

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

NGUYỄN THỊ KIM GIANG

**NGHIÊN CỨU PHÁT TRIỂN CÁC HỆ XÚC TÁC HOẠT HÓA TÁC
NHÂN CHỨA OXY (O_2 , H_2O_2 VÀ CÁC PEROXY) NHẪM XỬ LÝ
CÁC CHẤT MÀU TRONG NƯỚC THẢI CÔNG NGHIỆP**

**Chuyên ngành : HÓA MÔI TRƯỜNG
Mã số : 9440112.05**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2020

Công trình được hoàn thành tại:
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS Cao Thế Hà

Phản biện:

.....

Phản biện:

.....

Phản biện:

.....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia chấm
luận án tiến sĩ họp tại
vào hồi giờ ngày tháng năm 20...

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam

- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC

1. Nguyễn Thị Kim Giang, Trần Thị Hải Yến, Nguyễn Hữu Thọ, Nguyễn Thị Hiền, Cao Thế Hà, Lê Văn Chiề, Vũ Ngọc Duy, “Động học hình thành CH_3COOH từ phản ứng $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ trong sự có mặt của ion H^+ ”, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, Tập 34, Số 2 (2018) 91-95.
2. Nguyễn Thị Kim Giang, Cao Thế Hà, Vũ Ngọc Duy, “Catalytic effect of Cobalt(II) ion in the reaction between Peracetic acid and Reactive Blue 19”, *Tạp chí Hóa học*, Tập 56, Số 3E₁₂, (2018) 105-109.
3. Nguyễn Thị Kim Giang, Cao Thế Hà, Vũ Ngọc Duy, “The Kinetic of Decolorizing Reactive Orange 122 (RO122) by Peracetic Acid in the Presence of Metal Ions and UV Light”, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, Vol. 35, No. 3, (2019) 1-6.

1. Tính cấp thiết của luận án

Dệt may được coi là một trong những ngành xuất khẩu chính của Việt Nam. Tuy nhiên, dệt may lại là ngành có nhiều tác động xấu đến môi trường. Trong đó, công đoạn nhuộm và hoàn tất vải có khả năng gây ra ô nhiễm cao do tiêu thụ nhiều nước, sử dụng các loại thuốc nhuộm bền và nhiều loại hóa chất khác. Hàng năm, toàn ngành dệt may thải ra môi trường trung bình khoảng 70 triệu m³ nước thải, trong đó, mới có khoảng 45% tổng số lượng nước thải đã qua xử lý (tuy vậy mức độ xử lý vẫn chưa triệt để), số còn lại thải thẳng ra cống thoát nước hoặc mương thoát. Ngân hàng Thế giới ước tính, mỗi năm, dệt nhuộm sử dụng 1/4 lượng hóa chất toàn thế giới và thải ra 1/5 lượng nước ô nhiễm toàn cầu. Đây chính là nguồn ô nhiễm nguy hại chứa độc tố có thể tiêu diệt thủy sinh vật và ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người. Vì vậy, việc tìm ra phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm đạt hiệu quả cao, chi phí thấp, thân thiện với môi trường là điều vô cùng cấp bách.

Phần lớn thuốc nhuộm được tổng hợp từ các hợp chất hữu cơ có phân tử lượng khá lớn, chứa nhiều vòng thơm, nhiều nhóm chức khác nhau nên đều không dễ dàng phân hủy được bằng phương pháp sinh học. Nhiều phương pháp xử lý đã được nghiên cứu và ứng dụng như hấp phụ, keo tụ-tạo bông kết hợp lọc, oxi hoá hoá học, điện hoá, oxi hoá tiên tiến, các phương pháp vi sinh... nhưng không phải lúc nào cũng đạt tiêu chuẩn thải và hiệu quả kinh tế.

Thông qua tổng quan tài liệu về công nghệ xử lý môi trường, tôi nhận thấy rằng các hệ xử lý dựa trên nguyên lý tạo gốc tự do mới có khả năng phá hủy nhanh cấu trúc bền của các phân tử chất màu. Trong đó, hoạt hóa các tác nhân chứa ôxy là phương pháp dễ thực hiện và có tiềm năng ứng dụng ở quy mô lớn. Vì vậy, tôi lựa chọn đề tài nghiên cứu *“Nghiên cứu phát triển các hệ xúc tác hoạt hóa tác nhân chứa oxy (O₂, H₂O₂ và các peroxy) nhằm xử lý các chất màu trong nước thải công nghiệp”*.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Mục tiêu nghiên cứu của luận án là đánh giá hoạt tính khử màu thuốc nhuộm công nghiệp của peroxy, làm tiền đề để phát triển công

nghe xử lý màu trong nước thải dệt nhuộm nói riêng và các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học trong nước thải nói chung bằng tác nhân chứa peroxy tại Việt Nam.

3. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

Đối tượng nghiên cứu chính của luận án gồm: tác nhân khử màu là Peracetic Acid (PAA), đối tượng được xử lý là dung dịch thuốc nhuộm hoạt tính tổng hợp.

Peracetic acid có hoạt tính cao nên khó bảo quản và không bền. Việc điều chế peracetic acid tại chỗ là một giải pháp để khắc phục vấn đề này. Các thông tin về tốc độ hình thành cũng như phân hủy trong dung dịch của PAA là rất cần thiết. Do đó, luận án này định hướng các **nội dung** nghiên cứu bao gồm:

(1) Nghiên cứu động học hình thành Peracetic Acid từ phản ứng giữa Acetic Acid và hidro peroxit ở các môi trường pH khác nhau; xây dựng mô hình động học (xác định hằng số tốc độ phản ứng, bậc phản ứng) giúp dự đoán nồng độ PAA hình thành theo thời gian.

(2) Nghiên cứu độ bền của PAA ở các môi trường pH khác nhau, nhằm lựa chọn pH tối ưu khi ứng dụng.

(3) Khảo sát khả năng làm mất màu Reactive Blue 19 (RB19), Reactive Orange 122 (RO 122), Methylene Blue (MB) khi sử dụng PAA khi thay đổi các điều kiện như pH, sự có mặt của xúc tác ion kim loại, ảnh hưởng nồng độ xúc tác, sự có mặt của ánh sáng; xây dựng mô hình động học quá trình khử màu.

4. Đóng góp mới của đề tài

(1) Định lượng được sự hình thành PAA trong điều kiện có xúc tác H^+ . Đây là thông tin hữu ích giúp điều chế PAA tại chỗ khi sử dụng.

(2) Xây dựng mô hình động học hình thành PAA và xác định bậc phản ứng của H_2O_2 là 1.

(3) Tìm được Co^{2+} là xúc tác hiệu quả cho quá trình khử màu bằng PAA, đồng thời tìm ra quy luật ảnh hưởng của pH đến tốc độ phản ứng.

