

XỬ LÝ CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT TRONG NƯỚC BẰNG HỆ XÚC TÁC QUANG HỌC $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ VÀ ÁNH SÁNG MẶT TRỜI

Nguyễn Trung Thành*

Phan Phước Toàn**

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, hệ xúc tác quang học bao gồm vật liệu $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ và ánh sáng mặt trời (hầu hết là ánh sáng trong vùng nhìn thấy) được sử dụng để giảm COD (Chemical Oxygen Demand) của nước có chứa chất hoạt động bề mặt (CHĐBM). Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu với 10% Cu^{2+} (khối lượng) trên bề mặt TiO_2 cho khả năng xử lý cao nhất (giảm COD của nước nhiều nhất) gần 90% so với giá trị COD ban đầu của nước. Nguyên nhân mà hệ xúc tác này hoạt động tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy có thể là do sự thay đổi về cấu trúc của TiO_2 bởi các ion Cu^{2+} so với cấu trúc TiO_2 nguyên thủy. Đồng thời ảnh hưởng của H_2O_2 đến hiệu quả xử lý cũng được nghiên cứu.

Từ khóa: xúc tác quang học, TiO_2 , chất hoạt động bề mặt.

1. GIỚI THIỆU

Nước và nước thải đang thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học và nhiều quốc gia trên thế giới. Đặc biệt là các chất độc hại, chất không có khả năng phân hủy sinh học trong nước thải (ví dụ như các chất hoạt động bề mặt, các loại thuốc bảo vệ thực vật, các hóa chất có chứa các nguyên tố halogen,...) có khả năng hóa hơi, đi vào tầng khí quyển và sẽ phá hủy tầng ozon. Hậu quả của quá trình này làm mất cân bằng sinh thái trên toàn cầu; ô nhiễm đất, nước tự nhiên; làm cạn kiệt nguồn nước sạch... Trong các thập kỷ qua, bên cạnh các quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh - lý - hóa học truyền thống thì việc ứng dụng các quá trình oxy hóa nâng cao ngày càng trở nên phổ biến và giữ vai trò đặc biệt quan trọng để xử lý các chất ô nhiễm độc hại, khó hoặc không có khả năng phân hủy sinh học. Khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ của các quá trình oxy hóa nâng cao là nhờ vào phản ứng oxy hóa dây chuyền giữa các gốc hydroxyl và các hợp chất hữu cơ có trong nước. Các quá trình có thể được thực hiện cả dưới hai hình thức đồng thể và dị thể. Tuy nhiên, xử lý môi trường bằng các quá trình oxy hóa nâng cao dưới hình thức dị thể thường được ưa chuộng nhiều hơn; bởi vì quá trình này mang tính thân thiện với môi trường, chi phí xử lý thấp và có tính khả thi cao.

CHĐBM là chất làm ướt có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt của một chất lỏng. Về mặt cấu trúc, chúng là những phân tử có cấu trúc phân cực, gồm một phần ưa nước và phần còn lại là kỵ nước. Hiện nay, việc sử dụng các CHĐBM ngày càng

* TS, Trường Đại học An Giang

** KS, Trường Đại học An Giang

trở nên phổ biến từ công nghiệp cho đến gia đình. Điều này làm cho môi trường nước phải chịu ảnh hưởng lớn bởi các CHĐBM (bao gồm cả chất hoạt động bề mặt ion và chất hoạt động bề mặt không ion); ví dụ như giảm lượng oxy hòa tan vào trong nước, thay đổi các đặc tính của nước tự nhiên... Các chất ô nhiễm dạng này được xem là một dạng ô nhiễm khó xử lý so với các chất ô nhiễm khác và hiệu quả xử lý phụ thuộc rất nhiều vào cấu tạo của chúng. Ở Việt Nam, việc sử dụng các CHĐBM có ion là phổ biến nhất như các chế phẩm tẩy rửa gia đình, công nghiệp xi mạ, thực phẩm... Để đánh giá hiệu quả xử lý nước ô nhiễm này thì giá trị COD được ưu tiên xem xét đầu tiên. Bởi vì COD là lượng oxy cần thiết cho quá trình oxy hóa hóa học các chất hữu cơ trong nước thành CO_2 và H_2O . COD biểu thị lượng chất hữu cơ có thể oxy hóa bằng hóa học và COD được dùng rộng rãi để đặc trưng cho mức độ các chất hữu cơ trong nước ô nhiễm (kể cả chất hữu cơ dễ bị phân hủy và khó phân hủy sinh học).

