

## ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY *p, p'* DDT SỬ DỤNG $\text{TiO}_2$ PHỦ TRÊN HẠT SILICA GEL

Đến tòa soạn 5-2-2020

**Nguyễn Thị Huệ**

*Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam  
Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội*

**Hà Thanh Hòa**

*Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Điện lực*

**Nguyễn Mạnh Nghĩa**

*Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội*

### SUMMARY

#### DETERMINATION THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY IN DEGRADATION *p, p'* DDT USING $\text{TiO}_2$ IMMOBILIZED ON SILICA GEL BEADS

*The photocatalytic degradation of *p, p'* DDT was carried out on  $\text{TiO}_2$  immobilized on silica gel beads ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) under light irradiation in solution. The photocatalytic activity and adsorption efficiency in *p, p'* DDT degradation have been studied. The results demonstrated that the supported silicagel has increased the *p, p'* DDT adsorption capacity. The effect of doped Co in  $\text{TiO}_2$  crystal on the photoactivity of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  was also discussed. In addition, the intermediates products of oxidation *p, p'* DDT process was find out. These findings are of much interest for applications to water treatment using heterogeneous photocatalysis .*

**Keywords:** Silica gel supported; Co doped  $\text{TiO}_2$ ; photocatalysis; adsorption.

### 1. GIỚI THIỆU

DDT đã bị cấm sử dụng trong hoạt động sản xuất nông nghiệp trên toàn thế giới theo Công ước Stockholm. Tại Việt Nam, tuy đã bị cấm sản xuất nhưng lượng DDT trong môi trường còn nhiều là do chúng đã thoát ra từ các kho chứa chưa được xử lý, trong sản xuất nông nghiệp và trong y tế để diệt muỗi và sâu bọ. Tính tới thời điểm 6/2013, Việt Nam có 1652 điểm nghi ngờ ô nhiễm do hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) tồn dư trong đó có DDT [1]. Các điểm ô nhiễm hầu hết đang hoặc từng là kho chứa HCBVTV để sử dụng trong nông nghiệp và y tế. Theo báo cáo hiện trạng ô nhiễm môi trường do HCBVTV tồn lưu thuộc nhóm hữu cơ khó phân hủy tại Việt Nam, các tỉnh có nhiều điểm chứa nguy cơ ô nhiễm DDT cao là

Nghệ An, Thanh Hóa, Quảng Bình [1].

Hiện nay, các phương pháp oxy hóa nâng cao (AOP) để xử lý nước thải và nước ngầm ô nhiễm DDT được nhiều nhóm nghiên cứu tiến hành. [2-5]. Chất xúc tác quang hóa là những chất có khả năng biến thành chất oxy hóa mạnh khi có sự chiếu sáng của ánh sáng có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm của chất đó. Những chất xúc tác quang đa số là các oxit của các kim loại chuyển tiếp trong đó  $\text{TiO}_2$  là chất có khả năng xúc tác quang hóa mạnh nhất và được quan tâm nghiên cứu ứng dụng nhiều nhất. Ưu điểm của phương pháp quang xúc tác trong xử lý HCBVTV là có thể oxy hóa được nhiều hoạt chất thuộc nhóm khó phân hủy độc hại thành  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  trong điều kiện bình thường (như nhiệt độ phòng, áp suất khí

quyền) với giá thành rẻ và thân thiện với môi trường.

Mặc dù đã có rất nhiều nghiên cứu đã khắc phục hoặc giảm bớt những nhược điểm trên và mở rộng việc sử dụng  $\text{TiO}_2$  làm chất xúc tác nhưng các nghiên cứu về  $\text{TiO}_2$  vẫn cần được tiến hành theo các hướng:

1. Tăng cường sự ổn định hóa học và tính bền vững của các hạt  $\text{TiO}_2$  pha tạp phi kim.
2. Chế tạo chất xúc tác đa chức năng kết hợp các đặc tính quang xúc tác dùng ánh sáng khả kiến, khả năng hấp thụ cao, tính ổn định cao và có khả năng tách rời từ tính.
3. Sự phân hủy hoàn toàn một số hợp chất POPs bởi quá trình quang xúc tác vẫn còn khó thực hiện. Vì vậy, các nghiên cứu với mục đích tăng cường độ hoạt tính quang xúc tác vẫn cần được tiến hành. Ngoài ra, các sản phẩm cuối cùng hoặc trung gian của phản ứng quang xúc tác có thể không phải là các chất vô hại. Các sản phẩm có thể nguy hiểm hơn hợp chất gốc. Các sản phẩm phụ hại có thể làm giảm tốc độ phản ứng và gây ô nhiễm thứ cấp. Hiện tại, có rất ít nghiên cứu về độc tính của chất xúc tác quang  $\text{TiO}_2$  hoặc quá trình xúc tác và đặc biệt là đối với chất xúc tác quang  $\text{TiO}_2$  biến tính. Chính vì vậy, cần có các nghiên cứu về đặc tính cơ bản, định lượng quá trình phản ứng, độc tính của các chất xúc tác.
4. Tìm kiếm khả năng kết hợp các công nghệ dựa trên  $\text{TiO}_2$  với các công nghệ khác để mở rộng phạm vi áp dụng.
5. Phản ứng quang xúc tác  $\text{TiO}_2$  là quá trình oxy hóa không chọn lọc vì nó dựa trên hoạt động của các gốc tự do. Sự chọn lọc kém cũng có nghĩa là chất xúc tác không phân biệt giữa chất gây ô nhiễm có tính độc hại cao và các chất gây ô nhiễm có độc tính thấp. Các chất gây ô nhiễm độc tính thấp có thể dễ dàng bị phân hủy bằng các phương pháp sinh học nhưng nhiều chất nguy hiểm cao không phân hủy được. Do đó, cần thiết phải phát triển hệ quang xúc tác có thể phân hủy các chất ô nhiễm một cách có chọn lọc bằng cách sử dụng ánh sáng khả kiến hoặc ánh sáng Mặt trời, hoạt động hỗ trợ cho phương pháp sinh học.
6. Các nghiên cứu trước đã tập trung chủ yếu vào kiểu phản ứng theo mẻ để phân hủy quang xúc tác, tách bằng từ trường để loại bỏ chất ô

nh nhiễm và thu hồi hạt, nhưng thiếu ứng dụng ở quy mô lớn hơn. Do đó, cần thiết kể một nguyên mẫu để thuận tiện cho việc phân hủy xúc tác các chất ô nhiễm hữu cơ và thu hồi xúc tác để nó có thể được áp dụng trong thực tế.

Nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu  $\text{TiO}_2$  và  $\text{TiO}_2$  pha Fe, Co, Ni gắn trên hạt silica gel có hoạt xúc tác tốt trong khi xử lý các chất hữu cơ như Methylene Xanh, Methylene da cam, Paraquat. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu khả năng hấp phụ/quang xúc tác của vật liệu  $\text{TiO}_2$  và  $\text{TiO}_2$  pha Co gắn trên hạt silica gel khi phân hủy p, p' DDT trong môi trường nước khi sử dụng ánh sáng kích thích có bước sóng khác nhau.

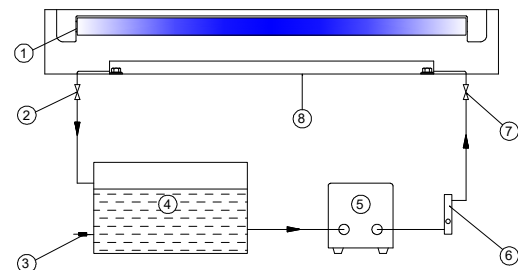
## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Vật liệu

Tinh thể  $\text{TiO}_2$  hoặc  $\text{TiO}_2$  pha Co được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Sol được tạo thành từ  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ACAC, TTIP và Etanol với tỉ lệ số mol phân tử là  $x : 1 : 1 - x : 34$  với  $x = 0, 00; 0,09$  khuấy đều trong 60 phút. Sau đó, cho hạt silica – gel vào sol, ngâm trong 1 giờ. Sấy hạt silica – gel ở  $75^\circ\text{C}$  trong tủ sấy đến khi khô sau đó nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 5 giờ. Quá trình ngâm, sấy, nung được lặp lại 8 lần để được vật liệu cuối cùng  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  và mẫu  $\text{TiO}_2$  pha 9% Co-ban phủ trên hạt silica gel ( $9\text{Co-TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) ~ 10 nm; diện tích bề mặt riêng của silica gel,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $9\text{Co-TiO}_2/\text{SiO}_2$  lần lượt là 192, 143 và  $129 \text{ m}^2/\text{g}$  [6].

