

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG PHÂN HỦY MÀU METHYLENE BLUE CỦA VẬT LIỆU COMPOSITE $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$

TRẦN THỊ DIỆU THUẦN*, ĐỖ THỊ LONG, LỘ NHẬT TRƯỜNG, BÙI THỊ THU THUY
Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh, 12 Nguyễn
Văn Bào, Gò Vấp, Hồ Chí Minh, Việt Nam, 700000

* Tác giả liên hệ: tranthidieuthuan@juh.edu.vn

DOIs: <https://www.doi.org/10.46242/jstiuh.v75i3.5267>

Tóm tắt. Vật liệu composite từ TiO_2 , SiO_2 và CMC đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Cấu trúc của vật liệu được xác định bằng các phương pháp như: nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hồng ngoại (FTIR), phổ tán sắc năng lượng (EDX), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV –Vis DRS), phổ tán sắc năng lượng (DLS). Kết quả cho thấy vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$ tổng hợp được có dạng hình cầu, phân bố khá đồng đều trong vùng kích thước từ 90 – 100 nm. Khảo sát ứng dụng của vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ và $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$ để phân hủy màu Methylene Blue trong điều kiện không chiếu sáng và có chiếu sáng đã được thực hiện bằng phương pháp UV - Vis. Kết quả cho thấy, với khối lượng vật liệu $m_{\text{vi}} = 0,05 \text{ g}$, $C_{\text{MB}} < 20 \text{ ppm}$ thì chất màu bị phân hủy hoàn toàn. Mặt khác với khoảng $C_{\text{MB}} = 100 - 200 \text{ ppm}$, $m_{\text{vi}} = 0,1 - 0,2 \text{ g}$, $t = 60$ phút với điều kiện chiếu sáng hiệu suất phân hủy đạt được 97%, trong khi không chiếu sáng – 93%. Đối với vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ lần lượt tương ứng 92% và 87%. Như vậy có thể thấy trong cùng một điều kiện khảo sát composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ có pha CMC khi có chiếu sáng và không chiếu sáng đều thể hiện khả năng phân hủy màu tốt hơn composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Và dưới tác động của ánh sáng hiệu suất phân hủy màu tăng lên từ 8 – 10% so với điều kiện không chiếu sáng. Động học phản ứng phân hủy được khảo sát theo mô hình Langmuir – Hinshelwood.

Từ khóa. Quang xúc tác, Methylene blue, Titan dioxit, Silic oxit, CMC

1. GIỚI THIỆU

Methylene Blue (MB) ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) là một trong số những chất màu hữu cơ được sử dụng phổ biến trong ngành dệt, dược phẩm, thực phẩm. Đặc điểm của các chất màu là có cấu trúc phân tử phức tạp với một số nhóm chức và khả năng phân hủy sinh học thấp, và rất ổn định, tồn tại lâu trong môi trường. MB tuy được xem là chất màu không quá nguy hiểm, nhưng vẫn có những tác dụng phụ khi nhiễm phải. Ví dụ, ở người sẽ gây khó thở hoặc thở nhanh trong thời gian ngắn khi hít phải, hoặc có thể gây viêm dạ dày [1]. Đối với các sinh vật trong môi trường nước, sẽ ảnh hưởng nhiều vào quá trình hô hấp ở sinh vật, làm suy giảm việc hấp thụ oxy và dẫn đến sự ngừng thở. Hơn nữa, việc tích lũy trong các mô có thể gây ra các bất thường về sinh lý và ảnh hưởng đến sự sinh sản, cuối cùng đe dọa sự tồn tại của các loài. Như vậy có thể thấy, việc xanh methylene tồn tại quá lâu trong môi trường mà không được xử lý đều mang lại những tác hại trực tiếp cũng như gián tiếp cho hệ sinh thái cũng như con người. Nên việc sử dụng phương pháp mới hay là phát triển các hệ thống đơn giản, kinh tế và hiệu quả để loại bỏ thuốc nhuộm khỏi các vùng nước bị ô nhiễm là điều cần thiết. Phân hủy quang hóa là một trong các phương pháp hiện nay được sử dụng phổ biến bởi những ưu điểm như thân thiện môi trường, đơn giản, dễ thực hiện, có khả năng tái sử dụng.

Hiện nay các vật liệu quang xúc tác đơn hoặc composite được công bố nhiều nhất có thể kể đến là TiO_2 , ZnO , SiO_2 [2 - 5]. Titanium dioxide đặc biệt có hiệu quả trong các phản ứng xúc tác quang hóa, như phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ dưới tác động của ánh sáng UV. Tuy nhiên nhược điểm của TiO_2 có năng lượng vùng cấm rộng (~3.2 eV cho pha anatase), có nghĩa là nó có thể hấp thụ ánh sáng UV một cách hiệu quả nhưng ít hiệu quả hơn trong việc sử dụng ánh sáng nhìn thấy (~5% năng lượng ánh sáng mặt trời). Ngoài ra, nhược điểm của vật liệu này đó là sự dễ kết tụ của các hạt nano TiO_2 dẫn đến giảm diện tích bề mặt, tốc độ tái hợp nhanh của các cặp electron – lỗ trống cao nên hạn chế hiệu suất xúc tác quang. Để cải thiện tình trạng trên, nhiều phương pháp biến tính vật liệu TiO_2 được đưa ra, như pha tạp với kim loại [6], hoặc tạo các composite với hợp chất khác như ZnO , SiO_2 , vòng Crown [7 - 9].

So với TiO_2 thì SiO_2 thường là trong suốt với ánh sáng UV và ánh sáng có thể nhìn thấy, nên bị hạn chế trong ứng dụng các phản ứng quang hóa trực tiếp và thường được sử dụng như một vật liệu hỗ trợ cho

các chất xúc tác quang hóa khác. Tuy nhiên tính quang xúc tác của SiO_2 cũng được chú ý trong một số nghiên cứu. Một số composite pha tạp SiO_2 ứng dụng quang xúc tác phân hủy chất ô nhiễm có thể kể đến như: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [8], ZnO/SiO_2 [10], $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ [11], $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NiO}$ [12], $\text{CuO}-\text{SiO}_2/\text{PVA}$ [13]. Năng lượng vùng cấm của SiO_2 lần đầu tiên được xác định bởi Distefano và Eastman với giá trị 9 eV [14]. Năng lượng vùng cấm của silicic oxit phụ thuộc nhiều vào cấu trúc của nó, ví dụ ở dạng đa hình và dạng vô định hình có giá trị E_g lần lượt là 10,2 eV và 3.852 eV [15].

CMC (Carboxymethylcellulose) là hợp chất polymer có chứa nhóm chức phân cực ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) có thể tăng khả năng tạo phức và hòa tan trong nước. Nhờ khả năng giữ nước vào tạo ra hợp chất keo nên CMC được ứng dụng trong một số lĩnh vực với vai trò là chất kết dính và ổn định như ngành sản xuất bông sợi, sản xuất pin, thực phẩm, y tế. Trong những năm gần đây, CMC được dùng để biến tính các vật liệu nanocomposite ứng dụng trong phân hủy màu nhuộm, hấp phụ chất màu, kim loại nặng [16 - 18]. Trong nghiên cứu của nhóm tác giả [19] cho thấy, tăng tỷ lệ hạt nano SiO_2 vào polymer CMC làm giảm đáng kể năng lượng vùng cấm của CMC từ 5.69 xuống 5.29 eV. Một nghiên cứu khác cũng kết luận rằng, việc thêm hỗn hợp oxit SiO_2 và CoFe_2O_4 vào CMC làm giảm năng lượng vùng cấm và có khả năng làm tăng khả năng phân hủy màu Methylene orange của CMC polymer dưới sáng mặt trời với hiệu suất từ 13.99 % tới 47.73% [20]. Nghiên cứu [21] tổng hợp thành công biopolymer từ alginate, CMC và biến tính bởi oxit ZnO có thể phân hủy tới 90,12% màu Congo Red trong thời gian 110 phút, pH = 3 và khối lượng vật liệu 60 mg dưới bức xạ ánh sáng mặt trời và sau hai lần tái sử dụng đạt được hiệu suất lần lượt 72,82% và 69,63%. Trong nghiên cứu [22] cho thấy composite sinh học từ nanochitosan, CMC và TiO_2 ($\text{NCS}/\text{CMC}/\text{TiO}_2$) có thể phân hủy được tới 95% màu tím (Crystal violet dye) so với vật liệu đơn TiO_2 .

Có thể thấy rằng, các vật liệu đơn TiO_2 , SiO_2 mặc dù có hiệu quả trong các phản ứng phân hủy quang hoá, tuy nhiên vẫn tồn tại những hạn chế. Và việc nghiên cứu tổng hợp các composite gồm hai oxit vô cơ như TiO_2 , SiO_2 và có sự góp mặt của một hợp chất thứ ba (kim loại hoặc hợp chất polymer) cũng mang đến nhiều sự cải thiện hiệu suất xử lý các chất thải hữu cơ [20-22]. Tuy nhiên số lượng các nghiên cứu vẫn chưa nhiều. Chính vì vậy trên cơ sở sử dụng những hợp chất có giá thành rẻ, thân thiện với môi trường, tính ổn định, có khả năng quang xúc tác như TiO_2 , có khả năng hỗ trợ ổn định cấu trúc như SiO_2 và khả năng kết dính, giữ nước của CMC chúng tôi đã thử tiến hành tổng hợp vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$ để ứng dụng phân hủy màu Methylene Blue trong vùng ánh sáng khả kiến.

2.1. Hóa chất

Trong nghiên cứu này các hóa chất được sử dụng bao gồm: Titanium isopropoxide (TTIP) – 98% (Trung Quốc), Tetraethyl orthosilicate ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SiO}_4$) TEOS – 98% (Trung Quốc), Ethanol – 99.7% (Việt Nam), Carboxymethyl cellulose ($[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_x(\text{OCH}_2\text{-COONa})_y]_n$) – 99% (Trung Quốc), Màu Methylene Blue – 85% (Trung Quốc). Các dung dịch sử dụng trong thí nghiệm được pha bằng nước cất hai lần.

2.2. Phương pháp thực nghiệm

2.2.1. Tổng hợp vật liệu

Cho 60 ml ethanol tinh khiết vào becher 250, cho cá từ vào becher, đặt cốc lên máy khuấy từ, điều chỉnh tốc độ 450 vòng/phút. Cho từ từ 10 ml TEOS vào becher trên máy khuấy, sau đó chỉnh pH về 2 bằng dung dịch HCl 1 %, khuấy trong 1 giờ. Tiếp tục cho thật chậm 0,25g CMC vào và tiếp tục khuấy. Cuối cùng cho thêm 20 ml TTIP vào becher chứa hỗn hợp trên, tiếp tục khuấy và gia nhiệt 70 – 80 °C trong 1h để tạo gel. Lưu mẫu qua đêm rồi đem sấy ở 110 – 120 °C đến khối lượng không đổi. Đem mẫu nung ở 350 °C trong 2h thì ta thu được vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$.

2.2.2. Xác định cấu trúc và thành phần của vật liệu

Một số các phương pháp đã được sử dụng trong thực nghiệm để xác định kích thước, thành phần của các mẫu vật liệu đơn và composite sau khi tổng hợp được là:

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định cấu trúc, kích thước của vật liệu. Các mẫu vật liệu nghiên cứu được ghi trên máy nhiễu xạ tia X (D2 PHARSER – Bruker - Đức) với ống phát tia $\text{CuK}\alpha$ bước sóng ở 1,5406 Å, góc quét từ 5 đến 80°.

Phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR) dùng để xác định các nhóm nguyên tử đặc trưng của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$. Các mẫu vật liệu tổng hợp được ghi nhận trên máy FTIR (EQUINOX 55 Bruker – Germany), bột mẫu vật liệu phân tích được trộn với chất nền KBr, đo trong vùng sóng từ 400 đến 4000 cm^{-1} .

Thiết bị kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Hitachi- Công nghệ Nhật Bản) để chụp đặc điểm bề mặt của mẫu vật liệu.

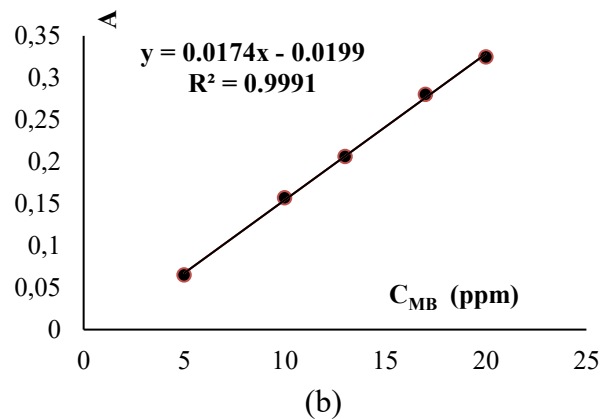
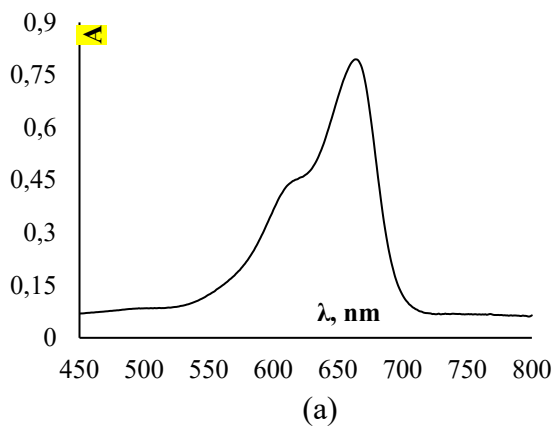
Thành phần các nguyên tố và hình thái bề mặt của mẫu vật liệu được xác định trên thiết bị SEM-EDX (Jeol-JSM 6610LV).

Xác định kích thước hạt trong hệ keo và sự phân bố của chúng, thực nghiệm đã sử dụng kỹ thuật tán xạ ánh sáng động DLS (hay là phương pháp quang phổ tương quan photon).

2.2.3. Phương pháp phổ hấp thụ phân tử UV- VIs

Nguyên tắc của phương pháp là dựa trên việc các chất có khả năng hấp thụ các tia bức xạ và cho các phổ UV-Vis nhạy.

Phương trình định lượng MB trong mẫu nước theo phương pháp UV-Vis tuân theo định luật Lambert-Beer: $A = \epsilon.l.C$, trong đó: C – nồng độ của MB (ppm), l – độ dài cuvet (có giá trị 1 cm), ϵ – hệ số phân mol.



Hình 1. (a)- Phổ hấp thụ UV – Vis của dung dịch Metylen blue; (b) - đồ thị đường chuẩn thể hiện sự phụ thuộc mật độ quang và nồng độ chất màu MB

Methylene Blue có đỉnh hấp thụ cực đại ở bước sóng 664 nm. Do đó, tất cả các phép đo quang để xác định nồng độ chất màu sau phân hủy đều được thực hiện ở bước sóng 664 nm (Hình 1a).

Xây dựng đường chuẩn xác định khoảng tuyến tính của nồng độ Methylene Blue (MB) trong dung dịch

Chuẩn bị lần lượt các dung dịch MB lần lượt có nồng độ 2; 5; 10; 15; 20 ppm trong các bình định mức 25 mL. Giá trị mật độ quang (A) được thực hiện trên máy quang phổ UV-VIS GENESYS 20, tại bước sóng hấp thụ cực đại $\lambda_{\max} = 664$ nm. Giá trị đo A và phương trình hồi quy tuyến tính với hệ số hồi quy lần lượt là : $y = 0.0174x - 0.0199$, với $R^2 = 0.9991$ (Hình 1b).

2.2.4. Thực nghiệm quá trình phân hủy chất màu Methylene Blue

Quá trình phân hủy chất màu Methylene Blue được khảo sát theo các yếu tố như: khối lượng vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$ thời gian phân hủy, nồng độ chất màu MB đã được tiến hành.

2.2.4.1. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng phân hủy MB

Pha dung dịch MB có nồng độ 100 ppm, hút 20 ml MB 100 ppm cho vào becher, cho cá từ vào. Cân lần lượt 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 gam vật liệu đã tổng hợp, cho vào từng cốc đã chứa sẵn dung dịch MB. Dùng giấy bạc bọc kín cốc (hoặc chiếu sáng bằng đèn vis), đặt lên máy khuấy từ, điều chỉnh 350 vòng/phút. Sau 30 phút, lấy dung dịch đem ly tâm để loại bỏ rắn, đem dung dịch đo quang ở bước sóng 664 nm.

