

CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY RHODAMINE B TRÊN VẬT LIỆU PRUSSIAN BLUE/g-C₃N₄ DƯỚI VÙNG ÁNH SÁNG NHÌN THẤY

Đến tòa soạn 07-07-2022

Phan Thị Thùy Trang, Nguyễn Thị Lan

Khoa Khoa học Tự nhiên – Trường Đại học Quy Nhơn

Email: nguyenthilan@qnu.edu.vn

SUMMARY

FACTORS AFFECTING THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF RHODAMINE B ON PRUSSIAN BLUE/g-C₃N₄ UNDER VISIBLE LIGHT

Rhodamine B can be degraded using Prussian blue/g-C₃N₄ as a photo-Fenton-like reagent under visible light. In this research, factors affecting the photocatalytic degradation of rhodamine B, including initial rhodamine B concentration, H₂O₂ dosage, light source intensity, and light source, were investigated. The results showed that the degradation of rhodamine B occurred with a suitable concentration of H₂O₂ (0,02 mol/L) and achieved the highest efficiency of 93,93% after 60 minutes under visible light irradiation. Our research results in a breakthrough in the field of photo-Fenton and greatly advances the practical utility of this method for environmental applications.

Keywords: Prussian blue/g-C₃N₄, rhodamine B, photo-Fenton, H₂O₂.

1. GIỚI THIỆU

Hiện nay, các ngành công nghiệp như dệt may, da và thực phẩm thải ra một lượng lớn các chất thải ô nhiễm độc hại đến nguồn nước tự nhiên ảnh hưởng đến sức khỏe, sinh hoạt của con người và sinh vật [1]. Đáng chú ý, các nhóm thuốc nhuộm tổng hợp gồm cấu trúc mang màu gây ra các vấn đề nghiêm trọng đối với cả động thực vật [2]. Đặc biệt, thuốc nhuộm rhodamine B (RhB) là yếu tố gây ra độc tố thần kinh, gây đột biến, ung thư và kích ứng da, mắt và đường hô hấp [3]. Do đó, việc loại bỏ thuốc nhuộm hữu cơ khó phân hủy trong môi trường nước thải là một trong những vấn đề quan trọng trong xử lý môi trường. Để giải quyết được vấn đề này, có nhiều phương pháp khác nhau được sử dụng như: hấp phụ, phân hủy sinh học và xúc tác quang [4-6]. Đã có nhiều công trình nghiên cứu của các nhóm tác giả đã sử dụng

các phương pháp để xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy trong môi trường nước [7, 8]. Trong số các phương pháp này, quá trình quang Fenton xúc tác là một trong những phương pháp mang lại triển vọng nhất để xử lý nước thải do hiệu quả cao, bền vững và không độc hại [9]. Tính năng quan trọng của quang xúc tác là sử dụng các chất xúc tác quang bán dẫn. Vì chất bán dẫn quang xúc tác là một loại vật liệu quang xúc tác có các tính chất tốt, mang lại hiệu quả cao trong vấn đề xử lý môi trường thông qua việc sử dụng năng lượng ánh sáng mặt trời [10]. Trong số các chất bán dẫn nổi lên là g-C₃N₄. g-C₃N₄ là một vật liệu hai chiều (2D) được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực xúc tác, có năng lượng vùng cấm thích hợp (2,7 eV), có nhiều trong tự nhiên và tính ổn định hóa học tốt [11]. Tuy nhiên, hiệu suất xúc tác của g-C₃N₄ còn thấp do hiệu suất tạo điện tích

thấp và tốc độ truyền điện tích chậm. Do vậy, đã có nhiều nỗ lực lớn để cải thiện hoạt tính quang xúc tác của g-C₃N₄ bằng cách kết hợp với các chất khác để tạo thành composite. Theo nghiên cứu của nhóm tác giả Cẩm và cộng sự [12] đã tổng hợp vật liệu composite BiVO₄/Ta₂O₅/g-C₃N₄ dùng để xử lý chất màu RhB. Hiệu quả xử lý RhB đạt 90,27% sau 90 phút dưới vùng ánh sáng khả kiến.

