

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG XÚC TÁC QUANG TITANATE NANOTUBES XỬ LÝ MÀU PROCION MX TRONG NƯỚC

APPLICATION OF TITANATE NANOTUBES FOR REMOVAL OF PROCION MX DYE IN WATER

Nguyễn Nhật Huy, Ngô Vĩnh An, Trần Thịnh, Võ Nguyễn Xuân Quế

Khoa Môi trường và Tài nguyên, Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM
vnxque@hcmut.edu.vn

Tóm tắt: Nghiên cứu được tiến hành để xử lý màu của thuốc nhuộm Procion MX bằng xúc tác quang TiO_2 dạng ống nano (TNTs). Ảnh hưởng của pH trong quá trình xử lý axit đến hoạt tính khử màu của xúc tác đã được khảo sát. Kết quả cho thấy pH của dung dịch axit có ảnh hưởng mạnh đến khả năng khử màu của vật liệu xúc tác. Với thí nghiệm xử lý màu Procion MX, xúc tác TNTs được xử lý axit ở pH 1,6 và nung ở 600°C cho hiệu suất xử lý cao nhất, đạt đến 100% sau 180 phút tiến hành xử lý. Nguyên nhân có thể là do vật liệu TNTs đạt được tối ưu về thành phần cấu trúc pha tinh thể cũng như diện tích bề mặt riêng ở điều kiện này. Nghiên cứu này góp phần vào việc ứng dụng TNTs như là một công nghệ xử lý bậc cao trong xử lý màu nước thải dệt nhuộm cũng như các hợp chất hữu cơ khó phân hủy sinh học trong môi trường nước.

Từ khóa: Khử màu, dệt nhuộm, quang xúc tác, nước thải, xử lý bậc cao.

Chỉ số phân loại: 2.3

Abstract: This study aims to remove Procion MX dye using titanate nanotubes as photocatalysts. Effects of pH during acid treatment step on the decoloration activity of the synthesized materials were investigated. Results showed that pH strongly determined the photocatalytic decoloration activity of catalyst materials. The TNTs photocatalyst treated at pH 1,6 and calcined at 600°C provided the complete decoloration, the efficiency of 100%, in 180 min of experiment. And the possible reason could be the optimum crystalline composition and specific surface area reached under this synthesis condition. This study shows the potential application of TNTs as an advanced treatment technology for dye decoloration in textile wastewater and other hard - biodegradable organic compounds in water.

Keywords: Decoloration, dyeing, photocatalysis, wastewater, advanced treatment.

Classification number: 2.3

1. Giới thiệu

Trong các công ty và nhà máy dệt nhuộm, hầu hết các thuốc nhuộm được sử dụng đều chứa các chất hữu cơ khó phân hủy và các nhóm phức màu mang cấu trúc bền vững. Các hợp chất này tồn tại trong nước thải gây ô nhiễm nghiêm trọng đến môi trường nước cũng như sức khỏe con người [1]. Hầu hết các công nghệ xử lý nước thải truyền thống như keo tụ tạo bông và sinh học hiện nay vẫn chưa thể xử lý triệt để chất hữu cơ khó phân hủy sinh học này [2, 3]. Do đó, các quá trình xử lý bậc cao như hấp phụ, ozone và Fenton đã được nghiên cứu và áp dụng trong thực tế nhưng với chi phí rất cao, vượt quá tầm của các doanh nghiệp vừa và nhỏ vốn phổ biến ở Việt Nam [3, 4].

Trong số các phương pháp oxy hóa bậc cao, quá trình quang xúc tác khử màu bằng vật liệu TiO_2 là một trong những phương pháp được nghiên cứu phổ biến do TiO_2 là

loại vật liệu phổ biến, không độc, bền hóa học, quá trình quang xúc tác ít bị ảnh hưởng bởi pH và các muối vô cơ khác [5, 6]. Trong số các loại TiO_2 , TNTs (vật liệu TiO_2 dạng ống nano 1 - D) đã được chứng minh là tương đối ưu việt cho quá trình quang xúc tác do có độ tinh thể cao cho quá trình xúc tác, tỉ lệ chiều dài/chiều rộng lớn để tăng truyền dẫn điện tích và giảm tái hợp electron - lỗ trống và diện tích bề mặt cao cho quá trình hấp phụ [7, 8].

