

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG HỆ XÚC TÁC QUANG $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHỨA 2,4,6-TRINITROTOLUEN

Đến tòa soạn 21-08-2022

Trần Thị Hồng^{1*}, Đồng Kim Loan¹, Trần Hồng Côn², Trần Sơn Hải³

1. Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

2. Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

3. Viện Hóa học và Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự, Bộ Quốc phòng

*Email: tranthihong@hus.edu.vn

SUMMARY

STUDY ON PREPARATION OF $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ PHOTOCATALYTIC MATERIAL APPLYING FOR TREATMENT OF WASTEWATER CONTAINING 2,4,6- TRINITROTOLUEN

This paper presents results of research on preparation of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalytic material applying for treatment of wastewater containing 2,4,6-Trinitrotoluen. Results of synthesizing $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysis by sol-gel method in water - organic solvent with a 1:1 molar ratio show the appearance of grain in the form of anatase TiO_2 grip on SiO_2 with nano-sized of 5 - 20 nm when sample calcined at 500°C. Studying on the ability to apply new materials for wastewater treatment containing 2,4,6-Trinitrotoluen shows that $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ is 6 g/L for the largest performance degradation reaching 65.6%. At the same time the process of TNT decomposition occurs in neutral and alkaline environments. In addition, the reaction temperature does not affect the performance of the decomposition reaction of TNT.

Keywords: TiO_2 , SiO_2 , photocatalytic material, 2,4,6-Trinitrotoluen.

1. MỞ ĐẦU

2,4,6-Trinitrotoluen (TNT) là một hợp chất hóa học có công thức $\text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_3$, là thành phần chính trong một số loại thuốc nổ phổ biến, là chất độc, gây ô nhiễm đáng kể đối với môi trường ở nơi sản xuất, nơi cất giữ và khu vực xung quanh, ảnh hưởng lớn đến sức khỏe của con người và sinh vật. Hiện nay việc xử lý nguồn nước thải ô nhiễm có chứa các dẫn xuất nitro thơm nói chung và TNT nói riêng đã được thử nghiệm bằng nhiều phương pháp khác nhau như vi sinh, hấp phụ, bức xạ UV, ozôn/UV, điện hóa [1,2]. Trong đó phương pháp sử dụng TiO_2/UV là một trong những xúc tác quang hóa có nhiều ưu điểm nổi trội như khả năng khoáng hóa nhanh các chất hữu cơ có nồng độ cao, độ bền nhiệt, độ bền cơ học lớn

và hầu như không tan trong nước. Trong các dạng sử dụng, TiO_2 có cấu trúc pha anatase cao đã được chứng minh là cho hiệu quả khoáng hóa lớn các chất khó phân hủy trong môi trường [3,4].

Trong nhiều cách để tổng hợp TiO_2 , phương pháp sol-gel đã thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu (đặc biệt là thủy phân các titan hữu cơ) bởi tính ưu việt của nó [4-6]. Đây là một phương pháp tổng hợp vật liệu hiện đại nhờ khả năng điều khiển tính chất sản phẩm thông qua tác động vào bước tạo sol hoặc gel, nên tỏ ra rất hữu hiệu để tổng hợp những vật liệu có kích cỡ nano hay những màng siêu mỏng. Phương pháp này ngày càng được phát triển và ứng dụng để chế tạo vật liệu nano tạo

đột biến về khả năng xử lý do hiệu ứng kích thước [7].

