

## XỬ LÝ METYLEN XANH BẰNG XÚC TÁC QUANG Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> PHỦ TRÊN BI THỦY TINH

Ngô Ngọc Thọ, Nguyễn Thành Tài,  
Hồ Đức Duy, Nguyễn Thị Thủy\*

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

\*Email: [thuyng3@gmail.com](mailto:thuyng3@gmail.com)

Ngày nhận bài: 15/6/2020; Ngày chấp nhận đăng: 05/9/2020

### TÓM TẮT

Nghiên cứu này thực hiện nhằm đánh giá khả năng xử lý metylen xanh trong nước tổng hợp bằng phương pháp xúc tác quang sử dụng Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> phủ lên bi thủy tinh chạy dưới ánh sáng mặt trời. Đặc trưng hình thái và thành phần của vật liệu trước và sau xử lý được phân tích bằng phương pháp ảnh từ kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electro Microscope - SEM) và phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy - EDS). Ảnh hưởng của các yếu tố như cường độ ánh sáng mặt trời, tia tử ngoại (UV), lưu lượng dòng lên hiệu quả xử lý được tiến hành phân tích. Hiệu quả loại bỏ metylen xanh tốt nhất thu được là 98,9% và ổn định trong 6 giờ vận hành với lưu lượng 0,05 L/giờ, thời gian lưu 18 phút, trong khoảng dao động của cường độ ánh sáng và bức xạ UV lần lượt là 6952-159589 lux và 82-3010  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ . Nghiên cứu cũng chỉ ra vật liệu có thể tái sử dụng sau 150 phút phơi nắng trong nước để loại bỏ metylen xanh bám lên bề mặt sau quá trình xử lý. Nghiên cứu này mở ra tiềm năng ứng dụng vật liệu xúc tác quang trong xử lý chất hữu cơ màu trong nước.

*Từ khóa:* Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, xúc tác quang, ánh sáng mặt trời, metylen xanh, bi thủy tinh.

### 1. GIỚI THIỆU

Xúc tác quang được biết đến với khả năng xử lý các chất ô nhiễm dựa trên việc tạo ra các gốc hoạt hóa để xử lý chất hữu cơ, thuốc trừ sâu [1], thuốc diệt cỏ [2], các hợp chất ô nhiễm bền (POPs) [3], đồng thời loại bỏ các vi sinh vật [4]. Xúc tác quang hiện nay là một công nghệ xử lý nâng cao hỗ trợ cho các công nghệ xử lý nước cấp khác nhằm nâng cao chất lượng nước uống [5].

Mặc dù có rất nhiều loại vật liệu xúc tác đã được điều chế, TiO<sub>2</sub> vẫn là loại vật liệu được sử dụng phổ biến nhất do khả năng oxy hóa cao, bền hóa học, chi phí thấp và an toàn cho môi trường [6, 7]. Để quá trình xúc tác quang làm việc tốt hơn với ánh sáng mặt trời, các nghiên cứu thường pha bổ sung nguyên tố khác như Au, Ag ... vào TiO<sub>2</sub> [8-10]. Tuy nhiên phần lớn các đề tài trước đây tập trung nghiên cứu sử dụng TiO<sub>2</sub> và TiO<sub>2</sub> biến tính dạng bột pha vào dung dịch tạo huyền phù [8-12]. Các thí nghiệm và ứng dụng thực tế dạng này thường được thiết kế đơn giản, cho hiệu quả cao nhưng việc tách vật liệu ra khỏi lượng nước sau khi xử lý để thu được nước sạch đồng thời tái sử dụng vật liệu xúc tác là một vấn đề khó, dẫn đến khả năng ứng dụng kém [13]. Ngược lại, các nghiên cứu cố định vật liệu xúc tác lên giá thể như TiO<sub>2</sub> và X-TiO<sub>2</sub> (X là nguyên tố khác) trên giá thể (kính, cacbon, thạch anh) [14-17] giúp đơn giản hóa quá trình tách xúc tác sau xử lý nhưng hiệu quả xử lý chất ô nhiễm thường thấp hơn dạng bột do việc cố định xúc tác lên giá thể làm giảm diện tích bề mặt vật liệu cũng như giảm khả năng vận chuyển chất ô nhiễm tới vật liệu.

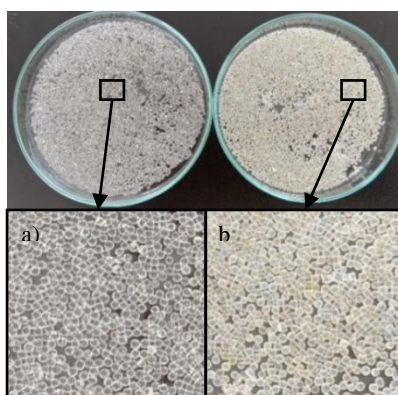
Vật liệu xúc tác quang Ag-TiO<sub>2</sub> và Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> đã chứng minh hiệu quả xử lý vi khuẩn cộng hưởng trong cả bóng tối và khi có chiếu UV [18, 19] và dưới ánh sáng mặt trời [20-22]. Mặc dù vậy, các thí nghiệm này thường tiến hành sử dụng xúc tác ở dạng huyền phù và vẫn gặp phải vấn đề trong phân tách xúc tác sau xử lý. Do đó, nghiên cứu này tập trung sử dụng xúc tác phủ trên bi thủy tinh có đường kính 1 mm với mục đích tránh thất thoát vật liệu xử lý khi vận hành đồng thời bi được đặt trong ống phản ứng bằng kính nhỏ và mỏng giúp cho ánh sáng mặt trời chiếu xuyên thấu đến các vật liệu xử lý bên trong. Để kiểm chứng khả năng xử lý của hệ xúc tác đối với độ màu và chất hữu cơ, các nghiên cứu có thể sử dụng mẫu nước chứa metylen xanh (MB) [8, 14], metyl da cam [14, 17] và chất hữu cơ tự nhiên [23]. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý chất hữu cơ MB 10 μM của Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> phủ lên bi thủy tinh. Đây là một phương pháp hứa hẹn khả năng ứng dụng cao cho việc xử lý chất màu hữu cơ trong nước sử dụng năng lượng mặt trời.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Vật liệu và hóa chất

