

Đánh giá hoạt tính quang xúc tác phân hủy của sợi than hoạt tính phủ magie aminoclay-titan dioxit (MgAC-TiO₂/ACF) đối với xanh malachite

Nguyễn Ngọc Thanh

Viện Kỹ thuật Công nghệ cao NTT, Đại học Nguyễn Tất Thành
 thanhnn@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Sợi than hoạt tính phủ magie aminoclay-titan dioxit (MgAC-TiO₂/ACF) đã được tác giả tổng hợp và được chứng minh có hoạt tính quang xúc tác phân hủy đối với xanh methylen ở nồng độ 10 ppm [1]. MgAC-TiO₂/ACF trong bài báo được tổng hợp lại từ (3-Aminopropyl) triethoxysilane, etanol, magie clorua ngâm nước, tetrabutyl titanate và vải than hoạt tính, sau đó được đánh giá hiệu suất quang xúc tác phân hủy đối với xanh malachite ở các nồng độ khác nhau. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy của MgAC-TiO₂/ACF (kích thước 1 cm × 1 cm) đối với xanh malachite ở các nồng độ 10 ppm, 12,5 ppm và 15 ppm được khảo sát bằng cách thu mẫu sau mỗi 20 phút kể từ lúc hệ MgAC-TiO₂/ACF trong xanh malachite đạt cân bằng hấp phụ và được chiếu tia cực tím 365 nm. Sự giảm nồng độ của xanh malachite thể hiện bằng sự thay đổi cường độ đỉnh hấp thụ quang cực đại tại bước sóng 618 nm. MgAC-TiO₂/ACF được chứng minh là có hoạt tính quang xúc tác phân hủy xanh malachite dưới sự chiếu tia cực tím 365 nm. Hiệu suất quang xúc tác bị ảnh hưởng nghịch bởi nồng độ của xanh malachite. Hiệu suất quang xúc tác phân hủy xanh malachite của MgAC-TiO₂/ACF (1 cm × 1 cm) ở các nồng độ 10 ppm, 12,5 ppm và 15 ppm lần lượt là 27,36 %, 5,34 % và 0,82 %.

Nhận 06.12.2020
 Được duyệt 18.12.2020
 Công bố 30.12.2020

Từ khóa
 aminoclay,
 quang xúc tác,
 titan dioxit,
 xanh malachite

© 2020 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Đặt vấn đề

Titan dioxit (TiO₂) là một oxit kim loại bán dẫn, được dùng như chất quang xúc tác thông dụng nhờ những đặc tính nổi trội như hoạt tính quang xúc tác và tính bền quang cao, thể oxi hóa mạnh, và không độc hại [2]. Vật liệu này có những ứng dụng tiềm năng trong khử nhiễm môi trường đối với nhiều loại chất hữu cơ, vi khuẩn, virus, nấm, tảo, và tế bào ung thư trong pha khí và pha lỏng [3,4], nhưng vẫn có những hạn chế nhất định trong ứng dụng thực tế khi sử dụng TiO₂ dạng bột hoặc hạt nano như:

- Khó tách TiO₂ khỏi môi trường phản ứng;
- Khó ứng dụng huyền phù TiO₂ trong các quá trình liên tục [5];
- Nguy cơ gây ô nhiễm thứ cấp khi các hạt bị phân tán;
- Khả năng hấp phụ kém với nhiều chất;
- Sự cần thiết của quá trình khuếch tán phân tử chất ô nhiễm đến các vị trí hoạt động;
- Sự tái tổ hợp của điện tử - lỗ trống cần được ngăn chặn để

quá trình quang xúc tác diễn ra hiệu quả [6-8].

TiO₂ kết hợp là một lựa chọn phù hợp để giải quyết các vấn đề này. Trong số các chất nền, sợi than hoạt tính (activated carbon fiber, ACF) thường được sử dụng làm chất mang xúc tác cho các mục đích khác nhau vì đây là loại vật liệu carbon xốp mịn với sự phân bố kích cỡ lỗ vi xốp đồng đều hơn và thể tích lỗ xốp lớn hơn so với than hoạt tính dạng hạt [9-11]. Mặc dù có khả năng hấp phụ hiệu quả nhiều chất bị hấp phụ nhờ vào diện tích bề mặt riêng rất lớn, bản thân ACF vẫn không thể phân hủy các chất này [6].