Prussian blue (PB), một hợp chất pigment xanh đậm, là một hỗn hợp hóa trị kim loại chuyển tiếp hexacyanoferrates (Fe^{III}₄[Fe^{II}(CN)₆]₃.nH₂O). PB và các hợp chất tương tự (các hợp chất kim loại khác hexacyano) được sử dụng rộng rãi trong điện hóa, sinh hóa, y sinh và trường điện từ [13]. Với sự kết hợp giữa PB và g-C₃N₄ sẽ đẩy nhanh quá trình chuyển điện tích và tăng cường hoạt tính xúc tác của vật liệu.

Do vậy, trong nghiên cứu này, RhB được thử nghiệm phân hủy quang xúc tác bằng tổ hợp PB trên nền g-C₃N₄ dưới bức xạ của vùng ánh sáng nhìn thấy. Bên cạnh đó, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình quang xúc tác được khảo sát như: nồng độ RhB ban đầu, cường độ chiếu sáng, nồng độ dung dịch H₂O₂ và nguồn sáng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, vật liệu

Các vật liệu, hóa chất sử dụng cho nghiên cứu này gồm: sodium ferrocyanide decahydrate (Na₄Fe(CN)₆, ≥ 99%), hydrochloric acid (HCl, ~37%), urea (CO(NH₂)₂, ≥ 99%), rhodamine B (RhB), H₂O₂ 30% của Sigma-Aldrich được sử dụng trực tiếp mà không phải qua các quá trình tinh chế.

2.2. Ảnh hưởng của nồng độ RhB ban đầu

Cho lượng xúc tác PB/g-C₃N₄ là 0,05 g vào 100 mL dung dịch RhB với các nồng độ khác nhau lần lượt là 30 mg/L, 40 mg/L và 50 mg/L. Hỗn hợp được khuấy trong bóng tối với thời gian là 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ, sau đó bổ sung một lượng H₂O₂ vào dung dịch và được chiếu sáng bằng đèn sợi đốt công suất 60 W. Cứ sau 10 phút phản ứng, hút lấy khoảng 6 mL dung dịch đem đi li tâm sau đó lọc bỏ chất rắn. Dung dịch thu được sau khi lọc bỏ chất rắn đem đi đo mật độ quang trên máy UV-Vis

CE-2011 để xác định giá trị nồng độ của RhB sau mỗi thời gian phản ứng. Độ chuyển hóa của quá trình phân hủy RhB được tính theo công thức:

$$H = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100\%$$

Trong đó, C_o và C_t tương ứng với nồng độ RhB ban đầu sau khi đạt cân bằng hấp phụ và nồng độ RhB tại thời điểm t.

2.3. Ảnh hưởng của lượng H₂O₂

Cho lượng xúc tác PB/g-C₃N₄ là 0,05 g vào 100 mL dung dịch RhB với các nồng độ 30 mg/L. Hỗn hợp được khuấy trong bóng tối với thời gian là 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ, sau đó bổ sung một lượng H₂O₂ lần lượt là 0,005 mol/L; 0,01 mol/L; 0,015 mol/L; 0,02 mol/L; 0,025 mol/L và 0,03 mol/L vào dung dịch và được chiếu sáng bằng đèn sợi đốt công suất 60 W. Cứ sau 10 phút phản ứng, hút lấy khoảng 6 mL dung dịch được đem đi li tâm sau đó lọc bỏ chất rắn. Dung dịch thu được sau khi lọc bỏ chất rắn đem đi đo mật độ quang trên máy UV-Vis CE-2011 để xác định được giá trị nồng độ của RhB sau mỗi thời gian phản ứng.

2.4. Ảnh hưởng của cường độ nguồn sáng

Cường độ nguồn sáng liên quan trực tiếp đến số lượng photon cũng nhưng mức năng lượng cung cấp cho quá trình phản ứng của hệ quang xúc tác. Vì vậy, quá trình phân hủy RhB được thử nghiệm với các loại đèn có các cường độ khác nhau là: 220V – 40W, 220V – 60W và 220V – 100W. Quá trình phản ứng được thực hiện như ở mục 2.2 với lượng xúc tác là 0,05 g PB/g-C₃N₄ trong 100 mL dung dịch RhB có nồng độ là 30 mg/L, lượng H₂O₂ là 0,02 mol/L.