Trong số các phương pháp chế tạo TNTs, thủy nhiệt là phương pháp phổ biến nhất do yêu cầu thiết bị đơn giản, rẻ tiền, nhiệt độ phản ứng không cao và có thể chế tạo với số lượng lớn phục vụ ứng dụng thực tế [9, 10]. Các điều kiện trong quá trình điều chế TNTs như loại và nồng độ tiền chất, nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt, xử lý axit và nhiệt độ nung đều có thể ảnh hưởng đến thành phần, tính chất, hoạt tính của vật liệu TNTs.

Trong nghiên cứu trước, nhóm tác giả đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng xử lý màu của nước thải dệt nhuộm [11]. Tuy nhiên, ảnh hưởng của pH trong quá trình xử lý axit đối với tính chất và hoạt tính vật liệu là rất quan trọng và được chứng minh qua các nghiên cứu trên thế giới [12 - 15], nhưng chưa được thực hiện cho việc khử màu Procion MX.

Trong nghiên cứu này, nhóm chế tạo vật liệu TNTs ở các điều kiện pH khác nhau trong công đoạn xử lý axit. Vật liệu TNTs sau đó được ứng dụng để xử lý nước thải tự tổng hợp từ thuốc nhuộm Procion MX. Khả năng khử màu của TNTs sẽ được dùng để đánh giá hoạt tính của vật liệu và các tính chất đặc trưng của vật liệu sẽ được xem xét để xác định tính chất quan trọng cho quá trình khử màu bằng quang xúc tác.

2. Phương pháp nghiên cứu

Vật liệu TNTs được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt theo quy trình đã được công bố trên thế giới [16, 17]. Theo đó, 72g NaOH (Xilong, China) và 6g bột TiO_2 (Degussa P25, Merck, Germany) được cho vào bình thủy nhiệt với 180 mL nước cất, khuấy tan đều và sau đó siêu âm trong 30 phút. Bình thủy nhiệt sau đó được đưa vào tủ sấy ở 135°C trong thời gian 24 giờ, sau đó được lấy ra và để nguội trong 12 giờ. Sản phẩm sau khi thủy nhiệt được lọc rửa bằng nước cất và xử lý axit trong 1000 ml dung dịch axit HNO_3 (Xilong, China) ở các pH khác nhau từ 0,7 - 8, sau đó được lọc cho đến khi nước rửa lọc đạt pH trung tính.

Tiếp theo, sản phẩm thu được sẽ được sấy qua đêm ở 100°C trong tủ sấy và nung ở nhiệt độ 600°C [11] trong 2 giờ bằng lò nung và ký hiệu là TNT - x, trong đó x là pH của dung dịch trong quá trình xử lý axit.

Thí nghiệm khử màu được thực hiện trong thiết bị quang xúc tác từng mẻ [11]. Trong đó, mẫu tổng hợp từ Procion MX Reactive Dye Carmine Red 032 (Jacquard, USA) có độ màu khoảng 178 - 183 P t- Co với thể tích nước là 2l được trộn đều với 0,1g TNTs lơ lửng trong nước nhờ máy khuấy từ. Nguồn ánh sáng UV được cung cấp bởi đèn UV - A 8W (Panasonic, Japan). Mẫu nước

được lấy ở các thời gian 0, 5, 15 phút và sau đó cách 15 phút. Trong 180 phút, được ly tâm ở tốc độ 4000 v/ph với 20 phút để tách vật liệu và sau đó được đem đi đo độ hấp thụ ở bước sóng 455 nm bằng máy quang phổ DR 5000 (Hach, USA). Đường chuẩn nồng độ và độ hấp thụ cũng được thực hiện để xác định nồng độ của Procion MX trong mẫu nước dựa trên độ hấp thụ đo được.

