

NGHIÊN CỨU PHÂN HỦY HỢP CHẤT HỮU CƠ METHYL DA CAM BẰNG CHẤT XÚC TÁC QUANG HÓA TiO_2

STUDY ON DECOMPOSITION OF ORANGE ORGANIC METHYL COMPOUNDS WITH PHOTOCATALYSTS TITANIUM DIOXIDE

Trần Thị Hà

Phòng Khoa học - Công nghệ, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

Đến Tòa soạn ngày 01/06/2021, chấp nhận đăng ngày 21/06/2021

Tóm tắt: Vật liệu có từ tính ngày càng được nghiên cứu rộng rãi, bởi những ứng dụng của nó vào thực tiễn rất có hiệu quả. TiO_2 khi được gắn nên chất mang NiFe_2O_4 là chất xúc tác quang hoá, chúng có khả năng phân hủy nhiều hợp chất hữu cơ mang màu ra khỏi môi trường nước như metyl da cam. Khi xử lý nước thải chứa các hợp chất hữu cơ mang màu, thì TiO_2 ở dạng huyền phù trong môi trường nước, thường không thể thu hồi lại được TiO_2 để tái sử dụng, gây lãng phí, gây ô nhiễm môi trường, tạo ra chất thải rắn. Hạt tinh thể nano NiFe_2O_4 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và được sử dụng làm chất mang xúc tác quang hóa TiO_2 . Bài báo này là kết quả nghiên cứu ứng dụng phân hủy hợp chất hữu cơ metyl da cam có nồng độ 2M bằng chất xúc tác quang hoá TiO_2 , sau 12 giờ xử lý đạt hiệu suất 98,7%. Thu hồi được TiO_2 để tái sử dụng lại nhiều lần, mà không tạo ra chất thải rắn TiO_2 trong quá trình xử lý các hợp chất hữu cơ mang màu trong môi trường nước. Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc áp dụng vào thực tiễn các quá trình công nghệ sản xuất.

Từ khóa: xúc tác quang hoá.

Abstract: Materials with magnetic properties are becoming more widely used thanks to their useful applications. When TiO_2 is attached, the NiFe_2O_4 carrier is a photocatalyst, they are capable of decomposing many colored organic compounds out of water such as methyl orange. When treating wastewater containing colored organic compounds, TiO_2 is in suspension in the aqueous environment, often TiO_2 cannot be recovered for reuse, causing waste and environmental pollution. solid waste. NiFe_2O_4 nanocrystals were synthesized by hydrothermal method and used as TiO_2 photocatalyst carrier. This paper is the result of applied research on decomposition of organic compound methyl orange with concentration of 2M by photocatalyst TiO_2 , after 12 hours of treatment with an efficiency of 98.7%. TiO_2 can be recovered for reuse many times, without creating TiO_2 solid waste in the process of treating colored organic compounds in the aquatic environment. Research results are the scientific basis for practical application of production technology processes.

Keywords: photocatalyst carrier.

1. PHẦN MỞ ĐẦU

Vật liệu có từ tính ngày càng được nghiên cứu rộng rãi, bởi những ứng dụng của chúng vào thực tiễn rất hiệu quả. Hạt nano từ tính thuộc

họ spinel ferrit MFe_2O_4 với M là các kim loại chuyển tiếp như: Mn, Ni, Cu, Zn... đang được quan tâm nghiên cứu cho nhiều ứng dụng do chúng có độ bão hoà từ cao và bền ở điều kiện

thường [1-3].

TiO₂ là chất xúc tác quang hóa, chúng có khả năng phân hủy nhiều hợp chất hữu cơ mang màu ra khỏi môi trường nước và không khí, ngoài ra TiO₂ cũng có khả năng kháng nấm, kháng khuẩn rất có hiệu quả [2, 4].

Khi xử lý TiO₂ ở dạng huyền phù trong môi trường nước, thường không thể thu hồi lại được TiO₂ để tái sử dụng, gây lãng phí, gây ô nhiễm môi trường, tạo ra chất thải rắn. Việc lọc TiO₂ ở dạng nano cũng là vấn đề rất khó khăn, cần tốn nhiều thời gian để xử lý [3, 4].