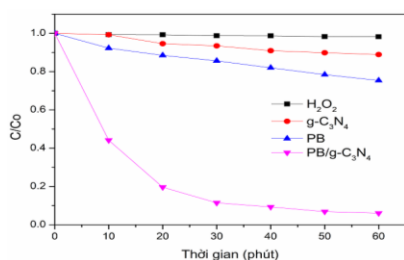
2.5. Ảnh hưởng của nguồn sáng

Trong nghiên cứu này, các nguồn sáng được khảo sát là: ánh sáng mặt trời tự nhiên, đèn LED 220V – 30W, đèn sợi đốt 220V – 60W và đèn Xenon 220V – 30W. Quá trình phản ứng được thực hiện như ở mục 2.2 với lượng xúc tác là 0,05 g PB/g-C₃N₄ trong 100 mL dung dịch RhB có nồng độ là 30 mg/L, lượng H₂O₂ là 0,02 mol/L.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu

Hoạt tính xúc tác quang Fenton của các mẫu vật liệu phân hủy RhB dưới vùng ánh sáng khả kiến được thể hiện trong Hình 1.



Hình 1. Hoạt tính xúc tác quang Fenton của các vật liệu $H_2O_2 + Vis$, $g-C_3N_4 + Vis$, PB + Vis và PB/ $g-C_3N_4 + H_2O_2 + Vis$ phân hủy RhB dưới vùng ánh sáng khả kiến

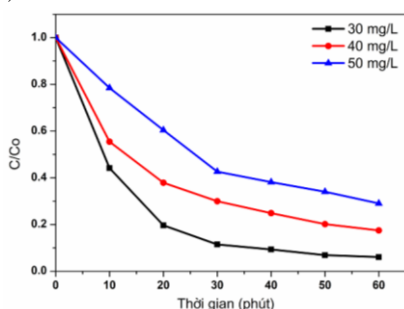
Như quan sát ở Hình 1 cho thấy sự phân hủy RhB dưới phản ứng quang oxy hóa của $H_2O_2 + Vis$, $g-C_3N_4 + Vis$, PB + Vis là không đáng kể. Trong khi đó, với sự kết hợp của pha PB và $g-C_3N_4$ tạo vật liệu composite đã tăng cường đáng kể hiệu quả xúc tác quang Fenton phân hủy RhB dưới vùng ánh sáng khả kiến với hiệu suất lên đến hơn 93% sau 60 phút chiếu sáng.

3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xúc tác quang Fenton

3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ RhB ban đầu

Kết quả phân tích ảnh hưởng của nồng độ RhB ban đầu đến hiệu quả quá trình quang xúc tác phân hủy RhB được trình bày ở Hình 2.

Theo quan sát ở Hình 2, khi nồng độ ban đầu dung dịch RhB tăng thì phần trăm phân hủy chất màu của vật liệu xúc tác giảm. Ở nồng độ RhB 30 mg/L, hiệu suất đạt cao nhất là 93,93 % sau 60 phút chiếu sáng. Tuy nhiên, khi nồng độ RhB tăng lên 40 mg/L và 50 mg/L thì hiệu suất giảm tương ứng với các giá trị 82,53 và 70,96 %.



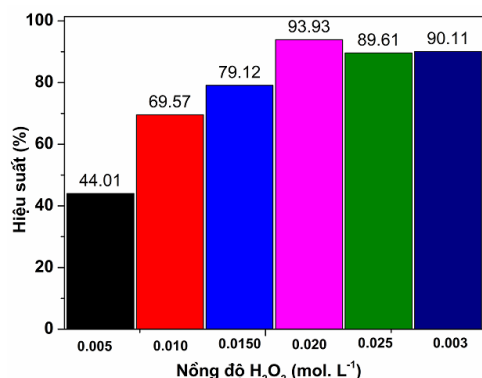
Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch RhB ban đầu đến quá trình quang phân hủy RhB trên xúc tác PB/ $g-C_3N_4$