2.2.4.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng phân hủy MB

Pha dung dịch MB có nồng độ 500 ppm, từ đó pha loãng thành các dung dịch MB có nồng độ lần lượt là 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 150; 200 ppm, sau đó hút 20 ml mỗi nồng độ cho vào từng cốc riêng biệt. Cân 0,15g vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (0,1g đối với vật liệu tích hợp CMC), cho vào cốc đã chứa sẵn dung dịch MB. Dùng giấy bạc bọc kín cốc (hoặc chiếu sáng bằng đèn vis), đặt lên máy khuấy từ, điều chỉnh 350 vòng/phút. Sau 60 phút (45 phút đối với vật liệu tích hợp CMC), lấy dung dịch đem ly tâm để loại bỏ rắn, rồi đo quang ở bước sóng 664 nm.

2.2.4.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng phân hủy màu Metylen Blue.

Thực nghiệm khảo sát thời gian trong khoảng 30 phút đến 150 phút cho cả hai vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ và $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$. Pha dung dịch MB có nồng độ 100 ppm, hút 60 ml MB 100 ppm cho vào becher, cho cá từ vào. Cân 0,45g vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (0,3g đối với vật liệu tích hợp CMC), cho vào cốc đã chứa sẵn dung dịch MB. Dùng giấy bạc bọc kín cốc (hoặc chiếu sáng bằng đèn vis), đặt lên máy khuấy từ, điều chỉnh 350 vòng/phút. Cứ sau 30 phút (đến 150 phút thì dừng), lấy dung dịch đem ly tâm để loại bỏ rắn, đem dung dịch đo quang ở bước sóng 664 nm.

Lặp lại thí nghiệm đối với dung dịch MB có nồng độ 20 và 50 ppm để tăng độ chính xác của kết quả thu được.

2.2.5. Động học quá trình phân hủy chất màu MB

Động học quá trình phân hủy màu MB được tiến hành như sau: dùng pipet hút 60 mL dung dịch MB có nồng độ 100 ppm vào cốc 100 mL. Sau đó tiếp tục cho thêm 0,3g vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$ vào cốc. Hỗn hợp trên được chiếu sáng bằng đèn Vis có công suất 40W và được khuấy bằng máy khuấy từ với tốc độ khuấy 350 vòng/phút trong thời gian 60 phút. Trong thời gian 60 phút, cứ mỗi 10 phút dùng pipet hút 7 mL dung dịch, đem ly tâm để loại bỏ chất rắn. Nồng độ MB sau phân hủy được xác định bằng phương pháp UV-Vis. Nồng độ của chất màu sau phân hủy được xác định dựa vào đường chuẩn MB đã xây dựng.

Hiệu suất phân hủy màu được xác định theo công thức sau:

$$H = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100, \% \quad (13)$$

Trong đó: C_0 và C là nồng độ MB trước và sau khi phân hủy (ppm).

Mô hình động học Langmuir – Hinshelwood

Mô hình động học Langmuir – Hinshelwood bậc nhất giả định được thiết lập như sau: gọi C là nồng độ MB sau khi phân hủy bởi $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{CMC}$ theo thời gian t , k là hằng số tốc độ quang phân hủy, tốc độ phản ứng được biểu diễn theo phương trình sau:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{LH} \cdot C \quad (23)$$

Lấy tích phân 2 vế của phương trình với điều kiện nồng độ đi từ C_0 đến C tương ứng với thời gian từ 0 đến t , ta được:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{LH} \cdot t \quad (24)$$

Đồ thị $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ theo thời gian t là một đường thẳng có hệ số góc là hằng số tốc độ quang phân hủy [35].

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

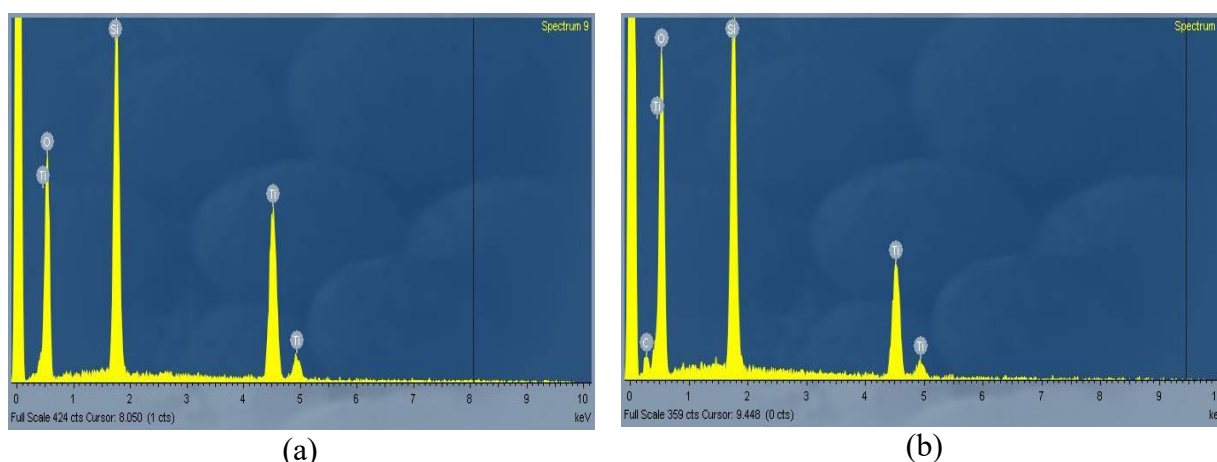
3.1. Kết quả phân tích cấu trúc của vật liệu

Từ kết quả Hình 2a-b, phổ tán sắc năng lượng EDX của vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ thấy rằng chỉ các nguyên tố chính cấu thành vật liệu đã được đánh dấu trong mẫu phân tích. Titanium có ba tín hiệu xuất hiện lần lượt ở các vị trí 0,4; 4,5 và 4,92 keV. Nguyên tố Silicic xuất hiện ở vị trí 2,75 keV với cường độ mạnh nhất, của nguyên tố Oxygen nằm ở vị trí 0,5 keV. Tương tự với mẫu vật liệu có phủ thêm CMC cho thấy ngoài 3 thành phần nguyên tố chính (Ti, Si, O) còn tín hiệu xuất hiện của Carbon (12,26%) tại vị trí 0,3 keV. Thành phần phần trăm (%) nguyên tử các nguyên tố cấu thành vật liệu được thể hiện bảng 1.

Bảng 1. Thành phần nguyên tố trong vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ và $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$

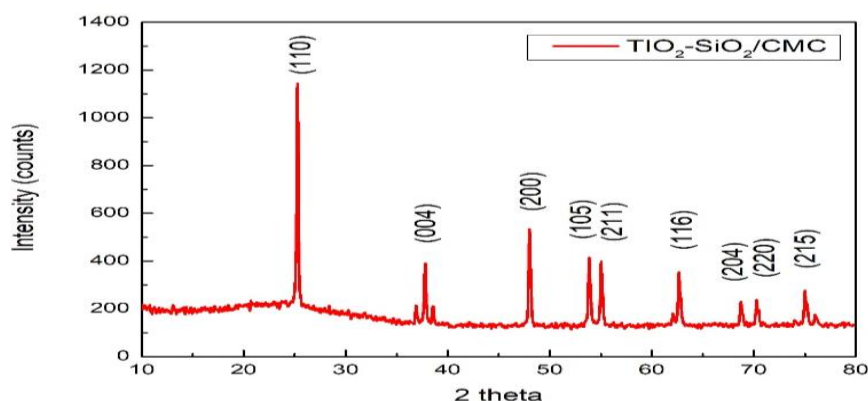
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$		
Thành phần	Phần trăm khối lượng, %	Phần trăm nguyên tử, %
O	54.56	73.68
Si	18.30	14.08
Ti	27.14	12.24

$TiO_2/SiO_2/CMC$		
C	7.74	12.26
O	58.54	69.59
Si	16.98	11.50
Ti	16.74	6.65



Hình 2. Phổ tán sắc năng lượng EDX của mẫu vật liệu TiO_2/SiO_2 (a) và $TiO_2/SiO_2/CMC$ (b)

Kết quả phổ nhiễu xạ tia X (Hình 3) cho thấy mẫu vật liệu composite xuất hiện các peak đặc trưng tại vị trí 2θ lần lượt là $25,3^\circ$; $37,9^\circ$; $48,0^\circ$; $53,8^\circ$; $55,0^\circ$; $62,8^\circ$; $68,6^\circ$; $70,2^\circ$ và $75,0^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (101), (004), (200), (105), (211), (116), (204), (220) và (215) của các tinh thể TiO_2 pha anatase (JCPDS card No. 84-1285) [23]. Cường độ nhiễu xạ đặc trưng và các đỉnh nhiễu xạ của pha anatase đều thể hiện rõ rệt trên phổ, đặc biệt ở góc $25,3^\circ$ sắc nhọn hơn và cao hơn rất nhiều so với các tín hiệu còn lại. Từ đó cho thấy ở điều kiện tổng hợp vật liệu rất phù hợp với xu hướng phát triển của tinh thể TiO_2 pha anatase. Trên phổ nhiễu xạ không có các peak đặc trưng của SiO_2 chứng tỏ SiO_2 tồn tại trong vật liệu dưới dạng cấu trúc vô định hình. Như vậy, sự có mặt của SiO_2 có thể là yếu tố làm gia tăng tính ổn định của cấu trúc pha anatase và hạn chế sự hình thành của pha Rutile của TiO_2 . Điều này đã góp phần tăng cường hoạt tính quang xúc tác của vật liệu do cấu trúc rutile biểu thị tính chất này thấp hơn nhiều so với cấu trúc anatase.



Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu composite $TiO_2/SiO_2/CMC$

Sự hiện diện của SiO_2 trong vật liệu đã được chứng minh bằng các phương pháp phân tích EDX, FTIR. Kích thước trung bình tinh thể là 50.18 nm được tính theo phương trình Debye – Scherrer tại vị trí có cường độ nhiễu xạ mạnh nhất, tương ứng với góc $2\theta = 25.3127^\circ$.

Phương trình Debye – Scherrer:

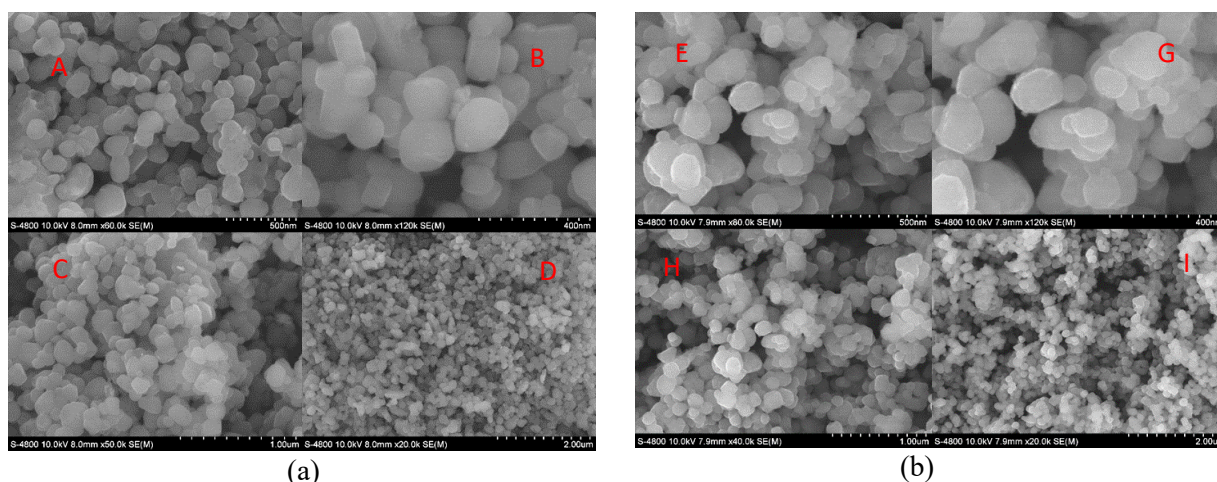
$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (14)$$

Trong đó:

- D là kích thước tinh thể trung bình (nm),
- θ là góc nhiễu xạ,
- B (hay FWHM) là độ rộng vạch nhiễu xạ đặc trưng (radian) lấy giá trị bằng nửa cường độ cực đại,
- λ là bước sóng của tia tới (nm),
- k là hằng số Scherrer phụ thuộc vào hình dạng của tinh thể và chỉ số Miller của vạch nhiễu xạ.

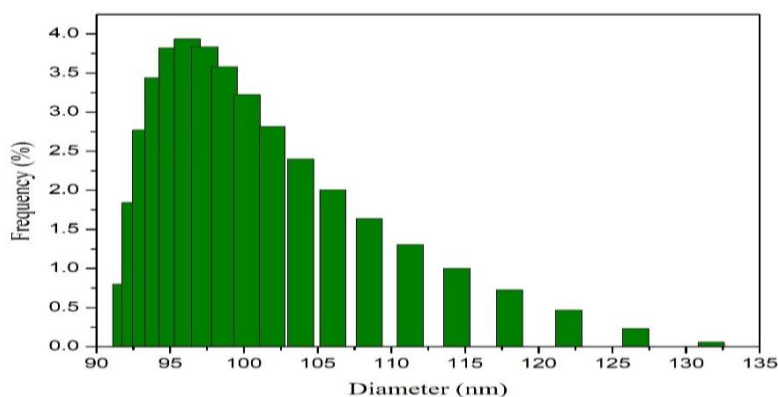
Bảng 2. Kích thước tinh thể TiO_2-SiO_2/CMC tính theo phương trình Debye – Scherrer

Mẫu	k	λ , nm	FWHM, deg	2θ , deg	D, nm
TiO_2-SiO_2/CMC	0.9	0.1540	0.1622	25.3127	50.18



Hình 4. Hình ảnh chụp SEM của vật liệu TiO_2/SiO_2 (a) và $TiO_2/SiO_2/CMC$ (b)

Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (hình 4a-b) cho thấy các hạt vật liệu sau khi tổng hợp đều có dạng hình cầu, khá đồng đều và đều có hiện tượng kết tụ mạnh giữa các hạt. Tuy nhiên, mẫu $TiO_2/SiO_2/CMC$ (hình 4b -E, G) khi phóng đại 120k lần thấy các hạt vật liệu xếp chồng lên nhau thành lớp, được bao bọc và liên kết thông qua một lớp màng mỏng. Lớp màng này có thể được lý giải là do cấu trúc vô định hình của SiO_2 cùng với chất kết dính CMC đã bao phủ và liên kết các hạt TiO_2 lại với nhau một cách chặt chẽ hơn (4b -I). Hiện tượng này không quan sát thấy đối với mẫu TiO_2/SiO_2 (hình 4a-A-D). Như vậy sự có mặt của CMC trong mẫu TiO_2/SiO_2 giúp tăng sự kết tụ giữa các hạt TiO_2 và SiO_2 .

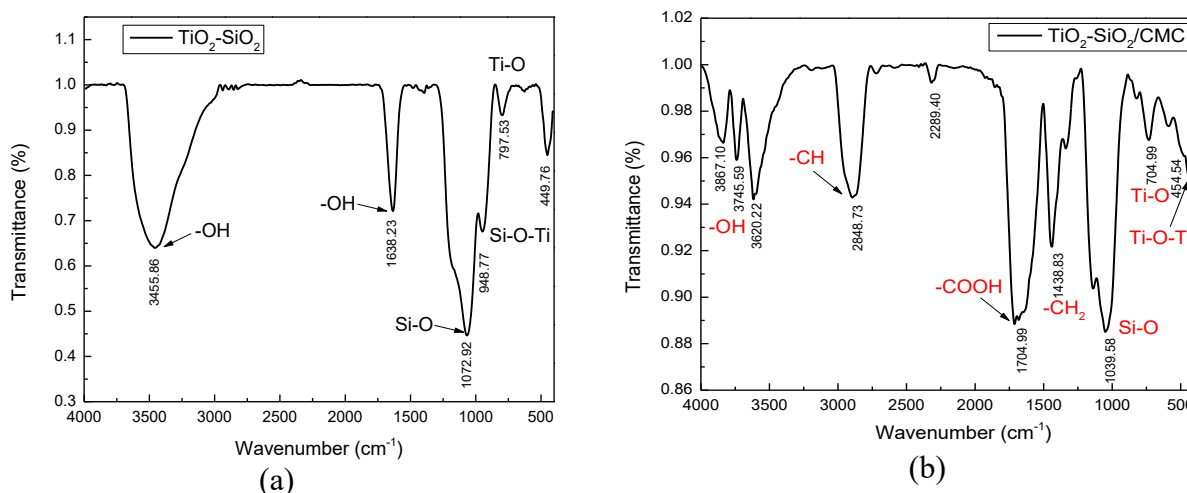


Hình 5. Biểu đồ phân bố kích thước hạt của vật liệu composite $TiO_2/SiO_2/CMC$

Phân tích kết quả phổ DLS (Hình 5) cho thấy, hạt vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$ có kích thước từ 94 đến 105 nm là chủ yếu, các kích thước lớn hơn 110nm xuất hiện rất ít.