Nhiều phương pháp xử lý và thu hồi TiO₂ đã được đưa ra, nhưng hiệu quả thu hồi TiO₂ không cao. Nếu các hạt nano TiO₂ được gắn trên vật liệu từ, thì vấn đề thu hồi TiO₂ để tái sử dụng, không làm ảnh hưởng đến môi trường có thể được giải quyết.

Vật liệu nanocomposite chứa TiO₂ có hoạt tính xúc tác cao và có diện tích bề mặt tiếp xúc lớn, có thể được sử dụng để xử lý nước thải độc hại và có thể thu hồi TiO₂ dễ dàng nhờ một từ trường ngoài. Những hạt từ đóng vai trò là chất mang, không gây độc hại với môi trường, có tính chất từ tốt và bền với môi trường [2, 4].

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu

phân huỷ hợp chất hữu cơ methyl da cam bằng chất xúc tác quang hoá TiO₂. Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc áp dụng vào trong các quá trình công nghệ sản xuất.

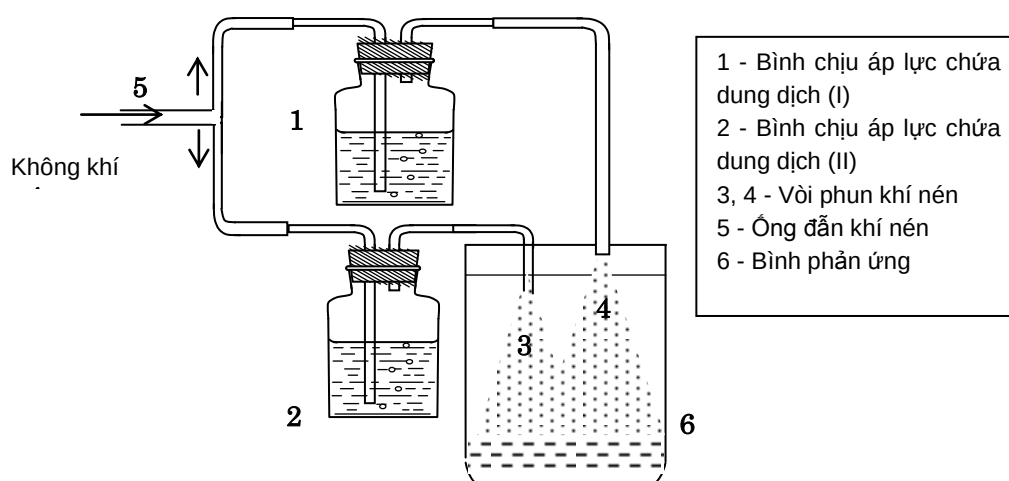
2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các hóa chất được sử dụng để nghiên cứu là các muối NiCl₂.4H₂O, FeCl₃.6H₂O, TiCl₄ và NaOH đều có độ sạch PA, do Hãng Meck (CHLB Đức) sản xuất.

Hòa tan muối NiCl₂.4H₂O có nồng độ 0,2M và muối FeCl₃.6H₂O có nồng độ 0,4M bằng nước cất 2 lần vào bình có dung tích 5 lít được dung dịch (I).

Hòa tan NaOH lấy dư bằng nước cất 2 lần vào bình có dung tích 5 lít được dung dịch có nồng độ 1,1M, thu được dung dịch (II).

Tổng hợp hạt tinh thể nano NiFe₂O₄ như sau: Dẫn không khí nén với áp suất 3,5 atm qua ống dẫn (5) vào 2 bình chứa dung dịch (I) và (II), dưới tác dụng của dòng không khí nén mà 2 dung dịch (I) và (II) đi vào bình phản ứng (6) có dung tích 20 lít, được phun dưới dạng sương mù qua các vòi phun (3) và (4), với tốc độ phun 0,5 lít/ phút, được thể hiện trên hình 1.



Hình 1. Hệ phun sương đồng kết tủa

Lượng NaOH lấy dư, nên pH của môi trường phản ứng được duy trì pH = 11.

