

Wojciech BARAN¹, Ewa ADAMEK¹, Wojciech BRYLEWSKI¹ i Andrzej SOBCZAK^{1,2}

BADANIE WPLYWU MĘTNOŚCI NA KINETYKĘ PROCESU FOTOKATALITYCZNEGO*

STUDY ON THE EFFECT OF TURBIDITY ON THE PHOTOCATALYTIC PROCESS KINETICS

Abstrakt: Celem pracy było określenie, w jaki sposób zmętnienie naświetlanego roztworu wpływa na szybkość procesu fotokatalitycznej degradacji. W badaniach, jako środek wywołujący zmętnienie, wykorzystano strącony CaCO₃. Substancja ta nie ma właściwości fotokatalitycznych, nie wpływa na potencjał redox oraz nie adsorbuje wzorcowego barwnika Acid Orange 7. Jako fotokatalizatora użyto TiO₂ - anataz firmy Riedel de Haën. Efekty reakcji fotokatalitycznej oceniano na podstawie dekoloryzacji roztworu. Stwierdzono, że szybkość badanego procesu fotokatalitycznego maleje wraz ze wzrostem stężenia zawiesiny CaCO₃. Udowodniono, że jest to spowodowane m.in. przesłanianiem cząstek katalizatora przez zawiesinę. Jednak silnym inhibitorem procesu fotokatalitycznego prowadzonego w obecności anatazu okazał się również supernatant otrzymany z zawiesiny CaCO₃, niezależnie od jej stężenia.

Słowa kluczowe: fotokataliza, TiO₂, oczyszczanie ścieków, mętność

Wstęp

Proces fotokatalitycznej degradacji potencjalnie może być jedną z ważniejszych i zarazem najbardziej skutecznych metod stosowanych do oczyszczania środowiska naturalnego. Z jego pomocą można dokonywać rozkładu substancji toksycznych i opornych na biodegradację [1]. Proces ten wykorzystuje możliwość przetwarzania energii fotonu na energię chemiczną za pomocą różnego rodzaju fotokatalizatorów półprzewodnikowych. Najczęściej proces fotokatalityczny prowadzi się w obecności suspensji lub immobilizowanego TiO₂ [2-4]. Decyduje o tym przede wszystkim jego wysoka aktywność fotokatalityczna, relatywnie niska cena, brak toksyczności, a także stabilność w roztworze wodnym [2-4]. Istnieją jednak naturalne bariery chemiczne i fizyczne, które mogą zmniejszać efektywność procesu fotokatalitycznego i jak dotąd stanowią skuteczną przeszkodę w jego upowszechnieniu. Należą do nich m.in. mały, skuteczny zakres użytecznego promieniowania (w praktyce niemodyfikowany TiO₂ może wykorzystywać promieniowanie o długości fali < 400 nm) oraz mała efektywność metody w przypadku matrycy zawierających duże stężenia substancji organicznych i substancji nieorganicznych o charakterze redukującym [3, 5, 6]. Reakcje fotokatalityczne prowadzone w obecności TiO₂ zaliczane są do reakcji pseudo-pierwszego rzędu. Ich szybkość (r) wyraża się równaniem [1-3]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (1)$$

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 62, email: bw-xxl@wp.pl

² Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

gdzie: C - stężenie substratu, k - obserwowana stała szybkości reakcji fotokatalitycznej pseudo-pierwszego rzędu.

Szybkość reakcji fotokatalitycznej w roztworach rzeczywistych można opisać za pomocą następującego równania [7]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k^* \Theta I_A = k^* \Theta I_0 e^{-l \sum_i \epsilon_i C_i} \quad (2)$$

gdzie: k^* - stała szybkości reakcji fotokatalitycznej, Θ - stopień pokrycia powierzchni fotokatalizatora, I_A - natężenie promieniowania absorbowanego przez fotokatalizator, I_0 - natężenie promieniowania absorbowanego przez reagującą mieszaninę zawierającą fotokatalizator i rozpuszczone substraty o stężeniu C_i i molowym współczynniku adsorpcji ϵ . Zgodnie z prawem Lamberta-Beera, l oznacza długość drogi optycznej.

Istotną przyczyną obniżenia efektywności procesu fotokatalitycznego w rzeczywistych ściekach może być ich mętność, wywoływana przez substancje pochłaniające promieniowanie w sposób nieużyteczny (bez przetworzenia jego energii na energię chemiczną).