Với diện tích bề mặt lớn của SiO_2 , hệ xúc tác quang oxit hỗn hợp $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ đã cho thấy các tính năng nổi trội trong các phản ứng xúc tác quang trong môi trường so với chất xúc tác chỉ có TiO_2 [3,8]. Công trình này nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến sự hình thành pha tinh thể TiO_2 trên silicagel từ các muối titan và silic hữu cơ bằng phương pháp sol-gel và khảo sát khả năng phân hủy TNT trong nước trên hệ xúc tác đã điều chế.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Dioxit titan là một chất bột màu trắng, bền nhiệt, nó tồn tại chủ yếu ở một trong bốn dạng thù hình: vô định hình, rutile, anatase và brookite. Trong cấu trúc tinh thể của TiO_2 , mỗi ion Ti^{4+} được bao quanh bởi sáu ion O^{2-} . Khoảng cách Ti-Ti trong tinh thể dạng anatase (3,79 Å) lớn hơn khoảng cách Ti-Ti trong tinh thể dạng rutile (2,96 Å). Trong khi đó, khoảng cách Ti-O trong tinh thể dạng anatase ($d_{\text{Ti-O}}^{\text{anatase}} = 1,934$ và $1,980$ Å) nhỏ hơn khoảng cách Ti-O trong tinh thể dạng rutile ($d_{\text{Ti-O}}^{\text{rutile}} = 1,949$ và $1,980$ Å). Sự khác nhau về cấu trúc mạng tinh thể là nguyên nhân dẫn tới sự khác nhau về khối lượng riêng (ρ) và cấu trúc vùng điện tử (E_g) giữa hai dạng TiO_2 . Vật liệu này khi được chiếu sáng sẽ hấp thụ năng lượng từ những photon có bước sóng phù hợp để chuyển sang trạng thái kích thích với mức năng lượng cao. Đây là nguyên nhân gây ra các phản ứng hóa học tạo các gốc tự do có tính oxy hóa rất mạnh để phân hủy các chất hữu cơ khó phân hủy nhất [7,9,10].

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp tổng hợp vật liệu: Lấy 5 mL dung dịch Tetraethyl orthosilicat (TEOS) 0,1M vào cốc thủy tinh 200 ml, sau đó cho từ từ 5 mL dung dịch Titanium isopropoxide (TTIP) 0,1M trong etanol và khuấy đều ở nhiệt độ 80°C trong 1 giờ thu được dung dịch A. Dùng hỗn hợp dung dịch etanol, isopropanol, HCl và nước để điều chỉnh pH dung dịch A đến pH = 3-4. Để yên dung dịch A trong 12 giờ ở nhiệt độ phòng thu được dung dịch sol màu trắng. Sau đó mang dung dịch đi sấy khô ở 105°C

trong 2 giờ. Cuối cùng, mẫu sau khi sấy được mang đi nung ở các nhiệt độ khác nhau 400 ; 500 ; 600 ; 700 ; 800°C , tốc độ gia nhiệt 5°C/phút thời gian nung 3 giờ, thu được $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

- Chụp ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL JEM-1010 để khảo sát hình dạng và kích thước các hạt vật liệu xúc tác đã điều chế; đồng thời đánh giá khả năng hình thành tinh thể, dạng tinh thể, cường độ và sự thay đổi cấu trúc vật liệu dùng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD) Bruker D5005.

- Sử dụng máy sắc ký lỏng cao áp (HPLC) Shimadzu LC-20A để xác định hàm lượng TNT trước và sau các thời điểm chiếu sáng.

- Nghiên cứu khả năng phân hủy TNT bằng bức xạ tử ngoại trên xúc tác $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Tất cả các phản ứng phân hủy quang và quang xúc tác đều tiến hành trong hệ thống phản ứng gồm 1 bình thủy tinh có thể kiểm soát nhiệt độ trong quá trình phản ứng, bơm định lượng được kết nối giữa bình chứa dung dịch và buồng phản ứng quang để tuần hoàn dung dịch. Bình chứa thủy tinh hồ để bảo hòa oxy không khí có dung tích 1 L. Dung dịch phản ứng được khuấy liên tục trong quá trình thí nghiệm bằng máy khuấy từ với tốc độ 300 vòng/ phút và tuần hoàn nhờ máy bơm định lượng tốc độ 750 mL/ phút. Buồng phản ứng quang gồm 1 đèn UV công suất 15 W bước sóng 254 nm, cường độ bức xạ 1175 lux nằm giữa cột phản ứng phân cách bằng ống thạch anh bao quanh đèn.

- Các thí nghiệm về ảnh hưởng của hàm lượng $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, nhiệt độ, thời gian, pH, nồng độ TNT đến quá trình quang xúc tác phân hủy TNT.

+ Hàm lượng $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$: Cho 1 L dung dịch TNT có nồng độ 100 mg/L vào bình chứa của hệ thống phản ứng quang. Thêm lần lượt chất xúc tác quang $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ với hàm lượng tương ứng là 6; 12 và 18 g/L vào mỗi bình. Thực hiện các phản ứng quang xúc tác với cường độ bức xạ 1175 lux (cường độ bức xạ này sử dụng đối với tất cả các thí nghiệm thực hiện trong nghiên cứu), bước sóng 254 nm ở nhiệt độ phòng, pH = 7 và sau 3 giờ lấy mẫu đi phân tích.