Thực tế cho thấy, việc sử dụng ánh sáng trong vùng nhìn thấy trong các phản ứng xúc tác quang hóa vẫn còn nhiều hạn chế so với ánh sáng có năng lượng trong vùng tử ngoại (tia UV). Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng xúc tác quang học trên cơ bản là TiO_2 cùng với phụ gia để mở rộng “band gap” sang vùng nhìn thấy (visible range) với mục đích tận dụng nguồn năng lượng ánh sáng mặt trời dồi dào (đặc điểm nổi bật của địa lý Việt Nam) từ đó có thể nâng cao tính ứng dụng đề tài này vào thực tế tại Việt Nam.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

TiO_2 công nghiệp, HCl (đậm đặc, 36%, Trung Quốc), NaOH (khan, Merck), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Trung Quốc), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck), H_2O_2 (30%, Trung Quốc), Dung dịch FAS (chuẩn bị theo hướng dẫn xác định chỉ số COD, TCVN 6491:1999).

2.2. Thực nghiệm

- Làm sạch TiO_2 nguyên liệu: Cân chính xác khoảng 5 g TiO_2 công nghiệp rửa vài lần với nước cất, sau đó TiO_2 được ngâm 30 phút trong 30 mL dung dịch HCl-15% thể tích. TiO_2 sạch thu được sau khi rửa vài lần với nước cất và sấy 24 giờ ở nhiệt độ 110°C .

- Tổng hợp vật liệu $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ (đưa các ion Cu^{2+} vào cấu trúc của TiO_2): hòa tan hoàn toàn khoảng 2 g TiO_2 nguyên liệu (sau khi được làm sạch) vào 50 mL dung dịch NaOH-2M. Hỗn hợp huyền phù này được khuấy đều 2 giờ ở nhiệt độ ổn định 50°C . Tiếp đó, một thể tích xác định của dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -0.5M được nhỏ từng giọt thật chậm vào hỗn hợp huyền phù ở trên. Lưu ý rằng hỗn hợp huyền phù vẫn tiếp tục được khuấy trộn và duy trì ở nhiệt độ 50°C cho đến 30 phút kể từ khi chấm dứt quá trình nhỏ giọt dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -0.5M. Tiếp theo, quá trình tổng hợp thủy nhiệt của vật liệu này được tiến hành trong thiết bị phản ứng autoclave bằng thép