Quá trình chế tạo xúc tác gồm 2 giai đoạn. Đầu tiên là giai đoạn tổng hợp xúc tác quang Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> bằng phương pháp sol-gel [18]. Sau khi xử lý thủy nhiệt ở 150 °C trong 10 giờ ta được dung dịch chứa Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (ký hiệu là dung dịch A). Do dung dịch này bị phân lớp (dung môi và kết tủa) nên trước khi phủ lên bi thủy tinh dung dịch được đồng nhất bằng máy khuấy đũa, máy lắc và máy đồng nhất siêu âm. Tiếp đó tiến hành phủ lên bi thủy tinh loại 1 mm theo qui trình sau: trộn 100 g bi thủy tinh (Assistent, Đức), 15 mL dung dịch A với 75 mL ethanol sau đó lắc 200 vòng/phút trong 1 giờ. Sau đó, loại bỏ 80% dung dịch A và sấy khô ở 105 °C trong 2 giờ. Quy trình trên được lặp lại thêm 2 lần, cuối cùng là nung các hạt bi đã phủ sơ bộ ở 550 °C trong 2 giờ ta được Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> phủ lên bi thủy tinh (Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi) (Hình 1), rửa sạch bằng nước cất, phơi khô dưới ánh sáng mặt trời, lưu trữ và sử dụng.

Để xác định hiệu quả của quá trình xúc tác quang, các nghiên cứu trước đây sử dụng MB ở các nồng độ 0,1 μM [24], 0,625 μM [25], 11,8 μM [26], và 23,6 μM [27]. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả tổng hợp dung dịch metylen xanh (MB) từ MB có công thức hóa học C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S với nước cất ở nồng độ 10 μM (tương ứng chỉ số pemanganat ≈ 3 mgO<sub>2</sub>/L) (Xilong, Trung Quốc).

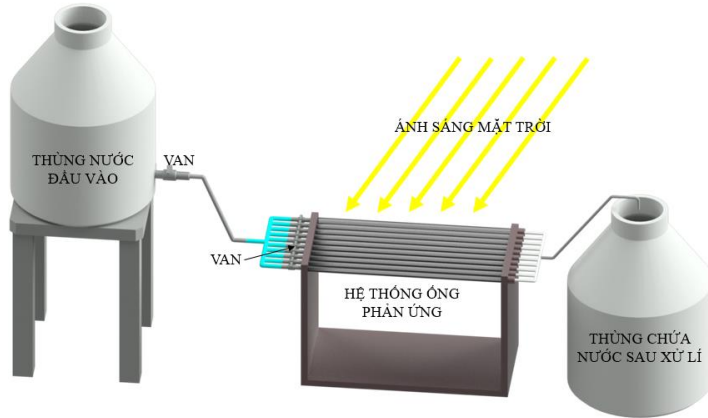


Hình 1. (a) bi thủy tinh khi chưa phủ; (b) Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi

### 2.2. Lắp đặt hệ thống xử lý

Hệ thống xúc tác quang (XTQ) là hệ nhiều ống phản ứng được đặt song song, các ống này được làm bằng thủy tinh hình trụ đường kính 10 mm, thành dày 0,5 mm với thể tích 15 mL,

trong đó Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi chiếm thể tích 12 mL. Động lực dòng chảy là sự chênh lệch độ cao giữa bồn chứa nước đầu vào và điểm lấy nước ra (chênh áp) với lưu lượng được kiểm soát nhờ các van ở đầu các ống phản ứng.



Hình 2. Bố trí của hệ thống xúc tác quang

### 2.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý MB

#### 2.3.1. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của lưu lượng dòng

Thời gian phản ứng ảnh hưởng lớn đến hiệu quả xử lý MB. Các nghiên cứu xử lý MB bằng xúc tác quang trước đây áp dụng những khoảng thời gian lưu khác nhau, như Zuo *et al.* sử dụng TiO<sub>2</sub> phủ trên diatomit để xử lý MB ở nồng độ 15 mg/L đạt mức phân hủy hoàn toàn sau 20 phút [28], Lacerda *et al.* sử dụng TiO<sub>2</sub> phủ lên cát đạt hiệu quả 70% xử lý MB (ở nồng độ ban đầu 30 μM) trong 7 phút [29], nhưng Cunha *et al.* sử dụng TiO<sub>2</sub> phủ trên bi thủy tinh lại cần 90 phút để đạt 96% xử lý MB ở nồng độ ban đầu 23,6 μM [27]. Trong nghiên cứu này, dung dịch metylen xanh (MB) 10 μM được xử lý bằng cách đi qua mỗi ống phản ứng với lưu lượng 0,05-0,3 L/giờ, tương ứng với thời gian lưu (t) từ 18-3 phút. Hệ thống được vận hành dưới ánh sáng mặt trời, trong đó, 2 thông số cường độ ánh sáng và bức xạ UV được ghi nhận. Sau xử lý, tiến hành lấy mẫu mang đi xác định nồng độ MB thông qua đo quang tại bước sóng 665 nm.

Thời gian lưu được tính theo công thức:

$$t \text{ (phút)} = \frac{V}{Q} \quad (1.1)$$

Trong đó:

V: thể tích vùng ống phản ứng chứa vật liệu (mL)

Q: lưu lượng chảy qua ống (mL/phút)

#### 2.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của sự có mặt của ánh sáng và xúc tác

Mục đích thí nghiệm nhằm làm rõ vai trò của quá trình quang phân do ánh sáng, quá trình hấp phụ trên bề mặt vật liệu và oxy hóa do xúc tác quang trong xử lý MB. Dung dịch MB 10 μM được chảy qua ống chứa bi thủy tinh chưa phủ và bi thủy tinh phủ Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Hệ thống được đặt trong điều kiện ánh sáng mặt trời và điều kiện tối. Thời gian xử lý là 6 giờ và lưu lượng khảo sát được chọn là 0,05 L/giờ và 0,1 L/giờ. Sau xử lý, tiến hành lấy mẫu mang đi xác định nồng độ MB thông qua đo quang tại bước sóng 665 nm.

Mẫu Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi trước xử lý (VL-T), mẫu Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi sau khi xử lý MB (VL-S) được rửa sạch bằng nước cất làm khô và bảo quản kín. Để tái sử dụng vật liệu, mẫu Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi sau khi xử lý MB được ngâm trong nước cất và phơi dưới ánh sáng mặt trời trong 150 phút sau đó rửa sạch, làm khô và bảo quản kín (VL-TC).

