VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology

Journal homepage: https://js.vnu.edu.vn/NST

Original Article

Preparation of a Floating TiO_2/Pumice Photocatalyst and Evaluation of its Photocatalytic Performance for 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid Degradation

Hoang Hiep[1], Dang Viet Quang[2,*]

[1]*Academy for Green Growth, Vietnam National University of Agriculture, Gia Lam, Hanoi, Vietnam*
[2]*Phenikaa University, Duong Noi, Hanoi, Vietnam*

Received 11th June 2025
Revised 29th October 2026; Accepted 17th November 2026

Abstract: This study aimed to prepare a floating TiO_2 photocatalyst and evaluate its potential for the degradation photocatalytic degradation performance toward 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in water. The photocatalyst was fabricated by immobilizing Degussa P25 TiO_2 onto lightweight pumice using a dip-coating method followed by calcination at 450 °C. The prepared materials were characterized using SEM-EDX, BET and FTIR analyses. Its photocatalytic activity was evaluated through the degradation of 0.1 mM 2,4-D solution under 365 nm UV light for 250 min. The results showed that the TiO_2/Pumice composite possessed a BET specific surface area of 2.6 m^2/g, with TiO_2 nanoparticles (20–30 nm) uniformly distributed on the porous pumice surface, corresponding to a Ti content of 6.86 wt%. The photocatalyst achieved degradation efficiencies of over 90% for pumice particles with a size of 1.0–1.5 cm and over 70% for particles with a size of 2.0–2.5 cm after 250 min of irradiation. The degradation process followed pseudo-first-order kinetics, with apparent rate constants of 0.024 and 0.021 min^{-1}, respectively. The results demonstrate the feasibility of the floating TiO_2/Pumice photocatalyst for the removal of organic pollutants such as 2,4-D and highlight its potential application in water treatment owing to its low cost, easy recovery, and reusability.

Keywords: TiO_2, pumice stone, photocatalysis, 2,4-D, water treatment.

* Corresponding author.
E-mail address: quang.dangviet@phenikaa-uni.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5905

Nghiên cứu chế tạo xúc tác quang nổi TiO_2/Pumice à đánh giá hiệu suất xúc tác quang trong phân hủy axit 2,4-dichlorophenoxy acetic

Hoàng Hiệp[1], Đặng Viết Quang[2,*]

[1]*Viện Nghiên cứu Tăng trưởng Xanh, Học viện Nông nghiệp Việt Nam, Gia Lâm, Hà Nội, Việt Nam*
[2]*Đại học Phenikaa, Dương Nội, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 11 tháng 6 năm 2025
Chỉnh sửa ngày 29 tháng 10 năm 2026; Chấp nhận đăng ngày 17 tháng 11 năm 2026

Tóm tắt: Nghiên cứu này nhằm chế tạo hệ xúc tác quang nổi TiO_2 và đánh giá khả năng phân hủy quang xúc tác chất ô nhiễm 2,4-dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D) trong môi trường nước. Xúc tác được chế tạo bằng phương pháp tẩm phủ và nung kết ở 450 ^oC để cố định TiO_2 Degussa P25 trên đá nhẹ pumice. Vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp SEM-EDX, BET và FTIR. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua khả năng phân hủy dung dịch 2,4-D 0,1 mM dưới đèn UV 365 nm trong 250 phút. Kết quả thu được gồm hệ vật liệu TiO_2/Pumice có diện tích bề mặt BET 2,6 m^2/g, với hạt TiO_2 kích thước 20-30 nm phân bố đều (6,86 wt% Ti) trên cấu trúc xốp của Pumice. Hệ xúc tác đạt hiệu suất phân hủy 2,4-D trên 90% đối với hạt pumice có kích thước 1,0–1,5 cm và trên 70% đối với hạt kích thước 2,0–2,5 cm sau 250 phút chiếu xạ. Quá trình phân hủy tuân theo mô hình động học giả bậc nhất với hằng số tốc độ biểu kiến lần lượt là 0,024 và 0,021 $phút^{-1}$. Kết quả nghiên cứu cho thấy tính khả thi của hệ xúc tác quang dạng nổi TiO_2/Pumice trong xử lý chất ô nhiễm hữu cơ như 2,4-D, đồng thời cho thấy tiềm năng ứng dụng xử lý nước nhờ ưu điểm chi phí thấp, dễ thu hồi và tái sử dụng.

Từ khóa: TiO_2, đá nhẹ Pumice, xúc tác quang, 2,4-D, xử lý nước.

1. Mở đầu

2,4-Dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D) là một hoạt chất trong thuốc diệt cỏ được sử dụng trong nông nghiệp giúp kiểm soát các loại cỏ lá rộng. Thuốc được sử dụng bằng cách hòa tan vào nước sau đó phun lên lá cây. 2,4-D có thể xâm nhập vào nguồn nước trong quá trình sử dụng; khoảng 91,7% 2,4-D đi vào nguồn nước sau quá trình sử dụng [1, 2]. Các nghiên cứu đã cho thấy nồng độ 2,4-D trong nước có thể dao động từ 4–24 µg/L tùy thuộc vào khu vực và thời gian, đặc biệt, một số nguồn nước nông nghiệp có nồng độ đến 4000 µg/L [1]. Ô nhiễm 2,4-D có thể gây độc hại đối với con người, động vật và hệ sinh thái. Theo Tổ chức Y tế Thế giới (WHO), hàm lượng 2,4-D cho phép trong nước uống không quá 20 µg/L [3]. Chính vì vậy, việc nghiên cứu phát triển công nghệ xử lý dư lượng 2,4-D trong nước là rất cần thiết.

Một số phương pháp như hấp phụ, phân hủy sinh học, ô xy hóa hóa học hay phân hủy quang học sử dụng xúc tác quang đã được nghiên cứu loại bỏ 2,4-D trong nước [4, 5]. Trong các phương pháp loại bỏ 2,4-D, phương pháp oxy hóa nâng cao được đánh giá cao nhờ khả năng oxy hóa mạnh mẽ, chi phí thấp và tính thân thiện với môi trường [6, 7]. Phương pháp này dựa trên việc tạo ra các gốc hydroxyl (OH) hoặc các tác nhân oxy hóa khác có khả năng phân hủy hầu hết các hợp chất hữu cơ có mặt trong môi trường nước [8, 9]. Trong các công nghệ xử lý trên cơ sở oxy hóa nâng cao, quang xúc tác dị thể đã thu hút sự quan tâm đặc biệt

* Tác giả liên hệ.
Địa chỉ email: quang.dangviet@phenikaa-uni.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5905

của cộng đồng khoa học nhờ khả năng sử dụng ánh sáng mặt trời để phân hủy chất ô nhiễm. Quang xúc tác là quá trình kết hợp giữa quang hóa học và xúc tác, trong đó các chất xúc tác quang dưới tác động của ánh sáng sẽ tạo ra các cặp electron-lỗ trống, sau đó hình thành các gốc tự do có khả năng oxy hóa mạnh để phân hủy chất hữu cơ thành các phân tử nhỏ hơn và cuối cùng là CO_2 và H_2O [9-13]. Trong số các chất xúc tác quang dị thể, titanium dioxide (TiO_2) được ưu tiên sử dụng rộng rãi nhờ nhiều ưu điểm: i) Giá thành thấp; ii) Hoạt động mạnh trong vùng bước sóng 300-390 nm; và iii) Ổn định hóa học cao, bền nhiệt, tính chất cơ học vững chắc và ít bị phân hủy [2, 12]. Tuy nhiên, TiO_2 cũng tồn tại một số hạn chế cơ bản như năng lượng vùng cấm rộng (3,0-3,2 eV), chỉ hoạt động trong vùng tia cực tím, tốc độ tái tổ hợp electron-lỗ trống cao, và khả năng hấp thụ ánh sáng thấp [14]. Đặc biệt, khi sử dụng TiO_2 dạng bột, việc thu hồi và tái sử dụng chất xúc tác trở nên khó khăn, làm tăng chi phí vận hành và tiềm ẩn nguy cơ phát tán các hạt nano TiO_2 vào môi trường [12, 15].

