



Nghiên cứu khả năng xử lý methylene blue trong môi trường nước và nước thải dệt nhuộm chiếu cói của vật liệu hydrotalcite $ZnAlCO_3$ biến tính bằng ion Cu^{2+} dưới ánh sáng khả kiến

Study on the ability to treat methylene blue in water and textile dyeing wastewater from sedge mats of the $ZnAlCO_3$ hydrotalcite modified by Cu^{2+} ion under visible light

Vũ Văn Nhung*, Nguyễn Thị Tố Loan, Đỗ Trà Hương

Khoa Hóa học, Trường đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

*Email: nhungvv@tnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2023

Accepted: 20/4/2023

Published: 30/9/2023

Keywords:

Hydrotalcite, photocatalyst, photodegradation, methylene blue, possible mechanism

ABSTRACT

Hydrotalcite $ZnAlCO_3$ and modified hydrotalcite $CuZnAlCO_3$ were synthesized by a co-precipitation method from nitrate salts of Al, Zn and Cu as precursors. Using Na_2CO_3 salt to provide CO_3^{2-} interlayer ion and NaOH 2N solution to adjust the pH of the reaction mixture to pH = 9.5. The obtained samples were characterized by physical analysis methods: XRD, EDX, SEM image, BET, UV-Vis DRS. The characterization results showed that the two synthesized samples H and 3CuH (molar ratio of Zn:Al and Cu:Zn:Al are 7:3 and 3:4:3 for H and 3CuH, respectively) had a lamellar structure similar to hydrotalcite with ions CO_3^{2-} in the interlayer. The molar ratio of Zn:Al and Cu:Zn:Al in the samples is quite similar to the amount taken to synthesize the samples. The specific surface area increased from 16.1 to 33.9 m^2/g , while the band gap energy E_g decreased from 3.02 to 1.25 eV, corresponding to H and 3CuH. The photocatalytic activity of the 3CuH sample in the decomposition reaction of methylene blue (MB) was much better than that of the sample H at the concentrations of MB investigated (10, 25, 50 ppm). The catalytic activity of the 3CuH material depended on the initial concentration of MB solution and the pH of the medium. Free radicals $OH\cdot$ and holes h^+ play an important role in the photocatalytic activity of 3CuH material. In addition, the 3CuH sample is capable of effectively treating blue sedge textile dyeing wastewater with the decomposition efficiency of blue substances reaching over 94% after 4 hours of illumination, the mineralization efficiency of pigments reaching nearly 88% after 7 hours of lighting.

Giới thiệu chung

Hydrotalcite là khoáng sét anion có cấu trúc hai chiều (2D) được tạo thành từ các lớp giống như brucite tích điện dương với một lớp xen kẽ chứa các anion bù điện

tích và các phân tử trung hòa điện tích. Công thức chung của các hydroxalcite là $Mg_{0,667}Al_{0,333}(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$. Kể từ lúc khoáng hydroxalcite được phát hiện, người ta đã không ngừng nghiên cứu tính chất, cũng như các lĩnh vực ứng dụng khác nhau của họ vật liệu này. Ngày nay, các vật liệu hydroxide kép và vật liệu giống hydroxalcite đã được nhiều nhà khoa học trong nước và ngoài nước quan tâm nghiên cứu. Những họ vật liệu này đều có công thức chung là $[M_{1-x}M_x^{III}(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}]^{n-} \cdot mH_2O$, được tổng hợp từ các tiền chất muối của các ion kim loại hóa trị II và III hoặc hóa trị II và IV. Các ion kim loại hóa trị II (M^{II}) tạo ra hydroxide lớp kép bao gồm: Mg^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} hoặc Zn^{II} và kim loại hóa trị ba là các cation: Al^{III} , Cr^{III} , Ga^{III} , In^{III} , Mn^{III} hoặc Fe^{III} tạo thành các lớp tích điện dương. A^{n-} chủ yếu là các anion vô cơ hoặc hữu cơ (ví dụ: CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , $RCOO^-$). Ưu điểm của những họ vật liệu hydroxalcite và hydroxide kép là dễ dàng tổng hợp được bằng phương pháp đồng kết tủa, thiết bị tổng hợp đơn giản, đặc biệt là sự đa dạng trong các lĩnh vực ứng dụng của các họ vật liệu này (hấp phụ, xúc tác cho tổng hợp hữu cơ, xúc tác hóa dầu, quang xúc tác...) [1,2,3,4].

Các vật liệu hydroxalcite $MgAlCO_3$ biến tính bằng ion Cu^{2+} đã cho thấy khả năng xử lý hiệu quả đối với rhodamin-B, methylene blue và nước thải dệt nhuộm chiếu cói màu đỏ của các vật liệu này [2,3]. Dây vật liệu $ZnAlCO_3$ được biến tính bằng các lượng khác nhau của ion Cu^{2+} cũng cho thấy khả năng phân hủy rất tốt đối với rohdamin-B, phenol đỏ và các chất màu đỏ trong nước thải dệt nhuộm chiếu cói [4,5]. Vì vậy, trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu khả năng xử lý methylene blue và các chất màu trong nước thải màu xanh của làng nghề dệt chiếu cói của các vật liệu hydroxalcite $ZnAlCO_3$ biến tính bằng ion Cu^{2+} theo tỷ lệ mol $Cu:Zn:Al = 3:4:3$ (3CuH - mẫu có hoạt tính cao theo tài liệu [4,5]). Trên cơ sở đó, chúng tôi sẽ đánh giá được hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu tổng hợp, các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác, đề xuất cơ chế của phản ứng phân hủy MB và khả năng xử lý nước thải chiếu cói màu xanh của vật liệu tổng hợp. Từ các kết quả khảo sát thu được, có thể đánh giá hiệu quả xử lý MB ở nồng độ cao của hai mẫu vật liệu đại diện khi sử dụng ánh sáng khả kiến của đèn LED 30 W.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