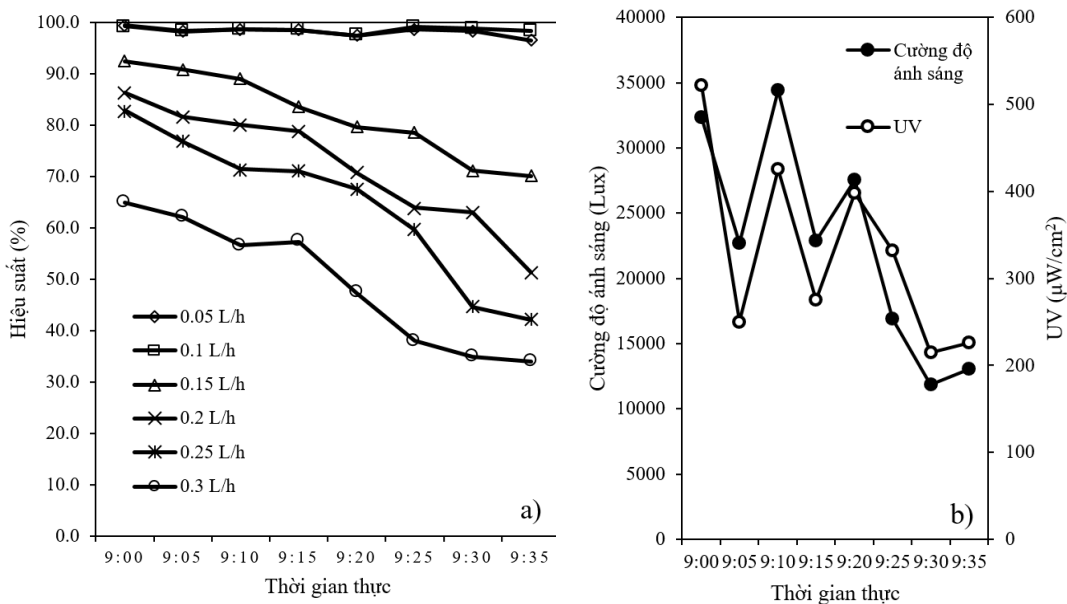
### 2.3.3. Phương pháp phân tích

Tính chất vật liệu của Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi trước xử lý (VL-T), Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi sau khi xử lý MB (VL-S), và Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi sau tái chế (VL-TC) được phân tích dựa trên đo đặc SEM và EDS sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JSM-IT200 (JEOL, JSM-IT200, Nhật Bản). MB được phát hiện ở bước sóng 665 nm bằng máy quang phổ UV-Vis T60U (PG instruments, Đức) [8, 14]. Cường độ ánh sáng và UV được xác định bằng phần mềm Lux light meter và cảm biến ánh sáng xung quang trên Nokia 2 (Foxconn, Đài Loan) và máy đo UV340B (Total meter, Đài Loan). Chất hữu cơ được xác định sử dụng chỉ số pecmanganat dựa trên TCVN 6186:1996 (ISO 8467:1993).

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Ảnh hưởng của lưu lượng dòng đến hiệu quả xử lý MB

Thí nghiệm này khảo sát ảnh hưởng của lưu lượng dòng qua ống phản ứng đến hiệu quả xử lý MB trong khoảng thời gian 9:00-9:35 sáng (Hình 3a) với cường độ ánh sáng mặt trời đo được trong khoảng 11850-34422 lux và UV trong khoảng 215-522 μW/cm<sup>2</sup> (Hình 3b). Từ Hình 3a, hiệu quả xử lý MB ở 2 lưu lượng 0,05 L/giờ (t = 18 phút) và 0,1 L/giờ (t = 9 phút) là khá cao (trên 98%) vào ít dao động theo thời gian. Khi lưu lượng tiếp tục tăng lên, hiệu quả xử lý MB giảm đáng kể theo thời gian. Cụ thể, tại lưu lượng 0,15 L/giờ (t = 6 phút) hiệu quả xử lý giảm từ 92,5% còn 70,2% và tại lưu lượng 0,3 L/giờ (t = 3 phút) hiệu quả xử lý giảm còn 34,1%. Hiệu quả xử lý MB giảm khi tăng lưu lượng có thể là do tại các lưu lượng này, thời gian lưu không đủ dài nên sự hấp phụ và oxy hóa MB trên bề mặt vật liệu chưa hiệu quả”.



Hình 3. a) Ảnh hưởng của lưu lượng đến khả năng giảm thiểu MB; b) phổ cường độ ánh sáng và UV tương ứng trong quá trình khảo sát.

### 3.2. Ảnh hưởng của sự có mặt của ánh sáng và xúc tác

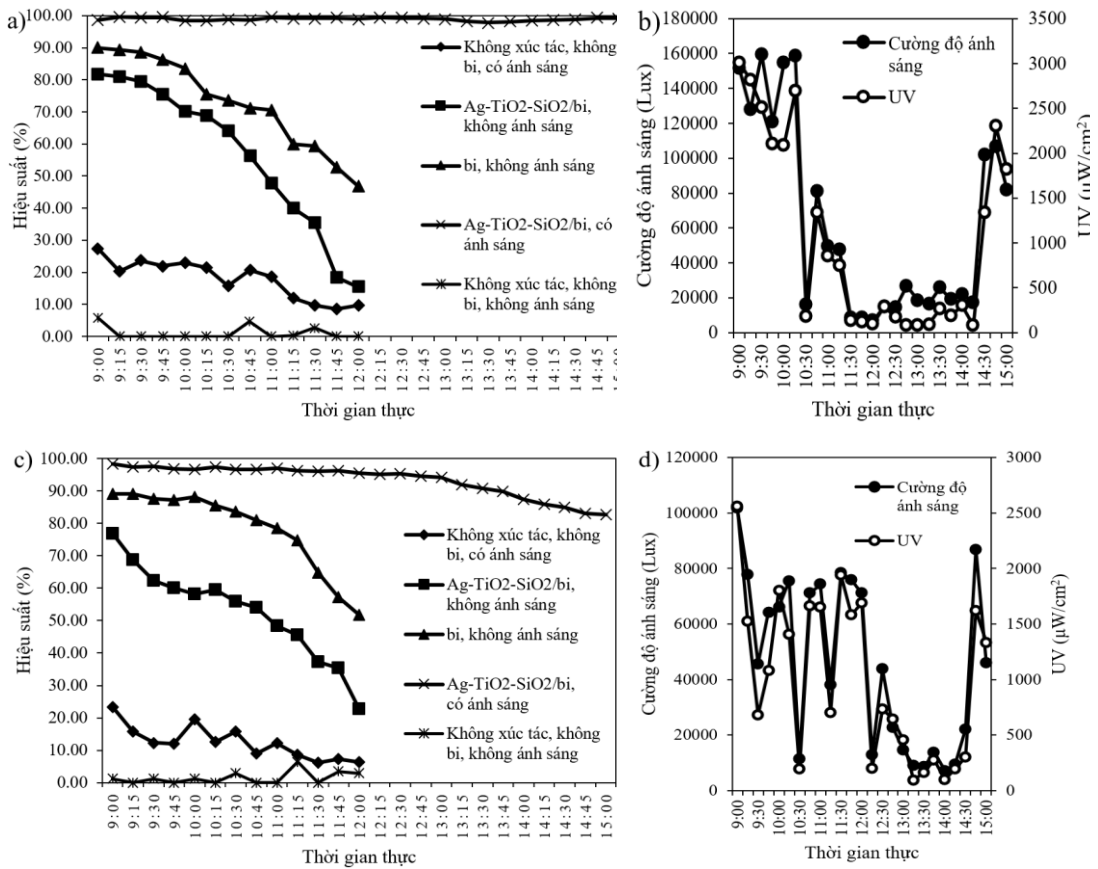
Thí nghiệm xác định vai trò của các quá trình phân hủy quang hóa do ánh sáng mặt trời, hấp phụ lên bề mặt vật liệu và oxy hóa của xúc tác quang trong xử lý MB được thực hiện trong khoảng thời gian 9:00 - 15:00 với 2 lưu lượng 0,05 và 0,1 L/giờ với cường độ ánh sáng đo được trong khoảng 6952-159589 lux đối với lưu lượng 0,05 L/giờ, 7191-101562 lux đối với lưu lượng 0,1 L/giờ. UV đo được trong khoảng 82–3010  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  đối với lưu lượng 0,05 L/giờ và 92-2560  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  đối với lưu lượng 0,1 L/giờ.

