

HIỆU QUẢ QUANG XÚC TÁC PHÂN HUỶ NƯỚC Ô NHIỄM 2,4,5-T TRÊN VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG Cu/TiO₂ VÀ Fe/TiO₂ – VÀ ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG

Đến tòa soạn 23 – 9 – 2014

Hoàng Hiệp

Khoa Môi trường, Học viện Nông nghiệp Việt Nam

Lê Thanh Sơn

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội

SUMMARY

EFFICIENT PHOTODEGRADATION OF WASTEWATER CONTAMINANT (2,4,5-T) USING Cu/TiO₂ AND Fe/TiO₂ COMPOSITES AND REACTION KINETICS

In this paper, catalyst Cu-, Fe-doped TiO₂ with various ratio were tested by reaction of photodegradation of pesticide (2,4,5-T) in water. Experience results showed that the highest photodegradation reached on 5%Cu/TiO₂ and 5%Fe/TiO₂. This report also supposed the photodegradation reaction of 2,4,5-T on this heterojunction of TiO₂ doping Cu and Fe conform to Langmuir-Hinshelwood kinetic equation and the experiences results showed that with catalysts x%Cu/TiO₂, the decrease of 2,4,5-T concentration was much faster than that with x%Fe/TiO₂ and TiO₂ pure (in the same doping ratio).

Keywords: Photocatalyst, catalyst kinetic, photodegradation, pesticide.

1. MỞ ĐẦU

Là một vật liệu mới, TiO₂ có những lợi thế trong việc xử lý các chất ô nhiễm trong môi trường như ổn định hóa học cao, không gây độc, giá thành tương đối thấp. Nhưng một bất lợi lớn là chỉ có ánh sáng tử ngoại mới có thể kích hoạt các phản ứng quang hóa trên xúc tác

này. Vì vậy, những nỗ lực nghiên cứu chế tạo chất xúc tác TiO₂ với sự cải tiến hoạt tính xúc tác quang đã được các nhà khoa học tập trung chủ yếu vào việc mở rộng vùng cấm của TiO₂ nguyên chất (3.2 eV; 390 nm) sang vùng khả kiến ($\lambda > 400$ nm), bởi thực tế là các photon trong dải UV chiếm một phần rất nhỏ

(3-5%) ánh sáng mặt trời [2]. Theo các báo cáo gần đây, dải hấp thụ ánh sáng của TiO_2 nguyên chất đã được chuyển dịch đáng kể sang vùng khả kiến bằng cách pha tạp với các ion kim loại. Các nghiên cứu này mở rộng khả năng ứng dụng của vật liệu này trong cuộc sống. Tuy nhiên để so sánh khả năng xúc tác của TiO_2 pha tạp cũng cần một nghiên cứu cụ thể hơn về từng loại kim loại, tỉ lệ kim loại pha tạp tối ưu và khảo sát động học của chúng khi phân huỷ hợp chất ô nhiễm.

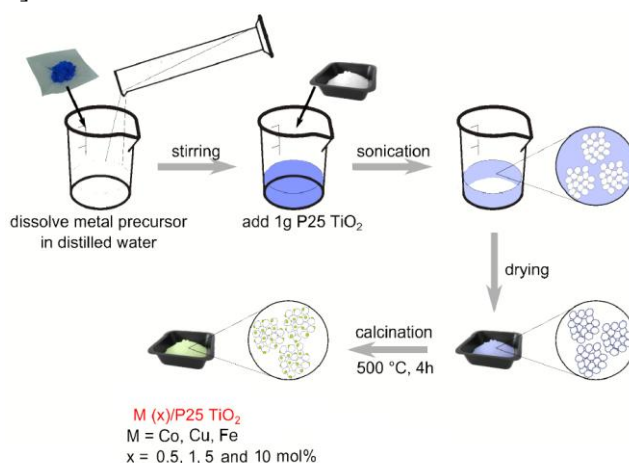
Hơn thế, các nghiên cứu gần đây thường chỉ nghiên cứu đánh giá hoạt tính xúc tác quang trên cơ sở phân huỷ các thuốc nhuộm [3, 4] là những hợp chất không thuộc dạng khó phân huỷ. Nên có những nghi ngờ liệu xúc tác đó có hoạt động tốt khi phân huỷ các hợp chất không mang màu như POPs [5,6].

