

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ AXIT PERFLOOCTANOIC (PFOA) NỒNG ĐỘ THẤP BẰNG SÓNG SIÊU ÂM HÓA HỌC

Phan Thị Lan Anh¹ và Phạm Thúy Hạnh²

¹*Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ Phân tích phục vụ Kiểm định Môi trường và An toàn Thực phẩm, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội*

²*Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội*

Tóm tắt: Axit Perfluorooctanoic (PFOA) là một hợp chất hữu cơ có nguyên tử hydro trong mạch ankyn được thay thế hoàn toàn bởi các nguyên tử flo. Là một hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POP) trong nước sông hồ, nước thải do ứng dụng rộng rãi của nó. Công nghệ xử lý PFOA đang được các nhà khoa học phát triển. Trong nghiên cứu này, PFOA được xử lý tại nồng độ thấp bởi siêu âm hóa học. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý bao gồm nồng độ PFOA ban đầu, môi trường pH, và các chất ảnh hưởng bao gồm NaHCO_3 và isopropanol được nghiên cứu. Kết quả cho thấy PFOA bị phân hủy 24% sau 4 tiếng bởi sóng siêu âm (750 W, 20 kHz) tại nồng độ 0,48 μM . Ở môi trường pH = 6, hiệu suất xử lý PFOA cho kết quả cao nhất. Tuy nhiên hiệu suất tăng lên khi thêm NaHCO_3 vào dung dịch xử lý, ngược lại isopropanol ngăn cản vai trò của NaHCO_3 trong việc thúc đẩy quá trình xử lý PFOA.

Từ khóa: Xử lý, axit perfluorooctanoic (PFOA), siêu âm hóa học.

1. Mở đầu

Axit perfluorooctanoic (PFOA) là chất hữu cơ trong đó các nguyên tử hydro trong mạch ankyn bằng các nguyên tử flo tại tất cả vị trí liên kết C-H với nhiều đặc tính hữu ích như sự bền nhiệt và hóa học [1], là chất hoạt động bề mặt có khả năng thấm dầu, mỡ và nước [2]. PFOA ứng dụng trong công nghiệp và đời sống bao gồm cả ứng dụng trong tự động hóa, điện tử và trong nhiều sản phẩm như đồ dùng nhà bếp chống dính, bao bì thực phẩm [3]. Trong quá trình sản xuất và sử dụng các sản phẩm có chứa PFOA, con người đã thải ra môi trường một lượng lớn PFOA làm ô nhiễm nước mặt, nước ngầm [4], trầm tích và không khí [5], các loài thủy sinh [6], thậm chí PFOA còn có mặt trong máu của gấu Bắc cực [7].

Tính khó phân hủy đi kèm với độc tính của PFOA và các hợp chất perfluor hữu cơ (PFCs) đã thu hút các nghiên cứu của các nhà khoa học về mức độ ô nhiễm cũng như tìm các phương pháp xử lý PFCs trong môi trường. Nồng độ PFCs trong nước thải sau khi xử lý được báo cáo cao hơn nước thải đầu vào của các nhà máy xử lý nước thải [8-10], có nghĩa rằng PFCs rất khó để xử lý bằng các biện pháp xử lý nước thông thường trong các nhà máy xử lý nước thải và chúng còn được tạo ra từ các tiền chất có trong nước thải trong quá trình xử lý. Với cấu trúc khó phân hủy của PFOA thì các phương pháp xử lý có hiệu quả là các phương pháp oxy hóa - khử tiên tiến (AO/RP) [11].

Ngày nhận bài: 9/3/2019. Ngày sửa bài: 21/3/2019. Ngày nhận đăng: 28/3/2019.

Tác giả liên hệ: Phan Thị Lan Anh. Địa chỉ e-mail: lananh@vnu.edu.vn

Trong đó, dùng sóng siêu âm để xử lý là một phương pháp có nhiều ưu điểm nổi trội như: xử lý triệt để PFOA mà không tạo ra các sản phẩm PFCs khác, thời gian xử lý nhanh.

Gốc tự do $\text{CO}_3^{\bullet-}$ được báo cáo là có ảnh hưởng đến các gốc hữu cơ giàu điện tích như anilin, phenon [12]. $\text{CO}_3^{\bullet-}$ được cho là có vai trò trong quá trình giảm thiểu các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững, đặc biệt là các chất giàu điện tích trong môi trường nước tự nhiên [13]. Ngoài ra isopropanol (IP) là một chất bắt gốc tự do, nó ảnh hưởng đến nồng độ $\text{OH}^{\bullet}$ và $\text{CO}_3^{\bullet-}$ trong dung dịch phản ứng [14]. Do vậy, tác giả tiến hành nghiên cứu xử lý PFOA nồng độ thấp bằng sóng siêu âm kết hợp với gốc tự do $\text{CO}_3^{\bullet-}$ và sự có mặt của IP lên hiệu quả xử lý PFOA.

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Thực nghiệm

* Hóa chất và dụng cụ

PFOA, $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$, 96% purity 25 g mua từ Sigma; các dung dịch ammonia 25%, dung dịch axit axetic 99%, muối ammoni axetat 97%, và methanol, IP, và muối sodium bicarbonate (NaHCO_3 , 99.6% pa) mua của Merck, Đức.

Chất chuẩn gốc: Axit perfluorankul cacboxylic (13 hợp chất bao gồm từ C4 - C14, C16 và C18) và Perloankyl sunfonat (4 hợp chất bao gồm: C4, C6, C8 và C10), 2 ppm.

* Phương pháp thực nghiệm

Thiết bị siêu âm Sonics (Mỹ) viba cell VCX 750W với đầu dò siêu âm đường kính 13 mm, tần số siêu âm 20 kHz được nhúng trong bình phản ứng thủy tinh 2 lớp có dung tích 1 L có chứa mẫu dung dịch PFOA đã được chuẩn bị với nồng độ khác nhau (0,48 μM , 1 μM , 20 μM , 40 μM , 60 μM) được khảo sát đồng thời trong khoảng thời gian 4 giờ. Nhiệt độ của phản ứng được duy trì $25 \pm 1^\circ\text{C}$ bằng bể điều nhiệt. Sau các khoảng thời gian 1 giờ, tính từ lúc bắt đầu tới khi dừng thí nghiệm (kéo dài 4 giờ), lấy mẫu để phân tích nồng độ PFOA trên thiết bị LC-MS/MS. Xác định thời gian tối ưu nhất để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý được tiến hành thông qua việc điều chỉnh pH của dung dịch PFOA ban đầu bằng HCl 1N và NaOH 1N.

Ảnh hưởng của gốc $\text{CO}_3^{\bullet-}$ và IP đến hiệu suất xử lý được tiến hành bằng cách xử lý PFOA trong môi trường dung dịch NaHCO_3 10 mM để khảo sát khả năng xử lý PFOA khi có sự tham gia của gốc tự do $\text{CO}_3^{\bullet-}$. Thí nghiệm tiếp theo được thực hiện đồng thời trong dung dịch NaHCO_3 nồng độ 10 mM và IP nồng độ 0,01 ppm để khảo sát khả năng xử lý PFOA khi có sự tham gia của gốc $\text{CO}_3^{\bullet-}$ và IP.

2.2. Phân tích và tính toán

PFOA được phân tích định tính và định lượng bằng thiết bị sắc ký lỏng ghép nối khối phổ hai lần LC-MS/MS 8040, Shimadzu, Nhật Bản, sử dụng cột tách: Shim-pack FC-ODS C18-ACF3 (100 mm $\times$ 2,2 μm), chương trình dung môi với pha động A: 2 mmol/L dung dịch amoni axetat/methanol tỉ lệ thể tích 9:1 và pha động B: methanol. Đường chuẩn được dựng theo phương pháp nội chuẩn trong khoảng nồng độ từ 0,5 đến 20 ng/ml, với hệ số tương quan $R^2 > 0,99$.

Khả năng phân hủy của PFOA được tính bằng công thức:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

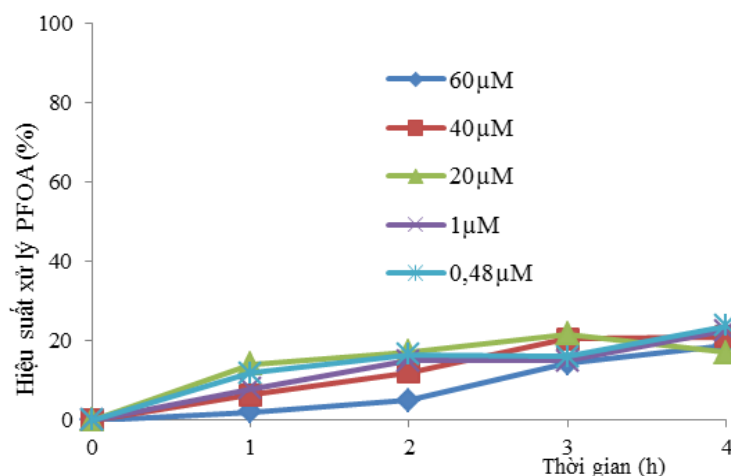
trong đó: η : hiệu suất xử lý (%);

C: nồng độ của PFOA (μM);

C_0 : nồng độ ban đầu của PFOA (μM).

2.3. Kết quả và thảo luận

2.3.1. Hiệu suất xử lý PFOA ở các nồng độ khác nhau



Hình 1. Hiệu suất xử lý PFOA tại các nồng độ khác nhau

Các kết quả thu được trên Hình 1 cho thấy khi kéo dài thời gian phản ứng, hiệu suất xử lý tăng theo thời gian, cụ thể: với dung dịch PFOA có nồng độ 60 μM sau khoảng thời gian 2 giờ hiệu suất xử lý chỉ đạt 7%, nhưng khi kéo dài thời gian xử lý lên 4 giờ hiệu suất tăng lên 19%.

Ở nồng độ dung dịch 0,48 μM tại khoảng thời gian 2 giờ hiệu suất xử lý PFOA chỉ đạt là 17%, nhưng khi kéo dài thời gian xử lý lên 4 giờ hiệu suất tăng lên 24%. Hiệu suất xử lý 24% là chưa cao và để tăng hiệu quả xử lý chúng ta có thể tăng thời gian xử lý, tần số sóng siêu âm... Tuy nhiên để giảm năng lượng tiêu hao bằng cách kéo dài thời gian xử lý PFOA nhưng vẫn tăng được hiệu suất xử lý, tác giả sẽ tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của môi trường pH, chất oxi hóa và chất bắt gốc tự do trong các thí nghiệm tiếp theo.

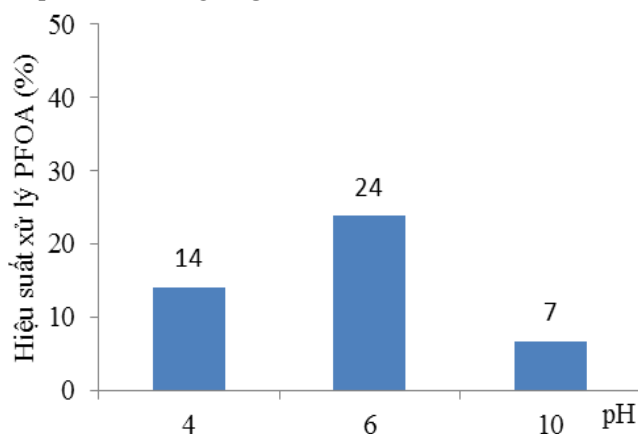
Bảng 1. Hiệu suất xử lý PFOA và giá trị pH thay đổi sau phản ứng theo các giá trị nồng độ PFOA khác nhau

Nồng độ PFOA (μM)	0,48		1		20		40		60	
Thời gian (h)	0	4	0	4	0	4	0	4	0	4
pH	6,02	5,78	5,65	5,37	5	4,82	4,5	4,35	4,63	4,31
Hiệu suất (%)	24		23		17		21		19	

Kết quả đưa ra trong Bảng 1 cũng chỉ ra rằng, pH của dung dịch trước và sau phản ứng tại các nồng độ khác nhau đều có sự giảm nhẹ sau thời gian xử lý và mặc dù không có sự khác biệt nhiều. Điều này có thể giải thích rằng, sau khi chịu tác động của sóng siêu âm có xảy ra phản ứng không đáng kể của PFOA, đồng thời sản phẩm phản ứng có thể là các anion F^- tạo ra đã làm giảm giá trị pH của dung dịch sau phản ứng. Như vậy, tại các nồng độ khác nhau, sóng siêu âm vẫn tác động đều lên PFOA có mặt trong dung dịch.

2.3.2. Ảnh hưởng của pH lên khả năng xử lý PFOA

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch tới hiệu suất xử lý PFOA trong dung dịch có nồng độ 0,48 μM , sau khoảng thời gian 4 giờ được đưa ra trên Hình 2. Tại giá trị pH = 6 khả năng phân hủy của PFOA cao hơn. Cụ thể, ở pH này, hiệu suất phân hủy PFOA là 24%, so với 14% và 7% tại các giá trị pH = 4 và pH = 10 tương ứng.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH dung dịch tới hiệu suất xử lý PFOA sau khoảng thời gian 4 giờ

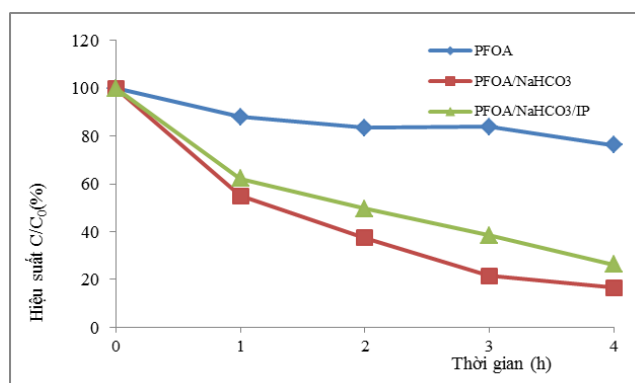
Hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy PFOA được tính trên cơ sở đồ thị đường tuyến tính của giá trị $-\ln C/C_0$ tại các thời gian phản ứng t khác nhau. Từ Bảng 2 ta thấy rằng, tại giá trị pH = 6 hằng số k cao hơn so với giá trị k tại pH = 10 và pH = 4. Điều này có thể lý giải rằng, khi tăng pH của dung dịch, nghĩa là làm giảm nồng độ $\text{OH}^\bullet$ trong dung dịch, sự phân hủy của PFOA cũng giảm trong môi trường axit. Có thể thấy rằng, pH của dung dịch đã ảnh hưởng đến sự có mặt của gốc $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^\bullet$.

Bảng 2. Hiệu suất xử lý, giá trị pH và hằng số tốc độ phản ứng xử lý PFOA

Giá trị pH	4	6	10
Hiệu suất xử lý PFOA (%)	14	24	7
pH sau 4h xử lý	6	5,78	8,85
Hằng số tốc độ phản ứng k (h^{-1})	0,032	0,059	0,015
Giá trị R^2	0,88	0,89	0,79

2.3.3. Ảnh hưởng của NaHCO_3 và isopropanol lên khả năng xử lý PFOA

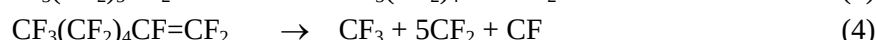
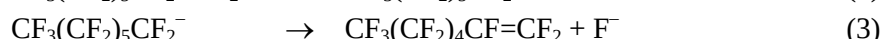
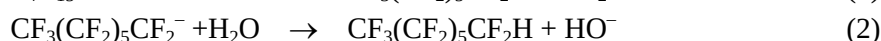
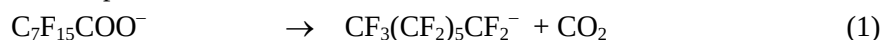
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hỗn hợp NaHCO_3 và IP lên hiệu quả xử lý PFOA bằng sóng siêu âm được thể hiện trên Hình 3. Từ kết quả thu được thấy rằng, khi bổ sung NaHCO_3 và isopropanol vào dung dịch gốc PFOA, hiệu suất xử lý PFOA đạt tới 83,5% sau khoảng thời gian 4 giờ. Tuy nhiên khi thêm đồng thời NaHCO_3 và isopropanol thì hiệu suất xử lý thấp hơn so với điều kiện chỉ có sóng siêu âm và có NaHCO_3 . Điều này có thể giải thích bởi trong môi trường có gốc $\text{CO}_3^{\bullet-}$ có mặt trong dung dịch phản ứng nhiều đã hỗ trợ sóng siêu âm xử lý PFOA. Tuy nhiên, khi có mặt IP là một chất bắt gốc tự do (radical inhibitors) đã làm giảm nồng độ gốc $\text{CO}_3^{\bullet-}$, do vậy làm giảm hiệu suất xử lý PFOA của sóng siêu âm. Kết quả này tương đối phù hợp với các nghiên cứu trước [15, 16] khi cho rằng IP làm hạn chế sự có mặt của các gốc tự do trong dung dịch, từ đó ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý PFOA bởi sóng siêu âm.



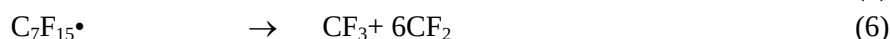
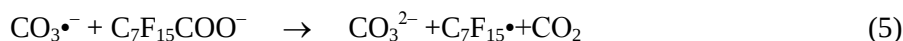
Hình 3. Hiệu suất xử lý PFOA 0,48 μM ảnh hưởng bởi hỗn hợp NaHCO_3 , Isopropanol sau khoảng thời gian 4 giờ

2.3.4. Cơ chế phân hủy PFOA trong môi trường siêu âm hóa học

Từ kết quả trên thấy rằng không có bất kỳ chuỗi ngắn hơn axit cacboxylic perflonate được phát hiện. PFOA được ion hóa và tồn tại như một hợp chất anion ($\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-$) trong dung dịch. Sự phân tách giữa các liên kết C – C của đuôi perflonate và nhóm cacboxylate kết hợp với phương pháp siêu âm hóa học tạo ra sản phẩm sau xử lý là CO , CO_2 và ion F^- .



Bên cạnh đó khi bổ sung chất xúc tác NaHCO_3 vào dung dịch gốc sẽ đẩy nhanh tốc độ phản ứng theo phương trình 3.5.



Các gốc CF_3 và CF_2 không bền vững trong dung dịch lại phân hủy và chuyển thành các chất như CO hay CO_2 , và HF .