Việc khó thu hồi xúc tác quang làm phương pháp xử lý này không hiệu quả đối với các nguồn nước có trữ lượng lớn hoặc các nguồn nước phi tập trung bị ô nhiễm bởi các hợp chất hữu cơ. Để khắc phục những hạn chế trên, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc cố định TiO_2 lên các chất mang khác nhau nhằm tạo ra hệ xúc tác quang dị thể hiệu quả và dễ dàng thu hồi sau quá trình xử lý [15-17]. Trong số các vật liệu mang, đá nhẹ Pumice nổi lên như một lựa chọn đầy hứa hẹn nhờ đặc tính xốp rỗng đặc biệt, khối lượng riêng thấp (400-980 kg/m³) và khả năng nổi trên mặt nước [18-20]. Việc cố định TiO_2 lên đá Pumice không chỉ tạo ra vật liệu xúc tác quang dễ dàng thu hồi mà còn tận dụng được các ưu điểm của hệ xúc tác quang dạng nổi. Khác với các chất xúc tác quang dạng bột thông thường, chất xúc tác quang dạng nổi có thể tận dụng tối đa ánh sáng mặt trời do được đặt trên bề mặt nước, đồng thời có thể hấp thụ nhiều oxy hơn từ không khí, tạo điều kiện cho việc hình thành nhiều gốc tự do oxy hóa [18-20].

Nghiên cứu gần đây của Mehmet và cộng sự (2022) đã chứng minh hiệu quả của reactor quang xúc tác quy mô phòng thí nghiệm sử dụng TiO_2 cố định trên đá Pumice trong việc xử lý nước ô nhiễm tổng hợp dưới ánh sáng mặt trời. Kết quả cho thấy có thể đạt được hiệu suất phân hủy lên đến 35-40% sau 4 giờ xử lý với liều lượng UV là 20,8 ± 3,5 kJ L^{-1} [19]. Mặc dù hiệu suất này thấp hơn so với TiO_2 dạng huyền phù (62-69%), nhưng ưu điểm về khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu TiO_2/Pumice là điểm cộng quan trọng trong ứng dụng thực tế. Để cải thiện hơn nữa hiệu quả của hệ xúc tác quang TiO_2/Pumice, các nghiên cứu hiện đại đã tập trung vào việc điều chỉnh năng lượng vùng cấm của TiO_2 để mở rộng phạm vi hấp thụ ánh sáng sang vùng khả kiến. Các phương pháp như tạo khuyết tật, pha tạp và lai hóa TiO_2 đã được phát triển, cho phép giảm năng lượng vùng cấm xuống <3,2 eV [14, 21]. Điều này mở ra khả năng sử dụng ánh sáng mặt trời một cách hiệu quả hơn trong quá trình phân hủy quang xúc tác.

Việc phát triển các hệ xúc tác quang dạng nổi sử dụng TiO_2 có tiềm năng lớn để ứng dụng trong thực tiễn xử lý nước ô nhiễm, đặc biệt là các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy như thuốc trừ sâu, thuốc kháng sinh và các hóa chất bảo vệ thực vật. Xuất phát từ những thách thức và tiềm năng nêu trên, việc nghiên cứu phát triển hệ xúc tác quang TiO_2/Pumice có khả năng nổi trên mặt nước nhằm tăng cường hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy, đồng thời dễ dàng thu hồi và tái sử dụng, là hướng đi đầy hứa hẹn cho công nghệ xử lý nước hiện đại. Một số nghiên cứu đã tổng hợp xúc tác quang nổi và ứng dụng xử lý chất hữu cơ ô nhiễm trong nước như phẩm màu hay hợp chất phenol [18-20]. Tuy nhiên, nghiên cứu ứng dụng hệ xúc tác quang nổi TiO_2/Pumice trong phân hủy 2,4-D còn tương đối khiêm tốn. Chính vì vậy, nghiên cứu này tập trung vào việc tổng hợp và đánh giá khả năng phân hủy 2,4-D trong nước của hệ vật liệu TiO_2/Pumice, đóng góp vào nỗ lực phát triển công nghệ xử lý nước thân thiện với môi trường và hiệu quả kinh tế.

2. Thực nghiệm

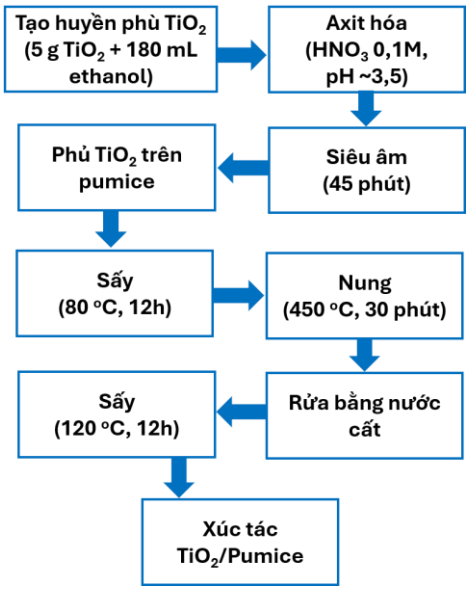
2.1. Hóa chất

Đá nhẹ Pumice có xuất xứ từ Indonesia được cung cấp bởi Công ty TNHH Khoáng sản Đông Dương với các đặc tính vật lý được xác định: kích thước hạt 0,5–2,5 cm, khối lượng riêng 400–980 kg/m^3 và diện tích bề mặt BET ban đầu 1,2–1,8 m^2/g. Quá trình xử lý sơ bộ bao gồm rửa bằng nước máy 3 lần để loại bỏ tạp chất cơ học, ngâm trong dung dịch HCl 10% (v/v) trong 2 giờ để loại bỏ tạp chất vô cơ và các ion kim loại dễ hòa tan, sau đó rửa lại bằng nước cất đến pH trung tính và sấy khô ở 105 °C trong 24 giờ.

TiO_2 Degussa P25 (Evonik Industries, Đức) với thành phần pha 80% anatase/20% rutile được sử dụng làm chất xúc tác quang. Vật liệu này có kích thước hạt trung bình 21 nm, diện tích bề mặt BET 50±5 m^2/g và độ tinh khiết >99,5%. Các hóa chất khác bao gồm ethanol tuyệt đối (C_2H_5OH, 99,9%, Merck, Đức), axit nitric (HNO_3, 65%, Sigma-Aldrich), 2,4-dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D, $C_8H_6Cl_2O_3$, 98%, Sigma-Aldrich), và nước cất siêu sạch với độ dẫn điện <2 µS/cm.

2.2. Tổng hợp vật liệu TiO_2/Pumice

Quy trình tổng hợp vật liệu TiO_2/Pumice được trình bày trong Sơ đồ 1. Trước hết, 5.0 g TiO_2 P25 được hòa vào 180 mL ethanol trong cốc thủy tinh 250 mL và khuấy 500 vòng/phút trên máy khuấy từ trong 30 phút. Tiếp theo, HNO_3 0.1 M được thêm vào để điều chỉnh pH huyền phù về 3.5±0.2 nhằm tạo điều kiện phân tán TiO_2 tốt hơn. Hỗn hợp huyền phù tiếp tục được siêu âm bằng máy GT Sonic (tần số 40 kHz, công suất 150 W) trong 45 phút ở 25 °C để phá vỡ tập hợp các hạt TiO_2. TiO_2 được phủ lên đá pumice bằng phương pháp phủ nhúng, theo đó, 20.0 g pumice đã xử lý được nhúng vào huyền phù, đặt trong buồng chân không (áp suất 100 mBar) 15 phút để loại bỏ khí trong lỗ xốp và sau đó tăng về áp suất khí quyển và giữ hỗn hợp 60 phút trong điều kiện khuấy nhẹ (50 vòng/phút) để đảm bảo hấp phụ đẳng nhiệt. Mẫu được sấy ở 80 °C trong 12 giờ, sau đó nung trong lò Nabertherm (Đức) ở 450 °C (tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút) trong 30 phút để tạo liên kết Ti-O-Si bền vững giữa TiO_2 và bề mặt pumice. Cuối cùng, vật liệu được rửa bằng nước cất đến khi nước rửa có độ đục <1 NTU (đo bằng máy Hach 2100N), sấy khô ở 120 °C trong 24 giờ và bảo quản trong bình hút ẩm.



Sơ đồ 1. Quy trình tổng hợp xúc tác quang nổi TiO_2/Pumice.

2.3. Đặc trưng vật liệu

Hình thái vật liệu được phân tích trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) sử dụng thiết bị JEOL 7500F tích hợp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS). Diện tích bề mặt được xác định bằng thiết bị Micromeritics ASAP 2020 (Hoa Kỳ). Mẫu được khử khí ở 200 ℃ trong 6 giờ trước khi đo đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 ở 77 K để phân tích cấu trúc lỗ xốp và diện tích bề mặt. Phổ hồng ngoại biến đổi (FTIR) được thực hiện trên thiết bị Jasco FTIR-4600 sử dụng kỹ thuật ép viên KBr.

2.4. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Thí nghiệm đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu được thực hiện trên cốc thủy tinh dung tích 500 mL chiếu bởi đèn UV Philips TL-D 18W/08 (λ=365 nm, cường độ 6,24 mW/cm² đo bằng radiometer ILT1400) được cố định trong buồng phản ứng phía trên cốc thủy tinh. Trước hết dung dịch 2,4-D 0,1 mM được chuẩn bị bằng cách hoàn tan 22.1 mg 2,4 D trong 1000 mL nước cất, pH được điều chỉnh bằng cách thêm HCl 0,1 M hoặc NaOH 0,1 M. Tiếp theo, 2,0 g vật liệu TiO_2/Pumice được thêm vào cốc thủy tinh có chứa 200 mL dung dịch 2,4-D 0,1 M, sục khí O_2 liên tục (lưu lượng 1,5 L/phút) ở nhiệt độ phòng và bật đèn UV. Sau đó, 5 mL mẫu được lấy ra theo định kỳ 30 phút, lọc mẫu qua màng nylon 0.45 µm, phân tích nồng độ 2,4-D bằng HPLC (Agilent 1260, cột ZORBAX Eclipse Plus C18, detector DAD ở λ=230 nm, pha động methanol:nước = 70:30 v/v). Thí nghiệm đối chứng được thực hiện trên mẫu trắng không chiếu sáng để loại trừ hấp phụ vật lý và thí nghiệm không xúc tác để xác định phân hủy quang hóa trực tiếp.

Hiệu suất phân hủy (η) tính theo phương trình (1):

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

Đánh giá động học theo mô hình Langmuir-Hinshelwood (2):

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

Trong đó, η là hiệu suất phân hủy (%) k_{app} là hằng số tốc độ biểu kiến, C_0 là nồng độ ban đầu của chất ô nhiễm, C_t là nồng độ chất ô nhiễm sau thời gian t phản ứng (t= 30, 60, 90, 120, 180, 250 phút)

Thí nghiệm bắt gốc tự do được tiến hành với tác nhân là benzoquinone, EDTA, and isopropanol. Theo đó, mỗi tác nhân bắt gốc tự do được thêm vào cốc thủy tinh có dung dịch 2,4-D 0,1 mM và xúc tác quang nổi TiO_2/Pumice, sau đó chiếu đèn UV như mô tả ở trên. Sau quá trình chiếu đèn, mẫu nước được lấy và phân tích nồng độ 2,4-D để đánh giá sự ảnh hưởng của tác nhân bắt gốc tự do đến hiệu quả phân hủy.

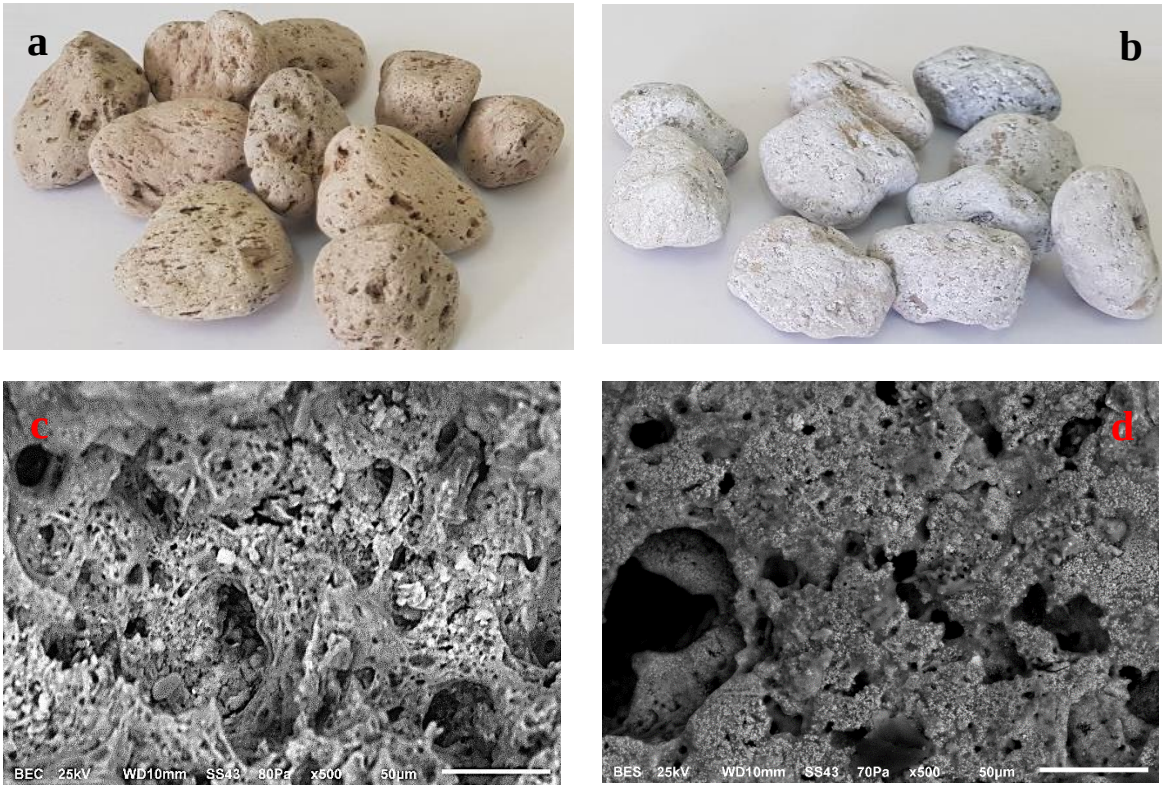
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng vật liệu

Hình ảnh đá nhẹ Pumice trước và sau khi phủ lớp TiO_2 được thể hiện trên Hình 1 a và b. Hình ảnh này cho thấy bề mặt của đá Pumice đã chuyển từ màu nâu sang màu trắng sau khi phủ, chứng tỏ TiO_2 đã bám dính lên bề mặt đá. Để đánh giá kỹ hơn sự phân bố các hạt xúc tác TiO_2 trên bề mặt đá, ảnh SEM của mẫu đã được chụp và trình bày trên Hình 1 b và c. Ảnh SEM chỉ ra rằng, đá Pumice có cấu trúc xốp với các lỗ rỗng từ khoảng 10–50 µm và vách ngăn mỏng (~1–3 µm). Cấu trúc rỗng này giúp đá có khối lượng riêng thấp < 1 g/cm^3 nổi được trên nước Sau khi phủ TiO_2, lớp xúc tác tạo thành màng mỏng (dày ~200–500 nm) bám dính chặt vào thành mao quản, đồng thời các hạt TiO_2 kích thước 20–30 nm phân bố đều trên bề mặt. Cấu trúc 3D xốp được bảo tồn nguyên vẹn, đảm bảo khả năng nổi >98% sau 24 giờ thử nghiệm [19, 20].

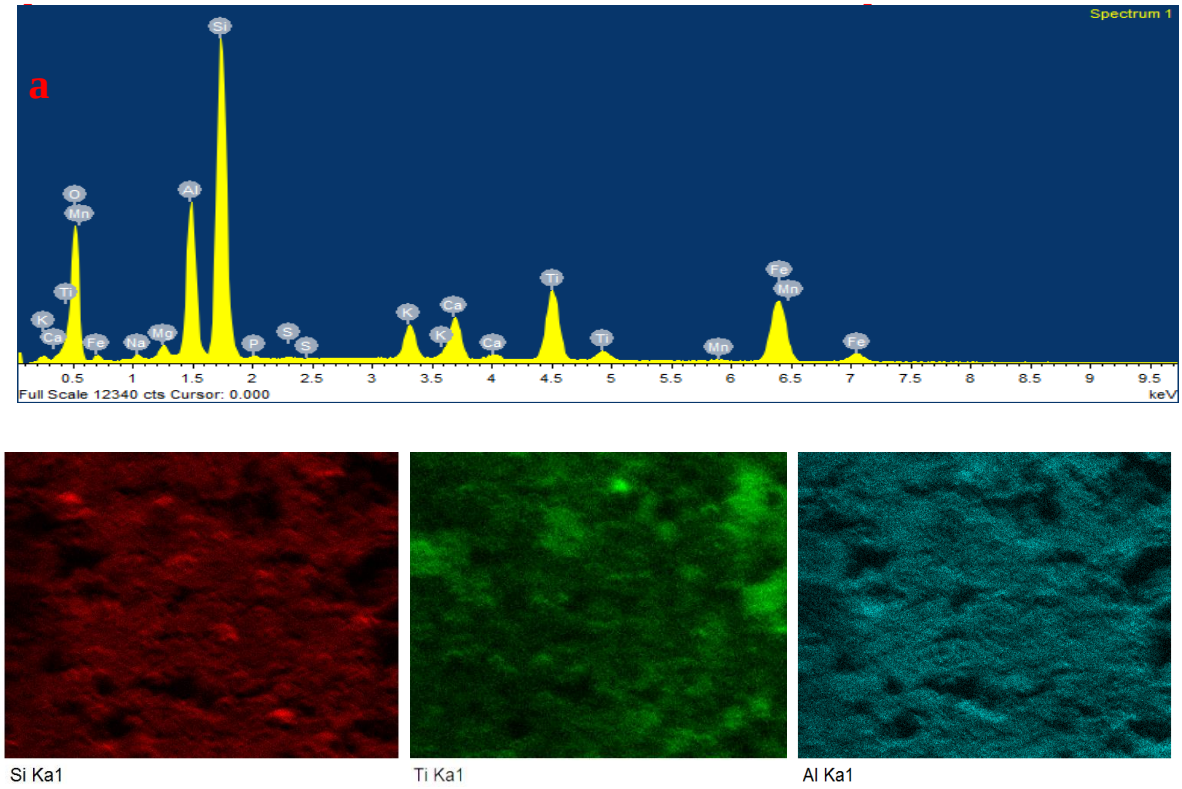
Để đánh giá hàm lượng và phân bố TiO_2 trên bề mặt đá Pumice, kỹ thuật EDX mapping đã được sử dụng với kết quả thể hiện trên Hình 2 và Bảng 1. Kết quả phân tích xác nhận sự hiện diện của Ti được phân bố đồng đều trên toàn bộ bề mặt Pumice. Điều này có thể do vật liệu đá nhẹ Pumice có cấu trúc rỗng xốp nên các hạt TiO_2 dễ dàng bám dính vào thành mao quản và bề mặt của hạt Pumice. Lớp phủ cũng

tỏ ra ổn định, không bị rụng sau khi được thả nổi trên mặt. Điều này tương đồng với quan sát trong các nghiên cứu trước của Slamet và cộng sự. Nghiên cứu đã chỉ ra rằng, TiO_2 tương tác với vật liệu khoáng sét thông qua tương tác tính điện. Nhờ vậy, TiO_2 phân tán trong dung dịch có tính acid (pH 2–3) giúp tạo lớp phủ thuận lợi hơn do bản chất bề mặt tích điện dương của TiO_2 và tích điện âm của bề mặt đá Pumice. Dung dịch phủ có tính acid cũng giúp tạo lớp phủ bền cơ học cao hơn [22]. Mặt khác, cấu trúc đá Pumice cũng chứa silicat với sự tồn tại của các nhóm silanol (Si-OH) có khả năng tạo liên kết với TiO_2 thông qua phản ứng trùng ngưng tạo liên kết Ti-O-Si khi xử lý ở nhiệt độ cao giúp lớp phủ TiO_2 bền hơn [19, 20]. Giả thiết này có thể được làm sáng tỏ thông qua nghiên cứu phổ FTIR của mẫu pumice trước và sau phủ TiO_2 như thể hiện trên Hình 3. Phổ FTIR của mẫu cho thấy sự xuất hiện của đỉnh dao động nhỏ tại 950 cm^{-1} sau khi thực hiện phủ đá pumice với TiO_2. Dao động này có thể liên quan đến sự hình thành của liên kết Ti-O-Si được tạo thành trong quá trình tạo lớp phủ TiO_2 sử dụng SiO_2 làm chất kết dính. Kết quả nghiên cứu này chứng minh rằng lớp TiO_2 đã được phủ thành công lên bề mặt đá Pumice.