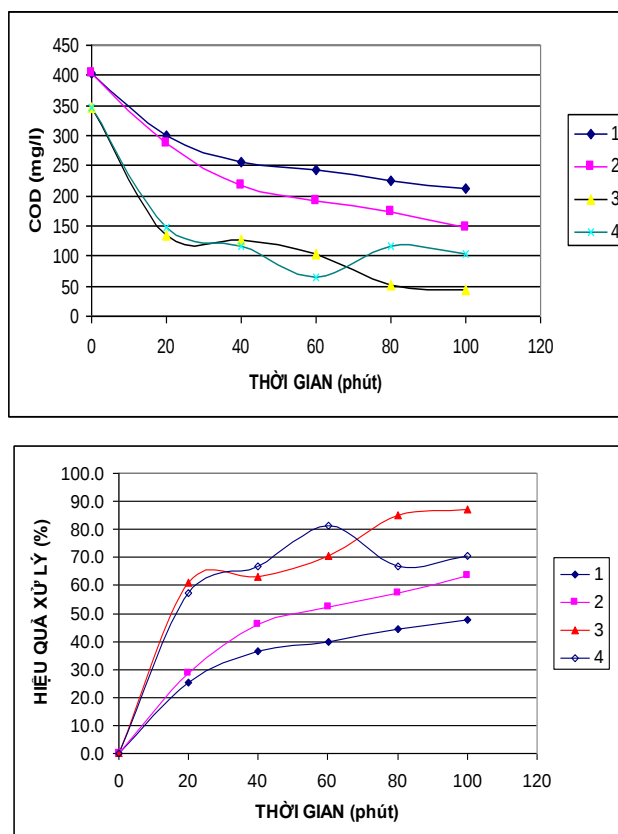
không gỉ bao bọc một ống hình trụ bằng Teflon chứa hỗn hợp trên. Sau quá trình thủy nhiệt này (24 giờ ở nhiệt độ 250°C) vật liệu $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ thu được tách ra bằng cách lọc, rửa nhiều lần với nước cất và sấy qua đêm ở nhiệt độ 110°C . Các vật liệu $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ với hàm lượng Cu^{2+} khác nhau (3%, 5% và 10% Cu^{2+}) được bảo quản trong bình hút ẩm bằng vật liệu silica chuẩn bị làm xúc tác cho phản ứng sau này.

- Khả năng xử lý CHĐBM có trong nước tẩy rửa của chất xúc tác TiO_2 được xác định bằng cách: Cho 5g chất xúc tác chứa 3% Cu^{2+} (tương tự với các chất xúc tác chứa 5% Cu^{2+} , 10% Cu^{2+} và với mẫu TiO_2 không chứa Cu^{2+}) vào 100 ml dung dịch nước rửa chén đã được pha loãng (0,0004%) thí nghiệm dưới điều kiện ánh nắng mặt trời chiếu trực tiếp vào trong các khoảng thời gian: 0, 20, 40, 60, 80, 100 phút. Lọc lấy dung dịch, phân tích COD bằng phương pháp đun hoàn lưu kín (sử dụng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Sự ảnh hưởng của H_2O_2 đến hoạt tính xúc tác của vật liệu được xác định theo các thí nghiệm tương tự nhưng cho thêm 0,5ml H_2O_2 cho mỗi thí nghiệm.

Các thí nghiệm khảo sát tiến hành độc lập với chất xúc tác TiO_2 và $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khả năng xử lý chất hoạt động bề mặt có trong nước tẩy rửa của chất xúc tác TiO_2



Hình 1. Khả năng xử lý COD phụ thuộc vào nồng độ chất phụ gia

(1) $\text{TiO}_2 + 3\% \text{Cu}^{2+}$ (2) $\text{TiO}_2 + 5\% \text{Cu}^{2+}$ (3) $\text{TiO}_2 + 10\% \text{Cu}^{2+}$ (4) TiO_2

