

NGHIÊN CỨU PHÂN HỦY PENTACLOPHENOL TRONG NƯỚC BẰNG HỆ OXY HOÁ PERCARBONIC ACID

NGUYỄN THỊ NĂNG⁽¹⁾, VŨ NGỌC DUY⁽²⁾, NGUYỄN KIM THÙY⁽¹⁾, BÙI DUY LINH⁽¹⁾,
LÊ BẢO HÙNG⁽¹⁾, NGUYỄN THỊ BÍCH VIỆT⁽³⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Pentaclophenol (PCP) là một chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy, được liệt kê trong công ước Stockholm năm 2015. PCP được biết đến từ thập kỷ 30 với chức năng là thành phần chính của chất bảo quản gỗ. Từ đó, PCP được dùng rộng rãi với một số lượng lớn trong nông nghiệp, là thành phần của thuốc diệt cỏ, diệt nấm, diệt động vật thân mềm. Trong công nghiệp, PCP được sử dụng trong ngành nhuộm, dệt, sản xuất giấy. Việc sản xuất và sử dụng một khối lượng lớn trong thời gian dài và do tính khó phân hủy, PCP đã trở thành một trong những chất gây ô nhiễm môi trường nguy hại ở quy mô toàn cầu. PCP độc đối với con người khi tiếp xúc qua đường ăn uống và hô hấp. Hít phải PCP gây ảnh hưởng đến hệ thần kinh, máu, gan. Tiếp xúc với PCP trong thời gian dài gây tác động xấu lên đường hô hấp, máu, thận, gan, hệ miễn dịch, mắt, mũi và da. Cơ quan Bảo vệ môi trường Mỹ (EPA) đã phân loại PCP vào nhóm B2, chất có thể gây ung thư ở người [1, 2].

Nước thải chứa PCP thường độc với vi sinh nên khó áp dụng các quá trình sinh học, trong khi đó các quá trình oxy hoá hoá học sử dụng các chất oxy hoá thông thường có nhiều hạn chế như chi phí cao, thời gian xử lý dài, hoá chất độc hại với môi trường mà hiệu quả xử lý không cao. Do vậy, các quá trình oxy hoá tiên tiến dựa trên các tác nhân oxy hoá là gốc tự do hoạt động như $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CO}_3^-$, $\cdot\text{O}_2^-$... đã và đang được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm nghiên cứu, ứng dụng trong xử lý nước thải. Các quá trình oxy hoá tiên tiến này có ưu điểm là xử lý hiệu quả các chất ô nhiễm hữu cơ kể cả các chất hữu cơ khó phân hủy.

Trong số các hệ oxy hoá tiên tiến thường gặp, ngoài hệ Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) đang được sử dụng nhiều trong xử lý nước rỉ rác và một số loại nước thải công nghiệp, hệ oxy hoá dựa trên percarbonic acid được đánh giá là một hệ oxy hoá xanh đang được nghiên cứu ngày càng nhiều nhờ vào các ưu điểm vượt trội như khả năng oxy hóa mạnh các hợp chất hữu cơ khó phân hủy, chẳng hạn như các chất chứa nhiều vòng thơm, các chất màu dệt nhuộm [3, 4]. Hơn nữa, hệ oxy hoá này hoàn toàn thân thiện với môi trường (do không sử dụng hoá chất độc hại cũng như không phát sinh chất thải thứ cấp có hại cho môi trường), chi phí vận hành thấp.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung khảo sát điều kiện tối ưu cho quá trình phân hủy dung dịch PCP bằng hệ oxy hoá percarbonic acid đồng thời sử dụng các phương pháp phân tích như phổ hấp thụ UV-Vis, LC/MS/MS, phân tích COD (nhu cầu oxy hóa học), TOC (tổng cacbon hữu cơ) nhằm đánh giá hiệu quả phân hủy PCP. Theo kết quả khảo sát hàm lượng PCP tại một số cơ sở quốc phòng trong nước, hàm lượng PCP trong nước thải tại một số cơ sở sản xuất Quốc phòng ở Việt Nam, hàm lượng PCP đều ở mức dưới 0,2 mg/L [5], do vậy nồng độ PCP ban đầu được chọn trong nghiên cứu này là 200 $\mu\text{g/L}$.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các hóa chất sử dụng cho nghiên cứu này gồm pentaclophenol, hydro peroxit, natri bicarbonat, kali hydro phthalat (KHP) do Sigma Aldrich sản xuất, độ sạch dùng cho phân tích.

Các thí nghiệm phân huỷ PCP bởi hệ oxy hoá percarbonic acid được thực hiện trong bình phản ứng thể tích 250 mL có khuấy từ. Chất oxy hóa peroxymonocarbonat (HCO_4^-) được điều chế bằng cách trộn NaHCO_3 với H_2O_2 theo tỷ lệ mol 1,0 : 2,5 trước khi tiến hành phản ứng phân huỷ khoảng 40 phút. Các bước tiến hành chi tiết của thí nghiệm phân huỷ PCP đã được công bố tại [3]. Năm yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ xử lý được nghiên cứu bao gồm: pH ($6 \div 10$); nồng độ HCO_3^- ($5 \div 50$ mM) với điều kiện cố định tỷ lệ nồng độ $\text{NaHCO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1,0 : 2,5$; sự có mặt của ion kim loại (Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}); nhiệt độ ($16 \div 55^\circ\text{C}$) và tia UV.

Nồng độ PCP trong dung dịch phản ứng được phân tích bằng phương pháp đo phổ hấp thụ phân tử UV-Vis tại một trong ba bước sóng hấp thụ cực đại đặc trưng của PCP là $\lambda_1 = 220$ nm, $\lambda_2 = 251$ nm, và $\lambda_3 = 321$ nm trên thiết bị quang phổ UV-Vis Genesys 10S. Hiệu suất phân huỷ PCP theo thời gian được tính theo công thức:

$$H \% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \%$$

trong đó: A_0 và A_t là độ hấp thụ quang (tại $\lambda_1 = 220$ nm) của dung dịch phản ứng tại thời điểm ban đầu và sau thời gian phản ứng t phút.

Ngoài ra, hiệu quả xử lý PCP bởi hệ percarbonic acid còn được đánh giá thông qua hiệu suất xử lý COD, TOC. Giá trị COD của dung dịch PCP trước và sau khi phân huỷ được xác định bằng phương pháp đo quang theo phương pháp tiêu chuẩn [6] sử dụng đường chuẩn có dạng $A_{600\text{nm}} = 0,00063 \cdot \text{COD} + 0,00009$ ($R^2 = 0,9992$) được xây dựng với hoá chất chuẩn KHP. Giá trị TOC của dung dịch PCP trước và sau khi phân huỷ được phân tích trên thiết bị Multi N/C Analytik Jena 2100 S.

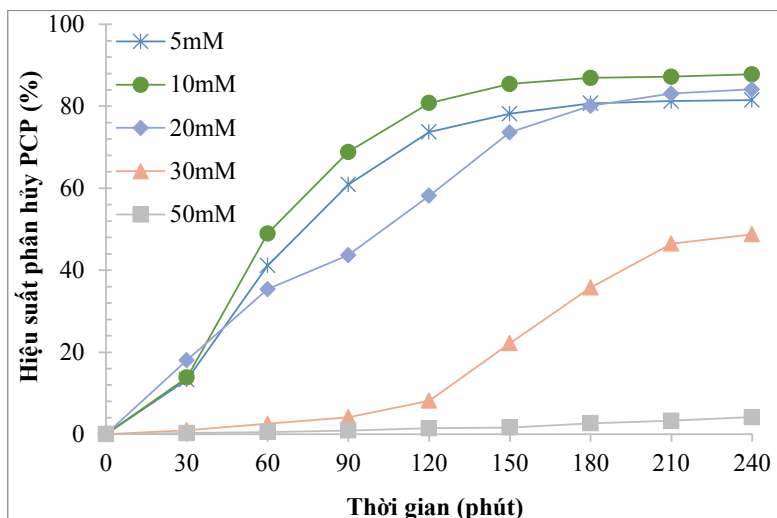
Dung dịch PCP trước và sau khi phân huỷ bởi hệ oxy hoá percarbonic acid được phân tích trên thiết bị Agilent 6430 Triple Quad LC/MS sử dụng cột sắc ký pha đảo C18, pha động là hỗn hợp acetonitril/nước (chứa 0,5% acetic acid) tỷ lệ thể tích 80/20, tốc độ dòng 0,25 mL/phút nhằm đánh giá dư lượng PCP còn lại.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của các yếu tố tới hiệu quả phân huỷ PCP

3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ chất oxy hóa

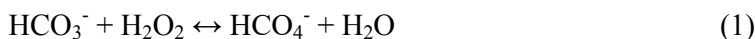
Các thí nghiệm được thực hiện với nồng độ PCP ban đầu giống nhau là 200 $\mu\text{g/L}$, nồng độ đầu của HCO_3^- được thay đổi trong khoảng $5 \div 50$ mM và nồng độ đầu của H_2O_2 gấp 2,5 lần nồng độ NaHCO_3 , xúc tác Co^{2+} 0,1 ppm. Diễn biến hiệu suất phân huỷ PCP theo thời gian ứng với các nồng độ đầu của HCO_3^- khác nhau được trình bày trong Hình 1.



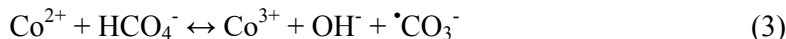
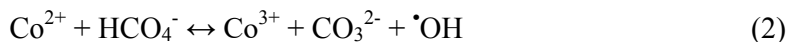
Hình 1. Ảnh hưởng nồng độ NaHCO_3 tới hiệu suất phân hủy PCP: $C_{0, \text{PCP}} = 200 \mu\text{g/L}$; $C_{0, \text{NaHCO}_3} = 5 \div 50 \text{ mM}$; $C_{\text{NaHCO}_3} : C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,0 : 2,5$; $C_{0, \text{Co}^{2+}} = 0,1 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 8,68$