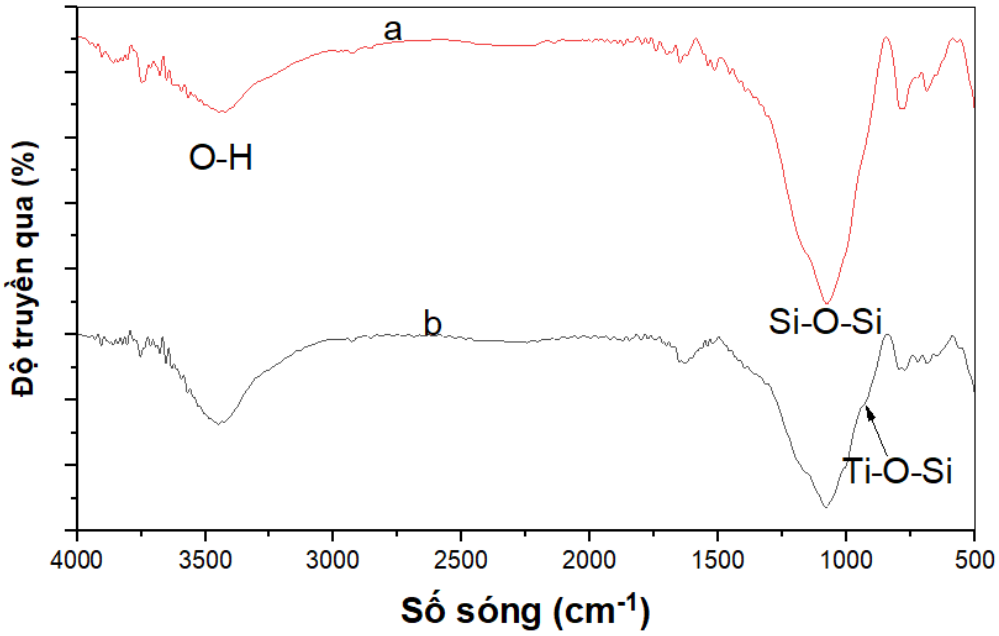


Hình 1. Hình ảnh hạt đá nhẹ Pumice trước (a) và sau khi phủ lớp TiO_2 (b) và ảnh SEM tương ứng của mẫu trước (c) và sau khi phủ TiO_2 (d).

Để đạt hiệu quả cao trong phân hủy chất hữu cơ, xúc tác quang nổi cần gắn thành công TiO_2 mà vẫn đảm bảo diện tích bề mặt đủ cao để hấp phụ chất ô nhiễm. Trong nghiên cứu này, phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt N_2 đã được sử dụng để phân tích diện tích bề mặt của xúc tác quang nổi. Kết quả cho thấy, diện tích bề mặt của mẫu xúc tác quang nổi đạt 2,6 m^2/g. Với diện tích bề mặt này, xúc tác quang nôi được kỳ vọng có khả năng hấp phụ và xúc tác tốt đối với chất ô nhiễm.



Hình 2. Phổ EDX phân tích thành phần nguyên tố mẫu xúc tác TiO_2/Pumice (a) và giản đồ phân bố thành phần nguyên tố chính trên bề mặt mẫu xúc tác gồm Si (b), Ti (c) và Al (d).



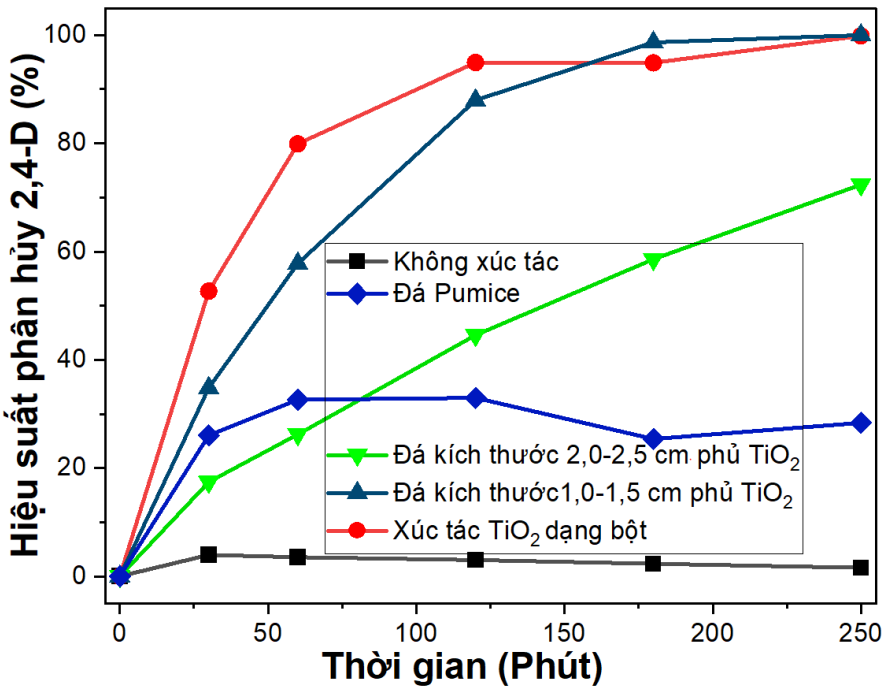
Hình 3. Phổ FTIR của mẫu pumice trước (a) và sau khi phủ lớp TiO_2 (b).

Bảng 1. Thành phần các nguyên tố cơ bản trong đá nhẹ phủ TiO_2

Nguyên tố	Weight%	Atomic%
O K	46,12	64,35
Na K	0,58	0,56
Mg K	0,90	0,83
Al K	9,20	7,61
Si K	20,14	16,01
P K	0,20	0,14
S K	0,15	0,10
K K	2,30	1,31
Ca K	2,99	1,66
Ti K	6,86	3,20
Mn K	0,21	0,09
Fe K	10,35	4,14
Totals	100,00	

3.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác

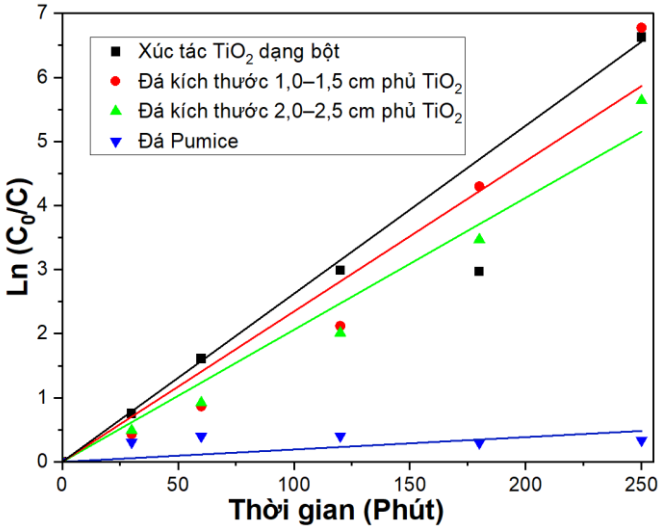
Vật liệu đá nhẹ Pumice phủ TiO_2 đã được thử nghiệm hoạt tính quang xúc tác bằng cách đánh giá khả năng phân huỷ chất ô nhiễm mục tiêu 2,4 - D. Kết quả đánh giá hiệu suất phân hủy 2,4-D được trình bày trên Hình 4. Kết quả chỉ ra rằng các mẫu đá nhẹ phủ xúc tác TiO_2 phân huỷ 2,4-D khá tốt, sau 250 phút phân huỷ được khoảng 72% (với Φ2,0-2,5 cm) và ~ 98% (với Φ1,0-1,5 cm). Điều này có thể do các mảnh đá nhẹ có cấu trúc rỗng xốp (Hình 1) cho phép gắn kết nhiều hơn các hạt TiO_2, tăng mật độ các điểm hoạt tính hấp phụ và xúc tác từ đó thu hút các chất ô nhiễm lên bề mặt mạnh hơn. Mặt khác khi hạt nổi sát mặt nước dẫn đến khả năng hấp thụ ánh sáng tốt hơn, do tỷ lệ diện tích bề mặt/đơn vị khối lượng tăng cũng giúp tăng hiệu quả quang xúc tác [19, 20].



Hình 4. Hiệu quả phân huỷ 2,4-D trên vật liệu đá nhẹ Pumice phủ TiO_2 theo thời gian.

Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác (Hình 4) cũng cho thấy sau 60 phút phản ứng thì nồng độ 2,4-D đã bị phân huỷ khá nhanh nhưng sau đó tốc độ phân huỷ trên các vật liệu bị chậm hơn, trong đó với mẫu vật liệu (đối chứng) đá nhẹ không phủ xúc tác có tốc độ thay đổi nồng độ chậm và gần như không thay đổi đáng kể sau 30 phút. Điều này có thể được giải thích tại thời điểm ban đầu, lượng chất ô nhiễm giảm là do quá trình hấp phụ mạnh hơn dẫn đến nồng độ 2,4-D trong dung dịch giảm rõ rệt, khi mức độ hấp phụ gần cực đại thì sự giảm nồng độ chất ô nhiễm là do phân huỷ xúc tác quang.

Kích thước các hạt đá nổi cũng ảnh hưởng rõ rệt đến hiệu suất phân hủy 2,4-D của xúc tác quang nổi. Xúc tác quang nổi từ hạt đá có kích thước 2,0–2,5 cm cho hiệu suất tối đa ~72% trong khi đá có kích thước 1,0–1,5 cm cho hiệu suất ~98% sau 250 phút. Giảm kích thước hạt xúc tác có thể đã giúp diện tích của xúc tác quang nổi tăng, điều này giúp tăng khả năng hấp phụ chất hữu cơ và tăng diện tích tiếp nhận ánh sáng tới, nhờ đó giúp cải thiện hiệu quả phân hủy chất hữu cơ.



Hình 5. Động học phân huỷ 2,4-D bằng đá Pumice phủ TiO_2.

Bảng 2. Các thông số của mô hình động học Langmuir- Hinshelwood

Xúc tác	R^2	Hằng số k ($phút^{-1}$)
TiO_2 dạng bột	0,9658	0,026
Đá Pumice	0,8273	0,002
Đá kích thước 2,0-2,5 cm phủ TiO_2	0,9936	0,021
Đá kích thước 1,0-1,5 cm phủ TiO_2	0,9776	0,024

Kết quả phân tích động học phân hủy 2,4-D mô hình Langmuir- Hinshelwood được trình bày trên Hình 5 và Bảng 2. Kết quả chỉ ra rằng quá trình phân hủy 2,4-D trên bề mặt xúc tác tuân theo mô hình Langmuir- Hinshelwood. Đối với mẫu chỉ chứa đá Pumice, hằng số tốc độ của quá trình phân hủy 2,4-D chỉ đạt 0,002 s^{-1}, điều này chứng tỏ sự đóng góp của đá Pumice vào quá trình phân hủy 2,4-D là không đáng kể. Ngược lại, xúc tác ở dạng bột cho tốc độ phân hủy tốt với hằng số tốc độ k=0.026 s^{-1}. Xúc tác quang nổi có tốc độ phân huỷ 2,4-D khá tốt, với hằng số tốc độ tương ứng là k=0,021 s^{-1} và k=0,024 s^{-1} đối với hạt xúc tác quang nổi có kích thước tương ứng là 2,0–2,5 cm và 1,0–1,5 cm. Kết quả này cho thấy, tốc độ

phân hủy 2,4-D của xúc tác quang nổi, đặc biệt là hạt xúc tác 1,0–1,5 cm, thấp hơn không đáng kể so với xúc tác quang dạng bột. Tốc độ phân hủy 2,4 D được cải thiện khi kích thước của hạt đá Pumice giảm từ 2,0–2,5 cm đến 1,0–1,5 cm cho thấy hạt xúc tác quang nổi có kích thước nhỏ có diện tích bề mặt lớn nên khả năng hấp phụ và xúc tác tốt hơn. Tuy nhiên, khi kích thước giảm quá nhỏ sẽ gây khó khăn cho việc thu hồi xúc tác trong thực tế ứng dụng.

3.4. Cơ chế hoạt động của xúc tác quang nổi

Qua các thí nghiệm khảo sát hoạt tính quang hóa của xúc tác ở trên có thể thấy quá trình hấp phụ-giải hấp của 2,4-D trên xúc tác quang nổi diễn ra qua hai giai đoạn. Giai đoạn hấp phụ (0–60 phút): chất ô nhiễm bị hấp phụ mạnh lên bề mặt của xúc tác quang nổi. Trong giai đoạn này chất ô nhiễm cũng bị phân huỷ bởi tác dụng xúc tác dưới bức xạ UV, tuy nhiên quá trình hấp phụ chiếm ưu thế hơn. Giai đoạn phân hủy (60–240 phút): TiO_2 hoạt hóa dưới bức xạ UV tạo ra gốc tự do như h^+, $^{\bullet}OH$ và $O_2^{\bullet}$, các gốc tự do này sẽ tham gia vào quá trình phân hủy 2,4-D thành CO_2 và H_2O.

Để là sáng tỏ vai trò của các gốc tự do trong qua trình phân hủy 2,4-D, thí nghiệm bắt gốc tự do đã được thực hiện với các tác nhân là benzoquinone, EDTA, and isopropanol. Các tác nhân này bắt các gốc tự do tương ứng là $O_2^{\bullet}$, h^+ và $^{\bullet}OH$, từ đó giúp làm rõ ảnh hưởng của các gốc này đến hiệu quả xử lý 2,4-D. Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu quả xúc phân hủy 2,4-D thay đổi không đáng kể khi benzoquinone được sử dụng. Ngược lại, EDTA và isopropanol làm giảm hiệu quả phân hủy 2,4-D tương ứng là 13% và 16%. Kết quả này chứng tỏ các gốc tự do h^+ và $^{\bullet}OH$ có đóng góp đáng kể trong phân hủy 2,4-D.

Như vậy, cơ chế quang xúc tác có thể được mô tả như sau: khi TiO_2 được chiếu sáng thì sẽ có sự kích thích electron từ dải hóa trị lên dải dẫn để lại lỗ trống trong vùng hóa trị theo phương trình phản ứng (3) như sau [23].

$$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 + e^-_{cb} + h^+_{vb} \quad (3)$$

Quá trình phân hủy 2,4-D được thúc đẩy bởi khả năng oxy hóa mạnh của lỗ trống quang sinh (h^+) cùng các gốc tự do hình thành từ phản ứng của lỗ trống, electron quang sinh (e^-) với H_2O và O_2. Lỗ trống có thể oxy hóa trực tiếp 2,4-D, trong khi gốc hydroxyl (•OH), có thế oxy hóa cao (E_o = 2,86 V) thu được từ phản ứng phân hủy nước của các lỗ trống theo phương trình (4) và (5), góp phần phân hủy chất ô nhiễm [23].

$$h^+_{vb} + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ \quad (4)$$
$$h^+_{vb} + OH^- \rightarrow {}^{\bullet}OH \quad (5)$$

Các gốc hydroxyl phản ứng không chọn lọc trong quá trình phân hủy 2,4-D (6).

$$^{\bullet}OH + 2,4\text{-D} \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (6)$$

Hơn nữa, một electron trong vùng dẫn có thể phản ứng với O_2 trở thành superoxide từ đó hỗ trợ sự hình thành $^{\bullet}OH$ theo phản ứng như trong phương trình (7) và (8) [23]. Sự phân hủy 2,4-D cũng có thể được xác nhận thông qua phân tích hàm lượng TOC. Nghiên cứu thực hiện bởi Rivera-Utrilla cùng các cộng sự chỉ ra rằng TOC giảm khoảng 40% sau khi xử lý 2,4 D bằng TiO_2 dưới đèn UV [24].

$$e^-_{cb} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (7)$$
$$2O_2^{\bullet -} + H_2O \rightarrow 2{}^{\bullet}OH + OH^- + O_2 \quad (8)$$
$$^{\bullet}OH/O_2^{\bullet -} + 2,4\text{-D} \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (9)$$

Như vậy, có thể thấy sự kết hợp giữa tác dụng hấp phụ của pumice và tác dụng xúc tác của TiO_2 tạo ra hiệu ứng cộng hưởng, làm tăng đáng kể hiệu suất xử [20]. Bên cạnh đó, khi nổi thì sự tiếp xúc của vật liệu xúc tác với O_2 trên bề mặt cũng dễ dàng hơn từ đó hỗ trợ quá trình quang xúc tác vì O_2 hoạt động như chất tiêu diệt electron do đó làm giảm sự tái tổ hợp của electron và lỗ trống.

3.5. So sánh với các hệ xúc tác quang khác

So sánh với các hệ xúc tác khác cho thấy, TiO_2/Pumice đạt hiệu suất phân hủy 2,4-D tương đối cao, với hiệu suất khoảng 72–98% sau 250 phút (Bảng 3). Hơn nữa, xúc tác có thể được thu hồi dễ dàng hơn nhờ khả năng nổi và kích thước hạt lớn. Đá pumice có giá thành rẻ

nên khả năng ứng dụng thực tế cao. Nghiên cứu này cho thấy khả năng thiết kế hệ thống xử lý nước quy mô vừa có tính bền vững và lợi thế cạnh tranh cao từ xúc tác TiO_2 và đá pumice.

Bảng 3. Hiệu quả phân hủy 2,4-D của TiO_2/Pumice so với một số hệ xúc tác

Hệ xúc tác	Ưu điểm và hạn chế	Hiệu suất phân hủy (%)	Tham khảo
Pt/TiO_2	Hiệu suất cao, nhưng khó thu hồi	~90% (90 phút, UV-A) Nồng độ đầu 0,09 mM, chiếu đèn thủy ngân 400 W trong 90 phút	[25]
$N\text{-}TiO_2$	Hiệu suất cao dưới ánh sáng khả kiến, nhưng khó thu hồi	~83% (180 phút, ánh sáng khả kiến) Nồng độ đầu 0,18 mM, liều xúc tác 1 g/L, chiếu đèn GaI3 250 W trong 120 phút	[26]
$Au/WO_3/TiO_2/RGO$	Hiệu suất cao, nhưng khó thu hồi	~84% (150 phút, UV-A) Nồng độ đầu 3,2 mM, liều xúc tác 1 g/L, chiếu đèn UV Philips PL-S 2P 9W trong 150 phút	[27]
Mn doped ZnO/GO	Hiệu suất cao dưới ánh sáng LED, nhưng khó thu hồi	~64% (180 phút, ánh sáng đèn LED) Nồng độ đầu 0,22 mM liều xúc tác 2 g/L, chiếu đèn LED trong 180 phút	[28]
TiO_2/Pumice	Hiệu suất cao, dễ thu hồi	~72-98% (UV-A) Nồng độ đầu 0,1 mM, liều xúc tác 20 g/L, chiếu đèn UV Philips TL-D 18W trong 250 phút	Nghiên cứu này

4. Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công xúc tác quang nổi bằng cách gắn TiO_2 lên đá nhẹ pumice. Kết quả phân tích đặc trưng cho thấy vật liệu có cấu trúc xốp với các hạt TiO_2 được điền vào các lỗ rỗng và gắn trên bề mặt đá nhẹ pumice. Các hạt nano TiO_2 phân bố đồng đều trên bề mặt đá nhẹ pumice cho hoạt tính xúc tác cao.

Đánh giá hoạt tính quang xúc tác cho thấy hiệu suất phân hủy 2,4-D đạt >90% đối với hạt có kích thước 1,0–1,5 cm và >70% đối với hạt có kích thước 2,0–2,5 cm sau 250 phút. Nghiên cứu đã chứng minh tín,h khả thi của hệ xúc tác quang nổi TiO_2/Pumice trong xử lý 2,4-D, mở ra hướng phát triển công nghệ xử lý nước thân thiện với môi trường và hiệu quả kinh tế.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ cho nhiệm vụ khoa học và công nghệ mã số NĐT CZ/22/23.

Tài liệu tham khảo

[1] F. Islam, J. Wang, M. A. Farooq, M. S. S. Khan, L. Xu, J. Zhu, M. Zhao, S. Muños, Q. X. Li, W. Zhou, Potential Impact of the Herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid on Human and Ecosystems, Environment International, Vol. 111, 2018, pp. 332-351.

[2] N. R. Zuanazzi, N. D. C. Ghisi, E. C. Oliveira, Analysis of Global Trends and Gaps for Studies about 2,4-D Herbicide Toxicity: A Scientometric Review, Chemosphere, Vol. 241, 2020, pp 125016.

[3] WHO, Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition, 2026.

[4] V. O. Njoku, M. A. Islam, M. Asif, B. H. Hameed, Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by Mesoporous Activated Carbon Prepared from H_3PO_4-activated Langsat Empty Fruit Bunch, Journal of Environmental Management, Vol. 154, 2015, pp. 138-144.

[5] D. Ova, B. Ovez, 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Removal from Aqueous Solutions via Adsorption in the Presence of Biological Contamination, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 1, 2013, pp. 813-821.

[6] N. Gaur, D. Dutta, A. Singh, R. Dubey, D. V. Kamboj, Recent Advances in the Elimination of Persistent Organic Pollutants by Photocatalysis, Frontiers in Environmental Science, Vol. 10, 2022, pp. 872514.

[7] J. O. Tijani, O. O. Fatoba, G. Madzivire, L. F. Petrik, A Review of Combined Advanced Oxidation Technologies for the Removal of Organic Pollutants from Water, Water, Air, and Soil Pollution, Vol. 225, 2014, pp. 2102.

[8] A. Saravanan, V. Deivayanai, P. S. Kumar, G. Rangasamy, R. Hemavathy, T. Harshana, N. Gayathri, K. Alagumalai, A Detailed Review on Advanced Oxidation Process in Treatment of Wastewater: Mechanism, Challenges and Future Outlook, Chemosphere, Vol. 308, 2022, pp. 136524.

[9] J. Iyyappan, B. Gaddala, R. Gnanasekaran, M. Gopinath, D. Yuvaraj, V. Kumar, Critical Review on Wastewater Treatment Using Photo Catalytic Advanced Oxidation Process: Role of Photocatalytic Materials, Reactor Design and Kinetics, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, Vol. 9, 2024, pp. 100599.

[10] W. R. Siah, H. O. Lintang, M. Shamsuddin, L. Yuliati, High Photocatalytic Activity of Mixed Anatase-Rutile Phases on Commercial TiO_2 Nanoparticles, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 107, 2016, pp. 012005.

[11] T. T. H. Nguyen, Investigation of Organic Dye Degradation by TiO_2-Based Photoelectrocatalysis under Visible Light, Master Thesis, Hanoi National University, Vietnam, 2015 (in Vietnamese).

[12] S. Kanan, M. A. Moyet, R. B. Arthur, H. H. Patterson, Recent Advances on TiO_2-based Photocatalysts Toward the Degradation of Pesticides and Major Organic Pollutants from Water Bodies, Catalysis Reviews, Vol. 62, 2020, pp. 1-65.

[13] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, J. C. Juan, Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review, Water Research, Vol. 88, 2016, pp. 428-448.

[14] K. Kato, S. Vaucher, P. Hoffmann, Y. Xin, T. Shirai, A Novel Single-mode Microwave Assisted Synthesis of Metal Oxide as Visible-light Photocatalyst, Materials Letters, Vol. 235, 2019, pp. 125-128.

[15] Z. Xing, J. Zhang, J. Cui, J. Yin, T. Zhao, J. Kuang, Z. Xiu, N. Wan, W. Zhou, Recent Advances in Floating TiO2-based Photocatalysts for Environmental Application, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 225, 2018, pp. 452-467.

[16] S. Mehling, T. Schnabel, M. Dutschke, J. Londong, Floating Immobilized TiO_2 Catalyst for the Solar Photocatalytic Treatment of Micro-pollutants Within the Secondary Effluent of Wastewater Treatment Plants, Water Science and Technology, Vol. 87, 2023, pp. 1082-1095.

[17] E. Falletta, A. Bruni, M. Sartirana, D. C. Boffito, G. Cerrato, A. Giordana, R. Djellabi, E. S. Khatibi, C. L. Bianchi, Solar Light Photoactive Floating Polyaniline/TiO_2 Composites for Water Remediation, Nanomaterials, Vol. 11, 2021, pp. 3071.

[18] R. Ratnawati, E. Enjarlis, Y. A. Husnil, M. Christwardana, S. Slamet, Degradation of Phenol in Pharmaceutical Wastewater Using TiO_2/pumice and O_3/active Carbon, Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis, Vol. 15, 2020, pp. 146-154.

[19] S. J. M. Cárcamo, Y. E. Charris, D. H. Q. Murillo, Fixed-bed Reactor Packed With Pumice-supported TiO_2 for the Treatment of Polluted Water by Solar-driven Photocatalytic Oxidation, Journal of Environmental Science and Health, Part A, Vol. 57, 2022, pp. 667-674.

[20] T. S. Rad, A. Khataee, B. Kayan, D. Kalderis, S. Akay, Synthesis of Pumice-TiO_2 Nanoflakes for Sonocatalytic Degradation of Famotidine, Journal of Cleaner Production, Vol. 202, 2018, pp. 853-862.

[21] T. N. Dung, N. T. T. Mai, L. T. Hong, P. T. Mai, H. D. Chinh, Synthesis and Photocatalytic Performance of Cu_2O/TiO_2 Nanocomposites for Methyl Orange Degradation under Visible Light, Journal of Materials and Construction, Vol. 12, 2022, pp. 37-41 (in Vietnamese).

[22] Slamet, Setiadi, D. Tristantini, E. Kusrini, D. Philo, Simple Methods for Immobilizing Titania Into Pumice for Photodegradation of

Phenol Waste, International Journal of Industrial Chemistry, Vol. 9, 2018, pp. 127-139.

[23] S. Souzanchi, F. Vahabzadeh, S. Fazel, S. N. Hosseini, Performance of an Annular Sieve-Plate Column Photoreactor Using Immobilized TiO_2 on Stainless Steel Support for Phenol Degradation, Chemical Engineering Journal, Vol. 223, 2013, pp. 268-276.

[24] J. R. Utrilla, M. S. Polo, R. O. Pérez, Role of Activated Carbon in the Photocatalytic Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid by the UV/TiO2/activated Carbon System, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 126, 2012, pp. 100-107.

[25] M. Abdennouri, A. Elhalil, M. Farnane, H. Tounsadi, F. Mahjoubi, R. Elmoubarki, M. Sadiq, L. Khamar, A. Galadi, M. Baâlala, Photocatalytic Degradation of 2, 4-D and 2,4-DP Herbicides on Pt/TiO_2 Nanoparticles, Journal of Saudi Chemical Society, Vol. 19, 2015, pp. 485-493.

[26] K. D. Á. Sanchez, O. V. Cuchillo, A. A. Elguezabal, A. C. López, A. H. Gómez, Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid under Visible Light: Effect of Synthesis Route, Materials Chemistry and Physics, Vol. 139, 2013, pp. 423-430.

[27] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, Promoting the Oxidative Removal Rate of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid on Gold-doped WO_3/TiO_2/reduced Graphene Oxide Photocatalysts under UV Light Irradiation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 351, 2018, pp. 69-77.

[28] R. Ebrahimi, M. Mohammadi, A. Maleki, A. Jafari, B. Shahmoradi, R. Rezaee, M. Safari, H. Daraei, O. Giahi, K. Yetilmezsoy, Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Aqueous Solution Using Mn-doped ZnO/graphene Nanocomposite Under LED Radiation, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, Vol. 30, 2020, pp. 923-934.