

SỬ DỤNG QUANG XÚC TÁC ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHỨA Cr(VI)

Trong nhiều thập kỷ, xúc tác quang hóa đã được phát triển cho mục tiêu xử lý nước thải chứa các phân tử hữu cơ ô nhiễm dựa trên khả năng oxy hóa mạnh của các gốc tự do hydroxyl sinh ra từ phản ứng giữa lỗ trống quang sinh và các phân tử hấp phụ trên bề mặt xúc tác. Tuy nhiên, đối với nước thải chứa kim loại nặng, chẳng hạn như Cr(VI), rất ít báo cáo tiến hành thử nghiệm xúc tác để xử lý. Gần đây, nhóm nghiên cứu của TS Sharad Sontakke thuộc Khoa Công nghệ hóa học (Học viện Kỹ thuật hóa, Ấn Độ) đã đề nghị sử dụng xúc tác nano TiO₂ điều chế từ phương pháp tổng hợp đốt cháy để xử lý Cr(VI) trong môi trường nước. Kết quả cho thấy, Cr(VI) có thể bị khử dễ dàng xuống Cr(III) bằng xúc tác quang hóa nano TiO₂ dưới bức xạ UV ở nhiệt độ thường mà không cần bổ sung chất khử. Phương pháp này vừa thể hiện tính hiệu quả cao, lại vừa đơn giản, dễ sử dụng, chi phí thấp, thích hợp để ứng dụng rộng rãi trong tương lai gần.

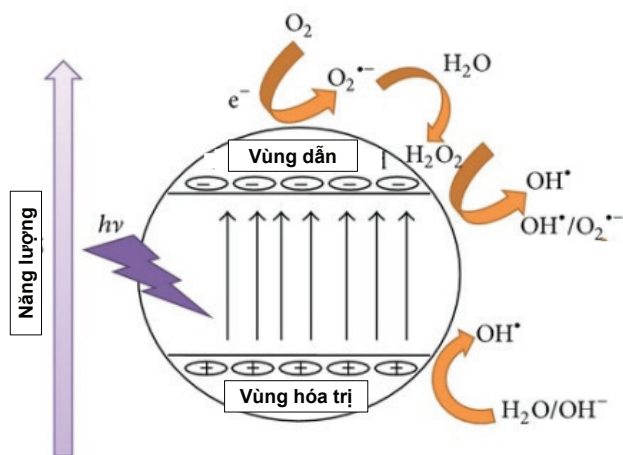
Các phương pháp xử lý kim loại nặng

Nước thải công nghiệp chứa kim loại nặng từ lâu đã được biết đến là một nguồn ô nhiễm nghiêm trọng, vừa có nguy cơ ảnh hưởng đến sức khỏe con người trong thời gian dài, vừa phức tạp, khó xử lý [1]. Giữa nhiều kim loại nặng khác nhau, chromium (Cr) thường được sử dụng trong công nghiệp bảo quản gỗ, nhuộm vải, bột màu, mạ kim loại, lọc dầu, cũng như trong công nghiệp thép và thuộc da [2]. Chính vì vậy, nước thải chứa Cr, chủ yếu dưới hai dạng Cr(III) và Cr(VI) đang trở thành vấn nạn toàn cầu [2]. Người ta nhận thấy Cr(VI) có độc tính và khả năng gây ung thư cao hơn 500 lần so với Cr(III) [3]. Theo đó, hàm lượng tối đa được cho phép của Cr(III) và Cr(VI) trong nước lần lượt là 5 mg/l và 0,05 mg/l. Tuy nhiên do nhu cầu sử dụng ngày càng gia tăng, nồng độ của ion kim loại này thường dao động từ 10 đến 100 mg/l. Với nồng độ này, khi tiếp xúc với da hoặc khi xâm nhập qua đường mũi và miệng, Cr(VI) có thể gây ung thư, phá hủy tế bào và viêm da [4]. Do đó, trong một thời gian dài, nhiều nghiên cứu đã được triển khai nhằm tìm ra các phương pháp xử lý hiệu quả Cr(VI) trong nước. Những phương pháp

này bao gồm khử hóa học, kết tủa, trao đổi ion, thẩm thấu ngược, điện thẩm tích và phương pháp hấp phụ [4, 5]. Tuy nhiên, hầu hết các phương pháp này đều đắt tiền hoặc không hiệu quả đối với việc loại bỏ Cr(VI) trong nước.

Ứng dụng xúc tác quang hóa trong xử lý kim loại nặng

Trong khi đó, các kỹ thuật oxy hóa nâng cao, bao gồm xúc tác quang hóa, đang thu hút sự chú ý rất lớn từ cộng đồng khoa học nhờ vào khả năng phân hủy một lượng lớn các hợp chất ô nhiễm [5]. Thật vậy, trong quá trình xúc tác quang hóa, dưới bức xạ UV hoặc khả kiến, các hạt xúc tác quang hóa sẽ bị kích thích, tạo ra các điện tử và lỗ trống quang sinh (hình 1). Lỗ trống quang sinh sẽ di chuyển ra bề mặt xúc tác, phản ứng với nhóm OH trên bề mặt hoặc các phân tử nước hấp phụ để hình thành các tiểu phân hoạt động chứa oxy, bao gồm gốc tự do hydroxyl. Đến lượt các gốc tự do hydroxyl này, nhờ khả năng oxy hóa mạnh với tốc độ phản ứng nhanh, có thể phân hủy và khoáng hóa rất nhiều hợp chất hữu cơ ô nhiễm khác nhau. Vì vậy, suốt nhiều thập kỷ qua, một loạt xúc tác quang hóa như TiO₂, ZnO, CdS, ZnS, WO₃... đã được nghiên cứu nhằm ứng dụng



Hình 1. Cơ chế của xúc tác quang hóa.

cho mục tiêu xử lý nước thải, khí thải cũng như vi khuẩn, vi trùng. Tuy nhiên, đối với các chất độc có nguồn gốc vô cơ, không nhiều nghiên cứu sử dụng kỹ thuật oxy hóa nâng cao để xử lý chúng, xuất phát từ việc các chất độc vô cơ như Cd(II), As(V), Cr(VI) đã đạt số oxy hóa cao nhất, không thể bị oxy hóa. Chỉ cho đến thời gian gần đây, một vài ý tưởng đã đề nghị sử dụng lượng electron tạo ra từ quá trình kích thích xúc tác quang hóa để thực hiện phản ứng khử ion kim loại nặng trong nước về các dạng ít độc hại hơn. Cụ thể, các nhà khoa học đã thử ứng dụng xúc tác quang hóa để khử nhiều ion kim loại độc hại như Hg [5], Cd(II) [6], Zn(II) [6], Cu(II) [7].

Trong đó, nghiên cứu về phân hủy Cr bằng TiO_2 [8], ZnO [9], CeO_2 [10], WO_3 [11] đã được một vài nhà khoa học báo cáo. Cheng và các cộng sự [11] đã so sánh hoạt tính khử quang hóa giữa các xúc tác kim loại oxit khác nhau (TiO_2 , ZnO, WO_3 và NaTaO_3). Họ nhận thấy Cr(VI) bị khử hiệu quả nhất khi sử dụng xúc tác NaTaO_3 ở pH 3 trong khi ZnO và TiO_2 thể hiện hoạt tính cao nhất ở pH trung tính. Chakrabarti cũng báo cáo về khả năng khử quang hóa Cr(VI) với các hạt xúc tác ZnO dưới bức xạ tử ngoại [12]. Gần đây, Wu đã thử sử dụng ống nano CeO_2 làm xúc tác cho phản ứng khử Cr(VI) với sự hỗ trợ của acid oxalic [10]. Trong các nghiên cứu trên, hầu hết xúc tác quang hóa, đặc biệt là TiO_2 , đều là các sản phẩm đã được thương mại hóa trên thị trường.