### 2.2. Hệ thử nghiệm

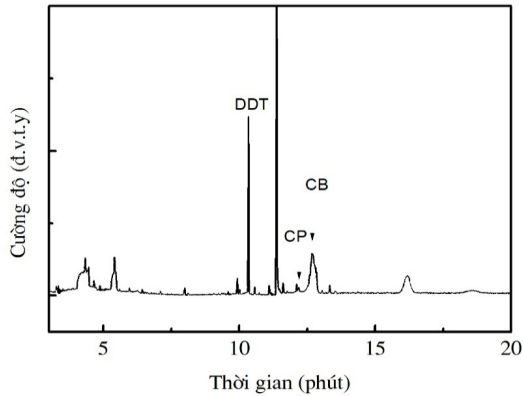
Khả năng quang xúc tác của vật liệu khi phân hủy thuốc trừ sâu DDT được thực hiện trên hệ thử nghiệm trong phòng thí nghiệm có sơ đồ như hình 2.1.



Hình 2.1. Hệ thử nghiệm quang xúc tác trong phòng thí nghiệm

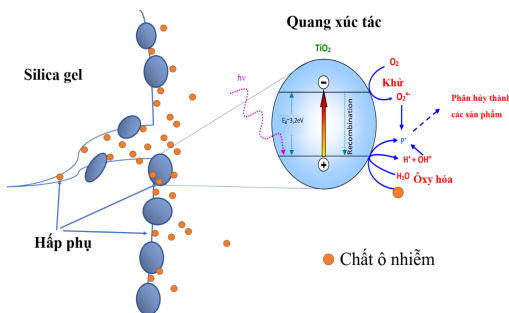


định thông qua sắc đồ như trên hình 3.2. Sắc đồ cho thấy sự tồn tại của hai đỉnh tại thời gian lưu 12,1 phút và 12,7 phút tương ứng hai hợp chất là chlorobenzene và chlorophenol. Do đó, có thể cho rằng ngoài lượng hấp phụ trong vật liệu thì DDT cũng bị phân hủy do quá trình quang xúc tác tạo ra hai sản phẩm đặc trưng là chlorobenzene và chlorophenol.



Hình 3. 2. Sắc đồ của p, p' DDT trong mẫu nước sau khi chiếu UV 60 phút

TiO<sub>2</sub> phủ trên hạt silica gel thể hiện khả năng xử lý tốt p, p' DDT trong môi trường nước khi dùng nguồn UV 365nm kích hoạt. Nồng độ p, p' DDT trong dung dịch giảm do cả hai quá trình hấp phụ và quang xúc tác như được minh họa trên hình 3.3 Trong đó, silica gel hấp phụ mạnh p, p' DDT làm giảm nồng độ của nó trong dung dịch đồng thời đưa chất ô nhiễm lại gần tinh thể TiO<sub>2</sub>. Tinh thể TiO<sub>2</sub> khi được kích thích bởi ánh sáng có năng lượng lớn hơn bề rộng vùng cấm hiệu dụng sinh ra cặp electron/lỗ trống. Các electron/lỗ trống này tạo ra nhóm OH<sup>•</sup> và O<sub>2</sub><sup>•-</sup> có khả năng bề gãy các liên kết trong phân tử paraquat để tạo ra các sản phẩm của quá trình xúc tác quang hóa.

