

## KHOÁNG HÓA METYL DA CAM BẰNG HIỆU ỨNG FENTON ĐIỆN HÓA SỬ DỤNG CATÔT COMPOSIT POLYPYRROL/OXIT

NGUYỄN THỊ LÊ HIỀN, HOÀNG THỊ MỸ HẠNH

### 1. MỞ ĐẦU

Các chất màu họ azo hầu hết đều có cấu tạo mạch cacbon phức tạp, vòng kênh, khó bị phân huỷ bằng các phương pháp truyền thống: sinh học, vật lí, hoá học... Fenton điện hoá là một trong các phương pháp oxy hóa tiên tiến có khả năng khoáng hóa các hợp chất màu họ azo với hiệu quả cao và hứa hẹn nhiều triển vọng trong việc xử lí nước thải công nghiệp dệt nhuộm chứa chất mang màu [1 - 3]. Fenton điện hóa là quá trình khử oxy hòa tan trên điện cực catốt tạo ra  $H_2O_2$ ,  $H_2O_2$  sinh ra có khả năng oxy hóa kim loại chuyển tiếp như  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^+$ ... có mặt trong dung dịch tạo gốc  $OH^\bullet$ . Các gốc  $HO^\bullet$  tạo thành có tính oxi hoá rất mạnh, có thể oxi hoá hoàn toàn hầu hết các hợp chất hữu cơ độc hại tạo thành  $CO_2$  và  $H_2O$ .

Hiệu suất của phản ứng Fenton điện hóa phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố, trong đó vật liệu làm điện cực catốt là một trong các yếu tố quan trọng nhất, quyết định tốc độ tạo  $H_2O_2$ , là tác nhân oxy hóa trong hệ Fenton. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng điện cực composit trên cơ sở polypyrrol và oxit phức hợp cấu trúc spinel  $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$  (Ppy/ $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ ) cho khả năng xúc tác điện hóa phản ứng khử oxy tạo  $H_2O_2$  với hiệu suất cao trong môi trường axit pH = 3 [4], cho phép ứng dụng như điện cực catốt khoáng hóa phenol [5], methyl đỏ [6]... bằng phương pháp Fenton điện hóa. Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi khảo sát quá trình khoáng hóa metyl da cam (MO) - một hợp chất diazo điển hình khó phân huỷ và độc hại bằng hiệu ứng Fenton điện hóa trên điện cực catốt composit Ppy/ $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ .

### 2. ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

Các quá trình điện hóa được thực hiện trong bình điện hóa hệ ba điện cực với điện cực làm việc là graphit phủ màng Ppy chứa hoặc không chứa oxit  $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ , diện tích  $5\text{ cm}^2$ , điện cực đối là lưới platin và điện cực so sánh là calomen bão hòa KCl, trên thiết bị Autolab (Hà Lan) được đặt tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

Điện cực polyme dẫn được tổng hợp trên nền cacbon bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch KCl 0,5 M, Ppy 0,1 M có hoặc không chứa oxit  $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ , tại mật độ dòng  $2\text{ mA/cm}^2$  với điện tích tổng hợp là  $2\text{ C/cm}^2$  [5].

Quá trình xử lí metyl da cam bằng hiệu ứng Fenton điện hóa được thực hiện trong dung dịch  $Na_2SO_4$  0,05 M,  $Fe^{2+}$  1 mM pH=3 chứa metyl da cam nồng độ 1,53 mM, tại mật độ dòng điện  $1\text{ mA/cm}^2$ . Dung dịch được sục oxy với tốc độ 0,5 l/phút.

Sự suy giảm các hợp chất hữu cơ trong quá trình xử lí được xác định nhờ phổ hấp thụ UV-Vis và nhu cầu oxy hóa học (COD).

Hiệu suất phân huỷ metyl da cam ( $\eta$ ) được tính thông qua độ hấp phụ (A) như sau:

$$\eta (\%) = \frac{A_o - A_t}{A_o} \cdot 100\% \quad \text{với : } A_o - \text{độ hấp phụ tại thời điểm ban đầu (t = 0) và } A_t - \text{độ hấp phụ tại thời điểm t}$$

Hiệu suất dòng điện của quá trình khoáng hóa (H) được tính thông qua độ biến thiên COD trong quá trình xử lý, theo công thức sau:

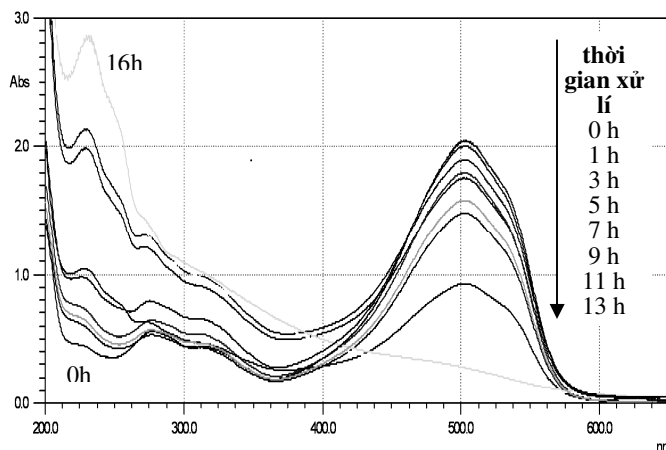
$$\frac{H(\%)}{\frac{\Delta COD \cdot V \cdot F}{8Q}} = \text{với: } \Delta \text{COD} - \text{Độ biến thiên chỉ số COD [g/l], } V - \text{Thể tích dung dịch điện phân [l], } F - \text{Hằng số Faraday, } Q - \text{Điện tích qua bình [C].}$$

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này đều có độ tinh khiết cao (PA).

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Phổ UV-Vis của metyl da cam

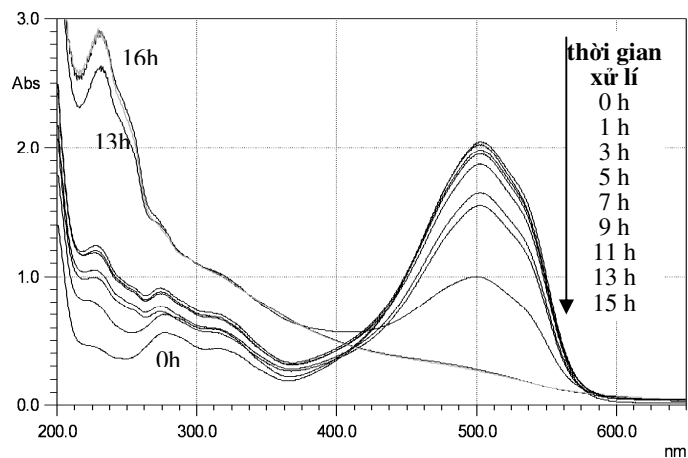
Theo biểu thức của định luật Buger-Lambert-Beer, nồng độ chất hấp thụ tỷ lệ thuận với độ hấp thụ. Do đó, để nghiên cứu sự biến thiên nồng độ metyl da cam trong suốt quá trình xử lý bằng hiệu ứng Fenton điện hóa sử dụng các điện cực catốt khác nhau, chúng tôi đã đo phổ UV-Vis như được biểu diễn trên hình 1, 2 và 3.



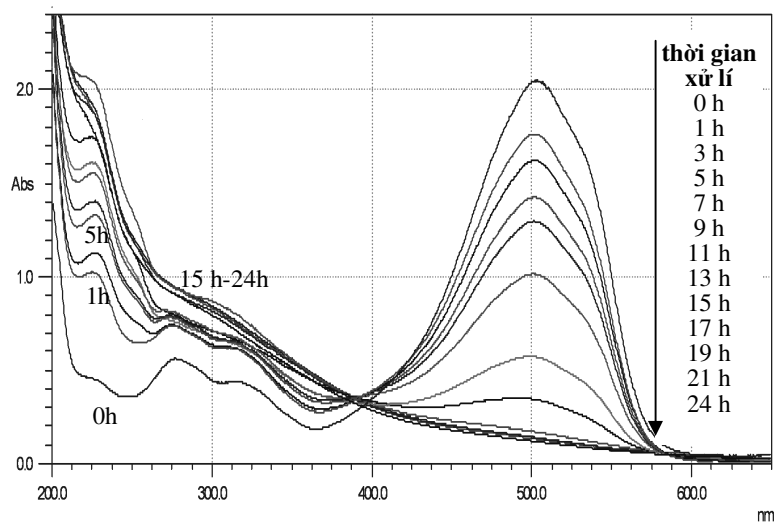
Hình 1. Phổ UV – Vis của dung dịch metyl da cam tại các thời điểm xử lý khác nhau sử dụng điện cực catốt cacbon

Trong dung dịch axit ( $\text{pH} < \text{pK}$ ), metyl da cam tồn tại ở dạng cation, vì vậy sự đẩy và hút electron được tăng cường, hệ liên hợp được mở rộng, do đó xảy ra hiệu ứng thẩm màu, hay chuyển dịch đỏ, bước sóng hấp thụ cực đại chuyển dịch về phía bước sóng dài hơn. Tại thời điểm ban đầu ( $t = 0$ ), phổ UV - Vis của metyl da cam tại pH 3 được đặc trưng bởi một dải sóng trong vùng nhìn thấy với hấp thụ cực đại ở  $501 \pm 1$  nm. Đây là vùng hấp thụ màu xanh da trời, chính vì vậy dung dịch metyl da cam tại pH 3 có màu đỏ - là màu bù của màu xanh da trời. Hấp thụ cực đại này tương ứng với sự chuyển mức  $\pi \rightarrow \pi^*$  của electron  $\pi$  ở liên kết đôi - N = N - trong metyl da cam. Ngoài ra chúng ta còn có thể quan sát được các dải phổ khác ở trong vùng

từ ngoại ở các bước sóng  $275 \pm 1$  và  $320 \pm 1$  nm tương ứng với sự chuyển mức  $\pi \rightarrow \pi^*$  của electron  $\pi$  ở các liên kết liên hợp trong dẫn suất của vòng thơm benzen đính với liên kết - N = N - (hệ thống liên hợp  $\pi$  ban đầu).



Hình 2. Phổ UV – Vis của dung dịch metyl da cam tại các thời điểm xử lí khác nhau sử dụng điện cực catốt carbon phủ Ppy

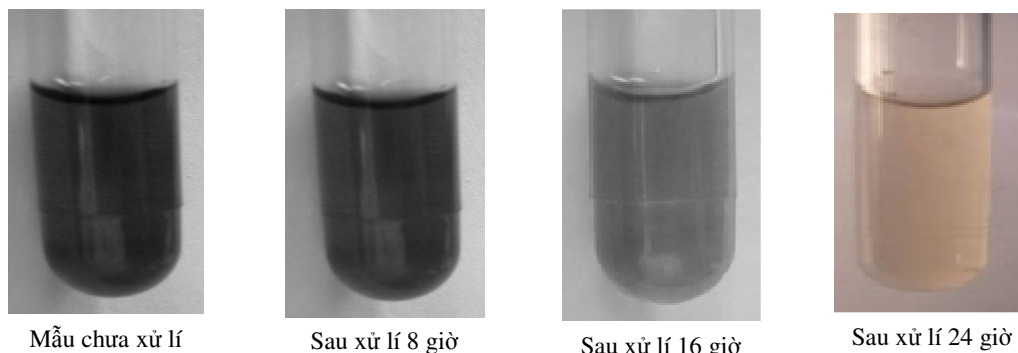


Hình 3. Phổ UV – Vis của dung dịch metyl da cam tại các thời điểm xử lí khác nhau sử dụng điện cực catốt carbon phủ Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>)/Ppy

Trong quá trình xử lí, đối với cả ba điện cực catốt, cường độ pic tại 501 nm giảm liên tục và rất nhanh theo thời gian điện phân, tương ứng với sự phân hủy cấu trúc - N = N -, nguyên nhân dẫn tới sự mất màu dần của dung dịch điện phân. Cùng với sự giảm cường độ pic tại 501 nm, các pic đặc trưng cho hấp thụ của electron  $\pi$  của nối đôi liên hợp trong vòng thơm cũng

giảm dần; đồng thời xuất hiện thêm pic mới ở bước sóng  $229 \pm 1$  nm với cường độ lớn dần. Kết quả này đã chỉ ra rằng: gốc  $\text{OH}^\bullet$  đầu tiên tấn công vào nhóm mang màu azo, mở liên kết  $-\text{N} = \text{N}-$ , phân hủy hệ thống cấu trúc liên hợp  $\pi$ , gây ra sự mất màu của dung dịch. Pic tại 229 nm được dự đoán là do sự chuyển mức  $\pi \rightarrow \pi^*$  của vòng thơm benzen khi hệ thống liên hợp dài ban đầu đã bị phá vỡ, dẫn tới sự chuyển dịch về phía bước sóng ngắn hơn.

So sánh phổ UV - Vis của các dung dịch methyl da cam được xử lý sau cùng một khoảng thời gian với các điện cực catốt khác nhau cho thấy sự phân hủy của methyl da cam khi sử dụng điện cực cacbon phủ  $\text{Ppy}(\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4)/\text{Ppy}$  là tốt nhất, được thể hiện bởi cường độ các pic hấp thụ ở bước sóng 501, 275 và 320 nm giảm nhanh nhất. Chỉ sau 2 giờ xử lý đã không còn xuất hiện pic ở 275 và 320 nm, thay vào đó là pic ở 229 nm đặc trưng cho sự hình thành sản phẩm trung gian, chứng tỏ hệ thống liên hợp  $\pi$  ban đầu đã bị gãy gập như hoàn toàn hay quá trình khoáng hóa methyl da cam xảy ra mạnh nhất. Cường độ hấp thụ sản phẩm trung gian của điện cực cacbon phủ  $\text{Ppy}(\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4)/\text{Ppy}$  này tại bước sóng 229 nm cũng nhỏ nhất chứng tỏ hiệu quả cao của quá trình khoáng hóa methyl da cam. Sau 15 giờ xử lý với điện cực catốt cacbon phủ  $\text{Ppy}(\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4)/\text{Ppy}$ , pic hấp thụ tương ứng với liên kết azo tại bước sóng 501 nm gần như đã biến mất hoàn toàn, cho phép khẳng định methyl da cam đã bị phân huỷ. Kết quả này cũng được nhận biết rất rõ bằng sự mất màu dần của dung dịch methyl da cam theo thời gian xử lý như được biểu diễn trên hình 4. Tuy nhiên, sau xử lý có thể vẫn tồn tại một phần sản phẩm trung gian dưới dạng các axit cacboxylic mạch thẳng tương ứng với các pic hấp thụ ở bước sóng ngắn hơn, gần vùng tử ngoại.



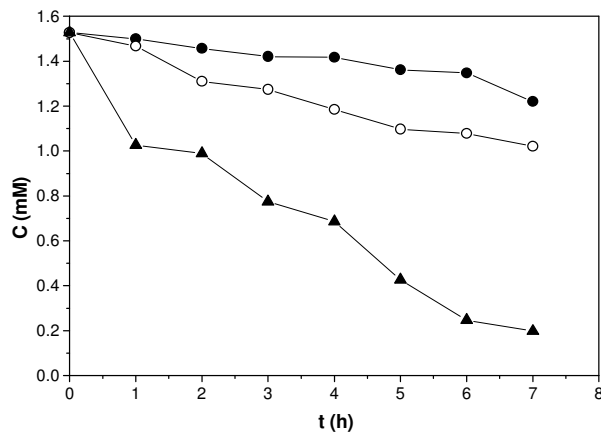
Hình 4. Sự mất màu của methyl da cam 1,53 mM theo thời gian trong quá trình xử lý trên điện catốt cacbon phủ  $\text{Ppy}(\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4)/\text{Ppy}$  bằng hiệu ứng Fenton điện hóa

Từ cường độ hấp thụ cực đại ở bước sóng 501 nm trên phổ UV - Vis cho phép xác định được nồng độ methyl da cam trong dung dịch nhờ phương pháp đường chuẩn.