Hiệu suất khử màu η (%) được tính theo (1) và hằng số tốc độ biểu kiến K_{app} (ph^{-1}) được tính theo (2) chính là độ dốc đường thẳng trong đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa $\ln(C_0/C)$ và t [18, 19].

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} t \quad (2)$$

Trong đó, C_0 và C (mg/l) là nồng độ Procion MX đầu vào (thời điểm 0 phút) và ở thời gian lấy mẫu t (phút).

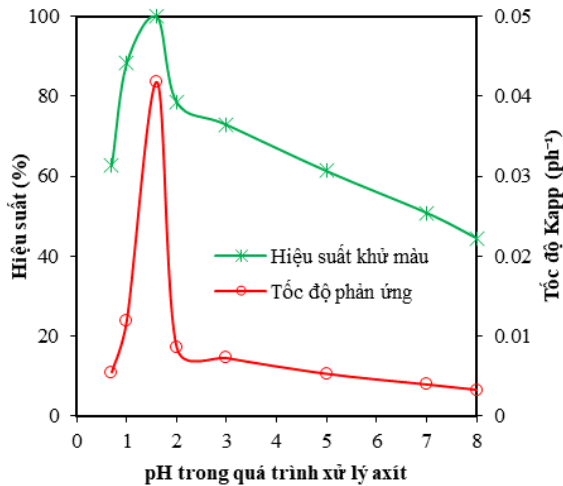
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của pH điều chế lên khả năng xử lý màu của vật liệu TNTs

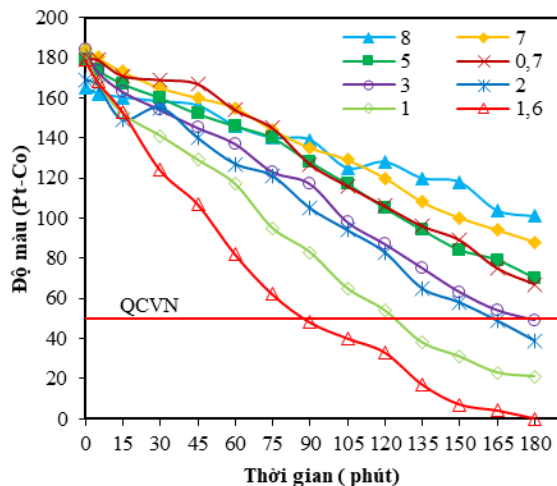
Trong quá trình điều chế xúc tác TNTs thì việc điều chỉnh pH trong giai đoạn xử lý bằng axit có ý nghĩa quan trọng, ảnh hưởng lớn tới thành phần cấu trúc và hiệu quả quang xúc tác của vật liệu TNTs [12 - 14]. Thí nghiệm này khảo sát hiệu quả xử lý Procion MX của các loại xúc tác quang TNTs được điều chế ở các pH khác nhau trong quá trình xử lý axit, trong dãy pH 0,7, 1,0, 1,6, 2,0, 3,0, 5,0, 7,0, 8,0. Kết quả hiệu suất khử màu và tốc độ phản ứng tính được sau 180 phút thí nghiệm được trình bày trong hình 1. Sự biến thiên của độ màu nước thải trong suốt 180 phút được thể hiện ở hình 2.

Từ hình 1 ta thấy hiệu quả xử lý Procion MX của TNTs sau 180 phút tăng dần từ pH 0,7 (62,8%) đến pH 1,6 (100%) và giảm dần từ pH 1,6 đến pH 8 (44,8%). Sau 90 phút xử lý Procion MX, hiệu quả xử lý của TNTs điều chế ở pH 1,6 đã đạt tiêu chuẩn QCVN 13- MT:2015/BTNMT cột A (50 Pt - Co) cho nước thải công nghiệp dệt nhuộm (hình 2). TNTs điều chế ở pH 1, 2 và 3 lần lượt xử lý đạt QCVN sau 135, 165 và 180 phút thí nghiệm. Trong khi TNTs điều chế ở pH 0,7;

5; 7; 8 không đạt được QCVN sau 180 phút tiến hành xử lý.



