NGHIÊN CỨU HIỆU SUẤT LOẠI BỎ KHÍ ETHYLENE BẰNG VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG TiO_2

STUDY ON THE PERFORMANCE OF ETHYLENE GAS REMOVAL USING TiO_2 PHOTOCATALYST MATERIAL

Nguyễn Thị Mai Hương

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

Đến Tòa soạn ngày 18/01/2025, chấp nhận đăng ngày 10/02/2025

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, vật liệu có cấu trúc nano TiO_2 được chế tạo theo phương pháp sol-gel nung bằng khí N_2 ở 500^oC trong 3 giờ có hình thái, cấu trúc được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), phân tích phổ EDS cho thấy độ đồng nhất không chứa thành phần lạ (hàm lượng Ti chiếm 59,89%, hàm lượng oxy chiếm 40,7%), nhiễu xạ tia X (XRD) tương ứng với pha anatase, khả năng hấp thụ ánh sáng UV và đánh giá khả năng phân tách điện tử-lỗ trống PL cho thấy đã cải thiện tính chất quang học và khả năng hấp thụ ánh sáng của chất xúc tác quang TiO_2 trong vùng ánh sáng khả kiến. Ngoài ra, TiO_2 có thể loại bỏ 57,6% khí ethylene với liều lượng 0,5 gam, độ ẩm tương đối 50% và tốc độ khí là 10 mL/phút trong thời gian 60 phút. Kết quả này cung cấp một phương pháp tiềm năng để phát triển các chất xúc tác quang trong bảo quản thực phẩm kéo dài thời hạn sử dụng của trái cây.

Từ khóa: TiO_2, ethylene, chất xúc tác quang, ánh sáng khả kiến.

Abstract: In this study, nano-structured TiO_2 material was synthesized by using the sol-gel method, annealed in N_2 gas at 500°C for 3 hours. Its morphology and structure were characterized by scanning electron microscopy (SEM), and EDS spectrum analysis indicated uniformity without foreign components (Ti content: 59.89%, oxygen content: 40.7%), X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the anatase phase. UV light absorption and photoluminescence (PL) analysis of electron-hole pair separation demonstrated improved optical properties and enhanced light absorption of the TiO_2 photocatalyst in the visible light region. In addition, TiO2 was able to remove 57.6% of ethylene gas under conditions of 0.5 g dosage, 50% relative humidity, and a gas flow rate of 10 mL/min over 60 minutes. This results provide a potential method for developing photocatalysts to preserve food and extend the shelf life of fruits.

Keywords: TiO_2, ethylene, photocatalysis, visible light.

1. MỞ ĐẦU

Hầu hết trái cây, rau quả tươi là những mặt hàng dễ hư hỏng và để sản phẩm đến tay người tiêu dùng với chất lượng tốt, thường cần phải làm chậm quá trình chín. Ethylene được biết đến là đóng vai trò quan trọng trong việc đẩy nhanh quá trình chín và làm mềm quá mức, đổi màu, hóa nâu, tăng tốc độ lão hóa và thối rữa ở sản phẩm tươi. Do đó, để tránh sự tổn thất của rau quả trong quá trình bảo quản, việc kiểm soát hoặc loại bỏ của ethylene là một yếu tố quan trọng và cần thiết. Nhìn chung, hầu hết các cơ sở chế biến và bảo quản trái cây đều dựa vào nhiều phương pháp

truyền thống như thông gió không khí, sử dụng chất hấp phụ/hấp thụ và chất oxy hóa ethylene… [2]. Tuy nhiên các phương pháp đó có hạn chế về khả năng hấp thụ/hấp phụ vì theo thời gian chúng có thể bị bão hòa và cần thay thế, điều này có thể không lý tưởng trong trường hợp lưu trữ lâu dài và vận chuyển xa [4]. Để loại bỏ ethylene liên tục trong quá trình lưu trữ cần có các vật liệu, thiết bị như máy tạo ozone hay các thiết bị lọc dựa trên quá trình oxy hóa quang xúc tác. Keller và cộng sự (2013) chỉ ra rằng chất xúc tác quang có thể được coi là một công nghệ có triển vọng cao và đáng tin cậy cho việc loại bỏ ethylene với mức tiêu thụ năng lượng thấp chẳng hạn như titanium dioxide TiO_2 [1]. Về nguyên tắc, kỹ thuật này được mô tả là một kỹ thuật "xanh" vì nó không tạo ra chất phụ phẩm độc hại. Cơ chế là chuyển ethylene thành carbon dioxide và nước thông qua quá trình oxy hóa xúc tác quang [4]. So với các phương pháp khác, xúc tác quang nổi bật ở tính thân thiện với môi trường, khả năng hoạt động liên tục và hiệu suất loại bỏ cao ngay cả ở nồng độ ethylene thấp, mang lại hiệu quả bảo quản vượt trội.

Mục tiêu của nghiên cứu này là nhằm đánh giá hiệu suất loại bỏ khí ethylene khi bị ảnh hưởng bởi các thông số như liều lượng của hàm lượng TiO_2, tốc độ khí ethylene, độ ẩm tương đối. Kết quả của nghiên cứu là cơ sở để mở rộng phạm vi ứng dụng chất xúc tác quang trong lĩnh vực bảo quản thực phẩm.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Chế tạo vật liệu TiO_2

Bước 1: Chuẩn bị tiền chất và thủy phân

Tiền chất sử dụng: Titanium (IV) isopropoxide (TTIP)

Phản ứng thủy phân: Tiền chất được hòa tan trong nước và thủy phân bằng nước, điều chỉnh pH = 3 bằng axit và khuấy trong 30 phút.

$$Ti(OC_3H_7)_4+4H_2O\rightarrow Ti(OH)_4+4C_3H_7OH$$

$Ti(OH)_4$ được hình thành.

Bước 2: **Rửa sạch và sấy khô**

Sản phẩm tiền chất được lọc, rửa sạch bằng nước để loại bỏ tạp chất. Sau đó, sấy khô ở 80°C để thu được sản phẩm dạng bột khô hoặc gel.

Bước 3: **Nung tạo cấu trúc tinh thể**

Nung tiền chất trong lò ở nhiệt độ thích hợp để hình thành các pha tinh thể anatase hoặc rutile tùy theo mục tiêu ứng dụng.

$$Ti(OH)_4\rightarrow TiO_2+2H_2O \text{ (Nung ở 450-1000°C)}$$

Trong nghiên cứu này, nhóm chỉ thực hiện nhiệt độ nung tại 450-500-550^oC. Hình thành pha anatase, phù hợp cho ứng dụng quang xúc tác. Tối ưu thời gian nung: 1 - 2 - 3 - 4 h.

2.2. Xác định đặc tính của vật liệu

Hình thái bề mặt của vật liệu được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM) thực hiện trên máy Hitachi S4800.

Phương pháp phân tích phổ EDS để xác định thành phần và độ tinh khiết của vật liệu.

Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction, viết tắt XRD) để xác định cấu trúc của vật liệu được tiến hành trên máy Brucker D8 Advance.

Phân tích đặc tính quang học của vật liệu: Khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu trong vùng sáng 200-800 nm được khảo sát bằng phương pháp quang phổ phản xạ khuếch tán UV (UV-Vis, UV-2100, Shimadzu), đánh giá khả năng phân tách điện tử - lỗ trống (Photoluminescence-HORIBA Fluoromax-4).

2.3. Đánh giá hiệu suất loại bỏ khí ethylene của vật liệu TiO_2

Sơ đồ thí nghiệm đánh giá khả năng loại bỏ khí ethylene được thực hiện theo nghiên cứu của chúng tôi trước đây [3].

Cụ thể hệ thống thí nghiệm bao gồm bình khí ethylene (E1) được trộn với khí nén (E2), sử dụng làm khí mang để pha loãng khí E1. Các bộ điều khiển lưu lượng khối (B1 và B2) được sử dụng để điều chỉnh chính xác lưu lượng và nồng độ khí. Ngoài ra, một bộ điều khiển độ ẩm (C) được tích hợp để duy trì mức độ độ ẩm tương đối mong muốn. Khí ethylene với nồng độ xác định được dẫn khí vào buồng phản ứng quartz (D) nơi phản ứng quang xúc tác diễn ra, với sự có mặt của vật liệu xúc tác quang TiO_2. Hai đèn huỳnh quang được sử đụng dể cung cấp nguồn sáng cho phản ứng xúc tác quang. Sau khi phản ứng diễn ra, khí còn lại sẽ được loại bỏ độ ẩm (M), trước khi được phân tích bằng máy sắc ký khí (GC) để xác định nồng độ khí ethylene cuối cùng. Để đảm bảo cho quá trình hấp phụ, trước khi kích hoạt nguồn sáng, hệ thống được duy trì trong điều kiện tối 60 phút. Hiệu suất loại bỏ khí ethylene được tính như sau:

Hiệu suất loại bỏ (%) = (Co - Ct) / Co × 100

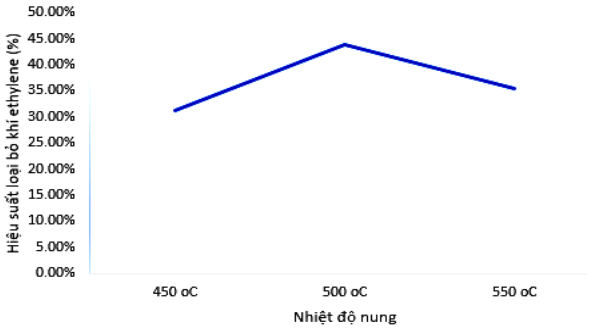
Trong đó: Co là nồng độ khí ethylene tại thời điểm bắt đầu phản ứng (t = 0), Ct là nồng độ khí ethylene tại thời điểm phản ứng t.

Hiệu suất loại bỏ khí ethylene của TiO_2 được đánh giá khi khảo sát ba thông số: liều lượng TiO_2 (0,01; 0,03; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5)g, tốc độ dòng khí (0, 10, 20, 40, 60, 120 mL/phút) và độ ẩm tương đối (10, 30, 50, 80%).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

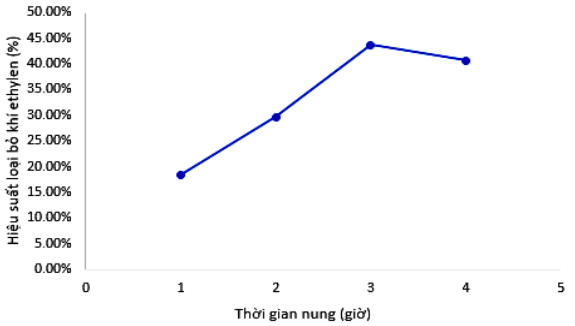
3.1. Nghiên cứu các yếu tố để tối ưu quá trình tổng hợp vật liệu TiO_2 ảnh hưởng đến hiệu suất loại bỏ khí ethylene

Để thu được các vật liệu có cấu trúc, hình dạng, hình thái, kích thước nano, theo mong muốn thì cần có các phương pháp tổng hợp vật liệu thích hợp. Do kích thước và hình dạng của hạt vật liệu là yếu tố quyết định tới các ứng dụng của vật liệu, vì vậy, việc kiểm soát hình dạng và kích thước đồng nhất của các hạt nano trong quá trình tổng hợp vật liệu. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp sol-gel là một trong những phương pháp đơn giản, nhanh nhất và ít tốn kém về mặt kinh tế, đồng thời vật liệu được tạo ra có tính đồng nhất, kiểm soát được cấu trúc của vật liệu (kích thước hạt, độ xốp, độ min), nhiệt độ của quá trình thấp, tổng hợp được vật liệu có cấu trúc nano phức tạp và tập trung khảo sát 2 yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hình thành pha anatase tại nhiệt độ nung 450-500-550^oC và thời gian 1-2-3-4 h, phù hợp cho ứng dụng quang xúc tác để loại bỏ khí ethylene. Kết quả chỉ ra hình 1 và 2 như sau:



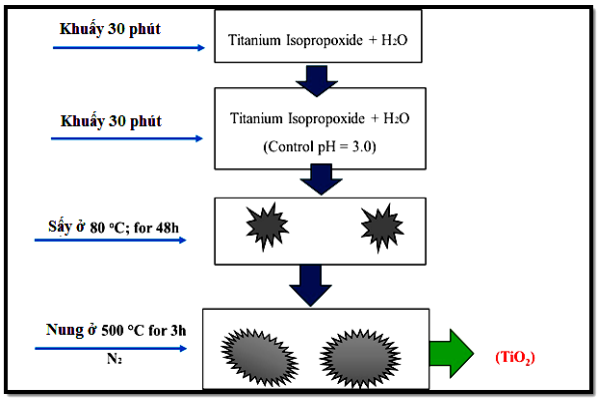
Hình 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hiệu suất loại bỏ khí ethylene của vật liệu TiO_2

Từ hình 1, kết quả chúng tôi chọn nhiệt độ nung ở 500^oC thì vật liệu TiO_2 cho thấy hiệu suất loại bỏ khí ethylene là cao nhất.



Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian nung đến hiệu suất loại bỏ khí ethylene của vật liệu TiO_2

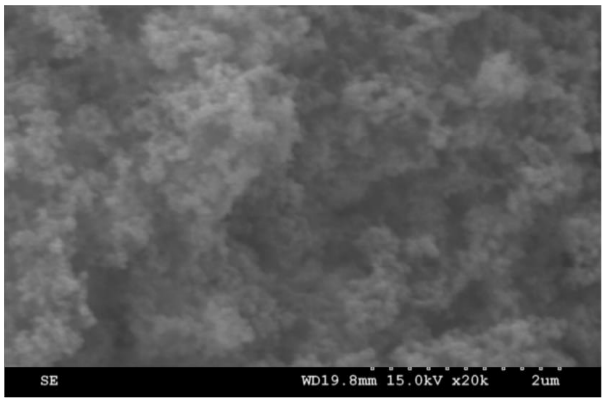
Từ các kết quả trên ta đưa ra quy trình tạo ra vật liệu TiO_2 như ở hình 3.



Hình 3. Quy trình tổng hợp vật liệu TiO_2

3.2. Xác định tính chất quang của vật liệu TiO_2

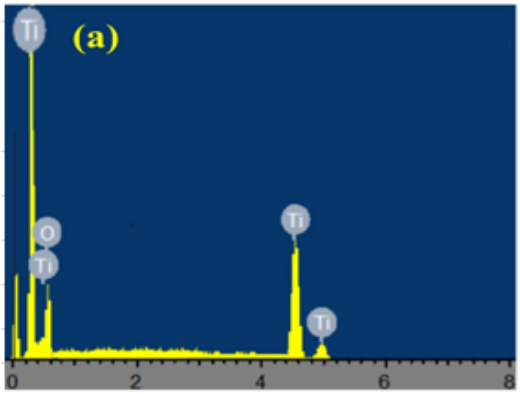
Quan sát cấu trúc bề mặt của vật liệu TiO_2 ở hình 4 thông qua hình ảnh quét điện tử (SEM) cho thấy được rằng vật liệu có hình dạng là các hạt cầu và chúng đều có kích thước tương đồng. Điều này cho thấy tính đồng nhất về kích thước của chúng.



Hình 4. Ảnh SEM của TiO_2

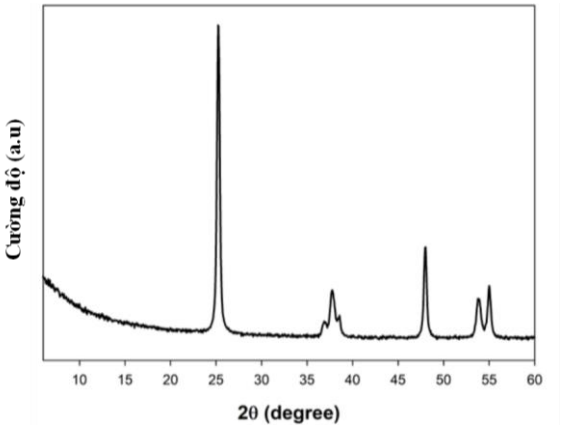
Đánh giá tỉ lệ pha tạp khi nung ở nhiệt độ 500^{o}C trong thời gian 3 giờ bằng phân tích phổ EDS của vật liệu TiO_2 cho thấy các mẫu có độ đồng nhất không chứa thành phần lạ (hình 5).

Thành phần của vật liệu TiO_2 tính theo tỉ lệ phần trăm khối lượng thì hàm lượng oxy chiếm 40,07% và hàm lượng titanium chiếm 59,89%.



Hình 5. Phân tích phổ EDS vật liệu TiO_2

Phân tích XRD của TiO_2 được thể hiện trong hình 6.

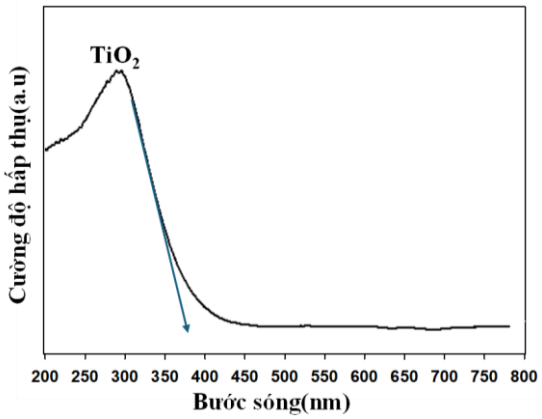


Hình 6. Kết quả XRD của TiO_2

Qua việc quan sát hình 6, có thể dễ dàng nhận thấy đỉnh ở các góc 2θ là 25,1; 37,5; 47,3 và 52.3°, tương ứng với các pha rutile và anatase trong TiO_2. Điều này ra các triển vọng về hoạt tính và khả năng tương tác trong các ứng dụng quang hóa.

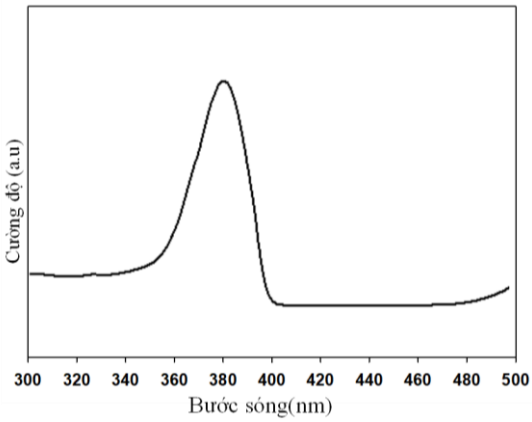
Phổ hấp thụ UV-Vis của TiO_2 được sử dụng để xác định độ hấp thụ quang học của TiO_2. Kết quả thu được trên hình 7.

TiO_2 thể hiện một dải hấp thụ ánh sáng rộng hơn trong khoảng bước sóng 300–350 nm. Sự mở rộng này của dải hấp thụ ánh sáng cho thấy rằng TiO_2 không chỉ giữ lại khả năng hấp thụ ánh sáng UV của TiO_2 mà còn mở rộng khả năng hấp thụ vào vùng khả kiến. Điều này tạo ra tiềm năng sử dụng trong các ứng dụng quang hóa.



Hình 7. Phân tích UV – Vis của TiO_2

Nhằm khẳng định hiệu suất phân tách các hạt điện tử của vật liệu đã được đánh giá bằng phương pháp phổ phát quang (PL). Kết quả đo phổ PL được biểu diễn trên hình 8.



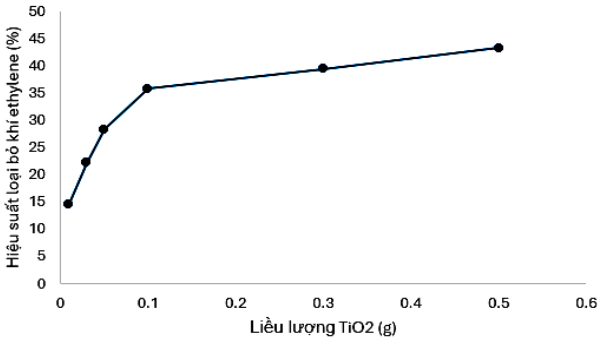
Hình 8: Phân tích PL của TiO_2

Kết quả cho thấy chất xúc tác TiO_2 thể hiện cường độ PL thấp, chứng tỏ rằng tốc độ tách điện của các hạt mang điện trong hệ TiO_2 đã được cải thiện đáng kể. Tuy nhiên để tăng cường hiệu suất xúc tác quang của vật liệu xúc tác quang cần nghiên cứu cải tiến thêm.

3.3. Nghiên cứu các yếu tố đến hiệu suất loại bỏ khí ethylene của vật liệu TiO_2

3.3.1. Ảnh hưởng của liều lượng TiO_2 đến hiệu suất loại bỏ khí ethylene.

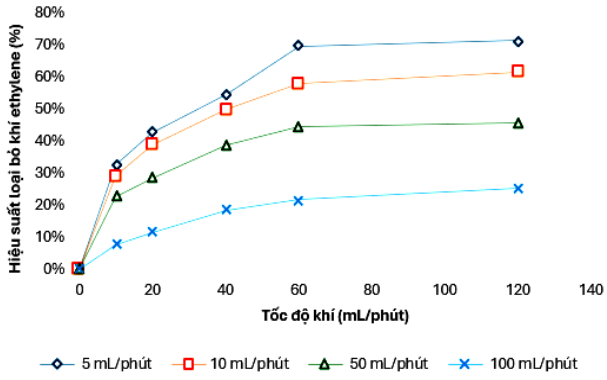
Hình 9, kết quả cho thấy mối quan hệ tỉ lệ thuận giữa hiệu suất loại bỏ khí ethylene và liều lượng vật liệu xúc tác quang. Khi tăng liều lượng xúc tác, diện tích bề mặt xúc tác cũng tăng, tạo ra nhiều vị trí hoạt động làm tăng cường các phản ứng oxy hóa, giúp phá vỡ nhanh chóng cấu trúc phân tử ethylene. Tuy nhiên khi liều lượng tăng lên 0,5 gam, hiệu suất loại bỏ khí ethylene giảm nhẹ. Điều này có thể là do sự tán xạ ánh sáng bởi các hạt xúc tác (ở liều lượng cao) có thể làm giảm khả năng truyền qua ánh sáng, khiến hiệu suất phân hủy giảm. Do đó, việc xác định liều lượng xúc tác phù hợp là yếu tố quan trọng để đạt hiệu quả phân hủy tối ưu.



Hình 9. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến hiệu suất loại bỏ khí ethylene của TiO_2

3.3.2. Ảnh hưởng của tốc độ khí đến hiệu suất loại bỏ khí ethylene của vật liệu TiO_2

Hiệu suất quang xúc tác của TiO_2 trong điều kiện các tốc độ dòng khí ethylene khác nhau (0-10-20-40-60-120 mL/phút) được trình bày trong hình 10.

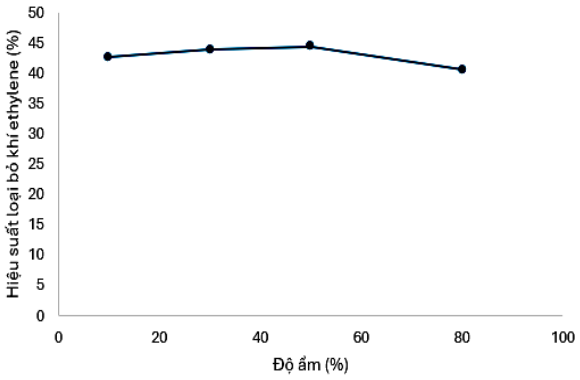


Hình 10. Ảnh hưởng của tốc độ khí đến hiệu suất loại bỏ khí ethylene của TiO_2

Hiệu suất quang xúc tác cao nhất được ghi

nhận ở tốc độ dòng khí thấp nhất 5 mL/phút thì hiệu suất phân hủy ethylene đạt 71%. Điều này cho thấy rằng tại tốc độ dòng khí thấp, sự tương tác giữa khí ethylene và bề mặt chất xúc tác quang được tối ưu hóa, cho phép các phản ứng quang xúc tác diễn ra hiệu quả hơn. Tuy nhiên, khi tốc độ dòng khí tăng lên, hiệu suất quang xúc tác giảm do thời gian tương tác ngắn cũng hạn chế khả năng các gốc tự do tạo ra từ quá trình quang xúc tác tiếp xúc và phân hủy ethylene [6].

3.3.3. Ảnh hưởng độ ẩm tương đối đến hiệu suất loại bỏ khí ethylene của vật liệu TiO_2



Hình 11: Ảnh hưởng của độ ẩm tương đối đến hiệu suất loại bỏ khí ethylene của TiO_2

Kết quả hình 11 ảnh hưởng của độ ẩm tương đối cho thấy hiệu suất loại bỏ khí ethylene tăng lên khi tăng các giá trị RH từ 10 đến 50%, sau đó giảm nhẹ khi RH trên 50%. Việc tăng độ ẩm tương đối cải thiện hiệu suất quang xúc tác nhờ sự gia tăng số lượng các gốc hydroxyl (•OH), là những thành phần chủ yếu chịu trách nhiệm cho quá trình quang phân hủy ethylene. Các gốc hydroxyl này được hình thành từ sự tương tác giữa nước và các vật liệu xúc tác quang, giúp tăng cường khả năng phân hủy ethylene. Tuy nhiên, khi tăng độ ẩm vượt quá 50% sẽ ảnh hưởng tiêu cực đến hoạt động quang xúc tác của vật liệu, do xu hướng tích tụ nhiều hơi nước quá mức, làm giảm sự tương tác giữa ethylene và vật liệu xúc tác quang, do đó làm giảm hiệu suất phân hủy quang [1, 5].

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu này cho thấy việc tổng hợp vật liệu xúc tác quang TiO_2 ở nhiệt độ 500^oC trong thời gian 3 giờ bằng phương pháp sol-gel đã cải thiện đáng kể hiệu suất quang xúc tác loại bỏ khí ethylene. Dưới vùng ánh sáng khả kiến TiO_2 có thể loại bỏ 57,6% khí ethylene với liều lượng 0,5 gam, độ ẩm tương đối 50% và tốc độ khí là 10 mL/phút trong thời gian 60 phút.

Kết quả này sẽ là cơ sở khoa học cho nhưng nghiên cứu tiếp theo để cải thiện khả năng xúc tác quang của TiO_2 trong việc loại bỏ khí ethylene giảm quá trình chín, kéo dài thời gian sử dụng và ứng dụng trong bảo quản nông sản sau thu hoạch.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Keller N., Ducamp M.N., Robert D., Ethylene removal and fresh product storage: a challengeat the frontiers of chemistry. Toward an approach by photocatalytic oxidation. Chem. Rev. *113* (*7*), 5029–5070, (2013).

[2] Martínez-Romero, D., Bailen, G., Serrano, M., Guillén, F., Valverde, J.M., Zapata, P., et al., 2007. Tools to maintain postharvest fruit and vegetable quality through the inhibi tion of ethylene action: a review. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 47 (6), 543–560.

[3] P.T.T. Hoai, Tran Dai Lam, Nguyen Thi, Mai Huong, Mai Thi Van Anh, Removal of ethylene by synthesized TiO2 photocatalyst under visible light irradiation, Chemosphere 329, 138607, (2023).

[4] Pathak N., Caleb O.J., Rauh C., Mahajan P.V, Efficacy of photocatalysis and photolysis systems for the removal of ethylene under different storage conditions..Postharvest biology and technology 147, 68-77, (2019).

[5] Song X., Wang H., Li Y., Ye S., Dionysiou D., Solvothermal synthesis of P25-Bi2 WO6 nanocomposite photocatalyst and photocatalytic degradation of ethylene under visible light. Appl. Surf. Sci. 439, 815–822, (2018).

[6] Wang, R., Xu, M., Xie, J., Ye, S., Song, X., 2020. A spherical TiO2-Bi2WO6 composite photocatalyst for visible-light photocatalytic degradation of ethylene. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 602. http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125048

Thông tin liên hệ: **Nguyễn Thị Mai Hương**

Điện thoại: 0989.633086 - Email: ntmhuong@uneti.edu.vn

Khoa: Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp.