O_2 trong dung dịch phản ứng ở thời điểm ban đầu. Theo thời gian phản ứng, cường độ của peak đặc trưng cho phenol giảm dần. Lúc này, trong dung dịch tồn tại một số sản phẩm khác ngoài phenol và H_2O_2 , trong đó có hydroquinone, catechol và các carboxylic acid. Có thể thấy rằng cường độ của peak đặc trưng cho hydroquinone (ở thời gian lưu khoảng 8 phút) tăng lên đáng kể so với peak của các sản phẩm khác sau 30–60 phút phản ứng. Điều này cho thấy sản phẩm trung gian chính của quá trình oxi hóa phenol trên chất xúc tác này là hydroquinone, sau đó, mở vòng tạo thành các carboxyl acid với số carbon thấp hơn. Theo thời gian phản ứng, cường độ của peak đặc trưng cho hydroquinone cũng

giảm dần, đồng thời cường độ của các peak đặc trưng cho các carboxyl acid có số carbon thấp tăng. Điều này cho thấy rằng vật liệu Cu/diatomite có hoạt tính xúc tác cao, có thể thúc đẩy phản ứng phân hủy hoàn toàn phenol thành các acid đơn giản, hay có thể khoáng hóa hoàn toàn phenol thành CO_2 và H_2O nếu kéo dài thời gian phản ứng.

Bảng 1 so sánh độ chuyển hóa phenol trong phản ứng phân hủy phenol bằng H_2O_2 trên các chất xúc tác khác nhau. Mặc dù các điều kiện phản ứng là khác nhau, nhưng có thể thấy rằng composite Cu/diatomite trong nghiên cứu này cũng là một chất xúc tác hữu hiệu cho phản ứng oxi hóa phenol trong dung dịch nước.

Quá trình biến tính diatomite bằng kim loại Cu cho thấy rằng hàm lượng nguyên tố Cu trong các mẫu composite Cu/diatomite là từ 0,73 đến 1,33% (về khối lượng). Độ chuyển hóa phenol trên các mẫu chất xúc tác tổng hợp khác nhau không nhiều (77,0–94%); trong đó, độ chuyển hóa phenol đạt giá trị cao nhất trên mẫu CuD-120(24h). Vì vậy, mẫu CuD-120(24h) tiếp tục được sử dụng để nghiên cứu.



Hình 3. Sắc ký đồ HPLC của dung dịch phản ứng oxy hóa phenol bằng H₂O₂ trên chất xúc tác CuD-120(24h)

Bảng 1. Sự phân hủy phenol sử dụng tác nhân oxy hóa H₂O₂ trên các chất xúc tác khác nhau

Chất xúc tác	Độ chuyển hóa phenol (%)	pH	Điều kiện thực nghiệm	TLTK
Cu/Diatomite	94	Không soát	Phenol 1000 mg/L; H ₂ O ₂ 0,192 mol/L; chất xúc tác 1 g/L; 4 giờ; 50 °C	Của NC này
CuFe ₂ O ₄ được cố định vào chất mang cao su trợ	85,4	4,208	Phenol 300 mg/L; tỉ lệ H ₂ O ₂ /chất xúc tác là 14,35 về khối lượng; 69,586 phút	[1]
Đất sét palygorskite chứa sắt	94 (hiệu suất phân hủy COD của phenol)	3	Phenol 100 mg/L; H ₂ O ₂ 30 mmol/L; chất xúc tác 0,5 g/L; 15 phút; 20 °C	[4]
Hợp kim Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃	99	2,5	Phenol 1000 mg/L; H ₂ O ₂ 0,31 mol/L; chất xúc tác 6 g/L; 10 phút; 60 °C	[5]
Mn-Diatomite	0	4,7	Phenol 1000 mg/L; H ₂ O ₂ 6,6 g/L; chất xúc tác 0,5 g/L; 110 phút; 90 °C	[11]
Fe-Diatomite	100	4,7	Phenol 1000 mg/L, H ₂ O ₂ 6,6 g/L, chất xúc tác 0,5 g/L, 110 phút, 90 °C	[11]
FeMn-Diatomite	100	4,7	Phenol 1000 mg/L, H ₂ O ₂ 6,6 g/L, chất xúc tác 0,5 g/L, 50 phút, 90 °C	[11]

3.3 Một số tính chất đặc trưng của composite Cu/diatomite

Giản đồ XRD của mẫu CuD-120(24h) cho thấy có peak nhiễu xạ tù tập trung ở 2θ tại 20–25° (Hình 4a). Đây là đỉnh đặc trưng của silica vô định hình; không quan sát thấy các đỉnh đặc trưng của đồng oxide. Nguyên nhân có lẽ là do đồng oxide hình thành với kích thước rất nhỏ, có độ kết tinh thấp hay vô định hình. Kết quả tương

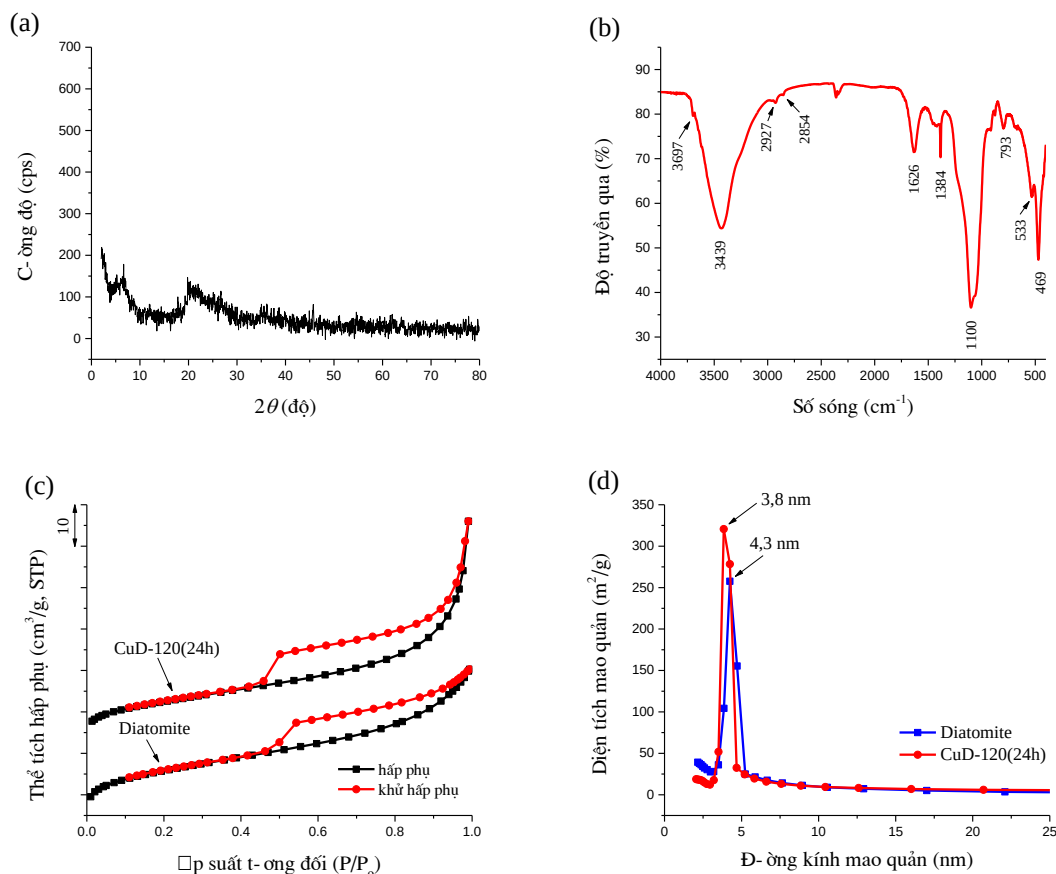
tự cũng thu được khi biến tính diatomite với manganese oxide [14].

Phổ FT-IR của mẫu CuD-120(24h) được trình bày trên Hình 4b. Dải hấp thụ tù có đỉnh tại 1100 cm⁻¹ và hai dải hấp thụ tại 793 cm⁻¹ và 469 cm⁻¹ tương ứng với dao động hóa trị phản đối xứng, đối xứng và dao động biến dạng của liên kết Si–O–Si. Peak tại 3697 cm⁻¹ đặc trưng cho các nhóm hydroxyl bề mặt trên vật liệu. Dải hấp thụ

tử tại 3439 cm^{-1} và 1626 cm^{-1} là dao động của liên kết O–H của các phân tử H_2O hấp phụ, bao gồm nước hấp phụ tự do và nước liên kết hydro với các nhóm hydroxyl bề mặt. Peak hấp thụ tại 533 cm^{-1} tương ứng với dao động biến dạng của liên kết Me–O (với Me là kim loại) [13].

Độ xốp và sự phân bố mao quản của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp hấp phụ – khử hấp phụ nitrogen ở 77 K ; kết quả được trình bày trên Hình 4c và 4d. Đường đẳng nhiệt của mẫu CuD-120(24h) và diatomite (Hình 4c) thuộc kiểu II và vòng trễ loại H3, chứng tỏ có sự tồn tại

của các mao quản lớn với kích thước và hình dạng không đồng đều. Đường phân bố mao quản (Hình 4d) cho thấy mẫu CuD-120(24h) có các mao quản với đường kính chừng $3,8\text{ nm}$, trong khi của diatomite tập trung ở $4,3\text{ nm}$. Diện tích bề mặt riêng của mẫu CuD-120(24h) tính được là $44,7\text{ m}^2/\text{g}$, hơi thấp hơn so với của diatomite ban đầu ($55,4\text{ m}^2/\text{g}$). Nguyên nhân có thể là do sự sụp đổ một phần cấu trúc mao quản của diatomite trong quá trình biến tính vật liệu.

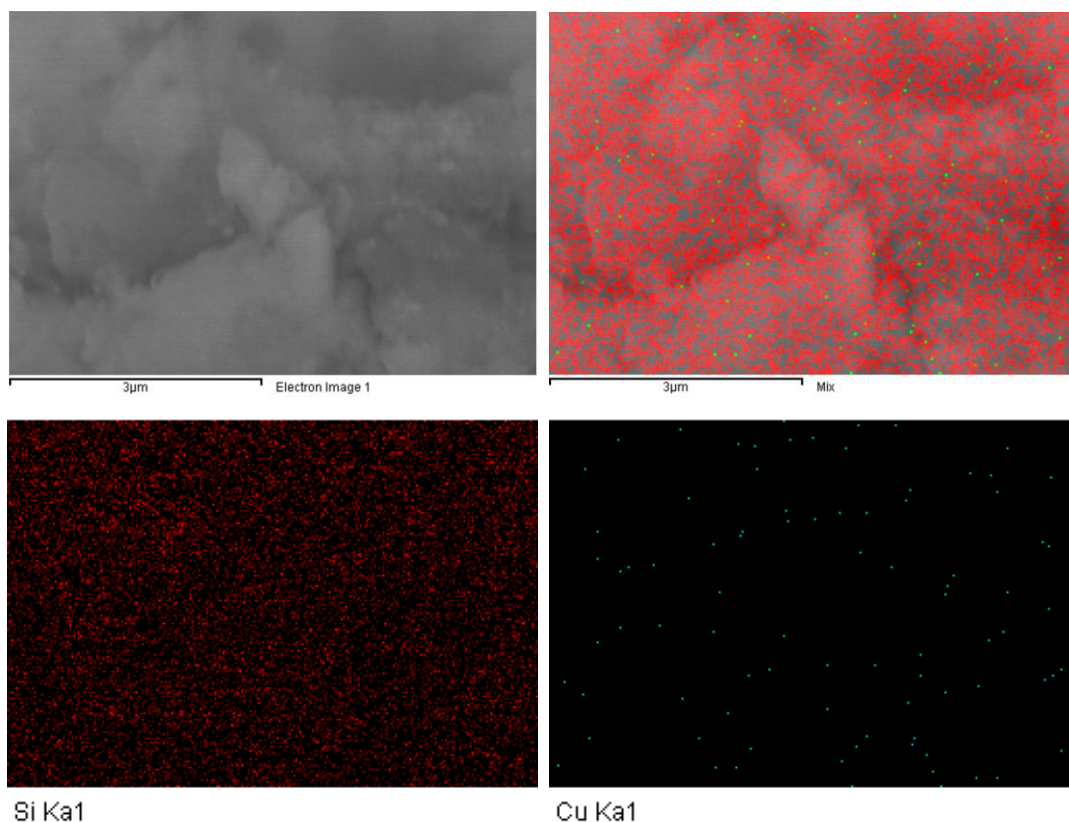


Hình 4. Giải đồ XRD (a) và phổ FT-IR (b) của mẫu CuD-120(24h); Đường đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ nitrogen (c); Đường phân bố kích thước mao quản (d) của mẫu CuD-120(24h) và diatomite

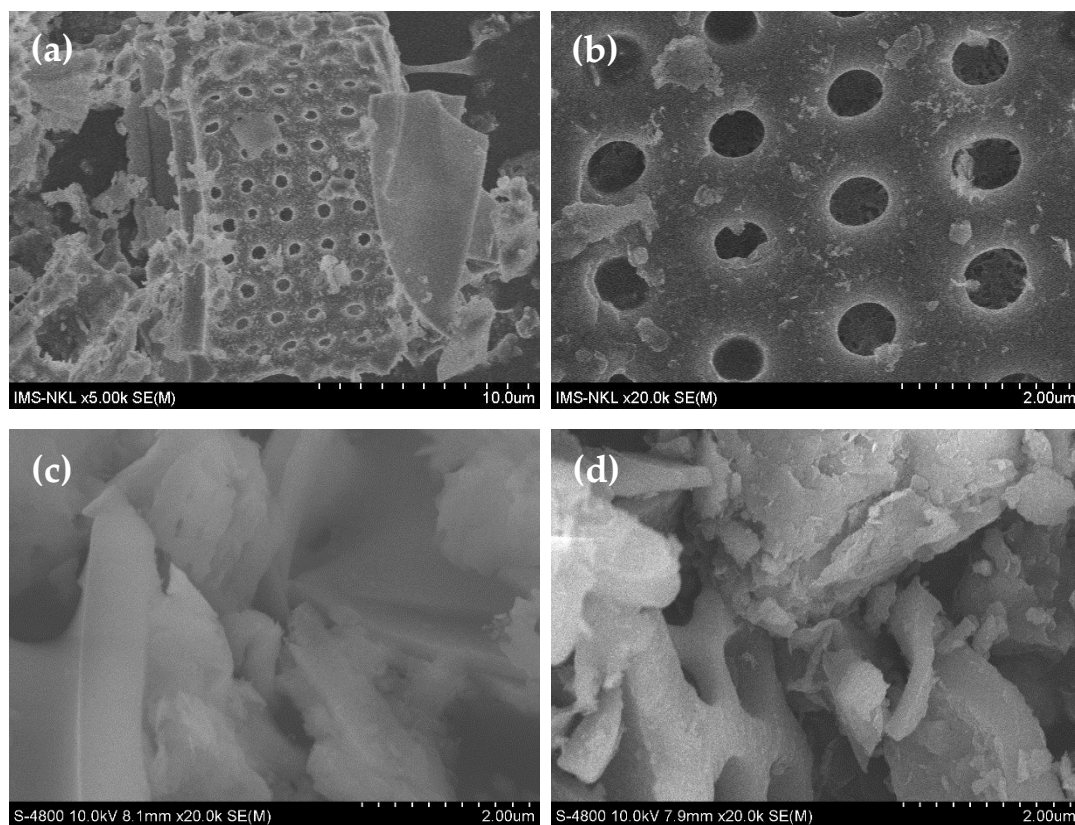
Hình 5 trình bày ảnh điện tử và sự phân bố của nguyên tố Si và Cu của mẫu CuD-120(24h). Do Si là thành phần chính của diatomite nên sự ánh xạ của nó được quan sát khá rõ ràng. Trong khi đó, nguyên tố Cu chỉ gắn lên diatomite với hàm lượng rất nhỏ, chiếm khoảng 0,91% về khối lượng, do đó, sự ánh xạ của nguyên tố Cu thấp. Tuy nhiên, các nguyên tử Cu phân bố đều đặn trên bề mặt của vật liệu. Đây có lẽ là nguyên nhân làm cho composite Cu/diatomite có hoạt tính xúc tác cao.