Celem pracy było określenie, jaki wpływ na szybkość procesu fotokatalitycznej degradacji ma zmętnienie naświetlanego roztworu. Zamierzano również ustalić, czy obserwowany efekt można opisać za pomocą równania kinetycznego.

Metodyka badań

W badaniach jako modelowy substrat wykorzystywano anionowy barwnik azowy Acid Orange 7 (AO7; Fluka; C.I. 15510) w roztworach wodnych o stężeniu 25; 50 i 100 $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. pH roztworów barwnika wynosiło ~6,5. Stabilizowano je, każdorazowo dodając do badanych próbek 1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ równomolowej mieszaniny zawierającej KH_2PO_4 i K_2HPO_4 (POCH; cz.d.a). Zgodnie z wynikami wcześniej prowadzonych badań, barwnik ten przy pH > 3,5 nie powinien ulegać fotolizie oraz mierzalnej adsorpcji na powierzchni fotokatalizatora [8]. Jako środek wywołujący zmętnienie wykorzystano strącony CaCO_3 (POCH; cz). Substancja ta nie ma właściwości fotokatalitycznych, nie wpływa na potencjał redox oraz nie adsorbuje AO7. Poza tym, przy 366 nm zależność absorbancji (mętność) od zastosowanego stężenia CaCO_3 jest liniowa. Supernatant otrzymywano odwirowując zawiesinę zawierającą CaCO_3 , a następnie rozpuszczając w nim odpowiednie ilości AO7 i fosforanów. Jako fotokatalizatora używano suspensji TiO_2 - anataz (Riedel de Haën; p.a.) w ilości 1 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Reakcje fotochemiczne prowadzono, naświetlając próbki roztworu barwnika w obecności TiO_2 i CaCO_3 . W pojedynczych eksperymentach badano próbki bez dodatku katalizatora oraz w obecności mieszanin TiO_2 z CaCl_2 (POCH; cz.d.a) lub Na_2CO_3 (POCH; cz.d.a). Do naświetlania używano 4 lamp UVA (Philips Actinic BL TL 40 W/10), o maksimum przy 366 nm i natężeniu promieniowania UVA 13,6 W/m^2 oraz VIS 6,0 W/m^2 .

Próbki do analizy pobierano przed naświetlaniem oraz po określonym czasie naświetlania i odwirowywano w wirówce horyzontalnej (20 min; 4000 RPM). Efekty reakcji oceniano na podstawie obniżenia wartości Abs (dekoloryzacji) roztworu AO7

mierzonej przy 480 nm na spektrofotetrze Secomam S-750. Wartość stałej k wyznaczano jako współczynnik kierunkowy funkcji liniowej:

$$\ln \frac{Abs_0}{Abs} = f(t) \quad (3)$$

gdzie t oznacza czas naświetlania.

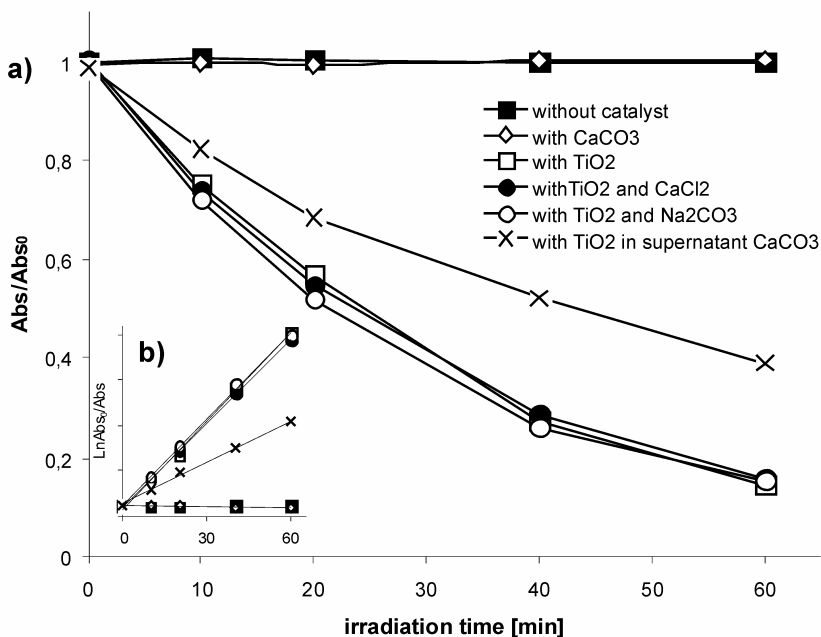
Szybkość początkową reakcji fotochemicznej obliczano ze wzoru:

$$r_0 = kC_0 \quad (4)$$

gdzie C_0 to wyjściowe stężenie barwnika.