+ Nhiệt độ: Lấy 1 L dung dịch TNT nồng độ 100 mg/L có pH = 7 vào bình chứa của hệ

thống phản ứng phân quang tuần hoàn. Sau đó cho thêm xúc tác $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ với hàm lượng 6 g/L. Thực hiện các phản ứng ở 20; 30 và 40°C. Sau các thời gian 30; 60; 120; 180 phút lấy mẫu 1 lần.

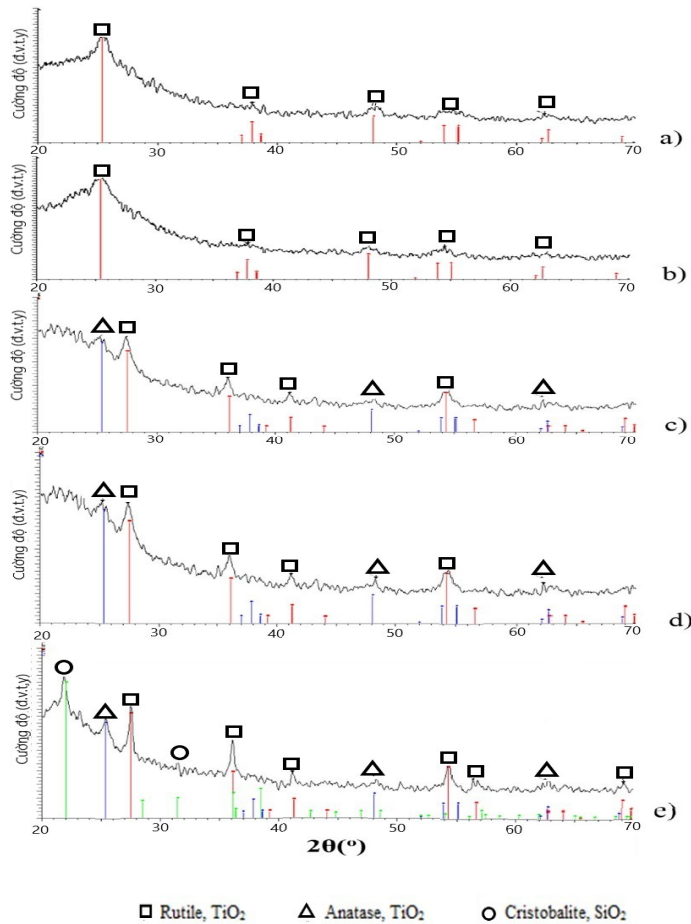
+ pH: Lấy lần lượt 1 L dung dịch TNT có nồng độ 100 mg/L vào bình chứa. Điều chỉnh pH của dung dịch đến các giá trị 3; 7 và 11, đồng thời thêm vào mỗi bình 6 g $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Thực hiện các phản ứng phân quang ở nhiệt độ phòng với các giá trị pH như trên. Mang mẫu

đi phân tích sau các khoảng thời gian cố định để xác định nồng độ TNT còn lại trong dung dịch sau xử lý.

+ Nồng độ TNT ban đầu: Tiến hành khảo sát dung dịch TNT ban đầu với 3 nồng độ 10; 30 và 100 mg/L ở pH = 7. Phản ứng thực hiện ở nhiệt độ phòng và hàm lượng xúc tác là 6 g/L. Xác định nồng độ TNT sau mỗi khoảng thời gian 30; 60; 120; 180 phút trên HPLC.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả chế tạo vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$



Hình 1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nung ở các nhiệt độ:
(a)-400, (b)-500, (c)-600, (d)-700 và (e)-800 (°C)

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung và thời gian nung tới quá trình chuyển pha và kích thước hạt $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ được thể hiện trên Hình 1, cho thấy:

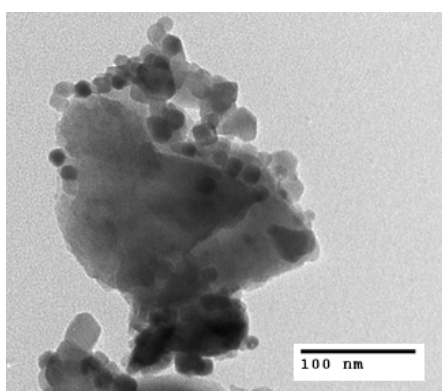
- Khi nung mẫu ở nhiệt độ 400 và 500°C (hình 1a, 1b) đã xuất hiện hợp chất của titan ở pha

anatase với cường độ rất mạnh (khoảng 2000 cps). Ngoài ra không thấy xuất hiện các pha khác của hợp chất titan và cũng không thấy sự chuyển biến đáng kể khi thay đổi nhiệt độ nung từ 400 lên 500°C. Khi tăng nhiệt độ nung lên 600 và 700°C (Hình 1c, 1d), ngoài pha anatase