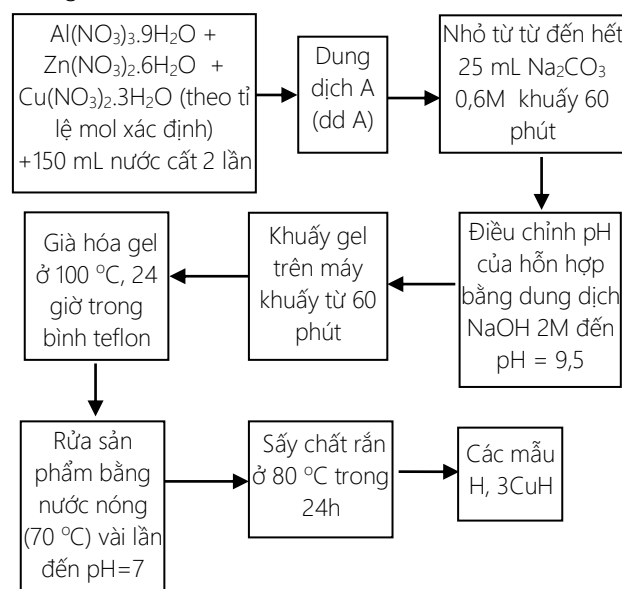
Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng để tổng hợp vật liệu gồm có $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$,

$NaOH$, Na_2CO_3 , HCl có xuất xứ từ hãng Merck (Đức) và có độ tinh khiết phân tích (PA). Methylene blue có xuất xứ từ hãng Xilong (Trung Quốc), có độ tinh khiết PA.

Tổng hợp vật liệu

Quá trình tổng hợp vật liệu H và 3CuH được thực hiện theo tài liệu [4], được tóm tắt theo sơ đồ dưới đây (trong Hình 1).



Hình 1: Các bước tổng hợp các mẫu vật liệu H, 3CuH

Các phương pháp vật lý nghiên cứu đặc trưng xúc tác

Thành phần pha tinh thể, thông số mạng a,c được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X trên thiết bị D8 ADVANCE – Bruker tại khoa Hóa học, trường Đại học KHTN – ĐHQG Hà Nội. Thành phần các nguyên tố trong mẫu được xác định bằng phổ EDX trên thiết bị 7593-H HORIBA, các ảnh SEM của vật liệu được đo tại Viện Vật liệu - Viện Hàn Lâm Khoa học Việt Nam. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 được đo tại Viện Hóa học - Viện Hàn Lâm Khoa học Việt Nam. Quang phổ UV-Vis DRS được xác định trên máy U-4100 Spectrophotometer tại khoa Hóa học - trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên.

Khảo sát hoạt tính xúc tác của các mẫu vật liệu tổng hợp đối với MB

Sử dụng 0,2 g của hai mẫu vật liệu tổng hợp H và 3CuH để tiến hành khảo sát khả năng xử lý MB dưới ánh sáng khả kiến của đèn LED 30 W (Rạng Đông, Việt Nam). Sau khi cho 0,2 g vật liệu vào cốc thủy tinh 500 mL chứa 250 mL dung dịch MB, hỗn hợp được khuấy 30 phút trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ. Sau

đó, thêm 1,2 mL H₂O₂ 30% vào hỗn hợp phản ứng, tiến hành khảo sát khả năng phân hủy MB dưới ánh sáng đèn LED 30 W theo thời gian chiếu sáng. Sau mỗi khoảng 30 phút, tiến hành lấy mẫu (khoảng 5 – 7 mL), ly tâm và đo độ hấp thụ quang phân tử tại bước sóng 664 nm để xác định nồng độ MB tại các thời điểm lấy mẫu. Dựa vào phương trình đường chuẩn $y = 0,1796x + 0,0433$ ($R^2 = 0,9995$), có thể xác định được nồng độ MB còn lại trong hỗn hợp phản ứng theo các thời gian chiếu sáng. Ngoài việc so sánh hoạt tính xúc tác của 2 mẫu vật liệu H và 3CuH, chúng tôi đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của mẫu vật liệu 3CuH (nồng độ MB, pH môi trường), xác định cơ chế phân hủy MB của vật liệu.

