

ĐỘNG HỌC PHÂN HỦY XANH METHYLEN TRONG QUÁ TRÌNH UV/CHLORINE VÀ QUÁ TRÌNH NÂNG CAO HIỆU SUẤT

KINETIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE IN UV/CHLORINE AND THE METHOD TO IMPROVE THE EFFICIENCY

Nguyễn Tiên Hoàng^{1*}, Hạ Đình Thái², Minh Thị Thảo²

¹Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam

²Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì, Phú Thọ, Việt Nam

*Tác giả liên hệ / Corresponding author: nthoang@ued.udn.vn

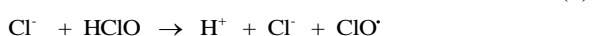
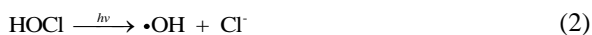
(Nhận bài / Received: 08/5/2023; Sửa bài / Revised: 14/8/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 21/8/2023)

Tóm tắt - Nghiên cứu đã khảo sát động học phân hủy của xanh metylen (MB) trong quá trình UV/chlorine và sự kết hợp của nó với các quá trình điện hóa (EC) và hấp phụ bởi rGO (graphene oxide dạng khử). Trong quá trình này, gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) và các gốc clo phản ứng (RCS: $\text{Cl}\bullet$, $\text{ClO}\bullet$,...) là các gốc oxy hóa chính, chiếm tổng thể trên 85% vào sự phân hủy MB ở pH 7. Tốc độ phân hủy bậc 1 của MB tăng lên khi tăng liều lượng NaOCl và tăng công suất đèn. Sự có mặt của các ion trong dung dịch nước ảnh hưởng đến tốc độ phân hủy khác nhau của MB và k_{MB} được xếp theo thứ tự sau: k_{MB} (trong HA) < k_{MB} (trong NO_3^-) < k_{MB} (trong SO_4^{2-}) < k_{MB} (trong Fe^{2+}) < k_{MB} (trong HCO_3^-). Trong quá trình kết hợp UV/chlorine với các quá trình oxy hóa nâng cao khác, hiệu suất phân hủy MB được cải thiện đáng kể. Các sản phẩm trung gian trong quá trình phân hủy MB trong UV/chlorine cũng được xác định.

Từ khóa - UV/chlorine; các gốc tự do; xanh metylen; hằng số tốc độ phản ứng

1. Đặt vấn đề

Dư lượng thuốc nhuộm và các chất ô nhiễm khác trong nước và nước thải là mối đe dọa nghiêm trọng đối với sức khỏe con người vì một số chất độc, gây dị ứng cho da và có thể gây ung thư [1]-[3]. Có rất nhiều phương pháp xử lý vật lý và hóa học khác nhau đã được áp dụng nhằm loại bỏ các chất ô nhiễm như hấp phụ, lắng đọng và lọc [2], [4] -[7]. Trong những năm gần đây, UV/chlorine – phương pháp thuộc hệ xúc tác oxy hóa nâng cao bởi tia cực tím (UV/AOPs) đang được quan tâm và ứng dụng trong nhiều nghiên cứu. UV/chlorine có thể thay thế hiệu quả cho phương pháp khác như UV/persulfate và UV/ H_2O_2 [8], [9]. Trong quá trình UV/chlorine, $\bullet\text{OH}$ và các gốc clo tự do như (RCS: $\text{Cl}\bullet$, $\text{ClO}\bullet$ và $\text{Cl}_2^-\bullet$) được tạo ra thông qua quá trình quang phân chlorine khi bước sóng UV dưới 400 nm (Phương trình (1) – (7)) [10].



Abstract - The study investigated the kinetic degradation of methylene blue (MB) in the UV/chlorine process and its combination with electrochemical (EC) and adsorption by rGO (reduced graphene oxide) processes. In this process, hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) and reactive chlorine radicals (RCS: $\text{Cl}\bullet$, $\text{ClO}\bullet$,...) are the main reactive radicals, accounting for more than 85% of the total MB decomposition at pH 7. The first degradation rate of MB increased with increasing dose of NaOCl and increasing lamp power. The presence of ions in the water matrix affected the different degradation rates of MB and k_{MB} is ranked in the following order: k_{MB} (in HA) < k_{MB} (in NO_3^-) < k_{MB} (in SO_4^{2-}) < k_{MB} (in Fe^{2+}) < k_{MB} (in HCO_3^-). In the process of combining UV/chlorine with other advanced oxidation processes, the MB degradation efficiency is significantly improved. Intermediate products from the degradation of MB in UV/chlorine were also identified.

Key words - UV/chlorine; free radical; methylene blue; reaction rate constant

$\bullet\text{OH}$ ($E^0 = 1,9 - 2,7 \text{ V}$) được đánh giá là gốc oxy hóa mạnh và có tính không chọn lọc với hầu hết các chất hữu cơ (OP). Trong khi đó, RCS có tính oxy hóa chọn lọc cao đóng góp chủ yếu vào sự phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ [11]. Trong số RCS, $\text{Cl}\bullet$ ($E^0 = 2,5 \text{ V}$) có khả năng oxy hóa chọn lọc cao với các nguyên tố giàu điện tử [12]. Độ pH và thành phần ion trong nước ảnh hưởng đến sự chuyển đổi giữa các gốc tự do (như $\bullet\text{OH}$, $\text{Cl}\bullet$, $\text{ClOH}\bullet$, $\text{Cl}_2^-\bullet$, $\text{ClO}\bullet$, và $\text{O}\bullet$), do đó ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy các chất hữu cơ trong quá trình UV/chlorine [13]. Chính vì thế, tỷ lệ đóng góp của từng tác nhân oxy hóa trong UV/chlorine cần phải được xác định vì chúng có ý nghĩa quan trọng để đánh giá vai trò của từng tác nhân oxy hóa trong quá trình trên. Tỷ lệ đóng góp của từng tác nhân oxy hóa có thể tìm thấy cụ thể ở những công trình nghiên cứu trước đây [10], [14] - [16]. Các công trình này đã tiến hành nghiên cứu trên nhiều hợp chất ô nhiễm hữu cơ mới nổi trong những năm gần đây. Tuy nhiên, sự phân hủy động học của MB chưa được khảo sát chi tiết. Vì vậy, đây là vấn đề cấp thiết để nhóm tác giả tiến hành các nghiên cứu phân hủy động học của MB trong quá trình UV/chlorine.

