

## Nghiên cứu tổng hợp vật liệu lai nano kẽm oxit và porphyrin, ứng dụng xử lý màu xanh methylen

Võ Hoàng Tùng\*

Viện Môi trường, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam.

\*Email: tungvh.vmt@vamaru.edu.vn

Nhận bài: 08/02/2022; Hoàn thiện: 18/3/2022; Chấp nhận đăng: 26/4/2022; Xuất bản: 28/6/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.80.2022.114-119>

### TÓM TẮT

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu nano lai ghép trên cơ sở porphyrin bằng cách sử dụng dẫn xuất của porphyrin là meso-tetra(4-carboxylphenyl) porphyrin self-assembly lai ghép với các hạt nano ZnO. Đặc trưng vật liệu tổng hợp được chứng minh qua ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét và phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Tính chất xúc tác quang của vật liệu nano lai ghép thu được sẽ được khảo sát trong xử lý màu xanh methylene dưới sự kích hoạt của ánh sáng khả kiến. Hiệu suất phân hủy màu xanh methylene đạt 97% với nồng độ ban đầu 10 ppm và 0,4 mg xúc tác sử dụng sau 3 h xử lý.

**Từ khóa:** Nano kẽm oxit; Porphyrin; Self-assembly; Oxy hóa; Màu hữu cơ.

### 1. MỞ ĐẦU

Ô nhiễm màu hữu cơ nói riêng và các chất hữu cơ khó phân hủy hiện đang là một thách thức lớn của các công nghệ xử lý nước thải nói chung và nước thải từ các hoạt động quân sự nói riêng. Nghiên cứu ứng dụng các quá trình oxy hóa tiên tiến (AOPs) trong đó có phản ứng quang xúc tác vào các quá trình xử lý nước thải đang ngày càng được các nhà khoa học quan tâm nhờ hiệu quả xử lý cao, khả năng tái sử dụng tốt và tiết kiệm năng lượng.

Nano kẽm oxit đã được biết đến như một loại vật liệu xúc tác quang nhằm phân hủy màu hữu cơ dưới sự kích hoạt của ánh sáng khả kiến [1-3]. Tuy nhiên, hiệu suất của phản ứng quang oxy hóa này tương đối thấp, chỉ đạt cỡ 65% với nồng độ ban đầu của MB là 10 ppm [1]. Vì vậy, nâng cao khả năng phân hủy màu hữu cơ của nano kẽm oxit là một vấn đề được quan tâm hiện nay.

Gần đây, cấu trúc nano self-assembly của porphyrin đã thu hút được nhiều sự chú ý ứng dụng trong các phản ứng xúc tác quang dưới sự kích hoạt của ánh sáng khả kiến [4-9]. Do đó, việc chế tạo các cấu trúc nano đại phân tử self-assembly từ porphyrin với các tiềm năng ứng dụng trong xúc tác quang là lĩnh vực nghiên cứu mới và tính thực tiễn cao.

Mục tiêu của nghiên cứu này là tập trung vào việc chế tạo các vật liệu nano trên cơ sở porphyrin và ZnO đồng thời khảo sát tính chất xúc tác quang của vật liệu cho phản ứng phân hủy xanh methylene (MB). Nghiên cứu góp phần vào việc nâng cao hiểu biết về việc chế tạo vật liệu lai ghép bằng phương pháp self-assembly, có thể hấp thu có hiệu quả một dải rộng năng lượng photon từ ánh sáng mặt trời cho xúc tác quang, đưa ra một giải pháp khả thi cho việc xử lý các chất thải trong môi trường.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Vật liệu

Tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) được mua từ hãng Shanghai Macklin Biochemical Company. Dung dịch amoniac, Zn-(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 99%, hexamethylene tetramine (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> 99%), hydrochloric acid (HCl, 99%), sodium hydroxide (NaOH, 99%), ethanol (99%), and NaClO (99%) đều sử dụng của hãng Xilong Chemicals (Trung Quốc). Nước cất 2 lần được cất tại Phòng thí nghiệm Viện Môi trường và sử dụng trong toàn bộ nội dung nghiên cứu của đề tài.

## **2.2. Tổng hợp nano kẽm oxit**

Quy trình tổng hợp nano ZnO được áp dụng từ một nghiên cứu trước đây [3]. 2,19 g kẽm axetat (0,012 mol) và 0,7 g hexametylen tetramin (0,005 mol) được hòa tan trong 100 mL nước cất hai lần bằng máy khuấy từ. Độ pH của dung dịch được điều chỉnh về 8 bằng cách sử dụng dung dịch amoniac. Dung dịch thu được được đổ vào nồi hấp và trải qua quá trình thủy nhiệt trong 24 giờ ở nhiệt độ 150 °C. Kết tủa được lọc chân không, sau đó, rửa kỹ bằng nước và làm khô qua đêm trong tủ sấy. Các hạt nano ZnO thu được bằng cách nung bột khô ở 400 °C trong 3 giờ trong khí N<sub>2</sub>.

## **2.3. Tổng hợp vật liệu lai ZnO và TCPP**

Composite sợi nano ZnO/TCPP được tổng hợp bằng phương pháp tự lắp ráp tái kết tủa (self-assembly). Dung dịch porphyrin thu được bằng cách hòa tan 8 mg tiền chất TCPP trong 2 mL NaOH 0,2M. Nano ZnO được thêm vào dung dịch TCPP với tỷ lệ TCPP/ZnO từ 1: 1–1:25 (tính theo khối lượng). Các dung dịch hỗn hợp được phân tán trong bể rửa siêu âm trong 20 phút để thu được hỗn hợp ZnO/TCPP đồng nhất. Sau đó, 0,1 M HCl đã được thêm từng giọt và khuấy liên tục để thu được dung dịch có pH = 7. Kết tủa được thu nhận bằng cách ly tâm, rửa bằng nước cất, và sau đó được làm khô hoàn toàn.

Mẫu đối chứng chỉ gồm TCPP mà không có ZnO được tổng hợp tương tự theo quy trình trên.

## **2.4. Nghiên cứu đặc trưng vật liệu**

Hình thái vật liệu được nghiên cứu qua ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Hitachi S-4600, Nhật Bản.

Cấu trúc vật liệu tổng hợp được nghiên cứu qua phổ nhiễu xạ tia X (XRD), được đo trên máy X'Pert PRO PANalytical (Malvern, Hà Lan) có nguồn bức xạ Cu K $\alpha$  0,15405 nm.

## **2.5. Hiệu quả xúc tác quang**

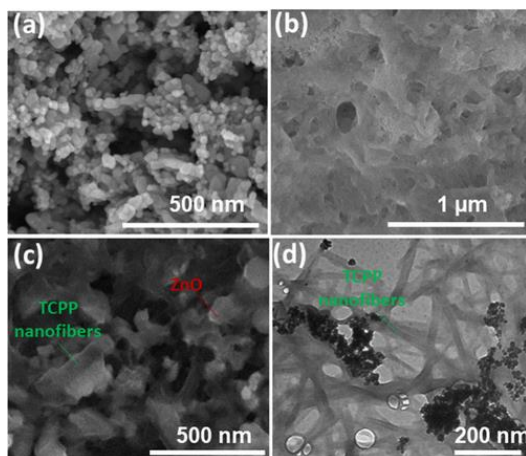
Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu nano ZnO/TCPP được nghiên cứu bằng phản ứng phân hủy quang MB trong nước. Ban đầu, 10 mL MB (5 ppm) được lấy trong lọ 20 mL; Bột ZnO/TCPP (0,4 mg) được thêm vào dung dịch, và siêu âm trong 30 phút. Các hỗn hợp được đặt trong bóng tối trong 6 giờ để đạt được cân bằng hấp phụ/giải hấp phụ trước khi thực hiện thí nghiệm quang xúc tác. Sau đó, hỗn hợp được lắc nhẹ và đưa vào buồng xúc tác quang được mô phỏng nguồn ánh sáng mặt trời từ đèn Xenon 350 W với bộ làm mát (Trung Quốc, 350 W). Sau 3 h phản ứng, lọc bỏ xúc tác và đo UV-Vis cho dung dịch MB. Sự thay đổi nồng độ MB đã được ghi lại và được xác định từ quang phổ hấp thụ ở bước sóng 663 nm. Sau đó, hoạt tính quang xúc tác của ZnO và TCPP tự do được khảo sát theo cùng quy trình không có chất xúc tác cho thí nghiệm đối chứng. Tất cả các thí nghiệm được thực hiện 3 lần và lấy giá trị trung bình.

## **2.6. Hiệu quả tái sử dụng xúc tác quang**

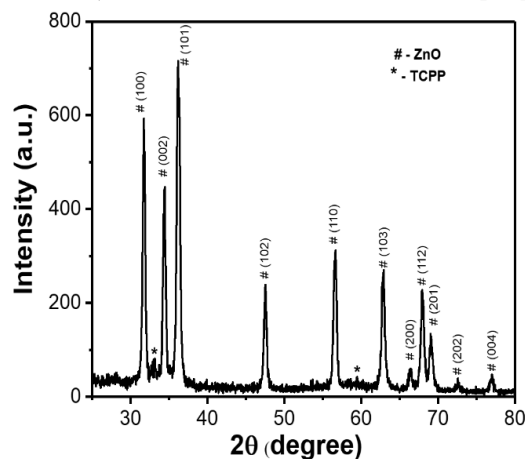
Xúc tác sau khi xử lý MB được rửa sạch bằng nước cất hai lần và được lặp lại trong 5 chu kỳ. Mỗi chu kỳ được thực hiện tương tự như mục 2.5 để đánh giá hiệu suất xử lý của từng lần tái sử dụng.

## **3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

Hình 1 mô tả hình thái học của các mẫu vật liệu: nano kẽm oxit (hình 1a), TCPP tự do (hình 1b) cũng như của vật liệu lai tổng hợp được ZnO/porphyrin (hình 1c và 1d) với tỷ lệ TCPP:ZnO = 1:5. Các hạt nano ZnO có hình dạng hạt đều đặn có đường kính khoảng 35±5 nm, được quan sát rõ ở hình 1a. Trong khi đó, TCPP tự do có cấu trúc dạng sợi với đường kính xấp xỉ 40 nm và chiều dài khoảng vài micromet (hình 1b). Các sợi TCPP được tự tổ hợp trên bề mặt của ZnO, hình thái của chúng được duy trì và tích hợp tốt với các hạt nano ZnO trong vật liệu lai ZnO/porphyrin tổng hợp được (hình 1c). Hình 1d là kết quả của việc khẳng định cấu trúc dạng nano sợi ZnO/porphyrin thông qua ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).