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

Chương này trình bày tổng quan những vấn đề sau:

- 1.1. Hiện trạng môi trường Việt Nam và vai trò của ngành dệt nhuộm đối với sự phát triển kinh tế.
- 1.2. Phân loại thuốc nhuộm, đặc tính thuốc nhuộm cũng như độc tính với môi trường.
- 1.3. Các phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm: Phương pháp keo tụ, Phương pháp hấp phụ, Phương pháp lọc màng, Phương pháp sinh học, Phương pháp điện hóa, Phương pháp oxy hóa khử hóa học, Các phương pháp Oxy hóa tiên tiến (Advanced Oxidation Processes - AOPs), Các phương pháp nâng cao trên cơ sở Ozon và UV, Các hệ Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) và hệ kiểu Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$)
- 1.4. Giới thiệu về Peracetic Acid (PAA): các đặc trưng vật lý và hóa học, phương pháp tổng hợp cũng như công dụng, tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước

CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.2. Hóa chất, thiết bị

2.2.1. Hóa chất

- Các chất màu sử dụng thử nghiệm: Reactive Blue 19 (RB19), Reactive Orange 122 (RO122) và Methylene Blue (MB).

Các hóa chất sử dụng khác bao gồm: Acetic Acid (CH_3COOH), Hydrogen peroxide (H_2O_2) 30%, Kali iodua (KI), Ethandiol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), Natri thiosunfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, MnSO_4 và $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , NaOH (Các hóa chất này đều có độ tinh khiết phân tích)

2.2.2. Thiết bị

Máy quang phổ từ ngoại khả kiến UV–VIS Biochrome S60, Máy khuấy từ gia nhiệt, Cân điện tử ($\pm 0,0001\text{g}$), Máy đo pH, Lab 850, SI Analytics, Hệ thống điều nhiệt, Hệ phản ứng quang hóa

2.3. Quy trình và phương pháp thí nghiệm

Điều chế PAA

PAA được điều chế bằng cách cho Acetic Acid 99,5%

($d=1,05\text{g/cm}^3$) phản ứng với H_2O_2 30% ($d= 1,11\text{g/cm}^3$) ở các tỉ lệ thể tích khác nhau trong môi trường axit ở nhiệt độ phòng $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Sự hình thành PAA được xác định bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân ($^1\text{H NMR}$) và chuẩn độ.

Quy trình phân tích PAA

PAA được xác định bằng phương pháp chuẩn độ i-ốt: ban đầu PAA được cho phản ứng với KI để sinh ra I_2 . I_2 sinh ra được chuẩn độ bằng thio-sulphat với chỉ thị hồ tinh bột. Để loại trừ ảnh hưởng của H_2O_2 còn lại, phép chuẩn độ được thực hiện ở nhiệt độ $< -10^\circ\text{C}$. Ảnh hưởng của H_2O_2 được xác định $< 1\%$.

Nghiên cứu sự hình thành và phân hủy PAA

Các thí nghiệm được thực hiện trong bình phản ứng có kiểm soát nồng độ ban đầu các chất, pH và nhiệt độ. Diễn biến quá trình được theo dõi thông qua phân tích PAA còn lại. Mô hình động học phản ứng được đưa ra, trong đó bậc phản ứng và hằng số tốc độ được xác định từ số liệu thực nghiệm thông qua phương pháp tuyến tính hóa mô hình.

Nghiên cứu khả năng phản ứng của PAA với các chất màu

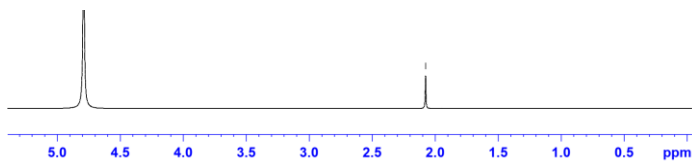
Các thí nghiệm được thực hiện trong bình phản ứng. Các yếu tố ảnh hưởng được khảo sát gồm sự có mặt của xúc tác là ion kim loại, pH, nồng độ xúc tác, nồng độ PAA, sự có mặt của tia UV. Diễn biến các quá trình được theo dõi thông qua đo hấp thụ ánh sáng ở bước sóng đặc trưng của các chất màu. Mô hình động học khử màu được đưa ra và xác định bậc cũng như hằng số tốc độ phản ứng. Ngoài ra, khả năng phá vỡ cấu trúc vòng của màu còn được theo dõi thông qua phổ hấp thụ UV.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

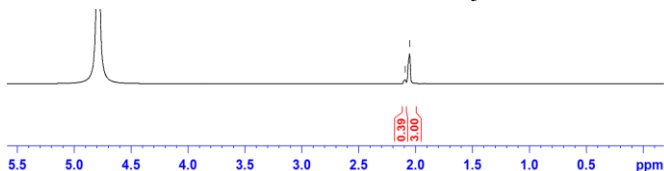
3.1. Sự hình thành PAA

3.1.1. Nhận biết PAA

PAA tạo thành dễ dàng được nhận biết bằng mùi hăng đặc trưng của sản phẩm. Trong nghiên cứu này, PAA sinh ra cũng được kiểm chứng bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H NMR}$. Kết quả đo $^1\text{H NMR}$ của các dung dịch CH_3COOH và PAA như trên hình 3.1 và 3.2.



Hình 3.1. Phổ ^1H NMR của CH_3COOH



Hình 3.2. Phổ ^1H NMR của CH_3COOOH

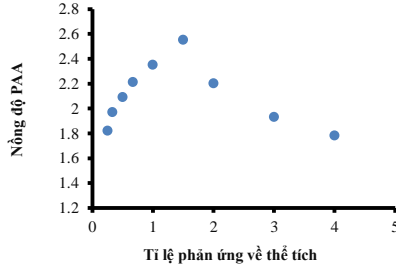
Hình 3.1 thể hiện CH_3COOH có 2 pick đặc trưng ở vị trí 2,06 ppm (nhóm CH_3 -) và 4,8 ppm (nhóm OH). Trong khi đó, hình 3.2 cho thấy 2 pick cạnh nhau ở vị trí 2,05 và 2,09 ppm. Nguyên nhân của sự xuất hiện này là do phân tử PAA hình thành có tín hiệu ^1H NMR (CH_3 -) dịch chuyển một chút so với ^1H NMR (CH_3 -) của CH_3COOH . Sự hình thành PAA còn được xác định thông qua phép chuẩn độ như được trình bày trong các phần tiếp theo.

3.1.2. Đánh giá ảnh hưởng của H_2O_2 đến quy trình phân tích PAA

Sự tồn tại của H_2O_2 trong dung dịch có thể phản ứng với I làm sai lệch kết quả phân tích PAA. Tác động này được loại trừ bằng cách hạ nhiệt độ các dung dịch chuẩn độ xuống dưới -10°C . Để đánh giá mức độ ảnh hưởng, dung dịch H_2O_2 có nồng độ tương đương H_2O_2 trong dung dịch PAA được chuẩn độ độc lập để xác định lượng I_2 sinh ra do phản ứng $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}$. Kết quả cho thấy rằng lượng thiosulfate tiêu thụ do H_2O_2 nhỏ hơn nhiều so với lượng tiêu thụ khi chuẩn PAA (< 1%) nên có thể bỏ qua sai số do H_2O_2 đến kết quả phân tích PAA.

3.1.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ đến hàm lượng PAA hình thành

Nồng độ PAA hình thành được khảo sát khi thay đổi tỉ lệ thể tích $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ từ 1:4 đến 4:1. Các hỗn hợp phản ứng được để ổn định sau 24 giờ trong điều kiện có mặt H^+ với nồng độ 0,1 M. Các số liệu phân tích được trình bày trong hình 3.3:

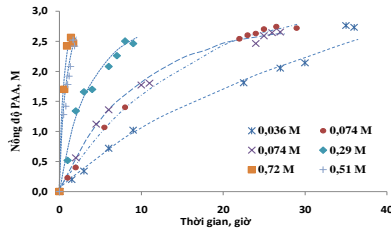


Hình 3.3. Nồng độ PAA hình thành ở các tỉ lệ thể tích $CH_3COOH : H_2O_2$ khác nhau

Tỉ lệ thể tích $CH_3COOH : H_2O_2 = 1,5:1$ cho nồng độ PAA hình thành là cao nhất. Vì vậy, các quá trình nghiên cứu sau này PAA được tổng hợp theo tỉ lệ này.

3.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ H^+

Ảnh hưởng của nồng độ H^+ đến tốc độ hình thành PAA được khảo sát trong khoảng nồng độ 0,036 M đến 0,722 M bằng cách sử dụng H_2SO_4 .



Hình 3.4. Nồng độ PAA hình thành theo thời gian ở các nồng độ axit khác nhau

Biến thiên nồng độ PAA theo thời gian cho thấy: tốc độ hình thành PAA trong phản ứng tăng dần khi tăng nồng độ H^+ . Hiện tượng này là do H^+ đóng vai trò làm xúc tác cho sự hình thành PAA trong phản ứng như đã được công bố trước đây. Nồng độ PAA hình thành đều đạt đến giá trị cân bằng khoảng 2,6 M. Thời gian đạt cân bằng khoảng 36 giờ nếu sử dụng H^+ ở nồng độ 0,036 M và rút ngắn xuống còn 1 giờ khi tăng nồng độ H^+ lên 0,722 M. Đây là thông số rất quan trọng cho quá trình điều chế PAA tại chỗ.

Từ các thông tin nồng độ đầu các chất phản ứng và nồng độ PAA khi cân bằng, hằng số cân bằng tạo PAA (K_{cb}) có thể được tính toán như sau:

$$K_{cb} = \frac{[CH_3COOOH]_{cb} \cdot [H_2O]}{[CH_3COOH]_{cb} \cdot [H_2O_2]_{cb}}$$

Kết quả tính toán cho giá trị trung bình $K_{cb} = 4,04$

3.1.5. Mô hình động học phản ứng

Phương trình tốc độ (v_1) của phản ứng hình thành PAA từ CH_3COOH và H_2O_2 với sự có mặt của H^+ làm xúc tác có thể được viết ở dạng tổng quát như sau: $v_1 = k_1[CH_3COOH]^{n1}[H_2O_2]^{n2}[H^+]^{n3}$ (3.1)

Trong đó: k_1 là hằng số tốc độ phản ứng; $n1, n2, n3$ là bậc phản ứng của $CH_3COOH, H_2O_2,$ và H^+ .

CH_3COOH trong hỗn hợp có nồng độ 10,5 M nên rất dư so với lượng PAA tạo thành (hay lượng H_2O_2 chuyển hóa). Vì vậy, nồng độ CH_3COOH trong biểu thức tốc độ được coi không đổi trong quá trình phản ứng đồng thời nồng độ H^+ không thay đổi. Do đó công thức (3.2) có thể được viết thành:

$$v_1 = k_1'[H_2O_2]^{n2} \quad (3.2)$$

$$\text{với: } k_1' = k_1[CH_3COOH]^{n1}[H^+]^{n3} \quad (3.3)$$

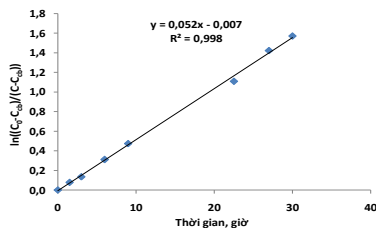
Ngoài phản ứng hình thành còn có phản ứng phân hủy PAA theo chiều nghịch của phản ứng (3.1). Tốc độ của phản ứng nghịch (v_{-1}) chỉ phụ thuộc vào nồng độ PAA (nồng độ nước lớn hơn nhiều nên được coi không đổi):

$$v_{-1} = k_{-1}'[CH_3COOOH]^{n4} \quad (3.4)$$

$$\text{hay } v_{-1} = k_{-1}'([H_2O_2]_o - [H_2O_2])^{n4} \quad (3.5)$$

3.1.5.1. Bậc phản ứng của H_2O_2

Các kết quả xử lý số liệu và vẽ đồ thị cho thấy các đồ thị biểu diễn $\ln(C_o - C_{cb}) / (C - C_{cb})$ theo t đều cho đường thẳng (như minh họa hình 3.5) nên có thể kết luận $n2 = n4 = 1$, đồng thời từ độ dốc của các đường thẳng này, ta xác định được tổng ($k_1' + k_{-1}'$) cho từng nồng độ axit.



Hình 3.5. Sự phụ thuộc $\ln(C_0 - C_{cb})/(C - C_{cb})$ theo t với $[H^+] = 0,036 M$

Bảng 3.1. Giá trị tính toán các hằng số động học $k_1' + k_{-1}'$

TT	$[H^+], M$	$k_1' + k_{-1}', \text{giờ}^{-1}$	$k_1', \text{giờ}^{-1}$
1	0,036	0,05	0,04
2	0,074	0,13	0,10
3	0,074	0,10	0,08
4	0,292	0,26	0,21
5	0,508	1,08	0,87
6	0,722	2,15	1,72

* thí nghiệm với $[H^+] = 0,074M$ được lặp lại

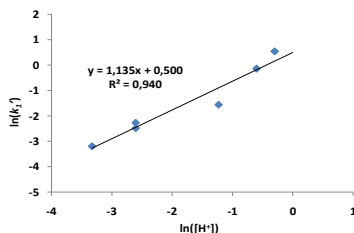
3.1.5.2. Bậc phản ứng của H^+

Khi tiến hành phản ứng ở nồng độ CH_3COOH không đổi, phương trình (3.4) được biến đổi thành:

$$\ln(k_1') = \ln(k_1[CH_3COOH]^{n3}) + n3\ln([H^+])$$

$$= A + n3\ln([H^+]) \text{ với } A \text{ không thay đổi.}$$

bậc phản ứng của H^+ ($n3$) chính là độ dốc của phương trình đường thẳng biểu diễn sự phụ thuộc $\ln(k_1')$ theo $\ln([H^+])$.

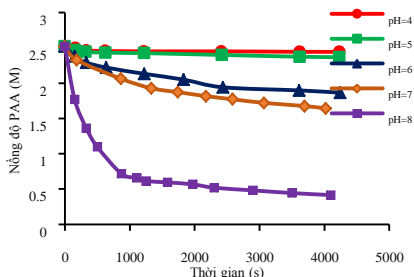


Hình 3.6. Sự phụ thuộc $\ln(k_1')$ theo $\ln([H^+])$

Kết quả từ hình 3.6 cho thấy $n_3 = 1,135$ nên có thể kết luận bậc phản ứng của ion H^+ là 1.

3.2. Khảo sát sự phân hủy của PAA tại các pH khác nhau

Biến thiên nồng độ PAA theo thời gian ở các giá trị pH = 4; 5; 6; 7 và 8 được trình bày trên hình 3.7

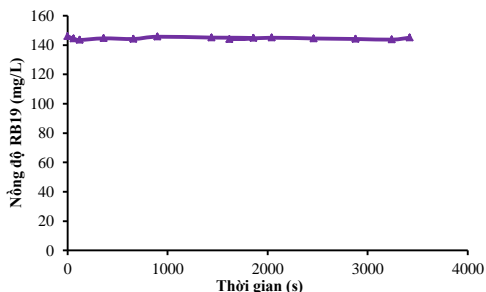


Hình 3.7. Sự thay đổi nồng độ PAA theo thời gian khi ở các pH

Kết quả cho thấy nồng độ PAA giảm theo thời gian trong dung dịch. Tốc độ phân hủy nhanh hơn ở pH cao. Hiện tượng này được giải thích là do phản ứng tự phân hủy trong điều kiện không có xúc tác, như đã được trình bày bởi các nhóm tác giả Koubek và Yuan. Koubek và Yuan đề xuất phản ứng cơ chế phân hủy tự phát PAA trong pH phạm vi 5,9–10,2. Họ đề xuất rằng anion peracetic đóng vai trò là nucleophile và vị trí electrophin là cacbon carbonyl chứ không phải peroxidic oxy. Một số nghiên cứu khác về sự phân hủy tự phát của các peracid khác nhau cho thấy tốc độ biến mất của tổng số peracid ($RCOOH$) là bậc nhất đối với nồng độ của anion peracid ($RCOO^-$), và tốc độ phân hủy đạt cực đại khi pH là bằng pKa của peracid. Do đó, anion peracid là một gốc quan trọng gây ra sự phân hủy tự phát. Khi pH tăng, tỉ lệ tồn tại ở dạng anion tăng, do đó tốc độ phản ứng tăng theo.

3.3. Khả năng khử màu của H_2O_2

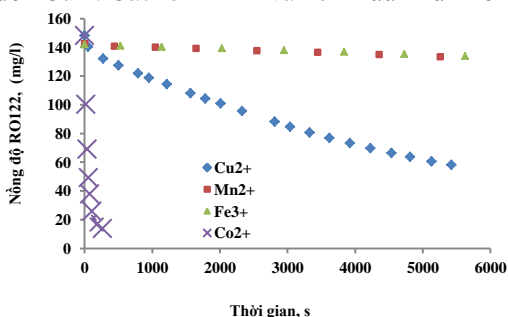
Các kết quả thu được cho thấy nồng độ các chất màu RB19, RO122, MB gần như không thay đổi (Hình 3.8 trình bày biến thiên RB19 trong thí nghiệm). Hay nói cách khác, H_2O_2 trong điều kiện nghiên cứu không phản ứng với các chất màu. Do vậy, có thể bỏ qua ảnh hưởng của H_2O_2 khi đánh giá hoạt tính của dung dịch PAA.



Hình 3.8 Biến thiên nồng độ RB19 trong phản ứng với H_2O_2 ở pH = 6

3.4. Hoạt tính xúc tác của ion kim loại trong phản ứng của PAA

Hình 3.9 trình bày diễn biến nồng độ chất màu RO122 theo thời gian khi phản ứng với PAA trong sự có mặt của từng ion kim loại. Kết quả cho thấy ở cùng nồng độ, ion Co^{2+} thể hiện hoạt tính xúc tác cao nhất, sau đó đến Cu^{2+} . Các ion Mn^{2+} và Fe^{3+} hầu như không có hiệu quả.



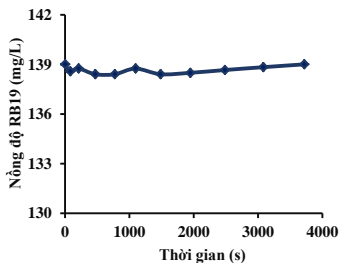
Hình 3.9. Biến thiên nồng độ màu RO122 khi phản ứng với PAA trong sự có mặt của các ion kim loại khác nhau

Do trong dung dịch PAA còn H_2O_2 , để khẳng định hiệu quả xử lý là bởi hoạt tính của PAA khi có mặt xúc tác ion kim loại, khả năng xử lý 3 chất màu RB19, RO122 và MB của hệ $H_2O_2 + Co^{2+}$ được thực hiện với các điều kiện như sau:

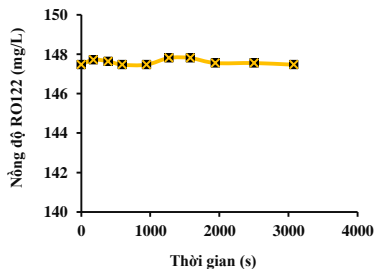
Bảng 3.2. Điều kiện đánh giá khả năng phản ứng của $H_2O_2 + Co^{2+}$

Thể tích phản ứng, mL	pH	$[H_2O_2]$, M	Co^{2+} , mM	Nồng độ màu, mg/L
250ml	6	0,1	0,01	RB19 = 150 RO122 = 150 MB = 8

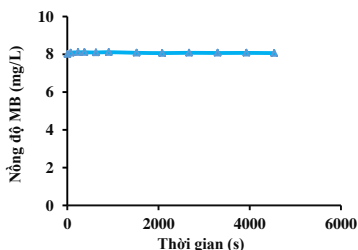
Kết quả theo dõi diễn biến nồng độ các chất mà theo thời gian được trình bày trên các hình 3.10a, 3.10b và 3.10c.



Hình 3.10a. Biến thiên nồng độ RB19 trong phản ứng với hệ $H_2O_2 + Co^{2+}$



Hình 3.10b. Biến thiên nồng độ RO122 trong phản ứng với hệ $H_2O_2 + Co^{2+}$



Hình 3.10c. Biến thiên nồng độ MB trong phản ứng với hệ $H_2O_2 + Co^{2+}$

Các kết quả thu được cho thấy rằng, trong điều kiện có Co^{2+} với nồng độ 0,01mM ở pH = 6, H_2O_2 không phản ứng với các chất màu. Như vậy, Co^{2+} hầu như không hoạt hóa H_2O_2 mặc dù về mặt lý thuyết có thể tạo ra gốc như sau:



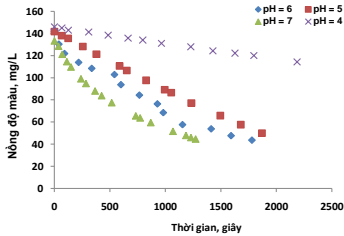
Tuy nhiên, khả năng sinh ra gốc từ phản ứng này rất kém như đã được tác giả Tan Mao tổng kết[1A]. Nguyên nhân của hiện tượng này được các tác giả giải thích là do thế oxi hóa khử $Co^{3+}/Co^{2+} = +1.84 V$.

3.5. Đánh giá khả năng xử lý chất màu của PAA

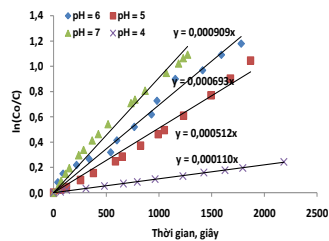
3.5.1. Chất màu RB19

3.5.1.1. Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH đến khả năng khử màu RB19 được thực hiện ở giá trị pH là 4,0; 5,0; 6,0; và 7,0 khi cố định nồng độ Co^{2+} là 0,1 mg/L. Hình 3.11 biểu diễn các kết quả đo biến thiên nồng độ theo thời gian.

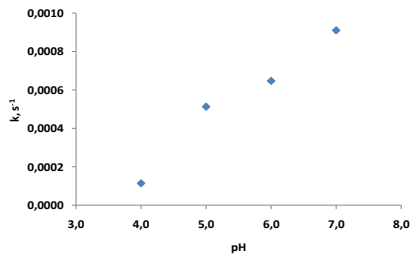


Hình 3.11. Biến thiên nồng độ RB19 theo thời gian trong các thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của pH



Hình 3.12. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C)$ vào thời gian (t)

Có thể thấy, pH có ảnh hưởng rõ rệt đến tốc độ mất màu. Hoạt tính tăng khi tăng pH. Điều này nói lên rằng dạng phân li của PAA có hoạt tính lớn hơn dạng không phân li. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C)$ vào thời gian (t) cho từng thí nghiệm được trình bày trên hình 3.12. Các trường hợp đều cho sự phụ thuộc tuyến tính. Như vậy bậc phản ứng của RB19 bằng 1 (như được trình bày trong mô hình động học), khi thay đổi pH trong khoảng 4 ÷ 7. Hằng số k' ứng với các giá trị pH được xác định từ độ dốc của các đường biểu diễn sự phụ thuộc $\ln(C_0/C)$ theo thời gian (t) trên hình 3.12. Các giá trị k' được trình bày trên hình 3.13.



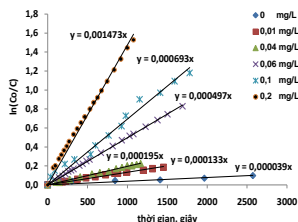
Hình 3.13. Hằng số tốc độ k' ứng với các giá trị pH

3.5.1.2. Ảnh hưởng nồng độ xúc tác Co^{2+}

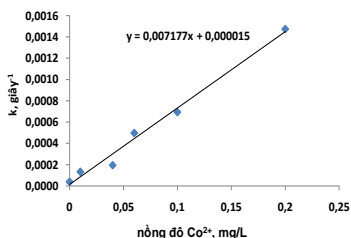
Phản ứng làm mất RB19 bởi PAA được thực hiện ở nhiệt độ

phòng $25 \pm 1^\circ\text{C}$ với thể tích phản ứng là 500 mL có khuấy từ. Nồng độ màu ban đầu trong các thí nghiệm khoảng 150 mg/L (hay 0,24 mM). Nồng độ PAA dư = 2,5 mM. Nồng độ Co^{2+} trong khoảng 0,01 đến 0,2 mg/L.

Từ biến thiên nồng độ RB19 theo thời gian ứng với mỗi nồng độ xúc tác, ta tính được $\ln(C_0/C)$. Sự phụ thuộc của $\ln(C_0/C)$ theo thời gian (t) được trình bày trên hình 3.14.



Hình 3.14. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C)$ vào thời gian (t) ứng với các nồng độ Co^{2+} khác nhau



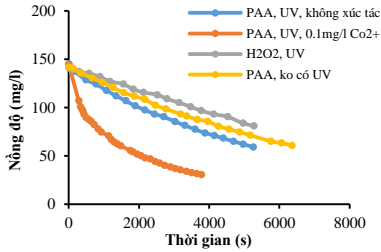
Hình 3.15. Sự phụ thuộc k' vào nồng độ Co^{2+}

Hình 3.14 cho thấy trong cả 6 thí nghiệm $\ln(C_0/C)$ đều phụ thuộc tuyến tính vào t. Cũng tương tự như kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH, bậc phản ứng của RB19 (n1) bằng 1 trong các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ xúc tác. Khi tăng nồng độ Co^{2+} độ dốc của đường biểu diễn (hay giá trị k') tăng. Các số liệu thu được đã chỉ ra rằng PAA khử màu rất tốt với bậc phản ứng của RB19 là 1. Ion Co^{2+} thể hiện hoạt tính hoạt tính xúc tác rõ rệt trong khoảng nồng độ $0 \div 0,2$ mg/L.

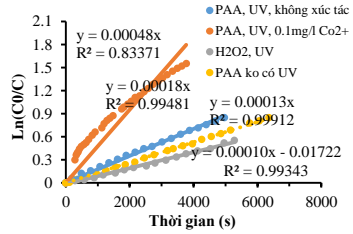
3.5.1.3. Đánh giá khả năng xử lý màu của UV+PAA

Để sáng tỏ vai trò của tia UV trong phản ứng PAA + RB19, biến thiên RB19 trong 4 thí nghiệm độc lập được khảo sát gồm: (1) RB19 + H_2O_2 + UV, (2) RB19 + PAA, (3) RB19 + PAA + UV, (4) RB19 + PAA + Co^{2+} + UV

Các điều kiện khác của thí nghiệm giống nhau (pH, nhiệt độ, nồng độ màu, thể tích phản ứng). Kết quả khảo sát biến thiên nồng độ RB19 theo thời gian được biểu diễn trên đồ thị 3.16 và sự phụ thuộc $\ln(C_0/C)$ theo t như hình 3.17.



Hình 3.16. Biến thiên nồng độ RB19 trong các thí nghiệm chiếu UV

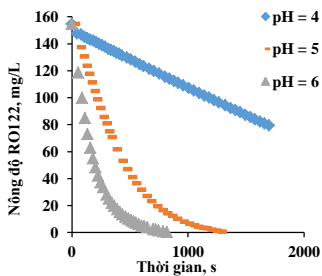


Hình 3.17. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C)$ vào t trong các thí nghiệm chiếu UV

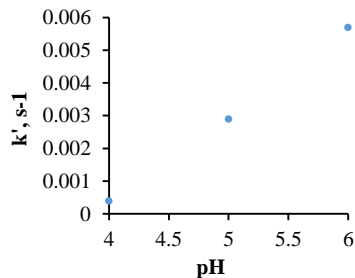
3.5.2. Chất màu RO122

3.5.2.1. Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH đến hoạt tính của PAA cũng được tiến hành với chất màu RO122. Tốc độ mất màu của RO122 được khảo sát ở 3 giá trị pH là 4, 5 và 6. Biến thiên nồng độ chất màu theo thời gian trong các thí nghiệm được trình bày trên hình 3.18. Kết quả cho thấy, tốc độ phản ứng tăng khi pH tăng (tương tự quy luật đối với RB19). Xu hướng này là do dạng bazơ liên hợp của PAA có hoạt tính hơn dạng axit. Trên cơ sở mô hình động học ở mục 2.3.4, hằng số k' ứng với các giá trị pH được xác định và trình bày trên hình 3.19.