Ở khía cạnh khác, để nâng cao hiệu quả loại bỏ chất hữu cơ, một số tác giả [17], [18] đã kết hợp các phương pháp oxy hóa nâng cao lại với nhau. Do đó, một sự kết hợp (UV/chlorine/AOPs) được đề xuất nhằm tăng cường sự phân hủy MB và đồng thời đánh giá hiệu quả của sự kết

¹ The University of Danang - University of Science and Education, Danang, Vietnam (Nguyen Tien Hoang)

² Viet Tri University of Industry, Phutho, Vietnam (Ha Dinh Thai, Minh Thi Thao)

hợp này trong quá trình phân hủy MB. Các quá trình trong công trình này được đề xuất đó là UV/chlorine/ điện hóa (UV/chlorine/EC) và UV/chlorine/ hấp phụ (UV/chlorine/rGO). Quá trình điện hóa (EC) được coi là một phương pháp hiệu quả để phân hủy các hợp chất hữu cơ bền do tạo ra các gốc oxy hóa mạnh và sự chuyển điện tử trên bề mặt của cực dương, trong khi hấp phụ là quá trình loại bỏ chất hữu cơ bằng vật lý dựa trên sự tương tác ái lực giữa chất hữu cơ và vật liệu hấp phụ [18].

Từ các vấn đề cấp thiết nêu trên, mục tiêu của công trình này đó là: (1) đánh giá sự phân hủy động học của MB trong quá trình UV/chlorine; (2) tính toán tỷ lệ đóng góp của các tác nhân oxy hóa vào quá trình phân hủy MB trong UV/chlorine; (3) khảo sát sự ảnh hưởng của điều kiện thử nghiệm như: Cường độ UV, liều lượng chlorine, độ pH, thành phần ion trong nước đến tốc độ phân hủy MB; (4) đánh giá hiệu quả kết hợp quá trình UV/chlorine/EC và UV/chlorine/rGO đến sự loại bỏ MB trong hai quá trình trên; (5) phân tích thành phần cấu tử hữu cơ tạo ra trong quá trình phân hủy MB bằng UV/chlorine.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Hoá chất

MB (99%, Merck, Đức), acetonitrile (99%, dạng phân tích HPLC, Merck), benzoic acid (BA) (dạng phân tích HPLC, 99%, Sigma-Aldrich), nitrobenzene (NB: >99%, Sigma-Aldrich), *tert*-butyl alcohol (TBA: >99%, Sigma-Aldrich), methanol (MeOH: 98%, Sigma-Aldrich), humic acid (dạng phân tích; Merck), và sodium hypochlorite (NaOCl: 13%). Các hóa chất còn lại ở dạng phân tích. Dung dịch phản ứng được chuẩn bị từ nước cất hai lần (IDO-4D; LASANY, India).

2.2. Quy trình thí nghiệm

Các thí nghiệm quang hóa được tiến hành trong cốc thủy tinh 300 mL trang bị các đèn UV LP Mercury khác nhau tùy vào từng thí nghiệm ($\lambda = 254$ nm, 5 W/ 9 W/ 11 W, Philips Corp). Đèn UV được đặt thẳng đứng trong cốc. Cường độ tia UV của các đèn tương ứng với công suất đèn như sau: đèn 5 W-168 $\mu\text{W cm}^{-2}$ /đèn 9 W-245 $\mu\text{W cm}^{-2}$ / đèn 11 W-367 $\mu\text{W cm}^{-2}$ được đo bằng máy đo cường độ ánh sáng UV. Đèn được bật ít nhất 30 phút trước khi sử dụng. Nhiệt độ của dung dịch được duy trì ở 25 ± 1 °C bằng hệ thống tuần hoàn nước.

Dung dịch thử nghiệm 200 mL chứa MB được khuấy bằng máy khuấy từ trong 1 phút trước khi thêm NaOCl. Độ pH của dung dịch (trong khoảng từ 3 đến 12) được điều chỉnh bằng H_2SO_4 1 M và NaOH 1 M. Để tính nồng độ của các gốc ($\bullet\text{OH}$ và $\text{Cl}\bullet$), 200 mL dung dịch thử nghiệm (không có MB) được thêm bởi nitrobenzene (NB) và axit benzoic (BA) ở nồng độ 10 μM . Dung dịch này sau đó được thêm một liều lượng NaOCl để đạt được nồng độ mong muốn và ngay lập tức được chiếu xạ bằng đèn UV. Trong khoảng thời gian từ 0 đến 10 phút, 2,0 mL dung dịch được rút ra và được dập tắt phản ứng còn lại bằng cách thêm 0,2 mL natri thiosulfat (1 M). Tất cả các thí nghiệm được tiến hành hai hoặc ba lần để so sánh.

2.3. Thí nghiệm phân tích

Nồng độ MB trong dung dịch được định lượng ở bước sóng 664nm bằng máy quang phổ UV-Vis (V-750; Jasco, Nhật Bản). Nồng độ của NB và BA được xác định bằng

cách sử dụng máy HPLC Agilent 1200 (Agilent, Đức) được trang bị đầu dò UV và cột C18 (250 mm \times 4,6 mm, 5 μm). Các bước sóng UV cho NB và BA lần lượt được đặt ở 270 và 230 nm. Pha động bao gồm acetonitril và nước với tỷ lệ 60:40 (v/v). Tốc độ dòng chảy được đặt ở mức 1,0 mL phút⁻¹. Thể tích tiêm là 10 μL .

Các chất trung gian từ sự phân hủy MB được xác định bằng GC-MS. Cụ thể như sau, 4 mL dung dịch đã xử lý được chiết bằng 100 mL chloroform ba lần. Dịch chiết (khoảng 100 mL) sau đó được làm bay hơi thành 8 mL bằng thiết bị cô quay (model RV-10 A) trước khi được bơm vào hệ thống GC-MS (Agilent 7890A/5975C) được trang bị cột DB-5MS. Chương trình nhiệt độ cột được thiết lập như sau: 45 °C (giữ trong 5 phút); 45 – 160°C (7°C/phút); 160°C (giữ trong 5 phút); 160 - 290°C (15°C/phút); 290°C (giữ trong 5 phút). Phạm vi khối lượng trên điện tích quét ở vùng từ 40 - 500 m/z và tốc độ quét là 1 lần quét s⁻¹.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân hủy xanh methylen trong quá trình UV/chlorine

Tốc độ phân hủy của MB trong các quá trình UV, clo hóa, và UV/chlorine được thể hiện trong Hình 1a-b. Hình 1a cho thấy khoảng dưới 10% MB bị phân hủy dưới cường độ ánh sáng đèn UV 245 $\mu\text{W cm}^{-2}$ sau 10 phút với nồng độ MB dao động từ 10 – 30 μM . Trong quá trình clo hóa, MB bị phân hủy nhanh hơn khi so với UV, khoảng 18% của MB bị phân hủy sau 10 phút đối với trường hợp 10 μM . Lưu ý rằng MB bị phân hủy nhanh trong 2 phút đầu trong quá trình clo hóa và chậm dần ở những phút sau đến hết 10 phút. Vì vậy, tốc độ phân hủy trong quá trình clo hóa trên không phù hợp hoàn toàn với hằng số tốc độ phân hủy bậc 1 (Phương trình (8)) (Hình chèn 1b). Tuy nhiên, để đánh giá so sánh hiệu quả của từng quá trình, sự phân hủy của MB trong clo hóa cũng được tính toán sang tốc độ phân hủy bậc 1. Có thể kết luận rằng, MB bị phân hủy chậm trong cả hai quá trình UV và clo hóa riêng lẻ ở điều kiện thông số thí nghiệm trên, mặc dù độ hấp phụ của MB tại bước sóng 254 nm là khá cao ($\epsilon_{\text{MB},254} = 1,18 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [9].

Tuy nhiên, tùy thuộc vào cường độ đèn UV và độ bền của hợp chất hữu cơ dưới tia UV và trong quá trình clo hóa, một số chất hữu cơ bị phân hủy nhanh trong quá trình đó như acetaminophen, clofibric acid [10], [19].

Ngược lại, trong quá trình UV/chlorine, tốc độ phân hủy MB tăng lên đáng kể tùy thuộc vào nồng độ ban đầu của MB. Cụ thể như sau, MB lần lượt bị phân hủy gần 100%, 90%, 68% sau 10 phút khi nồng độ MB tăng lên từ 10 μM , 20 μM , và 30 μM tương ứng. Điều này được lý giải là do sự tạo ra các gốc oxy hóa mạnh như $\bullet\text{OH}$ và RCS, đóng góp đáng kể vào quá trình phân hủy MB. Hiệu quả phân hủy của UV/chlorine đối với các hợp chất hữu cơ có độ bền hóa học khác nhau được chứng minh bởi các công trình trước đây [12], [15], [20], [21]. Tốc độ phân hủy bậc 1 của MB trong các quá trình UV, clo hóa, UV/chlorine được tính toán dựa trên Phương trình (8) và đồ thị trong hình chèn (1a-b-c). Kết quả đó được biểu thị trong Hình 1d.

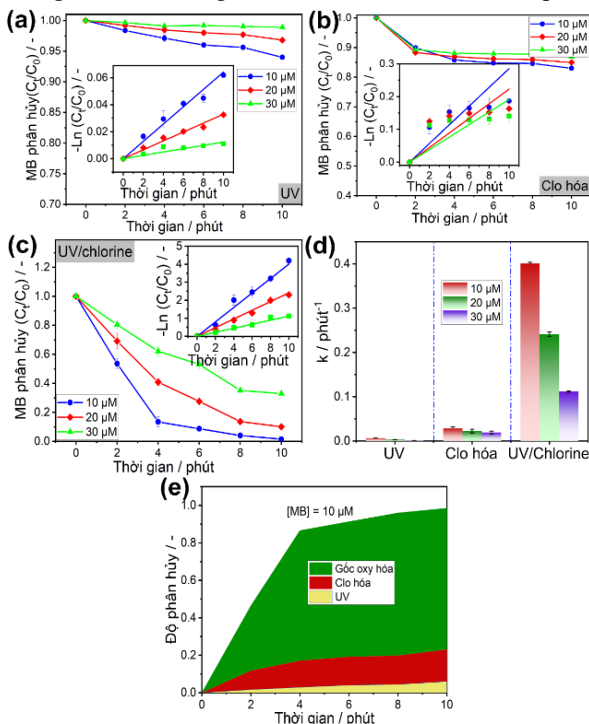
$$\ln(C_t/C_0) = -kt \quad (8)$$

Trong đó, C_t và C_0 là nồng độ của MB tại thời điểm t và thời điểm ban đầu, M ; k là hằng số tốc độ phân hủy bậc 1 của MB, phút⁻¹; t là thời gian, phút. Từ Hình 1d, tại nồng độ

10 μM , k_{MB} trong UV, clo hóa, và UV/chlorine lần lượt là 0,0064, 0,029, và 0,4 phút^{-1} . Khi tăng nồng độ MB lên 30 μM , k_{MB} trong UV/chlorine giảm tới 3,6 lần khi so với k_{MB} tại 10 μM . Sự suy giảm hằng số tốc độ phản ứng khi tăng nồng độ MB có thể được lý giải bởi những nguyên nhân sau: (1) vì độ hấp phụ của MB tại 254 nm khá cao, nên tăng nồng độ MB làm suy giảm cường độ tia UV, dẫn đến giảm hiệu suất quang phân chlorine; (2) tăng hàm lượng MB đòi hỏi nhu cầu sản sinh gốc oxy hóa tự do của quá trình quang phân chlorine tương ứng cũng phải tăng theo, trong khi sản lượng gốc tự do lại có xu hướng giảm bởi sự suy giảm cường độ UV như được giải thích ở (1). Kết quả tương tự về ảnh hưởng của nồng độ ban đầu chất hữu cơ đến sự suy giảm tốc độ phân hủy của chúng có thể được tìm thấy ở nhiều các công trình trước đây [16], [22]. Trong quá trình UV/chlorine, tốc độ phân hủy MB tăng lên đáng kể là do sự đóng góp của các gốc tự do sinh ra trong quá trình. Điều này được thể hiện cụ thể cho trường hợp minh họa tại MB (10 μM) (Hình 1e). Sự thiết lập tỷ lệ đóng góp theo thời gian phân hủy MB trong 10 phút dựa trên Phương trình (9):

$$C_t/C_0 \text{ (bởi gốc tự do)} = C_t/C_0 \text{ (UV/chlorine)} - C_t/C_0 \text{ (UV)} - C_t/C_0 \text{ (clo hóa)} \quad (9)$$

Để dàng thấy trong Hình 1d, tỷ lệ đóng góp bởi gốc tự do tăng dần theo thời gian và chiếm trên 80% sau 10 phút.



Hình 1. Tốc độ phân hủy của MB (k_{MB}) bởi (a) UV; (b) quá trình clo hóa; (c) quá trình UV/chlorine; (d) Tổng hợp hằng số phân hủy bậc 1 của MB trong các quá trình; (e) Tỷ lệ đóng góp của các tác nhân oxy hóa vào quá trình UV/chlorine.