Để kiểm tra sự xuất hiện các liên kết giữa Ti-Si, các nhóm chức trong mẫu vật liệu, thực nghiệm đo phổ hồng ngoại FTIR đã được thực hiện. Kết quả phân tích từ thực nghiệm đo quang phổ hồng ngoại FTIR của mẫu vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ và $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$ được khảo sát trong dải hấp thụ từ 400 cm^{-1} đến 4000 cm^{-1} được thể hiện ở hình 6a-b và 7.

Nhận thấy, đặc trưng cho dao động kéo dài của nhóm $-\text{OH}$ xuất hiện rõ rệt tại các đám phổ rộng từ $3400 - 3870\text{ cm}^{-1}$ và 1638 cm^{-1} của 2 mẫu vật liệu, chứng tỏ trong quá trình tổng hợp mẫu, từ các tiền chất và dung môi đã hình thành liên kết của nhóm hydroxyl. Tín hiệu xuất hiện ở $1704,99\text{ cm}^{-1}$ là do sự kéo dài bất đối xứng của nhóm carboxylate [19].



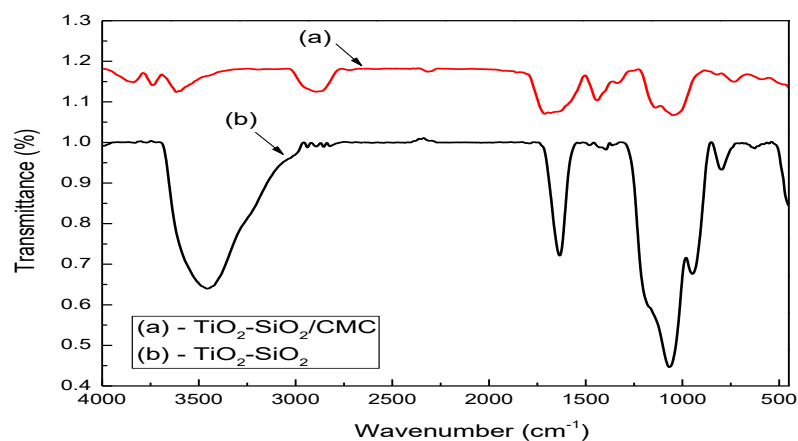
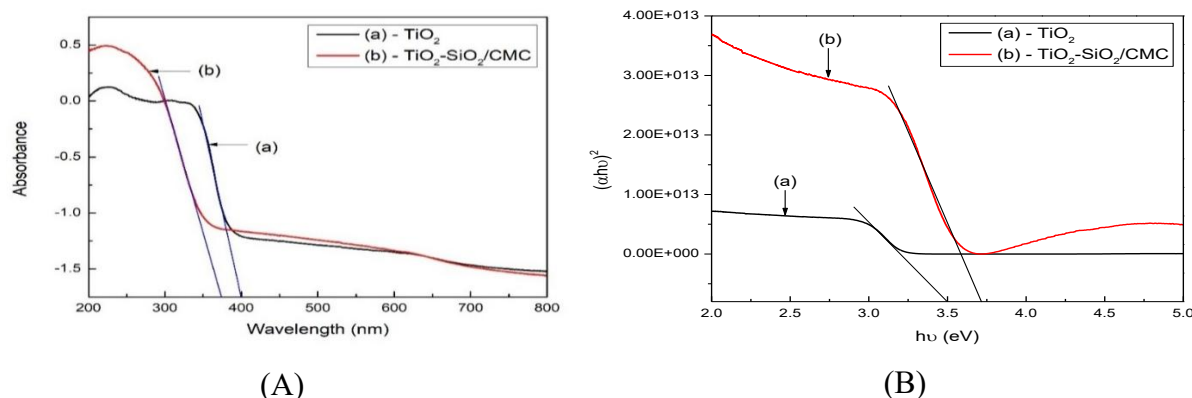
Hình 6. Phổ hồng ngoại FTIR của mẫu vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (a) và $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$ (b)

Các đám phổ rộng và sắc nét xuất hiện ở vị trí 1072.92 ; 1039.58 cm^{-1} đại diện cho những dao động hóa trị của liên kết Si-O trong cấu trúc tứ diện. Đỉnh nằm ở vị trí 948.77 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết Si-O-Ti cho thấy sự tương tác giữa các tiền chất trong quá trình tổng hợp vật liệu. Tín hiệu tại 797.53 và 740.99 cm^{-1} đại diện cho các dao động hóa trị của liên kết Ti-O. Các tín hiệu từ $440 - 460\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các dao động biến dạng của liên kết Si-O thành Si-O-Si và Si-O-Ti [24]. Đối với vật liệu được tích hợp CMC, trên phổ FTIR xuất hiện thêm các peak tại $1438,83$ là các dao động của nhóm $-\text{CH}_2$ và tín hiệu tại 2848.73 cm^{-1} chỉ ra sự có mặt có liên kết C-H. Điều này giúp khẳng định thêm sự tồn tại của CMC trong vật liệu. Về cơ bản, vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ có tần số dao động tương đối mạnh hơn vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$. Vị trí dao động của các peak đặc trưng có sự chuyển dịch nhưng không quá lớn (Hình 7). Các tín hiệu dao động của các nhóm chức trong hai mẫu vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ và $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$ được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Thống kê các tín hiệu dao động trong hai mẫu vật liệu tổng hợp

Vị trí peak	Loại liên kết	Vật liệu
1638 cm^{-1}	$-\text{OH}$	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$
$3400 - 3870\text{ cm}^{-1}$	$-\text{OH}$	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$
1704.99 cm^{-1}	$-\text{COOH}$	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$
1072.92 ; 1039.58 cm^{-1}	Si-O	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$
948.77 cm^{-1}	Si-O-Ti	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$
797.53 và 740.99 cm^{-1}	Ti-O	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$
$440 - 460\text{ cm}^{-1}$	Si-O-Si	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

	Ti-O-Ti	TiO ₂ -SiO ₂ /CMC
1438.83 cm ⁻¹	-CH ₂	TiO ₂ /SiO ₂ /CMC
2848.73 cm ⁻¹	-CH	TiO ₂ /SiO ₂ /CMC


 Hình 7. Phổ hồng ngoại FTIR của mẫu TiO₂/SiO₂ và TiO₂/SiO₂/CMC

 Hình 8. Phổ UV – Vis DRS (A) và biểu đồ Tauc tính năng lượng vùng cấm của TiO₂ và composite TiO₂/SiO₂/CMC (B)

Kết quả phân tích phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến (UV – Vis DRS) cho thấy cả TiO₂ đơn và composite đều có bước sóng hấp thụ lần lượt là 400 và 375 nm (hình 8). Điều này chứng tỏ tính khả thi của vật liệu khi ứng dụng làm xúc tác quang dưới ánh sáng nhìn thấy. Bên cạnh đó, bờ hấp thụ của vật liệu composite nằm ở vùng tiếp giáp giữa tia UV và ánh sáng nhìn thấy, điều này giúp vật liệu có khả năng hấp thụ một số tia cực tím tạo ra sự cải thiện về tính chất của vật liệu, nâng cao tính ứng dụng trong đời sống. Năng lượng vùng cấm được xác định thông qua biểu đồ Tauc trên hình 9, giá trị E_g của TiO₂ đơn và TiO₂/SiO₂/CMC lần lượt là 3.5 và 3.73 eV (bảng 4).