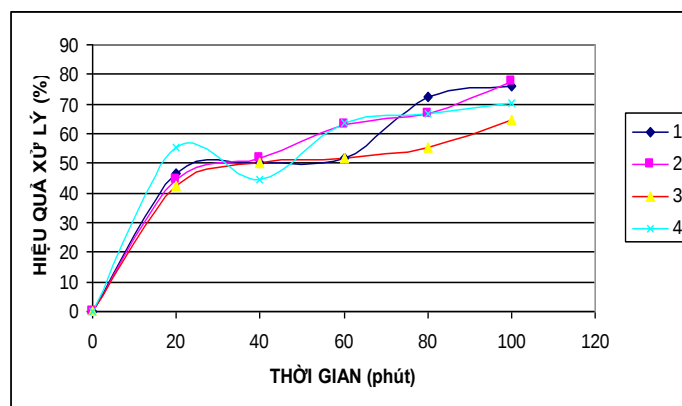
Từ các số liệu thực nghiệm thu được cho thấy các vật liệu được chọn thể hiện một hoạt tính xúc tác rất cao (Hình 1); điều này đã được thể hiện thông qua sự giảm giá trị COD theo thời gian xử lý (hay chiếu sáng). Trong đó, khi tăng hàm lượng của chất phụ gia từ 3% đến giá trị 10% thì hiệu quả xử lý tăng lên đáng kể từ khoảng 50% đến gần 90% tương ứng với giá trị COD là 211,2 mgO₂/L và 44,8 mgO₂/L. Điều này có thể là do khi tăng hàm lượng của chất phụ gia (Cu²⁺) kết quả là làm tăng các tâm hoạt động cũng như đã mở rộng “band gap” sang vùng ánh sáng nhìn thấy (xúc tác quang cho hoạt tính trong vùng nhìn thấy) và kết quả này hầu như phù hợp với các kết quả của các quá trình nghiên cứu về loại xúc tác quang này ứng với quá trình oxy hóa glycerol (Paul T. Anastas, 2008). Và cũng từ các kết quả thu được cho thấy ở hàm lượng 10% phụ gia là một hàm lượng tối ưu vì ở điểm này xúc tác cho một hoạt tính khá cao cùng với sự ổn định hoạt tính (độ bền) rất tốt trong khoảng thời gian thực hiện nghiên cứu. Tuy nhiên, với vật liệu TiO₂ (không có phụ gia Cu²⁺) cũng cho một hoạt tính cao; nhưng về mặt lý thuyết thì vật liệu này có độ bền không cao vì thiếu sự dịch chuyển điện tử qua lại giữa các nguyên tử Ti và Cu. Như vậy, có thể đề xuất một trật tự vật liệu cho hoạt tính xúc tác giảm dần như sau TiO₂+10%Cu²⁺ > TiO₂ > TiO₂+5%Cu²⁺ > TiO₂+3%Cu²⁺. Trật tự này hoàn toàn phù hợp với lý thuyết về tâm hoạt tính của xúc tác; vì khi chúng ta gắn Cu²⁺ lên bề mặt của TiO₂ làm số lượng tâm hoạt động (tâm hấp phụ) trên bề mặt của TiO₂ đồng loạt giảm, điều này dẫn đến hoạt tính xúc tác giảm theo; nhưng với hàm lượng 10% phụ gia lại cho hoạt tính khá cao, điều này có thể là do ở hàm lượng này các hợp chất Cu²⁺ và Ti⁴⁺ có thể đã tạo thành các spinel (một dạng phức chất rắn của các oxit) làm tăng cường mức độ và sự ổn định của quá trình truyền vận các electron.

Như vậy, với hàm lượng tẩm 10% là một điểm tối ưu (vì đã cho một quá trình xử lý hiệu quả COD giảm từ 345,6 mg/L đến 44,8 mg/L) cho nguồn nước thải đầu ra loại A sau thời gian xử lý 100 phút. Tuy nhiên, để bước đầu nghiên cứu triển khai ra điều kiện thực tế, chúng tôi tiến hành nghiên cứu hoạt tính xúc tác của các vật liệu này ảnh hưởng bởi H₂O₂ (hydrogen peroxide) một hóa chất thông thường trong xử lý môi trường với mục đích là rút ngắn thời gian xử lý thực và tiết kiệm chi phí xây dựng - vận hành (Hình 2).