Điều kiện thí nghiệm: $[\text{NaOCl}]_0 = 1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 7$, cường độ UV (đèn 9 W, $245 \mu\text{W cm}^{-2}$), thời gian = 10 phút, $t = 25^\circ\text{C}$

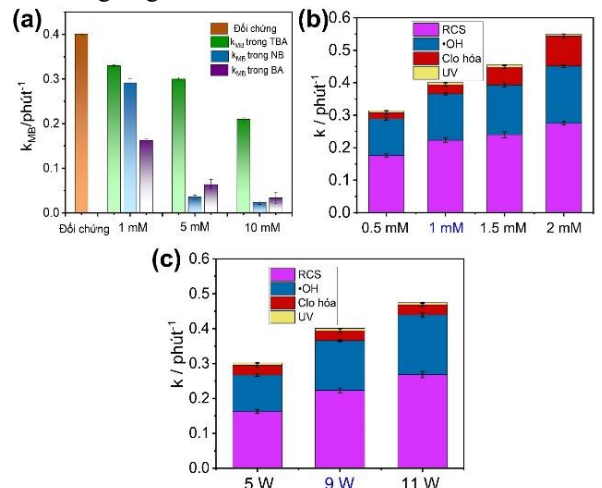
3.2. Ảnh hưởng của cường độ UV và liều lượng chlorine đến tỷ lệ đóng góp tác nhân oxy hóa vào quá trình UV/chlorine

Để đánh giá vai trò đóng góp của các gốc tự do sinh ra trong quá trình quang phân chlorine, các chất bẫy gốc tự do được thêm vào dung dịch với các dãy nồng độ khác nhau, bao gồm TBA, NB, và BA. TBA được thêm vào nhằm bẫy gốc

$\bullet\text{OH}$ và $\text{Cl}\bullet$ ($k_{\text{TBA}\bullet\text{OH}} = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{TBA}\bullet\text{Cl}} = 3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) vì chúng phản ứng chậm với gốc clo khác như $\text{Cl}_2\bullet^-$ ($k_{\text{TBA}\bullet\text{Cl}_2^-} = 7 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [10]. Tương tự, NB và BA được lựa chọn lần lượt làm chất bẫy gốc tự do $\bullet\text{OH}$ và $\bullet\text{OH}/\text{RCS}$ tương ứng. Vì NB chỉ phản ứng với $\bullet\text{OH}$ ($k_{\text{NB}\bullet\text{OH}} = 3.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) trong khi BA phản ứng với cả $\bullet\text{OH}$ ($k_{\text{BA}\bullet\text{OH}} = 5.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) và $\text{Cl}\bullet$ ($k_{\text{OH}\bullet\text{BA}} = 5.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [23]. Như có thể thấy trong Hình 2a, hằng số tốc độ phân hủy bậc 1 của MB suy giảm nhanh khi có mặt các chất bẫy trên. Cụ thể như sau, k_{MB} trong 1 mM TBA, 1 mM NB, và 1 mM BA giảm lần lượt là 17, 29, 57%. Khi nồng độ các chất bẫy gốc tự do được tăng lên 10 mM, k_{MB} tiếp tục suy giảm đáng kể. Ví dụ, k_{MB} giảm tới 94 và 91% khi nồng độ chất bẫy NB và BA được thêm vào tới 10 mM. Đáng lưu ý đó là, k_{MB} trong TBA suy giảm ít hơn trong BA cho thấy rằng cả $\bullet\text{OH}$ và RCS là các gốc tự do chính đóng góp vào quá trình phân hủy MB. Kết quả tương tự về sự ức chế tốc độ phân hủy của các chất bẫy hữu cơ với đóng góp chính của $\bullet\text{OH}$ và RCS được thể hiện trong các nghiên cứu trước đây [12], [24], [25]. Tỷ lệ đóng góp từng tác nhân oxy hóa được tính toán dựa trên Phương trình (10):

$$k_{\text{MB}} = k_{\text{MB(UV)}} + k_{\text{MB(clo hóa)}} + k_{\text{MB}\bullet\text{OH}} \times [\bullet\text{OH}]_{\text{ss}} + k_{\text{MB(RCS)}} \quad (10)$$

Trong đó: $k_{\text{MB(UV)}}$ và $k_{\text{MB(clo hóa)}}$ là tốc độ phân hủy bậc 1 của MB bởi UV và clo hóa, phút^{-1} ; $k_{\text{MB}\bullet\text{OH}} \times [\bullet\text{OH}]_{\text{ss}}$ là tỷ lệ đóng góp của $\bullet\text{OH}$ vào sự phân hủy MB, phút^{-1} ; $k_{\text{MB}\bullet\text{OH}}$ hằng số tốc độ phản ứng MB đối với $\bullet\text{OH}$, $3.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [1]; $[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}}$ là nồng độ của $\bullet\text{OH}$ tạo ra trong quá trình UV/chlorine, M. $[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}}$ được xác định bằng cách sử dụng NB với nồng độ tương ứng với nồng độ MB trong quá trình [9], [16]. Từ đó, tính được tỷ lệ đóng góp của phần còn lại sẽ là tương ứng với RCS.



Hình 2. (a) Ảnh hưởng của chất bẫy gốc tự do đến tốc độ phân hủy bậc 1 của MB (k_{MB}). (b) Đóng góp các tác nhân oxy hóa và ảnh hưởng của liều lượng NaOCl đến tốc độ phân hủy bậc 1 của MB trong quá trình UV/chlorine. (c) Ảnh hưởng công suất đèn đến tỷ lệ đóng góp của các tác nhân oxy hóa đến sự phân hủy MB trong quá trình UV/chlorine. Điều kiện thí nghiệm: $[\text{NaOCl}]_0 = 1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 7$, cường độ UV (đèn 9 W, $245 \mu\text{W cm}^{-2}$; đèn 5 W, $168 \mu\text{W cm}^{-2}$; đèn 11 W, $367 \mu\text{W cm}^{-2}$), thời gian = 10 phút, $t = 25^\circ\text{C}$

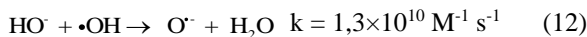
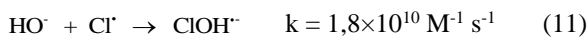
Hình 2b cho thấy, khi liều lượng NaOCl tăng lên từ 0,5 đến 2 mM, k_{MB} tăng lên 1,75 lần (từ 0,314 đến 0,55 phút^{-1}) điều này dễ dàng thấy được sự tăng tỷ lệ đóng góp của các tác nhân oxy hóa vào quá trình phân hủy MB, bao gồm clo hóa (k_{MB} bởi clo hóa tăng từ 0,018 đến 0,092 phút^{-1}),

•OH (k_{MB} bởi •OH tăng từ 0,112 đến 0,176 phút⁻¹), RCS (k_{MB} bởi RCS tăng từ 0,176 đến 0,276 phút⁻¹). Một kết quả tương tự có thể quan sát được khi tăng cường độ chiếu sáng UV từ 168 đến 376 $\mu\text{W cm}^{-2}$) như thể hiện trong Hình 2c. k_{MB} tăng lên 1,6 lần (từ 0,302 đến 0,375 phút⁻¹). Sự tăng tốc độ phân hủy bậc 1 của MB trong trường hợp này chủ yếu là nhờ vào sự tăng tỷ lệ đóng góp của •OH (k_{MB} bởi •OH tăng từ 0,101 đến 0,171 phút⁻¹), RCS (k_{MB} bởi RCS tăng từ 0,163 đến 0,268 phút⁻¹). Khi tăng cường độ chiếu sáng, tỷ lệ quang phân của chlorine tăng lên (Phương trình 1-7), do đó làm tăng tốc độ phân hủy MB. Ảnh hưởng của cường độ đèn đến tốc độ phân hủy chất hữu cơ có thể tìm thấy ở các công trình trước đây [10].