Bảng 4. Bảng năng lượng vùng cấm của một số vật liệu

Mẫu vật liệu	Năng lượng vùng cấm (eV)	Nguồn trích dẫn
CMC (tinh khiết)	5.69	[19]
TiO ₂ (anatase phase)	3.2 eV	[25]
SiO ₂ (tinh khiết)	3.852; 9.1	[14, 15]
CMC – 1wt % TiO ₂	2.68	[19]
CMC/SiO ₂ NPs 1wt%	5.61	[19]

TiO ₂ /SiO ₂ /CMC	3.73	Kết quả của nghiên cứu
TiO ₂	3.5	Kết quả của nghiên cứu

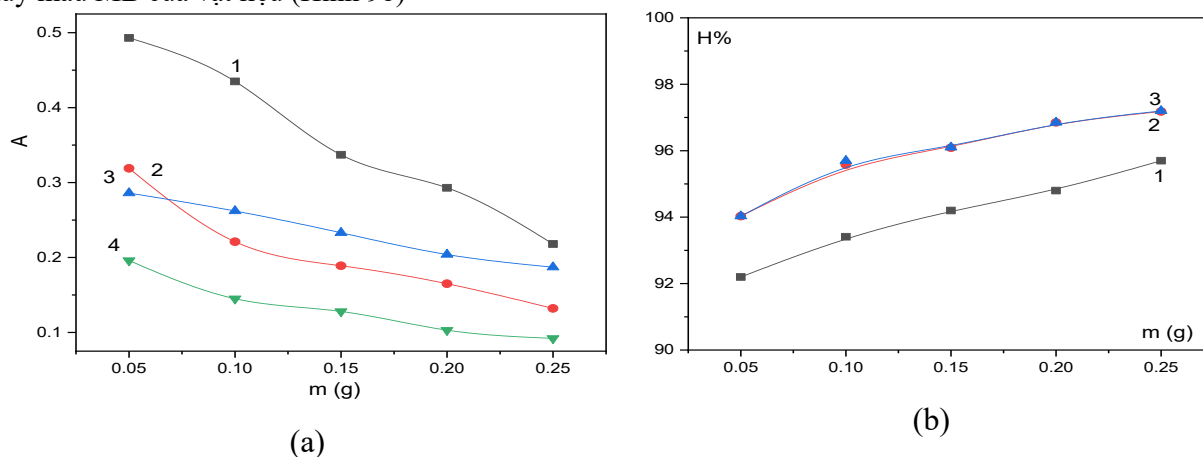
Sự khác biệt về giá trị năng lượng vùng cấm giữa TiO₂ đơn và composite TiO₂/SiO₂/CMC có thể được lý giải bởi một số nguyên nhân sau: có sự chênh lệch giữa pha anatase và pha rutile của TiO₂ trong 2 mẫu vật liệu, sự hình thành liên kết Ti-O-Si trong vật liệu composite có xu hướng làm thay đổi cấu trúc điện tử so với TiO₂ đơn, hàm lượng SiO₂ trong vật liệu đã làm gia tăng khoảng cách năng lượng giữa vùng dẫn và vùng hóa trị của TiO₂ [26]. Còn sự có mặt của CMC giúp cho sự liên kết tốt hơn giữa các hạt TiO₂ và SiO₂ (hình 4).

3.2. Kết quả ứng dụng phân hủy chất màu MB bằng vật liệu TiO₂/SiO₂/CMC

Ảnh hưởng khối lượng vật liệu đến khả năng phân hủy màu MB

Thực nghiệm được tiến hành với khối lượng vật liệu từ 0,05 g đến 0,25 g, với bước nhảy là 0,05 g. Nồng độ chất màu MB 20 mg/L, 50 mg/L và 100 mg/L trong điều kiện chiếu sáng và không chiếu sáng. Nồng độ màu MB trước và sau khi cho vật liệu TiO₂/SiO₂ và TiO₂/SiO₂/CMC được xác định bằng máy đo điểm UV-Vis GENESYS 20 tại bước sóng hấp thụ cực đại $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$. Hình 9a thấy rằng, mật độ quang dung dịch chứa MB giảm dần đều đến giá trị 0.1 (mất màu xanh của MB) khi thêm vào vật liệu TiO₂/SiO₂ và TiO₂/SiO₂/CMC trong điều kiện không chiếu sáng và có chiếu sáng. Tuy nhiên mật độ quang A của dung dịch MB giảm mạnh hơn đối với vật liệu TiO₂-SiO₂/CMC hơn là vật liệu TiO₂/SiO₂. Mặt khác, trong điều kiện có chiếu sáng TiO₂-SiO₂/CMC thể hiện khả năng phân hủy màu gấp từ 0.5 đến 0.7 lần so với điều kiện không chiếu sáng.

Khi tăng nồng độ MB lên 50 mg/L và 100 mg/L, khối lượng vật liệu TiO₂-SiO₂/CMC trong khoảng 0,1g đến 0,2 g cho hiệu suất tốt và ổn định với giá trị H từ 95 – 96,7%. Và khi tăng khối lượng vật liệu lên 0,25 g mức độ phân hủy màu dao động khá nhẹ và đạt giá trị 97%. Như vậy, có thể chọn m=0,15 g là khoảng điều kiện tối ưu của khối lượng để khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố tiếp theo lên khả năng phân hủy màu MB của vật liệu (Hình 9b)

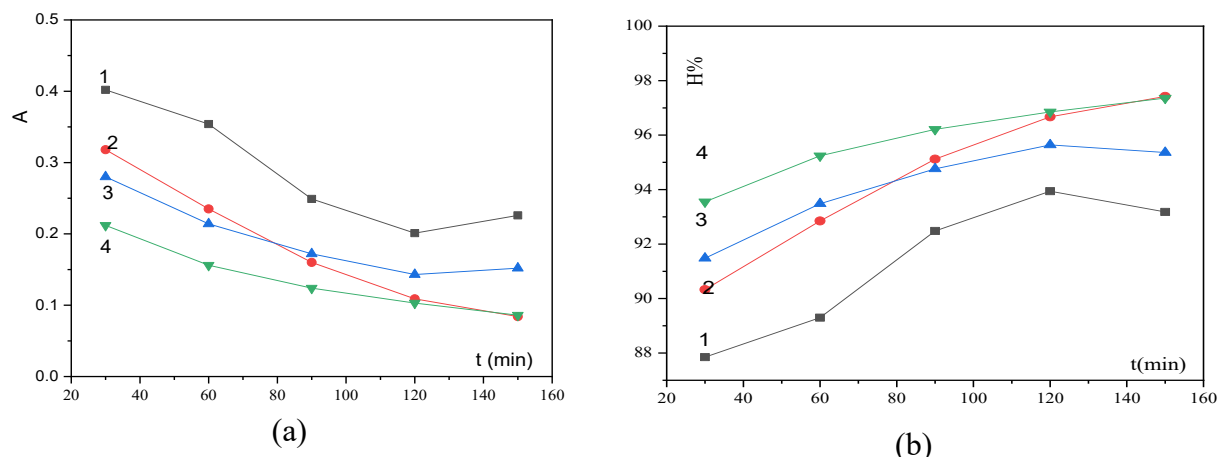


Hình 9. (a) - Sự phụ thuộc mật độ quang A của màu MB ($C = 50 \text{ mg/L}$) vào khối lượng vật liệu composite TiO₂/SiO₂ (1 và 3) và TiO₂/SiO₂/CMC (2 và 4) khi chiếu sáng và không chiếu sáng
(b) - Hiệu suất xử lý phân hủy màu MB của vật liệu composite TiO₂/SiO₂/CMC khi chiếu sáng và không chiếu sáng với nồng độ MB: 1- 20 mg/L; 2- 50 mg/L; 3 – 100 ppm/L

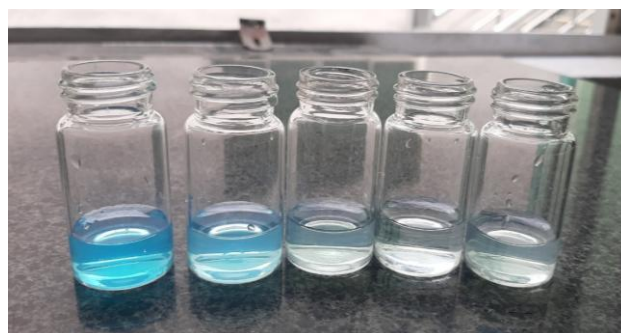
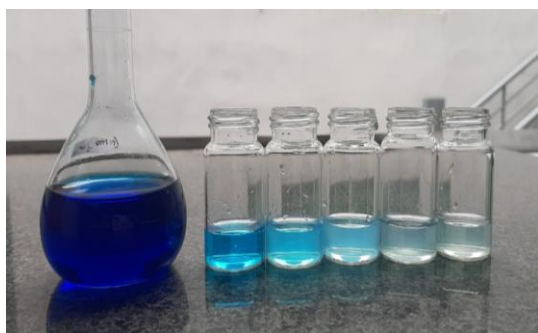
Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng phân hủy màu MB

Thực nghiệm được khảo sát với khối lượng vật liệu 0,15 g, nồng độ màu MB 50 mg/L trong khoảng thời gian từ 0 phút đến 150 phút trong điều kiện chiếu sáng và không chiếu sáng.