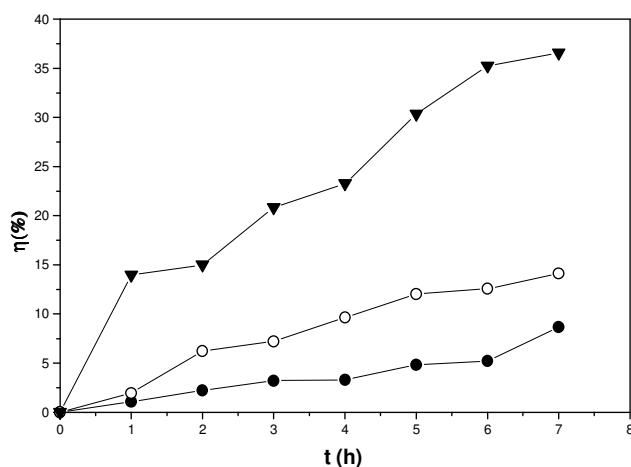
Hình 5 biểu diễn sự biến thiên nồng độ methyl da cam theo thời gian xử lý cho thấy khi sử dụng điện cực catốt phủ màng  $\text{Ppy}(\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4)/\text{Ppy}$ , tốc độ suy giảm nồng độ methyl da cam là lớn nhất. Sau 7 giờ xử lý, nồng độ methyl da cam ban đầu là 1,53 mM giảm xuống chỉ còn 0,2 mM, trong khi đối với điện cực cacbon phủ Ppy nồng độ chỉ giảm xuống 1,11 mM và điện cực cacbon là 1,22 mM. Kết quả này cho thấy việc sử dụng điện cực  $\text{Ppy}(\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4)/\text{Ppy}$  cho hiệu quả xử lý methyl da cam tối ưu nhất.

Sự biến thiên hiệu suất phân hủy methyl da cam theo thời gian điện phân được thể hiện trên hình 6. Các kết quả thu được đã chỉ ra rằng hiệu suất phân hủy methyl da cam tăng nhanh theo thời gian điện phân. Sau 7 giờ xử lý, hiệu suất phân huỷ methyl da cam đạt 6,7% đối với điện cực cacbon, 14% đối với điện cực cacbon phủ Ppy và đạt tới 35,6% đối với điện cực cacbon phủ

Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>)/Ppy. Điều này một lần nữa khẳng định đặc tính xúc tác vượt trội của điện cực Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>)/Ppy so với điện cực cacbon có và không có màng Ppy vắng mặt oxit, là cơ sở cho ứng dụng vào xử lý ô nhiễm môi trường, đặc biệt là môi trường nước.



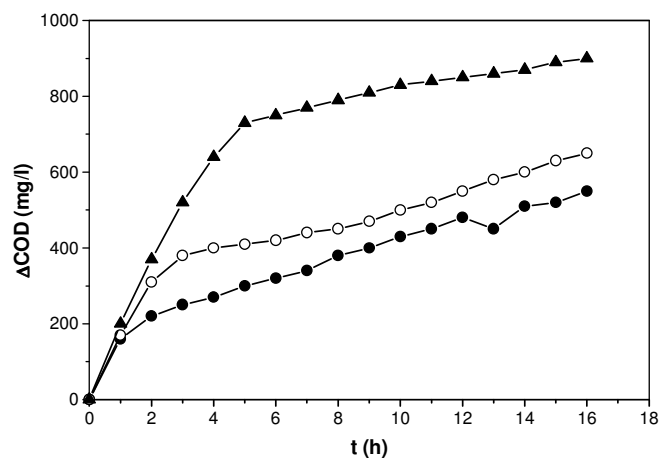
Hình 5. Sự biến thiên nồng độ metyl da cam theo thời gian điện phân sử dụng các điện cực C (●), C/Ppy (○), C/ Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>)/Ppy (▼) .



Hình 6. Hiệu suất phân hủy metyl da cam theo thời gian điện phân sử dụng các điện cực C (●), C/Ppy (○), C/ Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>)/Ppy (▼) .

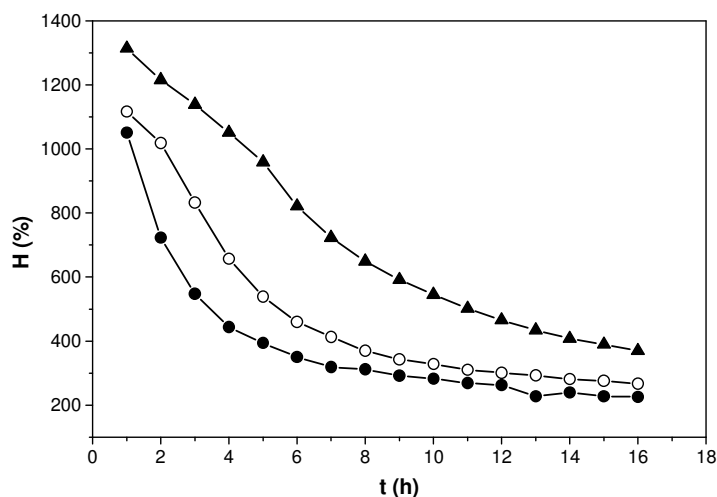
### 3.2. Kết quả phân tích COD

Trong quá trình Fenton điện hoá, dung dịch metyl da cam được lấy mẫu và phân tích COD. Độ suy giảm COD theo thời gian xử lý cho phép khẳng định dung dịch chứa metyl da cam đã bị khoáng hoá (hình 7).



Hình 7. Sự suy giảm COD phân hủy metyl da cam theo thời gian, sử dụng các điện cực C (●), C/Ppy (○), C/ Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>)/Ppy (▼)

Đối với cả ba loại điện cực catốt, độ suy giảm chỉ số COD lớn cho thấy tốc độ xử lý metyl da cam trên các điện cực này khá cao: Sau 16h xử lý (tương ứng với  $Q = 0,08 \text{ C/cm}^2$ ), độ suy giảm COD đạt  $550 \text{ mgO}_2/\text{l}$  đối với điện cực C,  $650 \text{ mgO}_2/\text{l}$  với C/Ppy và  $900 \text{ mgO}_2/\text{l}$  với điện cực C/Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>)/Ppy. Tại cùng một thời điểm giá trị điện lượng Q như nhau, sự suy giảm chỉ số COD khi sử dụng các điện cực khác nhau được sắp xếp theo thứ tự tăng dần như sau: điện cực cacbon, cacbon phủ Ppy và lớn nhất là điện cực cacbon phủ Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>)/Ppy.



Hình 8. Biến thiên hiệu suất dòng điện phân hủy hoàn toàn metyl da cam theo thời gian, sử dụng các điện cực C (●), C/Ppy (○), C/ Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>)/Ppy (▼).

Hình 8 biểu diễn sự biến thiên hiệu suất dòng điện khoáng hoá hoàn toàn metyl da cam theo thời gian xử lý bằng hiệu ứng Fenton điện hóa.

Đối với cả ba điện cực, hiệu suất dòng điện khoáng hoá hoàn toàn metyl da cam đều rất cao, đặc biệt là tại các thời điểm đầu xử lý khi nồng độ của metyl da cam trong dung dịch còn

tương đối lớn: Sau 1 giờ xử lí, hiệu suất dòng đạt 1050% với điện cực catốt cacbon, 1116% với điện cực cacbon phủ Ppy và 1313% với điện cực cacbon phủ Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>)/Ppy. Các giá trị hiệu suất này cho phép khẳng định khi dòng điện chạy qua bình điện hóa, bên cạnh hiệu ứng Fenton điện hóa, cùng một lúc có thể xảy ra nhiều quá trình đồng thời như oxi hóa trực tiếp metyl da cam trên điện cực anốt hoặc oxi hóa gián tiếp metyl da cam nhờ các tác nhân oxi hóa mạnh sinh ra trên điện cực anốt, đồng thời có thể sinh ra các gốc có khả năng tiếp tục khơi mào cho các phản ứng oxy hoá metyl da cam và các sản phẩm trung gian, do đó dẫn đến hiệu suất quá trình xử lí rất cao.

Theo thời gian, hàm lượng metyl da cam giảm dần dần tới giảm dần hiệu suất của quá trình điện phân. Hiệu suất xử lí metyl da cam trên các điện cực cũng được sắp xếp theo thứ tự tăng dần như sau: điện cực cacbon, điện cực cacbon phủ Ppy và cao nhất là điện cực cacbon phủ Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>)/Ppy. Kết quả này khẳng định điện cực Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>)/Ppy với sự kết hợp giữa Ppy có tính dẫn điện cao với oxit phức hợp, cấu trúc spinel Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, có hoạt tính xúc tác rất tốt cho phản ứng khử O<sub>2</sub> tạo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, do đó làm tăng tốc độ và hiệu suất của phản ứng khoáng hoá metyl da cam bằng hiệu ứng Fenton điện hoá so với điện cực catốt cacbon có và không có màng Ppy.