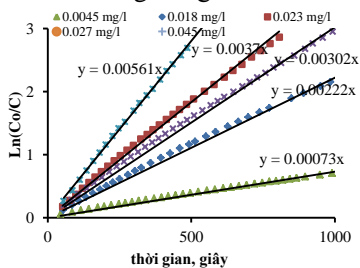
Hình 3.18. Biến thiên nồng độ RO122 theo thời gian trong các thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của pH



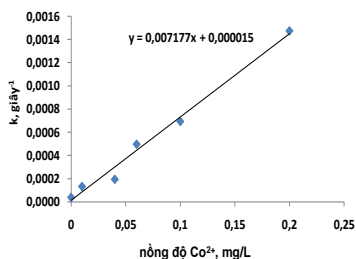
Hình 3.19. Hằng số tốc độ k' ứng với các giá trị pH

3.5.2.2. Ảnh hưởng nồng độ xúc tác Co^{2+}

Ảnh hưởng của nồng độ Co^{2+} được đánh giá tại 6 giá trị trong khoảng $0,0045 \div 0,045 \text{ mg/L}$. Từ các kết quả nồng độ màu theo thời gian thu được cho từng nồng độ Co^{2+} ta tính được các giá trị $\ln(C_0/C)$ và biểu diễn trên đồ thị theo thời gian như hình 3.20. Hình trên cho thấy trong cả 5 thí nghiệm, giá trị $\ln(C_0/C)$ đều phụ thuộc tuyến tính vào t . Do đó có thể kết luận bậc phản ứng của RO122 bằng 1 ($n_1 = 1$). Khi tăng nồng độ Co^{2+} độ dốc của đường biểu diễn (hay giá trị k') tăng. Các giá trị tính toán k' cho từng nồng độ Co^{2+} được trình bày trên hình 3.21.



Hình 3.20. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C)$ vào thời gian (t) ứng với các nồng độ Co^{2+} khác nhau

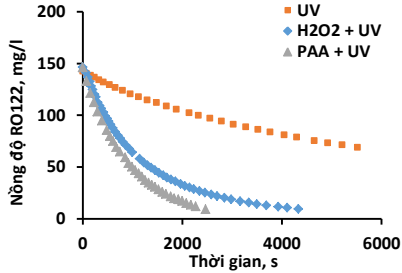


Hình 3.21. Sự phụ thuộc k' vào nồng độ Co^{2+}

Các kết quả này một lần nữa khẳng định được hoạt tính xúc tác của ion Co^{2+} đối với quá trình khử màu RO122 bằng PAA.

3.5.2.3. Đánh giá khả năng xử lý màu của UV+PAA

Đối với RO122, các thí nghiệm cũng được lặp lại khi chiếu sáng UV được thực hiện trong sự có mặt của PAA hoặc H_2O_2 có nồng độ giống nhau. Biến thiên nồng độ màu ứng với các trường hợp được trình bày trên hình 3.22.



Hình 3.22. Biến thiên nồng độ RO122 trong các thí nghiệm chiếu UV

Số liệu thu được cho thấy UV cũng có tác dụng khử màu. Tuy nhiên tốc độ chậm hơn nhiều so với trường hợp có mặt các chất ôxi hóa là PAA hay H₂O₂. PAA kết hợp UV cho hiệu quả cao hơn H₂O₂ kết hợp UV.

3.5.3. Chất màu MB

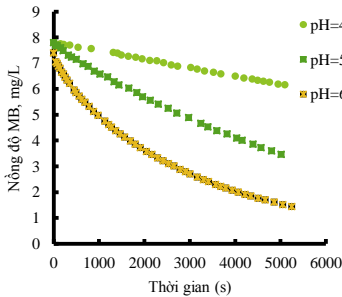
3.5.3.1. Ảnh hưởng của pH

Thí nghiệm này được thực hiện với quy trình và điều kiện tương tự như RO122 để đánh giá hoạt tính PAA khi pH thay đổi từ 4 đến 6.

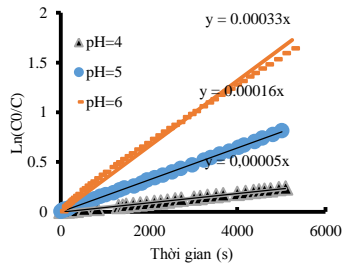
Bảng 3.3. Các điều kiện thí nghiệm xác định ảnh hưởng của pH

[PAA], mM	[MB], mM	[C ₀] ²⁺ , mg	pH	Nhiệt độ, °C
2,5	0,024	0,045	4, 5, 6	25 ± 1

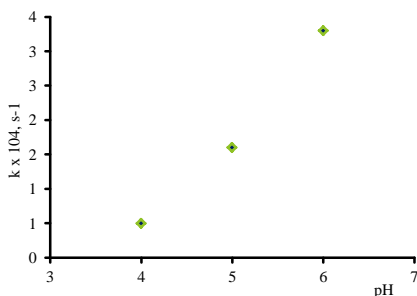
Biến thiên nồng độ MB theo thời gian ở các giá trị pH được trình bày trên đồ thị 3.23.



Hình 3.23. Biến thiên nồng độ MB theo thời gian trong các thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của pH



Hình 3.24. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C)$ vào thời gian (t) trong các thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của pH

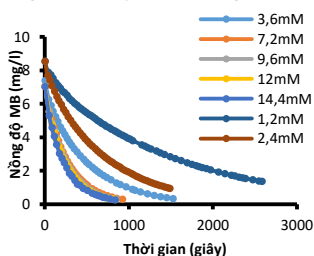


Hình 3.25. Hằng số tốc độ k' ứng với các giá trị pH

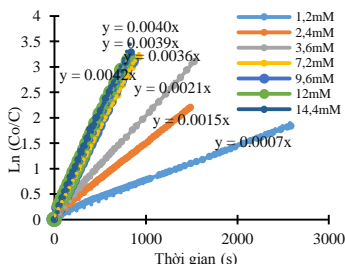
Có thể thấy, xu hướng ảnh hưởng pH đến tốc độ phản ứng tương tự như hai chất màu trước. Phản ứng vẫn tuân theo động học bậc 1 với chất màu (MB). Như vậy có thể kết luận quy luật tăng hoạt tính của PAA theo pH không phụ thuộc vào cấu trúc chất màu mà phụ thuộc vào điều kiện sinh ra các gốc tự do. Vấn đề này sẽ được trao đổi ở phần cơ chế phản ứng.

3.5.3.2 Ảnh hưởng của nồng độ PAA

Đối với các quá trình tạo gốc tự do OH từ H_2O_2 , khi tăng hàm lượng H_2O_2 đến một nồng độ nào đó, hiệu quả xử lý của quá trình có thể giảm. Nguyên nhân của hiện tượng này là do bản thân H_2O_2 cũng phản ứng với gốc OH, làm tiêu hao gốc của quá trình. Để đánh giá hiện tượng tương tự trong trường hợp PAA, thí nghiệm này khảo sát tốc độ phản ứng khi thay đổi nồng độ PAA từ 1,2 đến 14,4 mM.