Điều này được giải thích dựa vào hai lí do chính: thứ nhất, khi nồng độ ban đầu RhB tăng

lên, nhiều phân tử chất màu hữu cơ hấp phụ trên bề mặt vật liệu dẫn đến che lấp các tâm hoạt động trên bề mặt chất bán dẫn làm giảm số lượng gốc tự do tạo ra, do đó ảnh hưởng tiêu cực đến hoạt động quang xúc tác. Hơn nữa, sự tồn tại lượng lớn RhB có thể gây ra hiệu ứng cạnh tranh giữa chúng cho các vị trí hấp phụ và tâm xúc tác giới hạn trên vật liệu dẫn đến ức chế sự phân hủy chất màu [14, 15]. Thứ hai, khi nồng độ RhB tăng thì càng nhiều phân tử hữu cơ này tích tụ trên bề mặt vật liệu tạo ra những lớp dày có màu của RhB trong dung dịch, gây ra hiện tượng che sáng, làm cản trở ánh sáng xuyên qua dung dịch đi sâu đến tiếp xúc với bề mặt xúc tác [16]. Từ kết quả phân tích trên, chúng tôi chọn nồng độ ban đầu RhB 30 mg/L là thích hợp đối với việc xử lí chất màu hữu cơ trong nước thải của vật liệu PB/ $g-C_3N_4$.

3.2.2. Ảnh hưởng của lượng H_2O_2

Kết quả phân tích ảnh hưởng của lượng H_2O_2 đến hiệu quả quá trình quang xúc tác phân hủy RhB được trình bày ở Hình 3.



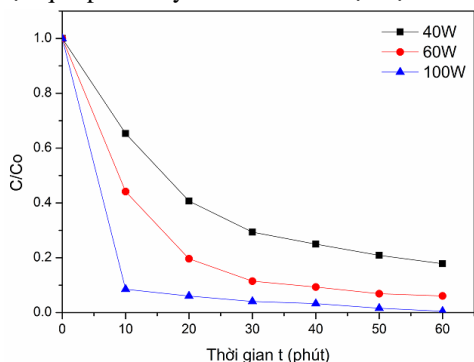
Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch H_2O_2 đến quá trình quang phân hủy RhB trên xúc tác PB/ $g-C_3N_4$

Kết quả trình bày trên Hình 3 cho thấy, khi tăng nồng độ của dung dịch H_2O_2 0,005 đến 0,030 mol/L kết quả cho thấy rằng hiệu suất phân hủy quang Fenton của RhB tăng đều đặn khi tăng liều lượng H_2O_2 và đạt đến giá trị lớn nhất là 93,93% tương ứng với 0,020 mol/L (200 μ L) H_2O_2 . Sau đó, khi nồng độ H_2O_2 tăng nữa thì hiệu suất phân hủy RhB giảm. Điều này có thể do khi liều lượng cao của H_2O_2 có thể làm giảm hoạt tính quang xúc tác bằng cách loại bỏ các tác động của các gốc tự do [17].

3.2.3. Ảnh hưởng của cường độ nguồn sáng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của cường độ nguồn sáng đến hiệu quả quá trình quang xúc phân hủy RhB được trình bày ở Hình 4.

Kết quả ở Hình 4 cho thấy, cùng với sự tăng cường độ đèn chiếu sáng, hiệu quả phân hủy RhB của mẫu cũng tăng dần. Điều này cho thấy khi tăng cường độ chiếu sáng, về bản chất đã làm tăng số lượng photon cung cấp vào hệ phản ứng hay nói cách khác, năng lượng cung cấp cho việc kích thích electron từ vùng hóa trị lên vùng dẫn cũng tăng. Điều đó tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phân tách cặp electron – lỗ trống quang sinh tạo ra nhiều gốc tự do hơn làm tăng cường hiệu quả quang xúc tác của vật liệu [18]. Bên cạnh đó, khi tăng cường độ đèn, độ rọi của chùm photon đi vào lòng dung dịch cũng tăng lên đáng kể nghĩa là cường độ đèn càng cao, càng có nhiều photon tiến sâu vào bên trong lớp dung dịch và tiếp cận được với bề mặt xúc tác, do đó làm tăng cường khả năng tạo thành gốc tự do làm tăng hiệu quả phân hủy chất màu của vật liệu.

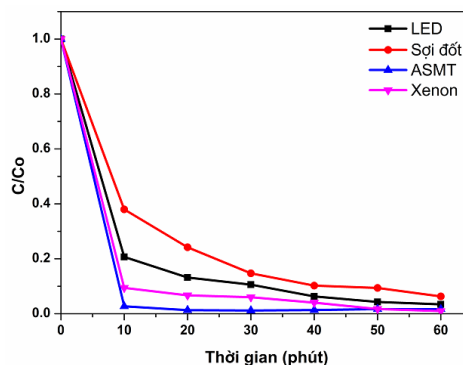


Hình 4. Ảnh hưởng của cường độ nguồn sáng đến quá trình quang phân hủy RhB trên xúc tác $PB/g-C_3N_4$

3.2.4. Ảnh hưởng của nguồn sáng

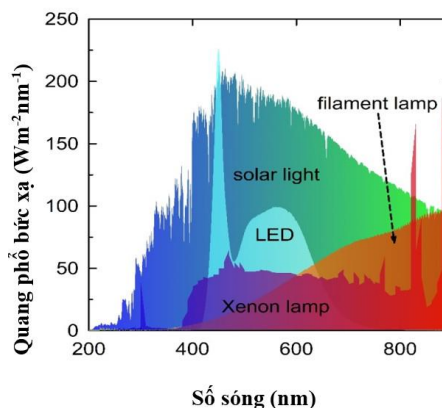
Quan sát Hình 5 cho thấy đèn dây tóc chỉ thực hiện hiệu suất suy giảm RhB là 62,0% sau 10 phút phản ứng trong khi các giá trị này của đèn LED 30 W, đèn Xenon 30 W và ánh sáng mặt trời tự nhiên tương ứng là 79,3%, 84,0% và 90,6 %. Sự gia tăng hiệu suất quang Fenton của vật liệu $PB/g-C_3N_4$ dưới các nguồn sáng khác nhau có thể là do phạm vi năng lượng của photon được phân phối từ các loại đèn này. Điều này được thể hiện rõ trên Hình 6.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nguồn sáng đến hiệu quả quá trình quang xúc phân hủy RhB được trình bày ở Hình 5.



Hình 5. Ảnh hưởng của nguồn sáng đến quá trình quang phân hủy RhB trên xúc tác $PB/g-C_3N_4$

Theo Hình 6, quang phổ ánh sáng của đèn dây tóc tập trung cao độ từ vùng nhìn thấy đỏ đến vùng hồng ngoại gần, không thích hợp để kích hoạt chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm lớn của $g-C_3N_4$. Hàm lượng thấp của các photon liên quan đến vùng màu xanh lam là đủ để tăng tốc quang Fenton với hiệu suất chấp nhận được. Trong khi đó, các nguồn sáng còn lại bao gồm thành phần cao của các photon tia UV và ánh sáng xanh có năng lượng cao hơn giá trị độ rộng vùng cấm của $g-C_3N_4$ (2,7 eV). Điều này tạo ra nhiều cặp electron - lỗ trống hơn và thúc đẩy hiệu quả phản ứng quang Fenton trên các vị trí hoạt động của PB.



Hình 6. Phổ ánh sáng của các nguồn chiếu xạ khác nhau của mẫu $PB/g-C_3N_4$

4. KẾT LUẬN

Quá trình quang xúc phân hủy RhB trong môi trường nước có hiệu quả cao khi sử dụng vật liệu composit $PB/g-C_3N_4$ dưới vùng ánh

sáng khả kiến. Các kết quả cho thấy, với lượng xúc tác PB/g-C₃N₄ là 0,05 g trong môi trường trung tính, quá trình quang xúc tác phân hủy RhB nồng độ 30 mg/L đạt hiệu suất 93% sau 60 phút chiếu sáng với đèn sợi đốt 60W-220V, lượng H₂O₂ thích hợp là 0,02 mol/L. Bên cạnh đó, với nguồn ánh sáng mặt trời thì hiệu suất phân hủy RhB đạt đến 90,6% chỉ sau 10 phút chiếu sáng. Các kết quả nghiên cứu này thể hiện rõ hơn về quá trình quang Fenton xúc tác phân hủy chất màu RhB trên xúc tác PB/g-C₃N₄ để từ đó có thể đưa ra những điều kiện thích hợp hơn vào ứng dụng xử lý môi trường nước