3.3. Ảnh hưởng pH và thành phần ion trong nước

3.3.1. Ảnh hưởng của pH

Hình 3a cho thấy rằng trong điều kiện thí nghiệm này của quá trình UV/chlorine, pH 7 là điều kiện tối ưu đối với MB. k_{MB} tăng lên từ 0,36 lên 4,01 phút⁻¹ khi tăng pH của dung dịch từ 3 lên 7. Ngược lại, điều kiện kiềm (như pH 10 và pH 12) làm tốc độ phân hủy bậc 1 của MB giảm. Độ suy giảm ương ứng của MB ở pH 10 và pH 12 so với pH 7 là 25% và 37%. Điều kiện pH khác nhau có ảnh hưởng đến tỷ lệ đóng góp của các tác nhân oxy hóa ra trong quá trình. pH ảnh hưởng đến tốc độ phân hủy khác nhau của MB được giải thích bởi các khía cạnh sau: (1) Tỷ lệ quang phân của HOCl/OCl⁻ ($pK_a = 7,5$). Trong môi trường acid, HOCl chiếm ưu thế và có độ quang phân ở 254 nm cao hơn so với OCl⁻ ($\phi_{HOCl} = 0,7$ moles Einstein⁻¹ > $\phi_{OCl^-} = 0,52$ moles Einstein⁻¹) [20]; (2) Trong môi trường kiềm, ion OH⁻ hoạt động như chất bẫy cả hai •OH và Cl•, làm suy giảm nồng độ của chúng trong quá trình (Phương trình 11 – 12) [10]. Điều này có thể được chứng minh lại một lần nữa bởi sự suy giảm nồng độ của gốc tự do •OH và Cl• trong Hình 3b. Nồng độ các gốc tự do (•OH, •Cl, ClOH•, Cl₂•) được ước tính bằng phần mềm Kintecus[®] với các chuỗi phản ứng nhập vào Kintecus[®] được lấy từ công trình nghiên cứu trước đây [9], [16]. Hình 3b cho thấy, [•OH]_{ss} giảm từ 5×10^{-11} đến $2,9 \times 10^{-11}$ M, [Cl•]_{ss} giảm từ $5,9 \times 10^{-11}$ đến $5,0 \times 10^{-11}$ M. Sự suy giảm của các gốc tự do ClOH• và Cl₂• không ảnh hưởng đến vai trò đóng góp của chúng vào tốc độ phân hủy MB vì nồng độ của chúng được ước tính rất thấp và khả năng oxy hóa đối với MB không đáng kể.



3.3.2. Ảnh hưởng của các thành phần ion

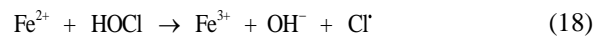
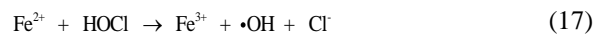
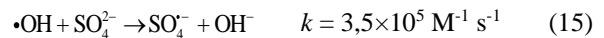
Một số thành phần hóa học bao gồm các chất hữu cơ và ion thường xuất hiện phổ biến ở các mẫu nước sông, nước thải sinh hoạt (như humic acid, Cl⁻, SO₄²⁻, Fe²⁺, HCO₃⁻) gây ra các ảnh hưởng khác nhau đến sự phân hủy chất hữu cơ trong quá trình oxy hóa nâng cao [12], [26]. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả lựa chọn các thành phần hóa học đó để đánh giá ảnh hưởng của chúng đến sự phân hủy MB. Cụ thể như sau:

Ảnh hưởng của HCO₃⁻: HCO₃⁻/CO₃²⁻ phản ứng với •OH và Cl• với tốc độ cao làm suy giảm nồng độ của chúng trong quá trình và đồng thời cũng tạo ra gốc tự do thứ cấp như CO₃⁻ [27], [28]. CO₃⁻ tham gia phản ứng mạnh với một số chất hữu cơ giàu điện tử và hàm lượng chúng tạo ra

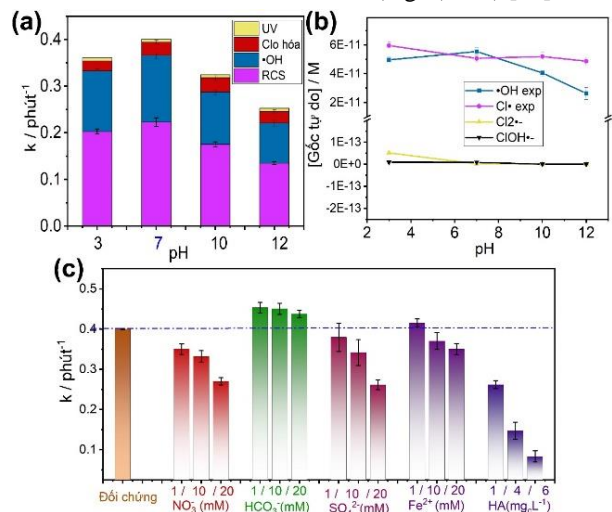
hơn nhiều lần so với •OH và Cl• [16]. Chính vì thế, chúng có thể bù đắp lượng mất mát của •OH và Cl• và thậm chí có thể tăng hiệu quả của quá trình phân hủy như có thể thấy trong kết quả nghiên cứu này (Hình 3c) [10]. Khi HCO₃⁻ được thêm vào ở phạm vi nồng độ từ (1 – 20 mM), k_{MB} tăng lên bởi 1,1 – 1,13 lần (từ 0,40 đến 0,41 phút⁻¹).



Ảnh hưởng của SO₄²⁻, NO₃⁻, và Fe²⁺: SO₄²⁻, NO₃⁻, và Fe²⁺ điều ức chế tốc độ phân hủy của MB trong UV/chlorine. Khả năng ức chế các ion trên tăng lên khi nồng độ của chúng tăng trong phạm vi từ 1 – 20 mM. Cụ thể, k_{MB} giảm lần lượt là 34,5, 32,5, và 12,5% khi tăng nồng độ của SO₄²⁻, NO₃⁻, và Fe²⁺ lên 20 mM. Khả năng ức chế các ion trên có thể được lý giải chung đó là sự có mặt của chúng làm giảm cường độ UV một phần và một phần bởi khả năng triệt tiêu các gốc tự do do chính bởi các ion đó (Phương trình 15 – 16). Khả năng ức chế các ion đó đối với MB có thể được quan sát trong hệ xúc tác quang khác như UV/persulfate [1]. Trong trường hợp Fe²⁺, mặc dù nghiên cứu B. Nikravesch và cộng sự chỉ ra rằng, chúng có khả năng xúc tiến quá trình phân hủy chlorine (Phương trình 17 – 18), chúng lại gây ra khả năng ức chế vào quá trình phân hủy MB khi nồng độ Fe²⁺ đủ lớn [25].



