

**NGHIÊN CỨU MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG TỚI
QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY 2,4,6-TRICLOPHENOL TRONG DUNG DỊCH
BẰNG HỆ XÚC TÁC Fe – TAML/H₂O₂**

Đến tòa soạn 4 - 10 - 2013

Đinh Ngọc Tấn, Đào Thế Hữu

Viện Hoá học - Môi trường quân sự, BTL Hoá học

Nguyễn Hùng Phong

Viện Hóa học - Vật liệu, Viện KH&CN quân sự

SUMMARY

**RESEARCH SOME EFFECTS COME TO DEGRADATION OF 2,4,6 -TCP
BY Fe-TAML/H₂O₂ CATALYTIC SYSTEM**

Iron(III)–tetraamidomacrocyclic ligand activators (Fe^{III}–TAML) of hydrogen peroxide are the members of the new class of ‘green’, nontoxic catalysts and since a few years are the subject of great interests. The range of their applications is very wide: oxidation of some pesticides, nitrophenols, polychlorinated phenols, estrogens, azo-dyes, and even deactivation of some dangerous bacterial spores [6]. In this article we will present research results of degradation of 2,4,6-TCP in water by Fe-TAML/H₂O₂ catalytic system, such as rate of Fe-TAML/2,4,6-TCP, concentration of hydroperoxy, pH value of solution and time of reaction.

1. MỞ ĐẦU

2,4,6 – triclophenol (TCP) là một chất gây ô nhiễm môi trường thường phát thải từ các quá trình tẩy trắng giấy, xử lý, bảo quản gỗ và sản xuất thuốc trừ sâu... Do phân tử TCP có cấu trúc đối xứng và chứa các nguyên tử clo nên TCP có độc tính cao và khá bền hóa học [8]. Mặc dù nó có khả năng bị phân hủy kỵ khí và hiếu khí bởi các vi khuẩn cũng như bị

phân hủy bởi nấm nhưng quá trình phân hủy sinh học thường xảy ra rất chậm: quá trình phân hủy hiếu khí của TCP kéo dài vài tuần, còn quá trình phân hủy kỵ khí thường kéo dài vài tháng [1]. Để khắc phục nhược điểm này của phương pháp phân hủy sinh học, các nhà khoa học đã nghiên cứu quá trình phân hủy TCP bằng các phương pháp hóa học, đặc biệt là các phương pháp oxy hóa nâng cao. Một số

phương pháp đã được các nhà khoa học nghiên cứu phân hủy TCP như: phương pháp UV/Fenton, UV/H₂O₂, UV/O₂, phương pháp sử dụng xúc tác TiO₂, ZnO... [2,3,4,5,7]. Thời gian gần đây, nhà khoa học Terrence J.Collins và các cộng sự đã tổng hợp và ứng dụng một hệ xúc tác mới là hệ xúc tác Fe - TAML/H₂O₂ để phân hủy một số hợp chất hữu cơ clo khó phân hủy. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ clo bằng hệ xúc tác Fe - TAML/H₂O₂ rất hiệu quả và đầy hứa hẹn [6]. Tuy nhiên các nghiên cứu về hệ xúc tác này ở Việt Nam còn rất hạn chế. Trong bài báo này chúng tôi giới thiệu kết quả nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình phân hủy TCP bằng hệ xúc tác Fe - TAML/H₂O₂.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ nghiên cứu

- Máy sắc kí khí HP 6890
- Cân điện tử Toledo, độ chính xác 10⁻⁴ gam (Thủy Sỹ)
- Các thiết bị thí nghiệm thông dụng khác: pipet bán tự động, ống nghiệm chịu nhiệt, bình định mức,...

2.2. Hoá chất nghiên cứu

- Xúc tác Fe-TAML (B*): *tổng hợp*
- Các hóa chất khác: 2,4,6 - TCP, H₂O₂, n- Hexan, Na₂SO₄, axit Photphoric... là các hóa chất hãng Merck, độ tinh khiết phân tích (PA)

2.3. Phương pháp nghiên cứu

- Dung dịch gốc 2,4,6 -TCP là dung dịch chuẩn có nồng độ 562,5 ppm (3 mM).

- Dung dịch xúc tác Fe-TAML được pha có nồng độ 650ppm (1mM).