Phản ứng đồng kết tủa xảy ra trong bình phản ứng (6) như sau:



Sau phản ứng trong bình (6), thu được chất kết tủa màu nâu đỏ dạng keo, lọc rửa kết tủa để giảm lượng nước chứa trong kết tủa xuống còn 3 lít, đồng thời điều chỉnh pH đến môi trường pH = 7-8. Hỗn hợp dung dịch keo nhão này, được cho vào bình phản ứng thủy nhiệt chịu áp suất 15 atm và được gia nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau 120°C, 140°C và 160°C trong khoảng thời gian 240 phút. Nhiệt độ trong bình thủy nhiệt được ổn định nhờ thiết bị ổn nhiệt. Sau thời gian phản ứng 240 phút, thu được kết tủa màu nâu NiFe₂O₄ có từ tính. Chất rắn này được lấy ra bằng một nam châm điện, rửa sạch bằng nước cất và được sấy khô, thu được 220 gam chất rắn.

Tổng hợp vật liệu nNiFe₂O₄ - TiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp thủy phân TiCl₄ như sau: Lấy 22 ml dung dịch TiCl₄ tương ứng với khoảng 20 gam TiO₂ và 20 ml dung dịch Diethanolamin NH(C₂H₄OH)₂ hòa tan vào 40 0ml dung dịch ethanol.

Hỗn hợp dung dịch được làm lạnh xuống 10°C và được thêm vào 400 ml nước cất nữa, rồi được khuấy trộn liên tục, duy trì pH của hỗn hợp dung dịch với pH < 1, cho đến khi bắt đầu xuất hiện dạng keo màu trắng trong như sữa, thì nâng nhiệt độ lên khoảng 30°C, đồng thời nhỏ từ từ dung dịch NaOH vào trong hỗn hợp keo, cho đến khi đạt pH = 7. Ta thu được một dung dịch keo TiO₂ có màu trắng sữa.

Lấy 20 gam NiFe₂O₄ đã tổng hợp ở trên, cho vào dung dịch keo TiO₂, rồi khuấy trộn liên tục trong 60 phút để phân tán đều NiFe₂O₄ trong keo TiO₂. Kết tủa thu được là nNiFe₂O₄ - TiO₂, được lọc rửa và sấy khô, cuối cùng mẫu được thiêu kết trong lò nung ở 500°C trong 60 phút. Sản phẩm sau nung là nNiFe₂O₄ - TiO₂ được sử dụng là chất mang xúc tác quang hóa.

Sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy D5000 (Hãng Siemens, CHLB Đức sản xuất) để xác định cấu trúc, kích thước hạt tinh thể và sự phân bố hạt trong các tinh thể có kích thước cỡ nano.

Đặc trưng về hình dạng, kích thước hạt, được đo bằng phương pháp TEM trên máy Jeol TEM 1010 (Nhật Bản). Phổ UV - Vis được đo trên máy 2450 PC (Hãng Shimadzu, Nhật Bản).

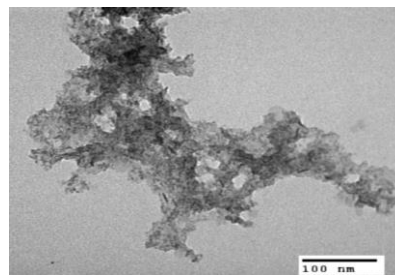
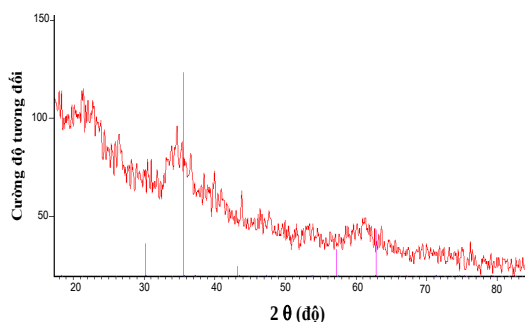
Nghiên cứu tính chất từ của vật liệu bằng phương pháp từ kế mẫu rung (vibrating sample magnetometer) VSM trên máy DMS 800 (Hãng Digital Measurement Systems, Mỹ).