Diễn biến hiệu suất phân hủy trên Hình 1 cho thấy, ban đầu khi tăng nồng độ HCO_3^- từ 5 mM lên 10 mM (đồng thời vẫn giữ nguyên tỷ lệ $[\text{HCO}_3^-]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0:2,5$), hiệu suất phân hủy PCP cũng tăng và đạt cực đại tại nồng độ HCO_3^- 10 mM. Sau đó nếu tiếp tục tăng nồng độ HCO_3^- lên 20, 30 và 50 mM, hiệu suất phân hủy PCP lại có xu hướng giảm. Điều này có thể giải thích như sau: Trong khoảng nồng độ 5 ÷ 10 mM, việc tăng nồng độ HCO_3^- nồng độ HCO_4^- sinh ra cũng tăng lên, do đó nồng độ các gốc tự do là $\cdot\text{CO}_3^-$ và $\cdot\text{OH}$ cũng tăng theo làm tăng khả năng phân hủy PCP. Quá trình tạo ra các gốc tự do này được mô tả thông qua các phản ứng dưới đây [7].

Trước tiên HCO_4^- được tạo thành theo phản ứng:



Sau đó, Co^{2+} sẽ phản ứng với HCO_4^- để tạo ra gốc $\cdot\text{OH}$:



Co^{3+} sinh ra lại bị HCO_4^- khử để tạo Co^{2+} tạo thành chu trình tuần hoàn tạo ra các gốc tự do $\cdot\text{OH}$ và $\cdot\text{CO}_3^-$. Các gốc tự do này oxy hóa PCP tạo thành CO_2 và H_2O .



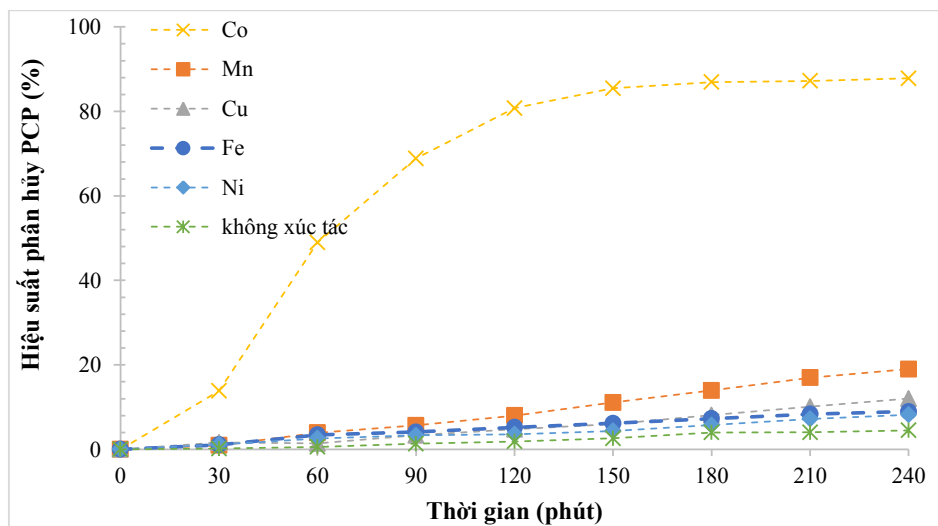
Tuy nhiên nếu tiếp tục tăng nồng độ HCO_3^- từ 10 mM lên 20, 30 và 50 mM (tương ứng với việc tăng nồng độ H_2O_2 từ 25 lên 50, 75 và 125 mM), H_2O_2 cạnh tranh và làm giảm bớt gốc tự do $\cdot\text{OH}$ theo phản ứng sau đây và làm giảm hiệu suất xử lý:



Như vậy nồng độ HCO_3^- tối ưu được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo là 10 mM.

3.1.2. Ảnh hưởng của xúc tác ion kim loại

Chuẩn bị 6 bình phản ứng với cùng nồng độ PCP là 200 $\mu\text{g/L}$, pH tự nhiên ($\text{pH} = 8,68$), NaHCO_3 10 mM, H_2O_2 25 mM. 5 bình lần lượt được thêm các ion kim loại khác nhau (Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) với cùng nồng độ là 0,1 mg/L. Bình số 6 không cho ion kim loại để làm đối chứng. Biến thiên hiệu suất phân hủy của 6 bình phản ứng được trình bày trong Hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng xúc tác tới hiệu suất phân hủy PCP: $C_{0, \text{PCP}} = 200 \mu\text{g/L}$;

