

# Sự phân hủy phẩm màu Direct Blue 71 bởi chất xúc tác quang FeNS-TiO<sub>2</sub> dưới ánh sáng khả kiến

Nguyễn Thị Hạnh\*, Phạm Thị Hà Nhung, Dương Thị Thu Huyền, Nguyễn Văn Nội

*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 26 tháng 5 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 27 tháng 6 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 6 tháng 9 năm 2016

**Tóm tắt:** Sự phân hủy quang hóa phẩm màu Direct Blue 71 (DB71) khi có mặt chất xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub> đã được nghiên cứu. Ảnh hưởng của các yếu tố thí nghiệm khác nhau như nguồn ánh sáng, pH và lượng chất xúc tác đến sự phân hủy hóa học cũng đã được khảo sát. Kết quả thu được đã chỉ ra rằng, các giá trị tối ưu của pH, nguồn ánh sáng và lượng chất xúc tác cho sự phân hủy DB71, tương ứng là pH = 4, nguồn sáng khả kiến và 0,5 g/L chất xúc tác. Sau thời gian phản ứng 150 phút ở điều kiện tối ưu, 88,05% DB71 bị phân hủy. Mức độ khoáng hóa DB71 bởi chất xúc tác tổng hợp được, đã được xác định bằng phân tích tổng cacbon hữu cơ (TOC). Kết quả phân tích TOC cho thấy, hầu hết DB71 bị khoáng hóa sau 3 giờ dưới ánh sáng khả kiến. Sự tồn tại và trạng thái liên kết của các nguyên tố Fe, N, S trong vật liệu xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub> được thể hiện rõ trên phổ quang điện tử tia X.

*Từ khóa:* Quang xúc tác, ánh sáng khả kiến, Direct Blue 71, FeNS-TiO<sub>2</sub>.

## 1. Mở đầu

Phẩm màu được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp như giấy, cao su, chất dẻo và đặc biệt là công nghiệp dệt nhuộm. Thông thường trong quá trình nhuộm, các phẩm màu không bám dính hết vào sợi vải, nên sau công đoạn nhuộm, trong nước thải thường tồn dư một lượng nhất định, thậm chí lên tới 50% tổng lượng phẩm màu được sử dụng ban đầu. Đây là thành phần rất khó xử lý, đặc biệt là phẩm màu họ azo, chiếm tới 60 - 70% thị phần, đang được sử dụng phổ biến nhất hiện nay [1, 2]. Gần đây, các nhà nghiên cứu đã phát

hiện ra tính độc hại và nguy hiểm của hợp chất họ azo đối với môi trường và sức khỏe con người, đặc biệt chúng có thể gây ung thư cho người sử dụng [3]. Phẩm màu Direct Blue (DB71) là một trong những loại phẩm màu họ azo, được dùng để nhuộm các loại sợi xenlulozơ, sợi viscose, viscose/PVA, bông và sử dụng trong ngành thuộc da, giấy, nhựa. Vì vậy, việc xử lý nước thải chứa phẩm màu là vấn đề cần được quan tâm nghiên cứu. Tuy nhiên, phẩm màu nói chung và DB71 nói riêng đều rất khó bị phân hủy sinh học, do cấu trúc bền vững và sự có mặt của vòng thơm. Các quá trình xử lý cơ bản (hấp phụ, siêu lọc, thẩm thấu ngược và keo tụ) không thể giải quyết triệt để các chất ô nhiễm mà chỉ có thể chuyển chất ô nhiễm từ môi trường nước sang môi trường mới. Mặt