Như quan sát thấy trên Hình 4, khi vận hành xử lý MB ở ống rỗng (không xúc tác, không bi, có ánh sáng) thì cho hiệu quả trung bình 17,88% với lưu lượng 0,05 L/giờ và 12,4% với lưu lượng 0,1 L/giờ. MB xử lý được một phần ở các ống này có thể do quá trình bám dính lên đường ống và quá trình phân hủy quang hóa từ ánh sáng mặt trời. Kết quả nghiên cứu này tương tự như nghiên cứu của Cunha *et al.* năm 2018 xử lý dung dịch MB 23,6  $\mu\text{M}$  với mô hình CPC (Compound Parabolic Concentrator) dưới bức xạ mô phỏng quang phổ mặt trời, trong đó hiệu quả giảm thiểu MB do quá trình phân hủy quang hóa đóng góp 19% [27].

Trong điều kiện tối, sử dụng bi thủy tinh chưa phủ xúc tác cho kết quả xử lý MB trung bình cao hơn so với Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi, cụ thể là 72,93% so với 56,51% ở lưu lượng 0,05 L/giờ, và 78,34 % so với 52,71% ở lưu lượng 0,1 L/giờ. Điều này cho thấy khả năng hấp phụ của MB lên bề mặt bi chưa phủ xúc tác là cao hơn so với bề mặt bi phủ Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi. Tuy nhiên, do vận hành trong điều kiện tối, MB được xử lý trong trường hợp này chỉ dựa trên quá trình hấp phụ trên bề mặt 2 vật liệu và trên đường ống mà chưa có sự tham gia của quá trình phân hủy quang hóa của ánh sáng hay oxy hóa nâng cao của xúc tác dưới ánh sáng khiến hiệu quả xử lý còn giới hạn. Đây cũng là lý do hiệu quả xử lý trong điều kiện tối của bi và bi phủ xúc tác giảm nhanh chóng theo thời gian khi MB bám trên bề mặt vật liệu ngày càng nhiều và diện tích tự do còn lại trên bề mặt vật liệu để hấp phụ MB bị giảm dần.

Khi vận hành hệ thống với Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi dưới ánh sáng mặt trời tại lưu lượng 0,1 L/giờ, hiệu quả xử lý MB trung bình là 93,36%, trong đó hiệu quả xử lý ở giờ đầu tiên là 98,36%, sau 4 giờ tiếp theo còn 94,1% và sau 2 giờ cuối còn 82,6%. Sự giảm hiệu quả xử lý theo thời gian có thể do: (i) khả năng hấp phụ MB trên bề mặt vật liệu bị giảm khi các điện tích bề mặt tự do của vật liệu đã được phủ ngày càng nhiều bởi MB; (ii) lượng MB phủ trên bề mặt này lớn khiến quá trình oxy hóa của xúc tác quang chưa kịp hỗ trợ hoàn nguyên bề mặt; (iii) hoặc một phần do cường độ ánh sáng và UV giảm ở thời điểm khảo sát. Với lưu lượng 0,05 L/giờ, hiệu quả xử lý khá cao và ổn định đạt hiệu quả trung bình 98,9%. Như vậy, khi sử dụng Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi dưới ánh sáng mặt trời để xử lý MB cho hiệu quả xử lý cao hơn hẳn so với trường hợp xử lý có xúc tác nhưng không có ánh sáng, và trường hợp có ánh sáng nhưng không có xúc tác. Điều này đã chứng minh tác động tổng hợp của các cơ chế phân hủy quang hóa, hấp phụ, và oxy hóa nâng cao của xúc tác dưới ánh sáng mặt trời.

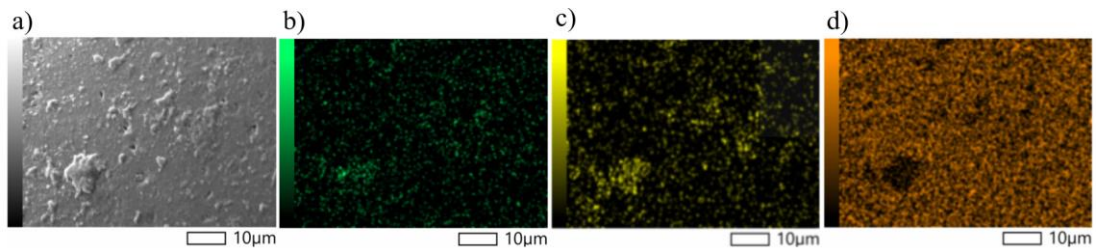
Năm 2018, Cunha *et al.* sử dụng TiO<sub>2</sub> phủ lên bi thủy tinh loại 5 mm để xử lý dung dịch MB 23,6  $\mu\text{M}$  với mô hình CPC (Compound Parabolic Concentrator) dưới bức xạ mô phỏng quang phổ mặt trời, cho hiệu quả giảm thiểu MB lên đến 96% trong 90 phút phản ứng [27]. Như vậy, mô hình trong nghiên cứu này đã chứng minh tính ưu việt khi vận hành dưới ánh sáng mặt trời với lưu lượng 0,05 L/giờ (thời gian lưu 18 phút) liên tục trong 6 giờ đạt hiệu quả giảm thiểu MB 10  $\mu\text{M}$  trong khoảng 97,82-99,55%, trong đó quá trình quang phân đóng góp trong khoảng 8,64-27,24 % giảm thiểu MB.



