

## Chế tạo màng xúc tác quang trên cơ sở cao su thiên nhiên với titan dioxit và zeolit A ứng dụng trong xử lý xanh metylen

Preparation of Photocatalyst Membrane from Natural Rubber  
with Titanium Dioxide and Zeolite A for Methylene Blue Treatment

**Nghiêm Thị Thương<sup>\*</sup>, Nguyễn Thị Hương, Trần Thị Thúy, Nguyễn Phạm Duy Linh**

*Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam*

*\*Email: thuong.nghiemthi@hust.edu.vn*

### Tóm tắt

Trong công trình này, một phương pháp đơn giản được sử dụng để chế tạo màng quang xúc tác trên cơ sở cao su thiên nhiên kết hợp với titan dioxit và zeolit. Bằng phương pháp trộn hợp dạng latex cao su với huyền phù của  $TiO_2$  (pha anatase) và zeolit A trong  $NH_4OH$ , mẫu sau đó được đổ vào đĩa petri và sấy khô ở  $50^\circ C$ . Các đặc tính của màng quang xúc tác được đánh giá và kiểm tra bằng phương pháp SEM, XRD và đo cơ tính. Khả năng xử lý màu của màng quang xúc tác được đánh giá qua việc sử dụng chất màu xanh metylen là chất đại diện. Kết quả cho thấy màng xúc tác với hàm lượng rất nhỏ  $TiO_2$  và zeolit A có khả năng làm mất màu xanh metylen dưới sự chiếu sáng của đèn UV. Ảnh hưởng của hàm lượng zeolit đến khả năng phân hủy chất màu cũng được khảo sát. Bên cạnh đó, chúng tôi cũng tiến hành đánh giá khả năng tái xử lý chất màu của màng quang xúc tác HANR/ $TiO_2$ /ZA và kết quả cho thấy màng vẫn giữ được khả năng xử lý chất màu. Cơ tính của màng có giảm ít sau khi màng được tái sử dụng.

Từ khóa: Cao su thiên nhiên, titan dioxit, zeolit, xúc tác quang, xanh metylen.

### Abstract

A simple method for the preparation of a catalyst membrane from natural rubber with titanium dioxide and zeolite A was presented in this work. This simple method was based on the mixing  $TiO_2$  suspension (anatase phase), zeolite suspension in  $NH_4OH$  with natural rubber latex and subsequently casting the mixture into membrane followed by drying at  $50^\circ C$ . The characteristics of the composite membrane were studied by using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD) techniques and mechanical properties measurements. The photocatalytic activity of the HANR/ $TiO_2$ /ZA was evaluated using methylene blue (MB) as a model for organic dye pollutant in water. The results showed that the catalyst membrane prepared with a small amount of  $TiO_2$  together with zeolite A could rapidly degrade MB dye solution in water under UV light irradiation. The effect of amount of zeolite A on the degradation of MB was also investigated. Furthermore, we evaluated the reusability of the membrane and the result showed that the catalytic ability of the membrane on MB degradation decreased a little. The mechanical property of the catalyst membrane was slightly decreased after recycling.

Keywords: natural rubber, titanium dioxide, zeolite A, photocatalyst, methylene blue

### 1. Giới thiệu

Cuộc cách mạng công nghiệp lần thứ 4 diễn ra đem lại rất nhiều cơ hội và thách thức cho con người. Đặc biệt, một thách thức lớn đặt ra cho con người là vấn đề về môi trường. Đây là một vấn đề nóng mà toàn cầu đang rất quan tâm và tìm các biện pháp xử lý. Hiện nay các khu công nghiệp đang xảy ra một thực trạng đáng báo động là ô nhiễm nguồn nước, mà nguyên nhân chính là do lượng nước thải từ các chất nhuộm màu. Tất cả chúng ta đều biết tầm quan trọng thiết yếu của nước và tài nguyên nước là không thể thay thế. Vậy nên, ta cần có phương pháp xử lý nguồn nước thải nhuộm màu. Do tính chất tan rất dễ dàng của các chất nhuộm gây ảnh hưởng lớn đến sức

khỏe con người và hơn nữa thuốc nhuộm trong nước thải rất là khó để loại bỏ vì chúng bền với ánh sáng và nhiệt độ của môi trường và là tác nhân gây oxy hóa. Hiện nay có rất nhiều phương pháp để xử lý độ màu của nước thải chất nhuộm màu từ truyền thống đến hiện đại như là: đông tụ hóa học, hấp phụ cacbon, bùn hoạt tính, lọc nhỏ giọt... nhưng hầu hết các phương pháp đều gặp phải khó khăn trong việc phá hủy các chất ô nhiễm thuốc nhuộm do cấu trúc hóa học phức tạp của chúng hoặc cách xử lý chưa được tối ưu [1-3].

Ứng dụng tuyệt vời của xúc tác quang đã được các nhà khoa học nghiên cứu, chứng minh và đưa ứng dụng vào cuộc sống [4-6]. Trong các chất xúc tác quang không thể không nói tới  $TiO_2$  một xúc tác quang thông dụng với các ưu điểm rõ rệt: sẵn có, chi phí thấp, ổn định hóa học và có hoạt tính quang xúc tác cao. Đặc biệt  $TiO_2$  được ứng dụng rất nhiều làm chất xúc tác quang trong xử lý môi trường, xử lý các chất màu hữu cơ, do đặc tính phân hủy chất hữu cơ về

thành các hợp chất vô hại hoặc ít độc hại hơn dưới tác dụng của nguồn ánh sáng thích hợp.

Zeolit là khoáng chất silicat nhôm của một số kim loại có cấu trúc vi xốp. Zeolit được biết đến nhiều nhất là một chất hấp phụ được sử dụng trong xử lý chất màu trong môi trường nước. Gần đây việc chế tạo vật liệu xúc tác quang trên cơ sở  $TiO_2$  kết hợp với chất hấp phụ zeolit rất được quan tâm vì khả năng hấp phụ của zeolit giúp làm giàu chất hữu cơ, thúc đẩy quá trình chuyển hóa và làm tăng tính xúc tác quang của  $TiO_2$ . Do  $TiO_2$  và zeolit đều ở dạng bột nên khi sử dụng thực tế gây ra nhiều khó khăn trong việc xử lý chất bột, khó thu hồi và không thể tái sử dụng [7,8].

Cao su thiên nhiên là vật liệu được tách từ mủ cây cao su, có thành phần hóa học là các chuỗi poly *cis*-1,4-isopren bao quanh bởi các hợp phần như protein, axit béo, lipid... tạo thành hệ nhũ tương bền trong nước [9]. Cao su thiên nhiên với đặc tính đàn hồi tuyệt vời, khả năng tạo màng rất tốt được ứng dụng nhiều trong các sản phẩm như gang tay cao su, lốp xe. Việc ứng dụng cao su thiên nhiên là một chất mang cho vật liệu xúc tác quang đã có các nghiên cứu trên thế giới [4,10] nhưng ở Việt nam thì chưa có một công trình nào đề cập đến.

Vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp màng xúc tác dựa trên vật liệu cao su thiên nhiên, titan dioxit và zeolit nhằm giải quyết vấn đề vừa xử lý được chất thải màu, vừa có khả năng thu hồi màng xúc tác và tái sử dụng. Chất thải màu xanh metylen được sử dụng là chất màu đại diện để nghiên cứu khả năng xúc tác của màng quang xúc tác dưới tác dụng chiếu sáng của đèn UV.

## 2. Thục nghiệm

### 2.1. Hóa chất

Titan dioxit (98%, pha anatase) được cung cấp bởi công ty OIC New, Việt Nam. Cao su thiên nhiên hàm lượng amoniac cao (high ammonia natural rubber, HANR (DRC, 60%). Dung dịch amoniac (28-30%, pH=13), xanh metylen được mua của hãng Xi-long, Trung Quốc. Zeolit A được cung cấp bởi phòng thí nghiệm Hóa hữu cơ, Trường Đại Học Bách Khoa Hà Nội.

### 2.2. Phương pháp chế tạo màng HANR/ $TiO_2$ /ZA

Sơ đồ tổng hợp màng xúc tác được đưa ra ở Hình 1. Phân tán 0,0025 gam zeolit A trong 5 mL  $NH_4OH$  và 0,05 gam  $TiO_2$  trong 10 mL  $NH_4OH$ . Trong khi đó cân 5 gam cao su khô (từ DRC= 60%, tính được khối lượng HANR tương đương với 5 gam cao su khô là 8,33 gam). Sau khi đã phân tán được  $TiO_2$  và zeolit A đổ vào cốc chứa 8,33 gam HANR tiến hành khuấy tới khi dung dịch đồng nhất, khuấy khoảng 30 phút. Khi dung dịch đã đồng nhất, đổ ra đĩa petri và đưa vào tủ sấy ở nhiệt độ 50 °C trong

khoảng 12-15 h, sau đó lật màng ngược lại tiến hành sấy khô mặt còn lại đến khô (khoảng 12-15 h).

Như vậy, màng quang xúc tác HANR/ $TiO_2$ /ZA đã được chế tạo thành công với hàm lượng zeolit A lần lượt là 5%, 10%, 15%. Để so sánh, ta chế tạo thêm 2 hai màng HANR, HANR/ $TiO_2$ . Màng HANR/ $TiO_2$  thì được chế tạo với phương pháp tương tự. Riêng với màng HANR, thì được đổ màng phim trực tiếp từ cao su và sấy khô.

Các mẫu xúc tác có thành phần khác nhau đã được chế tạo và đưa ra ở Bảng 1.

### 2.3. Đánh giá khả năng xúc tác quang

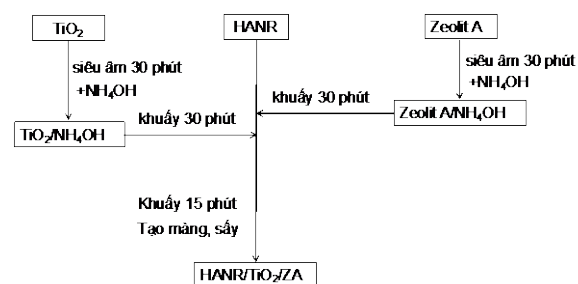
Khả năng quang xúc tác của màng HANR/ $TiO_2$ /ZA được đánh giá thông qua sự mất màu của dung dịch xanh metylen. Màng xúc tác được đưa vào hệ chứa một thể tích xác định dung dịch nồng độ xanh metylen nồng độ 20 mg/L. Sự thay đổi nồng độ chất màu sau khi được xử lý với màng xúc tác được đánh giá bằng máy quang phổ hấp thụ UV-VIS (HACH DR6000) thông qua việc xây dựng đường chuẩn như sau: các dung dịch có nồng độ 2, 4, 6, 8 mg/L được pha và đo độ hấp thụ quang tại bước sóng hấp thụ cực đại. Hiệu suất hấp thụ màu xanh metylen của màng xúc tác quang được xác định bằng công thức:

$$\text{Hiệu suất} = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100\%$$

trong đó:  $C_o$ : nồng độ ban đầu của xanh metylen (mg/L),  $C_t$ : nồng độ của xanh metylen tại thời điểm t (mg/L).