Do đó, ngày càng có nhiều nghiên cứu tiến hành tổng hợp TiO_2 theo các phương pháp khác nhau, chủ yếu theo con đường sol-gel [13] và thủy nhiệt [14] nhằm chủ động hơn trong việc điều khiển tính

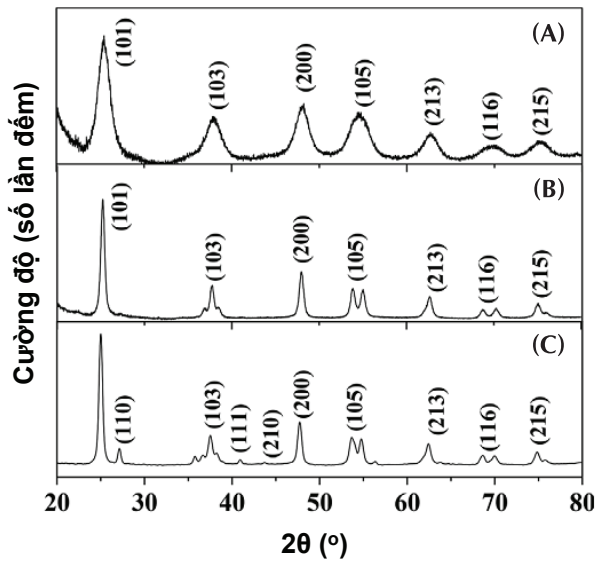
chất quang xúc tác của TiO_2 . Mặc dù vậy, hầu hết các phương pháp này đều có những giới hạn nhất định. Chẳng hạn phương pháp sol-gel thường dùng hóa chất đắt tiền, quy trình kéo dài với nhiều giai đoạn. Ngược lại, kỹ thuật thủy nhiệt đòi hỏi phải có quy trình nung mẫu sau phản ứng, đồng thời phải sử dụng các thiết bị đắt tiền. Gần đây, một vài nghiên cứu bắt đầu quan tâm đến kỹ thuật tổng hợp đốt cháy. So với hai phương pháp trên, kỹ thuật tổng hợp đốt cháy, vốn được sử dụng để tổng hợp các vật liệu oxide ở số oxy hóa cao, chỉ đòi hỏi ít năng lượng, thời gian phản ứng ngắn và cho phép điều chế TiO_2 với diện tích bề mặt riêng lớn trong một giai đoạn phản ứng [15]. Dựa trên những đặc điểm này, nhóm nghiên cứu của TS Sharad Sontakke thuộc Khoa Công nghệ hóa học (Học viện Kỹ thuật hóa, Ấn Độ) đã đề nghị sử dụng phương pháp tổng hợp đốt cháy để điều chế xúc tác nano TiO_2 nhằm ứng dụng vào phản ứng khử Cr(VI) thành Cr(III) [16]. Hoạt tính xúc tác của vật liệu nghiên cứu cũng được so sánh với các mẫu TiO_2 thương mại (Evonik P25) và mẫu TiO_2 điều chế bằng phương pháp sol-gel. Kết quả của nghiên cứu này được kỳ vọng sẽ không chỉ góp phần nâng cao hoạt tính khử quang hóa nước thải chứa Cr(VI) bằng TiO_2 mà còn giúp hiểu rõ hơn những quá trình diễn ra trong phản ứng đốt cháy, từ đó góp phần làm phong phú hơn các phương pháp tổng hợp TiO_2 .