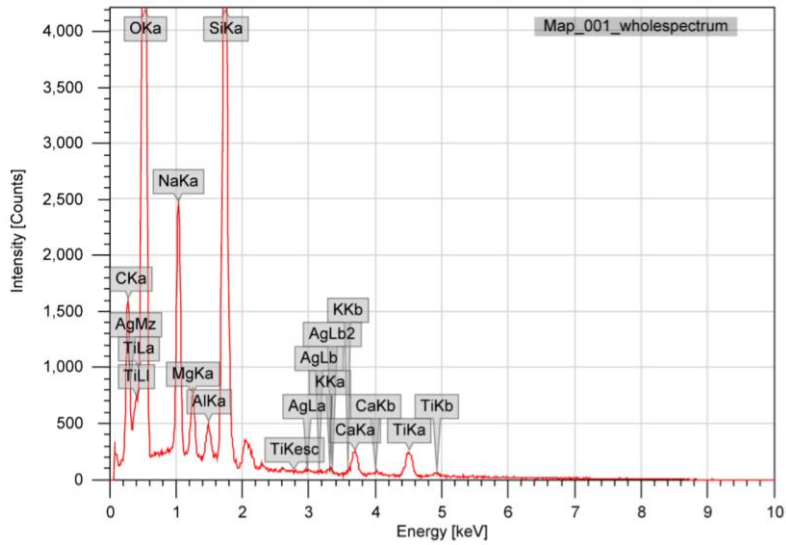
Hình 4. Hiệu quả xử lý MB với lưu lượng (a) 0,05 L/giờ và (b) cường độ ánh sáng và UV tương ứng; (c) lưu lượng 0,1 L/giờ và (d) cường độ ánh sáng và UV tương ứng.

### 3.3. Tính chất vật liệu

Để hiểu hơn về tính chất vật liệu xúc tác quang, nhóm nghiên cứu đã tiến hành đo thành phần nguyên tố trên bề mặt vật liệu. Hình 5 mô tả vùng vật liệu lựa chọn để phân tích EDS của các nguyên tố trên mẫu Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi (VL-T), kết quả EDS được thể hiện trên Hình 6 và phần trăm khối lượng và nguyên tố được trình bày trên Bảng 1. Như vậy, với phần trăm khối lượng của các nguyên tố Ag, Ti, Si phủ trên bề mặt vật liệu sau tổng hợp lần lượt là 0,58; 5,66 và 22% đã chứng minh việc phủ thành công Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> từ dung dịch lên bề mặt bi thủy tinh. Bên cạnh đó các nguyên tố đại diện cho vật liệu Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> cũng được phân bố khá đều trên bề mặt khảo sát được thể hiện ở Hình 5, đồng nghĩa với việc Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> được phủ lên bi một cách khá đồng đều bằng kỹ thuật đã sử dụng.



Hình 5. (a) Vùng vật liệu trên VL-T được chọn để phân tích EDS; Ảnh phân bố của (b) Ag; (c) Ti; (d) Si trên khu vực khảo sát.

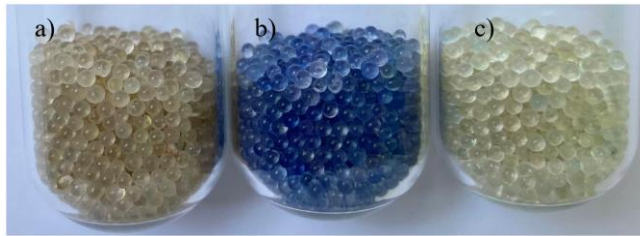


Hình 6. Phổ EDS của mẫu VL-T

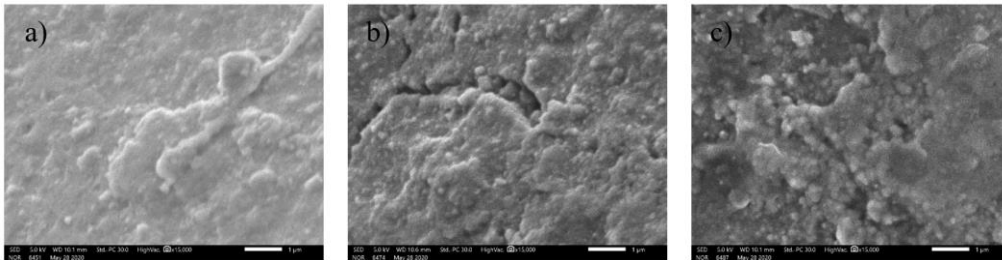
Bảng 1. Phần trăm khối lượng và phần trăm nguyên tử của các nguyên tố trên bề mặt vật liệu VL-T

| Thành phần | Phần trăm khối lượng (%) | Phần trăm nguyên tử (%) |
|------------|--------------------------|-------------------------|
| C          | 8,82 ± 0,06              | 13,93 ± 0,09            |
| O          | 50,50 ± 0,17             | 59,89 ± 0,20            |
| Na         | 6,73 ± 0,07              | 5,55 ± 0,06             |
| Mg         | 1,69 ± 0,04              | 1,32 ± 0,03             |
| Al         | 0,85 ± 0,03              | 0,06 ± 0,02             |
| Si         | 22,00 ± 0,14             | 14,86 ± 0,09            |
| K          | 0,51 ± 0,04              | 0,25 ± 0,02             |
| Ca         | 2,66 ± 0,08              | 1,26 ± 0,04             |
| Ti         | 5,66 ± 0,15              | 2,24 ± 0,06             |
| Ag         | 0,58 ± 0,07              | 0,10 ± 0,01             |
| Tổng cộng  | 100,00                   | 100,00                  |