\*Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-989216006  
Email: hanhnguyenmt@gmail.com

khác khả năng tái sinh vật liệu là khó khăn và giá thành tái sinh thường rất cao. Một trong những giải pháp hữu hiệu để phân hủy hoàn toàn các chất hữu cơ trong môi trường nước thành các sản phẩm không độc hại là quá trình oxy hóa tăng cường sử dụng xúc tác quang hóa. Theo kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang FeNS-TiO<sub>2</sub> đã công bố, các điều kiện tối ưu về hàm lượng Fe, N, S được pha tạp và nhiệt độ nung, cũng như một số các phương pháp phân tích liên quan tới đặc tính vật liệu tổng hợp được, đã được khảo sát (XRD, UV-Vis,...). Tuy nhiên, chưa thể xác định sự tồn tại và trạng thái liên kết của các nguyên tố Fe, N và S trong vật liệu [4]. Vì vậy, việc đánh giá sâu hơn đặc trưng cấu trúc của vật liệu FeNS-TiO<sub>2</sub> tổng hợp được ở điều kiện tối ưu trên thông qua kết quả phổ quang điện tử tia X (XPS), đồng thời ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình quang phân hủy phẩm màu DB71 và khả năng khoáng hóa DB71 bởi xúc tác đã được khảo sát trong nghiên cứu này.

## 2. Thục nghiệm

### 2.1. Tổng hợp vật liệu FeNS-TiO<sub>2</sub>

Quy trình và điều kiện tối ưu tổng hợp vật liệu FeNS-TiO<sub>2</sub> được thực hiện trên cơ sở kết quả nghiên cứu đã công bố [4]. Chụp phổ XPS của vật liệu xúc tác tổng hợp được tại Viện Khoa học và Công nghệ Quốc gia Ulsan (UNIST), Hàn Quốc để xác định sự tồn tại và trạng thái liên kết của các nguyên tố Fe, N và S trong vật liệu.

### 2.2. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý phẩm màu DB71 của vật liệu FeNS-TiO<sub>2</sub>

a) *Ảnh hưởng của pH*: Dung dịch DB71 nồng độ 25 mg/L được pha từ phẩm màu DB71, giá trị pH của dung dịch được điều chỉnh trong khoảng từ 3 - 8, lượng xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub> cho vào 1 L dung dịch đã pha chế là 0,5 g. Hỗn hợp

được chiếu sáng liên tục bằng đèn Compact 36 W (có phổ chủ yếu trong vùng khả kiến) trong khoảng thời gian 150 phút, có khuấy. Đèn được bố trí cách bề mặt dung dịch khoảng 20 cm. Xác định hàm lượng phẩm màu sau phản ứng, từ đó tìm ra giá trị pH thích hợp cho quá trình xử lý DB71.

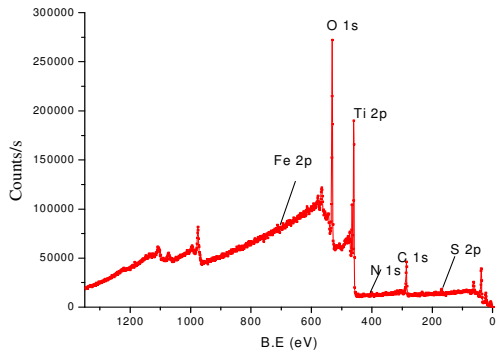
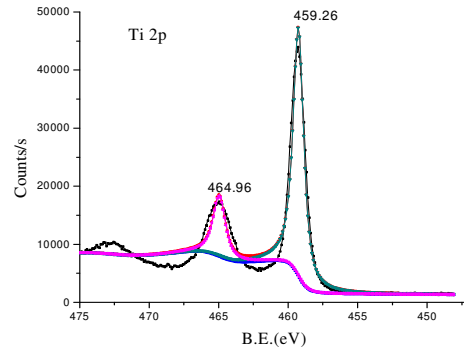
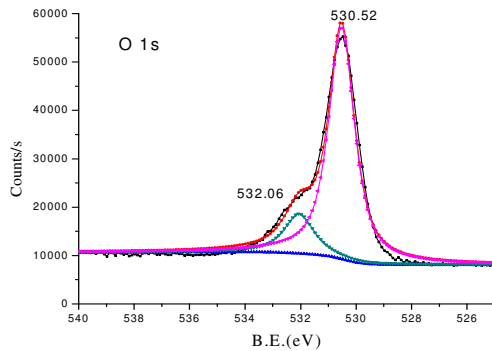
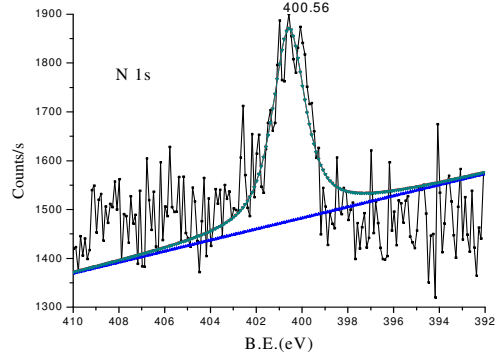
b) *Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub>*: Hàm lượng chất xúc tác thay đổi từ 0,1 g/L đến 1 g/L, pH dung dịch được điều chỉnh về giá trị pH tối ưu thu được ở mục 2.2a, thí nghiệm được tiến hành tương tự mục 2.2a. Sau mỗi khoảng thời gian 30 phút, lấy mẫu dung dịch, đem lọc và xác định nồng độ phẩm màu, từ đó xác định hàm lượng xúc tác tối ưu cho quá trình xử lý DB71 bởi chất xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub>.

