QUANG XÚC TÁC XỬ LÝ THUỐC NHUỘM ĐỎ RR 120 TRONG NƯỚC SỬ DỤNG VẬT LIỆU NANO ZnO CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA SIÊU ÂM

Nguyễn Thị Khánh Vân[1], Trần Quốc Toàn[2], Trần Thị Đông[2],
Nguyễn Văn Trường[3], Keomany Inthavong[4], Đỗ Trà Hương[2*]

Tóm tắt: *Nghiên cứu này trình bày kết quả chế tạo hạt nano ZnO bằng phương pháp hoá siêu âm ứng dụng quang xúc tác xử lý thuốc nhuộm đỏ RR 120 trong môi trường nước. Ảnh hưởng của pH (3-9), khối lượng vật liệu (0,3-0,5 g) và nồng độ ban đầu của RR 120 (10-30 mg/L) đã được nghiên cứu. Kết quả tìm được điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý RR 120 là pH 9, khối lượng 300 mg, thời gian là 120 phút.*

Từ khóa: Quang xúc tác phân hủy; Phương pháp hóa siêu âm, ZnO; Thuốc nhuộm đỏ RR 120.

1. MỞ ĐẦU

RR 120 là loại thuốc nhuộm đỏ được sử dụng phổ biến trong ngành công nghiệp dệt nhuộm, giấy và da do có màu sắc tươi, độ bền màu cao, dễ tan trong nước [1, 2]. Tuy nhiên, RR 120 là thuốc nhuộm khó phân hủy, tính ổn định hóa học cao, khi thải ra môi trường có thể tác động xấu đến động, thực vật và sức khỏe con người [1]. Do đó, phát triển các phương pháp để xử lý thuốc nhuộm đỏ RR 120 nói riêng và nước thải dệt nhuộm nói chung trước khi thải ra môi trường là yêu cầu cấp thiết.

Quang xúc tác là một kỹ thuật đầy hứa hẹn cho xử lý nước bị ô nhiễm đã được nghiên cứu rộng rãi trong những năm gần đây vì hiệu quả xử lý nhanh, thân thiện với môi trường, có thể phân hủy các phân tử hữu cơ thành chất ít độc hại hơn [3, 4]. Trong số các vật liệu bán dẫn, ZnO hay được lựa chọn sử dụng làm vật liệu xúc tác do tính chất điện và quang độc đáo, không độc hại, thân thiện với môi trường, độ ổn định cao, hiệu quả quang xúc tác nổi bật, có thể tái sử dụng sau quá trình xử lý quang xúc tác, sản phẩm từ sự phân huỷ này an toàn, ít phát sinh thêm các chất thải thứ cấp [3, 5]. Do đó, nhiều kỹ thuật đã được phát triển để chế tạo ZnO ở kích thước nano ví dụ như: phương pháp mọc mầm tinh thể, phương pháp điện hóa, lắng đọng điện di, quá trình sol-gel và kết tủa hóa học [3]. Tuy nhiên, các phương pháp trên có hạn chế là sản phẩm yêu cầu xử lý nhiệt hoặc sử dụng thêm các chất hoạt động bề mặt. Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn phương pháp một bước chế tạo trực tiếp ZnO ngay tại nhiệt độ phòng không cần chất hoạt động bề mặt sử dụng phản ứng kết tủa có sự hỗ trợ của siêu âm ứng dụng quang xúc tác xử lý RR 120 trong môi trường nước.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu

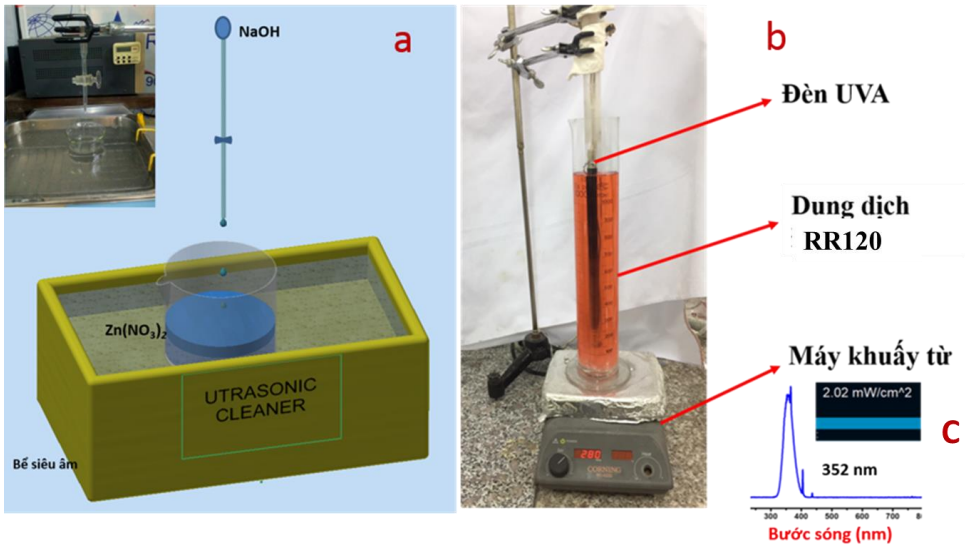
Hình 1a là sơ đồ minh họa quá trình chế tạo vật liệu nano ZnO sử dụng phản ứng kết tủa kết hợp cùng sóng siêu âm. Quy trình như sau: nhỏ từ từ 90 mL dung dịch NaOH 0,5 M (Merk, Cas-No:1310- 73-2) vào 90 mL dung dịch $Zn(NO_3)_2$ 0,25 M (Merk, CAS-No: 19154-63-3) đựng trong cốc thủy tinh đặt trong bể rửa siêu âm **(**Ultrasons H-D, Selecta Tây Ban Nha, tần số 40 kHz**,** công suất 400 W**)**. Nhiệt độ của phản ứng được duy trì xung quanh 40 ^oC. Để phản ứng đồng đều, dung dịch được khuấy nhẹ với thời gian là 1 phút/lần. Sau 90 phút lượng NaOH được sử dụng hết, dung dịch trong cốc thuỷ tinh được rung siêu âm thêm 15 phút. Kết tủa thu được sau quá trình trên có màu trắng đục được lọc bởi màng lọc giấy sử dụng bơm chân không, sau đó được rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần cho đến môi trường trung tính. Kết tủa sau khi lọc được sấy trong tủ sấy ở 80 ^oC trong 24 giờ. Vật liệu thu được dạng bột màu trắng và được ký hiệu là UZn.

Đặc điểm bề mặt, hình thái học của vật liệu được xác định sử dụng phương pháp hiển vi điện tử quét (JEOL JSM-6700 SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM JEOL 2100 F). Cấu

trúc vật liệu được phân tích sử dụng phương pháp giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) (nhiễu xạ D2 PHASER Bruker).

2.2. Nghiên cứu khả năng quang xúc tác của vật liệu UZn

Hoạt tính quang xúc tác của UZn được đánh giá bằng cách nghiên cứu sự phân hủy dung dịch RR 120 dưới sự chiếu xạ tia UVA sử dụng hệ thí nghiệm ở hình 1b.



Hình 1. *(a) Sơ đồ minh họa quá trình chế tạo vật liệu nano ZnO sử dụng phương pháp hóa siêu âm; (b) Ảnh nhỏ là hình chụp khi làm việc, ảnh chụp mô hình thí nghiệm xử lý RR 120 trong nước bằng phương pháp quang xúc tác sử dụng vật liệu Uzn; (c) Quang phổ quét dải của đèn và công suất của đèn UVA.*

Để hạn chế ảnh hưởng của ánh sáng bên ngoài, toàn bộ hệ thí nghiệm được đặt trong phòng có rèm che và tắt điện khi làm việc. Đồng thời, bình phản ứng được làm mát xung quang bằng nước sao cho nhiệt độ phản ứng luôn duy trì xung quanh 25 ºC. Tiến hành thí nghiệm như sau: Chuẩn bị dung dịch RR 120 (1.000 mL, 20 ppm). Dùng micropipet lấy ra 1,5 mL dung dịch cho vào lọ đựng màu tối để làm mẫu nồng độ ban đầu. Cân các khối lượng vật liệu UZn cho vào cốc dung tích 1000 mL có chứa 1000 mL RR 120 trên, khuấy từ 60 phút trong bóng tối để đạt được cân bằng hấp phụ - giải hấp. Sau đó, dung dịch trên đồng thời được khuấy từ và chiếu bằng bức xạ của đèn UVA trong thời gian 2 h, với thời gian lấy mẫu lần lượt 30 phút, 60 phút, 90 phút, 120 phút, thể tích mỗi lần lấy là 1,5 mL, dung dịch lấy ra được ly tâm với tốc độ 6.000 v/ph trong 20 phút để lọc bỏ kết tủa, bảo quản trong lọ tối màu và đo phổ hấp thụ.