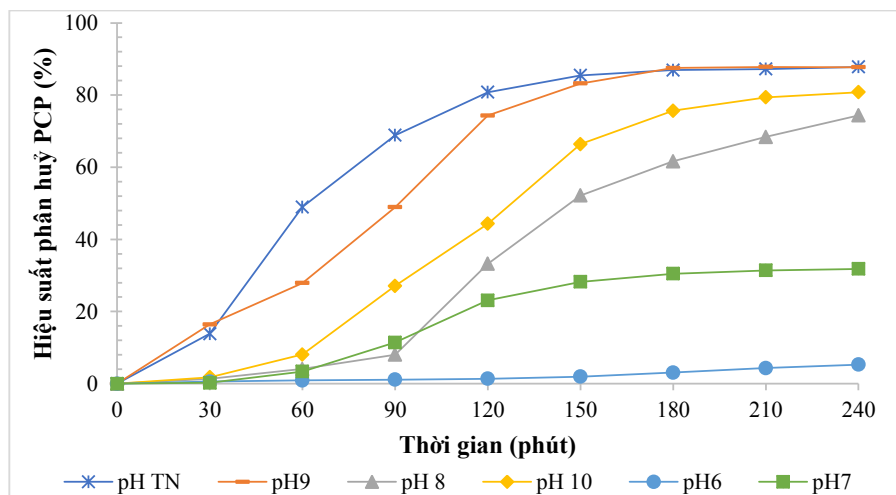
$C_{0, \text{NaHCO}_3} = 10 \text{ mM}$; $C_{0, \text{H}_2\text{O}_2} = 25 \text{ mM}$; $\text{pH} = 8,68$; $C_{0, \text{M}^{2+}} = 0,1 \text{ mg/L}$

(với M^{2+} là Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+})

Kết quả cho thấy trong số 5 xúc tác ion kim loại được khảo sát, xúc tác Co^{2+} cho hiệu suất phân hủy PCP tốt nhất với tốc độ phân hủy PCP nhanh nhất và đạt hiệu suất xử lý cao hơn rất nhiều (Hiệu suất phân hủy đạt 90% sau 240 phút phản ứng) so với các ion còn lại (hiệu suất < 20 % sau 240 phút). Điều này có thể được giải thích là do Co^{2+} tạo phức với peroxymonocarbonat và làm yếu liên kết (O-O), dẫn đến liên kết này bị đứt và thúc đẩy sự hình thành các gốc tự do $\cdot\text{CO}_3^-$ và $\cdot\text{OH}$ [8]. Các gốc tự do này có hiệu quả trong việc phân hủy PCP. Khi có mặt các ion kim loại khác, hiệu suất rất thấp. Do vậy, ion Co^{2+} được sử dụng làm xúc tác cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.3. Ảnh hưởng của pH

Chuẩn bị 6 bình phản ứng với cùng nồng độ PCP là 200 $\mu\text{g/L}$, nồng độ HCO_3^- là 10 mM, nồng độ H_2O_2 là 25 mM. Giá trị pH của 6 mẫu này được thay đổi lần lượt là 6; 7; 8; 9; 10 và pH tự nhiên của hệ ($\text{pH} = 8,68$). Kết quả sự thay đổi hiệu suất phân hủy PCP theo thời gian với các giá trị pH khác nhau được thể hiện trong Hình 3.



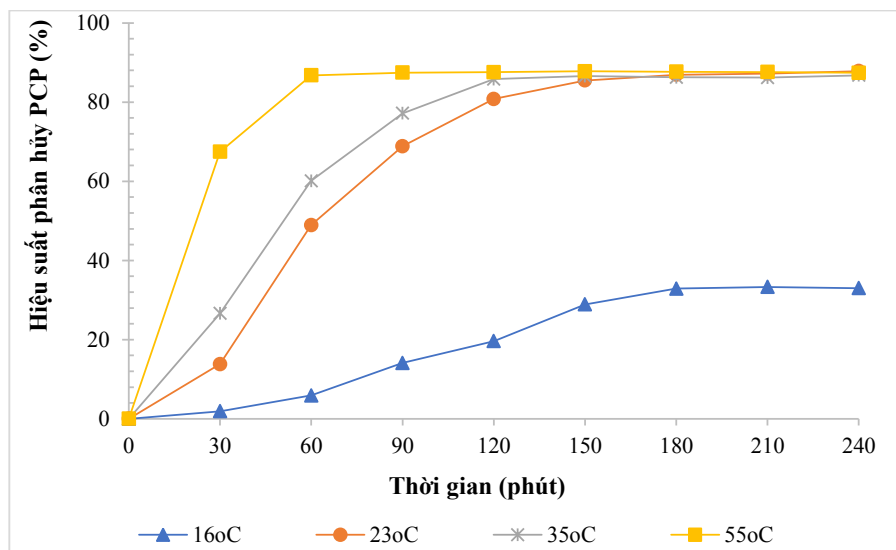
Hình 3. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý PCP: $C_{0, PCP} = 200 \mu\text{g/L}$; $C_{0, HCO_3^-} = 10 \text{ mM}$; $C_{0, H_2O_2} = 25 \text{ mM}$; $C_{0, Co^{2+}} = 0,1 \text{ mg/L}$; $pH = 6 \div 10$

Kết quả cho thấy trong môi trường pH 8 ÷ 10, hiệu suất phân hủy cao, sự phân hủy PCP diễn ra nhanh và ổn định. Tại pH tự nhiên ($pH = 8,68$) hiệu suất phân hủy PCP là cao nhất (240 phút ở nhiệt độ phòng cho hiệu suất phân hủy 87 - 92%). Với $pH = 10$, hiệu suất phân hủy PCP bị giảm xuống 85%, với $pH = 6$ thì hiệu suất phân hủy PCP rất thấp, chỉ đạt 5 - 29% sau 240 phút. Điều này có thể giải thích là do tốc độ hình thành HCO_4^- đạt kết quả tốt nhất trong khoảng $pH = 8 \div 10$ theo nghiên cứu trước đây của chúng tôi [7]. Tại pH này dạng tồn tại chủ yếu là HCO_3^- dễ phản ứng với H_2O_2 hơn. Tại $pH = 6$, HCO_3^- tồn tại chủ yếu dưới dạng CO_2 vì lượng HCO_4^- tạo thành ít nên hiệu suất phân hủy PCP thấp, tốc độ phân hủy chậm. Ở pH cao hơn, H_2O_2 bị phân hủy nhanh hơn nên hiệu suất phân hủy PCP giảm hơn so với pH ở vùng 8 ÷ 9.

3.1.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Chuẩn bị 4 mẫu với cùng nồng độ PCP là $200 \mu\text{g/L}$, nồng độ $NaHCO_3$ 10 mM, nồng độ H_2O_2 25 mM, $pH = 8,68$. Thực hiện phản ứng với 4 mẫu này lần lượt ở 4 nhiệt độ khác nhau: 16°C , 23°C (nhiệt độ phòng), 35°C và 55°C . Kết quả sự thay đổi nồng độ PCP theo thời gian với các giá trị nhiệt độ khác nhau được thể hiện trong Hình 4.

Kết quả cho thấy khi tăng nhiệt độ phản ứng (ở 35°C và 55°C) trong vòng 150 phút đầu, tốc độ phản ứng phân hủy PCP đều cao hơn nhiệt độ phòng (23°C). Sau đó, hiệu suất phân hủy PCP không tăng theo thời gian nữa mà có xu hướng đạt cân bằng. Điều này có thể lý giải là do nhiệt độ cao làm tăng hiệu suất xử lý PCP tăng theo thời gian. Khi giảm nhiệt độ phản ứng xuống còn 16°C , hiệu suất phân hủy PCP giảm mạnh vì ở nhiệt độ thấp sự chuyển động các phân tử giảm làm giảm tốc độ phản ứng. Có thể thấy rằng thời gian phản ứng đạt cân bằng thay đổi theo nhiệt độ phản ứng: 60 phút (55°C) - 120 phút (35°C) - 150 phút (23°C) - và 180 phút (16°C). Nguyên nhân là do nhiệt độ cao làm tăng tốc độ phản ứng. Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao, tác nhân oxy hóa là HCO_4^- và H_2O_2 phân hủy nhanh hơn. Vì vậy, nhiệt độ thích hợp cho phản ứng phân hủy PCP là nhiệt độ phòng ($23 \pm 3^\circ\text{C}$).



Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất phân hủy PCP: $C_{0,PCP} = 200 \mu\text{g/L}$; $C_{0,HCO_3^-} = 10 \text{ mM}$; $C_{0,H_2O_2} = 25 \text{ mM}$; $C_{0,Co^{2+}} = 0,1 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 8,68$; $t^0 = 16 \div 55^\circ\text{C}$

3.1.5. Ảnh hưởng của bức xạ UV

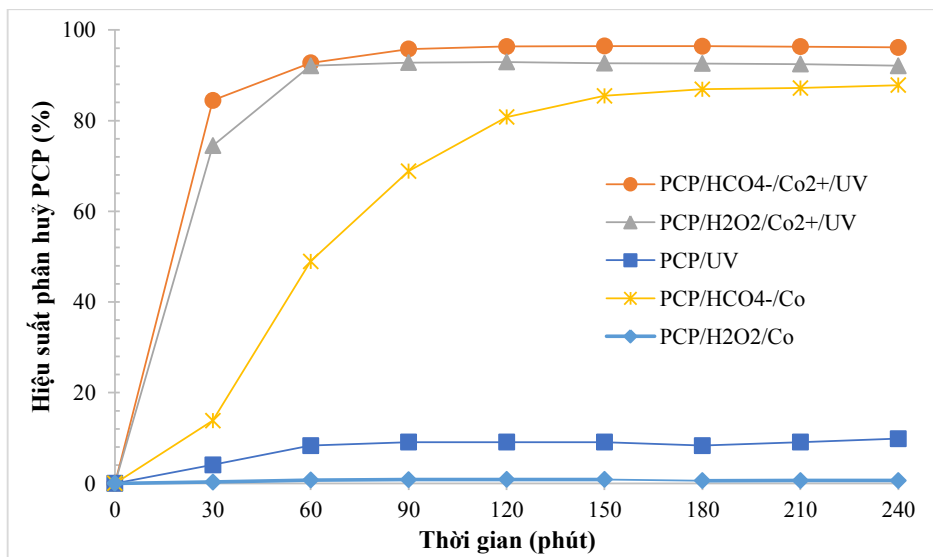
Chuẩn bị 5 mẫu với cùng nồng độ PCP ban đầu là $200 \mu\text{g/L}$ và $\text{pH} = 8,68$; các điều kiện thí nghiệm khác được tổng hợp trong Bảng 1. Trong đó các hệ $\text{PCP}/\text{HCO}_4^-/\text{Co}^{2+}/\text{UV}$, $\text{PCP}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Co}^{2+}/\text{UV}$ và PCP/UV dùng để đánh giá ảnh hưởng của bức xạ UV tới hiệu suất phân hủy PCP còn hai hệ $\text{PCP}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Co}^{2+}$ và $\text{PCP}/\text{HCO}_4^-/\text{Co}^{2+}$ dùng để đối chứng. Kết quả thu được được trình bày trong Hình 5.

Bảng 1. Điều kiện thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của bức xạ UV

STT	Hệ phản ứng	NaHCO_3 (mM)	H_2O_2 (mM)	Co^{2+} (mg/L)	UV
1	$\text{PCP}/\text{HCO}_4^-/\text{Co}^{2+}/\text{UV}$	10	25	0,1	Có
2	$\text{PCP}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Co}^{2+}/\text{UV}$	0	25	0,1	Có
3	PCP/UV	0	0	0	Có
4	$\text{PCP}/\text{HCO}_4^-/\text{Co}^{2+}$	10	25	0,1	Không
5	$\text{PCP}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Co}^{2+}$	0	25	0,1	Không

Quan sát Hình 5 ta thấy PCP bị phân hủy dưới tác dụng của tia UV ngay cả khi không có mặt chất oxy hoá (hệ PCP/UV). Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy PCP bởi các hệ $\text{PCP}/\text{HCO}_4^-/\text{Co}^{2+}/\text{UV}$ và $\text{PCP}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Co}^{2+}/\text{UV}$ đều đạt $> 90\%$, cao hơn nhiều so với hệ PCP/UV . Sau 30 phút chiếu UV, khả năng phân hủy PCP của 2 hệ đầu đều trên 75% , trong khi đó UV chỉ phân hủy được khoảng 4% PCP. Cả 3 hệ đầu đều đạt cân bằng phân hủy PCP sau khoảng 60 phút chiếu UV với các hiệu suất lần lượt là 96% , 92% và 10% . Đối chiếu với kết quả phân hủy PCP ở điều kiện không

chiếu UV, hệ oxy hoá dựa trên percarbonic acid (hệ $\text{HCO}_4^-/\text{Co}^{2+}$) vẫn cho hiệu quả cao (~ 85%), đạt cân bằng phân huỷ sau khoảng 150 phút; còn hệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Co}^{2+}$ thì hầu như không có khả năng phân huỷ PCP. Điều này có thể được giải thích là do dưới tác dụng của tia UV, tốc độ hình thành gốc tự do $^{\bullet}\text{OH}$ nhanh nên hiệu suất phân huỷ PCP cũng tăng nhanh. Hệ PCP/UV cũng có khả năng phân huỷ chất hữu cơ nhưng rất chậm, sau 240 phút chỉ đạt ~ 10%. Kết quả này đã khẳng định được vai trò của chất oxy hóa HCO_4^- đối với việc xử lý PCP.



Hình 5. So sánh hiệu quả phân huỷ PCP bởi các hệ $\text{HCO}_4^-/\text{Co}^{2+}/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Co}^{2+}/\text{UV}$, HCO_4^-/UV đối chiếu với hệ $\text{HCO}_4^-/\text{Co}^{2+}$ và hệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Co}^{2+}$

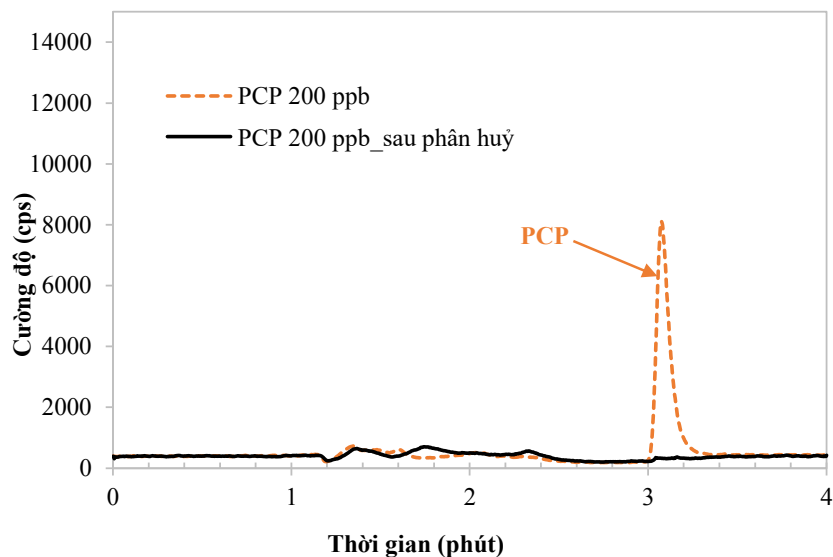
3.2. Đánh giá hiệu quả phân huỷ PCP bởi hệ percarbonic acid

Khả năng loại bỏ chất hữu cơ bởi hệ oxy hoá percarbonic acid được thể hiện thông qua việc đánh giá hiệu suất xử lý COD và TOC, kết quả được trình bày trong Bảng 2.

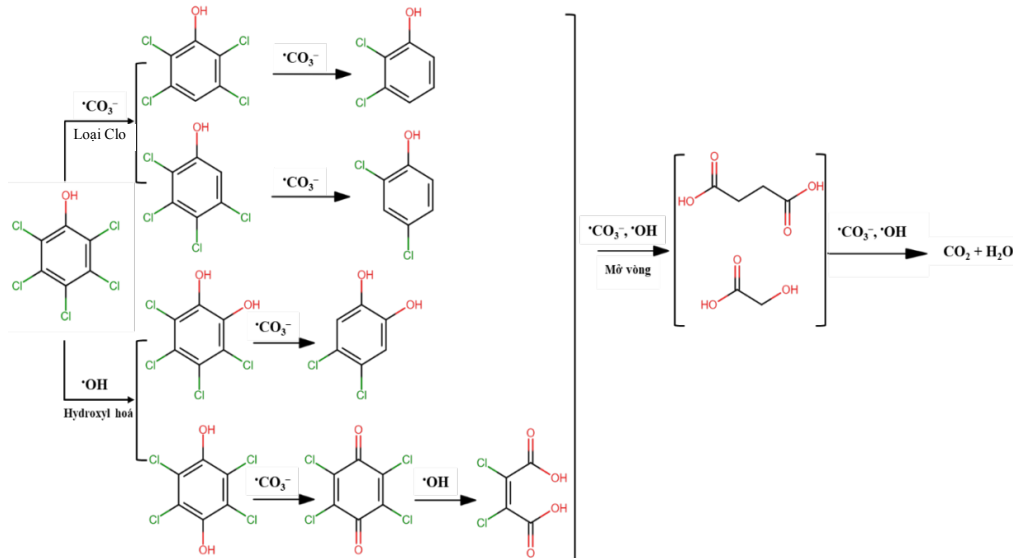
Bảng 2. Kết quả xử lý COD, TOC của hệ $\text{HCO}_4^-/\text{Co}^{2+}/\text{UV}$

	Ban đầu	Sau khi chiếu UV 90 phút	Hiệu suất xử lý (%)
COD (mg/L)	8,945	0,813	90,9
TOC (mg/L)	13,20	0,52	96,1

Với khả năng loại bỏ được hơn 90% COD và hơn 95% TOC, hệ oxy hoá percarbonic acid có khả năng khoáng hoá hoàn toàn PCP. Kết quả này cũng được khẳng định thông qua kết quả phân tích sắc ký lỏng khối phổ LC/MS/MS như trình bày trong Hình 6. Trên hình ta thấy sắc ký đồ của dung dịch PCP sau khi phân huỷ bởi hệ $\text{HCO}_4^-/\text{Co}^{2+}/\text{UV}$ đã không còn chất PCP ở thời gian lưu 3,1 phút.



Hình 6. Kết quả phân tích LC/MS/MS dung dịch PCP sau khi phân huỷ bởi hệ $\text{HCO}_4^-/\text{Co}^{2+}/\text{UV}$ so với dung dịch PCP 200 $\mu\text{g/L}$



Hình 7. Sơ đồ cơ chế đề xuất cho sự phân huỷ PCP bởi hệ oxy hoá percarbonic acid

Dựa theo kết quả của một số nghiên cứu trước đây [9], cơ chế phân huỷ PCP bởi hệ oxy hoá tiên tiến trên cơ sở các peroxy acid có thể được đề xuất như sau: gốc tự do $\cdot\text{CO}_3^-$ sinh ra trong hệ sẽ tấn công vào liên kết C-Cl tại các vị trí para và ortho của phân tử PCP (do mật độ electron tại các vị trí này là lớn nhất) để tạo ra các sản phẩm trung gian là các dẫn xuất đã loại bớt clo như tetrachlorophenol. Trong khi đó sự tấn công của gốc $\cdot\text{OH}$ vào các vị trí này sẽ tạo ra các diol như tetrachlorobenzen diol thông qua hai quá trình loại clo và hydroxyl hoá. Quá trình loại clo cứ tiếp tục diễn