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện trong khuôn khổ đề tài khoa học công nghệ cấp cơ sở của Trường Đại học Quy Nhơn với mã số T2022.751.07.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Banazadeh, H. Salimi, M. Khaleghi, S. Shafiei-Haghighi (2016), "Highly efficient degradation of hazardous dyes in aqueous phase by supported palladium nanocatalyst—a green approach", *J. Environ. Chem. Eng.* 4, tr. 2178–2186.
2. M. Matouq, Z. Al-Anber, N. Susumu, T. Tagawa, H. Karapanagioti (2014), "The kinetic of dyes degradation resulted from food industry in wastewater using high frequency of ultrasound", *Sep. Purif. Technol.* 135, tr. 42–47.
3. R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith (1982), "A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes", *Mutat. Res. Genet. Toxicol.* 98, tr. 101–243.
4. Y. Dong, C. Yi, S. Yang, J. Wang, P. Chen, X. Liu, W. Du, S. Wang, B.-F. Liu (2019), "A substratefree graphene oxide-based micromotor for rapid adsorption of antibiotics", *Nanoscale.* 11, tr. 4562–4570.
5. I. Pala-Ozkok, E. Ubay-Cokgor, D. Jonas, D. Orhon (2019), "Kinetic and microbial response of activated sludge community to acute and chronic exposure to tetracycline", *J. Hazard. Mater. Horiz.* 367, tr. 418–426.
6. S. Adhikari, S. Selvaraj, D.-H. Kim (2019), "Construction of heterojunction photoelectrode via atomic layer eposition of Fe₂O₃ on Bi₂WO₆ for highly efficient photoelectrochemical sensing and degradation of tetracycline", *Appl. Catal. B Environ.* 244, tr. 11–24.
7. Thuan Van Tran, Dai-Viet N Vo, Duyen Thi Cam Nguyen, Yern Chee Ching, Ngoc Tung Nguyen, Quang Trung Nguyen (2022), "Effective mitigation of single-component and mixed textile dyes from aqueous media using recyclable graphene-based nanocomposite", *Environ Sci Pollut Res Int.* 29, tr. 32120–32141.
8. Vu Thi Kim Thanh, Pham Thi Khanh Ly, Nguyen Quang Trung, Chu Ngoc Chau, Nguyen Manh Ha, Nguyen Minh Phuong, Le Tuan Anh, Le Thi Thanh Thuy, Nguyen Van Noi, Nguyen Dinh Bang (2013), "Study on degradation of pesticides using iron and carbon co-doped titanium dioxide catalyst", *Vietnam Journal of Chemistry.* 51, tr. 627–631.
9. H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu, X. Wang (2014), "Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances", *Chem. Soc. Rev.* 43, tr. 5234–5244.
10. Z. Guo, J. Wei, B. Zhang, M. Ruan, Z. Liu (2020), "Construction and photoelectrocatalytic performance of TiO₂/BiVO₄ heterojunction modified with cobalt phosphate", *J. Alloys & Comp.* 821, tr. 153225.

11. Darabdhara G, Boruah PK, Das MR (2019), "Colorimetric determination of glucose in solution and via the use of a paper strip by exploiting the peroxidase and oxidase mimicking activity of bimetallic Cu-Pd nanoparticles deposited on reduced graphene oxide, graphitic carbon nitride, or MoS₂ nanosheets", *Microchim Acta*. 186.
12. Mai Huỳnh Thanh Tùng, Nguyễn Thị Phương Lê Chi, Nguyễn Thị Diệu Cẩm (2020), "Tổng hợp vật liệu xúc tác quang composit BiVO₄/Ta₂O₅/g-C₃N₄ nhằm ứng dụng phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm", *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*. 25, tr. 62-67.
13. Johansson, A., Widenkvist, E., Lu, J., Boman, M., Jansson, U. (2005), "Fabrication of HighAspect-Ratio Prussian Blue Nanotubes Using a Porous Alumina Template", *Nano Letters* 5, tr. 1603-1606.
14. So C. M., Cheng M. Y., Yu J. C., and Wong P. K. (2002), "Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation", *Chemosphere*. 46, tr. 905-912.
15. M., Muruganandham M. and Swaminathan (2006), "TiO₂-UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters", *Journal of Hazardous Materials B*. 135, tr. 78-86.
16. Li W., Guo C., Su B., and Xu J. (2012), "Photodegradation of four fluoroquinolone compounds by titanium dioxide under simulated solar light irradiation", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 87, tr. 643-650.
17. al., D. Saha et (2018), "Influence of hydrogen peroxide in enhancing photocatalytic activity of carbon nitride under visible light: An insight into reaction intermediates", *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6, tr. 4927-4936.
18. M. A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi (2006), "Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst", *J. Hazard.Mater.* B133, tr. 226-232.