Khảo sát khả năng xử lý nước thải dệt nhuộm chiếu cỏi của vật liệu

Nước thải chiếu cỏi được lấy tại hộ gia đình sản xuất chiếu cỏi ở thôn Đồng Bằng, xã An Vũ, Huyện Quỳnh Phụ, tỉnh Thái Bình. Nước thải có màu xanh đậm được pha loãng 20 lần bằng nước cất. Sau đó, 250 mL nước thải màu xanh được thêm 0,2 g vật liệu và khuấy 30 phút trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó, 1,2 mL H₂O₂ 30% được thêm vào hỗn hợp phản ứng và tiến hành chiếu sáng bằng đèn LED 30 W. Sau các khoảng thời gian chiếu sáng xác định, một lượng mẫu khoảng 8 mL được lấy ra để ly tâm loại bỏ một lượng nhỏ xúc tác. Tiếp đến, một phần nước thải được pha loãng 5 lần để quét dải phổ UV-Vis, xác định được hiệu suất phân hủy chất màu. Một phần còn lại (2,5 mL) được dùng để xác định chỉ số COD sau mỗi khoảng thời gian chiếu sáng. Chỉ số COD được xác định bằng phương pháp bicromat. Dựa vào phương trình đường chuẩn COD $y = 0,0003x - 0,0008$ ($R^2 = 0,9996$), có thể xác định được chỉ số COD, độ khoáng hóa các chất hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm chiếu cỏi theo thời gian chiếu sáng.

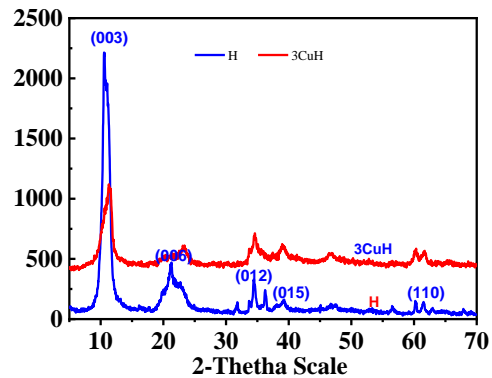
Kết quả và thảo luận

Đặc trưng cấu trúc vật liệu xúc tác

Giản đồ XRD của các vật liệu tổng hợp

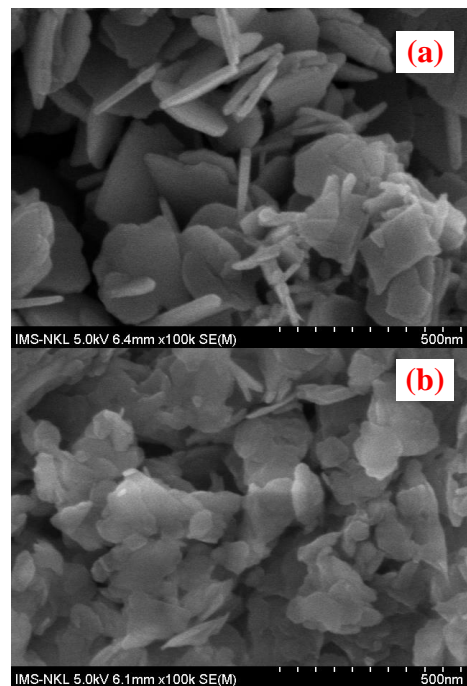
Kết quả phân tích giản đồ XRD của 2 mẫu vật liệu tổng hợp H và 3CuH ở Hình 2 cho thấy rằng cả 2 mẫu vật liệu này đều xuất hiện các đỉnh pic nhiễu xạ ở các góc $2\theta = 11,57^\circ$ (d_{003}), $23,45^\circ$ (d_{006}), $34,86^\circ$ (d_{012}), $39,5^\circ$ (d_{015}), $60,9^\circ$ (d_{110}) đặc trưng cho cấu trúc của vật liệu hydrotalcite^[6]. Các thông số mạng tinh thể a, c của hai mẫu vật liệu H và 3CuH tương ứng là 3,012 và 24,19 Å;

3,004 và 23,45 Å. Các thông số mạng a, c được tính theo công thức $a = 2d_{110}$ và $c = 3d_{003}$. Với kết quả thu được cho phép khẳng định các mẫu vật liệu tổng hợp có các ion CO₃²⁻ ở lớp xen giữa^[4]. Tuy nhiên, cường độ pic d_{003} giảm mạnh trong mẫu 3CuH khi đưa ion Cu²⁺ vào mạng lưới bruxit của hydrotalcite. Kết quả này cho thấy sự suy giảm cấu trúc lớp phiến của hydrotalcite khi biến tính vật liệu hydrotalcite bằng ion Cu²⁺.



Hình 2: Giản đồ XRD của hai mẫu vật liệu H và 3CuH

Ảnh SEM của các vật liệu tổng hợp



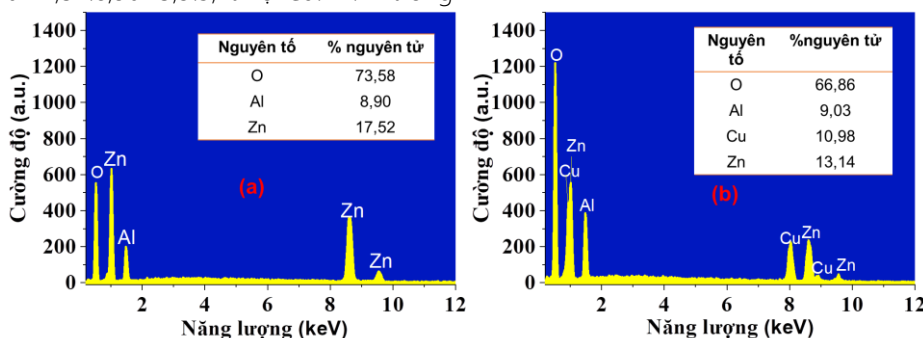
Hình 3: Ảnh SEM của hai mẫu vật liệu H (a) và 3CuH (b)