Hình 3.26. Biến thiên nồng độ MB theo thời gian trong các thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của nồng độ PAA



Hình 3.27. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C)$ vào thời gian (t) khi thay đổi nồng độ PAA

Các giá trị k' thu được ứng với các nồng độ PAA khác nhau thu được như sau:

Bảng 3.4. Giá trị k' thu được ứng với các nồng độ PAA khác nhau

TT	[PAA], mM	k' , s ⁻¹
1	1,2	0,0007
2	2,4	0,0015
3	3,6	0,0021
4	7,2	0,0036
5	9,6	0,0039
6	12	0,0040
7	14,4	0,0042

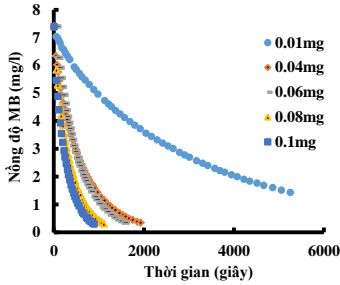
Các kết quả thu được cho thấy khi nồng độ PAA tăng trong khoảng 1,2 đến 7,2 mM thì tốc độ phản ứng (thể hiện thông qua hằng số k') tăng tuyến tính. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng nồng độ trong khoảng 9,6 đến 14,4 thì tốc độ phản ứng hầu như không đáng kể. Hiện tượng này đã cho thấy khả năng cạnh tranh gốc tự do của tác nhân phản ứng (có thể là PAA hay H₂O₂).

3.5.3.3. Ảnh hưởng của nồng độ Co²⁺

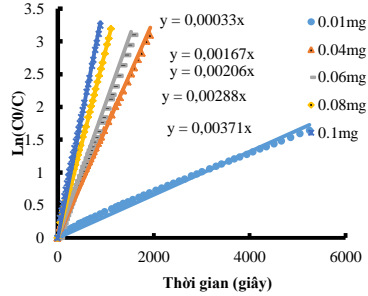
Ảnh hưởng của nồng độ xúc tác Co²⁺ đến tốc độ phản ứng cũng được đánh giá với MB. Các điều kiện nghiên cứu được cho trong bảng 3.5.

Bảng 3.5. Điều kiện thí nghiệm xác định ảnh hưởng của nồng độ Co²⁺

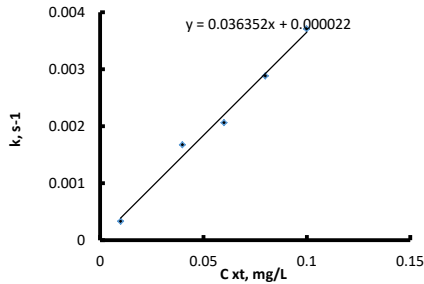
[PAA], mM	[MB], mM	[Co ²⁺], mg	pH	Nhiệt độ, °C
2,5	0,024	0,01 ÷ 0,1	6,0	25 ± 1°C



Hình 3.28. Sự phụ thuộc nồng độ MB vào thời gian (t) ứng với các nồng độ Co^{2+} khác nhau



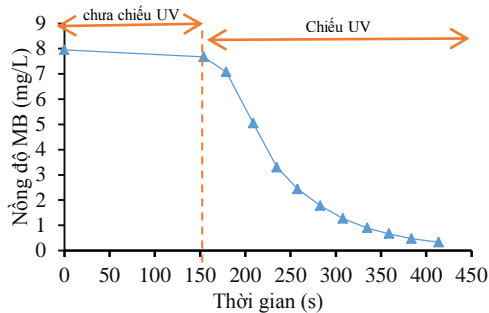
Hình 3.29. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C)$ vào thời gian (t) ứng với các nồng độ Co^{2+} khác nhau



Hình 3.30. Sự phụ thuộc k' vào nồng độ Co^{2+}

3.5.3.4. Đánh giá khả năng xử lý màu của UV+PAA

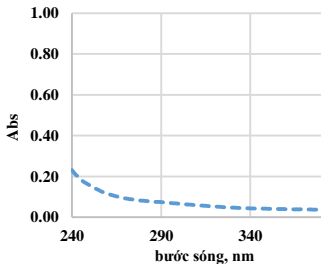
Thực hiện thí nghiệm chiếu sáng UV với chất màu MB trong sự có mặt của PAA và ion Co^{2+} làm xúc tác. Ban đầu, phản ứng được tiến hành không có UV trong 150 giây đầu tiên. Sau khoảng thời gian này, UV được bật để đánh giá tốc độ. Hình 3.31 cho thấy trong khoảng 150 giây đầu tiên (khi chưa chiếu UV), nồng độ màu giảm không đáng kể (< 5 %). Khi được chiếu UV (150-400s), tốc độ mất màu tăng rất nhanh xử lý được 95 %. Kết quả này một lần nữa cho thấy ưu điểm vượt trội của PAA khi xử lý màu có mặt ánh sáng UV và ion kim loại Co^{2+} làm xúc tác.



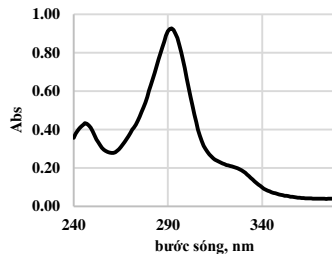
Hình 3.31. Biến thiên nồng độ MB trong các thí nghiệm chiếu UV khi thay đổi nồng độ ion Co^{2+}

3.6. Đánh giá khả năng phá hủy cấu trúc và thảo luận cơ chế phản ứng

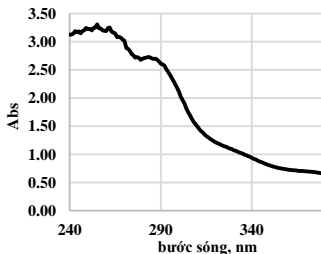
Khả năng phá hủy vòng thơm được đánh giá bằng đo sự biến đổi của phổ hấp thụ ánh sáng UV ở khoảng bước sóng 240 – 380 nm. Kết quả đo phổ hấp thụ đặc trưng của PAA và 3 chất màu nghiên cứu được trình bày ở các hình 3.32 đến 3.35.



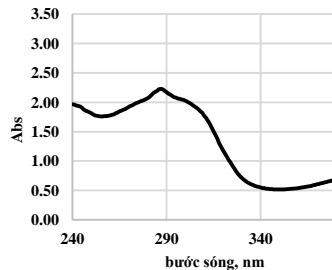
Hình 3.32. Phổ hấp thụ UV của dung dịch PAA



Hình 3.33. Phổ hấp thụ UV của MB



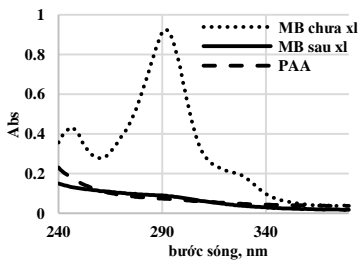
Hình 3.34. Phổ hấp thụ UV của RB19



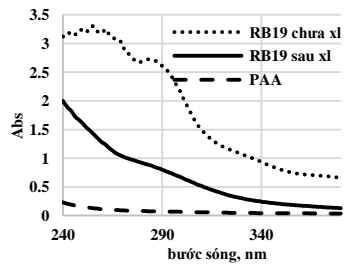
Hình 3.35. Phổ hấp thụ UV của RO122

Các kết quả trên cho thấy tác nhân oxi hóa (dung dịch PAA) không hấp thụ ánh sáng trong vùng nghiên cứu. Đỉnh hấp thụ cực đại đặc trưng của ba chất màu RB19, RO122, MB tương ứng là 255, 285, 292 nm.