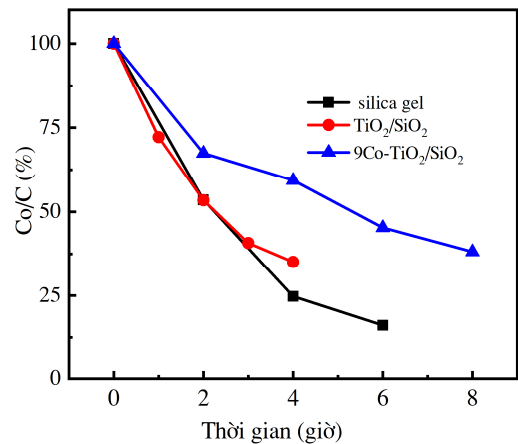


Hình 3. 1. Giản đồ mô tả quá trình hấp phụ/quang xúc tác của TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

### 3.2. Khả năng xử lý DDT của vật liệu TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pha Co

Ảnh hưởng của sự pha tạp tới khả năng xử lý thuốc trừ sâu p, p' DDT được thử nghiệm với mẫu TiO<sub>2</sub> pha 9% Co-ban phủ trên hạt silica gel. Trong đó, điều kiện thí nghiệm: nồng độ p, p' DDT ban đầu là 1 ppm, khối lượng vật liệu sử dụng là 1 g.

Ảnh hưởng của quá trình pha tạp Co tới khả năng hấp phụ p, p' DDT của vật liệu được khảo sát thông qua theo sự phụ thuộc nồng độ theo thời gian như hình 3.4. Kết quả thể hiện silica gel, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> hoặc 9Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> đều thể hiện khả năng hấp phụ tốt p, p' DDT với hằng số tốc độ biểu kiến k lần lượt là 0,3108; 0,2342; 0,0918 giờ<sup>-1</sup>.

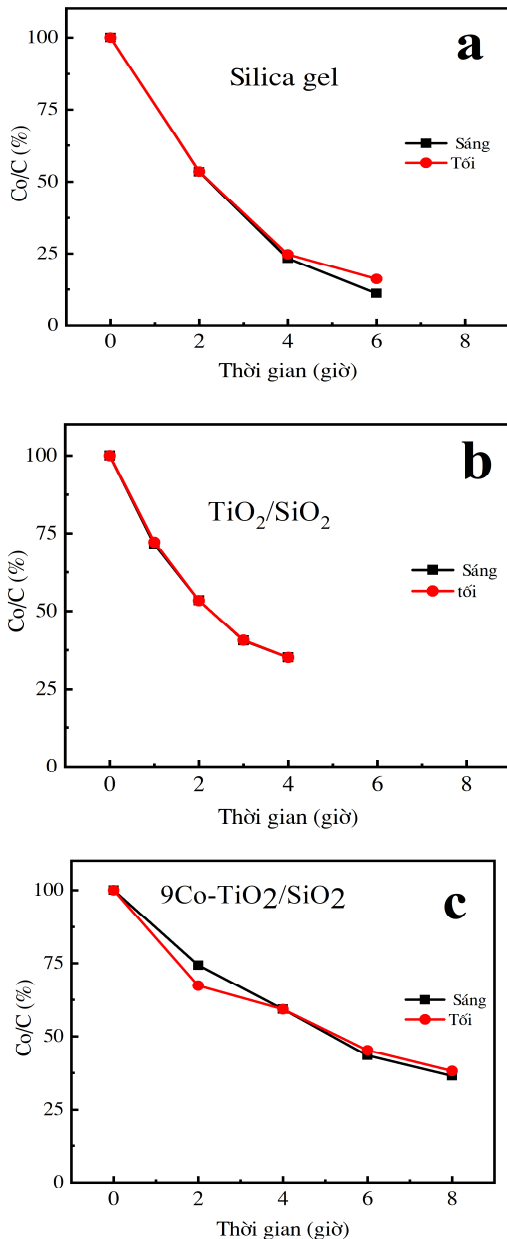


Hình 3.4. Khả năng hấp phụ p, p' DDT khi sử dụng hạt silica gel, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> và 9Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Như vậy, silica gel thể hiện khả năng hấp phụ mạnh nhất p, p' DDT và việc đưa xúc tác lên silica gel làm cho khả năng hấp phụ p, p' DDT của vật liệu này giảm. Nguyên nhân có thể là khi đưa TiO<sub>2</sub> hoặc TiO<sub>2</sub> pha Co trên vật liệu mang silica gel làm cho diện tích bề mặt riêng giảm dẫn tới giảm khả năng hấp phụ [6].