Bảng 1. Thành phần chế tạo các mẫu

Mẫu	Cao su khô (gam)	$TiO_2$ (gam)	Zeolit A (gam)
HANR	5	0	0
HANR/ $TiO_2$	5	0,05	0
HANR/ $TiO_2$ /ZA-5%	5	0,05	0,0025
HANR/ $TiO_2$ /ZA-10%	5	0,05	0,0050
HANR/ $TiO_2$ /ZA-15%	5	0,05	0,0075



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp màng xúc tác

## 2.4. Đánh giá cấu trúc của vật liệu

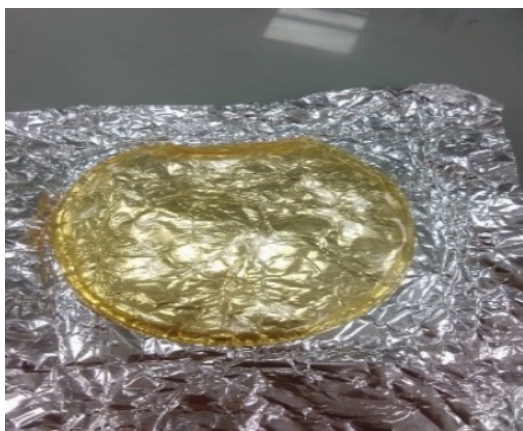
Hình thái của màng quang xúc tác được xác định bằng phương pháp đo kính hiển vi điện tử quét (scanning electron microscopy, SEM, JEOL SM-200). Cấu trúc của  $\text{TiO}_2$ , zeolit A được xác định bằng phương pháp đo nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction, XRD, DS Advanced Bruker). Độ bền kéo đứt được đo trên máy Tokyo Instron 5300. Màng phim có chiều dày khoảng 1 mm được cắt theo khuôn có dạng hình mác chèo theo tiêu chuẩn JIS K6251. Mỗi mẫu được đo lặp lại 3 lần.

## 3. Kết quả và thảo luận

Màng xúc tác quang HANR/ $\text{TiO}_2$ /ZA đã được chế tạo thành công bằng một phương pháp đơn giản nhưng hiệu quả, trộn  $\text{TiO}_2$  và zeolit vào trong cao su thiên nhiên ở dạng latex. Hình 2 là hình ảnh màng cao su và màng composit. Bằng mắt thường có thể thấy được bề mặt cao su có màu trắng đục hơn so với màng composit. Điều này có thể giải thích do các hạt  $\text{TiO}_2$  và zeolit A đã phân tán vào cao su.

### 3.1. Hình thái học của màng composit

Hình thái học bề mặt của màng composit được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét. Hình 3 và 4



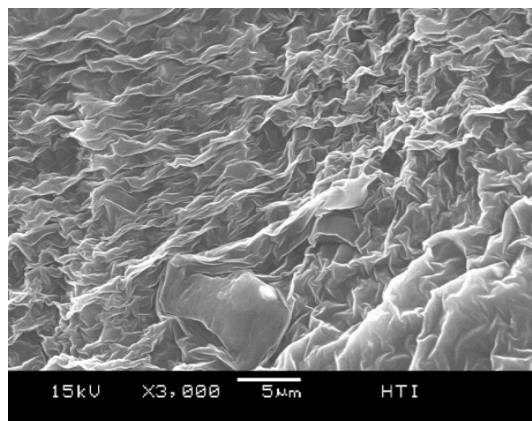
Hình 2. Mẫu cao su (trên) và màng xúc tác (dưới)