Hình thái của diatomite, mẫu CuD-100(6h) và mẫu CuD-120(24h) được nghiên cứu thông qua

ảnh SEM (Hình 6). Có thể thấy rằng bề mặt của diatomite có nhiều lỗ xốp với đường kính chừng 0,5 μm . Bên cạnh đó, cũng có nhiều mảnh nhỏ, được cho là do sự vỡ vụn của các cấu trúc khung xương vỏ tảo cát (Hình 6 a và b). Đối với mẫu CuD-100(6h) và CuD-120(24h), xuất hiện nhiều mảnh vụn hơn so với diatomite ban đầu (Hình 6c và 6d), có thể là do tác động của sự thủy nhiệt trong quá trình điều chế composite như đã thảo luận ở trên. Trong đó, mẫu CuD-120(24h) có bề mặt tương đối gồ ghề hơn so với mẫu CuD-100(6h), có thể là do hàm lượng của nguyên tố Cu cao hơn.



Hình 5. Ảnh điện tử và ánh xạ nguyên tố Si, Cu của mẫu CuD-120(24h)

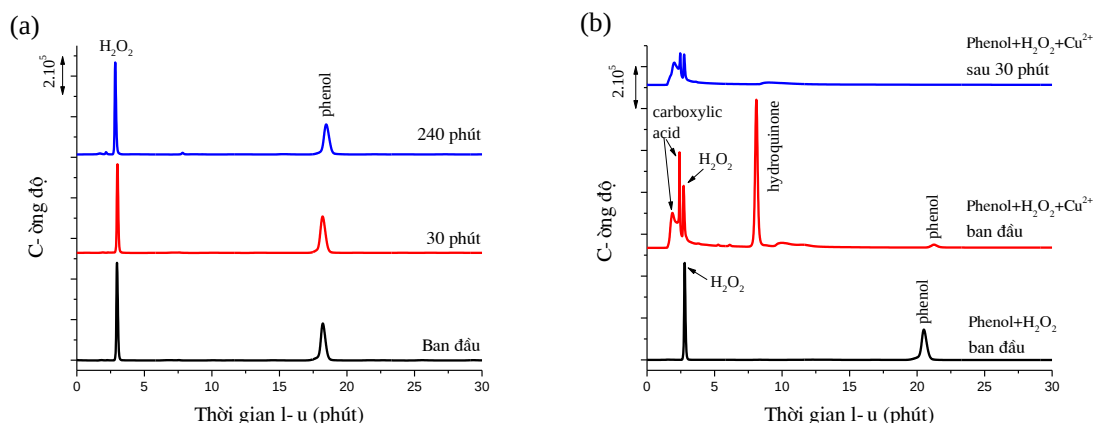


Hình 6. Ảnh SEM: a và b) Diatomite; c) Mẫu CuD-100(6h); d) Mẫu CuD-120(24h)

3.4 Độ bền và khả năng tái sử dụng vật liệu

Sắc ký đồ HPLC của dung dịch phản ứng oxi hóa phenol bằng H_2O_2 trên chất xúc tác diatomite và xúc tác bằng ion Cu^{2+} được trình bày trên Hình 7. Với chất xúc tác diatomite, có thể thấy rằng các peak của phenol và H_2O_2 hầu như không thay đổi trong suốt quá trình phản ứng (từ lúc ban đầu đến 240 phút phản ứng) và không quan sát thấy các peak đặc trưng cho các sản phẩm trung gian (Hình 7a). Với sự có mặt của ion Cu^{2+} , peak đặc trưng cho phenol giảm đáng kể ngay từ lúc bắt đầu phản ứng và xuất hiện nhiều peak đặc trưng cho các sản phẩm trung gian, như hydroquinone và các carboxylic acid. Sau 30 phút phản ứng, peak đặc trưng cho phenol và hydroquinone biến mất (Hình 7b,) chứng tỏ chất này đã bị oxi hóa hoàn toàn thành các acid đơn giản. Điều này cho thấy rằng ion Cu^{2+} có hoạt tính xúc tác rất mạnh trong hệ xúc tác đồng thể $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}^{2+}$.