Trước thực tế đó, trong báo cáo này chúng tôi tiến hành sử dụng các vật liệu TiO_2 pha tạp hai kim loại là Cu, Fe, với các tỉ lệ khác nhau, sau đó khảo sát hoạt tính xúc tác và nghiên cứu phương trình động học trên cơ sở phản ứng phân huỷ hợp chất 2,4,5-Trichlorophenolxyacetic acid (2,4,5-T) trong nước - là một trong các hợp chất BVTV độc, khó phân huỷ sinh học, được sử dụng rộng rãi trong Nông nghiệp.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu xúc tác $x\%\text{M}/\text{TiO}_2$ (M: Cu, Fe) và hoá chất

Vật liệu xúc tác với các tỉ lệ $x\%\text{M}/\text{TiO}_2$ (M: Cu, Fe) được điều chế bằng phương pháp ngâm tẩm. Quy trình tổng hợp được giới thiệu trên hình 1 [1].



Hình 1: Sơ đồ điều chế xúc tác TiO_2 pha tạp kim loại Cu, Fe, Co

2.3. Đánh giá sự phân huỷ quang xúc tác dung dịch 2,4,5-T trên xúc tác M/TiO_2 với các tỉ lệ khác nhau

Dung dịch 2,4,5-T được xử lý bởi vật liệu TiO_2 pha tạp kim loại. Phản ứng

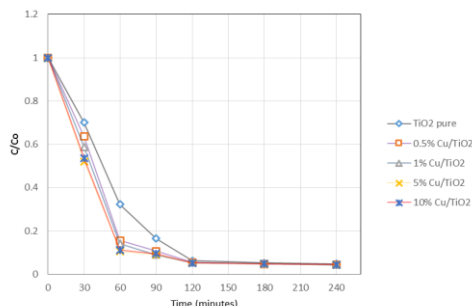
được tiến hành với 200ml dung dịch 2,4,5-T nồng độ 100 ppm và 20 mg xúc tác quang trong điều kiện khuấy trộn. Nguồn sáng sử dụng là đèn UV (40W) Philip trong buồng tối.

Các mẫu được lấy đem phân tích tại các thời điểm 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 phút bằng HPLC. Trước khi phân tích, dung dịch mẫu được li tâm và lọc để loại bỏ các phân tử rắn. Nồng độ của 2,4,5-T trong mẫu được xác định bằng hệ thống HPLC với đầu dò UV ở 289nm, Cột Zipax SAX (duPont) 50cm x 2mm ID).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân huỷ 2,4,5-T trên xúc tác TiO_2 pha tạp Cu

Để xác định rõ hơn hoạt tính của Cu/TiO_2 các thí nghiệm khảo sát khả năng xúc tác của vật liệu Cu/TiO_2 đã được tiến hành ở các tỉ lệ pha tạp khác nhau. Kết quả được chỉ ra trên đồ thị 4:



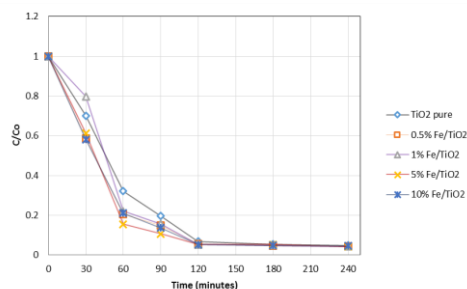
Hình 2: Khảo sát khả năng phân huỷ 2,4,5-T trong nước của xúc tác Cu/TiO_2 với các tỉ lệ pha tạp khác nhau

Kết quả cho thấy các mẫu pha tạp Cu đã tăng khả năng phân huỷ chất ô nhiễm tốt hơn. Trong đó tỉ lệ pha tạp khoảng 5% Cu trên TiO_2 cho hoạt tính tốt nhất.

3.2. Phân huỷ 2,4,5-T trên xúc tác TiO_2 pha tạp Fe

Tương tự như việc khảo sát hoạt tính xúc tác của Cu/TiO_2 , để xác định rõ hơn hoạt tính của Fe/TiO_2 các thí nghiệm khảo sát hoạt tính xúc tác ở các tỉ lệ pha

tạp khác nhau đã được tiến hành. Kết quả được chỉ ra trong hình 3:



Hình 3: Khảo sát khả năng phân huỷ 2,4,5-T trong nước của xúc tác Fe/TiO_2 với các tỉ lệ pha tạp khác nhau.

Trên đồ thị ta thấy ở các tỉ lệ pha tạp Fe trên TiO_2 đều cho kết quả phân huỷ 2,4,5-T tương đối tốt, tuy nhiên ở hàm lượng Fe khoảng 5% là tốt nhất.

3.3. Khảo sát phương trình động học của phản ứng xúc tác.

Quá trình phân huỷ 2,4,5-T trên bề mặt xúc tác M/TiO_2 là một quá trình xúc tác dị thể vì thế có thể tuân theo định luật Langmuir- Hinshelwood. Trong đó tốc độ phản ứng tỉ lệ với phần diện tích bề mặt bị che phủ bởi chất phản ứng θ theo với phương trình:

$$r = k \cdot \theta = k \left(\frac{KC}{1+KC} \right) \quad (1)$$

Trong đó: k hằng số tốc độ phản ứng
K hệ số hấp thụ của chất phản ứng trên bề mặt xúc tác C Nồng độ chất phản ứng
Đối với các dung dịch loãng $C < 10^{-3}\text{M}$, $KC \ll 1$ thì phương trình (1) có dạng:

$$r = k\theta = k \cdot KC = k' C = dC/dt. \quad (2)$$

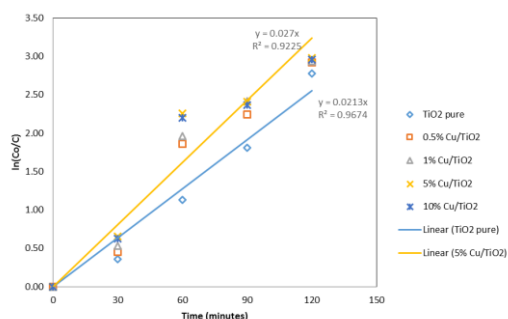
Như vậy đối với các dung dịch loãng, tốc độ phản ứng quang xúc tác phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ.

$$k' C = \frac{dC}{dt}$$

$$\rightarrow \frac{dC}{C} = k' dt \quad \rightarrow \ln \frac{C_0}{C} = k't \quad (3)$$

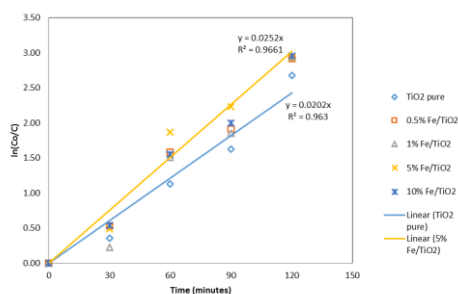
Phương trình 3 có dạng bậc nhất: $y = ax$
 Kết quả trên cho thấy tốc độ phản ứng phân hủy 2,4,5-T dưới ánh sáng UV sử dụng xúc tác dị thể M/TiO_2 tuân theo phương trình động học bậc nhất.

Căn cứ vào phương trình động học có thể tính được thời gian bán hủy $t_{1/2}$, và có thể dự đoán được thời gian cần thiết để đạt được độ chuyển hóa như mong muốn hoặc có thể xác định được độ chuyển hóa sau khoảng thời gian t .



Hình 4: Phương trình phân hủy 2,4,5-T trong nước của xúc tác Cu/TiO_2

Động học phản ứng phân hủy 2,4,5-T bởi Fe/TiO_2 được biểu diễn trên đồ thị ở hình 5:



Hình 5: Phương trình phân hủy 2,4,5-T trong nước của xúc tác Fe/TiO_2

Ta thấy phương trình động học phản ứng trên TiO_2 nguyên chất trong 2 trường hợp gần trùng nhau: Từ hình 4 là

$y = 0.0213x$ và trong hình 5 là $y = 0.0202x$.

Từ hình 4 chúng ta có phương trình động học của phản ứng phân hủy 2,4,5-T trên xúc tác 5% Cu/TiO_2 là $y = 0.027x$.

$$\rightarrow \ln \frac{C_0}{C} = k't$$

$$\rightarrow \ln \frac{C_0}{C} = 0.027t$$

Tính thời gian bán hủy:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{\ln 2}{0.027} = 25.7 \text{ phút}$$

Tương tự như vậy từ hình 5 chúng ta có phương trình động học của phản ứng phân hủy 2,4,5-T trên 5% Fe/TiO_2 là $y = 0.025x$

$$\rightarrow \ln \frac{C_0}{C} = 0.025t$$

Tính thời gian bán hủy:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{\ln 2}{0.025} = 27.7 \text{ phút}$$

Từ các kết quả trên cho thấy ở cùng một tỉ lệ pha tạp thì tốc độ 2,4,5-T phân hủy trên xúc tác Cu/TiO_2 cao hơn khi phân hủy trên Fe/TiO_2

4. KẾT LUẬN

- Cả hai mẫu vật liệu x% Cu/TiO_2 và x% Fe/TiO_2 đã làm tăng khả năng phân hủy 2,4,5-T trong nước tốt nhất trong khoảng tỉ lệ pha tạp từ 1-5% mol.

- Nghiên cứu động học cho thấy quá trình phân hủy 2,4,5-T trên xúc tác Cu/TiO_2 và Fe/TiO_2 tuân theo phương trình động học bậc nhất Langmuir-Hinshelwood. Trong đó tốc độ phân hủy chất ô nhiễm trên TiO_2 pha tạp Cu tốt hơn khi pha tạp với Fe với cùng một tỉ lệ.

Cảm ơn dự án 4G-PHOTOCAT đã hỗ trợ tài chính cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoàng Hiệp, Lê Thanh Sơn, Nguyễn Trường Sơn, Nguyễn Thị Thoa. (2014), *Tổng hợp và đặc trưng vật liệu xúc tác quang Fe/TiO₂ và Cu/TiO₂ và thử nghiệm phân huỷ 2,4,5-T trong nước*. Tạp chí Hoá học và Ứng dụng, (đã chấp nhận đăng).
2. Saito, K.; Nhu, D. D. and et al. (2010), *Association between dioxin concentrations in breast milk and food group intake in Vietnam*. Environ. Health Prev. Med. 15, p48-56.
3. Safe, S. (1990), *Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: environmental and mechanistic considerations which*

support the development of toxic equivalency factors (TEFs), Crit. Rev. Toxicol. 21, p51-88.

4. York, G. Mick, H. (2008), *The Last Ghost of the Vietnam War*. Globe and Mail Issue date July 12.

5. Herrmann, J.-M. (2010), *Fundamentals and misconceptions in photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 216, p85-93.

6. Ismail, A. A.; Bahnemann, D. W. (2011), *One-step synthesis of mesoporous platinum/titania nanocomposites as photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for methanol oxidation*, Green Chemistry, 13, p428-435.

XÁC ĐỊNH Cd, Cu, Pb và Zn TRONG SỮA BỘT.....(tiếp theo tr.105)

2. EPA METHOD 6800- Elemental and speciated isotope dilution Mass Spectrometry.

3. EURACHEM/CITAC Guide CG 4- Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement – Second Edition.

4. Kristine Y. Patterson, Claude Veillon, Phylis B. Moser-Veillon, Gordon F. Wallace 1982.

Determination of zinc stable isotopes in biological materials using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytica Chimica Acta. Volume 258, Issue 2, 20 March, Pages 317-324.