Hiệu suất phân hủy màu phẩm đỏ RR 120 được tính theo công thức sau:

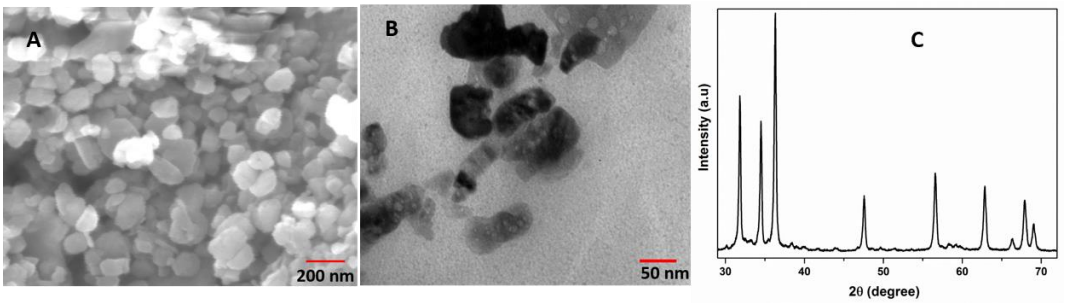
$$H=\frac{C^0-C_t}{C^0}.100$$

Trong đó: C^0 - Nồng độ RR 120 tại thời điểm ban đầu t = 0; C_t - Nồng độ RR 120 tại thời điểm khảo sát.

Nồng độ RR 120 ban đầu và sau quá trình quang xúc tác được xác định bằng máy quang phổ hấp thụ phân tử (UV-Vis Hitachi UH5300) tại bước sóng λ = 510 nm theo phương pháp đường chuẩn. Chất lượng của đèn UVA (Philip-8W) sử dụng trong thí nghiệm được kiểm tra bằng phép đo phổ quét dải sử dụng thiết bị AVANTES Starline Avaspec - 2048 (bước sóng đo được 352 nm) với công suất quang 2,02 mW/cm^2 đo bởi máy đo công suất laze XLPF12-3S-H2 (Gentec-EO a Laser Power Meter, Canada) biểu diễn trên hình 1c.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu



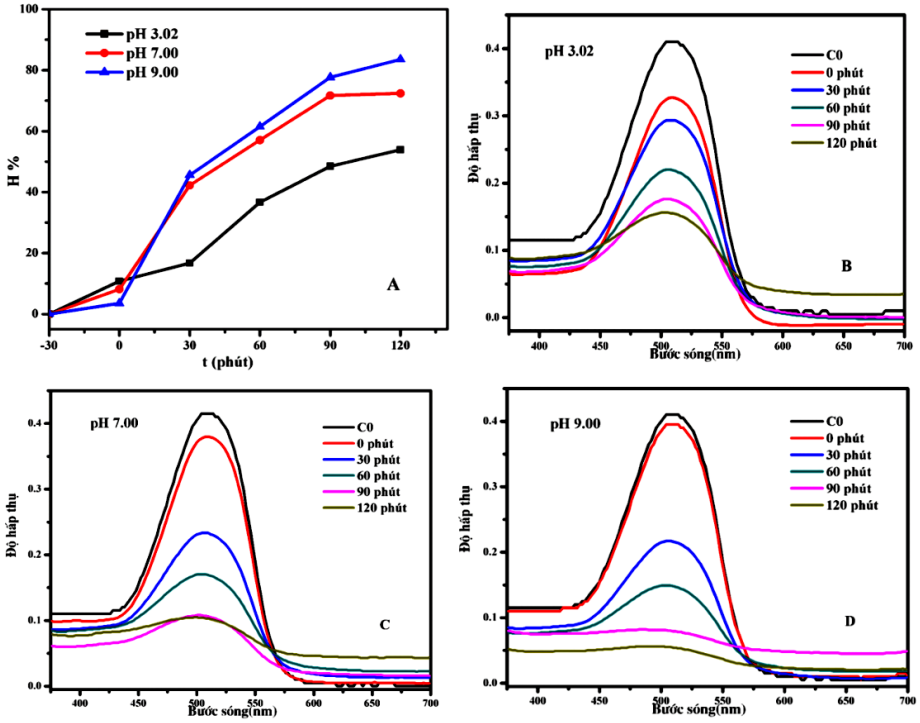
Hình 2. *(a) Ảnh SEM; (b) TEM; (c) Giản đồ XRD của vật liệu UZn.*