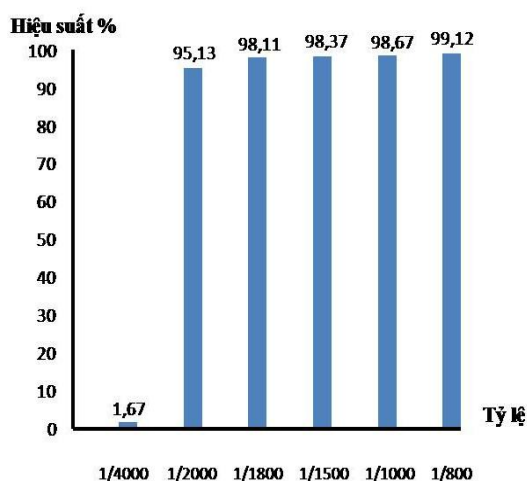
- Dung dịch H₂O₂ 30%.

- Dung dịch phản ứng: lấy 10 ml dung dịch 2,4,6 -TCP gốc vào ống nghiệm 20ml, điều chỉnh pH bằng dung dịch NaOH 0,1N và dung dịch H₃PO₄ 0,1N, thêm vào ống nghiệm v₁ dung dịch xúc tác Fe-TAML thành 5 lần mỗi lần v₁/5, tương tự như vậy Hydro peroxit cũng được thêm vào 5 lần mỗi lần v₂/5 sau mỗi lần thêm xúc tác Fe-TAML. Sau thời gian phản ứng dung dịch được chiết lỏng lỏng bằng n- Hexan và làm khô bằng Na₂SO₄ khan rồi đem phân tích GC trên máy GC-HP 6890 với đầu đo ECD, cột: HP-1 (30m x 0,32mm x 0,25mm) và chương trình nhiệt độ: nhiệt độ đầu: 70°C, tốc độ gia nhiệt: 10°C/phút, nhiệt độ kết thúc: 270°C, nhiệt độ inlet là 250 °C, nhiệt độ buồng đo 300 °C.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

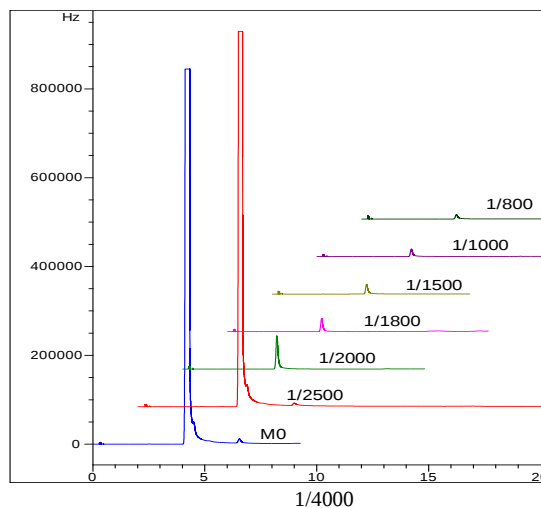
3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của rye lệ mol Fe-TAML/2,4,6-TCP đến hiệu quả phân hủy 2,4,6-TCP

Thí nghiệm được tiến hành trong các điều kiện như sau: 2,4,6 -TCP với nồng độ 3 (mM), pH = 9, nồng độ H₂O₂ là 0,5 (mM), thời gian phản ứng 5 phút, tỷ lệ mol Fe-TAML/2,4,6 -TCP lần lượt là 1/4000, 1/2000, 1/1800, 1/1500, 1/1000 và 1/800. Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy 2,4,6 -TCP trong dung dịch được biểu diễn trong các hình dưới đây:



Hình 1. Đồ thị sự phụ thuộc của hiệu suất phân hủy 2,4,6 -TCP vào tỷ lệ Fe-TAML/2,4,6 -TCP

Từ các kết quả cho thấy, khi tỷ lệ số mol giữa xúc tác và 2,4,6 -TCP thấp (1/4000) thì sau thời gian 5 phút hiệu quả phân hủy 2,4,6 -TCP tương đối thấp (chỉ khoảng 1,67%), khi tỷ lệ này tăng đến 1/2000 thì hiệu quả phân hủy 2,4,6 -TCP cũng tăng mạnh và đạt 95,13% sau 5 phút, nếu tiếp tục tăng tỷ lệ Fe-TAML/2,4,6 -TCP thì hiệu quả phân hủy tăng không nhiều và đạt hiệu suất hơn 99% khi tăng tỷ lệ Fe-TAML/2,4,6 -TCP lên đến 1/800. Như vậy khi tỷ lệ Fe-TAML/2,4,6 -TCP tăng lên thì nồng độ xúc tác Fe-TAML tăng lên dẫn tới tốc độ phản ứng phân hủy TCP tăng, với nồng