Hình 3 dưới đây là ảnh SEM của hai mẫu vật liệu H (Hình 3a) và 3CuH (Hình 3b). Có thể nhận thấy rằng, cả hai mẫu vật liệu tổng hợp đều có cấu trúc dạng phiến giống với cấu trúc hydrotalcite. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích giản đồ XRD.

Kết quả phân tích thành phần % nguyên tố trong mẫu bằng phổ EDX

Phổ EDX của hai mẫu vật liệu H và 3CuH được thể hiện trong Hình 4 dưới đây. Kết quả phân tích phổ EDX thu được cho thấy rằng cả hai mẫu vật liệu đều xuất hiện các nguyên tố phù hợp với các tiền chất được sử dụng để tổng hợp vật liệu. Tỷ lệ các nguyên tố Zn:Al trong mẫu H là 17,52:8,90 ≈ 5,9:3, tỉ lệ Cu:Zn:Al trong

mẫu 3CuH là 10,98:13,14:9,03 ≈ 3,6:4,4:3. Kết quả này có sự sai lệch so với tỷ lệ tiền chất sử dụng để tổng hợp vật liệu (7:3 và 3:4:3, tương ứng với mẫu H và 3CuH). Nguyên nhân là vật liệu được tổng hợp ở pH cao (pH = 9,5) nên một phần Al(OH)₃, Zn(OH)₂ bị hòa tan. Ngoài ra, phương pháp đo điểm để xác định % nguyên tử các nguyên tố cũng ảnh hưởng đến kết quả xác định tỷ lệ các nguyên tố.



Hình 4: Phổ EDX và % nguyên tử các nguyên tố của hai mẫu vật liệu H (a) và 3CuH (b)

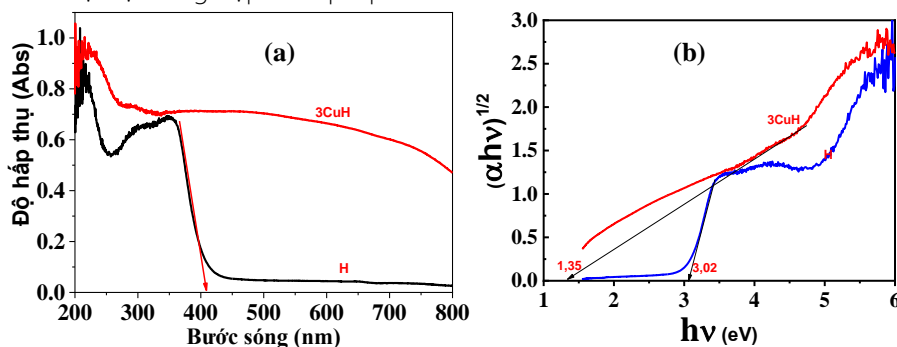
Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N₂ (BET) của các mẫu vật liệu tổng hợp

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N₂ (BET) của hai mẫu vật liệu tổng hợp đều thuộc loại IV, kiểu H3 theo cách phân loại của IUPAC, đặc trưng cho mao quản trung bình [4]. Diện tích bề mặt BET của 2 mẫu vật liệu H, 3CuH tương ứng là 16,1 và 33,9 m²/g. Thể tích mao quản tăng từ 0,15 lên 0,21 cm³/g tương ứng với 2 mẫu vật liệu H và 3CuH [4].

Phổ UV-Vis DRS của các mẫu vật liệu

Phổ UV-Vis DRS và năng lượng vùng cấm E_g cung cấp những thông tin quan trọng để tiên đoán hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu tổng hợp. Kết quả phân

tích phổ UV-Vis DRS của 2 mẫu H và 3CuH được thể hiện trên hình 5a cho thấy bờ hấp thụ của mẫu vật liệu 3CuH dịch chuyển rất mạnh về phía vùng khả kiến so với mẫu vật liệu H. Điều đó cho thấy rằng, cả 2 mẫu vật liệu này sẽ thể hiện hoạt tính quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến. Năng lượng vùng cấm E_g được xác định dựa vào đồ thị Tauc theo hình 5b với kết quả là 3,02 eV và 1,35 eV tương ứng với hai mẫu vật liệu H và 3CuH. Khi so sánh với năng lượng vùng cấm của các vật liệu TiO₂ – P25 và ZnO có giá trị 3,2 eV thì cả 2 mẫu vật liệu tổng hợp đều có năng lượng vùng cấm nhỏ hơn 3,2 eV. Đặc biệt là mẫu vật liệu 3CuH có năng lượng vùng cấm nhỏ (1,35 eV), cho phép dự đoán rằng mẫu vật liệu 3CuH có hoạt tính quang xúc tác tốt dưới ánh sáng khả kiến.