Để xác định ảnh hưởng của việc pha tạp Co tới khả năng quang xúc tác phân hủy p, p' DDT của vật liệu TiO<sub>2</sub> phủ trên hạt silica gel, nồng độ p, p' DDT phụ thuộc thời gian khảo sát trong chiếu sáng ánh sáng khả kiến bởi đèn huỳnh quang và không chiếu sáng (tối). Hình 3.5 thể hiện khả năng quang xúc tác của vật liệu silica gel, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> và cả 9Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Kết quả cho thấy, khi có hoặc không có ánh sáng khả kiến thì tốc độ suy giảm nồng độ p, p' DDT trong dung dịch không có sự khác biệt đối với tất cả các vật liệu được sử dụng. Như

vậy có thể cho rằng chỉ có sự hấp phụ p, p' DDT vào các vật liệu được khảo sát. Trong đó vật liệu pha tạp 9% Co cũng không thể hiện khả năng quang xúc tác phân hủy p, p' DDT khi được kích hoạt bởi ánh sáng huỳnh quang.



Hình 3.5. Khả năng xử lý DDT khi sử dụng hạt silica gel (a), TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (b), 9Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (c), trong điều kiện bóng tối và chiếu đèn huỳnh quang.

#### 4. KẾT LUẬN

Vật liệu TiO<sub>2</sub> phủ trên hạt silica gel thể hiện khả năng xử lý tốt p, p' DDT trong môi trường nước. Quá trình hấp phụ p, p' DDT vào các vật liệu thử nghiệm luôn xảy ra trong khi tiến hành

xử lý chất ô nhiễm. Khi dùng vật liệu không pha tạp TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> trong điều kiện chiếu tia UV 365nm, p, p' DDT bị ô xy hóa bởi phản ứng quang xúc tác, phân hủy tạo ra sản phẩm trung gian là Clophenol và Clobenzen. Khi pha tạp Co, vật liệu 9Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> chỉ thể hiện khả năng hấp phụ mà không cho thấy hoạt tính quang xúc tác khi kích hoạt bởi ánh sáng từ đèn huỳnh quang.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hiện trạng ô nhiễm môi trường do hóa chất bảo vệ thực vật tồn lưu thuộc nhóm chất hữu cơ khó phân hủy tại Việt Nam. **2015**: Tổng cục môi trường.
- [2]. Belessi, D. Petridis, *Modified and nonmodified TiO<sub>2</sub> nanoparticles for environmental applications*, Elsevier, **2014**, Elsevier 289-330.
- [3]. E. Blanco, J. M. González-Leal, M. Ramírez-del Solar, *Photocatalytic TiO<sub>2</sub> sol-gel thin films: Optical and morphological characterization*, Solar Energy, **2015**, 122(C), 11-23.
- [4]. M. N. Chong, B. Jin, C. W. Chow, C. Saint, *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*, Water Research, **2010**, 44(10), 2997-3027.
- [5]. H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He, *An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures*, Water Research, **2015**, 79, 128-46.
- [6]. N. M. Nghia, N. Negishi, N. T. Hue, *Enhanced Adsorption and Photocatalytic Activities of Co-Doped TiO<sub>2</sub> Immobilized on Silica for Paraquat*, Journal of Electronic Materials, **2018**, 47(1), 692-700.
- [7]. P. R. Young, H. Tian, H. Peter, R. J. Rutten, C. J. Nelson, Z. Huang, B. Schmieder, G. J. M. Vissers, S. Toriumi, L. H. M. R. van der Voort, M. S. Madjarska, S. Danilovic, A. Berlicki, L. P. Chitta, M. C. M. Cheung, C. Madsen, K. P. Reardon, Y. Katsukawa, P. Heinzl, *Solar Ultraviolet Bursts*, Space Science Reviews, **2018**, 214(8), 120.
- [8]. J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul, *Photocatalytic degradation of p,p'-DDT under UV and visible light using interstitial N-doped TiO<sub>2</sub>*, Journal of Environmental Science and Health, Part B, **2015**, 50(4), 247-260.