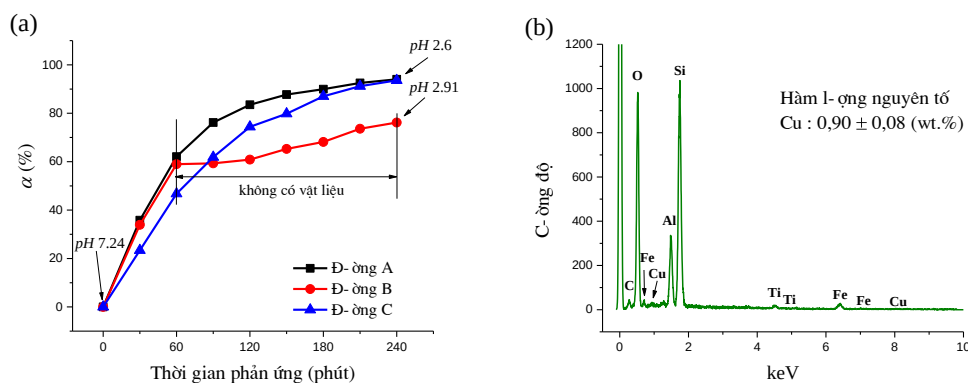
Kết quả thí nghiệm lọc xúc tác được trình bày trên Hình 8a. Sau khi lọc chất xúc tác, phản ứng chuyển hóa phenol xảy ra chậm hơn đáng kể so với khi có mặt của chất xúc tác (đường B so với đường A, Hình 8a). Độ pH của dung dịch phản ứng ở thời điểm ban đầu và lúc kết thúc thí nghiệm cũng được xác định và trình bày trên Hình 8a. Với sự có mặt của chất xúc tác (mẫu CuD-120(24h)), pH của dung dịch sau phản ứng giảm đáng kể so với tại thời điểm ban đầu, từ 7,24 xuống 2,6. Nguyên nhân là do quá trình oxi hóa phenol tạo ra nhiều sản phẩm trung gian là các carboxyl acid (Hình 3). Sau khi lọc chất xúc tác, pH của dung dịch có giá trị 2,91 sau 240 phút phản ứng. Điều này cũng cho thấy rằng tốc độ của quá trình oxi hóa giảm đáng kể so với khi có mặt của chất xúc tác; sản phẩm acid tạo ra ít hơn nên pH dung dịch có giá trị cao hơn.



Hình 7. Sắc ký đồ HPLC của dung dịch phản ứng oxi hóa phenol bằng H_2O_2 : a) Chất xúc tác diatomite; b) Chất xúc tác Cu^{2+} (5 mmol/L)

Các tác giả [8, 9] đã chứng minh độ bền của chất xúc tác composite Cu-MIL-101(Fe)/diatomite và Mn- Fe_2O_3 /diatomite bằng cách đo tổng lượng các kim loại bị rửa trôi vào dung dịch và tái sử dụng chất xúc tác. Kết quả cho thấy tồn tại các kim loại trong dung dịch sau phản ứng, nhưng tổng nồng độ của các kim loại rất thấp và hoạt tính xúc tác của composite vẫn duy trì ổn định sau 5 chu kỳ tái sử dụng. Ở đây, mẫu CuD-120(24h) thu hồi sau phản ứng xúc tác thứ nhất được phân tích EDX để xác định hàm lượng nguyên tố Cu còn lại trên mẫu (Hình 8b). Kết quả cho thấy hàm lượng nguyên tố Cu trên mẫu thu hồi là 0,90% (về khối lượng). Giá trị này nhỏ hơn

không đáng kể so với trong mẫu CuD-120(24h) ban đầu (Hình 2b). Tuy nhiên, điều này cũng cho thấy rằng một lượng nhỏ kim loại Cu bị rửa trôi vào dung dịch. Ngoài ra, diatomite tự nhiên cũng chứa tạp chất kim loại, như Fe và Al. Các kim loại này cũng có thể bị rò rỉ vào dung dịch trong quá trình phản ứng. Đây có lẽ là nguyên nhân làm cho độ chuyển hóa phenol tăng nhẹ sau khi lọc chất xúc tác (đường B, Hình 8a). Sự chuyển hóa phenol trên mẫu CuD-120(24h) thu hồi vẫn xảy ra nhanh và gần tương tự như trên mẫu vật liệu ban đầu (đường C so với đường A, Hình 8a), cho thấy Cu/diatomite có độ bền và khả năng tái sử dụng cao.