3.2. Khả năng xử lý chất hoạt động bề mặt có trong nước tẩy rửa của chất xúc tác TiO₂ + H₂O₂

Khi có mặt của H₂O₂ thì hiệu quả xử lý ứng với các vật liệu đều đạt trên 60% chuyển hóa so với lượng COD ban đầu. Tuy nhiên trật tự của hoạt tính của vật liệu có một sự thay đổi đáng kể chỉ riêng với TiO₂ cho một hoạt tính cao và không thấy ảnh hưởng của H₂O₂ đến hiệu quả xử lý; trật tự như sau: TiO₂ > TiO₂+3%Cu²⁺ > TiO₂+5%Cu²⁺ > TiO₂+10%Cu²⁺. Điều đáng chú ý hơn là sau thời điểm 20 phút đầu của quá trình xử lý thì hiệu suất đạt trên 40% và với các vật liệu có phụ gia có các diễn biến khá phức tạp khi nghiên cứu hiệu suất trong suốt quá trình xử lý, cụ thể

như sau: Hiệu suất tăng nhanh ở giai đoạn 20 phút đầu. Hầu như, không đổi trong khoảng 40 phút kế tiếp và sau đó là tăng nhẹ để đạt hiệu quả trên 60% ở mốc thời gian 100 phút (Hình 2).



Hình 2. Khả năng xử lý COD của hệ $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$

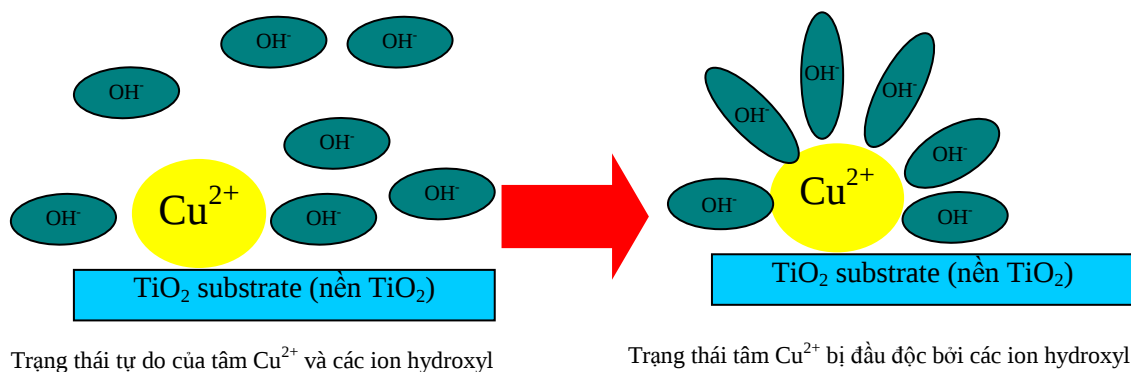
Hiện nay, theo các tài liệu chúng tôi tham khảo vẫn chưa có những giải thích một cách đầy đủ và rõ ràng về những hiện tượng như đã xảy ra trong hệ thống mà chúng tôi đang nghiên cứu. Do đó, từ việc tổng hợp các giải thích cho các hiện tượng xảy ra trong hệ thống sử dụng đèn UV và những kiến thức cơ bản về hệ xúc tác quang học có sử dụng H_2O_2 chúng tôi đề nghị một cách giải thích sau đây:

Như chúng ta đã biết, khi có mặt của các xúc tác (đồng thể hoặc dị thể) H_2O_2 sẽ phân hủy để tạo thành gốc tự do HO^* hay oxy nguyên tử $[\text{O}]$ và đồng thời cũng tạo ra một lượng lớn các ion HO^- (ion hydroxyl), chính các ion này đã đầu độc các tâm hoạt động của các ion Cu^{2+} làm giảm khả năng trao đổi electron giữa các nguyên tử Ti và Cu. Do đó, các nguyên tử Cu^{2+} đã bị đóng khối (blocked sites) tương tự như hiện tượng cốc hóa trên bề mặt xúc tác khi cracking các hợp chất hydrocarbon trên bề mặt xúc tác zeolite (như ZSM-5...) và chúng tôi cũng minh họa một mô hình block hóa (Hình 3).

Từ những lý thuyết chúng tôi vừa nêu, chúng ta sẽ dễ dàng giải thích các hiện tượng đã diễn ra trong hệ thống ảnh hưởng bởi H_2O_2 như sau:

Ở thời gian 20 phút đầu, H_2O_2 phân hủy nhanh chóng để tạo thành các gốc tự do HO^* hoặc oxy nguyên tử và các hợp chất nhanh chóng oxy hóa (phân hủy) các hợp CHĐBM, nhờ vậy giá trị COD ở giai đoạn này giảm một cách nhanh chóng và vì thế hiệu quả xử lý tăng đến ~40% nhưng sau giai đoạn này đã tạo một lượng lớn các ion hydroxyl (OH^-) làm đóng băng các tâm hoạt động của nguyên tử đồng. Vì thế, sau mốc thời gian này, hiệu quả xử lý hầu như không đổi (do phân hủy hoàn toàn lượng H_2O_2 có trong dung dịch); tuy nhiên sau 40 phút thì hiệu suất xử lý bắt đầu tăng trở lại. Việc tăng trở lại của hiệu suất xử lý là do các tâm hoạt động dần dần được giải phóng khỏi sự đầu độc của các ion OH^- dưới tác dụng của ánh sáng và nhờ sự xúc tác của các vật liệu dưới tác nhân quang học mà các CHĐBM tiếp tục phân

hủy (đây cũng là cơ chế phân hủy các hợp chất hữu cơ trong trường hợp không có sự hiện diện của H_2O_2). Với nguyên nhân này mà vật liệu TiO_2 (không có thành phần phụ gia đồng) sẽ cho một hoạt tính cao và ổn định hơn so với các vật liệu có phụ gia.



Hình 3. Cơ chế đầu độc của các ion Cu^{2+} bởi ion hydroxyl

Như đã biết mối quan hệ nghịch biến giữa chỉ số COD và thời gian (xem Hình 1) và mối quan hệ đồng biến giữa hiệu quả xử lý và thời gian (xem Hình 1 và 2). Tuy nhiên, đối với vật liệu TiO_2 (không có phụ gia Cu^{2+}) lại có những đoạn bất thường, ví dụ như: mối quan hệ đồng biến giữa COD và thời gian trong khoảng thời gian từ 60 đến 80 phút và mối quan hệ nghịch biến giữa hiệu quả xử lý và thời gian trong khoảng thời gian từ 20 đến 40 phút (Hình 1) và từ 60 đến 80 phút (Hình 2). Điều bất thường này có thể là do ảnh hưởng của cấu trúc bề mặt xúc tác và mức độ che phủ của CHĐBM trên bề mặt xúc tác rắn đến quá trình khuếch tán (giải hấp) các sản phẩm phản ứng (các chất sau phản ứng oxy hóa) từ bề mặt xúc tác rắn ra môi trường dung dịch (Nguyễn Hữu Phú, 1998).

Từ những kết quả đạt được, chúng ta có thể dễ dàng nhận thấy rằng hệ xúc tác này đã thể hiện một vai trò rất xuất sắc khi được kết hợp với nguồn ánh sáng trong vùng nhìn thấy để xử lý CHĐBM (dạng alkyl sulfonate) có trong nước với một chi phí thấp. Điều đó cho thấy, việc triển khai kết quả từ nghiên cứu này mang tính khả thi cao, nhất là triển khai sử dụng vật liệu này trong xử lý nước thải từ các khu dân cư bởi những ưu điểm vượt trội sau đây:

- Xúc tác có hoạt tính cao; sản xuất dễ dàng với giá thành rẻ; có khả năng tái sử dụng nhiều lần (đây là một ưu điểm quan trọng của xúc tác rắn);
- Điều kiện xử lý thân thiện với môi trường (pH trung tính, ánh sáng mặt trời);
- Giá thành xử lý khoảng 700 VNĐ/1 m^3 nước chứa CHĐBM (chi phí xử lý chủ yếu là chi phí cho quá trình tổng hợp vật liệu; và khả năng xử lý: 1,2 gam TiO_2 -10% Cu^{2+} /1 m^3 nước thải, số liệu này sẽ được trình bày trong công bố tiếp theo).
- Sử dụng nguồn ánh sáng mặt trời đây là một đặc điểm nổi bật của Việt Nam.

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo được vật liệu TiO_2 có 10% phụ gia (Cu^{2+}) dùng làm xúc

tác quang học cho hoạt tính xử lý CHĐBM trong nước cao (gần 90%). Đồng thời, nghiên cứu này đã cho thấy ảnh hưởng của H_2O_2 và đề xuất một cơ chế có thể xảy ra ảnh hưởng của ion OH^- đến hoạt tính xúc tác của các vật liệu. Bên cạnh việc cho thấy khả năng áp dụng trong tương lai của vật liệu có hoạt tính quang học mà cụ thể là với phụ gia Cu^{2+} trên TiO_2 cho hoạt tính cao thay cho hệ xúc tác quang học cổ điển ($TiO_2 + H_2O_2$). Công trình nghiên cứu này là một bước khởi đầu đầy tiềm năng khi ứng dụng vật liệu mới trong xử lý môi trường với chi phí thấp và tận dụng nguồn năng lượng ánh sáng mặt trời phong phú tại Việt Nam □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lâm Minh Triết (2006), *Xử lý nước thải đô thị và công nghiệp - Tính toán thiết kế công trình*, Nxb Đại học Quốc gia, TP Hồ Chí Minh.
- [2] Metcalf & Eddy (2004), *Wastewater Engineering Treatment, Disposal, Reuse*, Fourth Edition.
- [3] Phạm Phát Tân, Nguyễn Thị Dung và Trần Mạnh Trí (2007), *Nghiên cứu điều chế và đặc tính xúc tác TiO_2 được cấy thêm nguyên tố Nito nhằm nâng cao hoạt tính quang hóa ở vùng ánh sáng khả kiến*, Nhà in Khoa học & Công nghệ, Viện Khoa học & Công nghệ Việt Nam.
- [4] Trần Đức Hạ (2002), *Xử lý nước thải sinh hoạt quy mô nhỏ và vừa*, Nxb Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
- [5] Trần Mạnh Trí, Trần Mạnh Trung (2006), *Các quá trình oxy hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải cơ sở ứng dụng khoa học*, Nxb Khoa học & Kỹ thuật, Hà Nội.
- [6] Trịnh Xuân Lai (2000), *Tính toán thiết kế các công trình xử lý nước thải*, Công ty tư vấn cấp thoát nước số 2, Nhà xuất bản xây dựng.
- [7] Paul T. Anastas và Evan S. Beach, “Green chemistry: the emergence of a transformative framework”, *Taylor & Francis*, vol.1, issue 1, 2008, 9-24.
- [8] Nguyễn Hữu Phú (1998), *Hấp phụ và xúc tác trên vật liệu mao quản*, Nxb Khoa học & Kỹ thuật, Hà Nội.

Abstract

Treating surface active compounds in water by using photocatalyst system Cu^{2+}/TiO_2 structure and sunlight

In this research, the photocatalyst system, included Cu^{2+}/TiO_2 material and sunlight (most of which is the light in the visible range), was investigated in the significantly COD (Chemical Oxygen Demand) decreasing of the experimental liquid contained the organic surface active compounds. The results have shown that photocatalyst with 10% loading of Cu^{2+} compound on the TiO_2 surface brings about the highest treatment capacity in COD decreasing (around 90%) under the sun lighting. It could be implied by Cu^{2+} ions dropped into the TiO_2 structure resulting the highly active catalyst in the visible range. Additionally, the effect of H_2O_2 compounds on the COD decreasing behavior of this photocatalyst is also concerned.

Key words: photocatalyst, Cu^{2+}/TiO_2 , surface active compounds