

NGHIÊN CỨU SỰ HÌNH THÀNH VÀ PHÂN HỦY PEROXYMONOCARBONATE (HCO_4^-) TRONG DUNG DỊCH

Đến tòa soạn 10-03-2021

Nguyễn Thị Bích Việt, Nguyễn Bích Ngân, Nguyễn Thị Hạnh

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Vũ Ngọc Duy

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

Nguyễn Thị Hạnh

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội 2

Vũ Ngọc Duy

4 Trung Tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững,

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

SUMMARY

STUDY ON THE FORMATION AND DECOMPOSITION OF PEROXYCARBONATE (HCO_4^-) IN AQUEOUS SOLUTION

In this work, the formation and decomposition of a strongly oxidative peroxymonocarbonate ion (HCO_4^-) prepared in-situ from the reaction between bicarbonate and hydrogen peroxide was studied. To determine the HCO_4^- concentration in presence of residual hydrogen peroxide, a procedure of iodometric titration was set up at low temperature (below -10°C) at which the effect of residual H_2O_2 was negligible. The effects of HCO_3^- : H_2O_2 molar ratio and pH on the obtained HCO_4^- concentration as well as the kinetic model of the HCO_4^- formation/decomposition were investigated. The results revealed that the reaction time to get the maximum concentration in most conditions was in range of 40 – 60 minutes. The optimized conditions for the formation of HCO_4^- were HCO_3^- : H_2O_2 molar ratio of 1:2.5 and pH of 9 with constant rate values of formation (k) and decomposition (k') of 0.0598 min^{-1} and 0.0054 min^{-1} , respectively.

Keywords: *iodometry, peroxymonocarbonate, kinetic model.*

1. MỞ ĐẦU

Công nghệ xử lý môi trường dựa trên các hệ oxi hóa tiên tiến (AOPs) được tập trung nghiên cứu để xử lý chất thải hữu cơ bền vững nhờ khả năng oxi hóa mạnh của một số dạng oxi hoạt động như $\cdot\text{OH}$, O_2^- , $^1\text{O}_2$ [1]. Các hệ AOPs trên cơ sở H_2O_2 như hệ Fenton đã cho thấy hiệu quả xử lý cao nhưng vẫn còn nhiều hạn chế (tiêu thụ nhiều axit, bùn thải phát sinh sau xử lý), đặc biệt là việc dùng các ion kim loại chuyển tiếp làm chất hoạt hoá H_2O_2 , nếu không kiểm soát tốt thì có thể là nguyên nhân gây ô nhiễm

thứ cấp. Nhằm khắc phục những hạn chế này, một số công trình gần đây nghiên cứu và cho thấy hợp chất peroxymonocarbonate (HCO_4^-), hình thành từ phản ứng của H_2O_2 với NaHCO_3 , có hoạt tính mạnh gấp 100-500 lần so với H_2O_2 và rất hiệu quả trong việc xử lý chất màu dệt nhuộm [2]. Trong quá trình oxi hóa các hợp chất hữu cơ, hợp chất này sinh ra các tác nhân oxi hóa mạnh đặc biệt là $\cdot\text{CO}_3^-$, được đánh giá là ưu việt hơn so với gốc $\cdot\text{OH}$ nhờ vào thời gian sống lâu và nồng độ cao hơn trong môi trường phản ứng và có khả năng phản ứng rất

nhau với một số thuốc trừ sâu hữu cơ [3,4]. Tuy nhiên, cơ chế hình thành và phân hủy của hợp chất HCO_4^- cũng như công nghệ để ứng dụng và nâng cao hiệu quả xử lý hợp chất hữu cơ của tác nhân oxi hóa này vẫn chưa được nghiên cứu và đánh giá.

Nhằm góp phần làm sáng tỏ các thông tin trên, nghiên cứu này khảo sát sự hình thành, phân hủy HCO_4^- ở các tỉ lệ mol $\text{HCO}_3^- : \text{H}_2\text{O}_2$ và các trị pH khác nhau, đồng thời xây dựng mô hình động học của quá trình.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các hóa chất được sử dụng đều có độ tinh khiết phân tích bao gồm: NaHCO_3 , H_2O_2 30%, KI, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, KMnO_4 , H_2SO_4 .

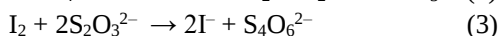
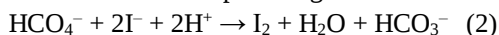
Các dung dịch chất phản ứng được pha và chuẩn hóa theo các quy trình chuẩn.

Peroxymonocarbonate (HCO_4^-) được điều chế bằng cách cho H_2O_2 phản ứng với HCO_3^- ở nhiệt độ phòng theo phản ứng:



Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Ảnh hưởng tỉ lệ chất phản ứng ($\text{HCO}_3^- : \text{H}_2\text{O}_2$) được khảo sát từ 1:1 đến 1:4,5. Ảnh hưởng của pH được đánh giá trong khoảng 4 ÷ 10.

Trong nghiên cứu này HCO_4^- tạo thành được phân tích bằng phương pháp chuẩn độ iodine-thiosulfate theo các phản ứng sau:



H_2O_2 còn dư cũng có khả năng oxi hóa KI thành I_2 . Tuy nhiên, thực nghiệm đã chứng minh ở nhiệt độ dưới -10°C , H_2O_2 ảnh hưởng không đáng kể tới kết quả định lượng I_2 sinh ra do phản ứng giữa HCO_4^- với lượng dư KI (thực nghiệm chuẩn độ mẫu đối chứng với riêng H_2O_2 ở cùng điều kiện nhiệt độ duy trì dưới -10°C cho thấy, ở nhiệt độ này, lượng H_2O_2 phản ứng là không đáng kể, chỉ cỡ 0,32% so với HCO_4^- hình thành). Do vậy, lượng I_2 xác định được nhờ chuẩn độ với dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gần như phản ánh đúng lượng HCO_4^- có trong dung dịch (HCO_4^- oxi hóa KI tạo ra I_2).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{NaHCO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2$

Như trình bày trong phương trình phản ứng (1), sự hình thành HCO_4^- từ phản ứng HCO_3^-

với H_2O_2 là quá trình thuận nghịch. Do đó, nồng độ tác nhân này được tạo thành sẽ phụ thuộc vào nồng độ cũng như tỉ lệ các chất phản ứng. Trong thí nghiệm này, 6 tỉ lệ mol được khảo sát. Với mỗi tỉ lệ, phản ứng được tiến hành trong 1 giờ trước khi phân tích lượng HCO_4^- hình thành. Các kết quả được trình bày trong **Bảng 1**.

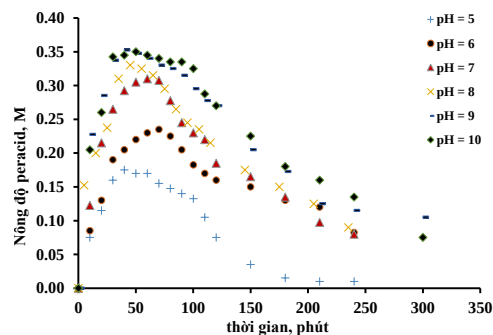
Có thể thấy với tỉ lệ mol $\text{HCO}_3^- : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2,5$ thì nồng độ HCO_4^- thu được là cao nhất. Do vậy, tỉ lệ này được dùng cho các khảo sát tiếp theo.

Bảng 1. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $\text{HCO}_3^- : \text{H}_2\text{O}_2$ tới lượng HCO_4^- tạo thành

STT	Tỉ lệ mol $\text{NaHCO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2$	$[\text{HCO}_3^-]_0$ (M)	$[\text{HCO}_4^-]$ (M)
1	1: 1	0,91	0,17
2	1: 2	0,83	0,31
3	1: 2,5	0,80	0,33
4	1: 3	0,77	0,23
5	1: 4	0,71	0,22
6	1: 4,5	0,69	0,17

3.2. Ảnh hưởng của pH đến sự hình thành và phân hủy HCO_4^-

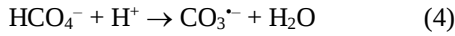
Trong môi trường nước, bicarbonate có thể tồn tại ở 3 dạng (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}), khả năng phản ứng của các dạng này với H_2O_2 có thể khác nhau, dẫn đến tốc độ hình thành HCO_4^- cũng thay đổi. Để xác minh hiện tượng này, thí nghiệm điều chế HCO_4^- được thực hiện ở sáu giá trị pH khác nhau từ 5 đến 10. Tại mỗi giá trị pH, dung dịch phản ứng được lấy mẫu theo thời gian để phân tích sản phẩm hình thành. Biến thiên nồng độ HCO_4^- theo thời gian được trình bày trên **Hình 1**.