**Hình 1.** Ảnh SEM của: a) Nano ZnO; b) TCPP tự do; c) Ảnh SEM; d) Ảnh TEM của vật liệu lai ZnO/porphyrin.

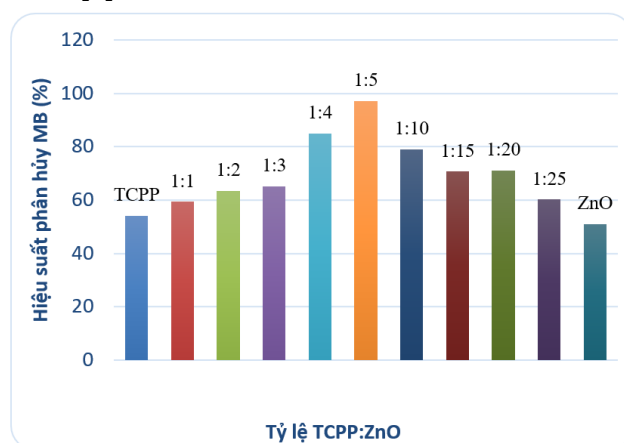


**Hình 2.** Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu ZnO/porphyrin.

Cấu trúc tinh thể của sợi ZnO/TCPP composite được nghiên cứu bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD), và được trình bày trong hình 2. Mẫu XRD của hỗn hợp cho thấy các đỉnh nhiễu xạ ở  $2\theta = 32, 35, 36,7, 48, 56,2, 63, 66,7, 67,8, 69, 72,5$  và  $78,2^\circ$  tương ứng với các mặt (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) và (202) của ZnO (patient số 00-036-1451). Dựa trên chiều cao và chiều rộng của các peak, kết hợp công thức Debye-Scherrer để tính kích thước trung bình của các hạt nano ZnO. Kích thước trung bình được tính toán của các hạt nano ZnO là khoảng 34 nm, tương quan với kích thước trung bình quan sát được trong hình ảnh SEM. Ngoài ra, mẫu XRD của composite chứa các đỉnh nhiễu xạ cường độ cao ở khoảng  $33$  và  $59^\circ$  (được biểu thị bằng dấu hoa thị), là do các sợi nano TCPP. Những kết quả này đã chứng minh sự tích hợp hiệu quả của việc tự tổ hợp của các hạt nano ZnO và porphyrin. Cấu trúc và kích thước của vật liệu sợi nano ZnO/TCPP không bị thay đổi sau quá trình tích hợp.

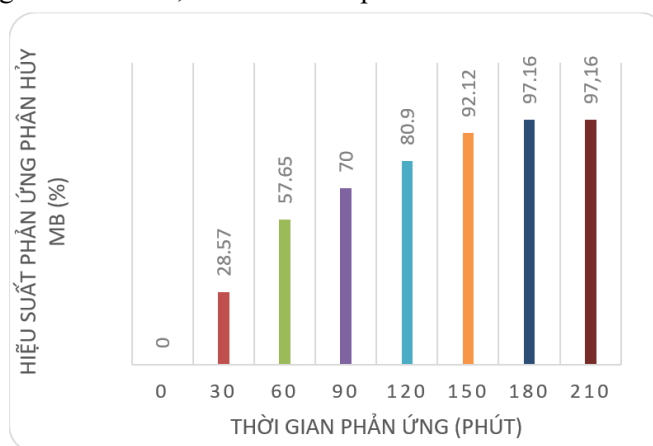
Phản ứng phân hủy xanh methylene dưới kích thích của ánh sáng nhìn thấy mô phỏng bởi đèn xenon 350 W được thực hiện với các mẫu vật liệu tổng hợp dựa trên các tỷ lệ TCPP:ZnO khác nhau từ 1 đến 30. Hiệu suất của phản ứng phân hủy MB của các mẫu vật liệu được biểu thị ở hình 3. Kết quả cho thấy hiệu suất phản ứng phân hủy MB tăng dần khi tăng tỷ lệ TCPP:ZnO từ 1 đến 5 và đạt khoảng 97,1% sau 3 h phản ứng. Tuy nhiên, khi nâng tỷ lệ này lên tiếp thì hiệu suất phản ứng giảm. Do đó, tỷ lệ TCPP:ZnO bằng 5 là tỷ lệ tối ưu để tổng hợp vật liệu quang xúc tác lai tạp nano ZnO và porphyrin với mục đích phân hủy xanh methylene. Hiệu suất phản ứng

phân hủy MB của vật liệu lai ZnO/porphyrin tổng hợp đạt 97% là mức hiệu suất cao hơn nhiều so với hiệu suất phản ứng khi sử dụng nano kẽm oxit hoặc sợi nano TCPP đơn lẻ. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể do sự kết hợp porphyrin và các hạt nano ZnO cho phép chất xúc tác quang thu được các photon có năng lượng trên toàn bộ vùng ánh sáng. Ngoài ra, nó làm tăng đáng kể sự phân tách điện tích, do đó nâng cao hiệu suất quang xúc tác. Kết quả này cũng cho thấy vật liệu lai ZnO/porphyrin có hiệu suất cao hơn nhiều so với vật liệu nano ZnO được tổng hợp từ các nghiên cứu khác [1].



Hình 3. Hiệu suất phân hủy MB dưới ánh sáng nhìn thấy của các mẫu vật liệu tổng hợp với các tỷ lệ TCPP:ZnO khác nhau.

Thời gian phản ứng cũng là một thông số được khảo sát ở trong nghiên cứu này. Mẫu vật liệu tổng hợp có tỷ lệ TCPP:ZnO bằng 5 được sử dụng làm xúc tác quang cho phản ứng phân hủy MB ở các mốc thời gian khác nhau, từ 30 đến 210 phút.



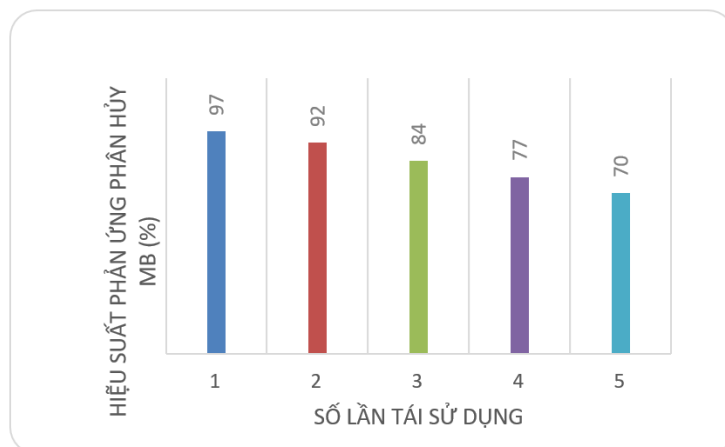
Hình 4. Khảo sát hiệu suất phản ứng phân hủy MB theo thời gian phản ứng.

Kết quả từ hình 4 cho thấy hiệu suất phản ứng tăng dần khi thời gian phản ứng tăng dần từ 30 đến 180 phút và đạt khoảng 97,1% ở 180 phút. Tuy nhiên, khi nâng thời gian phản ứng lên 210 phút thì hiệu suất phản ứng phân hủy MB không thay đổi nhiều. Do đó, 180 phút là thời gian tối ưu cho phản ứng phân hủy xanh methylene.

Khả năng tái sử dụng là một thông số kỹ thuật quan trọng của xúc tác, đánh giá được khả năng ứng dụng của xúc tác cho công nghiệp. Trong nghiên cứu này, vật liệu lai ZnO/porphyrin (tỷ lệ TCPP:ZnO = 5) được tái sử dụng xử lý xanh methylene trong 5 lần (hình 5).

Qua 5 lần tái sử dụng, hiệu suất của phản ứng giảm dần và chỉ đạt 70% ở lần tái sử dụng thứ

5. Nguyên nhân của hiện tượng hiệu suất phân hủy giảm dần có thể do cơ chế xử lý màu MB của vật liệu bao gồm cả hấp phụ và phản ứng quang xúc tác. Do đó, vật liệu sau mỗi chu kỳ xử lý chưa được giải hấp phụ và dung lượng hấp phụ của vật liệu giảm. Tuy nhiên, mức hiệu suất này vẫn tương đối cao và cho thấy tiềm năng ứng dụng thực tiễn.



Hình 5. Khả năng tái sử dụng của vật liệu lai ZnO/porphyrin.

#### 4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã chứng minh việc tổng hợp thành công vật liệu composite lai giữa nano kẽm oxit và porphyrin. Các phân tử porphyrin TCPP trên bề mặt của các hạt nano ZnO. Hỗn hợp ZnO/TCPP đã chuẩn bị cho thấy cấu trúc sợi TCPP đã được xác định trước với đường kính khoảng 40 nm và chiều dài vài micromet được tích hợp vào các hạt nano ZnO với kích thước trung bình là 37 nm. Chất xúc tác quang ZnO / TCPP thể hiện hiệu suất xúc tác quang cao với hiệu suất phân hủy MB đạt 97%, hiệu quả hơn hiệu suất quang xúc tác của các hạt nano ZnO và sợi nano TCPP tự do. Hơn nữa, chất xúc tác quang thể hiện tính ổn định tương đối sau mỗi chu kỳ tái chế, cho thấy rằng nó là một ứng dụng phù hợp và đầy hứa hẹn để xử lý nước thải nhiễm thuốc nhuộm.

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề tài mã số: DT2021.05.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Adnan, M. A. M.; Julkapli, N. M.; Abd Hamid, S. B. "Review on ZnO hybrid photocatalyst: impact on photocatalytic activities of water pollutant degradation". Rev. Inorg. Chem., 36, pp. 77–104, (2016).
- [2]. Sun, W.-j.; Li, J.; Mele, G.; Zhang, Z.-q.; Zhang, F.-x. "Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B by surface modification of ZnO with copper (II) porphyrin under both UV-vis and visible light irradiation". J. Mol. Catal. A: Chem., 366, pp. 84–91, (2013).
- [3]. La, D. D.; Nguyen-Tri, P.; Le, K. H.; Nguyen, P. T.; Nguyen, M. D.-B.; Vo, A. T.; Nguyen, M. T.; Chang, S. W.; Tran, L. D.; Chung, W. J. "Effects of antibacterial ZnO nanoparticles on the performance of a chitosan/gum arabic edible coating for post-harvest banana preservation". Prog. Org. Coat., 151, No. 106057, (2021).
- [4]. La, D. D.; Tran, C. V.; Hoang, N. T.; Ngoc, M. D. D.; Nguyen, T. P.; Vo, H. T.; Ho, P. H.; Nguyen, T. A.; Bhosale, S. V.; Nguyen, X. C.; et al. "Efficient photocatalysis of organic dyes under simulated sunlight irradiation by a novel magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ porphyrin nanofiber hybrid material fabricated via self-assembly". Fuel, 281, No. 118655, (2020).
- [5]. La, D. D.; Rananaware, A.; Thi, H. P. N.; Jones, L.; Bhosale, S. V. "Fabrication of a TiO<sub>2</sub>@ porphyrin nanofiber hybrid material: a highly efficient photocatalyst under simulated sunlight irradiation". Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 8, No. 015009, (2017).
- [6]. La, D. D.; Nguyen, T. A.; Nguyen, X. S.; Truong, T. N.; Ninh, H. D.; Vo, H. T.; Bhosale, S. V.;

- Chang, S. W.; Rene, E. R.; Nguyen, T. H.; et al. “Self-assembly of porphyrin on the surface of a novel composite high performance photocatalyst for the degradation of organic dye from water: Characterization and performance evaluation”. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, No. 106034, (2021).
- [7]. La, D.; Hangarge, R.; V Bhosale, S.; Ninh, H.; Jones, L.; Bhosale, S. “Arginine-mediated self-assembly of porphyrin on graphene: a photocatalyst for degradation of dyes”. *Appl. Sci.* 7, 643, (2017).
- [8]. La, D. D.; Bhosale, S. V.; Jones, L. A.; Bhosale, S. V. “Arginine-induced porphyrin-based self-assembled nanostructures for photocatalytic applications under simulated sunlight irradiation”. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 16, pp. 151–154, (2017).
- [9]. Sandoval, A.; Hernández-Ventura, C.; Klimova, T. E. “Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis”. *Fuel*, 198, pp. 22–30, (2017).

#### **ABSTRACT**

##### **Study on the synthesis of nano ZnO/porphyrin, used to methylene blue**

*The study has successfully synthesized porphyrin-based hybrid nanomaterials by using the meso-tetra(4-carboxylphenyl) porphyrin self-assembly hybrid with ZnO nanoparticles. The properties of the composites were demonstrated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction (XRD) spectroscopy. The photocatalytic properties of the resulting hybrid nanomaterials were investigated in the treatment of methylene blue under visible light activation. The methylene blue degradation efficiency reached 97% with MB initial concentration at 10 ppm and 0.4 mg photocatalyst after 3 hours of treatment.*

**Keywords:** Nano ZnO; Porphyrin; Self-assembly; Oxidation; Organic dye.