Các silicat lớp chức hóa bằng aminopropyl (gọi tắt là aminoclay) là một trong những loại vật liệu “clay-mimicking” (tạm dịch: “bắt chước đất sét” với những ưu điểm: khả năng hấp phụ cao, khả năng phân tán tốt trong nước và xếp chồng trong dung môi phân cực kém [12], nhiều nhóm chức và kích thước hạt có thể kiểm soát được [13], sự hòa tan của aminoclay diễn ra ở một khoảng pH rộng [14]. Aminoclay được mô tả có cấu trúc là các cation kim loại ở trung tâm, bắt cặp (tỉ lệ 1 : 1 thành cấu trúc bát diện đôi)

hoặc xen kẽ với nhóm chức amino theo (tỉ lệ 2 : 1 thành cấu trúc bát diện ba) bằng liên kết cộng hóa trị [13]. Magie aminoclay (MgAC) đã được nghiên cứu để ứng dụng trong xử lý chất ô nhiễm [15-18] và làm chất nền hoặc bản mẫu cho sự phát triển của hạt nano [19].

Để khắc phục nhược điểm của mỗi loại vật liệu và xử lý triệt để chất bị hấp phụ, TiO_2 có thể kết hợp với các chất hấp phụ như ACF hay aminoclay để phân hủy các chất dưới sự chiếu tia cực tím [2,6,7,11]. MgAC- TiO_2 /ACF đã được tác giả tổng hợp và chứng minh có hiệu suất quang xúc tác phân hủy cao đối với xanh methylen ở nồng độ 10 ppm dưới sự chiếu tia cực tím 365 nm [1]. Trong nghiên cứu này, MgAC- TiO_2 /ACF được tổng hợp lại từ các vật liệu được cung cấp tại Việt Nam thông qua phản ứng sol-gel đơn giản và khả năng quang xúc tác phân hủy xanh malachite của vật liệu được đánh giá ở các nồng độ xanh malachite khác nhau.

2 Vật liệu và phương pháp

2.1 Vật liệu

Các hóa chất (3-Aminopropyl) triethoxysilane và tetrabutyl titanate (Sigma-Aldrich, Mỹ), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Xilong, Trung Quốc), magie clorua ngậm nước ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Xilong, Trung Quốc), nước khử ion, vải than hoạt tính (ACF) (COCO AC, Việt Nam), và xanh malachite (Xilong, Trung Quốc) được dùng trong chế tạo vật liệu và thí nghiệm kiểm tra hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được tạo thành.

2.2 Tổng hợp MgAC- TiO_2 /ACF

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong etanol 95 % v/v theo tỉ lệ 4,2 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong 100 mL etanol. (3-Aminopropyl) triethoxysilane được thêm vào dung dịch trên theo tỉ lệ 2,6 mL trong 100 mL dung dịch, khuấy liên tục trong 8 giờ. Huyền phù tạo thành được li tâm để thu chất lắng, đem chất lắng sấy khô ở nhiệt độ 40 °C. Chất rắn màu trắng (MgAC) thu được sau khi sấy được nghiền mịn. Để tổng hợp MgAC- TiO_2 /ACF, 0,75 g bột MgAC được hòa tan trong 100 mL etanol 95 % v/v, sau đó 2,6 mL tetrabutyl titanate được thêm vào. Huyền phù được khuấy đều trong 10 phút trước khi 50 μL nước khử ion được thêm vào và khuấy liên tục trong 12 giờ để quá trình thủy phân và giã hóa xảy ra. Miếng sợi than hoạt tính (ACF) với kích thước 5 cm \times 5 cm được ngâm trong gel tạo thành trong 5 phút, lấy ra và để khô trong không khí, sau đó phủ MgAC- TiO_2 một lần nữa. Miếng ACF sau khi phủ MgAC- TiO_2 được sấy ở nhiệt độ 60 °C và nung trong không khí ở nhiệt độ 350 °C trong 3 giờ trong lò nung ELF 11/6B (Carbolite Gero, Anh).