Hình 1. Hiệu suất khử màu và hằng số tốc độ phản ứng các loại xúc tác quang TNTs tổng hợp ở các pH khác nhau sau 180 phút.



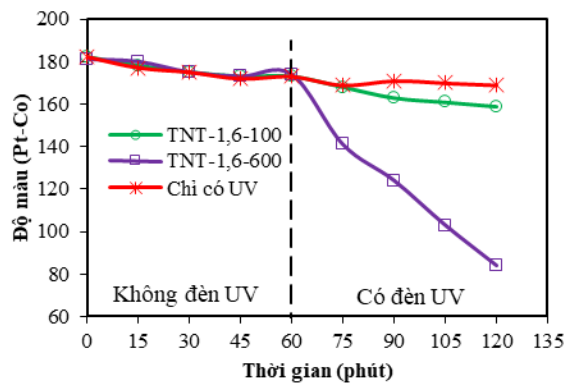
Hình 2. Độ màu theo thời gian sử dụng các loại xúc tác quang TNTs tổng hợp ở các pH khác nhau

Kết quả từ hình 1 cũng cho thấy hằng số tốc độ phản ứng K_{aap} của xúc tác TNTs điều chế ở pH bằng 1,6 là cao nhất, đạt giá trị 0,04186, cao hơn nhiều so với K_{aap} của các TNTs khác. K_{aap} của xúc tác TNTs được điều chế ở pH bằng 8 là thấp nhất ở giá trị 0,00327. Tương tự hiệu quả xử lý, hằng số tốc độ phản ứng K_{aap} cũng tăng dần từ pH 0,7 đến pH 1,6 và giảm dần từ pH 1,6 đến pH 8. Hằng số tốc độ phản ứng càng cao chứng tỏ tốc độ phản ứng quang xúc tác của vật liệu càng cao. Do đó, có thể kết luận là xúc tác TNTs điều chế ở pH 1,6 cho khả năng xử lý tốt nhất và xúc tác TNTs điều chế ở pH bằng 8 có khả năng xử lý thấp nhất.

3.2. Ảnh hưởng của UV và vật liệu

TNTs

Bên cạnh vật liệu, quá trình quang xúc tác là một quá trình kết hợp cộng hưởng lẫn nhau của hấp phụ và xúc tác dưới điều kiện chiếu sáng. Kết quả thí nghiệm hấp phụ (chỉ có vật liệu xúc tác, không bật đèn UV), quang hóa (chỉ có đèn UV, không có vật liệu xúc tác) và quang xúc tác (vừa có xúc tác vừa có đèn UV) được trình bày ở hình 3. Các thí nghiệm này sử dụng vật liệu TNTs điều chế ở pH 1,6 không nung (chỉ sấy ở 100°C, ký hiệu TNT - 1,6 - 100) và có nung (nung ở 600 °C, ký hiệu TNT - 1,6 - 600) để kiểm tra ảnh hưởng của tính chất vật liệu lên hiệu quả xử lý màu.



Hình 3. Ảnh hưởng của quá trình hấp phụ, quang hóa và quang xúc tác đến khả năng khử màu của xúc tác quang TNTs không nung (sấy ở 100 °C, TNT-1,6-100) và có nung (nung ở 600 °C, TNT-1,6-600). Riêng thí nghiệm chỉ có UV được tiến hành tách biệt và đèn UV được bật lên đồng thời với thời gian bắt đầu thực hiện các thí nghiệm còn lại.