Nghiên cứu ứng dụng chất xúc tác quang hoá NiFe₂O₄-TiO₂ để phân huỷ chất hữu cơ mang màu methyl da cam với nồng độ 2M.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu tinh thể NiFe₂O₄ bằng phương pháp SEM và TEM

Bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 2 cho thấy: Giảm đồ nhiễu xạ XRD, quá trình đồng kết tủa thể hiện rõ tính vô định hình của tinh thể NiFe₂O₄, không có đỉnh của NiFe₂O₄ và không có từ tính. Ảnh TEM của tinh thể NiFe₂O₄ cho thấy các đám keo có kích thước nhỏ và không có sự phân biệt rõ rệt giữa các hạt, chứng tỏ mẫu vô định hình còn chứa nhiều nước.



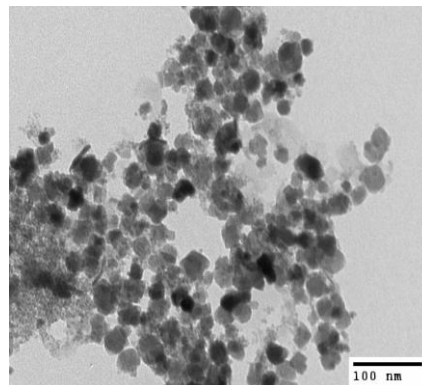
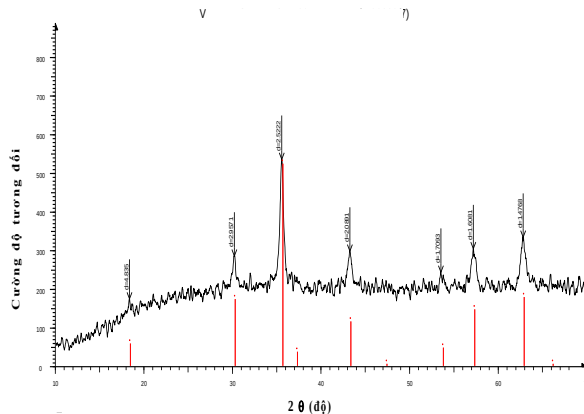
Hình 2. Nghiên cứu XRD và TEM của hạt tinh thể NiFe_2O_4 vô định hình

Sử dụng phương pháp thủy nhiệt, để tinh thể hóa vật liệu vô định hình trong khoảng nhiệt độ từ $120\text{--}160^\circ\text{C}$. Khoảng nhiệt độ này lấy thấp hơn rất nhiều so với sử dụng phương pháp thiêu kết, ở khoảng nhiệt độ cao từ $600\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Nghiên cứu bằng XRD chứng tỏ vật liệu NiFe_2O_4 sau khi thủy nhiệt là tinh thể đơn pha được thể hiện trên hình 3.

Nghiên cứu bằng TEM đã chỉ rõ hình dạng và

kích thước của hạt tinh thể NiFe_2O_4 . So sánh với mẫu hạt tinh thể NiFe_2O_4 vô định hình, thì hạt tinh thể NiFe_2O_4 được xử lý bằng phương pháp thủy nhiệt trong điều kiện nhiệt độ 120°C và áp suất cao 9,5 atm, đã có sự phân biệt rất rõ rệt, kích thước hạt trung bình là 20 nm. Trong điều kiện này, đã xảy ra quá trình mất nước và định hướng lại thành tinh thể cubic của vật liệu NiFe_2O_4 . Nếu thiêu kết ở tại nhiệt độ này, thì vật liệu vô định hình ban đầu vẫn chưa có cấu trúc tinh thể.



Hình 3. Nghiên cứu XRD và TEM của mẫu NiFe_2O_4 sau khi thủy nhiệt tại 120°C

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt lên kích thước hạt nNiFe_2O_4

