

# TỔNG HỢP NANO OXID SẮT KẾT HỢP CHIẾT XUẤT TRÀ XANH ỨNG DỤNG ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM

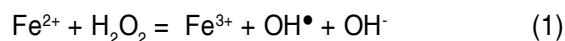
Sử dụng xúc tác Fenton dị thể để xử lý nước thải, đặc biệt là các nguồn nước thải từ công nghiệp dệt nhuộm đang là một trong những hướng nghiên cứu được quan tâm mạnh mẽ trong thời gian qua. Tuy nhiên, xúc tác Fenton dị thể dựa trên các hạt nano oxit sắt thường bị giảm hoạt tính theo thời gian do quá trình tụ hợp của các hạt nano làm giảm diện tích bề mặt riêng của xúc tác. Mới đây, một phương pháp mới tổng hợp nano oxit sắt kết hợp với chiết xuất lá trà xanh theo con đường hóa học xanh, cho phép cải thiện hoạt tính của xúc tác đã được nhóm nghiên cứu của giáo sư K.R. Hallam, Đại học Bristol báo cáo, đem lại nhiều triển vọng cho việc ứng dụng quy trình Fenton trong lĩnh vực xử lý môi trường thực tế.

## Phương pháp Fenton sử dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm

Sự ô nhiễm nguồn nước bởi các phẩm nhuộm của công nghiệp dệt nhuộm trong những năm gần đây đã trở thành vấn đề môi trường nghiêm trọng. Hầu hết những phẩm nhuộm này là các hợp chất hữu cơ hương phươg có tính độc hại cao không chỉ đối với môi trường thiên nhiên mà còn ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người. Tuy nhiên, do độ bền vững cao, chúng gần như không bị phân hủy bởi các quy trình sinh học, hóa lý thông thường.

Gần đây, các quá trình oxy hóa nâng cao thông qua sự hình thành gốc tự do hydroxyl ( $\text{OH}^\bullet$ ) với khả năng phân hủy nhanh và không chọn lọc các chất hữu cơ ô nhiễm, đã được báo cáo như một phương pháp đầy tiềm năng cho việc xử lý nước thải công nghiệp. Giữa những quá trình oxy hóa nâng cao khác nhau, phương pháp Fenton dựa trên sự kết hợp giữa  $\text{H}_2\text{O}_2$  và ion  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  là một trong những giải pháp được ưa chuộng nhất nhờ giá thành thấp và tính thân thiện với môi trường. Trong môi trường nước chứa đồng thời ion  $\text{Fe}^{2+}$  và ion  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  sẽ oxy hóa

$\text{Fe}^{2+}$  lên  $\text{Fe}^{3+}$ , đồng thời sinh ra gốc tự do hydroxyl và anion hydroxyl (1). Cation  $\text{Fe}^{3+}$  này sau đó sẽ bị khử trở lại cũng bởi  $\text{H}_2\text{O}_2$  để hình thành  $\text{Fe}^{2+}$ , gốc tự do peroxide và proton (2). Như vậy, trong suốt quá trình phản ứng, các ion  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  không bị tiêu hao, còn  $\text{H}_2\text{O}_2$  đã được chuyển thành gốc tự do  $\text{OH}^\bullet$  có khả năng phân hủy mạnh các chất ô nhiễm.



Tuy nhiên việc ứng dụng phương pháp Fenton như trên vẫn còn có nhiều hạn chế. Thứ nhất, vì dựa trên sử dụng các ion sắt đồng thể tan trong nước với vai trò như những tác nhân xúc tác, việc thu hồi sắt trong nước thải sau khi xử lý gần như là bất khả thi. Hạn chế thứ hai là sự giới hạn pH. Để ion sắt có thể phản ứng tốt với  $\text{H}_2\text{O}_2$  sinh ra  $\text{OH}^\bullet$ , pH của dung dịch chỉ nằm trong khoảng giới hạn từ 2 đến 3, cách xa giá trị pH thực tế của nước thải dệt nhuộm. Cuối cùng, các xúc tác ion sắt đồng thể này dễ dàng bị mất hoạt tính bởi sự tạo phức giữa ion sắt và các anion phosphate hay các sản phẩm trung gian của quá trình oxy hóa [1, 2, 3]. Để vượt qua những

hạn chế này, những xúc tác Fenton dị thể dựa trên các oxid sắt hoặc các hệ mang ion sắt, chẳng hạn như cố định các ion Fe trên zeolite [4], đất sét [5], polymer [6] đã được tập trung nghiên cứu và phát triển. Nhưng thật đáng tiếc, do là xúc tác dị thể, khả năng tiếp xúc với tác chất  $H_2O_2$  thấp, nên hầu hết các hệ thống dị thể này đều cho kết quả hoạt tính kém đối với các chất ô nhiễm như phẩm nhuộm.