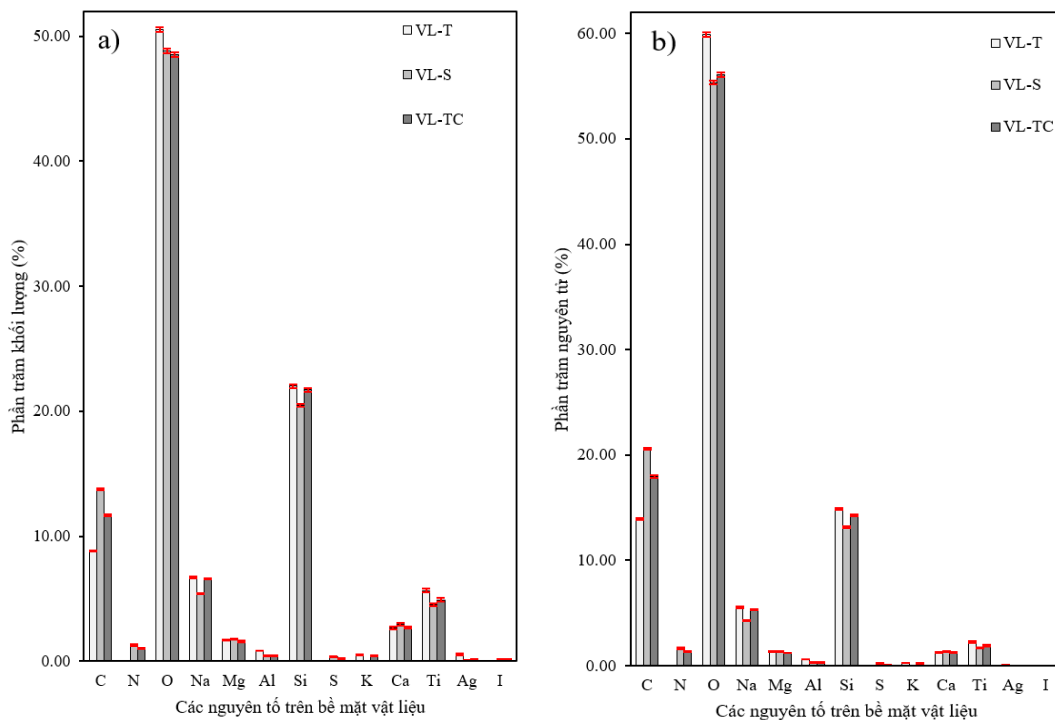
Sau mỗi ngày sử dụng bi phủ xúc tác để xử lý MB, vật liệu này được phơi nắng 150 phút trong nước. Dựa vào màu sắc vật liệu trước (VL-T), sau xử lý (VL-S) và tái chế bằng phơi nắng (VL-TC) trên Hình 7 có thể thấy việc phơi nắng này có hiệu quả để oxy hóa MB bám trên bề mặt bi vì vật liệu sau phơi nắng gần như không còn thấy màu xanh của MB. Hình 8 trình bày ảnh SEM của ba vật liệu trên. Quan sát có thể thấy mẫu VL-S có bề mặt gồ ghề và nhiều mảng bám, có thể do MB bám lên vật liệu sau quá trình xử lý và các mảng bám này khá bền không thể rửa trôi bằng nước cất. Độ gồ ghề của mẫu VL-TC giảm hơn VL-S nhưng vẫn thấy rõ hơn mẫu VL-T, có thể do quá trình phơi nắng 150 phút đã có tác dụng trong việc loại bỏ MB nhưng chưa hết hoàn toàn trên bề mặt vật liệu.



Hình 7. Ảnh của các mẫu (a) VL-T; (b) VL-S; và (c) VL-TC.



Hình 8. Ảnh chụp SEM ở độ phóng đại 15000 lần của các mẫu (a) VL-T; (b) VL-S; và (c) VL-TC.



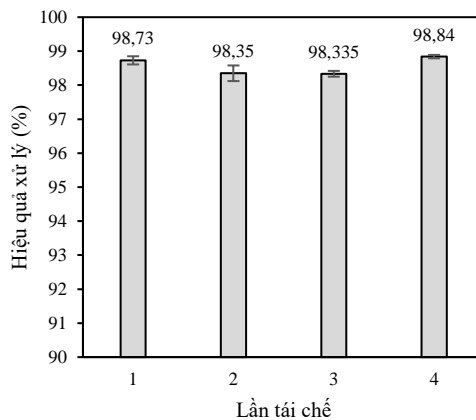
Hình 9. So sánh sự thay đổi (a) % khối lượng và (b) % nguyên tử của các nguyên tố trên bề mặt của các vật liệu VL-T, VL-S, VL-TC (n = 3).

Sự thay đổi thành phần nguyên tố trên bề mặt các vật liệu được trình bày trên Hình 9. Phần trăm khối lượng của Ag, Ti, và Si ở mẫu VL-S (lần lượt là 0,08; 4,51 và 20,46%) giảm so với mẫu VL-T (lần lượt là 0,58; 5,66 và 22,0%) là do các lớp MB hấp phụ lên bề mặt của vật liệu, che phủ lên lớp xúc tác khiến máy dò ít phát hiện được Ag, Ti, và Si hơn. Việc phần trăm khối lượng C tăng lên ở mẫu VL-S so với VL-T (từ 8,82% lên 13,77%) càng làm rõ vấn đề này. Phần trăm khối lượng các nguyên tố Ag, Ti và Si ở mẫu VL-TC (lần lượt là 0,15; 4,91 và 21,7%) cao hơn ở mẫu VL-S, cũng như phần trăm khối lượng C ở mẫu VL-TC (11,66%)



thấp hơn mẫu VL-S, chứng minh lượng MB trên bề mặt bị giảm thiểu do phơi nắng trong 150 phút, đồng thời chứng minh vật liệu có thể tái chế bằng cách cho xúc tác xử lý MB trong điều kiện phơi nắng. Kết quả xử lý MB sau mỗi lần tái chế được thể hiện trên Hình 10 cho thấy sau các lần tái chế hiệu quả xử lý MB thay đổi không đáng kể (nhiều nhất là 0,395%), chứng minh việc tái chế là có hiệu quả. Tuy nhiên, để tối ưu hóa quá trình này thì cần những nghiên cứu sâu hơn.