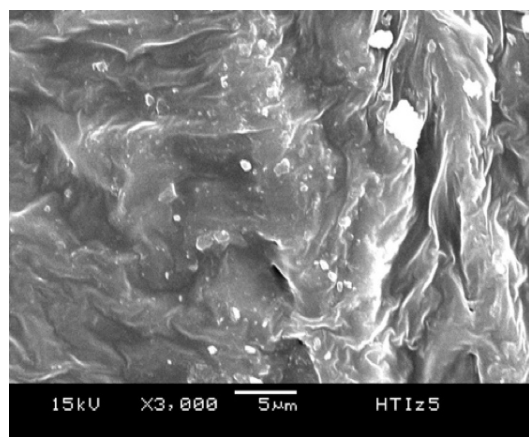
là kết quả đo ảnh SEM của màng HANR/ $\text{TiO}_2$ /ZA và màng HANR/ $\text{TiO}_2$ . Kết quả cho thấy hình thái bề mặt của màng HANR/ $\text{TiO}_2$ /ZA và HANR/ $\text{TiO}_2$ , dễ quan sát được màng HANR/ $\text{TiO}_2$ /ZA có bề mặt nhám hơn và xuất hiện các hạt phân tử trắng phân bố đều trên bề mặt cao su, màng HANR có bề mặt mịn hơn rất nhiều. Điều này đã cho thấy được các hạt  $\text{TiO}_2$  và zeolit đã được phân tán vào cao su đồng đều.

### 3.2. Kết quả đo nhiễu xạ tia X (XRD)

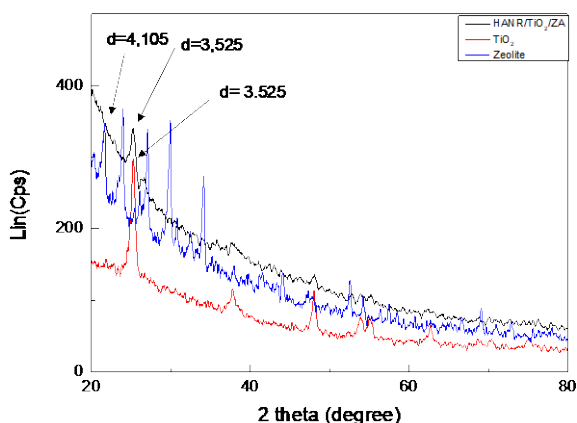
Hình 5 mô tả kết quả nhiễu xạ tia X của bột  $\text{TiO}_2$ , bột zeolit và màng HANR/ $\text{TiO}_2$ /ZA. Ta thấy, đối với bột  $\text{TiO}_2$  dạng anatase, peak đầu tiên xuất hiện ở khoảng  $26^\circ$  tương ứng với  $d = 3.552 \text{ \AA}$ , peak ở khoảng  $38^\circ$  ứng với  $d = 2.379 \text{ \AA}$  và một peak ở khoảng  $48^\circ$  ứng với  $d = 1.892 \text{ \AA}$ . Đối với màng HANR/ $\text{TiO}_2$ /ZA có sự xuất hiện các peak ở khoảng  $26^\circ$  có  $d = 2,379 \text{ \AA}$ , peak khoảng  $38^\circ$  ứng với  $d = 2.379 \text{ \AA}$  và peak ở khoảng  $48^\circ$  có  $d = 1.890 \text{ \AA}$ . Dựa vào đây ta thấy phổ nhiễu xạ tia X của màng HANR/ $\text{TiO}_2$ /ZA có các peak tương ứng so với phổ nhiễu xạ tia X của bột  $\text{TiO}_2$ , điều này là do  $\text{TiO}_2$  vẫn giữ nguyên được các cấu trúc tinh thể anatase như trong màng HANR/ $\text{TiO}_2$ /ZA. Trong khi đó, thì đỉnh peak của zeolit A không được xuất hiện điều này được giải thích là do lượng zeolit A dùng rất là nhỏ



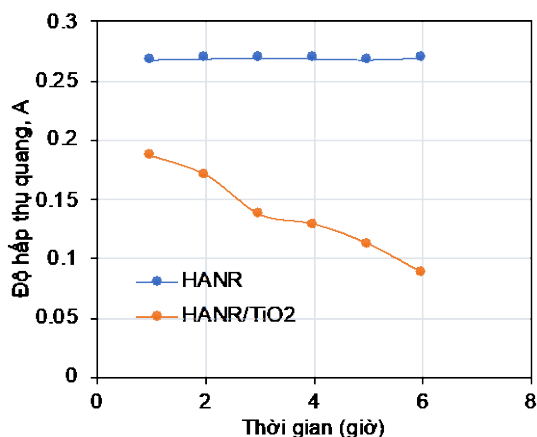
Hình 3. Ảnh SEM của mẫu HANR/ $\text{TiO}_2$