Khử Cr(VI) bằng xúc tác quang hóa nano TiO_2

Trong nghiên cứu của TS Sontakke, TiO_2 lần lượt được điều chế bằng hai phương pháp: Tổng hợp đốt cháy và sol-gel. Đối với phương pháp tổng hợp đốt cháy, nhóm nghiên cứu tiến hành thủy phân tiền chất titanium isopropoxide ($\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$) một cách có kiểm soát để thu được titanyl hydroxide ($\text{TiO}(\text{OH})_2$). Sản phẩm này sau đó sẽ cho phản ứng với acid nitric để tạo thành titanyl nitrat. Tiếp theo, một lượng nhiên liệu glycine với tỷ lệ hợp thức được trộn cùng titanyl nitrat trong đĩa petri. Hỗn hợp này sẽ được nung trong lò ở 350°C để khơi mào quá trình tự đốt cháy của vật liệu. Sau khoảng 15 phút, sản phẩm dưới dạng bột màu vàng nhạt được hình thành. Mẫu bột này sau đó sẽ được nghiền kỹ bằng cối chày để thu được các hạt mịn TiO_2 thành phẩm. Đối với phương pháp sol-gel, $\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$ được hòa tan trong ethanol tuyệt đối và nước cất với tỷ lệ Ti: H_2O là 1:4. Hỗn hợp được khuấy từ liên tục để hình thành sol.

Sol được để già hóa trong 24 giờ, dần chuyển thành gel. Gel sau đó được sấy khô ở 120°C trong 2 giờ rồi nung ở 450°C trong 2 giờ để hình thành bột TiO₂ thành phẩm.

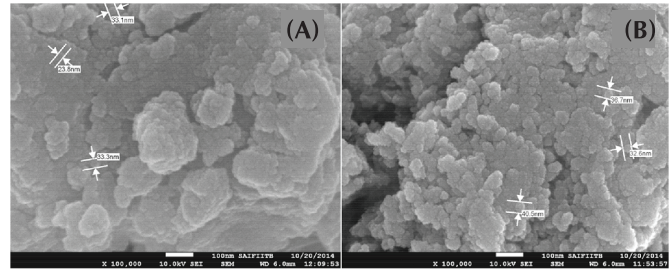
Hình 2 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác TiO₂ điều chế bằng phương pháp tổng hợp đốt cháy và sol-gel cùng với mẫu TiO₂ P25 thương mại. Khác với mẫu thương mại, vốn chứa hai pha anatase và rutile, các mẫu tổng hợp trong nghiên cứu của Sontakke chỉ chứa một pha anatase. Kích thước tinh thể và diện tích bề mặt riêng của các mẫu lần lượt được xác định bằng phương trình Scherrer và quá trình hấp phụ đẳng nhiệt khí N₂. Theo đó, các mẫu TiO₂ được điều chế bằng phương pháp tổng hợp đốt cháy, sol-gel và mẫu TiO₂ thương mại có kích thước tinh thể lần lượt là 11, 27 và 30 nm, tương ứng với diện tích bề mặt riêng là 255, 71 và 50 m²/g.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu: (A) TiO₂ từ phương pháp tổng hợp đốt cháy, (B) TiO₂ từ phương pháp sol-gel, (C) TiO₂ thương mại.

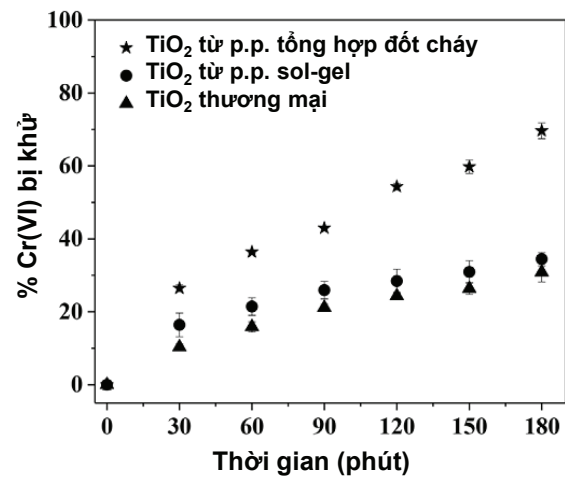
Kết quả này tiếp tục được khẳng định thông qua ảnh kính hiển vi điện tử quét (hình 3). Cả hai vật liệu xúc tác tổng hợp trong nghiên cứu của TS Sontakke đều có dạng hình cầu, kích thước nano (29 nm đối với mẫu tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy và 36 nm với mẫu tổng hợp bằng phương pháp sol-gel) và tụ hợp lại thành các cụm hạt lớn. Như vậy, TiO₂ tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy không chỉ có mức

độ ổn định tinh thể hóa cao mà còn có diện tích bề mặt riêng lớn, vượt trội hơn so với các mẫu TiO₂ còn lại, vì vậy phù hợp cho ứng dụng quang xúc tác để xử lý nước thải.