3. Kết luận

PFOA đã bị phân hủy bằng phương pháp siêu âm hóa học tại các nồng độ khác nhau. Tại nồng độ thấp 0,48 μM (200ppb), hiệu quả xử lý bằng phương pháp siêu âm hóa học trong điều kiện chỉ có sóng siêu âm với dung dịch PFOA đạt 23,8% sau khoảng thời gian 4 giờ. Khả năng xử lý PFOA tăng lên nhiều khi thêm gốc cacbonat (NaHCO_3 10 μM). Tuy nhiên, với sự ảnh hưởng của IP, hiệu quả phân hủy PFOA không cao trong điều kiện có NaHCO_3 10 μM và IP 0,01 ppm. Việc xử lý bằng siêu âm hóa học sử dụng gốc cacbonat có khả năng loại bỏ PFOA và các chất ô nhiễm tương tự khác ở trong nước mặt và nước thải. Gốc $\text{CO}_3^{\bullet-}$ có thể được tạo ra trong môi trường nước bởi ánh nắng mặt trời, do vậy với vai trò là một gốc oxi trong quá trình xử lý PFOA và các chất ô nhiễm hữu cơ khác có mặt trong nước thải.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.99-2018.37.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Schultz, M.M., D.F. Barofsky, and J.A. Field, 2003. *Fluorinated alkyl surfactants*. Environmental Engineering Science. **20**(5): p. 487-501.
- [2] Kudo, N. and Y. Kawashima, 2003. *Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals*. J Toxicol Sci, **28**(2): p. 49-57.
- [3] Key, B.D., R.D. Howell, and C.S. Criddle, 1997. *Fluorinated Organics in the Biosphere*. Environmental Science & Technology, **31**(9): p. 2445-2454.
- [4] Xiao, F., et al., 2015. *Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in soils and groundwater of a U.S. metropolitan area: migration and implications for human exposure*. Water Res., **72**: p. 64-74.
- [5] Arias, E.V., M. Mallavarapu, and R. Naidu, 2015. *Identification of the source of PFOS and PFOA contamination at a military air base site*. Environ Monit Assess. **187**(1): p. 4111.
- [6] Nguyen Thuy Ngoc, P.T.L.A., Phan Dinh Quang, Truong Thi Kim, Tran Thi Mai, Duong Hong Anh and Pham Hung Viet, 2017. *Survey of Perfluoroalkyl Substances Concentration and their Bioaccumulation in Fish from two urban lakes, Ha Noi, Vietnam*. Hnue Journal of Science, Chemical and Biological Science. **62**(10): p. 36-43.
- [7] Smithwick, M., et al., 2005. *Circumpolar Study of Perfluoroalkyl Contaminants in Polar Bears (Ursus maritimus)*. Environmental Science & Technology, **39**(15): p. 5517-5523.
- [8] Sinclair, E. and K. Kannan, 2006. *Mass Loading and Fate of Perfluoroalkyl Surfactants in Wastewater Treatment Plants*. Environmental Science & Technology. **40**(5): p. 1408-1414.
- [9] Eggen, T., M. Moeder, and A. Arukwe, 2010. *Municipal landfill leachates: A significant source for new and emerging pollutants*. Science of The Total Environment, **408**(21): p. 5147-5157.
- [10] Yan, H., et al., 2015. *Perfluoroalkyl acids in municipal landfill leachates from China: Occurrence, fate during leachate treatment and potential impact on groundwater*. Science of The Total Environment, **524-525**: p. 23-31.
- [11] Trojanowicz, M., et al., 2018. *Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) - A review of recent advances*. Chemical Engineering Journal, **336**: p. 170-199.
- [12] Alfassi, Z.B., et al., 1990. Temperature dependence of the rate constants for reaction of inorganic radicals with organic reductants. The Journal of Physical Chemistry, **94**(25): p. 8800-8805.
- [13] Huang, J.P., 2000. *Carbonate radical in natural waters*. Ph. D Thesis, University of Toronto, Canada,
- [14] Staehelin, J. and J. Hoigne, 1985. *Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions*. Environmental Science & Technology, **19**(12): p. 1206-1213.
- [15] Lee Yu Chi, C.M.J., Huang, C. P. and J. Kuo, Lo Shang Lien, 2016. *Efficient sonochemical degradation of perfluorooctanoic acid using periodate*. Ultrason Sonochem, **31**: p. 499-505.
- [16] Hiroshi, M., et al., 2005. *Sonochemical Decomposition of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid*. Environ. Sci. Technol., **39**: p. 3388-3392.

ABSTRACT

Study of treatment of perfluorooctanoic acid (PFOA) at low concentration by sonochemical

Phan Thị Lan Anh¹ và Phạm Thúy Hạnh²

¹*VNU Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety Control (KLATEFOS), VNU University of Science, Hanoi*

²*Faculty of Environmental Science, VNU University of Science, Hanoi*

Perfluorooctanoic acid (PFOA) is an organic compound that all the carbon-hydrogen bonds are replaced with carbon-fluorine ones. It is a persistent organic pollutant in wastewater because of its popular applications. Technologies for PFOA treatment have recently been developed. In this study, PFOA in low concentration was degraded by sonochemical treatment. The effects of the initial concentration of PFOA, pH values, also the NaHCO₃ and isopropanol were investigated. The results showed that PFOA decomposition by ultrasound treatment only (750 W, 20 kHz) was 24% after 4 h reaction at PFOA 0.48 µM. Sonochemical treatment of PFOA showed the good result at pH = 6. Adding NaHCO₃ can accelerate the decomposition efficiency of PFOA by sonochemical but isopropanol restricted NaHCO₃ role in degrading PFOA.

Keywords: Degradation, perfluorooctanoic acid (PFOA), sonochemical.