Hình 5: Phổ UV-Vis DRS (a) và năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu tổng hợp H và 3CuH (b)

Khảo sát khả năng phân hủy MB trên các mẫu vật liệu tổng hợp

Ảnh hưởng của nồng độ MB và thời gian chiếu sáng đến hoạt tính xúc tác của vật liệu

Kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ MB 25 ppm trong bóng tối trong hình 6A ứng với các đường a,b của hai mẫu vật liệu H và 3CuH cho thấy rằng chỉ sau khoảng 30 phút, cân bằng hấp phụ đạt cực đại và hầu như ít bị thay đổi sau các khoảng thời gian tiếp theo.

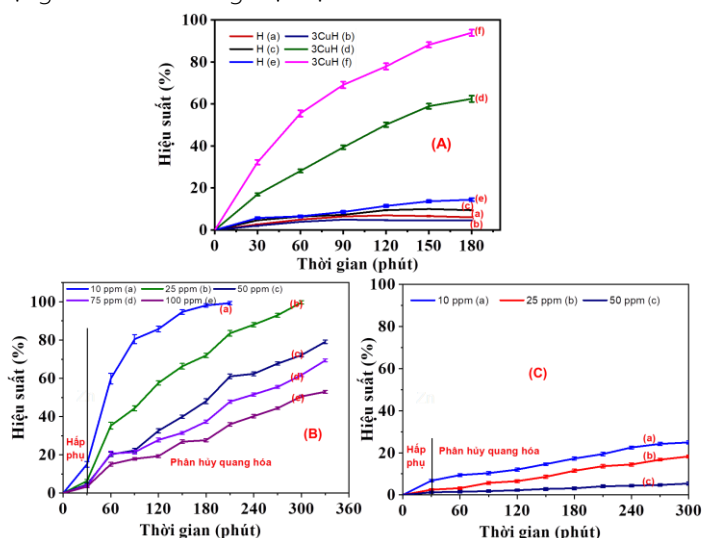
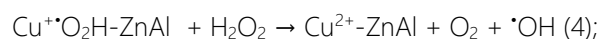
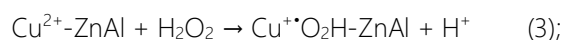
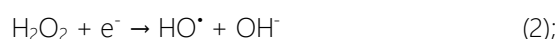
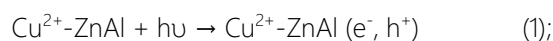
Khi khảo sát khả năng phân hủy trong bóng tối của hai mẫu vật liệu H (đường c) và 3CuH (đường d) đối với MB 25 ppm, kết quả thu được trên hình 6A cho thấy khả năng phân hủy MB 25 ppm của mẫu vật liệu H không đáng kể (hiệu suất phân hủy chỉ đạt khoảng 10% sau 180 phút xử lý). Trái lại, mẫu vật liệu 3CuH có khả năng phân hủy MB 25 ppm trong bóng tối với hiệu suất đạt khoảng 62% sau 180 phút khảo sát. Kết quả này chứng tỏ rằng mẫu vật liệu 3CuH khi kết hợp với H₂O₂ đóng vai trò như một hệ Fenton dị thể. Ngoài ra, khả năng phân hủy MB 25 ppm của mẫu vật liệu 3CuH khi được chiếu sáng tốt hơn hẳn khi so sánh với hoạt tính của mẫu vật liệu này trong bóng tối ở cùng điều kiện khảo sát (đường f hình 6A). Từ các kết quả khảo sát thu được đã chứng tỏ rằng mẫu vật liệu 3CuH có vai trò là một xúc tác Fenton dị thể, đồng thời là một hệ quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến.

Tiến hành khảo sát khả năng phân hủy MB ở các nồng độ khác nhau đối với hai mẫu vật liệu H và 3CuH, kết quả thu được trên Hình 6B,C cho thấy rằng hoạt tính xúc tác của mẫu vật liệu 3CuH cao hơn nhiều so với mẫu vật liệu H. Kết quả khảo sát này phù hợp với phổ UV-Vis DRS và năng lượng vùng cấm E_g của hai mẫu vật liệu. Đồng thời, kết quả khảo sát đã cho thấy vai trò của ion Cu²⁺ trong mạng lưới bruxit trong việc tạo

ra các trung tâm xúc tác, có tác dụng chuyển hóa H₂O₂ thành các gốc hydroxyl (OH[•]) làm tăng mạnh hoạt tính xúc tác của vật liệu 3CuH.

Hiệu suất hấp phụ MB 10 ppm của mẫu 3CuH và mẫu H đạt khoảng 15% và 7%, tương ứng trong khoảng 30 phút khuấy trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ. Sau 180 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy MB 10 ppm trên mẫu vật liệu 3CuH đạt 99% và 25% đối với mẫu H. Khi tăng nồng độ MB lên 25, 50, 75 và 100 ppm, hiệu suất phân hủy MB trên mẫu vật liệu 3CuH đều giảm (hiệu suất phân hủy MB 100 ppm chỉ đạt khoảng 52% sau 300 phút chiếu sáng). Trái lại, hiệu suất phân hủy MB ở nồng độ cao trên mẫu vật liệu H rất thấp (H < 10%). Do tốc độ phân hủy MB nồng độ 25 ppm chậm hơn khi so sánh với nồng độ 10 ppm, đồng thời hiệu suất phân hủy MB 25 ppm có thể đạt tới khoảng 93% sau 240 phút chiếu sáng trên mẫu vật liệu 3CuH nên chúng tôi lựa chọn nồng độ MB 25 ppm để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tiếp theo đến hoạt tính xúc tác của vật liệu 3CuH.