Hình 8. a) Sự phụ thuộc của độ chuyển hóa phenol theo thời gian phản ứng khi có mặt xúc tác CuD-120(24h) (đường A) ; khi lọc xúc tác sau 60 phút phản ứng (đường B) ; trên xúc tác CuD-120(24h) tái sử dụng lần thứ nhất (đường C); b) Phổ EDX của mẫu CuD-120(24h) thu hồi sau lần sử dụng đầu tiên

4 Kết luận

Vật liệu composite Cu/diatomite đã được điều chế thành công bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản thông qua phản ứng thủy phân của muối copper(II) nitrate trihydrate trong môi trường nước. Trong nghiên cứu này, điều kiện thích hợp để tạo ra vật liệu Cu/diatomite có hoạt tính xúc tác cao là nhiệt độ 120 °C và thời gian thủy nhiệt 24 giờ. Cu/diatomite thu được có hàm lượng nguyên tố Cu khoảng 0,91% (về khối lượng) và phân bố đều trên diện tích bề mặt của vật liệu; diện tích bề mặt riêng của vật liệu là 44,7 m²/g. Cu/diatomite có hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng phân hủy phenol bằng H₂O₂. Độ chuyển hóa phenol có thể đạt đến 94% sau 240 phút phản ứng (ở điều kiện: nồng độ phenol 1000 mg/L, hàm lượng chất xúc tác 1 g/L, hydrogen peroxide 6,6 g/L và nhiệt độ phản ứng 50 °C). Vật liệu Cu/diatomite có độ bền và có khả năng tái sử dụng cao. Do đó, có thể ứng dụng vật liệu này trong lĩnh vực xúc tác để phân hủy phenol trong dung dịch nước.

Tài liệu tham khảo

- Salem-Gaballah SM, Fouad MK, Barakat FI, Abdelfatah A. A Novel Treatment of Phenolic Wastewater Using Recyclable Rubbery Carrier for Heterogeneous Fenton's Process. *Egypt J Chem.* 2024;67:353-359.
- Seloglu M, Orhan R, Selen V, Dursun G. Analysis of Photocatalytic Degradation of Phenol by Zinc Oxide Using Response Surface Methodology. *ChemistryOpen.* 2024;13(6):e202300238.
- Asimakoula S, Marinakos O, Tsagogiannis E, Koukkou A-I. Phenol Degradation by *Pseudarthrobacter phenanthrenivorans* Sphe3. 2023;11(2):524.
- Xu J, Yun X, Li M, Tian Y, Lei X, Zhang F. Iron-containing palygorskite clay as Fenton reagent for the catalytic degradation of phenol in water. *RSC Advances.* 2021;11(47):29537-42.
- Pan W, XiuFang B, YanXin L. Catalytic oxidation of phenol in wastewater - A new application of the amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy. *Chinese Science Bulletin.* 2012;57(1):33-40.
- Hussain S, Aneggi E, Goi D. Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters.* 2021;19(3):2405-24.
- Bokare AD, Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials.* 2014;275:121-35.
- Cui KP, He YY, Xu KJ, Zhang Y, Chen CB, Xu ZJ, et al. Degradation of Tetracycline Hydrochloride by Cu-Doped MIL-101(Fe) Loaded Diatomite Heterogeneous Fenton Catalyst. *Nanomaterials.* 2022;12(5):811.
- Dai D, Liang H, He D, Potgieter H, Li M. Mn-doped Fe₂O₃/diatomite granular composite as an efficient Fenton catalyst for rapid degradation of an organic dye in solution. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 2021;97(2):329-39.
- Deng S, Guo Z, Chen YH, Cui KP, Ding ZG, Wang B, et al. Fabrication of Cu⁰-composited CuFe₂O₄ magnetic nanoparticles on diatomite support for efficient degradation of tetracycline hydrochloride by a Fenton-like system. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2023;11(3):110045.
- Son BH, Mai VQ, Du DX, Phong NH, Cuong ND, Khieu DQ. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solution over Fe-Mn binary oxides diatomite composite. *Journal of Porous Materials.* 2017;24(3):601-11.
- Guo J, Gao B, Li Q, Wang S, Shang Y, Duan X, et al. Size-Dependent Catalysis in Fenton-like Chemistry: From Nanoparticles to Single Atoms. *Advanced materials.* 2024;36(28):2403965.
- Du PD, Danh HT. Single and Binary Adsorption Systems of Rhodamine B and Methylene Blue onto Alkali-Activated Vietnamese Diatomite. *Adsorption Science & Technology.* 2021;2021:1014354.
- Danh HT, Ly NTT, Nguyen VT, Khieu DQ, Du PD. Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions with Manganese Oxide-Modified Diatomite. *Adsorption Science & Technology.* 2023;2023:7744896.