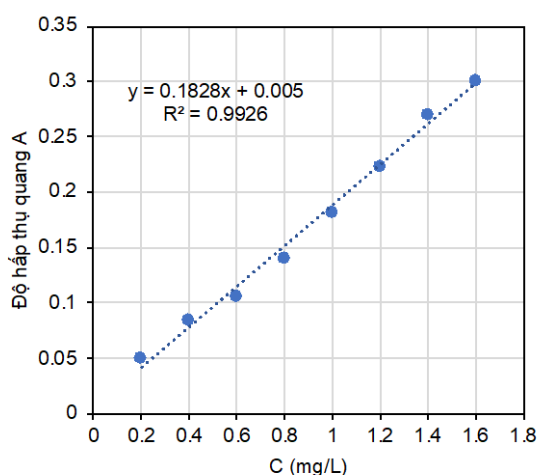
Hình 4. Ảnh SEM của mẫu HANR/ $\text{TiO}_2$ /zeolit A



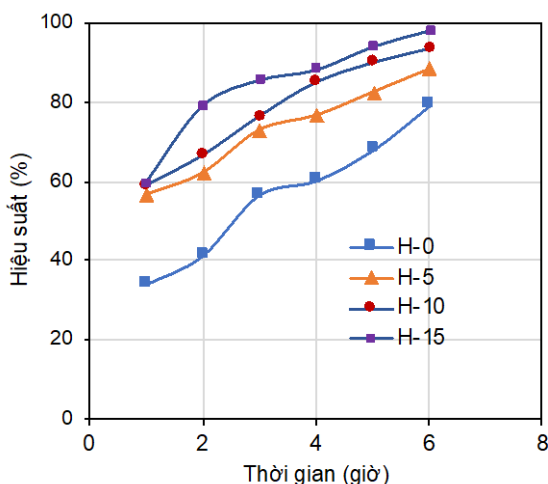
Hình 5. Giảm đồ XRD của TiO<sub>2</sub>, zeolit A và HANR/TiO<sub>2</sub>/ZA



Hình 7. So sánh hiệu suất khử chất màu của màng có và không có TiO<sub>2</sub>



Hình 6. Đường chuẩn xây dựng bằng phương pháp đo độ hấp thụ quang



Hình 8. So sánh ảnh hưởng của hàm lượng zeolit A đến hiệu suất xử lý chất màu

### 3.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác

Để đánh giá hoạt tính xúc tác xử lý chất màu xanh metylen, chúng tôi xây dựng đường chuẩn dựa vào sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang, A, vào nồng độ theo phương trình Lambert-Beer:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (C \text{ là nồng độ xanh metylen, mg/L})$$

Dựa vào hệ số R<sup>2</sup> của phương trình  $y = 0,1828x + 0,005$  có thể thấy độ tin cậy của đường chuẩn được sử dụng.

Hình 7 thể hiện đánh giá hiệu quả xử lý chất màu xanh metylen của màng cao su HANR và màng quang xúc tác HANR/TiO<sub>2</sub>, dễ thấy được rằng sau 6 giờ chiếu sáng đối với màng HANR độ hấp thụ quang của mẫu không bị thay đổi nghĩa là màng HANR không hề có khả năng làm mất màu xanh metylen, ngược lại đối với màng HANR/TiO<sub>2</sub> độ hấp thụ quang của xanh metylen giảm rất nhanh điều này chứng tỏ màng TiO<sub>2</sub> chính là nguyên nhân của việc làm phân hủy chất màu xanh metylen và hiệu suất xử lý lên tới 80% sau 6 giờ.

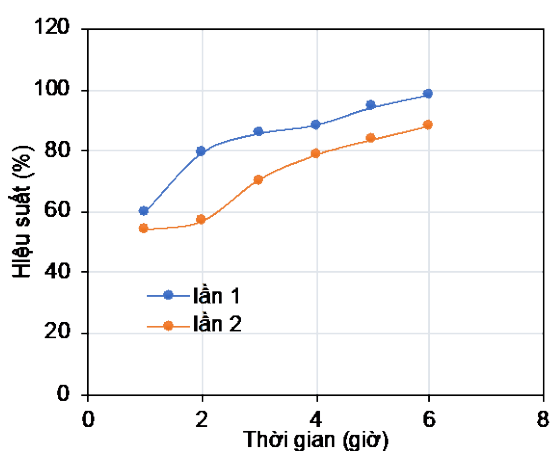
Hình 8 thể hiện hiệu suất xử lý chất màu xanh metylen của các màng quang xúc tác với các hàm lượng zeolit A khác nhau và với cùng hàm lượng TiO<sub>2</sub>. Dễ thấy với mỗi hàm lượng zeolit A khác nhau thì hiệu suất xử lý chất thải màu cũng khác nhau. Với màng quang xúc tác có hàm lượng zeolit A lớn nhất thì có hiệu quả xử lý chất màu cao nhất. Các màng quang xúc tác có bổ sung zeolit có hiệu quả cao hơn so với mẫu không có zeolit. Điều này đã chứng minh được tác dụng của zeolit A là một chất hấp phụ để tăng hiệu quả xử lý chất màu. Màng sau khi xử lý có màu xanh nhạt, chứng tỏ có một phần xanh metylen chỉ bị hấp phụ mà không bị phân hủy. Nguyên nhân có thể là do tồn tại một phần sự phân bố riêng rẽ của TiO<sub>2</sub> và zeolit trên nền cao su thiên nhiên.

### 3.4. Đánh giá khả năng tái sử dụng của màng xúc tác

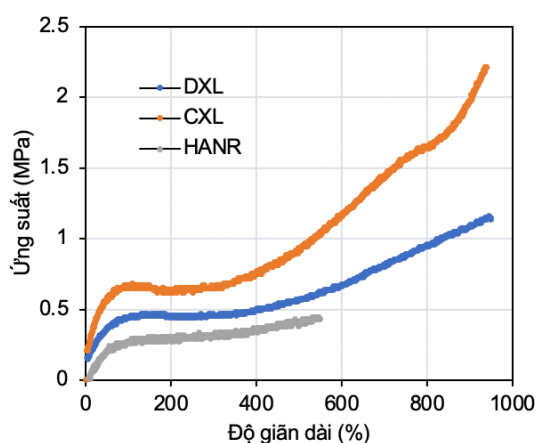
Một đặc điểm ưu việt của màng quang xúc tác HANR/TiO<sub>2</sub>/ZA là có khả năng thu hồi và tái sử dụng. Hình 9 thể hiện kết quả tái sử dụng màng xúc tác HANR/TiO<sub>2</sub>/ZA – 15% để xử lý chất màu. Kết

qua cho thấy hiệu quả xử lý chất màu của màng vẫn cho hiệu quả rất cao sau 6 giờ chiếu sáng, hiệu suất xử lý lên tới 87%.

Độ bền của màng xúc tác sau khi xử lý chất màu được so sánh với màng trước khi xử lý và kết quả được thể hiện ở Hình 10. Nhận thấy, màng xúc tác trước xử lý chất màu có cơ tính cao hơn màng cao su HANR ban đầu. Điều này là do sự gia cường của  $TiO_2$  và zeolit như là chất độn trong cao su. Sau một lần sử dụng, cơ tính của màng xúc tác có chút giảm nhưng vẫn tốt hơn màng cao su ban đầu. Điều này chứng tỏ, việc xử lý chất màu đã làm giảm đi cơ tính của màng xúc tác, tuy nhiên màng xúc tác vẫn duy trì được độ bền cơ học cao hơn so với màng cao su HANR ban đầu.



Hình 9. Hiệu suất xử lý chất màu của màng tái sử dụng



Hình 10. Cơ tính của màng trước, sau xử lý và màng cao su ban đầu

#### 4. Kết luận

Màng quang xúc tác HANR/ $TiO_2$ /ZA được chế tạo bằng một phương pháp đơn giản và không tốn nhiều chi phí, tích hợp được tính chất đặc biệt của  $TiO_2$  là xúc tác quang và tính chất hấp phụ của zeolit

để tăng hiệu quả xử lý chất màu của xanh metylen dưới sự chiếu sáng của đèn UV. Xúc tác có thể tái sử dụng mà vẫn duy trì được hiệu suất xử lý khá tốt. Kết quả thực tế xử lý đã cho thấy sau 6 giờ chiếu sáng thì màng quang xúc tác đã xử lý chất màu xanh metylen có thể đạt tới 98%. Cơ tính của màng có giảm chút khi màng được tái sử dụng. Hướng nghiên cứu mở ra một ứng dụng tuyệt vời cho vật liệu cao su thiên nhiên trong lĩnh vực xử lý môi trường.

#### Lời cảm ơn

Tác giả xin chân thành cảm ơn TS. Lê Văn Dương, bộ môn Hóa hữu cơ, Viện KTHH, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội đã cung cấp zeolit A và chất màu xanh metylen dùng trong nghiên cứu này.

#### Tài liệu tham khảo

- [1]. G. Samcheshshabam, H. Ajmal, T.G. Choudhury, Impact of Textile Dyes Waste on aquatic environments and its treatments, Environ. Eco., vol.35, no.3, pp.2349-2353, 2017.
- [2]. D.S. Kharat, Advance methods for treatment of textile industry effluents, J. Environ. Res., vol.9, no.4, pp.1210-1213, 2015.
- [3]. P. Kumar, R. Agnihotri, K.L. Wasewar, H. Uslu, C. Yoo, Status Absorptive removal of dye from textile industry effluent, Desalin. Water. Treat, vol. 50, no. 3, pp. 226-244, 2012.
- [4]. C. Sriwong, W. Tejangkur, AC/ $TiO_2$ /Rubber Composite Sheet Catalyst, Fabrication, Characterization and Photocatalytic Activities, MATEC Web of Conferences 30, 2015, India, 6 pages.
- [5]. A. Wold, Photocatalytic Properties of  $TiO_2$ , Chemistry of Materials, vol. 5, no. 3, pp. 280-283, 1993.
- [6]. J. Datta, P. Kosiorek, M. Włoch, Effect of high loading of titanium dioxide particles on the morphology, mechanical and thermo-mechanical properties of the natural rubber-based composites, Iran. Polym. J, vol. 25, pp. 1021-1035, 2016.
- [7]. M. Moshoeshe, M.S.N. Tabbiruka, V. Obuseng, A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites, Am. J. Mater. Sci, vol. 7, no. 5, pp.196-221, 2017.
- [8]. M. Zendeher, Z. Kalateh, Z. Mortezaei, Photocatalytic activity of the nano-sized  $TiO_2$ /NaY zeolite for removal of methylene blue, J. Novel. Appl. Sci, vol.3, no.2, pp. 135-141, 2014.
- [9]. J.T. Sakdapipanich, Current study on structural characterization and unique film formation of Hevea brasiliensis natural rubber latex, Adv. Mat. Res, vol.844, pp. 498-501.
- [10]. K.S.Tan, J. Riley, Synthesis and Photocatalytic activity of natural rubber/titanates nanocomposite, J. Rubb. Res., vol.14, no.3, pp. 139-150, 2011.