Omówienie wyników i dyskusja

W celu określenia, jaki wpływ na uzyskiwane wyniki w planowanym eksperymencie mają inne czynniki niż mętność, badano proces fotolizy oraz fotodekoloryzacji roztworu AO7, oddzielnie w obecności $CaCO_3$ ($1,0 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz TiO_2 ($1,0 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$). Badano także fotodekoloryzację roztworu AO7 w supernatancie otrzymanym z zawiesiny $CaCO_3$ ($6 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz w obecności mieszanin zawierających TiO_2 i $CaCl_2$ ($0,0575 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) lub Na_2CO_3 ($0,0575 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Stężenia obu tych soli wyznaczono na podstawie iloczynu rozpuszczalności $CaCO_3$. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Zmiany Abs roztworu AO7 ($100 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) podczas naświetlania w zależności od składu mieszaniny reakcyjnej (a) oraz przebieg funkcji $\ln Abs_0/Abs = f(t)$ (b)

Fig. 1. The changes of Abs Acid Orange 7 solution ($100 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) during the irradiation depending on the composition of the reaction mixture (a) and the course of the function $\ln Abs_0/Abs = f(t)$ (b)

Potwierdzono, że w badanych roztworach AO7 nie ulega fotolizie oraz fotokatalicznemu rozkładowi w obecności CaCO_3 . Poza tym nie zaobserwowano jego adsorpcji na cząstkach zawiesiny CaCO_3 i TiO_2 przed rozpoczęciem naświetlania. Dekoloryzację roztworu świadcząca o rozkładzie barwnika obserwowano wyłącznie w naświetlanych próbkach zawierających TiO_2 (rys. 1a). Proces ten zachodził zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu (rys. 1b), a na jego przebieg nie miał wpływu dodatek CaCl_2 i Na_2CO_3 . Oznacza to, że jony Ca^{2+} oraz CO_3^{2-} pochodzące z dysocjacji CaCO_3 również nie powinny mieć wpływu na badany proces fotokatalityczny.

Fotokatalityczna dekoloryzacja roztworu AO7 prowadzona w supernatancie otrzymanym po odwirowaniu CaCO_3 zachodziła znacznie wolniej niż w wodzie destylowanej.

Ponieważ zjawisko to nie powinno być spowodowane obecnością jonów Ca^{2+} lub CO_3^{2-} , przypuszczamy, że pozostałe po odwirowaniu śladowe ilości zawieszonych nanocząstek CaCO_3 mogły doprowadzić do mechanicznego zatkania nanoporów TiO_2 i w ten sposób obniżenia jego aktywności fotokatalitycznej.

Aby wyeliminować ewentualny wpływ supernatantu na wyznaczoną zależność pomiędzy mętnością roztworu a szybkością jego fotodekoloryzacji, zbadano, jaki wpływ na reakcję fotokatalityczną ma ilość CaCO_3 użytego do przygotowania supernatantu. Rezultat tego eksperymentu przedstawiono na rysunku 2a.

Stwierdzono, że supernatant otrzymany z zawiesiny CaCO_3 w każdym badanym przypadku spowalniał szybkość rozkładu AO7, jednak efekt ten był stały, niezależny od użytej ilości CaCO_3 . Zatem ewentualne różnice szybkości reakcji obserwowane dla mieszanin zawierających różne ilości CaCO_3 najprawdopodobniej były spowodowane zmianą mętności.

W celu określenia, jaki wpływ na szybkość procesu fotokatalitycznego ma mętność naświetlanych próbek, badano proces fotodekoloryzacji roztworu AO7 przy trzech stężeniach wyjściowych (100, 50 i 25 $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Stężenia CaCO_3 zmieniano w zakresie od 0,25 do 8,0 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Absorbancja zawiesin CaCO_3 mierzona przy 366 nm zwiększała się odpowiednio od 0,0668 do 2,497. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunku 2a. W każdym przypadku zwiększanie ilości CaCO_3 powodowało hamowanie szybkości procesu fotokatalitycznego.

Zgodnie z prawem Lamberta-Beera, równanie (2) można przekształcić do następującej postaci:

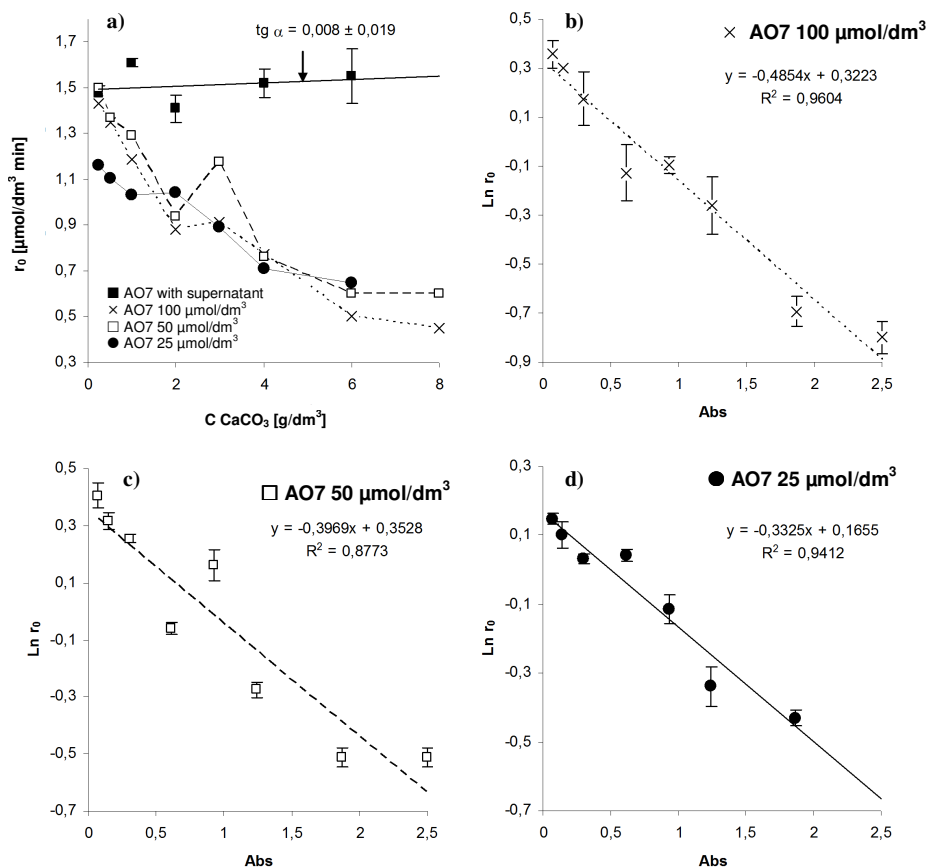
$$r = -\frac{dC}{dt} = k^* \Theta I_A = k^* \Theta I_0 e^{-bAbs} \quad (5)$$

gdzie b oznacza stały współczynnik proporcjonalności.

Dla stałego stężenia substratu iloczyn $k^* \Theta I_0$ jest wielkością stałą. Dlatego, gdy część promieniowania o natężeniu I_0 jest w sposób nieefektywny fotochemicznie absorbowana przez zawiesinę, powinna być spełniona funkcja liniowa:

$$\ln r_0 = f(Abs_{366nm}) \quad (6)$$

Wartość Abs_{366nm} jest miarą promieniowania absorbowanego przez cząstki zawiesiny (mętnością) proporcjonalną do ich stężenia. Na rysunkach 2b-d przedstawiono przebiegi zależności $\ln r_0$ od wartości Abs_{366nm} powodowanej wyłącznie dodatkiem zawiesiny CaCO_3 .