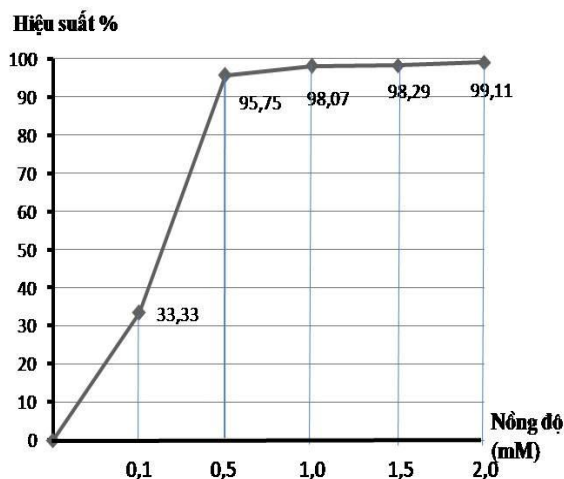


Hình 2. Phổ sắc kí 2,4,6 -TCP với các tỷ lệ Fe-TAML/2,4,6-TCP khác nhau

độ H_2O_2 là 0,5mM thì tỷ lệ Fe-TAML bằng 1/2000 là phù hợp.

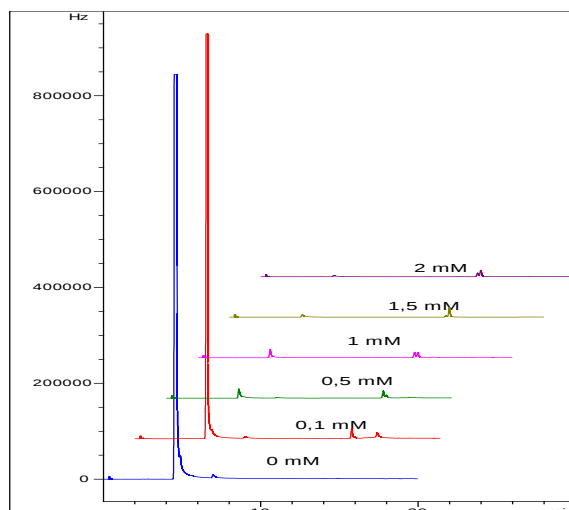
3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến hiệu quả phân hủy 2,4,6 -TCP

Thí nghiệm được tiến hành trong các điều kiện như sau: 2,4,6 -TCP có nồng độ 3 (mM), pH = 9, tỷ lệ Fe-TAML/ H_2O_2 là 1/2000, nồng độ H_2O_2 thay đổi từ 0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2 (mM) thời gian phản ứng là 5 phút. Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy của 2,4,6 -TCP theo nồng độ H_2O_2 trong dung dịch được biểu diễn trong các hình dưới đây:



Hình 3. Đồ thị sự phụ thuộc của hiệu suất phân hủy 2,4,6 -TCP vào nồng độ H_2O_2 khác nhau

Kết quả cho thấy, khi có mặt H_2O_2 thì bắt đầu thấy sự phân hủy nhanh của 2,4,6 -TCP, ban đầu với nồng độ H_2O_2 là 0,1mM thì hiệu suất phân hủy 2,4,6 -TCP đạt 33,33% sau 5 phút phản ứng, khi nồng độ H_2O_2 tiếp tục tăng thì hiệu suất phân hủy 2,4,6 -TCP trong dung dịch tăng nhanh từ 33,33% lên 99,11 % khi nồng độ H_2O_2 ở 2 mM. Tuy nhiên, ở nồng độ H_2O_2 là 0,5mM; 1mM; 1,5mM; 2mM thì tốc độ phân hủy 2,4,6 -TCP tăng chậm, mức tăng này chỉ là $0,21 \div 3,68\%$. Như vậy, chỉ khi có mặt H_2O_2 thì quá trình tạo Fe(IV)-oxo mới diễn ra và chính tác nhân Fe(IV)-oxo là tác nhân oxy hóa mạnh mới thúc đẩy quá trình