## Nano oxid sắt

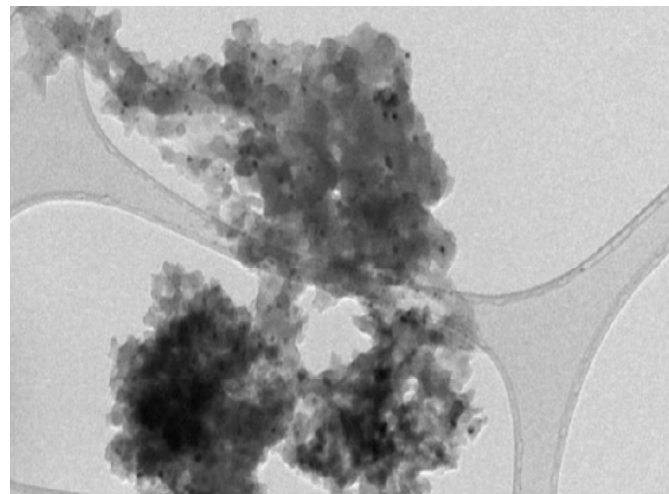
Nhằm cải thiện những hạn chế trên, một giải pháp đã được các nhà khoa học đề nghị: sử dụng các hạt nano oxid sắt và nano sắt với vai trò là những xúc tác Fenton dị thể [7, 8, 9]. Ở kích thước nano, những xúc tác này có diện tích bề mặt riêng rất lớn, tăng khả năng tiếp xúc với  $H_2O_2$  và các chất thải phẩm nhuộm và nhờ đó, nâng cao hoạt tính xúc tác.

Rất nhiều phương pháp hóa học và vật lý đã được áp dụng nhằm để thu được các hạt nano oxid sắt ở các kích thước khác nhau, diện tích bề mặt riêng và hình thái khác nhau. Các hạt nano oxid sắt có thể được tổng hợp bằng cách sử dụng tác nhân khử sodium borohydride,  $NaBH_4$  [10]. Tuy nhiên, trong quá trình nghiên cứu, người ta phát hiện các hạt oxid nano này có khuynh hướng tụ hợp với nhau theo thời gian, hình thành các cấu trúc dạng chuỗi. Những cấu trúc dạng chuỗi này sẽ làm giảm diện tích bề mặt riêng của vật liệu và từ đó làm giảm hoạt tính xúc tác. Việc làm bền các hạt nano oxid sắt để chống lại sự tụ hợp, vì thế đóng vai trò quyết định. Các hạt nano oxid sắt có thể được làm bền bằng cách áp vào các lực đẩy tĩnh điện, hoặc sử dụng các chất hoạt động bề mặt [11]. Bên cạnh đó,  $NaBH_4$  là một chất có tính ăn mòn cao và dễ bắt cháy. Sử dụng  $NaBH_4$  không chỉ nguy hiểm mà còn có thể gây hại cho môi trường.

Xuất phát từ những yếu tố trên, nhóm nghiên cứu của giáo sư K.R. Hallam, Đại học Bristol, Anh đã nghiên cứu và phát triển hệ xúc tác nano oxid sắt theo con đường hóa học xanh, được ổn định bằng cách kết hợp với chiết xuất lá trà xanh [12]. Trà xanh là một sản phẩm tự nhiên được biết đến có chứa polyphenol vừa có thể đóng vai trò như một chất khử, vừa có chức năng che chắn các oxid sắt giúp chúng không bị tụ hợp. Sản phẩm tổng hợp được kiểm tra hoạt tính xúc tác thông qua phản ứng phân hủy hai loại phẩm nhuộm điển hình: methylene xanh và methyl cam.

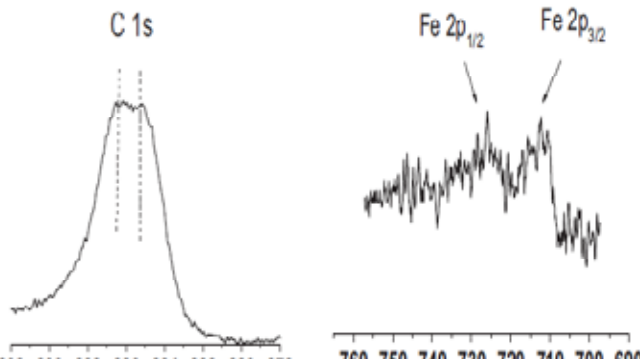
## Tổng hợp và đặc tính nano oxid sắt trà xanh