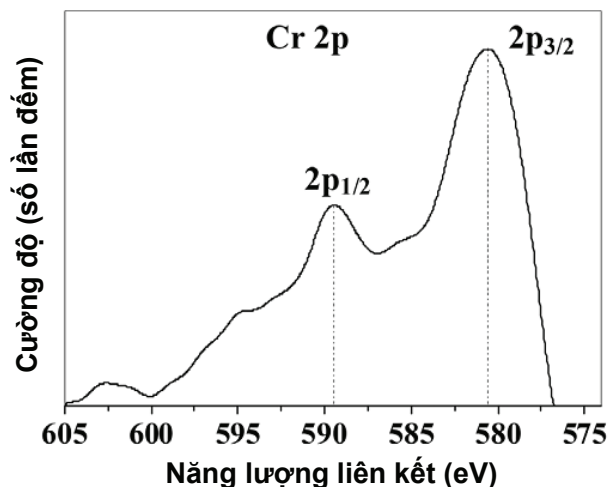
Hình 3. Ảnh kính hiển vi điện tử quét của các mẫu: (A) TiO₂ từ phương pháp tổng hợp đốt cháy, (B) TiO₂ từ phương pháp sol-gel.

Thật vậy, khi được phân tán vào dung dịch chứa Cr(VI) ở dạng K₂Cr₂O₇, dưới bức xạ tử ngoại, các hạt TiO₂ điều chế bằng phương pháp tổng hợp đốt cháy cho hoạt tính khử Cr(VI) cao nhất (hình 4): trong vòng 3 giờ, khoảng 70% Cr(VI) đã bị khử xuống thành Cr(III). Trong khi đó, hiệu suất chuyển hóa Cr(VI) chỉ đạt 34 và 30% đối với mẫu xúc tác điều chế bằng sol-gel và mẫu xúc tác thương mại.



Hình 4. So sánh khả năng khử quang hóa Cr(VI) trên các mẫu xúc tác khác nhau.

Để khẳng định khả năng khử Cr(VI) thành Cr(III), nhóm nghiên cứu đã tiến hành chụp phổ quang điện tử tia X Cr2p của mẫu TiO₂ sau khi xử lý Cr(VI). Kết quả (hình 5) cho thấy sự hiện diện của các thành phần Cr(III) trên bề mặt của TiO₂ thông qua các peak 580 eV (Cr2p3/2) và 589 eV (Cr2p1/2).



Hình 5. Phổ quang điện tử tia X của mẫu TiO_2 điều chế bằng phương pháp tổng hợp đốt cháy sau khi xử lý Cr(VI).

Từ những kết quả này, cơ chế phản ứng đã được nhóm nghiên cứu đề nghị như sau: Khi bột xúc tác được phân tán trong môi trường dung dịch Cr(VI), các ion Cr(VI) sẽ hấp phụ lên bề mặt xúc tác. Dưới ánh sáng của tia tử ngoại, hạt xúc tác bị kích thích, sinh ra điện tử và lỗ trống quang sinh. Các tiểu phân mang điện này sẽ di chuyển ra bề mặt của vật liệu, khi đó lỗ trống quang sinh sẽ phản ứng với các nhóm hydroxyl trên bề mặt xúc tác, còn điện tử quang sinh sẽ phản ứng với ion Cr(VI) hấp phụ để chuyển hóa thành ion Cr(III). Nhờ vậy Cr(VI) có thể bị khử thành Cr(III) ở nhiệt độ thường mà không cần sử dụng một tác nhân khử nào. Điều này cho thấy tính ưu việt của phương pháp khử quang hóa trong sự hiện diện của TiO_2 . Nghiên cứu của TS Sontakke và các cộng sự, vì thế, không chỉ có ý nghĩa về mặt khoa học cơ bản mà còn hứa hẹn mở rộng ứng dụng cho xúc tác quang hóa đối với việc xử lý nước thải, nhất là nước thải chứa ion kim loại nặng.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Assadi, M.H. Dehghani, N. Rastkari, S. Nasseri, A.H. Mahvi (2012), "Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solutions with zinc oxide nanoparticles and hydrogen peroxide", *Environ. Prot. Eng.*, **38**, pp.5-16.
- [2] R.S. Karale, D.V. Wadkar, P.B. Nangare (2007), "Removal and recovery of hexavalent chromium from industrial waste water by precipitation with due consideration to cost optimization", *J. Environ. Res. Dev.*, **2**, pp.209-216.
- [3] J.A. Navio, G. Colon, M. Trillas, J. Peral, X. Domenech, J.J. Testa, J. Padron, D. Rodriguez, M.I. Litter (1998), "Heterogeneous

photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method", *Appl. Catal. B*, **16**, pp.187-196.

[4] K. Poornima, L. Karthik, S.P. Swadhini, S. Mythili, A. Sathivelu (2010), "Degradation of Chromium by using a novel strains of Pseudomonas Species", *J. Microbiol. Biochem. Technol.*, **2**, pp.95-99.

[5] X. Wang, S.O. Pehkonen, A.K. Ray (2004), "Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO_2 catalysts", *Electrochim. Acta*, **49**, pp.1435-1444.

[6] C.R. Chenthamarakshan (2000), "Photocatalytic reduction of divalent zinc and cadmium ions in aqueous TiO_2 suspensions: an interfacial induced adsorption reduction pathway mediated by formate ions", *Electrochem. Commun.*, **2**, pp.527-530.

[7] T. Aarhi, G. Madras (2008), "Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano TiO_2 ", *Catal. Commun.*, **9**, pp.630-634.

[8] A.D. Mani, B.R. Raju, N. Xanthopoulos, P. Ghosal, B. Sreedhar, C. Subrahmanyam (2013), "Effect of fuel on combustion synthesis of TiO_2 towards efficient photocatalysts for methylene blue oxidation and Cr(VI) reduction under natural sunlight", *Chem. Eng. J.*, **228**, pp.545-553.

[9] L.B. Khalil, W.E. Mourad, M.W. Rophael (1998), "Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination", *Appl. Catal. B*, **17**, pp.267-273.

[10] J. Wu, J. Wang, Y. Du, H. Li, Y. Yang, X. Jia (2015), "Chemically controlled growth of porous CeO_2 nanotubes for Cr(VI) photoreduction", *Appl. Catal. B*, **174-175**, pp.435-444.

[11] Q. Cheng, C. Wang, K. Doudrick, C.K. Chan (2015), "Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts", *Appl. Catal. B*, **176-177**, pp.740-748.

[12] S. Chakrabarti, B. Chaudhari, S. Battacharjee, A.K. Ray, B.K. Dutta (2009), "Photoreduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst", *Chem. Eng. J.*, **53**, pp.86-93.

[13] M. Schneider, A. Baiker (1992), "High surface area titania aerogels: preparation and structural properties", *J. Mater. Chem.*, **2**, pp.587-589.

[14] T. Masui, K. Fujiwara, K. Machida, G. Adachi (1997), "Characterization of cerium(IV) oxide ultrafine particles prepared using reversed micelles", *Chem. Mater.*, **9**, pp.2197-2204.

[15] K. Nagaveni, M.S. Hegde, N. Ravishankar, G.N. Subbanna, G. Madras (2004), "Synthesis and structure of nanocrystalline TiO_2 with lower band gap showing high photocatalytic activity", *Langmuir*, **20**, pp.2900-2907.

[16] P. Sane, S. Chaudhari, P. Nemade, S. Sontakke (2018), "Photocatalytic reduction of chromium(VI) using combustion synthesized TiO_2 ", *J. Environ. Chem. Engineer.*, **6**, pp.68-73.