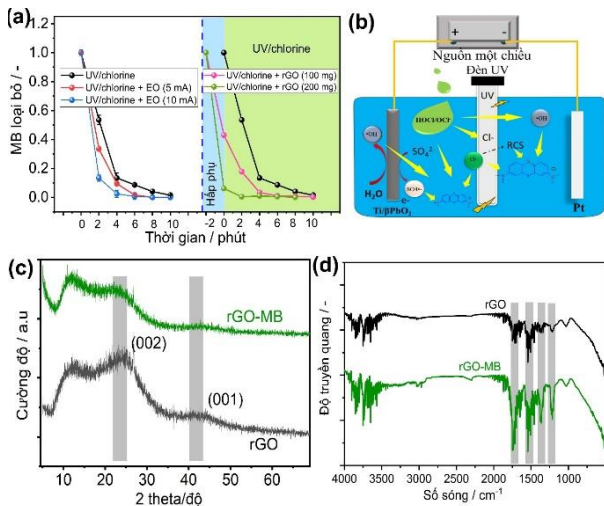
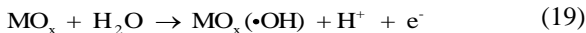
Ảnh hưởng của humic acid: Sự có mặt của HA trong dung dịch hầu hết được báo cáo là ức chế quá trình phân hủy chuỗi hữu cơ trong UV/AOPs [10]. Trong nghiên cứu này, k_{MB} giảm đến 79% khi tăng nồng độ HA lên đến 6 mg/L. Sự ức chế của HA có thể được giải thích bởi các lý do làm giảm cường độ UV và bẫy các gốc tự do chính như •OH và Cl• (hằng số tốc độ phản ứng của HA với •OH và Cl• lần lượt là $1,3 \times 10^4$ and $2,5 \times 10^4$ (mg/L)⁻¹ s⁻¹) [10].



Hình 3. (a) Ảnh hưởng của pH đến tốc độ phân hủy bậc 1 của MB (k_{MB}). (b) Nồng độ gốc tự do sinh ra trong quá trình UV/chlorine. (c) Ảnh hưởng các ion đến tốc độ phân hủy MB trong quá trình UV/chlorine. Điều kiện thí nghiệm: $[NaOCl]_0 = 1 \text{ mM}$, $pH = 7$, cường độ UV (đèn 9 W, $245 \mu\text{W cm}^{-2}$), thời gian = 10 phút, $t = 25^\circ\text{C}$

3.4. Hiệu quả của quá trình kết hợp UV/chlorine/EC và UV/chlorine/rGO

Trong quá trình UV/chlorine/EC (xem Hình 4b), MB gần như phân hủy hoàn toàn sau 6 phút, trong khi đó khoảng 91% MB bị phân hủy ở khoảng thời gian đó ở quá trình riêng lẻ UV/chlorine. Sự phân hủy MB được cải thiện trong quá trình UV/chlorine/EC là do sự kết hợp của hai quá trình AOP: quá trình UV/chlorine và EC (điện hóa). Cơ chế phân hủy hợp chất hữu cơ và thiết lập thí nghiệm điện hóa được mô tả trong Hình 4b. Tương tự như trong quá trình UV/chlorine, MB bị phân hủy trong quá trình EC là do sự tạo thành các gốc tự do như $\bullet\text{OH}$ từ quá trình oxy hóa nước dưới tác dụng của dòng điện chạy qua bề mặt điện cực (Phương trình 19). Trong công trình nghiên cứu này, nhóm tác giả sử dụng điện cực Ti/ βPbO_2 được tổng hợp dựa trên công trình nghiên cứu trước đây của mình [29]. $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ được ký hiệu là gốc $\bullet\text{OH}$ tạo ra nhờ vào sự oxy hóa nước trên bề mặt điện cực [29]. Ngoài ra, MB còn bị phân hủy bởi các tác nhân oxy hóa khác như $\text{SO}_4^{\bullet-}$ và sự dịch chuyển electron trên bề mặt điện cực (e^-).

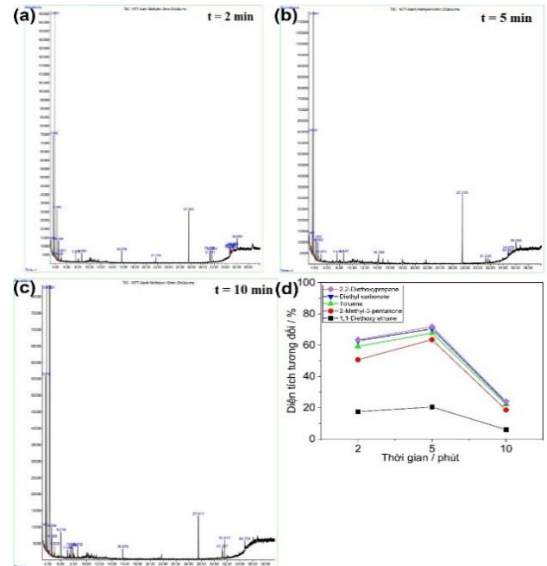


Hình 4. (a) Sự loại bỏ MB trong các quá trình kết hợp UV/chlorine/EC và UV/chlorine/rGO. (b) Thiết kế mô phỏng quá trình UV/chlorine/EC: điện cực làm việc Ti/ βPbO_2 , điện cực đối Pt, chất điện phân hỗ trợ $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.05 \text{ M}$ [29]. (c) XRD của rGO trước và sau khi hấp phụ trong UV/chlorine/rGO. (d) FT-IR của rGO trước và sau khi hấp phụ trong rGO. Điều kiện thí nghiệm: $[\text{NaOCl}]_0 = 1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 7$, cường độ UV (đèn 9 W, $245 \mu\text{W cm}^{-2}$), thời gian = 10 phút, $t = 25^\circ\text{C}$

Trong quá trình UV/chlorine/rGO (Hình 4a), hiệu suất loại bỏ MB tăng lên đáng kể trong quá trình hấp phụ bởi rGO (carbon dạng khử) trong 2 phút. Cụ thể đó là, khoảng 60 và 90% MB bị loại bỏ sau 2 phút hấp phụ bởi 100 mg L^{-1} và 200 mg L^{-1} tương ứng rGO. MB bị hấp phụ trên rGO dựa trên tương tác π - π của MB với rGO và liên kết hydro giữa MB và rGO. Cơ chế này được xem như một quá trình hóa lý, trong đó chất hấp phụ (ở đây: chất ô nhiễm hữu cơ) từ dung dịch được chuyển lên bề mặt của chất hấp phụ, do sự chuyển khối từ pha lỏng sang pha rắn mà không làm thay đổi cấu trúc hóa học của chất hấp phụ. Như có thể thấy ở Hình 4c, sự có mặt của MB trong rGO không làm thay đổi nhiều xạ XRD của rGO, chứng minh rằng quá trình hấp phụ không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của rGO. Ngoài ra, sự có mặt của MB trong rGO còn được thể hiện ở FT-IR khi cường độ hấp phụ của phổ hồng ngoại IR tăng lên ở một số vùng đặc trưng của rGO,

chứng tỏ rằng đây là quá trình hấp phụ (vật lý và hóa học) không xảy ra sự phân hủy của MB trong rGO (Hình 4d). Sau 2 phút hấp phụ, dung dịch tiếp tục được xử lý trong quá trình UV/chlorine. Kết quả chỉ ra rằng nhờ sự loại bỏ lớn MB bởi rGO, tốc độ phân hủy MB tăng lên đáng kể sau 2 phút, trên 90% và gần 100% MB bị loại trong UV/chlorine/rGO (100 mg L^{-1}) và UV/chlorine/rGO (200 mg L^{-1}) tương ứng.

3.5. Sản phẩm trung gian sinh ra trong UV/chlorine



Hình 5. (a)-(c) Phổ GC-MS của MB phân hủy trong UV/chlorine. (d) Diện tích tương đối của các cấu tử sinh ra khi phân hủy MB trong UV/chlorine

GC-MS được sử dụng để theo dõi sản phẩm tạo thành của quá trình phân hủy MB trong UV/chlorine, như được thể hiện trong Hình 5. Từ phổ GC-MS của Hình 5a-b-c ở các khoảng thời gian phân hủy 2, 5, 10 phút, một số sản phẩm trung gian được định danh và diện tích pic tương đối của chúng được thể hiện trong Hình 5e. Các sản phẩm trung gian này phù hợp với cơ sở dữ liệu tương ứng với m/z trong GC-MS. Lưu ý rằng, tùy vào từng hệ xúc tác và điều kiện thí nghiệm, sự phân hủy một chất hữu cơ có thể tạo ra các sản phẩm trung gian khác nhau. Ví dụ, cơ chế phân hủy MB tạo ra các sản phẩm trung gian là khác nhau ở các quá trình xúc tác nâng cao (UV/AOP). Ví dụ về cơ chế phân hủy tạo sản phẩm trung gian từ MB có thể xem ở các công trình trước đây [30], [31]. Trong trường hợp hệ xúc tác UV/chlorine, một số sản phẩm trung gian có thể định danh, đó là: 1,1-Diethoxy ethane; 2-Methyl-3-pentanone; Toluene; Diethyl carbonate; 2,2-Diethoxypropane; 4-Ethyl-1,2-dimethyl-benzene. Sau 10 phút phân hủy, hàm lượng của các sản phẩm này suy giảm đáng kể, chứng tỏ rằng sự phân hủy MB hoàn toàn có thể dẫn đến khoáng hóa các sản phẩm cuối cùng như muối vô cơ, CO_2 , H_2O .

4. Kết luận

Công trình đã khảo sát động học phân hủy của xanh methylen (MB) trong quá trình UV/chlorine và sự kết hợp của nó với các quá trình điện hóa (EC) và hấp phụ bởi rGO (graphene oxide dạng khử). Kết quả chỉ ra rằng, tốc độ phân hủy của MB tăng lên đáng kể trong UV/chlorine khi so sánh với quá trình riêng lẻ UV và clo hóa. Trong quá trình này, gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) và các gốc clo phản ứng (RCS: Cl^\bullet , ClO^\bullet ,...) là các gốc oxy hóa chính, chiếm tổng

thể trên 85% vào sự phân hủy MB ở pH 7.

Tốc độ phân hủy bậc 1 của MB tăng 1,75 lần khi tăng liều lượng NaOCl (từ 0,5 mM đến 2 mM), tăng 1,51 lần khi tăng công suất đèn (từ 7 W đến 11 W). pH 7 là điều kiện tối ưu cho quá trình phân hủy MB. Điều kiện kiềm được cho là ức chế quá trình phân hủy MB cao hơn so với điều kiện acid (k_{MB} tại pH 3 và pH 12 lần lượt là 0,36 phút⁻¹ và 0,25 phút⁻¹). Điều này được lý giải là do sự thay đổi nồng độ gốc tự do sinh ra khi thay đổi pH trong quá trình UV/chlorine. Các ion trong nước ảnh hưởng khác nhau đến tốc độ phân hủy của MB và k_{MB} được xếp theo thứ tự sau: k_{MB} (trong HA) < k_{MB} (trong NO₃⁻) < k_{MB} (trong SO₄²⁻) < k_{MB} (trong Fe²⁺) < k_{MB} (trong HCO₃⁻). Trong quá trình kết hợp UV/chlorine với các quá trình oxy hóa nâng cao khác (AOP), hiệu suất phân hủy MB được cải thiện đáng kể: cả quá trình (UV/chlorine/EC) và (UV/chlorine/rGO) điều kiện bỏ hoàn toàn MB sau 4 phút, trong khi quá trình UV/chlorine phải mất khoảng thời gian đến 10 phút. Các sản phẩm trung gian trong quá trình phân hủy MB trong UV/chlorine cũng được định danh và định lượng.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Đại học Đà Nẵng trong đề tài có mã số B2021-DN03-01.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Wen, W. Li, J. Lv, Z. Qiang, and M. Li, "Methylene blue degradation by the VUV/UV/persulfate process: Effect of pH on the roles of photolysis and oxidation", *J. Hazard. Mater.* Vol. 391, p. 121855, 2020.
- [2] D.T.M. Huong, B.L. Liu, W.S. Chai, P.L. Show, S.L. Tsai, and Y.K. Chang, "Highly efficient dye removal and lysozyme purification using strong and weak cation-exchange nanofiber membranes," *Int. J. Biol. Macromol.* Vol. 165, pp. 1410–1421, 2020.
- [3] X. Yu, M. Kamali, P. Van Aken, L. Appels, B. Van der Bruggen, and R. Dewil, "Synergistic effects of the combined use of ozone and sodium percarbonate for the oxidative degradation of dichlorvos", *J. Water Process Eng.* Vol. 39, p. 101721, 2021.
- [4] T.H. Cheng *et al.*, "Removal of protein wastes by cylinder-shaped NaY zeolite adsorbents decorated with heavy metal wastes", *Int. J. Biol. Macromol.* Vol. 185, pp. 761–772, 2021.
- [5] P.X. Lee *et al.*, "Removal of calcium ions from aqueous solution by bovine serum albumin (BSA)-modified nanofiber membrane: Dynamic adsorption performance and breakthrough analysis", *Biochem. Eng. J.* Vol. 171, p. 108016, 2021.
- [6] X. Sun, D. Xu, P. Dai, X. Liu, F. Tan, and Q. Guo, "Efficient degradation of methyl orange in water via both radical and non-radical pathways using Fe-Co bimetal-doped MCM-41 as peroxy monosulfate activator", *Chem. Eng. J.* Vol. 402, p. 125881, 2020.
- [7] Q. Zhang, S. Cheng, H. Xi, L. Zhang, J. Zhou, C. Li, J. Shu, and X. Jiang, "Paracetamol Degradation Performance and Mechanisms Using Microwave-Assisted Heat-Activated Persulfate in Solutions", *Water, Air, Soil Pollut.* Vol. 230, no. 12, p. 271, 2019.
- [8] M. Li, N. Han *et al.*, "Perovskite oxide for emerging photo(electro)catalysis in energy and environment", *Environ. Res.* Vol. 205, p. 112544, 2022.
- [9] N.T. Hoang *et al.*, "Kinetic study on methylene blue removal from aqueous solution using UV/chlorine process and its combination with other advanced oxidation processes," *Chemosphere*, vol 309, Part 3, p. 136457, 2022.
- [10] B. Li *et al.*, "Factor affecting the role of radicals contribution at different wavelengths, degradation pathways and toxicity during UV-LED/chlorine process", *Chem. Eng. J.* Vol. 392, p. 124552, 2020.
- [11] J. Fang, Y. Fu, and C. Shang, "The Roles of Reactive Species in Micropollutant Degradation in the UV/Free Chlorine System", *Environ. Sci. Technol.* Vol. 48, no. 3, pp. 1859–1868, 2014.
- [12] W.W. Cai *et al.*, "Degradation of climbazole by UV/chlorine process: Kinetics, transformation pathway and toxicity evaluation", *Chemosphere*, Vol. 219, pp. 243–249, 2019.
- [13] G. Wang *et al.*, "Fabrication of Fe-TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-Ce electrode for electrochemical degradation of aniline", *Sep. Purif. Technol.* Vol. 268, p. 118591, 2021.
- [14] S. Cheng *et al.*, "Photochemical oxidation of PPCPs using a combination of solar irradiation and free available chlorine", *Sci. Total Environ.* Vol. 682, pp. 629–638, 2019.
- [15] K. Guo *et al.*, "Comparison of the UV/chlorine and UV/H₂O₂ processes in the degradation of PPCPs in simulated drinking water and wastewater: Kinetics, radical mechanism and energy requirements", *Water Res.* Vol. 147, pp. 184–194, 2018.
- [16] N.T. Hoang *et al.*, "Degradation of dyes by UV/Persulfate and comparison with other UV-based advanced oxidation processes: Kinetics and role of radicals", *Chemosphere*, Vol. 298, p. 134197, 2022.
- [17] D.N. Bui and T.T. Minh, "Investigation of TNT red wastewater treatment technology using the combination of advanced oxidation processes", *Sci. Total Environ.* Vol. 756, p. 143852, 2021.
- [18] N.T. Hoang and R. Holze, "Degradation of pesticide Cartap in Padan 95SP by combined advanced oxidation and electro-Fenton process," *J. Solid State Electrochem.*, Vol. 25, no. 1, pp. 73–84, 2021.
- [19] W.X. Lu *et al.*, "Investigation of clofibric acid removal by UV/persulfate and UV/chlorine processes: Kinetics and formation of disinfection byproducts during subsequent chlor(am)ination", *Chem. Eng. J.*, vol. 331, pp. 364–371, 2018.
- [20] H. Xiang, Y. Shao, N. Gao, X. Lu, N. An, and W. Chu, "Removal of β -cyclocitral by UV/persulfate and UV/chlorine process: Degradation kinetics and DBPs formation", *Chem. Eng. J.*, Vol. 382, p. 122659, 2020.
- [21] W. Li, T. Jain, K. Ishida, and H. Liu, "A mechanistic understanding of the degradation of trace organic contaminants by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/free chlorine for water reuse", *Environ. Sci. Water Res. Technol.* Vol. 3, no. 1, pp. 128–138, 2017.
- [22] X. Ma, L. Tang, J. Deng, Z. Liu, X. Li, P. Wang, and Q. Li, "Removal of saccharin by UV/persulfate process: Degradation kinetics, mechanism and DBPs formation", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* Vol. 420, p. 113482, 2021.
- [23] Q. Wang *et al.*, "Degradation kinetics and mechanism of 2,4-Di-tert-butylphenol with UV/persulfate", *Chem. Eng. J.* Vol. 304, pp. 201–208, 2016.
- [24] M. Xu, J. Deng, A. Cai, X. Ma, J. Li, Q. Li, and X. Li, "Comparison of UVC and UVC/persulfate processes for tetracycline removal in water", *Chem. Eng. J.*, Vol. 384, p. 123320, 2020.
- [25] B. Nikraves, A. Shomalnasab, A. Nayyer, N. Aghababaei, R. Zarebi, and F. Ghanbari, "UV/Chlorine process for dye degradation in aqueous solution: Mechanism, affecting factors and toxicity evaluation for textile wastewater", *J. Environ. Chem. Eng.* Vol. 8, no. 5, p. 104244, 2020.
- [26] Z. Wu, J. Fang, Y. Xiang, C. Shang, X. Li, F. Meng, and X. Yang, "Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: Kinetics and transformation pathways", *Water Res.* Vol. 104, pp. 272–282, 2016.
- [27] G. Buxton, C. Greenstock, W. Helman, and A. Ross, "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals OH/O⁻ in Aqueous Solution", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 17, pp. 513–886, 1988.
- [28] R. Mertens and C. von Sonntag, "Photolysis ($\lambda = 354$ nm of tetrachloroethene in aqueous solutions", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* Vol. 85, pp. 1–9, 1995.
- [29] H.N. Tien *et al.*, "Electrochemical degradation of indigo carmine, P-nitrosodimethylaniline and clothianidin on a fabricated Ti/SnO₂-Sb/Co- β PbO₂ electrode: Roles of radicals, water matrices effects and performance," *Chemosphere*, Vol. 313, p. 137352, 2023.
- [30] X. Teng *et al.*, "Performance and mechanism of methylene blue degradation by an electrochemical process", *RSC Adv.* Vol. 10, no. 41, pp. 24712–24720, 2020.
- [31] F. Huang, L. Chen, H. Wang, and Z. Yan, "Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma," *Chem. Eng. J.* Vol. 162, no. 1, pp. 250–256, 2010.