Vai trò xúc tác của ion Cu²⁺ có thể được minh họa qua các phương trình sau đây^[3,4]:

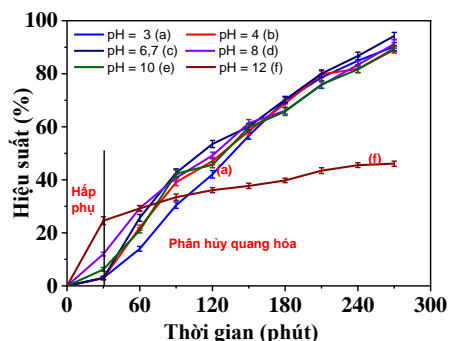


Hình 6: Hiệu suất xử lý MB theo thời gian trên 2 mẫu vật liệu H và 3CuH

Ghi chú: Trong hình 6A, các đường a, b ứng với quá trình hấp phụ MB 25 ppm trong bóng tối của mẫu H và 3CuH; các đường c, d ứng với quá trình Fenton dị thể trong bóng tối MB 25 ppm của mẫu H và 3CuH; các đường e, f ứng với quá trình phân hủy MB 25 ppm của H và 3CuH khi được chiếu sáng. Hình 6B,C là hiệu suất phân hủy MB của mẫu 3CuH (B) và H (C) ở các nồng độ MB khác nhau

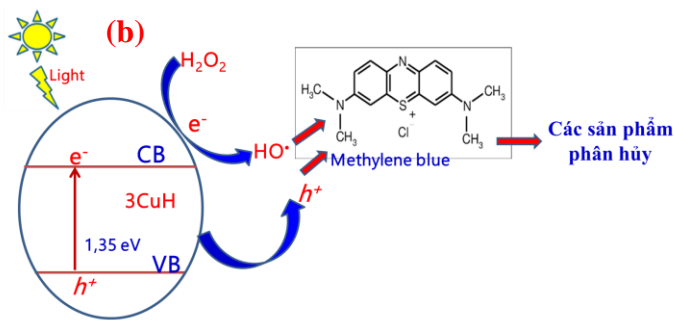
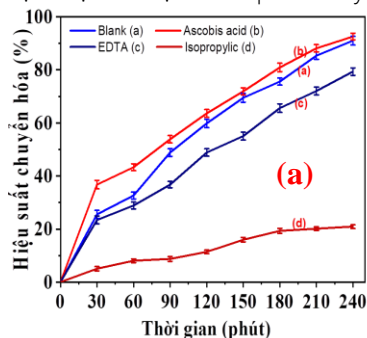
Ảnh hưởng của pH môi trường đến hoạt tính xúc tác của của mẫu vật liệu 3CuH

Tiến hành chỉnh pH của dung dịch MB 25 ppm bằng dung dịch NaOH 0,1N và HCl 0,1 N từ pH ban đầu = 6,7 đến các giá trị pH cần khảo sát (pH = 3,0; 4,0; 8,0; 10,0 và 12,0). Sau đó, thực hiện các bước khảo sát đồng thời với các hỗn hợp phản ứng ở cùng điều kiện môi trường, kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH môi trường đến hoạt tính quang xúc tác của mẫu 3CuH được trình bày trong Hình 7 dưới đây.



Hình 7: Độ chuyển hóa MB trên mẫu vật liệu 3CuH ở các pH khác nhau

Có thể thấy rằng hoạt tính xúc tác của mẫu vật liệu 3CuH thay đổi không lớn trong một khoảng pH rộng từ 4,0 đến 10,0. Kết quả này phù hợp với các vật liệu Cu/LDH^[7]. Khi giảm pH từ 6,7 xuống 3,0, hiệu suất phân hủy MB 25 ppm giảm trong 120 phút đầu tiên chiếu sáng, nguyên nhân là do cấu trúc vật liệu bị phá hủy một phần ở pH acid mạnh, làm giảm số lượng tâm xúc tác. Đặc biệt là hiệu suất phân hủy MB 25 ppm

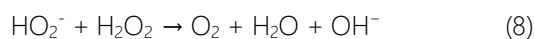
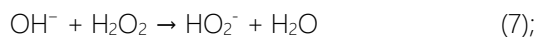


Hình 8: Ảnh hưởng của các tác nhân bẫy gốc tự do (a) và cơ chế đề xuất phân hủy MB của vật liệu 3CuH (b)