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG PHÂN HỦY MÀU METHYLENE BLUE...



Hình 10. (a) - Sự phân hủy màu MB theo thời gian: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1 và 3); $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$ (2 và 4) trong điều kiện có chiếu sáng (1 và 2) và không chiếu sáng (3 và 4)
(b) Hiệu suất phân hủy màu theo thời gian của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1 và 3), $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$ (2 và 4) trong điều kiện có chiếu sáng (1 và 2) và không chiếu sáng (3 và 4)



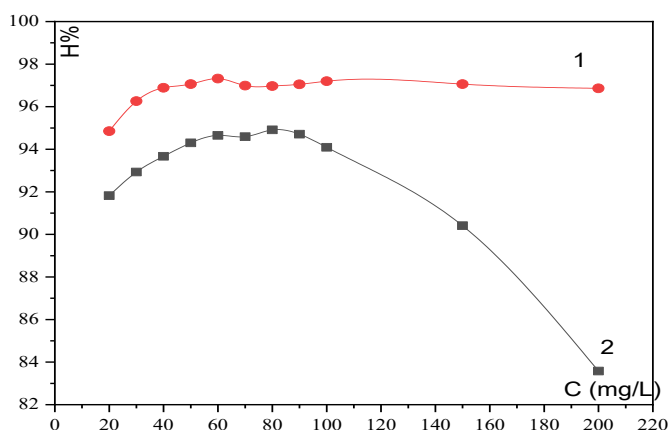
Hình 11. Hình ảnh mẫu thử sau phân hủy màu MB trong điều kiện không chiếu sáng (trái) và có chiếu sáng (phải)

Kết quả cho thấy trong khoảng thời gian 90 phút đầu, hiệu suất quá trình phân hủy màu tăng nhanh đối với cả hai vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ và $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$ trong điều kiện chiếu sáng lẫn không chiếu sáng. Tiếp tục tăng thời gian đến 120 phút nhưng hiệu suất chỉ tăng nhẹ trong khoảng 1 %. Đến 150 phút, quá trình phân hủy đạt đến tới hạn, hiệu suất không tiếp tục tăng mà còn có xu hướng giảm nhẹ. Như vậy $t = 90$ phút được xem là điều kiện tối ưu để khảo sát các yếu tố tiếp theo. Mặt khác, từ hình 10b cũng cho thấy vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ được tích hợp CMC vẫn thể hiện khả năng phân hủy màu MB nhanh hơn và hiệu quả hơn so với vật liệu chỉ có TiO_2 và SiO_2 ngay cả khi chiếu sáng và không chiếu sáng.

Ảnh hưởng của nồng độ màu MB đến khả năng phân hủy màu của vật liệu

Thực nghiệm được khảo sát với khoảng nồng độ 20 mg/L đến 500 mg/L, thời gian phân hủy 90 phút, khối lượng vật liệu 0,15 g.

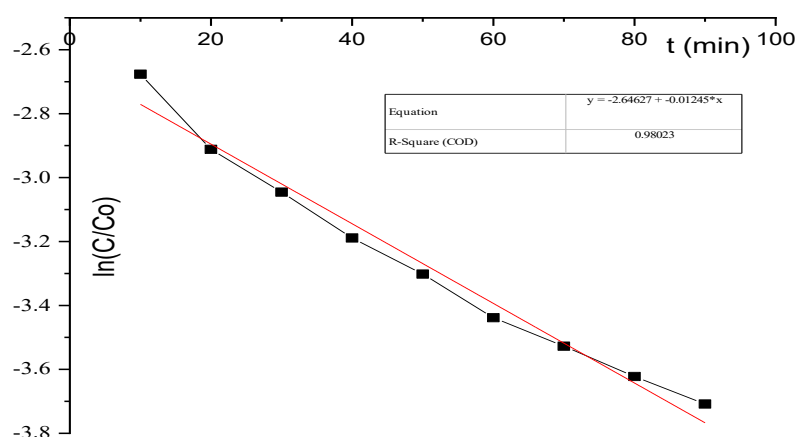
Với nồng độ 500 mg/L hiệu suất phân hủy màu MB đạt được 74% trong thời gian 90 đối với vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$ và 50 % với vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Mặt khác, thấy rằng vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$ có thể phân hủy màu MB từ nồng độ 20 mg/L đến 200 mg/L với hiệu suất đạt 97 %, tốt hơn rất nhiều so với vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (~84%).



Hình 12. Hiệu suất theo nồng độ của 2 mẫu vật liệu trong điều kiện chiếu sáng và không chiếu sáng

3.2. Nghiên cứu động học quá trình phân hủy màu Methylene Blue của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$

Động học quá trình phân hủy thuốc nhuộm bằng xúc tác dị thể thường được áp dụng theo mô hình Langmuir – Hinshelwood.



Hình 13. Động học bậc nhất giả định theo mô hình Langmuir – Hinshelwood

Từ kết quả tính toán cho thấy mô hình động học bậc nhất giả định theo Langmuir – Hinshelwood là hoàn toàn phù hợp đối với quá trình phân hủy MB bằng $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$, hằng số tốc độ quang phân hủy là 0,01245 (1/phút), hệ số tuyến tính $R^2 = 0,98 > 0,95$ thỏa mãn điều kiện áp dụng của mô hình. Kết quả nghiên cứu động học của một số vật liệu ứng dụng phân hủy màu được trình bày trong bảng 5.

Bảng 5. So sánh kết quả nghiên cứu động học phân hủy chất màu MB của một số vật liệu

Mẫu vật liệu	K (min^{-1})	Hệ số tương quan (R^2)	Hiệu suất (%)	Trích dẫn
W- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	0.0747	0.978	99.5%	[26]
$\text{CuO-SiO}_2/\text{PVA}$ (0.1 g – MB 20 ppm)	$2. \cdot 10^{-3}$	0.971	91%	[13]
CuO-SiO_2 (0,1 g-NB 20 ppm)	$8.6. \cdot 10^{-3}$	0.958	90%	[13]
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$	$1.3. \cdot 10^{-2}$	0.980	97%	Kết quả của nghiên cứu

Như vậy có thể thấy, sự xuất hiện của kim loại hoặc polymer trong thành phần của vật liệu nền như SiO_2 , TiO_2 làm thay đổi đáng kể tốc độ phân hủy màu của vật liệu đó. Điều này giúp khẳng định kết quả thu được trong nghiên cứu của chúng tôi là đáng tin cậy.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã tổng hợp vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CMC}$ bằng phương pháp sol-gel. Các hạt vật liệu có kích thước trung bình 103 nm. Từ kết quả thực nghiệm phân hủy màu xanh MB cho thấy, nồng độ MB dưới 20 mg/mL với khối lượng vật liệu 0,05 g chất màu bị phân hủy hoàn toàn. Khoảng nồng độ từ 20 ÷ 200 mg/mL với khối lượng vật liệu 0.1 g có tác động của chiếu sáng, hiệu suất phân hủy đạt 97% cao hơn 13% so với vật liệu không chứa CMC ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$). Như vậy, cho thấy việc pha tạp CMC vào hỗn hợp hai oxit vô cơ như TiO_2 , SiO_2 rất có tiềm năng trong xử lý phân hủy màu dưới tác động của ánh sáng vùng khả kiến.