c) *Ảnh hưởng của điều kiện chiếu sáng*: Thí nghiệm được tiến hành tương tự mục 2.2a trong các điều kiện chiếu sáng khác nhau: không chiếu sáng, chiếu sáng ánh sáng mặt trời và chiếu sáng bằng đèn Compact 36 W ở pH dung dịch thu được từ thí nghiệm trên (mục 2.2a) và hàm lượng chất xúc tác thu được từ thí nghiệm mục 2.2b. Mẫu dung dịch được lấy sau mỗi khoảng thời gian 30 phút, đem lọc và xác định nồng độ phẩm màu để xác định điều kiện chiếu sáng thích hợp cho quá trình quang phân hủy DB71 bởi chất xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub>.

Nồng độ phẩm màu được xác định bằng phương pháp trắc quang, trên máy quang phổ UV-Vis Labomed (Mỹ) tại Phòng thí nghiệm Phân tích môi trường, khoa Môi trường, trường ĐHKHTN, ĐHQGHN.

### 2.3. Đánh giá khả năng khoáng hóa DB71

Trình tự thí nghiệm được tiến hành như mô tả ở mục 2.2, ở các điều kiện tối ưu đã thu được từ các thí nghiệm trên. Đánh giá khả năng khoáng hóa DB71 của vật liệu FeNS-TiO<sub>2</sub> thông qua kết quả phân tích tổng cacbon hữu cơ (TOC) của dung dịch DB71 trước và sau phản ứng, được phân tích trên máy TOC-Veph, Shimazu, tại Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN, ĐHQGHN.

Hình 1. Giải đồ XPS của xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub>.Hình 2. Giải đồ XPS của Ti 2p trong mẫu xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub>.Hình 3. Giải đồ XPS của O 1s trong mẫu xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub>.Hình 4. Giải đồ XPS của N 1s trong mẫu xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub>.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Sự tồn tại và trạng thái liên kết của Fe, N và S trong vật liệu xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub>

Thành phần hoá học của mẫu xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub> và trạng thái liên kết của các nguyên tố có mặt trong mẫu được đặc trưng bởi phổ XPS, thể hiện trên các Hình 1-6.

Kết quả Hình 1 cho thấy, ngoài các nguyên tố Ti, O và C mẫu còn chứa N, S và một lượng nhỏ Fe.

Pic đặc trưng của Ti 2p trong mẫu xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub> (Hình 2) xuất hiện tại mức năng

lượng 459,3 eV và 464,96 eV cho thấy sự tồn tại của Ti(IV) trong thành phần TiO<sub>2</sub> [5]. Điều này cho thấy, sự pha tạp đồng thời Fe, N và S không làm biến đổi trạng thái hóa học của TiO<sub>2</sub>. Tuy nhiên, năng lượng liên kết ứng với hai pic này đã bị chuyển dịch một chút so với TiO<sub>2</sub> không biến tính (458,7 eV và 464,4 eV). Sự chuyển dịch năng lượng liên kết của Ti 2p có thể do các nguyên tố pha tạp đã đi vào cấu trúc của TiO<sub>2</sub> [6].