Kết quả khảo sát khả năng lý nước thải dệt nhuộm chiếu cỏi của vật liệu 3CuH

Nước thải ban đầu có màu xanh đậm. Chúng tôi tiến hành xử lý hai mẫu nước thải màu xanh pha loãng 20 lần. Một mẫu không điều chỉnh pH có giá trị pH = 5,20 và một mẫu nước thải được chỉnh pH đến 8,0 bằng dung dịch NaOH 0,1N. Tiến hành hấp phụ trong bóng tối 30 phút, sau đó 2 mẫu được thêm 1,2 mL H₂O₂ để

giảm mạnh ở môi trường pH base mạnh (pH = 12,0), nguyên nhân là do độ nhớt của dung tăng tăng làm giảm sự tương tác của MB với vật liệu, đồng thời ở pH cao số lượng gốc OH[•] giảm mạnh do phản ứng của ion OH⁻ với H₂O₂ tạo ra O₂ kém hoạt động^[8]:



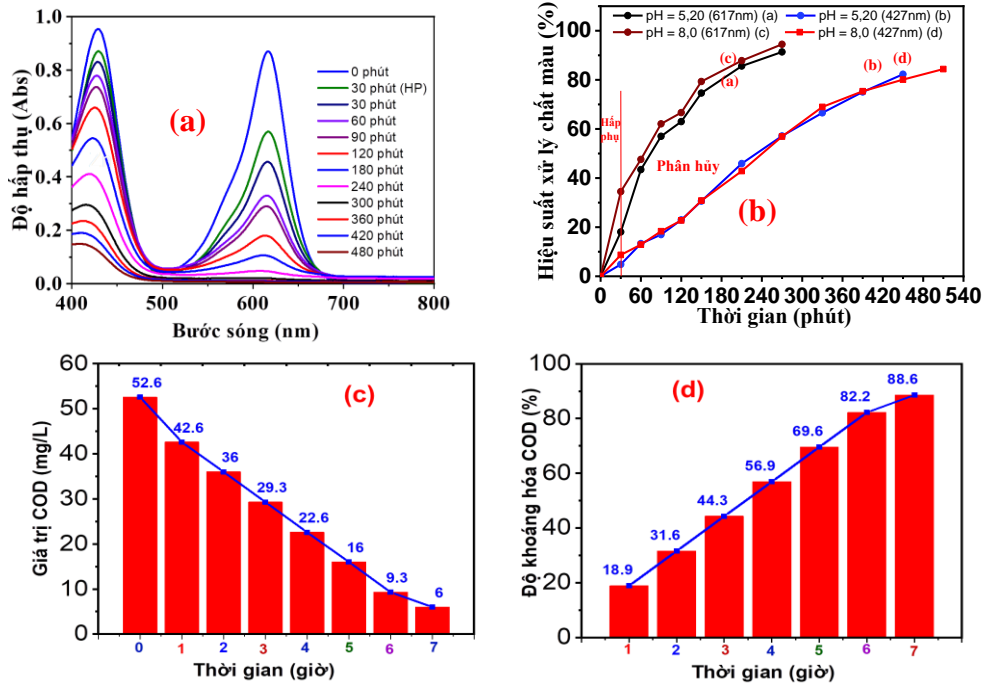
Khảo sát tác nhân bẫy OH•, O2•-, h+ và cơ chế đề xuất phân hủy MB của vật liệu 3CuH

Sử dụng ascobic acid 1 mM làm tác nhân bẫy gốc O₂^{•-}, EDTA 1 mM (ethylene diamine tetra acetic acid) làm tác nhân bẫy lỗ trống h⁺ và Isopropyl alcohol 10 mM làm tác nhân bẫy gốc OH[•] ^[7,8,9,10]. Kết quả khảo sát thu được trên Hình 8a cho thấy rằng hoạt tính quang xúc tác của mẫu vật liệu giảm mạnh khi thêm tác nhân bẫy là Isopropyl alcohol vào hỗn hợp phản ứng. Ngoài ra, EDTA cũng tham gia vào quá trình bẫy lỗ trống h⁺, làm giảm hoạt tính xúc tác của vật liệu. Với kết quả khảo sát này chứng tỏ rằng các gốc hydroxyl OH[•] đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy MB, cùng với vai trò của lỗ trống h⁺ tham gia trực tiếp vào quá trình oxi hóa MB tạo thành các sản phẩm trung gian không màu, cuối cùng tạo ra CO₂ và H₂O. Cơ chế đề xuất cho quá trình phân hủy MB của vật liệu 3CuH được minh họa trên Hình 8b. Kết quả khảo sát này phù hợp với công bố của nhóm tác giả Xiaojiao Yu và cộng sự^[9].

nguyên cứu khả năng phân hủy chất màu và khả năng khoáng hóa các chất hữu cơ trong nước thải bằng mẫu vật liệu 3CuH. Sau 240 phút chiếu sáng, màu xanh của nước thải trong cả hai trường hợp bị biến mất hoàn toàn, dung dịch chuyển sang màu vàng. Các chất màu xanh hấp thụ ở bước sóng khoảng 617 nm, các chất màu vàng hấp thụ ở bước sóng khoảng 427 nm. Hiệu suất phân hủy phẩm màu xanh đạt 91 và 94% sau 240 phút chiếu sáng tại pH = 5,20 và 8,0,

tương ứng. Tuy nhiên, các phẩm màu vàng khá bền trong môi trường nước, hiệu suất phân hủy các phẩm màu vàng chỉ đạt khoảng 84% sau 7 giờ chiếu sáng tại pH = 8,0 (Hình 9a,b). Chỉ số COD của nước thải giảm dần từ 52,6 xuống 6,0 mg/L, đồng thời hiệu suất

khoáng hóa các chất hữu cơ trong nước thải đạt khoảng 88% sau 7 giờ chiếu sáng (Hình 9c,d). Với kết quả khảo sát thu được, có thể nhận thấy rằng mẫu vật liệu 3CuH hoàn toàn có thể ứng dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm trong thực tế.