2.3 Đánh giá khả năng quang xúc tác phân hủy xanh malachite của MgAC- TiO_2 /ACF

Hoạt tính quang xúc tác phân hủy xanh malachite ở các nồng độ 10 ppm, 12,5 ppm và 15 ppm của vật liệu MgAC-

TiO_2 /ACF được đánh giá. Thí nghiệm quang xúc tác phân hủy xanh malachite (pH \approx 6,5) được tiến hành trong điều kiện khuấy liên tục với tốc độ 120 rpm, nhiệt độ khoảng 28 °C, bể phản ứng là đĩa petri thủy tinh ($\text{Ø}150 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$) chứa 100 mL dung dịch xanh malachite, mẫu vật liệu trong mỗi phản ứng có kích thước 1 cm \times 1 cm. Hệ thống được chiếu tia cực tím có bước sóng 365 nm bằng đèn tia cực tím HZT-1101B-1130B (Shenzhen Huazhitai Technology, Trung Quốc). Trước khi chiếu xạ, mẫu vật liệu được ngâm trong dung dịch xanh malachite đặt trong tối đến khi đạt cân bằng hấp phụ. Dung dịch xanh malachite được thu mẫu vào thời điểm đạt cân bằng hấp phụ và ở mỗi mốc 20 phút khi chiếu tia cực tím. Sau thời gian chiếu xạ 120 phút, các mẫu dung dịch xanh malachite được li tâm (10.000 rpm) để loại bỏ cặn và đo độ hấp thụ tại bước sóng 618 nm bằng máy đo quang phổ UV/VIS 736501 Genova Plus (Jenway, Anh). Để loại trừ ảnh hưởng của sự hấp phụ xanh malachite của ACF, thí nghiệm trong tối được tiến hành tương tự nhưng không chiếu tia cực tím.

Hiệu suất xử lý xanh malachite được dựa trên sự suy giảm nồng độ của xanh malachite trong mẫu thể hiện bằng sự thay đổi cường độ đỉnh hấp thụ quang cực đại tại bước sóng 618 nm. Hiệu suất xử lý xanh malachite tổng (E_{xt}) được tính theo công thức sau:

$$E_{xt} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \% \quad (1)$$

trong đó C_0 và C lần lượt là nồng độ tại thời điểm bắt đầu (thời điểm đạt cân bằng hấp phụ) và nồng độ tại thời điểm kết thúc thí nghiệm.

Hiệu suất hấp phụ trong tối (E_{hptt}) của MgAC- TiO_2 /ACF trong thí nghiệm được tính theo công thức sau:

$$E_{hptt} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \% \quad (2)$$

Hiệu suất quang xúc tác phân hủy xanh malachite (E_{xt}) của MgAC- TiO_2 /ACF được tính theo công thức sau:

$$E_{xt} = E_{xt} - E_{hptt} \quad (3)$$

trong đó E_{xt} là hiệu suất xử lý tổng được tính theo công thức (1) và E_{hptt} là hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức (2).

3 Kết quả và thảo luận

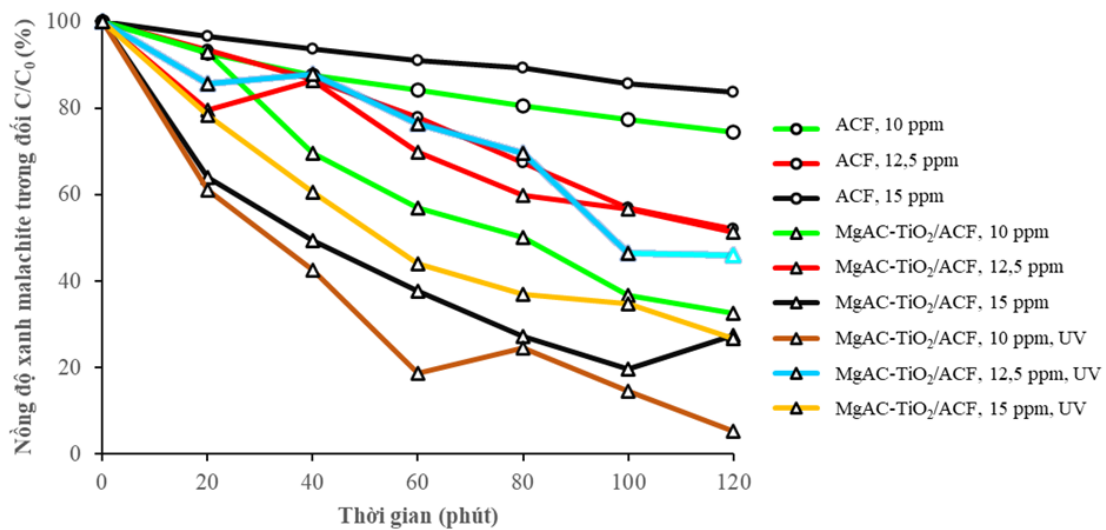
Sau khi ngâm miếng ACF (5 cm \times 5 cm) trong gel MgAC- TiO_2 và nung trong không khí ở 350 °C trong 3 giờ, khối lượng MgAC- TiO_2 cố định trên ACF (5 cm \times 5 cm) là $(50,2 \pm 2,9)$ mg.



Hoạt tính quang xúc tác phân hủy xanh malachite trong nước của MgAC-TiO₂/ACF được khảo sát bằng phương pháp gián đoạn. Hình 1 thể hiện sự thay đổi nồng độ tương đối của xanh malachite theo thời gian sau khi các dung dịch đạt cân bằng hấp phụ. Nồng độ tương đối của xanh malachite còn lại trong các dung dịch chứa mẫu MgAC-TiO₂/ACF sau 120 phút chiếu tia cực tím đều thấp hơn so với các dung dịch chứa ACF và MgAC-TiO₂/ACF trong tối. Điều đó cho thấy MgAC-TiO₂/ACF thể hiện hoạt tính quang xúc tác phân hủy xanh malachite ở các nồng độ 10 ppm, 12,5 ppm và 15 ppm. Bằng việc thay đổi nồng độ xanh malachite ban đầu từ 10 ppm đến 15 ppm khi lượng chất xúc tác không thay đổi, ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến tốc độ quang xúc tác phân hủy được xác định (Hình 1, Bảng 1). Ở nồng độ xanh malachite thấp nhất (10 ppm), MgAC-TiO₂/ACF thể hiện

hiệu suất xử lý tổng cao nhất (94,76 %) và hoạt tính quang xúc tác cao nhất (27,36 %) sau 120 phút chiếu tia cực tím (Bảng 1). Hiệu suất quang xúc tác bị ảnh hưởng nghịch bởi nồng độ của chất nhuộm. Ảnh hưởng nghịch này có thể giải thích như sau:

- Khi nồng độ chất nhuộm tăng, sự hấp phụ cân bằng của thuốc nhuộm trên các vị trí hoạt động ở bề mặt chất xúc tác tăng lên, sự hấp phụ H₂O hoặc OH⁻ trên cùng vị trí bị ảnh hưởng, nghĩa là tốc độ hình thành gốc tự do cần thiết cho quá trình phân hủy thấp hơn;
- Theo định luật Beer - Lambert, khi nồng độ ban đầu của chất nhuộm tăng, độ dài đường đi của các photon giảm, dẫn đến sự hấp phụ photon lên bề mặt chất xúc tác kém hơn, hệ quả là tốc độ và hiệu suất quang xúc tác phân hủy thấp hơn [20].



Hình 1 Sự thay đổi nồng độ tương đối của xanh malachite theo thời gian trong thí nghiệm đánh giá hoạt tính quang xúc tác của MgAC-TiO₂/ACF (kích cỡ mẫu 1 cm × 1 cm, pH = 6,5)

Bảng 1 Hiệu suất xử lý xanh malachite của ACF và MgAC-TiO₂/ACF trong tối và khi chiếu tia cực tím sau thời điểm cân bằng hấp phụ

Mẫu	Nồng độ xanh malachite (ppm)	Hiệu suất xử lý tổng (%)	Hiệu suất quang xúc tác phân hủy (%)
ACF	10	25,69	—
	12,5	48	—
	15	16,4	—
MgAC-TiO ₂ /ACF	10	94,76	27,36
	12,5	54,12	5,34
	15	73,36	0,82

Ghi chú: Hiệu suất xử lý tổng là hiệu suất hấp phụ đối với mẫu ACF và là tổng hiệu suất hấp phụ và quang xúc tác phân hủy đối với mẫu MgAC-TiO₂/ACF

4 Kết luận

Nồng độ ban đầu của chất nhuộm có ảnh hưởng đến hiệu suất quang xúc tác phân hủy xanh malachite của MgAC-TiO₂/ACF. Nồng độ xanh malachite có ảnh hưởng nghịch đến hiệu suất quang xúc tác của MgAC-TiO₂/ACF. Ở nồng độ xanh malachite 10 ppm, MgAC-TiO₂/ACF thể hiện hiệu suất quang xúc tác cao nhất (27,36 %). Ở nồng độ xanh malachite 15 ppm, MgAC-TiO₂/ACF thể hiện hiệu suất quang xúc tác thấp nhất (0,82 %).

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ - Đại học Nguyễn Tất Thành, đề tài mã số 2020.01.013 /HĐ-NCKH.

Tài liệu tham khảo

1. T.N. Nguyen, V.V. Tran, V.K.H. Bui, M. Kim, D. Park, J. Hur, I.T. Kim, H.U. Lee, S. Ko, Y.C. Lee, *A novel photocatalyst composite of magnesium aminoclay and TiO₂ immobilized into activated carbon fiber (ACF) matrix for pollutant removal*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 20 (2020) 6844.
2. S. Yao, J. Li, Z. Shi, *Immobilization of TiO₂ nanoparticles on activated carbon fiber and its photodegradation performance for organic pollutants*, Particuology 8 (2010) 272.
3. B. Szczepanik, *Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review*, Applied Clay Science 141 (2017) 227.
4. S.W. Verbruggen, *TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 24 (2015) 64.
5. A.K. Ray, *Design, modelling and experimentation of a new large-scale photocatalytic reactor for water treatment*, Chemical Engineering Science 54 (1999) 3113.
6. S. Yao, S. Song, Z. Shi, *Adsorption properties and photocatalytic activity of TiO₂/activated carbon fiber composite*, Russian Journal of Physical Chemistry A 88 (2014) 1066.
7. V.K.H. Bui, D. Park, V.V. Tran, G.W. Lee, S.Y. Oh, Y.S. Huh, Y.C. Lee, *One-pot synthesis of magnesium aminoclay-titanium dioxide nanocomposites for improved photocatalytic performance*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 18 (2018) 6070.
8. X. Shao, W. Lu, R. Zhang, F. Pan, *Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-C hybrid aerogels for methylene blue degradation*, Scientific Reports 3 (2013) 3018.
9. P. Fu, Y. Luan, X. Dai, *Preparation of activated carbon fibers supported TiO₂ photocatalyst and evaluation of its photocatalytic reactivity*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 221 (2004) 81.
10. J.-H. Liu, R.; Yang, S.-M. Li, *Preparation and application of efficient TiO₂/ACFs photocatalyst*, Journal of Environmental Sciences 18 (2006) 979.
11. J. Shi, J. Zheng, P. Wu, X. Ji, *Immobilization of TiO₂ films on activated carbon fiber and their photocatalytic degradation properties for dye compounds with different molecular size*, Catalysis Communications 9 (2008) 184.
12. K.K.R. Datta, A. Achari, M. Eswaramoorthy, *Aminoclay: A functional layered material with multifaceted applications*, Journal of Materials Chemistry A 1 (2013) 6707.
13. Y.-C. Lee, E. Jin, S.W. Jung, Y.-M. ; S.W. Kim, K.S. Chang, J.-W. Yang, S.-W. Kim, Y.-O. Kim, H.-J Shin, *Utilizing the algicidal activity of aminoclay as a practical treatment for toxic red tides*, Scientific Reports 3 (2013) 1292.
14. L. Yang, S.-K. Choi, H.-J. Shin, H.-K. Han, *3-Aminopropyl functionalized magnesium phyllosilicate as an organoclay based drug carrier for improving the bioavailability of flurbiprofen*, Int J Nanomedicine 8 (2013) 4147.
15. Y.-C. Lee, W.-K. Park, J.-W. Yang, *Removal of anionic metals by amino-organoclay for water treatment*, Journal of Hazardous Materials 190 (2011) 65.
16. Y.-C. Lee, E.J. Kim, H.-J Shin, M Choi, J.-W. Yang, *Removal of F⁻, NO₃⁻, and PO₄³⁻ ions from aqueous solution by aminoclays*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18 (2012) 871.
17. Y.C. Lee, E.J. Kim, J.W. Yang, H.J. Shin, *Removal of malachite green by adsorption and precipitation using aminopropyl functionalized magnesium phyllosilicate*, J Hazard Mater 192 (2011) 62.
18. A.S.O. Moscofian, C.T.G.V.M.T. Pires, A.P. Vieira, C. Airoidi, *Organofunctionalized magnesium phyllosilicates as mono- or bifunctional entities for industrial dyes removal*, RSC Advances 2 (2012) 3502.
19. Y.-C. Lee, H.U. Lee, K. Lee, B. Kim, S.Y. Lee, M.-H. Choi, W. Farooq, J.S. Choi, J.-Y. Park, Lee, J., et al. *Aminoclay-conjugated TiO₂ synthesis for simultaneous harvesting and wet-disruption of Oleaginous chlorella sp.*, Chemical Engineering Journal 245 (2014) 143.
20. C.C. Chen, C.S. Lu, Y.C. Chung, J.L. Jan, *UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles*, J Hazard Mater 141 (2007) 520.

Evaluation of photocatalytic degradation activity of magnesium aminoclay-titanium dioxide coated activated carbon fiber for malachite green

Nguyen Ngoc Thanh
NTT Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University
thanhn@ntt.edu.vn

Abstract Magnesium aminoclay-titanium dioxide coated activated carbon fiber (MgAC-TiO₂) was synthesized and proven to have photocatalytic degradation activity on 10 ppm methylene blue [1]. MgAC-TiO₂/ACF in the present study was synthesized again from (3-Aminopropyl) triethoxysilane, ethanol, hydrated magnesium chloride, tetrabutyl titanate and activated carbon fiber (ACF) supplied in Viet Nam, then evaluated for the photocatalytic degradation activity on malachite green at various concentrations. The photocatalytic degradation activities of MgAC-TiO₂/ACF (size of 1 cm × 1 cm) at 10 ppm, 12.5 ppm and 15 ppm malachite green were investigated by sampling the solutions after time intervals of 20 minutes since the systems of MgAC-TiO₂/ACF in malachite green reached adsorption equilibrium and irradiated with 365 nm ultraviolet light. The decrease of malachite green concentration was expressed by the intensity change of absorbance peak at 618 nm. MgAC-TiO₂/ACF was proven to have photocatalytic degradation activity for malachite green under ultraviolet irradiation of 365 nm. The photocatalytic efficiency was inversely affected by malachite green concentration. The photocatalytic malachite green degradation efficiencies of MgAC-TiO₂/ACF (1 cm × 1 cm) at concentrations of 10 ppm, 12.5 ppm and 15 ppm were 27.36 %, 5.34 % and 0.82 %, respectively.

Keywords aminoclay, malachite green, photocatalytic, titanium dioxide