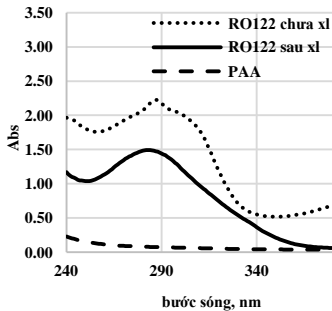
Kết quả quét phổ vùng UV sau 120 phút phản ứng của 3 dung dịch sau phản ứng được trình bày trên các hình 3.36 đến 3.38. Như đã trình bày ở phần động học khử màu, tốc độ khử màu rất nhanh và các dung dịch mất màu hoàn toàn trong thời gian 120 phút. Kết quả đo phổ UV ở đây cho thấy độ hấp thụ quang ở đỉnh cực đại UV giảm xuống. MB cho phổ hấp thụ giống với dung dịch PAA, RB19 và RO122 cho kết quả cao hơn đường nền nhiễu, đặc biệt là trường hợp RO122. Từ hiện tượng này có thể rút ra kết luận là cấu trúc vòng thơm đã bị phá hủy nhưng có tốc độ chậm hơn tốc độ phá hủy màu.



Hình 3.36. Phổ hấp thụ UV của MB trước và sau xử lý

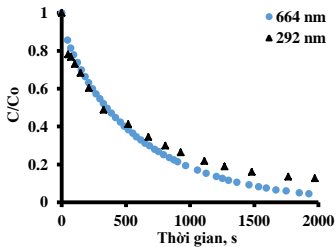


Hình 3.37. Phổ hấp thụ UV của RB19 trước và sau xử lý

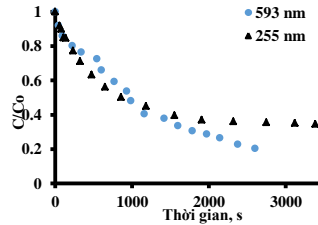


Hình 3.38. Phổ hấp thụ UV của RO122 trước sau xử lý

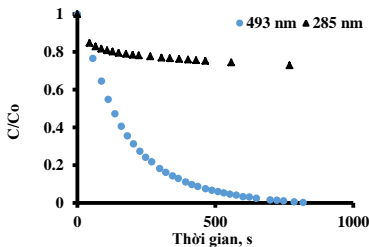
Để khẳng định rõ hơn vấn đề này, động học xử lý các chất màu được khảo sát ở các bước sóng hấp thụ cực đại đặc trưng vùng UV. Kết quả động học được trình bày với động học mất màu trên các hình 3.39-3.41.



Hình 3.39. So sánh động học xử lý MB tại hai đỉnh hấp thụ đặc trưng



Hình 3.40. So sánh động học xử lý RB19 tại hai đỉnh hấp thụ đặc trưng



Hình 3.41. So sánh động học xử lý RO122 tại hai đỉnh hấp thụ đặc trưng

Các kết quả thu được cho thấy rằng đối với MB và RB19 trong 1000 giây ban đầu phản ứng, tốc độ mất màu và tốc độ phá vòng tương đương nhau. Tuy nhiên sau đó, tốc độ giảm vùng UV chậm hơn. Điều này có thể được giải thích là do quá trình phá hủy vòng tạo ra các hợp chất trung gian có hệ liên hợp và góp phần vào độ hấp thụ quang. Đối với RO122, độ giảm độ hấp thụ quang vùng UV chậm hơn nhiều so với vùng Vis, hiện tượng này có thể được giải thích là do RO122 chứa nhiều vòng thơm nên tốc độ phá hủy cấu trúc sẽ bị chậm hơn nhiều so với nhóm mang màu.

Thảo luận về cơ chế phản ứng

Hoạt tính của peracetic acid là nhờ sự hình thành các loại gốc có tính oxy hóa cao, như gốc hydroxyl (HO^\cdot), gốc hydroperoxyl (các gốc HO_2^\cdot). Các gốc này được gọi chung là các gốc hoạt hóa chứa oxy (ROS). Bước đầu tiên trong quá trình là phân li đồng ly của liên kết peroxy ($-\text{O}-\text{O}-$). Quá trình phân ly này có thể được kích hoạt bằng chất xúc tác kim loại chuyển tiếp, chiếu xạ UV. Tất cả các gốc được tạo ra đều góp phần vào các phản ứng oxy hóa, như HO^\cdot , gốc peracetyl ($\text{CH}_3\text{COO}^\cdot$), và ở mức độ thấp hơn là gốc methyl ($\cdot\text{CH}_3$).

Dựa trên các kết quả nghiên cứu thay đổi độ hấp thụ quang ở vùng UV và Vis có thể rút ra kết luận là PAA khi có mặt xúc tác Co^{2+} đã phá hủy cấu trúc màu và cấu trúc vòng thơm của các chất màu. Cấu trúc vòng thơm thường rất bền với các tác nhân oxi hóa ở nhiệt độ phòng nên phản ứng được đề xuất xảy ra với sự xuất hiện gốc OH^\cdot . Sự hình thành gốc hydroxyl là do phân ly $\text{CH}_3\text{COO} - \text{OH}$ trong sự có mặt của xúc tác Co^{2+} theo cơ chế được thảo luận bởi Juhee Kim và cộng sự.

KẾT LUẬN

Luận án này đã nghiên cứu sự hình thành và phân hủy axit peracetic (PAA) trong môi trường nước cũng như đánh giá khả năng xử màu của tác nhân này. Các kết quả thu được cho thấy:

Đối với sự hình thành và phân hủy PAA:

1. PAA hình thành đạt nồng độ cân bằng lớn nhất là 2,61 M khi tỉ lệ thể tích CH_3COOH (100 %) : H_2O_2 (30 %) = 1,5 : 1. Phản ứng được xúc tác bởi môi trường axit (khi không thêm H^+ , phản ứng cần đến 2 ngày để đạt cân bằng; khi được thêm H^+ với nồng độ 0,74 M, cân bằng đạt được trong thời gian 1 giờ).
2. Mô hình động học sự hình thành PAA được xác định với bậc phản ứng của H_2O_2 và xúc tác đều bằng 1.
3. Từ kết quả xác định nồng độ các chất ở thời điểm cân bằng, hằng số cân bằng (K) của phản ứng được xác định bằng 4,04 (giá trị trung bình).
4. PAA tự phân hủy trong dung dịch khi pha loãng. Sự phân hủy nhanh khi tăng giá trị pH.

Đối với khả năng khử màu của PAA:

1. Trong số 4 ion kim loại được khảo sát hoạt tính xúc tác (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+}), Co^{2+} cho hiệu quả cao nhất.
2. Hoạt tính khử màu của PAA bị ảnh hưởng bởi giá trị pH của dung dịch phản ứng. Khi tăng pH, tốc độ khử màu tăng. Hiện tượng này có thể được giải thích là do môi trường pH cao sẽ tạo thuận lợi cho sự hình thành gốc tự do.
3. Mô hình động học phản ứng đã được đề xuất với bậc phản ứng của chất màu là 1.
4. Tia UV giúp tăng cường khả năng phản ứng của PAA nhờ tăng khả năng tạo gốc tự do.