Hình 9: Phổ UV-Vis của các chất màu trong thành phần nước thải bị phân hủy theo thời gian chiếu sáng tại pH = 8,0 (a), hiệu suất phân hủy phẩm xanh tại bước sóng 617 nm và phẩm vàng tại bước sóng 427 nm (b), Sự thay đổi chỉ số COD theo thời gian (c) và độ khoáng hóa chất hữu cơ theo thời gian (d) của nước thải

Kết luận

Hai mẫu vật liệu H và 3CuH đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Kết quả nghiên cứu đặc trưng cấu trúc của hai mẫu vật liệu bằng các phương pháp vật lý hiện đại đã cho thấy cả hai mẫu vật liệu tổng hợp đều có cấu trúc lớp phiến giống với hydrotalcite, có các ion CO_3^{2-} ở lớp xen giữa. Tuy nhiên, cấu trúc lớp phiến của mẫu 3CuH bị suy giảm khi thay thế đồng hình các ion Cu^{2+} trong mạng lưới bruxit của hydrotalcite. Đồng thời, việc biến tính hydrotalcite bằng các ion Cu^{2+} đã thu được vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình với diện tích bề mặt BET, thể tích mao quản lớn hơn so với mẫu vật liệu H. Đặc biệt là mẫu vật liệu biến tính 3CuH có năng lượng vùng cấm nhỏ hơn nhiều so với mẫu vật liệu H (1,35 và 3,02 eV tương ứng). Các kết quả khảo sát đã chứng tỏ rằng mẫu vật liệu 3CuH có hoạt tính quang xúc tác tốt hơn hẳn so với mẫu vật liệu H khi so sánh khả năng phân hủy của chúng đối với MB ở các nồng độ 10, 25 và 50 ppm. Mẫu 3CuH có thể phân hủy MB với hiệu suất cao ở nồng độ MB 10 ppm và 25 ppm. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu 3CuH được duy trì trong

một khoảng pH rộng từ 4,0 đến 10,0. Tác nhân tham gia vào quá trình phân hủy MB chủ yếu là gốc OH^{\bullet} và lỗ trống h^{+} . Cuối cùng là mẫu vật liệu 3CuH có khả năng xử lý tốt các chất màu xanh và vàng trong nước thải dệt nhuộm chiếu cỏi và có khả năng khoáng hóa các chất hữu cơ trong nước thải với hiệu suất khoáng hóa đạt khoảng 88% sau 7 giờ chiếu sáng.

Tài liệu tham khảo

- Hao Sun, Young-Jung Heo, Ji-Hye Park, Kyong Yop Rhee, and Soo-Jin Park, Nanotechnology Reviews (2020) 1381–1396. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0102>.
- Syamone Somxayasine, Vu Van Nhung, Nguyen Quoc Dung, TNU Journal of Science and Technology 225(9) (2020) 3–10. <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.2840>.
- Phạm Thị Hà Thanh, Nguyễn Quốc Dũng, Lê Thị Phương, Vũ Văn Nhung, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 10 – special issue 1 (2021) 252–258. <https://doi.org/10.51316/jca.2021.135>.

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.044>

4. Van Nhung Vu, Thi Ha Thanh Pham, Maiboun Chanthavong, Tra Huong Do, Thi Hien Lan Nguyen, Quoc Dung Nguyen and Thi Kim Ngan Tran, *Inorganics* 10 (2022) 89. <https://doi.org/10.3390/inorganics10070089>.
5. Van Nhung Vu, Thi Ha Thanh Pham, Quoc Dung Nguyen, Thi Hau Vu, Thi Tu Anh Duong, Thi Hue Tran and Thi Kim Ngan Tran, *Processes* 10 (2022) 1555. <https://doi.org/10.3390/pr10081555>.
6. Nguyen Tien Thao, Le Thi Kim Huyen, *Chemical Engineering Journal* 279 (2015) 840–850. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.05>.
7. Yaxin Zhang, Chenhui Zhang, Zicheng Zhou, Yinsu Wu, Shengtao Xing, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 106178. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106178>.
8. Xin Nie, Guiying Li, Shanshan Li, Yingmei Luo, Wenming Luo, Quan Wan, Taicheng An, *Applied Catalysis B: Environmental* 300 (2022) 120734. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120734>.
9. Xiaojiao Yu, Jie Zhang, Jian Zhang, Jinfen Niu, Jie Zhao, Yuchen Wei, Binghua Yao, *Chemical Engineering Journal* 374 (2019) 316–327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.177>.
10. Mohamed Hammad Elsayed, Taha M. Elmersi, Ahmed M. Abuelela, Ahmed E. Hassan, Ahmed Zaki Alhakemy, Mostafa F. Bakr , Ho-Hsiu Chou, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 115 (2020) 187-197. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.018>.