#### 4. KẾT LUẬN

Phương pháp Fenton điện hóa cho phép khoáng hoá metyl da cam – một hợp chất diazo điển hình, độc hại. So với điện cực cacbon và điện cực cacbon phủ Ppy, điện cực catốt composit trên cơ sở Ppy dẫn điện và oxit cấu trúc spinel Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> có khả năng xúc tác tốt cho phản ứng khử oxy tạo hydroperoxit, cho phép tăng hiệu quả xử lí chất màu metyl da cam bằng hiệu ứng Fenton điện hóa. Với mật độ dòng áp đặt 1 mA/cm<sup>2</sup>, trong dung dịch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05M sục oxy, chứa Fe<sup>2+</sup> 1mM, metyl da cam 1,53 mM đã bị phân huỷ và mất màu hoàn toàn sau 15 h xử lí với hiệu suất dòng điện rất cao (trên 100%). Kết quả này cho phép mở ra triển vọng ứng dụng hiệu ứng Fenton điện hóa trong việc xử lí các hợp chất hữu cơ độc hại khó phân huỷ, có nồng độ cao (không xử lí được bằng các phương pháp truyền thống) nhằm giảm thiểu ô nhiễm môi trường và tiết kiệm năng lượng.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Guoquan Zhang, Fenglin Yang, Mingming Gao, Xiaohong Fang, and Lifan Liu - Electro-Fenton degradation of azo dye using polypyrrole/anthraquinonedisulphonate composite film modified graphite cathode in acidic aqueous solutions, *Electrochimica Acta* **53** (2008) 5155-5161.
2. J. M. Peralta-Hernandez, Yunny Meas-Vong, Francisco J. Rodríguez, Thomas W. Chapman, Manuel I. Maldonado, Luis A. Godýnez - Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution, *Dyes and Pigments* **76** (2008) 656-662.
3. Minghua Zhou, Qinghong Yu, Lecheng Lei, Geoff Barton - Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system, *Separation and Purification Tech.* **57** (2007) 380.
4. H. Nguyen Cong, K. El Abbassi, P. Chartier - Electrocatalysis of oxygene Reduction on Polypyrrole/Mixed Valence Spinel Oxide Nanoparticles, *Journal of the Electrochem. Soc.* **149** (2002) A525.

5. Nguyễn Hồng Thái, Nguyễn Thị Lê Hiền - Ppy(oxit phức hợp spinel) tổng hợp điện hoá trên graphit ứng dụng làm điện cực catốt trong xử lí môi trường nhờ hiệu ứng Fenton điện hoá, Tạp chí Hóa học **47** (1) (2009).
6. Nguyễn Thị Lê Hiền, Trần Thị Tươi - Khoáng hóa methyl đỏ bằng phương pháp Fenton điện hoá, Tạp chí Hóa học, Tạp chí Hoá học **47** (2) (2009) 207-212.

## SUMMARY

### MINERALISATION OF METHYL ORANGE BY ELECTRO-FENTON PROCESS USING A POLYPYRROLE/OXIT COMPOSITE CATHODE

To promote treatment efficiency, an efficient undivided electrochemical system using a Ppy ( $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ) composite film on graphite cathode with high production rate of hydrogen peroxide was applied to the electro-Fenton oxidation of a model azo dye, methyl orange (MO). The decrease of MO concentration and treatment efficiency during the electro-Fenton process was investigated by UV-Vis spectra and COD analyses. The results obtained confirm that using the cathode of PPy( $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ) allow treating MO with very high efficiency. A solution of 1,53mM MO could be mineralized nearly totally by a electrical charge of 0.08 A.h with a very high current yield.

*Địa chỉ:*

Trung tâm Ứng dụng và Chuyển giao công nghệ,  
Viện Dầu khí Việt Nam.

*Nhận bài ngày 12 tháng 9 năm 2008*