LỜI CẢM ƠN

Thay mặt nhóm tác giả, tôi xin chân thành cảm ơn Trường Đại Học Công nghiệp Tp. Hồ Chí Minh, Khoa Công nghệ Hoá học đã tạo điều kiện về cơ sở vật chất để chúng tôi thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] P.O. Oladoye, T.O. Ajiboye, E.O Omotola, and O.J. Oyewola, "Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from water," *Results in Engineering*, vol. 16, pp. 2-17, 2022.
- [2] J. Armakovic, M. Maria Savanovic, Steva Armakovic, "Titadium Dioxide as the Most used Photocatalyst for Water Purification: An overview," *Catalyst*, vol.13, no. 1, pp. 2-29, 2023.
- [3]. Asma Rafiq, Muhammad Ikram, S. Ali, ...and Muhammad Maqbool, "Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 97, pp. 111- 128, 2021.
- [4] M.G. Uribe – Lopez, M.C Hidalgo- Lopez, R. Lopez – Gonzalez, ...and M.A. Alvarez – Lemus, "Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties," *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, vol. 404, pp. 2-10, 2021.
- [5]. C. Parvathiraja, Jeetendra Kumar Gupta, Saikh Mohammad Wabaidur, ... and Wen Cheng Lai, "UV – Light –Driven Photocatalytic Dye Degradation and Antibacterial Potentials of Biosynthesized SiO_2 Nanoparticles," *Water*, vol. 15, no. 16, pp. 2-18, 2023.
- [6] Marzia Sultana, Atol Mondal, Sumon Islam, ...and S.M. Alam Nur, "Strategic development of metal doped TiO_2 photocatalysts for enhanced dye degradation activity under UV–Vis irradiation: A review," *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 7, pp. 1-15, 2023.
- [7] Adam Kubiak, Sonia Zottowska, Aleksandra Bartkowiak, ... and Teofil Jesionowski, "The TiO_2 – ZnO system with Multifunctional Applications in Photoactive Processes – Efficient Photocatalyst under UV – LED Light and Electrode Materials in DSSCs," *Materials*, vol. 14, no. 20, pp. 1-10, 2021.
- [8] Shima Nabih, Ahmed Esmail Shalan, Esraa Samy Abu Serea, ... and Mohamed Fathi Sanad, "Photocatalytic performance of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanocomposites for the treatment of different organic dyes," *Journal of Mterials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, pp. 9623- 9633, 2019.
- [9] O. V. Fedorova., A.I. Maksimovskikh, O.V. Koryakova,... and V.N. Charushin, "Crown Ether– SiO_2 – TiO_2 Composites in the Sorption of Metal Ions from Acidic Aqueous Solutions," *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 88, no. 2, pp. 362–367, 2018.
- [10] N. Rangelova, L.Aleksandrov, S. Yaneva, " Synthesis and structure of amorphous SiO_2/ZnO composites with potential application for azo dye degradation," *Materialstoday: proceedings*, vol. 61, part 4, pp. 1272 -1279, 2022.
- [11] A Ageshe Jyoti, R Tope Dipak, S Kushare Sachin, V Borhade Ashok, " Synthesis of Nanocomposite CeO_2 : SiO_2 : Highly efficient Photocatalysts for Degradation of Industrial Waste Dyes," *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, vol. 6, no.4, pp. 306 -316, 2021.

- [12] P.L. Hariani, M. Said, Salni, ... and E.A. Sthephanie, "Synthesis of Fe₃O₄/ SiO₂/ NiO magnetic composite: Evaluation of its catalytic activity for methylene blue degradation," *Global NEST Journal*, vol.25, no. 2, pp. 36 – 43, 2022.
- [13] Muhammad Yaseen, Abbas Khan, Muhammad Humayun, ... and Sajjad Ahmad, "Fabrication and characterization of CuO – SiO₂/PVA polymer nanocomposite for effective wastewater treatment and prospective biological applications," *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol 17, no.1, pp. 2-21, 2024.
- [14] SlawomirMaj, "Energy Gap and Density in SiO₂ Polymorphs," *Phssics and chemistry of minerals*, vol.15, pp. 271-273, 1988.
- [15] R. Chhaya, P. Padmini, Z. Fozia Haque, "Optical, Dielectric and Impedance studies of SiO₂/MWCNT Nanocomposite synthesized through In – Situ Ultrasonication –Assisted Sol- Gel Method," *Journal of Advanced Physics*, vol. 3, pp. 1-11, 2014.
- [16] Gang Li, Yun Li, Zhengdong Wang, Huihong Liu, "Green synthesis of palladium nanoparticles with carboxymethyl cellulose for degradation of azo – dyes," *Materials Chemistry and Physics*, vol 187, pp 133- 140, 2017.
- [17] W. Xiaojun, L. Binbin, L. Zhili, ...and Z. Wenfeng, " Promising adsorbent for dye detoxification of chitosan sodium carboxymethyl cellulose silk fibroin aerogel," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 260, 129127, 2024.
- [18] Honglei Fan, Xiaozhou Ma, Shaofeng Zhou, ...and Youzhi Liu, " Highly efficient removal of heavy metal ions by carboxymethyl cellulose – immobilized Fe₃O₄ nanoparticles perpared via highgravity technology," *Carbohydrate Polymers*, vol 213, pp. 39 – 49, 2019.
- [19] M.Y. Jawad,M.F. Hadi Al- Kadhemy, J.A. S. Salman, and F.J.Kadhum, " Study the effect of the incorporation of silicon dioxide nanoparticles on improved performance of carboxymethyl cellulose physical characteristics," *Research article*, vol. 2398, no.1, pp. 1-12, 2022.
- [20] Ahmed Hashim, "Synthesis of SiO₂/CoFe₂O₄ Nanoparticles Doped CMC: Exploring the Morphology and Optical Characteristics for Photodegradation of Organic Dyes," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol.31, pp. 2483 – 2491, 2021.
- [21] S. Ramadhani, H. Helmiyati, "Alginate/CMC/ZnO Nanocomposite for Photocatalytic Degradation of Congo Red Dye," *Research article: AIP Conf. Proc. Of the 5th International Symposium on Current Progress in Mathematics and Science*, pp. 1-8, 2020.
- [22] S. Sugashini, T. Gomathi, R. Aruna Devi, ...and F. Banat, "Nanochitosan/ carboxymethyl cellulose/TiO₂ biocomposite for visible- light- induced photocatalytic degradation of crystal violet dye," *Environmental research*, vol. 204, 112047, 2022.
- [23] M. Caplovicova, P. Bilik, L. Caplovic, ... and P. Fejdi, "On the true morphology of highly photoactive anatase TiO₂ nanocrystals," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 117-118, pp. 224- 235, 2012.
- [24] W. A. Machado, H. de O. Alves, and A. E. da H. Machado, "Synthesis and Evaluation of the Photocatalytic Activity of Nanostructured Composites Based on SiO₂ Recovered by TiO₂," *Orbital Electronic Journal of Chemistry*, vol. 11, no. 2, pp. 83–90, 2019.
- [25] Z. Fozia Haque, R. Nandanwar, P. Singh, "Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO₂ nannoparticles for organic compounds," *Optik*, vol. 128, pp. 191- 200, 2017.
- [26] Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Nguyen Huu Nghi, ... and Dinh Quang Khieu, "Visible light photocatalytic degradation of organic dye using W- modified TiO₂/SiO₂ catalyst," *Vietnam Journal Chemistry*, vol. 95, no. 5, pp. 620 – 638, 2021.

REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION USING TiO₂/SiO₂/CMC PHOTOCATALYTIC COMPOSITE MATERIALS

TRAN THI DIEU THUAN¹, DO THI LONG¹, LO NHAT TRUONG¹, BUI THI THU THUY¹

¹*Faculty of Chemical Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City, 12 Nguyen Van Bao, Go Vap, Ho Chi Minh, Viet Nam, 700000*

**Corresponding author: tranthidieuthuan@iuh.edu.vn*

Abstract. In this study, the composite material made from TiO₂, SiO₂, and CMC was synthesized using the sol-gel method. The structure of the material was characterized by various techniques, including X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), energy-dispersive spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), and dynamic light scattering (DLS). The results indicated that the synthesized TiO₂/SiO₂/CMC material had a spherical shape with a fairly uniform size distribution in the range of 90–100 nm. The applicability of the TiO₂/SiO₂ and TiO₂-SiO₂/CMC composite materials for degrading Methylene Blue under both illuminated and non-illuminated conditions was evaluated using the UV-Vis method. The results showed that, with $m = 0.05$ g and an initial dye concentration (C_{MB}) below 20 ppm, the dye was completely degraded. Furthermore, for CMB concentrations in the range of 100–200 ppm, with $m = 0.1$ – 0.2 g and $t = 60$ minutes under illumination, the degradation efficiency reached 97%, whereas under non-illuminated conditions, it was 93%. For the TiO₂/SiO₂ material, the corresponding values were 92% and 87%, respectively. Thus, it can be observed that under the same experimental conditions, the TiO₂/SiO₂ composite with a CMC coating exhibited better dye degradation performance than the TiO₂/SiO₂ composite, both under illuminated and non-illuminated conditions. Additionally, under illumination, the degradation efficiency increased by 8–10% compared to non-illuminated conditions. The kinetics of the degradation reaction were studied based on the Langmuir-Hinshelwood model.

Keyword. Photocatalytic, Methylene Blue, titanium dioxide, Silisic oxide, CMC

Ngày nhận bài: 03/01/2025

Ngày nhận đăng: 08/4/2025