Rys. 2. Wpływ stężenia CaCO_3 (a) w zawieszynie i supernatancie oraz wartości Abs mierzonej w naświetlanej zawieszynie przy 366 nm (b, c, d) na szybkość fotokatalitycznej dekoloryzacji AO7

Fig. 2. The effect of the CaCO_3 (a) concentration in the suspension and in the supernatant, and the Abs values measured at 366 nm in irradiated suspension (b, c, d) on the rate of AO7 photocatalytic decoloration

W każdym z analizowanych przypadków można wyznaczyć ujemną zależność liniową pomiędzy wartością Abs_{366nm} naświetlanego roztworu a logarytmem szybkości fotokatalitycznej dekoloryzacji zawartego w nim barwnika. Stanowi to potwierdzenie tezy, że przesłanianie cząstek katalizatora przez nieaktywne fotochemicznie cząstki zawiesiny jest jedną z istotnych przyczyn obniżenia efektywności procesu fotokatalitycznego. Fakt ten ma duże znaczenie praktyczne, ponieważ rzeczywiste, surowe ścieki często charakteryzuje wysoka mętność. W konsekwencji może to oznaczać, że w przypadku wykorzystania procesu fotokatalitycznego do ich oczyszczania osiągnane będą bardzo niskie wydajności. Z drugiej strony zastosowanie prostego i niekosztownego etapu sedymentacji lub flokulacji poprzedzającej proces fotokatalityczny w znacznym stopniu powinno poprawić jego efektywność.

Opisane wyżej zjawisko może również stanowić pomoc w interpretacji wyników eksperymentów opisanych przez Shona i in. [6]. Badacze ci uzyskali znaczny wzrost efektywności procesu fotokatalitycznego oczyszczania ścieków, poprzedzając ten proces flokulacją.

Wnioski

Istotny, negatywny wpływ na przebieg procesu fotodekoloryzacji roztworu AO7 w obecności TiO_2 miały nieznanne składniki supernatantu otrzymanego z zawiesiny CaCO_3 , jednak efekt ten był niezależny od użytej ilości CaCO_3 . Równie istotne obniżenie szybkości reakcji fotokatalitycznej było powodowane przez wzrost mętności naświetlanej mieszaniny. Udowodniono, że przyczyną tego zjawiska było przede wszystkim przesłanianie katalizatora przez nieaktywne fotochemicznie cząstki zawiesiny.

Literatura

- [1] Robert D, Malato S. *Sci Total Environ.* 2002;291:85-97. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)01094-4.
- [2] Carp O, Huisman CL, Reller A. *Progress Solid State Chem.* 2004;32:33-177. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.
- [3] Herrmann JM. *Topics Catalysis.* 2005;34:49-65. DOI: 10.1007/s11244-005-3788-2.
- [4] Nakata K, Ochiai T, Murakami T, Fujishima A. *Electrochim Acta.* 2012. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.03.035.
- [5] Baran W, Makowski A, Wardas W. *Inż Ochr Środow.* 2003;6:75-85.
- [6] Shona HK, Vigneswaran S, Ngo HH, Kim J-H, Kandasamy J. *Separation Purification Technol.* 2007;56: 388-391. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.04.023.
- [7] Adamek E, Ziemiańska J, Lipska I, Makowski A, Sobczak A, Baran W. *Physicochem Probl Mineral Process.* 2010;45:5-14.
- [8] Baran W, Adamek E, Makowski A. *Chem Eng J.* 2008;145:242-248. DOI: 10.1016/j.cej.2008.04.021.

STUDY ON THE EFFECT OF TURBIDITY ON THE PHOTOCATALYTIC PROCESS KINETICS

¹ Department of General and Inorganic Chemistry, Medical University of Silesia, Sosnowiec

² Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

Abstract: The purpose of this study was to determine the effect of turbidity of irradiated solution on the photocatalytic degradation rate of organic pollutants in aqueous solutions. In the experiments, the precipitated CaCO_3 was used as a clouding agent. This substance has no photocatalytic properties, does not affect the red-ox potential and does not adsorb the model dye, namely Acid Orange 7. TiO_2 - anatase from Riedel-de Haën was used as photocatalyst. The results of photocatalytic reaction were assessed by the discoloration of the solution. It was found that the photocatalytic process rate decreased with increasing concentration of the CaCO_3 suspension. It is evidence that the suspended particles screen the photocatalyst surface. Additionally, a strong inhibitor of photocatalytic process carried out in the presence of anatase was the supernatant obtained from CaCO_3 suspension, regardless of its concentration.

Keywords: photocatalysis, TiO_2 , wastewater treatment, turbidity