Hình 2a là ảnh SEM của vật liệu UZn chế tạo được. Kết quả cho thấy vật liệu UZn có dạng hạt nano với kích thước cỡ 50-100 nm như được chỉ ra trong ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM (hình 2b). Cấu trúc của UZn được kiểm tra bởi phép đo XRD (hình 2c). Có thể thấy rõ, giản đồ XRD của UZn xuất hiện các đỉnh đặc trưng 2θ tại 31.20, 34.70, 36.52, 47.61, 56.58, 62.85, 66.41, 67.93, 69.08, 72.54 và 76.85^o tương ứng với các mặt (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (212), (201), (202) và (203) của cấu trúc lục giác wurtzite ZnO [6, 7].

3.2. Kết quả quang xúc tác RR 120 của vật liệu UZn

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

Trong các nghiên cứu quang xúc tác, pH là một thông số quan trọng có ảnh hưởng lớn đến quá trình quang xúc tác. Độ pH của dung dịch xác định tính chất bề mặt của vật liệu UZnO. Do đó, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của nó lên sự phân hủy quang xúc tác ở các giá trị pH khác nhau (3.02, 7.00 và 9.00) của dung dịch RR 120 có nồng độ ban đầu 20 ppm. Kết quả được trình bày ở hình 3 với mốc thời gian -30 đến 0 biểu thị quá trình hấp phụ trong bóng tối.

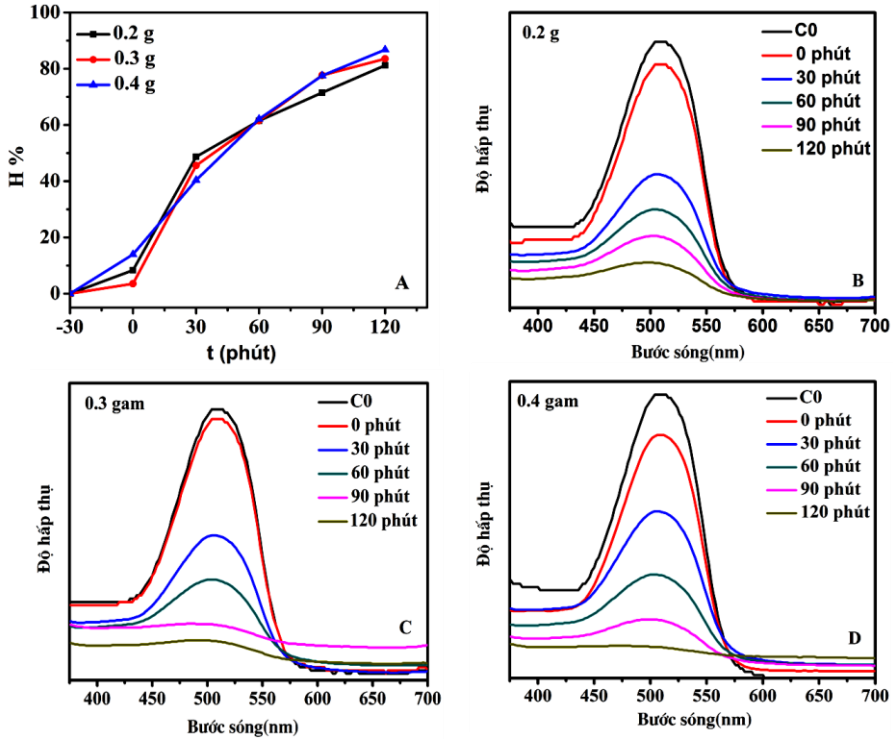


Hình 3. *(a) Hiệu suất phân hủy phụ thuộc pH; (b, c, d) phổ hấp thụ tại các pH khác nhau.*

Kết quả chỉ ra trên hình 3 cho thấy khả năng hấp phụ RR120 của vật liêu UZn giảm khi tăng giá trị pH từ 3,02 đến 9. Khả năng hấp phụ phẩm đỏ RR120 của vật liệu kém. Khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 30 phút. Khi tiến hành quang xúc tác hiệu suất phân hủy của vật liệu UZn tăng lên khi tăng giá trị pH từ 3.02 đến 9.00. Trong điều kiện pH thấp hiệu suất phân hủy thấp có thể do sự hòa tan của ZnO. Hiệu suất phân hủy lớn nhất đạt được trong thời gian chiếu xạ 120 phút ở pH 9,00. Giá trị này cao hơn nhiều so với hiệu suất của nó ở pH 3,02. Do vậy, chúng tôi lựa chọn pH tốt nhất là khoảng pH 9. Kết quả này được sử dụng cho những thí nghiệm tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu xúc tác

Để khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu xúc tác đến hiệu quả quang xúc tác, các thí nghiệm đã được tiến hành lần lượt với khối lượng vật liệu lần lượt là: 0,2 g; 0,3 g; 0,4 g. Trong các thí nghiệm này dung dịch RR 120 có nồng độ là 20 ppm được điều chỉnh pH 9, thời gian tiến hành 120 phút dưới sự chiếu sáng của đèn UVA. Kết quả được chỉ ra ở hình 4.

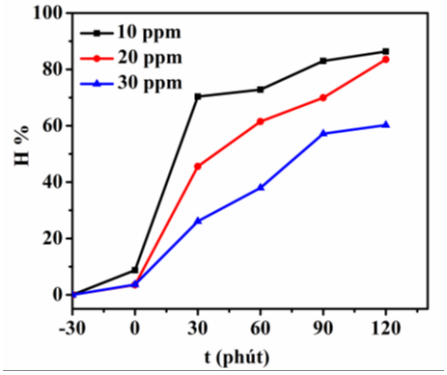


Hình 4. *(a) Hiệu suất phân hủy phụ thuộc khối lượng vật liệu UZn; (b, c, d) Phổ hấp thụ tại các khối lượng khác nhau.*

Từ hình 4 cho thấy khi khối lượng UZn tăng từ 0,2 g đến 0,4 g thì hiệu suất phân hủy RR 120 tăng. Điều này được giải thích như sau: dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại, các phân tử UZn đã được hoạt hóa và trở thành chất xúc tác hoạt động, tạo ra các gốc tự do có khả năng oxy hóa mạnh các hợp chất hữu cơ tạo ra các chất CO_2 và H_2O hoặc các phân tử đơn giản thứ cấp. Khi lượng UZn càng nhiều nó sẽ tạo ra nhiều gốc tự do có khả năng oxy hóa mạnh làm cho dung dịch RR 120 mất màu nhiều hơn. Khi tăng khối lượng xúc tác dẫn đến sự cản trở ánh sáng tiếp xúc làm RR 120 phân hủy không nhiều. Do đó, khối lượng UZn là 0,3 g được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu

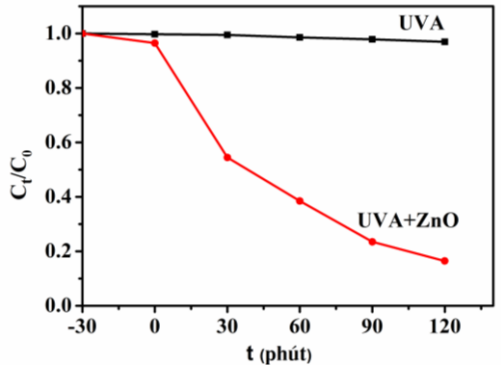
Hiệu suất phân hủy phụ thuộc nồng độ có nồng độ đầu thay đổi: 10 ppm; 20 ppm; 30 ppm. Các dung dịch trên được giữ ổn định ở pH 9, thời gian trong 120 phút dưới sự chiếu sáng của đèn UVA. Kết quả được thể hiện trên hình 5.



Hình 5. *Hiệu suất phân hủy phụ thuộc nồng độ; pH9, 300 mg, 120 phút.*

Từ hình 5 ta thấy, với cùng một lượng chất xúc tác UZn là 300 mg, khi nồng độ ban đầu của MB tăng từ 10 đến 30 ppm thì hiệu suất phân hủy giảm mạnh. Nguyên nhân là trong cùng điều kiện thí nghiệm như nhau thì cùng một lượng UZn chỉ có thể tạo ra các gốc tự do có khả năng oxy hóa tương đương nhau, nên chỉ phân hủy được một lượng nhất định RR 120. Vì vậy, lượng RR 120 còn lại sau thí nghiệm tỷ lệ thuận với lượng RR 120 ban đầu.

3.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của đèn UVA tới sự phân hủy RR 120



Hình 6. *Sự phân hủy của RR 120 bởi phản ứng quang hóa (UVA) và quang xúc tác (UVA+ZnO).*

Khả năng quang xúc tác xử lý RR 120 của vật liệu ZnO được đánh giá thêm thông qua phản ứng quang hóa chỉ dưới sự chiếu sáng của đèn UVA trong thời gian 120 phút (hình 6). Kết quả cho thấy khả năng phân hủy RR 120 bởi đèn không đáng kể (3,1 %), thấp hơn rất nhiều so với khi có vật liệu xúc tác ZnO (83,54 %) ở cùng các điều kiện thí nghiệm.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công vật liệu nano ZnO dạng hạt, kích thước cỡ 50 - 100 nm bằng phương pháp hóa siêu âm ứng dụng quang xúc tác xử lý thuốc nhuộm đỏ RR 120 trong môi trường nước. Kết quả khảo sát cho thấy vật liệu có khả năng quang xúc tác phân hủy phẩm đỏ RR 120 tốt nhất tại pH = 9, khối lượng vật liệu xúc tác sử dụng là 0,3 g với hiệu suất 83,54%. Các kết quả thu được sẽ là cơ sở cho định hướng nghiên cứu nhằm ứng dụng trong việc xử lý nguồn nước bị ô nhiễm phẩm nhuộm.

Lời cảm ơn: *Nghiên cứu này được sự tài trợ về kinh phí của đề tài cơ sở mã số CS2021-TN06-06, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Padmanaban, V., et al., "*Kinetic studies on degradation of Reactive Red 120 dye in immobilized packed bed reactor by Bacillus cohnii RAPT1"*, Bioresource technology, **213 (**2016**)**, p. 39-43.

[2]. Reddy, S. and J.W. Osborne, "*Biodegradation and biosorption of Reactive Red 120 dye by immobilized Pseudomonas guariconensis: Kinetic and toxicity study",* Water Environment Research, **92**(8) (2020), p. 1230-1241.
[3]. Gnanamozhi, P., et al., "*Influence of Nickel concentration on the photocatalytic dye degradation (methylene blue and reactive red 120) and antibacterial activity of ZnO nanoparticles",* Ceramics International, **46**(11) (2020), p. 18322-18330.
[4]. Houas, A., et al., "*Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water".* Applied Catalysis B: Environmental, **31**(2) (2001), p. 145-157.
[5]. Gnanamozhi, P., et al., "*Enhanced antibacterial and photocatalytic degradation of reactive red 120 using lead substituted ZnO nanoparticles prepared by ultrasonic-assisted co-precipitation method",* Ceramics International, **46**(11) (2020), p. 19593-19599.
[6]. Huy, N.N., et al., "*Facile one-step synthesis of zinc oxide nanoparticles by ultrasonic-assisted precipitation method and its application for H2S adsorption in air",* Journal of Physics and Chemistry of Solids, **132** (2019) , p. 99-103.
[7]. Tú, N.V. and N.B. Cường, "*Tổng hợp nano ZnO sử dụng làm điện cực âm trong nguồn điện bạc-kẽm",* VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology, **32**(4) (2016), p. 72-76.

ABSTRACT

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF DYE REACTIVE RED 120
IN WATER USING ZnO FABRICATED FROM SONOCHEMICAL METHOD

*This study reported the results of photocatalytic degradation of reactive red **120 dye** (RR120) in water using ZnO nanoparticles (UZn) fabricated from one-step sonochemical method. The as-product UZn were characterised using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The photodegradation of RR 120 has been investigated in the presence of UZn under UVA light irradiation. The effects on photocatalytic process such as the influencing factors of pH, absorbent dosage, initial dye concentration also were studied. The results showed that the photodegradation under optimum conditions of pH9, UZn dose = 300 mg and 120 minutes.*

Keywords: Photocatalytic degradation; Sonochemical method; ZnO nanoparticle; Reactive red 120.

Nhận bài ngày 12 tháng 4 năm 2021
Hoàn thiện ngày 09 tháng 8 năm 2021
Chấp nhận đăng ngày 05 tháng 9 năm 2021

Địa chỉ: [1]Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên;
[2] Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên;
[3]Trường Đại học Kĩ thuật Công nghiệp, Đại học Thái Nguyên;
[4]Trường Cao đẳng Sư phạm Khăng Khảy, Lào.
*Email: huongdt.chem@tnue.edu.vn.