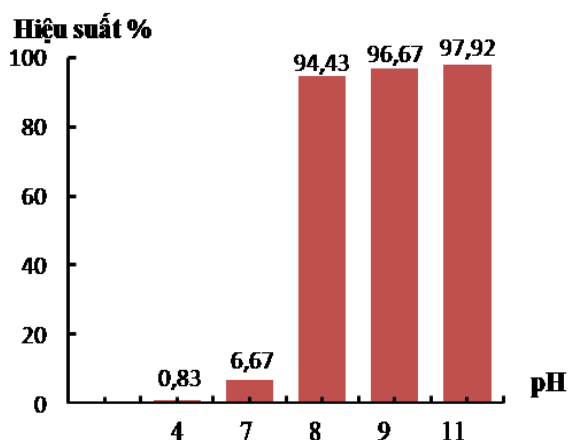


Hình 4. Phổ sắc kí 2,4,6 -TCP với các nồng độ H_2O_2 khác nhau

phân hủy 2,4,6 -TCP, nồng độ H_2O_2 tối ưu cho quá trình phân hủy TCP với tỷ lệ Fe-TAML/TCP 1/2000 là khoảng 0,5mM.

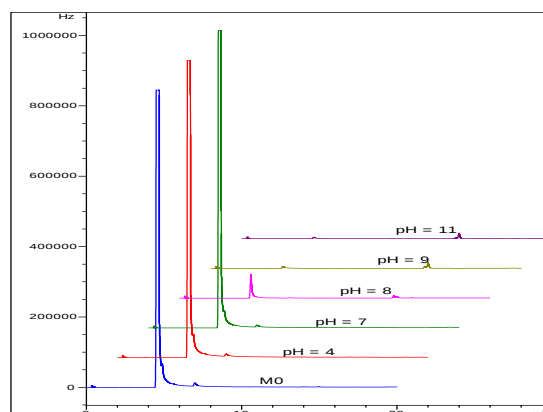
3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu quả phân hủy 2,4,6-TCP

Thí nghiệm được tiến hành trong các điều kiện như sau: 2,4,6 -TCP với nồng độ 3mM, tỷ lệ Fe-TAML/ H_2O_2 là 1/2000, nồng độ H_2O_2 0,5 mM, thời gian phản ứng là 5 phút, pH của dung dịch lần lượt là 4; 7; 8; 9; 10. Kết quả hiệu suất phân hủy 2,4,6 -TCP theo pH trong dung dịch được biểu diễn trong các hình dưới đây:



Hình 5. Đồ thị sự phụ thuộc của hiệu suất phân hủy 2,4,6 -TCP vào pH dung dịch

Từ kết quả cho thấy, ở pH 4 thì hiệu suất phân hủy đạt rất thấp chỉ khoảng 0,83%, tại pH trung tính hiệu suất phân hủy tương đối thấp (6,67% sau 5 phút), khi môi trường chuyển sang môi trường kiềm thì hiệu suất phân hủy tăng nhanh, với pH là 8 thì hiệu suất phản ứng đạt 94,43% sau 5 phút (pH của dung dịch phản ứng hạ từ 8 xuống 7 chỉ sau 4 phút), với pH = 9 thì hiệu suất phân hủy là 96,67% sau 5 phút, khi pH tăng lên đến 11 thì hiệu suất phản ứng sau 5 phút là 97,92%. Như vậy, tác nhân hóa mạnh Fe(IV)-oxo được tạo ra rất ít ở điều kiện $\text{pH} \leq 7$, tác nhân oxy hóa Fe(IV)-oxo chủ yếu được tạo ra ở môi trường $\text{pH} > 7$, pH thích hợp cho quá trình phân hủy 2,4,6 -

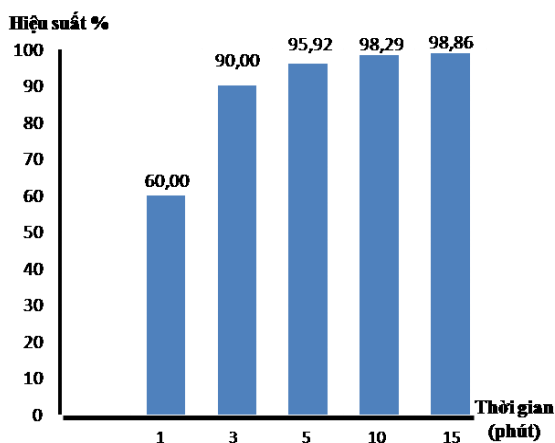


Hình 6. Phổ sắc kí 2,4,6 -TCP ở các pH dung dịch khác nhau

TCP trong dung dịch bằng hệ xúc tác Fe-TAML/ H_2O_2 là $\text{pH} > 7$. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với các nghiên cứu về hệ xúc tác Fe-TAML/ H_2O_2 do các nhà khoa học trên thế giới đã nghiên cứu [6].

3.4. Nghiên cứu quá trình phân hủy 2,4,6 -TCP trong dung dịch ở điều kiện tối ưu theo thời gian

Thí nghiệm được tiến hành trong các điều kiện tối ưu như sau: nồng độ 2,4,6 -TCP là 3 mM, tỷ lệ Fe-TAML/ H_2O_2 là 1/2000, nồng độ H_2O_2 0,5 mM, pH = 9, thời gian phản ứng lần lượt là 0; 1; 3; 5; 10 và 15 phút. Kết quả hiệu suất phân hủy 2,4,6 -TCP trong dung dịch theo thời gian được biểu diễn trong các hình sau.

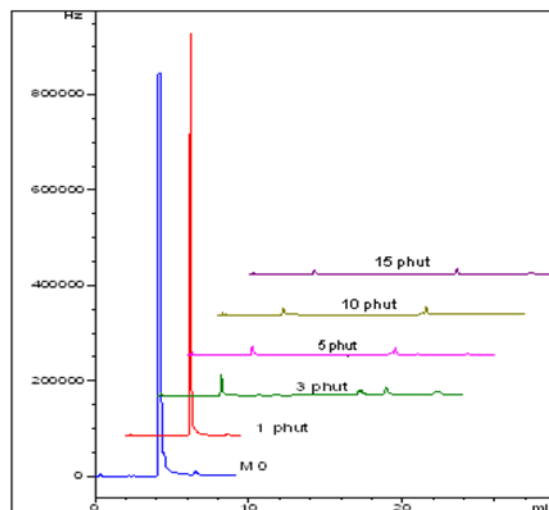


Hình 7. Đồ thị sự phụ thuộc của hiệu suất phân hủy 2,4,6 -TCP vào thời gian phản ứng

Từ các kết quả cho thấy: tốc độ phân hủy 2,4,6 -TCP tăng nhanh ngay từ khi có mặt hệ xúc tác Fe-TAML/H₂O₂, sau 1 phút hiệu suất phân hủy đã đạt 60%, sau 3 phút hiệu suất phân hủy đạt 90% và sau 5 phút là 95,92%. Khoảng thời gian sau 5 phút, tốc độ phản ứng tăng chậm và đạt hiệu suất 98,86% sau 15 phút.

4. KẾT LUẬN

Các điều kiện thích hợp cho quá trình phân hủy 2,4,6 - trichlorophenol trong môi trường nước bằng hệ xúc tác Fe-TAML/H₂O₂ là: tỷ lệ Fe-TAML/H₂O₂ là 1/2000, pH = 9 và nồng độ H₂O₂ là 0,5mM, thời gian phản ứng từ 5-10 phút. Trong điều kiện phản ứng thích hợp hiệu suất phân hủy 2,4,6 - trichlorophenol có thể đạt được từ 95-99%. Tốc độ phân hủy 2,4,6 - trichlorophenol trong dung dịch bằng hệ xúc tác Fe-TAML/H₂O₂ cao hơn hẳn so với các hệ ôxy hóa khác đã được nghiên cứu [3,4,5,6,7].



Hình 8. Phổ sắc kí 2,4,6 -TCP với thời gian phản ứng khác nhau

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Alfredo Gallego, Virginia Gemini, Susana Rossi, Mari'a S. Fortunato, Estela Planes, Carlos E. Gómez, Sonia E. Korol. Detoxification of 2,4,6-trichlorophenol by an indigenous bacterial community. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63, pp 1073-1078 (2009).
2. Collin G. Joseph , Gianluca Li Puma , Awang Bono , Yun Hin Taufiq-Yap, Duduku Krishnaiah. Operating parameters and synergistic effects of combining ultrasound and ultraviolet irradiation in the degradation of 2,4,6-trichlorophenol. *Desalination* 276, pp 303-309 (2011).
3. L.J. Xua, J.L. Wanga. Degradation of chlorophenols using a novel Fe⁰/CeO₂ composite. *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143, pp 396-405 (2013). (xem tiếp tr.67)