ra bởi sự tấn công của $\cdot\text{CO}_3^-$ và $\cdot\text{OH}$. Sự biến mất dần của các nguyên tử clo trên vòng benzen làm tăng mật độ electron trên nguyên tử oxy dẫn đến sự đứt gãy hệ π liên hợp và sự mở vòng. Các sản phẩm mở vòng tiếp tục bị tấn công bởi gốc tự do và sinh ra các acid phân tử nhỏ như diclomaleic acid, butanedioic acid và hydroxyacetic acid. Đến cuối cùng, các phân tử nhỏ này bị oxy hoá tiếp tạo thành CO_2 và H_2O (khoáng hoá hoàn toàn). Toàn bộ cơ chế phân huỷ PCP này có thể được đề xuất thông qua sơ đồ phân huỷ PCP như trong Hình 7.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy percarbonic acid có tiềm năng ứng dụng để xử lý PCP, một hợp chất hữu cơ khó phân huỷ. Các điều kiện phản ứng (pH, nồng độ HCO_4^- , xúc tác ion kim loại, nhiệt độ, UV) đều ảnh hưởng đến tốc độ và hiệu suất xử lý PCP. Nghiên cứu đã cho thấy điều kiện tối ưu để phân huỷ PCP đạt được với nồng độ HCO_3^- 10 mM (H_2O_2 25 mM) khi có mặt xúc tác ion Co^{2+} 0,1 mg/L ở pH 8 ÷ 10. Ở điều kiện này, hiệu suất phân huỷ PCP đạt trên 90%. Bức xạ UV cũng làm tăng cường hoạt tính của các hệ $\text{HCO}_4^-/\text{Co}^{2+}$ hay $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Co}^{2+}$ thông qua việc tăng sự hình thành gốc tự do. Kết quả phân tích LC/MS/MS và đo COD, TOC trước và sau xử lý cho thấy khả năng khoáng hóa hoàn toàn của hệ $\text{HCO}_4^-/\text{Co}^{2+}$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. US EPA archive document, *Consumer Factsheet on: Pentachlorophenol*, 1998.
2. U.S. Environmental Protection Agency, *Integrated Risk Information System (IRIS) on Pentachlorophenol*, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington DC, 1999.
3. Thi Bich Viet Nguyen, Bich Ngan Nguyen, Ngoc Duy Vu, Hien Ho Phuong, Thi Hanh Nguyen, *Degradation of reactive blue 19 (RB19) by a green process based on peroxymonocarbonate oxydation system*, Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2021, **2021**:6696600, DOI: 10.1155/2021/6696600.
4. Nguyễn Thị Bích Việt, Hồ Phương Hiền, Vũ Ngọc Duy, Nguyễn Bích Ngân, Nguyễn Thị Hạnh, Nguyễn Thúy Hà, *Nghiên cứu sự khử màu thuốc nhuộm Reactive Blue 21 bởi hệ oxy hoá trên cơ sở peroxymonocarbonate*, Tạp chí phân tích Hoá, Lý và Sinh học, 2021, **26**:175-180.
5. Nguyễn Thanh Tuấn, *Điều tra, khảo sát hiện trạng môi trường do phát thải các chất hữu cơ khó phân huỷ tại các dây chuyền sản xuất, sửa chữa Quốc phòng, đề xuất các giải pháp công nghệ xử lý*, Báo cáo tổng hợp kết quả thực hiện nhiệm vụ Bảo vệ môi trường cấp Bộ Quốc phòng năm 2019-2020, Hà Nội, 2020, tr. 52-57.
6. US EPA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 5220- Chemical Oxygen Demand.
7. Nguyễn Thị Bích Việt, Nguyễn Bích Ngân, Vũ Ngọc Duy, Nguyễn Thị Hạnh, *Nghiên cứu sự hình thành và phân huỷ peroxymonocarbonate (HCO_4^-) trong dung dịch*, Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, 2021, **26**(3A):117-120.

8. Z. Wang, J. Wang, B. Xiong, F. Bai, S. Wang, Y. Wan, L. Zhang, P. Xie, M. R. Wiesner, *Application of Cobalt/Peracetic acid to degrade sulfamethoxazole at neutral condition: Efficiency and Mechanisms*, Environmental Science and Technology, 2020, **54**(1):464-475. DOI: 10.1021/acs.est.9b04528
9. M. Cao, Y. Hou, E. Zhang, S. Tu, S. Xiong, *Ascorbic acid induced activation of persulfate for pentachlorophenol degradation*, Chemosphere, 2019, **229**:200-205. DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.04.135

SUMMARY

PENTACHLOROPHENOL REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY PERCARBONIC ACID-BASED OXIDATION SYSTEMS

In this work, the degradation of a persistent organic pollutant, pentachlorophenol (PCP) by a green oxydation system based on peroxymonocarbonate (HCO_4^-) was studied. Different factors including pH, HCO_3^- concentration, metal ion catalyst, temperature, and UV irradiation were investigated for their effects on PCP degradation. The results showed that among five tested metal ions (Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}), Co^{2+} gave the best catalytic activity. The optimum degradation of PCP was obtained at the concentration of HCO_3^- and H_2O_2 of 10 mM and 25 mM, respectively, catalyzed by the presence of 0.1 mg/L Co^{2+} ion at the intrinsic pH value of the system (8÷10). Moreover, UV irradiation remarkably enhanced the radical formation in the oxydation system, which led to higher degradation efficiencies. The results of COD and TOC removal and LC/MS/LS analysis clearly revealed the potential of complete mineralization of PCP by the oxydation system $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCO}_3^-/\text{Co}^{2+}/\text{UV}$.

Keywords: *Persistent organic pollutants, pentachlorophenol, peroxymonocarbonate, chất hữu cơ bền vững, hệ oxy hóa.*

Nhận bài ngày 26 tháng 6 năm 2023

Phản biện xong ngày 24 tháng 7 năm 2023

Hoàn thiện ngày 26 tháng 7 năm 2023

⁽¹⁾ *Phân viện Hóa - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga*

⁽²⁾ *Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội*

⁽³⁾ *Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội*

Liên hệ: **TS. Nguyễn Thị Bích Việt**

Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

ĐT: 0912226581; Email: vietntb@hnue.edu.vn