Hình 1. Ảnh hưởng của pH tới quá trình hình thành và phân hủy HCO_4^-

Kết quả cho thấy ở mỗi giá trị pH, nồng độ HCO_4^- tăng theo pH đến giá trị cực đại sau đó

giảm dần. Hiện tượng này được giải thích là do HCO_4^- không bền nên dễ bị phân hủy sau khi hình thành. Điều này cũng gián tiếp khẳng định rằng HCO_4^- có hoạt tính cao hơn nhiều so với H_2O_2 . Cơ chế phân hủy HCO_4^- có thể được giải thích theo hướng đứt liên kết O–O được đề xuất bởi Ma và cộng sự [5] như sau:



Nồng độ cực đại thu được trong khoảng thời gian 40 đến 60 phút ở tất cả các pH khảo sát. Khi tăng pH môi trường từ 5 lên 10, nồng độ cực đại của HCO_4^- tăng lên, hay nói cách khác, môi trường kiềm thuận lợi cho sự hình thành sản phẩm. Kết quả này cũng phù hợp với công bố của Richardson và cộng sự [6] khi nghiên cứu sự hình thành của HCO_4^- bằng phổ cộng hưởng từ ^{13}C NMR.

3.4. Mô hình động học sự hình thành và phân hủy HCO_4^-

Do H_2O_2 được sử dụng dư nhiều so với HCO_4^- nên có thể coi nồng độ H_2O_2 ổn định trong suốt quá trình phản ứng nên tốc độ phản ứng hình thành được giả thiết có dạng:

$$r = k \cdot [\text{HCO}_3^-] \quad (\text{eq.1})$$

Đối với quá trình phân hủy, tốc độ chỉ phụ thuộc vào lượng HCO_4^- hình thành và được giả thiết bậc 1 như sau:

$$r' = k' \cdot [\text{HCO}_4^-] \quad (\text{eq.2})$$

Tốc độ chung của quá trình:

$$d[\text{HCO}_4^-]/dt = k \cdot [\text{HCO}_3^-] - k' \cdot [\text{HCO}_4^-] \quad (\text{eq.3})$$

Các hằng số tốc độ k và k' trong phương trình trên được xác định bằng phương pháp tối ưu mô hình với các số liệu động học thực nghiệm sử dụng hàm Solver trong MS Excel. Các bước tối ưu gồm:

Bước 1: Chia thời gian phản ứng thành các bước mô phỏng nối tiếp nhau có khoảng thời gian $\Delta t = 1$ phút. Với mỗi bước, phương trình vi phân (eq.3) trở thành:

$$\Delta[\text{HCO}_4^-]/\Delta t = k \cdot [\text{HCO}_3^-] - k' \cdot [\text{HCO}_4^-] \quad (\text{eq.4})$$

hay:

$$\Delta[\text{HCO}_4^-] = (k \cdot [\text{HCO}_3^-] - k' \cdot [\text{HCO}_4^-])\Delta t \quad (\text{eq.5})$$

Bước 2: Trong mỗi bước mô phỏng, biến thiên nồng độ HCO_3^- trong bước thứ i được tính toán theo nồng độ bước thứ $(i-1)$ như sau:

$$\Delta[\text{HCO}_3^-]_i = k \cdot [\text{HCO}_3^-]_{i-1} \Delta t \quad (\text{eq.6})$$

Nồng độ HCO_3^- sau bước i :

$$[\text{HCO}_3^-]_i = [\text{HCO}_3^-]_{i-1} - \Delta[\text{HCO}_3^-]_i \quad (\text{eq.7})$$

Thay vào (eq.5) để xác định nồng độ HCO_4^- .

Bước 3: Nhập hai giá trị k và k' bất kỳ, tính toán lý thuyết biến thiên nồng độ các chất theo bước 2.

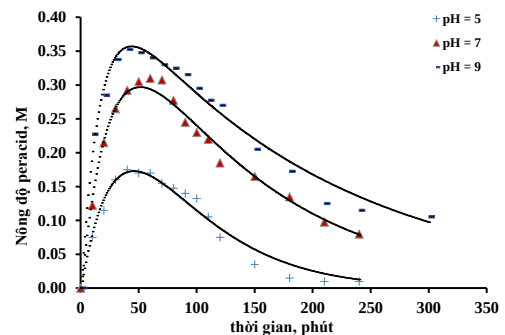
Bước 4: Tối ưu các giá trị k và k' bằng hàm Solver sao cho sai số giữa giá trị lý thuyết và kết quả đo thực nghiệm là nhỏ nhất.

Kết quả tối ưu giá trị của k và k' ở mỗi pH được trình bày ở Bảng 2.

Kết quả trong **Bảng 2** cho thấy xu hướng khi tăng pH thì tỉ lệ $k : k'$ tăng, tức là sự hình thành HCO_4^- chiếm ưu thế mạnh hơn (ưu thế này cũng tăng theo sự tăng pH) so với sự phân hủy của nó. Xu hướng này giải thích cho hiện tượng quan sát được ở mục 3.3 rằng nồng độ HCO_4^- cực đại tăng theo pH môi trường.

Bảng 2. Hằng số tốc độ hình thành và phân hủy HCO_4^-

pH	k , phút ⁻¹	k' , phút ⁻¹	Tỉ lệ $k:k'$
5	0,0203	0,0235	1:1
6	0,0205	0,0105	2:1
7	0,0379	0,0082	4,6:1
8	0,0454	0,0076	6:1
9	0,0598	0,0054	11:1
10	0,053	0,0050	10,6:1

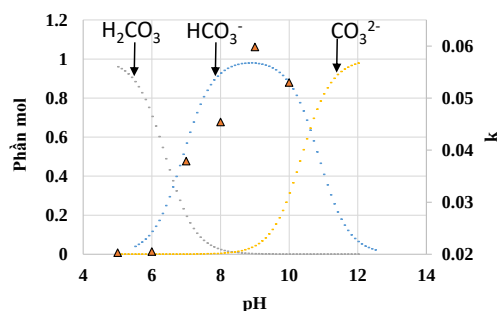


Hình 2. Mô phỏng động học quá trình hình thành và phân hủy HCO_4^- tại các pH = 5, 7, 9. Để minh họa, kết quả mô phỏng biến thiên nồng độ theo thời gian ở các giá trị pH = 5, 7 và 9 được đưa ra trong **Hình 2**. Quan sát trong hình ta thấy các đường cong mô phỏng có độ phù hợp cao với các điểm thực nghiệm.

3.5. Cơ chế hình thành HCO_4^-

Các giá trị thu được trong **Bảng 2** cho thấy hằng số tốc độ hình thành HCO_4^- (k) tăng lên khi tăng pH từ 5 đến 9. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng pH

từ 9 lên 10 thì k có xu hướng giảm. Từ đó có thể rút ra cơ chế hình thành HCO_4^- chủ yếu là do phản ứng của HCO_3^- với H_2O_2 (các dạng H_2CO_3 và CO_3^{2-} đóng góp không đáng kể vào phản ứng hình thành HCO_4^-). Điều này được minh họa qua mối tương quan giữa k và phần mol HCO_3^- trên **Hình 3**.



Hình 3. Mối tương quan giữa sự phụ thuộc của phần mol bicarbonate vào pH và hằng số tốc độ phản ứng k

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã xây dựng được mô hình động học hình thành và phân hủy peroxymonocarbonate (HCO_4^-) từ kết quả thực nghiệm chuẩn độ oxi hóa khử xác định hàm lượng HCO_4^- hình thành trong dung dịch hỗn hợp HCO_3^- - H_2O_2 . Kết quả thực nghiệm cho thấy nồng độ HCO_4^- tạo thành trong dung dịch bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như tỉ lệ mol HCO_3^- : H_2O_2 và pH môi trường. Thời gian để nồng độ HCO_4^- đạt cực đại ở các điều kiện khác nhau đều nằm trong khoảng 40 đến 60 phút. Điều kiện tối ưu cho sự hình thành của HCO_4^- là tỉ lệ mol HCO_3^- : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:2,5$ và pH = 9. Từ mô hình động học xác định được các hằng số tốc độ hình thành k và phân hủy k' của

HCO_4^- ở các giá trị pH khác nhau và thu được nồng độ HCO_4^- cực đại đạt được ở môi trường kiềm yếu (pH 9).

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo mã số B2019-SPH-08.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A. Jawad, Z. Chen, G. Yin (2016). *Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment*. Chinese J. Catal. 37, 810-825.
- [2]. C. A. S. Regino, D. E. Richardson (2007). *Inorg. Chim. Acta*. 360, 3971-3977.
- [3]. H. Yao; D. E. Richardson (2000), *Epoxidation of alkenes with bicarbonate-activated hydrogen peroxide*. J. Am. Chem. Soc. 122, 3220-3221.
- [4]. D. E. Richardson, H. Yao, K. M. Frank, D. A. Bennett (2000). *Equilibria, kinetics, and mechanism in the bicarbonate activation of hydrogen peroxide: oxidation of sulfides by peroxymonocarbonate*. J. Am. Chem. Soc. 122, 1729-1739.
- [5]. J. Ma, X. Xia, Y. Ma, Y. Luo, Y. Zhong (2018). *Stability of dissolved percarbonate and its implications for groundwater remediation*. Chemosphere, 205, 41 - 44.
- [6]. E. V. Bakhmutova-Albert, H. Yao, D. E. Denevan, D. E. Richardson (2010). *Kinetics and Mechanism of Peroxymonocarbonate Formation*. Inorg. Chem. 49, 11287-11296.