Hạt nano oxid sắt (GT-Fe-NPs) được tổng hợp bằng cách sử dụng chiết xuất từ trà xanh Alwald Brand. Lá trà xanh được đun cho đến khi sôi, để lắng trong vòng một giờ và được lọc dưới áp suất thấp. Sau đó, dung dịch  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  0,1 mol/L được hòa vào dung dịch trà xanh với tỷ lệ thể tích 2:3. Dung dịch NaOH tiếp tục được cho vào để chỉnh pH đến 6. Sự hình thành các hạt nano oxid sắt được nhận biết thông qua sự xuất hiện kết tủa đen đậm trong lòng dung dịch. Kết tủa này được tách ra bằng cách làm bay hơi nước và sau đó được làm khô trong tủ hút trong suốt đêm để thu sản phẩm sau cùng.



Hình 1: hình ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua của xúc tác GT-Fe-NPs

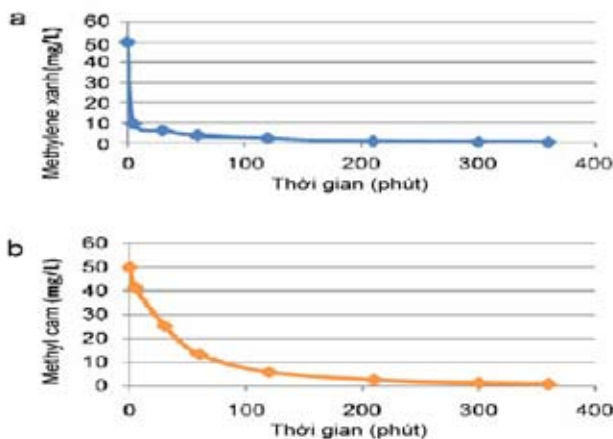
Hình ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (hình 1) cho thấy mặc dù có sự tụ hợp nhất định của các hạt nano oxid sắt, những cụm hạt này đã có sự phân tán trong môi trường, với kích thước hạt trong khoảng từ 40 đến 60 nm. Phổ quang điện tử tia X của xúc tác được trình bày trong hình 2. Peak C 1s thể hiện hai thành phần, lần lượt ở 285,2 và 286,4 eV, đặc trưng cho những nguyên tử C trong các nhóm polyphenol gắn với hạt sắt oxid ở hai môi trường khác nhau. Đối với vùng phổ của Fe 2p, nhóm nghiên cứu quan sát thấy hai thành phần Fe  $2p_{3/2}$  và Fe  $2p_{1/2}$  định vị ở 711,5 eV và 725,2 eV, tương ứng với các ion sắt trong sắt oxid [13] và sắt oxohydroxid [14]. Những kết quả này cho thấy nhóm nghiên cứu đã tổng hợp thành công những hạt nano oxid sắt được kết hợp với polyphenol chiết xuất từ trà xanh.



Hình 2: phổ quang điện tử tia X C 1s và Fe 2p của xúc tác GT-Fe-NPs

## Hoạt tính xúc tác xử lý phẩm nhuộm

Hoạt tính của GT-Fe-NPs được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy methylene xanh và methyl cam, hai chất thải phẩm nhuộm điển hình trong công nghiệp dệt nhuộm. Có thể nhận thấy trong hình 3, khi thêm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vào hệ chứa methylene xanh và xúc tác GT-Fe-NPs, quá trình phân hủy methylene xanh diễn ra gần như hoàn toàn, với hơn 80% phẩm nhuộm bị giảm cấp chỉ sau 5 phút đầu tiên. Đối với methyl cam, quá trình phân hủy diễn ra chậm hơn, với 80% phân hủy sau 1 giờ phản ứng. Nghiên cứu sâu hơn về động học, nhóm nghiên cứu đã phát hiện ra phản ứng phân hủy methylene xanh trong hệ xúc tác này diễn ra theo phản ứng bậc 2, trong khi methyl cam phân hủy theo phản ứng bậc 1.