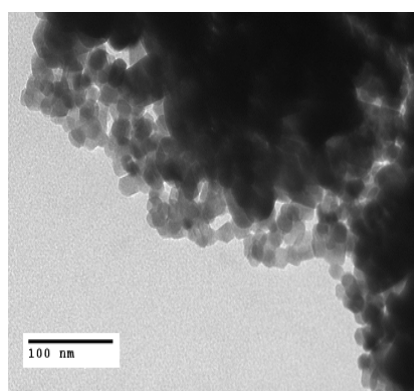
(cường độ giảm xuống 130 cps) còn thấy xuất hiện pha rutile với cường độ khá mạnh (180 cps), mạnh hơn anatase. Tiếp tục tăng nhiệt độ nung lên 800°C (Hình 1e), bên cạnh pha anatase và rutile còn xuất hiện pha mới là cristobalit của SiO₂ với cường độ mạnh nhất trong mẫu 1e (> 200 cps). Các kết quả này cho thấy, dưới nhiệt độ 500°C pha vô định hình của TiO₂ dần chuyển sang pha anatase; Nếu tiếp tục nâng dần nhiệt độ anatase bắt đầu chuyển sang dạng cấu trúc của rutile ở nhiệt độ trên

600°C và chuyển hoàn toàn thành dạng rutile ở nhiệt độ 700 - 900°C.

- Hình 2 tương ứng là ảnh TEM của mẫu TiO₂/SiO₂ nung ở nhiệt độ 500°C và 700°C. Khi nung ở 500°C, trên bề mặt silica đã hình thành những tinh thể hình cầu với kích thước từ 5-20 nm. Những tinh thể này khá đồng đều và phân tán tốt trên bề mặt silica. Khi tăng nhiệt độ nung lên 700°C thì không thấy sự thay đổi đáng kể về kích thước hạt, tuy nhiên độ chặt sít giữa các hạt đã có sự khác biệt (Hình 2b).



(a)



(b)

Hình 2. Ảnh TEM của TiO₂/SiO₂ (a) nung ở 500°C, (b) nung ở 700°C

3.2. Khảo sát sự phân hủy TNT bằng bức xạ tử ngoại trên xúc tác TiO₂/SiO₂

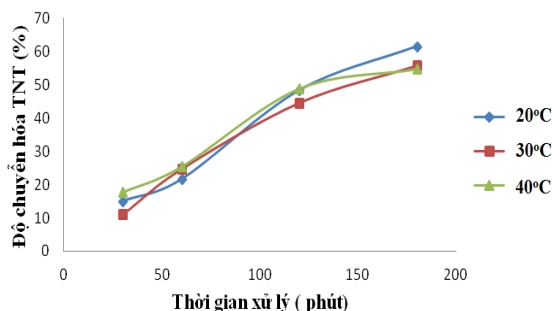
- Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác TiO₂/SiO₂:

Tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng TiO₂/SiO₂ đến độ chuyển hóa của TNT, ở hàm lượng TiO₂/SiO₂ 6 g/L tốc độ phân hủy là tốt nhất với độ chuyển hóa đạt 65,6 %, còn với hàm lượng 12 và 18 g/L thì độ chuyển hóa lần lượt đạt 51,3 và 36,5 %. Kết quả cho thấy khi tăng hàm lượng chất xúc tác thì độ chuyển hóa giảm. Điều này có thể được giải thích do hàm lượng xúc tác lớn đồng nghĩa với việc lượng e⁻_{CB} và h⁺_{VB} được sinh ra nhiều khi chiếu bức xạ UV vào, hay nói cách khác là mật độ lỗ trống h⁺ lớn nên xác suất bắt gặp của e⁻_{CB} với h⁺_{VB} cao (tái tổ hợp cao), do đó làm giảm lượng e⁻ đến phản ứng với oxy hòa tan trong nước, cũng như làm giảm lượng h⁺ để tạo chuỗi các ion/gốc tự do (*O₂; *OH; *O) có khả

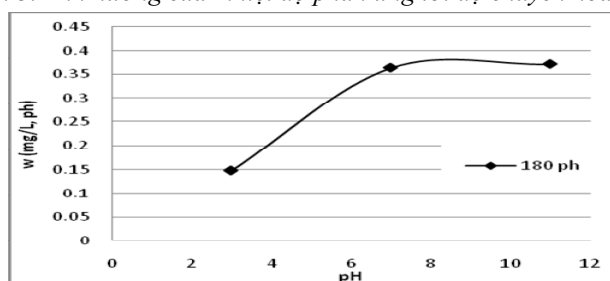
năng oxy hóa và làm khoáng hóa các chất khó phân hủy như TNT.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ: Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới độ chuyển hóa TNT được trình bày trên hình 3. Từ đồ thị 3 cho thấy nhiệt độ gần như không ảnh hưởng tới độ chuyển hóa TNT. Hiện tượng này chỉ ra rằng, khi tăng nhiệt độ phản ứng làm cho tốc độ của tất cả các phản ứng trong hệ đều tăng, loại trừ quá trình sinh cặp electron quang sinh và lỗ trống quang sinh. Mặt khác tăng nhiệt độ phản ứng dẫn đến sự hòa tan của oxit trong dung dịch thấp, gây nên sự suy giảm tốc độ sinh cặp electron quang sinh và lỗ trống quang sinh do tăng khả năng tái kết hợp của cặp này.

- Ảnh hưởng của pH: Nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch tới độ chuyển hóa TNT trong phản ứng quang phân cho thấy, quá trình phân hủy TNT xảy ra cao ở môi trường trung tính và kiềm yếu (Hình 4).



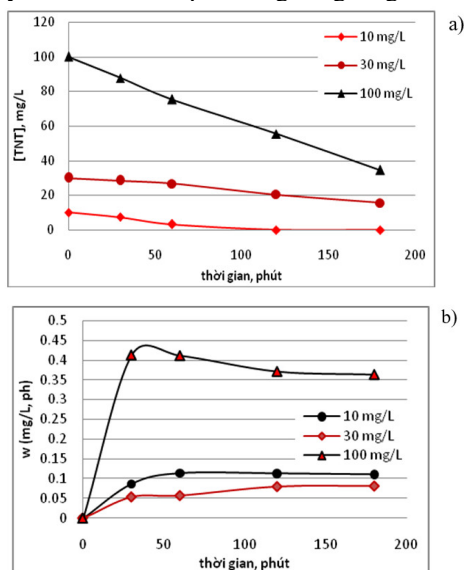
Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới độ chuyển hóa TNT



Hình 4. Ảnh hưởng của pH dung dịch tới tốc độ chuyển hóa TNT

- Ảnh hưởng của nồng độ TNT ban đầu tới tốc độ phản ứng và khả năng phân hủy TNT

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ TNT ban đầu đến khả năng phân hủy (hình 5a) cho thấy: trong cùng một điều kiện phản ứng (pH = 7; I = 1175 lux; 01 L dung dịch; 6 g $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ở nhiệt độ phòng), nồng độ ban đầu của chất phản ứng càng lớn thời gian cần thiết để phân hủy hoàn toàn chất phản ứng càng tăng.



Hình 5. Ảnh hưởng của [TNT] ban đầu đến
(a) khả năng phân hủy TNT
và (b) sự thay đổi tốc độ phản ứng theo thời gian

Tốc độ phản ứng lớn khi nồng độ TNT ban đầu lớn. Đặc biệt, khi nồng độ đầu TNT = 100 mg/L tốc độ phản ứng tăng rất nhanh trong 40 phút đầu sau đó giảm chậm dần và nằm trong khoảng 0,36 - 0,37 mg/L, pH; trong khi đó ở nồng độ 10 - 30 mg TNT/L tốc độ phản quang trung bình chỉ đạt ở khoảng 0,06 - 0,11 mg/L, pH (hình 5b). Điều này có thể do quá trình phân hủy quang xúc tác đã tạo nhiều gốc tự do ở giai đoạn trung gian dẫn đến làm tăng tốc độ các phản ứng dây chuyền nhờ gốc tự do.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được xúc tác quang $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ bằng phương pháp sol-gel từ nguồn titan và silic hữu cơ. Kết quả chụp ảnh TEM cho thấy xuất hiện một lớp phủ các hạt TiO_2 trên SiO_2 có kích thước khoảng 5 - 20 nm khi nung mẫu ở nhiệt độ $\geq 500^\circ\text{C}$ trong thời gian 3 giờ.