Cũng cần lưu ý, kết quả đo EDS cho thấy % khối lượng Ag sau xử lý đã giảm so với trước xử lý. Tuy nhiên, kết quả chạy xử lý MB sau 4 lần tái chế trên Hình 10 lại cho thấy hiệu quả xử lý MB sau các lần tái chế gần như không thay đổi. Như vậy, có thể giải thích mối quan hệ giữa % khối lượng Ag và hiệu quả xử lý MB theo 2 hướng sau: (i) % khối lượng của Ag trên bề mặt bi thực sự không giảm. Việc đo EDS ra % khối lượng Ag giảm có thể do: Bề mặt vật liệu sau xử lý và sau tái chế còn bị phủ bởi MB, che Ag nên kết quả phân tích EDS thấy Ag giảm nhiều so với vật liệu ban đầu; hoặc số lượng mẫu đo EDS chưa đủ nhiều và chưa đủ đại diện, dẫn tới kết quả % khối lượng Ag chưa chính xác; (ii) % khối lượng Ag trên bề mặt bi thực sự giảm, tức là Ag bị bong ra khỏi bề mặt bi trong quá trình sử dụng. Tuy nhiên, theo kết quả từ Hình 10, hiệu quả xử lý MB của vật liệu sau tái chế gần như không đổi, có thể do Ag không đóng vai trò quan trọng trong xử lý MB nên không ảnh hưởng tới kết quả xử lý MB. Mặc dù vậy, đây mới chỉ là những suy luận mà do giới hạn về thời gian, tác giả chưa thể xác định được hướng giải thích nào phù hợp. Để trả lời được câu hỏi này, nghiên cứu trong tương lai cần thực hiện để làm rõ về sự thay đổi % khối lượng của Ag trước, sau xử lý và sau tái chế. Định lượng chính xác lượng Ag có trên bề mặt vật liệu thông qua nghiên cứu về bề dày lớp phủ xúc tác lên bi hoặc tổng lượng xúc tác có trên bi có thể giúp làm rõ sự thay đổi lượng Ag có trên bề mặt vật liệu trước, sau xử lý và sau tái chế. Bên cạnh đó, nghiên cứu xử lý MB độc lập bằng bi phủ Ag và so sánh kết quả với kết quả từ xúc tác phủ Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sẽ cho biết vai trò đóng góp của Ag trong hệ Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> khi xử lý MB.



Hình 10. Hiệu quả xử lý MB của vật liệu Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi sau mỗi lần tái chế (n = 2)

Trong nghiên cứu của Cunha *et al.* vật liệu được rửa bằng cách cho nước cất chạy tuần hoàn trong mô hình dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng trong 180 phút để tái chế vật liệu xúc tác sau 4 chu kỳ xử lý. Sau quá trình rửa vật liệu đó, hiệu suất giảm thiểu MB đạt được như ở chu kỳ 1 [27]. Nghiên cứu của chúng tôi cũng chỉ ra quá trình rửa vật liệu bằng cách ngâm vật liệu trong nước cất và phơi dưới ánh sáng mặt trời trong 150 phút là hiệu quả, mặc dù các phân tích SEM, EDS cho thấy việc rửa này có thể chưa đủ giảm thiểu hoàn toàn MB bám trên bề mặt vật liệu. Tuy nhiên điều này có thể khắc phục bằng cách thử nghiệm kéo dài thời gian rửa, đồng thời điều chế và áp dụng nhiều mẻ vật liệu Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/bi sử dụng luân phiên thì khi đó thời gian tái chế vật liệu sẽ ít ảnh hưởng đến năng suất của hệ thống.

#### 4. KẾT LUẬN

Nguyên cứu đã kết hợp phương pháp sol-gel và xử lý thủy nhiệt để tổng vật liệu xúc tác Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> và phủ lên bi thủy tinh. Kết quả SEM và EDS của bề mặt bi phủ xúc tác cho thấy Ag, Ti, Si đã phủ thành công trên vật liệu. Vật liệu tạo ra sau đó được ứng dụng trong cột thủy tinh nhằm xử lý dung dịch metylen xanh. Ảnh hưởng của lưu lượng nước và điều kiện chiếu sáng đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy quá trình phân hủy quang hóa chỉ bởi ánh sáng mặt trời có thể đạt hiệu quả xử lý MB 17,9%, trong khi quá trình hấp phụ bởi bi phủ xúc tác trong điều kiện tối đạt 56,5%. Việc sử dụng bi phủ xúc tác dưới điều kiện ánh sáng mặt trời cho tác động tổng hợp với hiệu quả xử lý MB ổn định đạt 98,9% ở lưu lượng 0,05 L/giờ. Nghiên cứu chỉ ra phơi nắng vật liệu sau xử lý MB trong khoảng 150 phút để tái sử dụng vật liệu là hiệu quả rõ rệt, nhưng cần nghiên cứu sâu hơn để tối ưu hóa quá trình. Kết quả từ nghiên cứu này mở ra tiềm năng ứng dụng của vật liệu xúc tác trong xử lý hợp chất hữu cơ màu trong nước dưới ánh sáng mặt trời.

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này do Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM bảo trợ và cấp kinh phí theo hợp đồng số 108/HĐ-DCT.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hincapié M., Maldonado M.I., Oller I., Gernjak W., Sánchez-Pérez J.A., Ballesteros M.M., Malato S. - Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances, *Catalysis Today* **101** (3-4) (2005) 203-210.
2. Aramendía M.A., Marinas A., Marinas J.M., Moreno J.M., Urbano F.J. - Photocatalytic degradation of herbicide fluroxypyr in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>, *Catalysis Today* **101** (3) (2005) 187-193.
3. Doll T.E., Frimmel F.H. - Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water, *Catalysis Today* **101** (3) (2005) 195-202.
4. Byrne J.A., Fernandez-Ibañez P.A., Dunlop P.S.M., Alrousan D.M.A., Hamilton J.W.J. - Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water: A Review, *Nanotechnology and Solar Energy* **2011** (2011).
5. Pichel N., Vivar M., Fuentes M. - The problem of drinking water access: A review of disinfection technologies with an emphasis on solar treatment methods, *Chemosphere* **218** (2019) 1014-1030.
6. Kitano M., Matsuoka M., Ueshima M., Anpo M. - Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts, *Applied Catalysis A: General* **325** (1) (2007) 1-14.
7. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. - TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports* **63** (12) (2008) 515-582.
8. Li X.Z., Li F.B. - Study of Au/Au<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment, *Environmental Science & Technology* **35** (11) (2001) 2381-2387.
9. Zhang H., Wang G., Chen D., Lv X., Li J. - Tuning Photoelectrochemical Performances of Ag-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites via Reduction/Oxidation of Ag, *Chemistry of Materials* **20** (20) (2008) 6543-6549.
10. Yu J., Xiong J., Cheng B., Liu S. - Fabrication and characterization of Ag-TiO<sub>2</sub> multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental* **60** (3) (2005) 211-221.

11. Hiroshi I., Yuka W., Kazuhito H. - Carbon-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst, *Chemistry Letters* **32** (8) (2003) 772-773.
12. Eruhisa O., Takahiro M., Michio M. - Photocatalytic Activity of S-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst under Visible Light, *Chemistry Letters* **32** (4) (2003) 364-365.
13. Fernández P., Blanco J., Sichel C., Malato S. - Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors, *Catalysis Today* **101** (3) (2005) 345-352.
14. Barton I., Matejec V., Matousek J. - Photocatalytic activity of nanostructured TiO<sub>2</sub> coating on glass slides and optical fibers for methylene blue or methyl orange decomposition under different light excitation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **317** (2016) 72-80.
15. Miranda-García N., Maldonado M.I., Coronado J.M., Malato S. - Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO<sub>2</sub> in a pilot plant, *Catalysis Today* **151** (1) (2010) 107-113.
16. Herrmann J.M., Tahiri H., Ait-Ichou Y., Lassaletta G., González-Elipse A.R., Fernández A. - Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> coatings on quartz, *Applied Catalysis B: Environmental* **13** (3) (1997) 219-228.
17. Zhang X., Zhou M., Lei L. - Preparation of an Ag-TiO<sub>2</sub> photocatalyst coated on activated carbon by MOCVD, *Materials Chemistry and Physics* **91** (1) (2005) 73-79.
18. Hoang Thi Tuyet Nhung, Nguyen Van Suc, Nguyen The Vinh - Bactericidal activities and synergistic effects of Ag-TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanomaterials under UV-C and dark conditions, *International Journal of Nanotechnology* **12** (5-7) (2015) 367-379.
19. Pratap Reddy M., Venugopal A., Subrahmanyam M. - Hydroxyapatite-supported Ag-TiO<sub>2</sub> as *Escherichia coli* disinfection photocatalyst, *Water Research* **41** (2) (2007) 379-386.
20. Liu L., Bai H., Liu J., Sun D.D. - Multifunctional graphene oxide-TiO<sub>2</sub>-Ag nanocomposites for high performance water disinfection and decontamination under solar irradiation, *Journal of Hazardous Materials* **261** (2013) 214-223.
21. Hoang Thi Tuyet Nhung, Tran Thi Kim Anh, Nguyen van Suc, Nguyen The Vinh - Antibacterial activities of gel-derived Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanomaterials under different light irradiation. *AIMS Materials Science* **3** (2) (2016) 339-348.
22. Dang Van Han, Le Minh Vien, Hoang Anh Hoang - Photocatalytic and *Escherichia* antibacterial activities of Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposite powder under simulated solar light irradiation, *AIP Conference Proceedings* **1878** (1) (2017) 020025.
23. Nguyen Hung Thang, Nguyen Thi Thuy, Nguyen Xuan Hoan, Nguyen Nhat Huy, Nguyen Huynh Thuy Tien, Tran Thi Ngoc Mai, Ngo Thi Thanh Diem, Tran Tien Khoi - Application of membrane filtration and photocatalysis in household river water purification system, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption* **8** (1) (2019) 36-40.
24. Kongsong P., Lek S., Niyomwas S., Rachpech V. - Photocatalytic antibacterial performance of glass fibers thin film coated with N-Doped SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, *The Scientific World Journal* **2014** (2014) ID 869706, 9p.
25. Alzamani M., Shokuhfar A., Eghdam E., Mastali S. - Influence of catalyst on structural and morphological properties of TiO<sub>2</sub> nanostructured films prepared by sol-gel on glass, *Progress in Natural Science: Materials International* **23** (1) (2013) 77-84.

26. Vaiano V., Sacco O., Sannino D., Ciambelli P. - Nanostructured N-doped TiO<sub>2</sub> coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental* **170-171** (2015) 153-161.
27. Cunha D.L., Kuznetsov A., Achete C.A., Machado A., Marques M. - Immobilized TiO<sub>2</sub> on glass spheres applied to heterogeneous photocatalysis: photoactivity, leaching and regeneration process, *PeerJ* **6** (2018) e4464.
28. Zuo R., Du G., Zhang W., Liu L., Liu Y., Mei L., Li Z. - Photocatalytic degradation of methylene blue using TiO<sub>2</sub> impregnated diatomite, *Advances in Materials Science and Engineering* **2014** (2014) 1-7.
29. Lacerda J.A.S., Macedo A.M., Teixeira R.I., Simões G., Ribeiro E.S., Forero J.S.B., Corrêa R.J. - TiO<sub>2</sub> decorated sand grains for photodegradation of pollutants: Methylene blue and ciprofloxacin study, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **31** (2020) 201-210.

### **ABSTRACT**

#### **PHOTOCATALYST TREATMENT OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION USING Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> COATED ON GLASS SPHERES**

Ngo Ngoc Tho, Nguyen Thanh Tai,  
Ho Duc Duy, Nguyen Thi Thuy\*

*Ho Chi Minh City University of Food Industry*

\*Email: *thuyng3@gmail.com*

This study was conducted to evaluate the ability of Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> photocatalyst coated on glass spheres under sunlight irradiation for the treatment of methylene blue in aqueous solution. The morphology and composition of the photocatalyst before and after treatment were characterized using SEM and EDS analysis. The effects of light intensity, UV, and flow rate on removal efficiency were investigated. With the flow rate of 0,05 L/h, a retention time of 3,6 minutes, methylene blue removal efficiency was 98,9% and quite stable in 6 hours of operation under light intensity and UV radiation of 6952-159589 lux and 82-3010 μW/cm<sup>2</sup>, respectively. The result showed that Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> photocatalyst coated on glass balls after the treatment can be reused by sun exposure for 150 minutes in water to remove methyl blue from its surface. This study hence open the opportunity for application of the material under sunlight for the treatment of colored organic compounds.

*Keywords:* Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, photocatalyst, sunlight, methylene blue (MB), glass sphere.