Hình 3 cho thấy khi tiến hành thí nghiệm không có đèn UVA chiếu sáng thì hiệu quả xử lý màu Procion MX của cả hai xúc tác TNTs nung ở 100°C và 600°C đều cho hiệu quả xử lý rất thấp và gần như nhau. Độ màu của Procion MX sau 60 phút xử lý bắt đầu tương đối ổn định và giảm không đáng kể nữa. Độ màu Procion MX giảm từ 182 xuống 174 Pt - Co (hiệu quả khử màu 5%) khi sử dụng TNT-1,6-100 và từ 181 xuống 173 Pt - Co (hiệu quả 3,9%) khi sử dụng TNT - 1,6 - 600. Ở đây, phản ứng quang xúc tác đã không xảy ra do nguồn ánh sáng nhìn thấy thông thường trong phòng không thích hợp cho quá trình quang xúc tác (nguồn sáng yêu cầu cho xúc tác quang TiO_2 vào khoảng 365 nm, tương đương với mức năng lượng 3,2

eV). Và cơ chế chủ yếu diễn ra trong thí nghiệm này là quá trình hấp phụ Procion MX lên bề mặt của xúc tác TNTs. Mặc dù TNT - 1,6 - 100 với cấu trúc xốp có diện tích bề mặt cao hơn khoảng 6 lần so với TNT - 1,6 - 600 [17] nhưng hiệu quả xử lý màu khi không có UV của hai loại vật liệu này gần như nhau và đều rất thấp, cho thấy cơ chế hấp phụ nếu không có quang xúc tác sẽ có đóng góp hạn chế trong việc xử lý màu Procion MX.

Sau thời gian 60 phút hấp phụ, đèn UVA được bật lên và hiệu quả xử lý màu của Procion MX tăng rõ rệt. Sau 60 phút xử lý, hiệu quả xử lý Procion MX tăng cao hơn đáng kể so với thí nghiệm không có đèn UVA và độ màu Procion MX vẫn còn đang tiếp tục giảm sau 60 phút. Khi sử dụng TNT - 1,6 - 100, độ màu Procion MX chỉ giảm từ 174 xuống 159 Pt - Co với hiệu quả khử màu khoảng 8,1%, chứng tỏ rằng vật liệu TNTs không nung chủ yếu xử lý màu bằng phương pháp hấp phụ và quang hóa, còn chính khả năng quang xúc tác lại rất thấp. Khi sử dụng TNT - 1,6 - 600, độ màu Procion MX giảm từ 173 xuống 84 Pt - Co với hiệu quả khử màu khoảng 51,7%, cho thấy quá trình quang xúc tác đã diễn ra. Nguyên nhân là do đèn UVA đã chiếu photon ánh sáng có năng lượng cao hơn năng lượng vùng cấm của chất xúc tác TNT - 1,6 - 600 nên đã kích ứng được phản ứng quang xúc tác. Kết quả quang xúc tác khác nhau giữa hai loại TNTs này có thể là do độ tinh thể hóa và cấu trúc của vật liệu. Trong khi TNT - 1,6 - 100 ở dạng vô định hình thì TNT - 1,6 - 100 có cấu trúc tinh thể anatase [17]. Thành phần pha anatase là yếu tố chính dẫn đến khả năng quang xúc tác của vật liệu khi được chiếu sáng bởi nguồn ánh sáng có bước sóng thích hợp. Các photon có mức năng lượng cao hơn năng lượng vùng cấm của vật liệu anatase có thể làm tách các electron từ vùng dẫn nhảy lên vùng hóa trị để lại các lỗ trống mang điện tích dương. Các electron sau đó kết hợp với oxy và lỗ trống kết hợp với nước để lần lượt tạo ra các gốc tự do O_2^- và $OH^\bullet$ có khả năng oxy hóa rất cao. Các gốc tự do này là yếu tố kiểm soát khả năng quang xúc tác và chịu trách nhiệm chính trong việc oxy hóa và khoáng hóa hoàn toàn các hợp chất hữu cơ trong nước.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã khảo sát ảnh hưởng pH dung dịch xử lý axit trong quá trình điều chế TNTs đến hiệu quả khử màu Procion MX trong nước. Kết quả cho thấy vật liệu xúc tác quang TNTs được điều chế ở pH = 1,6 và nung ở nhiệt độ $600^\circ C$ đạt được hiệu quả xử lý Procion MX cao nhất đến 100% sau 180 phút và đạt loại A QCVN 13 - MT:2015/BTNMT sau 90 phút xử lý. Kết quả cũng chỉ ra rằng quá trình quang xúc tác là cơ chế chính cho việc khử màu. Các nghiên cứu trong tương lai cần tập trung vào việc biến tính vật liệu TNTs để đạt được hiệu quả cao hơn với thời gian xử lý ngắn hơn và các điều chỉnh khác trong quá trình điều chế TNTs như loại tiền chất TiO_2 , nồng độ NaOH và TiO_2 , thời gian và nhiệt độ thủy nhiệt □

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trung tâm CARE-Rescif, Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM trong khuôn khổ đề tài mã số Tc-MTTN-2018-07.

Tài liệu tham khảo

- [1] S. Dey, A. Islam (2015), *A review on textile wastewater characterization in Bangladesh*, Resources and Environment 5, 15-44.
- [2] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros (2004), *Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review*, Environ. Int. 30, 953-971.
- [3] Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary, D. Samuel Suman Raj (2005), *Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 4, 245-273.
- [4] K. Singh, S. Arora (2011), *Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies*, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 41, 807-878.
- [5] S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib (2011), *Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review*, Water, Air, Soil Pollut. 215, 3-29.
- [6] U.G. Akpan, B.H. Hameed (2009), *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 -based photocatalysts: A review*, J. Hazard. Mater. 170, 520-529.
- [7] J.N. Tiwari, R.N. Tiwari, K.S. Kim (2012), *Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials*

- for advanced electrochemical energy devices, *Prog. Mater. Sci.* 57, 724-803.
- [8] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, J.W. Schwank (2014), *A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications*, *Catal. Today* 225, 34-51.
- [9] H.H. Ou, S.L. Lo (2007), *Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application*, *Sep. Purif. Technol.* 58, 179-191.
- [10] C.L. Wong, Y.N. Tan, A.R. Mohamed (2011), *A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment*, *J. Environ. Manage.* 92, 1669-1680.
- [11] N.T. Thuy, H.T. Anh, N.V. An, N.N. Huy, *Preparation of titanate nanotubes and application for photocatalytic degradation of Procion MX in wastewater*, in: *Hội nghị Khoa học và Công Nghệ Trẻ Bách Khoa năm 2017*, Ho Chi Minh City, Vietnam, 2017.
- [12] E. Morgado Jr, M.A.S. de Abreu, O.R.C. Pravia, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, F.C. Rizzo, A.S. Araújo (2006), *A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content*, *Solid State Sci.* 8, 888-900.
- [13] C.C. Tsai, J.N. Nian, H.S. Teng (2006), *Mesoporous nanotube aggregates obtained from hydrothermally treating TiO₂ with NaOH*, *Appl. Surf. Sci.* 253, 1898-1902.
- [14] C.C. Tsai, H.S. Teng (2006), *Structural Features of Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on TiO₂ with Different Post-Treatments*, *Chem. Mater.* 18, 367-373.
- [15] A. Nada, Y. Moustafa, A. Hamdy (2014), *Improvement of Titanium Dioxide Nanotubes through Study Washing Effect on Hydrothermal*, *British Journal of Environmental Sciences* 2, 29-40.
- [16] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara (1998), *Formation of titanium oxide nanotube*, *Langmuir* 14, 3160-3163.
- [17] N.H. Nguyen, H. Bai (2014), *Photocatalytic removal of NO and NO₂ using titania nanotubes synthesized by hydrothermal method*, *J. Environ. Sci.* 26, 1180-1187.
- [18] C.G. da Silva, J.L.s. Faria (2003), *Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation*, *J. Photochem. Photobiol. A* 155, 133-143.
- [19] J. Saien, S. Khezrianjoo (2008), *Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies*, *J. Hazard. Mater.* 157, 269-276.

Ngày nhận bài: 12/10/2018

Ngày chuyển phản biện: 17/10/2018

Ngày hoàn thành sửa bài: 7/11/2018

Ngày chấp nhận đăng: 14/11/2018