Hình 3: sự thay đổi nồng độ methylene xanh (a), methyl cam (b) theo thời gian trong hệ xúc tác GT-Fe-NPs/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Khi so sánh với xúc tác dựa trên nano oxid sắt điều chế từ phương pháp sử dụng NaBH<sub>4</sub> [10], những

hạt GT-Fe-NPs trong nghiên cứu này cũng thể hiện hoạt tính cao hơn, cả về hiệu suất chuyển hóa lẫn tính chất động học. Như vậy, nghiên cứu của giáo sư K.R. Hallam đã thành công trong việc cải thiện hoạt tính xúc tác của các hạt nano oxid sắt. Dù chỉ mới là nghiên cứu bước đầu, nhưng với khả năng giải quyết các vấn đề tồn đọng của xúc tác Fenton đồng thể và dị thể, hệ hạt nano oxid sắt GT-Fe-NPs đã cho thấy những triển vọng rõ ràng cho những ứng dụng xử lý môi trường trong tương lai, đặc biệt là nhu cầu phân hủy các phẩm nhuộm độc hại ■

LTK (tổng hợp)

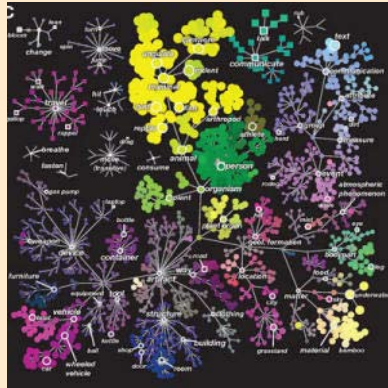
## Tài liệu tham khảo

- [1] E.V. Kuznetsova, E.N. Savinov, L.A. Vostrikova, V.N. Parmon, Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Appl. Catal. B: Environ. **51** (2004) 165-170.
- [2] S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, S. Perathoner, Homogeneous versus heterogeneous catalytic reactions to eliminate organics from waste water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Top. Catal. **40** (2006) 207-219.
- [3] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, J. Hazard. Mater. **98** (2003) 33-50.
- [4] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, M.G. Verduna, Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts, Catal. Today **55** (2000) 61-69.
- [5] J. Guo, M. Al-Dahhan, Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst, Ind. Eng. Chem. Res. **42** (2003) 2450-2460.
- [6] J. Jose, M. John, M.G. Gigimol, B. Mathew, Synthesis, characterization, and catalytic activity of crosslinked poly(N-vinyl-2-pyrrolidone acrylic acid) copolymer-metal complexes, J. Appl. Polym. Sci. **90** (2003) 895-904.
- [7] S. Shin, H. Yoon, J. Jang, Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts, Catal. Commun. **10** (2008) 178-182.
- [8] L. Xu, J. Wang, A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol, J. Hazard. Mater. **186** (2011) 256-264.
- [9] G. Zelmanov, R. Semiat, Iron(3) oxide-based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation, Water Res. **42** (2008) 492-498.
- [10] Y.P. Sun, X.Q. Li, J. Cao, W.X. Zhang, H.P. Wang, Characterization of zero-valent iron nanoparticles, Adv. Colloid Interface Sci. **120** (2006) 47-56.
- [11] Y.P. Sun, X.Q. Li, W.X. Zhang, H.P. Wang, A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles, Colloids Surf. A **308** (2007) 60-66.
- [12] T. Shahwana, S. Abu Sirriaha, M. Nairata, E. Boyacý, A.E. Eroglu, T.B. Scott, K.R. Hallam, Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes, Chem. Engineer. J. **172** (2011) 258-266.
- [13] E. Paparazzo, XPS analysis of iron aluminum oxide systems, Appl. Surf. Sci. **25** (1986) 1-12.
- [14] H. Abdel-Samad, P.R. Watson, An XPS study of the adsorption of lead on goethite ( $\alpha$ -FeOOH), Appl. Surf. Sci. **136** (1998) 46-54.

## NÃO NGƯỜI TỔ CHỨC HÌNH ẢNH NHƯ THẾ NÀO?

Đôi mắt là cửa sổ giúp con người nhìn ra thế giới nhưng làm thế nào mà chúng ta có nhận thức về hàng nghìn hình ảnh tràn ngập nhãn cầu mỗi ngày? Các nhà nghiên cứu thuộc Đại học California và Berkeley (Mỹ) đã sử dụng những thông tin từ máy quét ảnh cộng hưởng từ và đo liên tục dòng máu tại hàng nghìn vị trí khác nhau trên toàn bộ não của những người tham gia thí nghiệm. Sau đó nhóm sử dụng phương pháp phân tích hồi quy tuyến tính để tìm ra mối tương quan giữa các dữ liệu và đã xác lập thành công mô hình của việc thu thập hình ảnh và cách tổ chức sắp xếp hình ảnh trong não người. Họ gọi hoạt động đó của não là không gian ngữ nghĩa liên tục “a continuous semantic space”.

Não của chúng ta có một cách sắp xếp khôn ngoan những hình ảnh thu nhận được theo trình tự và có sự phân loại những đối tượng hình ảnh thành những nhóm khác nhau như nhóm hình ảnh người, động vật, xe cộ, đồ dùng, sự di chuyển... Não cũng có sự cảm nhận, mối liên hệ giữa những nhóm đối tượng, ví dụ như hình ảnh về con người và động vật sẽ có vùng ngữ nghĩa gần nhau. Nghiên cứu cũng cho thấy

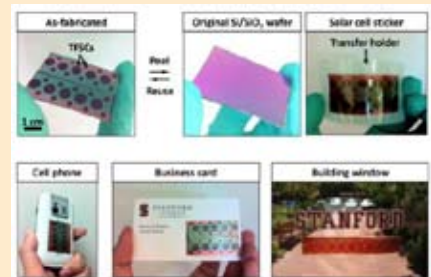


những nhóm hình ảnh trong não được tổ chức chặt chẽ, các bản đồ hình ảnh chồng lên nhau chiếm khoảng 20% não bộ. Kết quả của hình ảnh trong não được trình bày ở nhiều màu sắc với những bản đồ đa chiều, có trên 1.700 nhóm hình ảnh và mối liên hệ giữa những nhóm với nhau, các nhóm hình ảnh hoạt động ở những khu vực não giống nhau sẽ có cùng một màu, ví dụ nhóm hình ảnh về người là màu xanh lá cây, nhóm hình ảnh động vật là màu vàng, nhóm xe ô tô là màu hồng và tím, nhà cửa là màu xanh nước biển.

(Sciencedaily, 19.12.2012)

## TẮM DÁN PIN NĂNG LƯỢNG MẶT TRỜI

Niềm mơ ước của các nhà khoa học là chế tạo được loại pin năng lượng mặt trời có thể dán lên các loại bề mặt thay vì những tấm pin năng lượng mặt trời như thường thấy với đặc tính cứng, nặng nề và cố định sẵn đã trở thành sự thực. Các nhà khoa học thuộc Đại học Stanford (Mỹ) đã phát triển thành công một loại pin năng lượng mặt trời giống như miếng dán decal thông thường, có thể bóc ra và dán lên hầu hết các bề mặt và chất liệu, đặc biệt là có thể tái sử dụng nhiều lần.



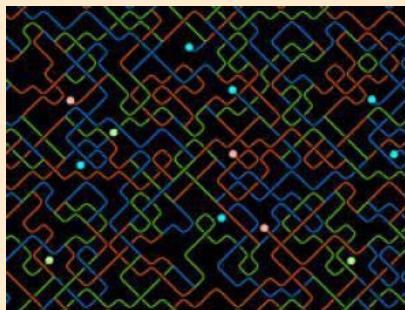
Tấm dán này gồm 1 lớp màng mỏng Niken dày 300 nanomet được tráng silicon, trên đó có gắn những tế bào năng lượng mặt trời, một lớp polymer được phủ bên ngoài để bảo vệ và cuối cùng là một lớp keo dán. Thành công này là bước tiến mới trong lĩnh vực năng lượng và công nghệ xanh.

(Phys.org, 20.12.2012)

## HỆ THỐNG PHÂN LOẠI CÁC PHA VẬT CHẤT MỚI

Từ trước đến nay người ta phân loại các dạng (pha) của vật chất dựa theo Lý thuyết Landau. Theo lý thuyết này, tất cả các giai đoạn của vật chất có thể được mô tả bởi sự đối xứng và chúng có 3 dạng cơ bản là: rắn, lỏng và khí.

Tuy nhiên, trong một kết quả nghiên cứu mới đây các nhà khoa học thuộc Viện Nghiên cứu Perimeter (Canada) đã đưa ra những thông tin mới về các dạng tồn tại của vật chất, theo đó thì có khoảng 500 dạng tồn tại khác nhau của vật chất. Nhóm nhà khoa học này thuộc ngành vật lý ngưng tụ, có nhiệm vụ nghiên cứu, mô tả và phân loại các



giai đoạn chuyển đổi của vật chất. Khi nghiên cứu những hệ lượng tử mới, họ thấy ở đó tồn tại các trạng thái ổn định theo trật tự hình học topo. Trật tự hình học topo là một hiện tượng của cơ học

lượng tử, nó không liên quan đến hiện tượng đối xứng theo lý thuyết Landau, thay vào đó là các đặc tính toàn thể của hàm sóng thuộc trạng thái ổn định. Vì vậy nó vượt qua lý thuyết Landau và làm cơ sở cho những khái niệm vật lý phân loại mới. Kết quả nghiên cứu này hé lộ một cái nhìn vào thế giới phức tạp và mê hoặc của sự vướng mắc lượng tử, và là một bước đi quan trọng cho sự phân loại lại các dạng tồn tại của vật chất.

(Sciencedaily, 21.12.2012)