Nhiệt độ ảnh hưởng mạnh đến tỷ lệ xuất hiện các dạng tinh thể. Ở nhiệt độ $< 500^\circ\text{C}$ hình thành duy nhất dạng anatase; ở nhiệt độ $\geq 500^\circ\text{C}$ đã xuất hiện dạng rutile với cường độ lớn hơn dạng anatase.

Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác, nhiệt độ và pH dung dịch tới độ chuyển hóa TNT trong phản ứng quang phân cho thấy, hàm lượng $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ là 6 g/L cho hiệu suất phân quang lớn nhất đạt 65,6%; quá trình phân hủy TNT xảy ra cao ở môi trường trung tính và kiềm yếu. Hiệu suất của phản ứng phân quang TNT trên xúc tác $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ hầu như không bị thay đổi trong khoảng nhiệt độ phòng (20 - 40°C).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Tô Văn Thiệp, Đỗ Ngọc Khuê, Đinh Ngọc Tấn, Nguyễn Văn Hoàng, Đỗ Bình Minh, Phạm Kiên Cường, (2007). Đặc điểm sự hấp phụ của 2,4,6-trinitrotoluen trên một số loại than hoạt tính trong môi trường nước. *Tạp chí Hóa học*, **45**, 11-15.
- [2] Hai-Xia Zhao, Shao-Ming Zhang, (2014). Removal of 2,4,6-trinitrotoluene from wastewater using a novel adsorbent polyvinyl alcohol/ SiO_2 . *Desalination and Water Treatment*, **Vol. 52**, Issue 31-33, 5983-5989.
- [3] S. Rasalingam, R. Peng, and R.T. Koodali, (2014). Removal of Hazardous Pollutants from Wastewaters: Applications of TiO_2 - SiO_2 Mixed Oxide Materials. *Journal of Nanomaterials*, **Vol. 2014**, Article ID 617405, 42 pages.
- [4] Đồng Kim Loan và nnk, (2008). Nghiên cứu chế tạo xúc tác TiO_2 và ứng dụng vào xử lý môi trường. Báo cáo tổng kết đề tài cấp Đại học Quốc gia Hà Nội, mã số QT-08-58.
- [5] T. Cetinkaya, L. Neuwirthova, K. M. Kutlakova, V. Tomasek, and H. Akbulut, (2013). Synthesis of nanostructured $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ as an effective photocatalyst for degradation of acid orange. *Applied Surface Science*, **vol. 279**, 384-390.
- [6] R. Nandanwar, P. Singh, F.F. Syed, F.Z. Haque, (2014). Preparation of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ NanoComposite with non-ionic Surfactants via Sol-gel Process and their Photocatalytic Study. *Oriental Journal of Chemistry Bhopal*, **Vol. 30 (4)**, 1577-1584.
- [7] Đồng Kim Loan, Trần Hồng Côn, (2009). Nghiên cứu chế tạo XT TiO_2 kích thước nanomet ứng dụng để xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy. Phần II. Nghiên cứu cố định các hạt nano TiO_2 trên chất mang gốc silica làm vật liệu xúc tác quang hóa phân hủy thuốc nhuộm. *Tạp chí Phân tích hóa, lý và sinh học*, **14 (1)**, 83-88.
- [8] C. Anderson and A. J. Bard, (1995). An improved photocatalyst of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ prepared by a sol-gel synthesis. *Journal of Physical Chemistry*, **vol. 99**, no. 24, pp. 9882-9885.
- [9] Chen Hui, Zhao Lei, Wang Xitang, Li Shujing, Lei Zhongxing, (2015). Preparation of Nanoporous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite with rice husk as template and its photocatalytic property. *Rare Metal Materials and Engineering*, **44(7)**, 1607-1611.
- [10] S.G. Pouloupoulos, A. Yerkinova, G. Ulykbanova, V.J. Inglezakis, (2019). Photocatalytic treatment of organic pollutants in a synthetic wastewater using UV light and combinations of TiO_2 , H_2O_2 and Fe(III). *PLoS ONE* **14(5)**: e0216745.