Kết quả trên Hình 3 cho thấy, O 1s có pic đặc trưng chính tại mức năng lượng 530,5 eV, tương ứng với liên kết Ti-O trong TiO<sub>2</sub>, đồng thời xuất hiện pic phụ tại 532,1 eV chỉ ra sự có mặt của nhóm O-H trên bề mặt TiO<sub>2</sub> [7]. Nhóm

hydroxyl này rất có ích cho sự hấp phụ các chất hữu cơ hoặc có thể bắt giữ các lỗ trống quang sinh để tạo thành gốc tự do  $\text{OH}^\bullet$  giúp tăng hoạt tính quang xúc tác.

Pic đặc trưng của N 1s trong mẫu xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub> (Hình 4) xuất hiện tại mức năng lượng 400,6 eV, đề cập đến khả năng hình thành của liên kết của N trong O-Ti-N, điều này chỉ ra rằng, N nguyên tử đi vào mạng tinh thể hình thành liên kết và có sự thay thế O bởi N [8, 9, 10].

Phổ XPS của S 2p trong mẫu xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub> (Hình 5) cho thấy, các nguyên tử S ở trạng thái S<sup>6+</sup> với sự có mặt của pic 168,9 eV có thể là do S<sup>6+</sup> trong mạng thay thế cho Ti<sup>4+</sup> [8].

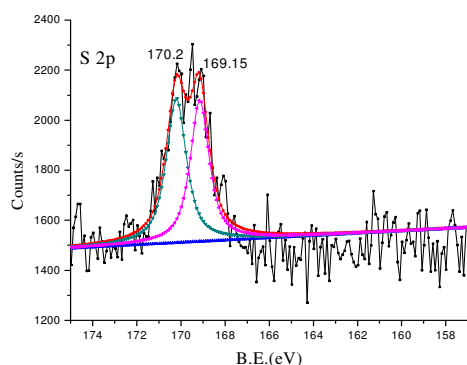
Pic đặc trưng của sắt cũng được chỉ ra trong Hình 6. Sự có mặt của pic 711,5 tương ứng với Fe<sup>III</sup>2p3/2, điều này có thể dự đoán sự hiện diện của sắt ở trạng thái oxi hóa Fe<sup>3+</sup>. Fe<sup>3+</sup> có vai trò bẫy electron quang sinh ở vùng dẫn, ngăn sự tái kết hợp electron và lỗ trống theo phản ứng:  $\text{Fe}^{3+} + e_{\text{CB}}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

### 3.2. Ảnh hưởng của pH

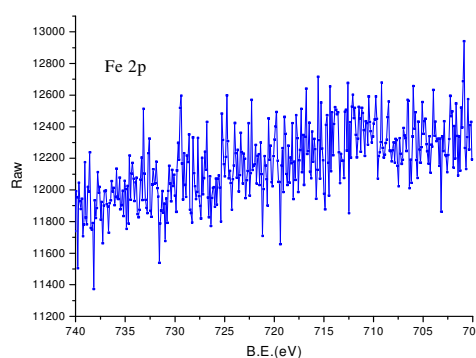
Kết quả thí nghiệm ở Hình 7 cho thấy, hiệu suất phân hủy DB71 trong môi trường axit cao hơn trong môi trường kiềm. Hiệu suất đạt được cao nhất khi pH = 4. Cụ thể, sau thời gian 150 phút, ở pH = 4, lượng phẩm màu đã bị phân hủy

gần như hoàn toàn (~ 90%). Điều này được giải thích dựa trên cơ sở tính chất axit bazơ của bề mặt oxit kim loại và trạng thái ion hóa của phân tử hữu cơ. Trong dung dịch, bề mặt của TiO<sub>2</sub> tồn tại các dạng  $\equiv\text{TiOH}$ ,  $\equiv\text{TiOH}_2^+$ ,  $\equiv\text{TiO}^-$ . Tùy thuộc vào pH dung dịch cao hoặc thấp hơn điểm đẳng điện pH pzc thì bề mặt của vật liệu tích điện âm hoặc dương [11]. Bề mặt TiO<sub>2</sub> tích điện dương trong môi trường axit ( $\equiv\text{TiOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{TiOH}_2^+$  với pH < pzc), và tích điện âm trong môi trường kiềm ( $\equiv\text{TiOH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \equiv\text{TiO}^- + \text{H}_2\text{O}$  với pH > pzc). Ngoài ra, DB71 là phẩm nhuộm anion nên tại pH cao hơn điểm pzc của TiO<sub>2</sub>, bề mặt chúng được tích điện âm do đó quá trình hấp phụ sẽ ít hơn, làm giảm khả năng tiếp xúc của xúc tác với phân tử DB71 nên hiệu suất phân hủy giảm.

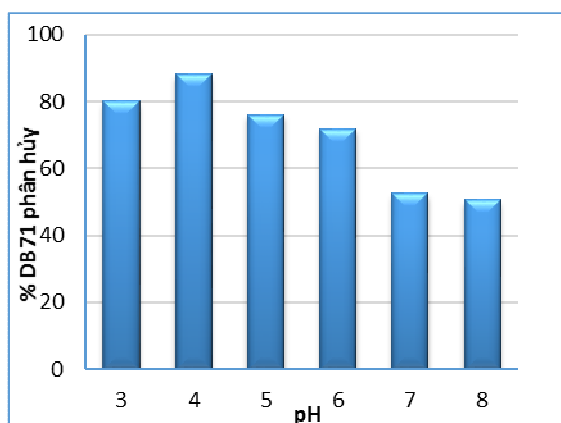
Khi pH nhỏ hơn điểm pzc của TiO<sub>2</sub>, dẫn đến lượng H<sup>+</sup> làm tăng khả năng hấp phụ, do vậy phân tử DB71 tiếp xúc với tâm xúc tác tốt hơn nên hiệu suất phân hủy tăng. Điều này phù hợp với kết quả đã công bố [12]. Tuy nhiên, nếu pH tiếp tục giảm thấp (pH < 4), khi đó bề mặt xúc tác sẽ được tăng cường điện tích dương, điều này có thể dẫn đến phẩm màu anion DB71 bị hấp phụ với lượng lớn trên bề mặt xúc tác gây cản trở sự thâm nhập ánh sáng nên hiệu suất phân hủy thấp [11].



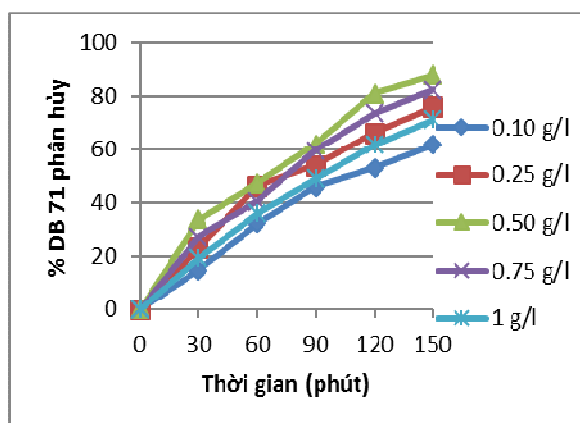
Hình 5. Giải đồ XPS của S 2p trong mẫu xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub>.



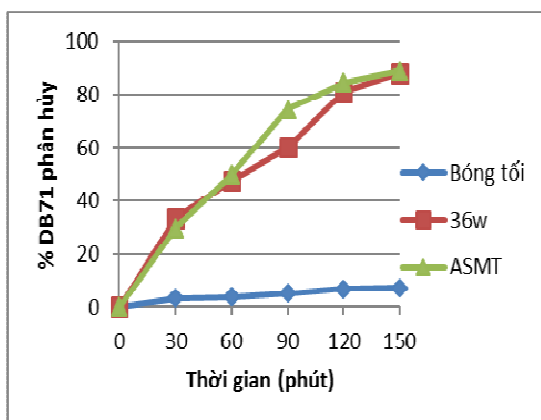
Hình 6. Giải đồ XPS của Fe 2p trong mẫu xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub>.



Hình 7. Sự phụ thuộc hiệu suất phân hủy DB71 của vật liệu FeNS-TiO<sub>2</sub> vào pH dung dịch.



Hình 8. Hiệu suất phân hủy DB71 theo thời gian với hàm lượng chất xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub> khác nhau.



Hình 9. Hiệu suất phân hủy DB71 bởi xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub> theo thời gian với các nguồn chiếu sáng khác nhau.

### 3.3. Ảnh hưởng của lượng chất xúc tác

Kết quả trên Hình 8 cho thấy, khi lượng xúc tác tăng từ 0,1 tới 0,5 g/L, hiệu suất phân hủy DB71 tăng tương ứng từ 61,68 lên 88,05% và khi tăng đến 1 g/L, hiệu suất phân hủy giảm còn 71,36%. Kết quả này có thể được giải thích bởi khi tăng lượng chất xúc tác làm tăng độ đục của dung dịch, gây ra sự cản quang và làm phân tán ánh sáng, do đó hiệu suất phân hủy giảm. Lượng chất xúc tác tối ưu cho quá trình phân hủy DB71 là 0,5 g/L.

Bảng 1. Giá trị TOC của dung dịch DB-71 chuyển hóa theo thời gian bởi xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub>

Thời gian (phút)	TOC (mg/L)	Độ khoáng hóa (%)
Ban đầu	20,56	0
30	16,23	21,06
60	12,59	38,76
120	7,03	65,81
180	4,15	79,82

### 3.4. Ảnh hưởng của nguồn chiếu sáng

Kết quả sự phân hủy DB71 theo thời gian với các nguồn sáng khác nhau (Hình 9) cho thấy, sau 150 phút, nếu không được chiếu sáng, hiệu suất xử lý gần như không đáng kể, nhưng khi được chiếu sáng bằng đèn compact 36W hoặc bằng ánh sáng mặt trời, hiệu suất phân hủy đạt tới 90%. Tuy nhiên, ánh sáng mặt trời thường không ổn định, thay đổi theo thời gian và thời tiết. Vì vậy, để thu được kết quả ổn định, đèn compact 36W được dùng trong suốt quá trình nghiên cứu.

### 3.5. Khả năng khoáng hóa DB71 bởi xúc tác quang FeNS-TiO<sub>2</sub>

Từ kết quả phân tích TOC của dung dịch DB71 theo thời gian xử lý bởi chất xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub> được trình bày trong Bảng 1 cho

thấy, theo thời gian giá trị TOC giảm mạnh. Cụ thể, sau 180 phút, đã giảm từ 20,56 xuống còn 4,15 mg/L. Như vậy, lượng chất hữu cơ đã giảm khoảng 80%, tương ứng với độ khoáng hóa đạt xấp xỉ 80%. Điều này chỉ ra, lượng phẩm màu suy giảm gần như được chuyển hoàn toàn thành các hợp chất vô cơ không độc hại như CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O.

#### 4. Kết luận

Kết quả phổ quang điện tử tia X của vật liệu xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub>, đã khẳng định sự tồn tại và trạng thái liên kết của của các nguyên tố Fe, N, S trong vật liệu chế tạo được.

Phẩm màu DB71 phân hủy tốt (hiệu suất đạt tới 90%) khi có mặt chất xúc tác FeNS-TiO<sub>2</sub>, dưới ánh sáng khả kiến, ở giá trị pH 4 và lượng chất xúc tác sử dụng là 0,5 g/L. Ở điều kiện này, quá trình khoáng hóa DB71 gần như hoàn toàn sau 3 giờ chiếu sáng.

#### Cảm ơn tài trợ

Nghiên cứu này được tài trợ bởi nguồn kinh phí của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, trong đề tài mã số TN.16.25.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Eric R. Bandala, Miguel A. Peláez, A. Javier García-López, Maria de J. Salgado, Gabriela Moeller, Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes, *Chemical Engineering and Processing*, 47(2008), 169.
- [2] H. Zollinger, *Color Chemistry-Synthesis. Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*, VCH Publishers, New York (1991).
- [3] M. Bhaska, A. Gnanamani, R.J. Ganeshjeevan, R. Chandrasekar, S. Sadulla, G. Radhakrishnan, "Analyses of carcinogenic aromatic amines released from harmful azo colorants by *Streptomyces* sp. SS07", *J. Chromatogr. A*, 1081 (2003), 117.
- [4] Nguyễn Thị Hạnh, Nguyễn Văn Vinh, Hà Thị Phương, Nguyễn Văn Nội, "Tổng hợp và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO<sub>2</sub> cấy thêm Fe-N-S đối với quá trình phân hủy phẩm màu DB71", *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, Tập 31, số 2S (2015), 119.
- [5] Wang Z. S., Li L. H., Lu J., Yang L., et. al., "Fabrication of the C-N co-doped rod-like TiO<sub>2</sub> photocatalyst with visible-light responsive photocatalytic activity", *Materials research Bulletin*, 47 (2012), 1508.
- [6] X.F. Lei, X.X. Xue, H. Yang, C. Chen, X.Li, J.X. Pei, M.C. Niua, Y.T. Yang, X.Y. Gao. Visible light-responded C, N and S co-doped anatase TiO<sub>2</sub> for photocatalytic reduction of Cr(VI), *Journal of Alloys and Compounds*, 646 (2015), 541.
- [7] Yap P.S., Lim T.T. "Effect of aqueous matrix species on synergistic removal of bisphenol A under solar irradiation using nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>/AC composite", *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011), 709.
- [8] X.F. Lei, X.X. Xue, H. Yang, C. Chen, X. Li, M.C. Niua, X.Y. Gao, Y.T. Yang, Effect of calcination temperature on the structure and visible-light photocatalytic activities of (N, S and C) co-doped TiO<sub>2</sub> nano-materials, *Applied Surface Science*, 332 (2015), 172.
- [9] Yu-Chen Lin, Tzu-En Chien, Po-Chih Lai, Yu-Hsien Chiang, Kun-Lin Li, Jong-Liang Lin, "TiS<sub>2</sub> transformation into S-doped and N-doped TiO<sub>2</sub> with visible-light catalytic activity", *Applied Surface Science*, 359 (2015), 1.
- [10] Lei Zeng, Zhao Lu, Minghui Li, Jin Yang, Wulin Song, Dawen Zeng, Changsheng Xie, "A modular calcination method to prepare modified N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle with high photocatalytic activity", *Applied Catalysis B: Environmental* 183(2016), pp. 308.
- [11] Yixin Yang, Jun Ma, Qingdong Qin, Xuedong Zhai, "Degradation of nitrobenzene by nano-TiO<sub>2</sub> catalyzed ozonation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 267 (2007), 41.
- [12] Priti Bansal, Dhiraj Sud, Photodegradation of commercial dye, Procion Blue HERD from real textile wastewater using nanocatalysts, *Desalination* 267 (2011), 244.

## Degradations of Direct Blue 71 via the FeNS-TiO<sub>2</sub> Photocatalyst under Visible Light Irradiation

Nguyen Thi Hanh, Pham Thi Ha Nhung, Duong Thi Thu Huyen, Nguyen Van Noi

*VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam*

**Abstract:** The photocatalytic degradation of Direct Blue 71 (DB71) accompanied by heterogeneous FeNS-TiO<sub>2</sub> catalysts was studied. The effects of various experimental parameters such as light source, pH and amount of catalyst on the chemical degradation were also investigated. The results indicated that the optimal pH, photocatalyst dose and light source for degradation of DB71 were pH = 4, 0,5 g/L photocatalyst and visible light irradiation, respectively. Under the optimal condition, 88,05% of DB71 was degraded after reaction time of 150 min. The mineralization degree of DB71 by the synthesized photocatalysts was analyzed by total organic carbon (TOC). The result of TOC shows that most of the DB71 was mineralized after 3 hour under visible light. The existence and the bonding state of Fe, N, S elements in FeNS-TiO<sub>2</sub> catalytic material are evident on X-ray photoelectron spectroscopy.

*Keywords:* Photocatalysts, visible light, Direct Blue 71, FeNS-TiO<sub>2</sub>.