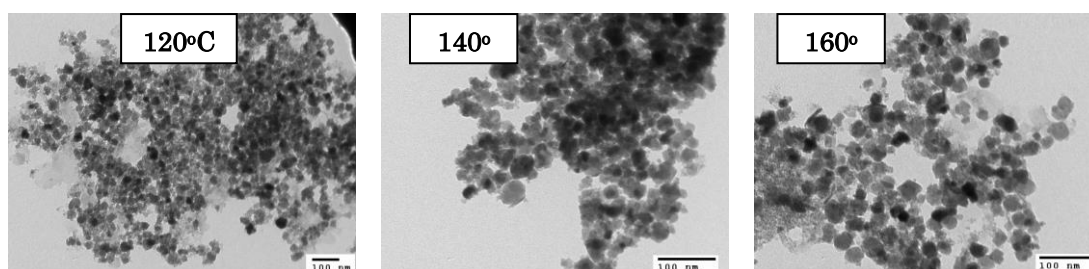
Khi thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt của các mẫu hạt tinh thể nNiFe_2O_4 tại những khoảng nhiệt độ khác nhau 120°C , 140°C và 160°C cho thấy: Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng, thì hình dạng và kích thước hạt tinh thể nNiFe_2O_4 có thay đổi nhưng không nhiều, được thể hiện

trên hình 4. Hình dạng các hạt tinh thể nNiFe_2O_4 rất rõ rệt, không có sự kết tụ đám. Điều này chứng tỏ tại nhiệt độ thấp, thì năng lượng nhiệt chưa đủ lớn để cho các hạt tinh thể nNiFe_2O_4 kích thước nhỏ có thể tích tụ thành những hạt lớn và dao động mạng tại biên những hạt tinh thể nhỏ, không đủ năng lượng cần thiết, để kết hợp với mạng tinh thể

rất gần nó, tạo thành mạng tinh thể lớn hơn. Tại nhiệt độ 120°C những hạt tinh thể $n\text{NiFe}_2\text{O}_4$ kích thước hạt còn nhỏ và tương đối đều nhau, không có sự kết tụ đám.

Khi tăng dần nhiệt độ lên 140°C và 160°C thì kích thước các hạt tinh thể $n\text{NiFe}_2\text{O}_4$ lớn dần,

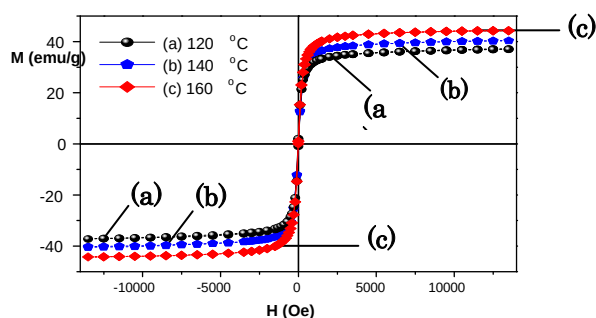
không thấy xuất hiện sự kết tụ đám các hạt tinh thể $n\text{NiFe}_2\text{O}_4$, kích thước các hạt tinh thể tương đối rõ ràng, hình thành các hạt tinh thể độc lập. Chứng tỏ kích thước các hạt tinh thể $n\text{NiFe}_2\text{O}_4$ phụ thuộc vào nhiệt độ thủy nhiệt.



Hình 4. Nghiên cứu bằng TEM các mẫu $n\text{NiFe}_2\text{O}_4$ thủy nhiệt tại các nhiệt độ khác nhau

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt lên tính chất từ của hạt tinh thể $n\text{NiFe}_2\text{O}_4$

Bằng phương pháp từ kế mẫu rung (vibrating sample magnetometer) VSM, trên máy DMS 800 của hãng Digital Measurement Systems của Mỹ, để nghiên cứu tính chất từ của $n\text{NiFe}_2\text{O}_4$ được thể hiện trên hình 5 cho thấy:



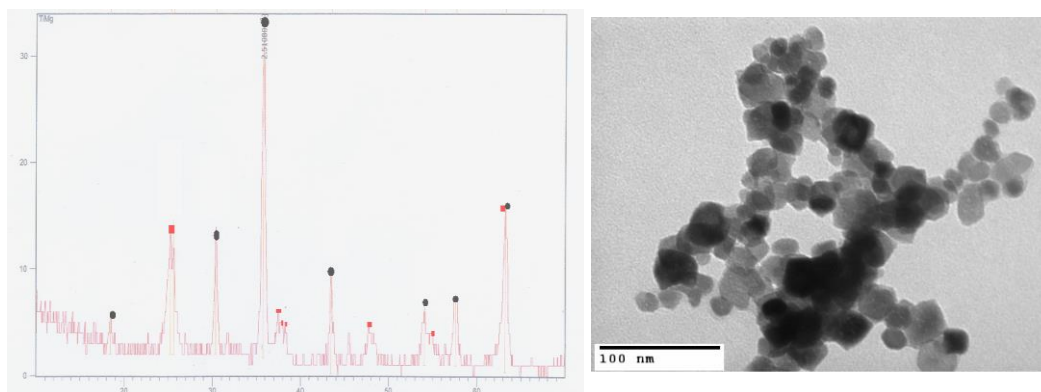
Hình 5. Chu trình từ trễ của hạt tinh thể $n\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$ ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau

Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng dần, thì tính chất từ của các hạt tinh thể $n\text{NiFe}_2\text{O}_4$ tăng lên rõ rệt. Độ bão hòa từ tăng đáng kể và tính chất siêu thuận từ ghi nhận được với trường kháng từ gần như bằng 0. Tại vùng từ trường cao, khi nhiệt độ tăng, thì độ bão hòa từ cũng tăng theo. Tại nhiệt độ 120°C, độ bão hòa từ có giá trị là 37 emu/g, được thể hiện trên giản đồ

đường (a). Tại nhiệt độ 140°C, độ bão hòa từ có giá trị là 40 emu/g, được thể hiện trên giản đồ đường (b). Tại nhiệt độ 160°C, thì độ bão hòa từ là 44 emu/g, được thể hiện trên giản đồ đường (c).

Chu trình từ trễ của tinh thể $n\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau cho thấy: Từ dư và lực kháng từ gần như bằng 0. Điều này cho thấy, có thể thu hồi được những vật liệu trong môi trường phân tán bằng từ trường ngoài, hoặc phân tán đều ngược trở lại khi loại bỏ từ trường ngoài. Nhờ tính chất đặc biệt này của hạt tinh thể $n\text{NiFe}_2\text{O}_4$, mà có thể ứng dụng trong việc xử lý nước thải chứa các chất độc hại. Sử dụng TiO_2 gắn trên vật liệu chứa các hạt tinh thể $n\text{NiFe}_2\text{O}_4$, đóng vai trò là chất mang xúc tác quang hóa. Vật liệu $n\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$ được sử dụng là chất xúc tác quang hóa, trong quá trình xử lý nước thải công nghiệp rất hiệu quả.

Nghiên cứu phổ XRD của xúc tác dị thể ($n\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$) cho thấy: TiO_2 có các đỉnh đặc trưng tại các góc nhiễu xạ 25°; 37°; 38°; 48°; 54°; 55°; 63° và đồng thời các đỉnh của hạt tinh thể NiFe_2O_4 vẫn được giữ lại, đảm bảo từ tính cho vật liệu ($n\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$) được thể hiện trên hình 6.



Hình 6. Nghiên cứu XRD và SEM của nNiFe₂O₄ - TiO₂ ở nhiệt độ 120°C

Ảnh TEM của vật liệu nNiFe₂O₄ - TiO₂ cho thấy: kích thước hạt của TiO₂ gắn trên NiFe₂O₄ có kích thước nano cỡ từ 10-30 nm.

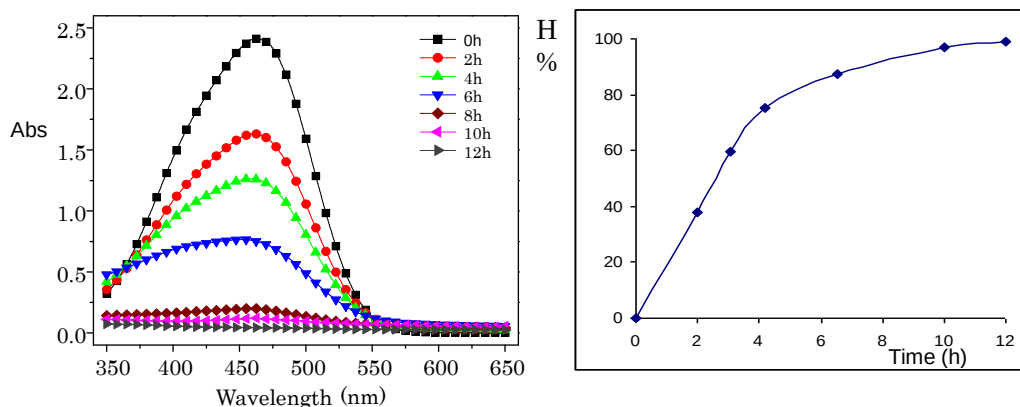
3.4. Khảo sát hoạt tính xúc tác quang hóa của vật liệu (nNiFe₂O₄ - TiO₂)

Vật liệu (nNiFe₂O₄ - TiO₂) đóng vai trò là chất xúc tác quang hóa. TiO₂ có thể thu hồi lại được bằng từ trường, mà không cần phải lọc mẫu. Điều này có ý nghĩa rất quan trọng trong việc xử lý nước thải bằng phương pháp quang - xúc tác với vật liệu xúc tác chứa TiO₂, làm giảm lượng chất thải rắn phát sinh trong quá trình xử lý môi trường. Tổ hợp vật liệu (nNiFe₂O₄ - TiO₂) có diện tích bề mặt lớn, rất phù hợp với những ứng dụng của xúc tác dị thể.

Sử dụng đèn UV huỳnh quang 60 W, với bước sóng cực tím, được chiếu trực tiếp phía trên bề

mặt thoáng của mẫu sau những khoảng thời gian khác nhau. Phần chất rắn được thu hồi lại bởi từ trường, còn phần dung dịch còn lại được đo phổ hấp phụ UV-VIS để xác định nồng độ. Khi pH>7, Methyl da cam C₁₄H₁₄N₃NaO₃S (có nồng độ 2M) luôn tồn tại ở dạng anion, nên chỉ có một dạng mang màu có đỉnh phổ hấp thụ đặc trưng tại bước sóng 461 nm, được thể hiện trên hình 7. Sau thời gian 12 giờ xử lý, hiệu suất phân hủy đạt 98,7 %.

Như vậy, vật liệu nNiFe₂O₄ - TiO₂ có khả năng xúc tác quang hoá cho quá trình oxy hóa phân hủy chất màu Methyl da cam C₁₄H₁₄N₃NaO₃S, đồng thời có thể thu hồi được vật liệu xúc tác chứa TiO₂ nhờ từ trường ngoài, nên không để lại lượng chất độc hại sau khi xử lý.



Hình 7. Sự phân hủy Methyl da cam theo thời gian

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được hạt tinh thể nano NiFe_2O_4 bằng phương pháp thủy nhiệt với kích thước hạt trung bình là 20 nm, có độ bão hòa từ cao và thể hiện đặc tính siêu thuận từ.

Dưới tác dụng của xác tác quang hoá $\text{nNiFe}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$ để phân huỷ hợp chất hữu cơ methyl da cam, sau 12 giờ xử lý đạt hiệu suất

98,7%.

Thu hồi được TiO_2 để tái sử dụng, mà không tạo ra chất thải rắn TiO_2 trong quá trình xử lý nước thải.

Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc áp dụng vào thực tiễn các quá trình công nghệ sản xuất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Jiye Fang, "Ultrafine NiFe_2O_4 powder fabricated from reverse microemulsion process", Journal of applied physics, Vol. 93, No. 10, p.7483 (2003).
- [2] Xu Shihong, "Preparation and Photocatalytic Properties of Magnetically Separable TiO_2 Supported on Nickel Ferrite", Chin. J. Chem. Eng, Vol. 15, No. 2, p. 190 (2007).
- [3] El-Amin, "Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO_2 under different solar irradiation sources", International Journal of Physical Sciences, Vol.2, No.3, p. 73 (2007).
- [4] Yamazaki, S., Matsunaga, S., Hori, K., "Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO_2 pellets", Water Res., 35, 1022-1028 (2001).
- [5] Chung, Y.S., Park, S.B., Kang, D.W., "Magnetically separable titania-coated nickel ferrite photocatalyst", Mater. Chem. Phys., 86, 375-381 (2004).

Thông tin liên hệ: **Trần Thị Hà**

Điện thoại: 0866472407- Email: ttha@uneti.edu.vn

Phòng Khoa học - Công nghệ, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp.