

NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY AXIT 2,4-DICLOPHENOXY AXETIC TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG HỆ XÚC TÁC Fe(III) – TAML/H₂O₂

Đào Thế Hữu^{1*}, Đinh Ngọc Tấn², Nguyễn Hùng Phong³

¹Trường Sĩ quan Phòng hóa, Bộ Tư lệnh Hóa học

²Viện Hoá học-Môi trường quân sự, Bộ Tư lệnh Hóa học

³Viện Hóa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự

Đến Tòa soạn 26-11-2014; Chấp nhận đăng 20-12-2015

Abstract

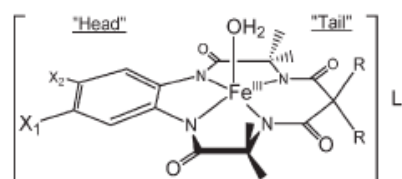
Iron(III)-TAML (Tetra-Amindo Macrocylic Ligand) complex is an advanced green oxidation catalyst and reactive capabilities of the catalytic through the catalyzed activation process by peroxide to form Fe-oxo intermediates that the oxidation number of Fe element is +4 or +5. Although many factors influence the of the decomposition kinetic of 2,4-D in water by Fe(III)-TAML/H₂O₂ catalytic system but two factors are pH and the concentration ratio of Fe (III) - TAML/2,4-D are more important than the whole. Degradation kinetics of 2,4-D in water by Fe(III)-TAML/H₂O₂ catalytic system are researched by changing of 2,4-D concentration, that changings are determined by using high-performance liquid chromatography analysis method (HPLC), the peaks of 2,4-D characterized by the retention time $t = 4.17$ min. With pH values ranging from 7 to 12, kinetic of oxidation reaction fit to the pseudo first-order form. While changing the mole concentration ratio of Fe(III)-TAML/2,4-D, if the ratio is low showing that the reaction rate is first-order but when the mole concentration ratio of Fe(III)-TAML/2,4-D is high, the pseudo first-order form is not true. When change the temperature of the reaction we can calculate the k' rate constants and activation energy of the oxidation reaction $E_a = 17.027$ (kJ/mol).

Keywords. Kinetic, Fe(III)-TAML/H₂O₂ catalyst, degradation of 2,4-D.

1. MỞ ĐẦU

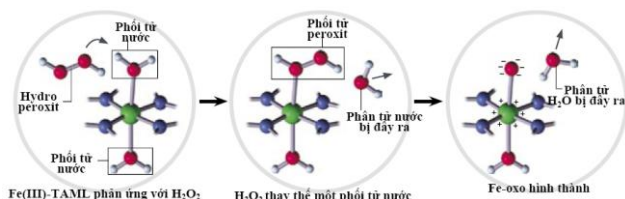
Axit 2,4-Diclophenoxi axetic (2,4-D) là thành phần chính trong một số chất diệt cỏ. Đây là một chất từng được sử dụng phổ biến và rộng rãi cho tới khi người ta phát hiện thấy sự có mặt của 40 mg/kg 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-pdioxin (2,3,7,8-TCDD) trong thuốc diệt cỏ da cam với thành phần 1:1 hỗn hợp của 2,4-D và axit 2,4,5-trichlorophenoxyacetic (2,4,5-T). Mặc dù các quá trình tổng hợp 2,4-D riêng rẽ không thấy có sản phẩm phụ là dioxin nếu không có lẫn tạp chất 2,4,5-T. Nhưng 2,4-D vẫn được ghi nhận là loại thuốc diệt cỏ có độc tính cao với người và quá trình lan truyền, chuyển hóa của nó có thể gây ra các ô nhiễm thứ cấp đặc biệt là ô nhiễm nguồn nước [7]. Để đảm bảo các yêu cầu về môi trường thì các nguồn nước nhiễm 2,4-D cần được xử lý triệt để bằng các phương pháp hợp lý. Đã có nhiều phương pháp hóa học khác nhau được nghiên cứu để phân hủy 2,4-D trong dung dịch, trong đó các phương pháp oxi hóa nâng cao như: xúc tác TiO₂/UV, H₂O₂/UV, O₃/UV, Fenton/UV [3, 4, 6, 8-

10, 12]... được đánh giá là cho hiệu quả cao hơn cả. Trong những năm gần đây, sau khi được hoàn thiện quy trình tổng hợp đảm bảo đáp ứng các yêu cầu công nghệ cũng như kinh tế, xúc tác phức Fe(III)-TAML (Tetra-Amindo Macrocylic Ligand) đã được nhiều tác giả tập trung nghiên cứu thử nghiệm phân hủy các hợp chất clo hữu cơ khó phân hủy [1, 2, 11]. Theo cấu trúc, chất xúc tác Fe(III)-TAML được chia thành 2 dạng chính là dạng Fe(III)-TAML (B) và Fe(III)-TAML (D), trong đó Fe(III)-TAML(B) là loại được nghiên cứu đánh giá nhiều hơn cả, xúc tác này có cấu trúc như sau:



Khi nhóm thế R là nhóm CH₃, X1, X2 là Cl ta được loại xúc tác Fe(III)-TAML (B*) [2, 11]. Trong

phản ứng oxi hóa, chất xúc tác Fe(III)-TAML đóng vai trò là chất xúc tác dựa vào khả năng bị hoạt hóa của nó bởi các peroxit để tạo ra các phức chất trung gian hoạt động dạng Fe-oxo, Fe-peroxo, trong đó ion trung tâm sắt có số oxi hóa cao +4 hay +5 theo hình 1 [1, 11].



Hình 1: Quá trình hình thành Fe-oxo

Chính các phức trung gian này, với hoạt tính oxi hóa mạnh, trong điều kiện phản ứng thích hợp, sẽ oxi hóa các hợp chất hữu cơ [1, 2]. Với các đặc điểm như: là một dạng xúc tác phức tổng hợp nhưng dựa trên đặc điểm của enzym sinh học Cytochromes P450, có hoạt tính oxi hóa cao, thời gian sống dài, hòa tan tốt trong nước, không tạo ra các sản phẩm ô nhiễm thứ cấp khi bị phân hủy và có khả năng xúc tác oxi hóa tốt một số hợp chất hữu cơ, đặc biệt là các hợp chất clo hữu cơ bền trong môi trường nước [11]. Chính vì vậy, chúng tôi tiến hành các nghiên cứu về đặc điểm động học quá trình phân hủy 2,4-D bằng hệ xúc tác Fe(III)-TAML(B^{*})/H₂O₂ sau đây gọi chung là hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂ nhằm làm rõ đặc điểm động học phản ứng cũng như khả năng ứng dụng của chất xúc tác trong quá trình xử lý 2,4-D ô nhiễm trong môi trường nước.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hoá chất, thiết bị

2.1.1. Hóa chất thí nghiệm

- Xúc tác Fe(III)-TAML (B^{*}) (Tổng hợp): 90 %.
- Axit 2,4-Diclophenoxi axetic (2,4-D) (Merck): 98 %.
- Hydroperoxit (Sigma): 30 %
- *n*-Hexan (Merck): độ tinh khiết phân tích (PA)
- Các hóa chất khác: Na₂SO₄, axit Photphoric... là các hóa chất hãng Merck, độ tinh khiết phân tích (PA).

2.1.2. Thiết bị thí nghiệm

- Máy sắc ký lỏng hiệu năng cao HP Agilent 1100, sử dụng detector chuỗi (DAD).
- Cân điện tử Toledo, độ chính xác 10⁻⁴ gam (Thụy Sĩ); Máy đo pH: OAKLON, Series 510 (Mỹ) có độ chính xác ±0,01; Các thiết bị thí nghiệm thông dụng khác: pipet bán tự động, bình định mức...

2.2. Phương pháp tạo mẫu phản ứng oxi hóa

Dung dịch mẫu được cố định pH bằng dung dịch đệm photphat, đặt trong bình ổn nhiệt và được điều chỉnh tới nhiệt độ phản ứng theo yêu cầu, sau đó dung dịch Fe(III)-TAML được thêm vào, tiếp theo thêm H₂O₂ để thực hiện phản ứng phân hủy. Theo thời gian, mỗi lần lấy 5 ml mẫu, đem xử lý mẫu và phân tích xác định lượng 2,4-D còn lại. Nghiên cứu một số yếu tố cơ bản ảnh hưởng tới động học phản ứng quá trình phân hủy 2,4-D trong môi trường nước bằng hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂ được tiến hành trong điều kiện như sau:

- Ảnh hưởng của tỷ lệ nồng độ mol Fe(III)-TAML/2,4-D được nghiên cứu với các điều kiện như sau: [2,4-D] = 50 (ppm); pH = 10; [H₂O₂]/[Fe(III)-TAML] = 50/1; tỷ lệ nồng độ mol [Fe(III)-TAML]/[2,4-D] thay đổi từ 1/250, 1/150 đến 1/50.

- Ảnh hưởng của pH: do pH phù hợp đối với hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂ là > 7, nên các nghiên cứu được tiến hành ở pH từ 7 đến 12 (7, 8, 10, 12); [2,4-D] = 50 (ppm); [Fe(III)-TAML] = 2×10⁻⁶ M; [H₂O₂]/[Fe(III)-TAML] = 50/1.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng: tỷ lệ nồng độ mol [Fe(III)-TAML]/[2,4-D] = 1/100; pH = 10; [2,4-D] = 50 (ppm); [Fe(III)-TAML] = 2×10⁻⁶ M; [H₂O₂] = 0,1 mM, nhiệt độ nghiên cứu: 25, 40 và 60 °C.

2.3. Phương pháp phân tích

Sử dụng thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) HP Agilent 1100 (Mỹ) với detector chuỗi (DAD) để phân tích định tính, định lượng 2,4-D trong dung dịch thử nghiệm. Điều kiện đo: cột sắc ký Hypersil C18 (200×4 mm), tỷ lệ pha động axetonitril/nước = 70/30 (theo thể tích); tốc độ dòng = 1ml/phút; tín hiệu đo của 2,4-D ở bước sóng: 212nm. Hàm lượng 2,4-D được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn theo phương trình:

$$X = d_{ACN} X_o \frac{aV}{d_{H_2O} vH}$$

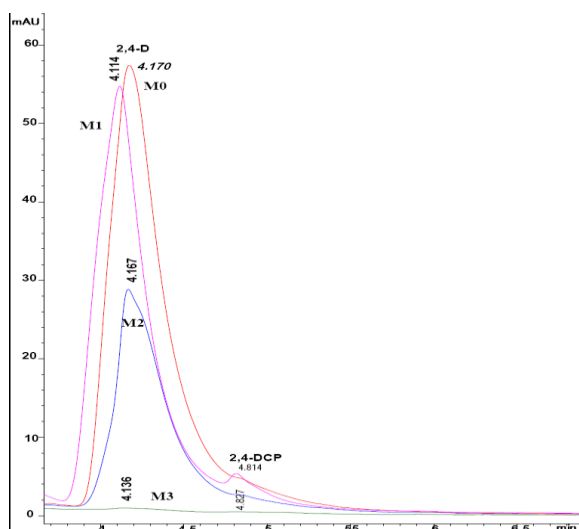
Trong đó:

- X là nồng độ 2,4-D trong nước (ppm).
- X_o là nồng độ 2,4-D được xác định bằng đường chuẩn (ppm).
- V là thể tích mẫu dùng để phân tích (ml)
- a là hệ số pha loãng mẫu dùng để phân tích
- v là thể tích mẫu thử (ml).
- d_{ACN} = 789 mg/ml là khối lượng riêng của axetonitril.
- d_{H₂O} = 1000 (mg/ml) là khối lượng riêng của nước; H là hiệu suất thu hồi (%).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng phổ HPLC của các mẫu 2,4-D phân hủy trong môi trường nước bằng hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂

Nồng độ 2,4-D trong dung dịch phản ứng được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao, kết quả phân tích được dùng để đánh giá hiệu suất phân hủy của 2,4-D theo thời gian từ đó nghiên cứu các đặc điểm động học của quá trình. Phổ sắc ký lỏng hiệu năng cao của mẫu phản ứng theo thời gian được trình bày như hình 2.



Hình 2: Phổ sắc ký HPLC 2,4-D bị phân hủy bằng hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂ theo thời gian

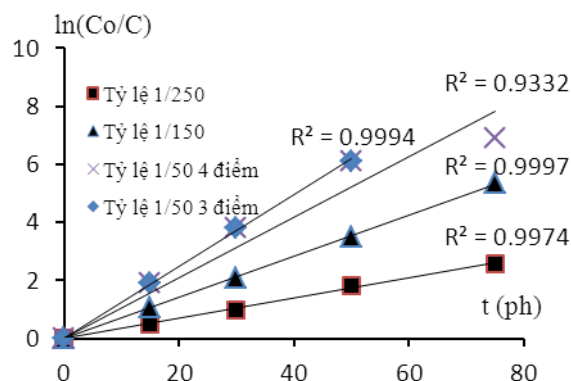
Qua phổ đặc trưng có thể thấy, sau khi xảy ra phản ứng phân hủy trong phổ sắc ký sẽ xuất hiện pic của sản phẩm 2,4-diclophenol (2,4-DCP), thời gian lưu của 2,4-D và sản phẩm phân hủy (2,4-DCP) lần lượt là 4,170 (phút) và 4,814 (phút); thời gian lưu của 2,4-DCP lớn hơn 2,4-D do quá trình phân tích sử dụng cột C18 không phân cực mà 2,4-D có tính axit mạnh hơn 2,4-DCP (pK_a của 2,4-D = 2,6; pK_a của 2,4-DCP = 7,89) tức 2,4-D có phân cực lớn hơn 2,4-DCP nên 2,4-D sẽ theo pha động ra khỏi cột sắc ký trước 2,4-DCP.

3.2. Nghiên cứu động học quá trình phân hủy 2,4-D trong môi trường nước bằng hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂

3.2.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ nồng độ mol Fe(III)-TAML/2,4-D

Để nghiên cứu đặc điểm động học phản ứng, kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ nồng độ mol

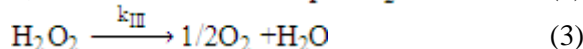
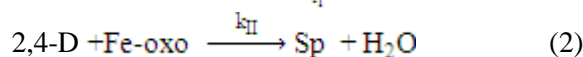
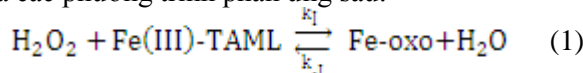
Fe(III)-TAML/2,4-D được biểu diễn dưới dạng đồ thị mối tương quan t (ph) - ln(C₀/C) trong hình 3.



Hình 3: Đồ thị t – ln(C₀/C) phụ thuộc vào tỷ lệ nồng độ mol Fe(III)-TAML/2,4-D

Qua đồ thị hình 3 cho thấy, với các tỷ lệ Fe(III)-TAML/2,4-D là 1/250 và 1/150 thì quá trình tương đối phù hợp với dạng phản ứng giả bậc một, còn đối với tỷ lệ 1/50 thì dạng giả bậc một chỉ phù hợp với 3 điểm đầu tiên tính từ thời gian 0 phút đến 50 phút khi nồng độ 2,4-D giảm từ 50 (ppm) xuống còn 0,11(ppm). Khi xét đồ thị 4 điểm ở tỷ lệ 1/50 thì hệ số tương quan phù hợp với dạng phản ứng giả bậc một là tương đối thấp (0,933). Như vậy với tỷ lệ Fe(III)-TAML/2,4-D = 1/50 thì toàn bộ quá trình phản ứng không phù hợp với quá trình phản ứng giả bậc 1. Điều này có thể được giải thích như sau:

Theo tài liệu [1] thì quá trình oxi hóa 2,4-D bằng hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂ có thể được tóm tắt qua các phương trình phản ứng sau:



Từ các phương trình phản ứng trên có thể tính toán và đưa ra phương trình tốc độ phản ứng tổng quát như sau:

$$-\frac{d[2,4\text{-D}]}{dt} = \frac{k_1 k_{II} [Fe(III)\text{-TAML}] [H_2O_2] [2,4\text{-D}]}{k_{-1} + (k_1 + k_{III}) [H_2O_2] + k_{II} [2,4\text{-D}]} \quad (I)$$

Trong đó: [Fe(III) – TAML] bằng tổng nồng độ chất xúc tác phức Fe(III)-TAML và các trạng thái hoạt hóa của nó (Fe-oxo).

Trong điều kiện pH = 10, ở 25 °C, hằng số tốc độ k₁ = 10⁴ M⁻¹s⁻¹ [1], kết hợp với [H₂O₂] >> [Fe(III)-TAML] (tỷ lệ [H₂O₂]/[Fe(III)-TAML] =50) nên có thể coi:

$$(k_1 + k_{III}) [H_2O_2] \gg k_{-1} + k_{II} [2,4\text{-D}] \quad (II)$$

Khi đó, phương trình (I) sẽ được viết lại là:

$$\frac{d[2,4-D]}{dt} = \frac{k_1 k_{II} [Fe(III)-TAML] [2,4-D]}{(k_1 + k_{III})}$$

$$= k' [Fe(III) - TAML] \cdot [2,4 - D] \quad (III)$$

Trong thời gian đầu của phản ứng khi nồng độ $[2,4-D] \gg [Fe(III)-TAML]$ kết hợp với điều kiện phản ứng phù hợp (môi trường kiềm, nồng độ H_2O_2 không quá lớn) thì với vai trò chất xúc tác nên tổng nồng độ của chất xúc tác Fe(III)-TAML và dạng hoạt hóa Fe-oxo gần như không đổi. Do vậy có thể bỏ qua đại lượng $[Fe(III)-TAML]$ trong phương trình (III), khi đó phương trình tốc độ phản ứng có thể được viết lại như sau:

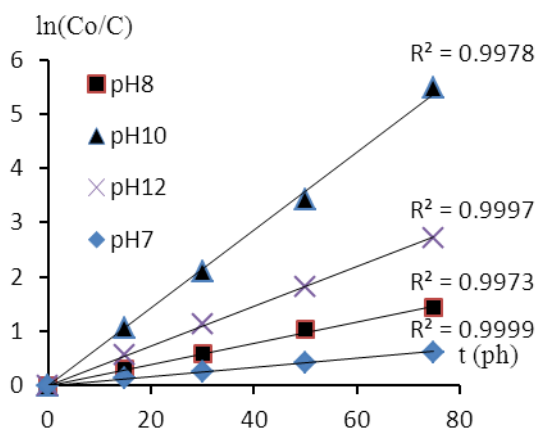
$$-\frac{d[2,4-D]}{dt} = k'' [2,4 - D] \quad (IV)$$

Trong điều kiện như trên, quá trình phản ứng phân hủy 2,4-D bằng hệ xúc tác Fe(III)-TAML/ H_2O_2 là quá trình phản ứng giả bậc 1 theo 2,4-D. Tương ứng với quá trình phản ứng với điều kiện tỷ lệ nồng độ mol Fe(III)-TAML/2,4-D là 1/250, 1/150 và thời gian đầu ($t \leq 50$ phút) của phản ứng có tỷ lệ nồng độ mol Fe(III)-TAML/2,4-D = 1/50.

Tại thời điểm cuối của quá trình phản ứng, nồng độ hydroperoxit giảm nên tốc độ quá trình hình thành Fe-oxo trong phản ứng (1) giảm tức điều kiện (II) không thỏa mãn nên phương trình tốc độ phản ứng sẽ không còn phù hợp với dạng giả bậc nhất.

3.3.2. Ảnh hưởng của độ pH

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến đặc điểm động học của phản ứng được tổng hợp dưới dạng đồ thị mối quan hệ $\ln(C_0/C)$ theo thời gian t (ph) trong hình sau:



Hình 4: Đồ thị $t-\ln(C_0/C)$ tại các pH khác nhau

Từ các kết quả trên cho thấy, ở pH thích hợp ($pH \geq 7$) đặc điểm động học của phản ứng phân hủy 2,4-D bằng hệ xúc tác Fe(III)-TAML/ H_2O_2 không phụ thuộc vào pH và ở dạng phản ứng giả bậc nhất. Giá trị pH phù hợp cho quá trình phân hủy 2,4-D bằng

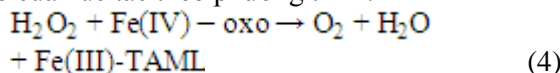
hệ xúc tác Fe(III)-TAML/ H_2O_2 là khoảng 10 với hằng số tốc độ phản ứng ở 25°C tại pH này bằng khoảng 0,07 ph^{-1} so với 0,0082 ph^{-1} ($pH = 7$), 0,02 ph^{-1} ($pH = 8$), 0,036 ph^{-1} ($pH = 12$).

Theo số liệu thực nghiệm cũng cho thấy hằng số tốc độ phản ứng tăng dần khi pH tăng từ 7 đến 10 nhưng giảm khi $pH = 12$.

Các kết quả trên có thể được giải thích như sau:

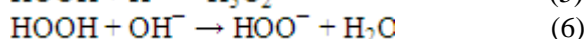
Theo tài liệu [1], sự hình thành trạng thái hoạt hóa trung gian của chất xúc tác (Fe-oxo) chỉ xảy ra trong môi trường trung tính và kiềm và tốc độ phản ứng (1) tỷ lệ thuận với pH của môi trường. Chính vì vậy khi pH tăng lượng Fe-oxo tăng dần tới tăng tốc độ phản ứng (2) hay tăng tốc độ của toàn bộ quá trình.

Theo tài liệu [5], H_2O_2 vừa có tính oxi hóa vừa thể hiện tính khử nên trong dung dịch phản ứng vừa xảy ra phản ứng (1) hình thành dạng hoạt hóa Fe-oxo vừa xảy ra phản ứng khử dạng hoạt hóa Fe-oxo của xúc tác theo phương trình:



Mà tính khử của H_2O_2 lại tỷ lệ thuận với pH của môi trường đặc biệt ở pH cao, nên khi pH quá cao thì tốc độ phản ứng (1) giảm còn tốc độ phản ứng (4) tăng. Nên lượng Fe-oxo sinh ra từ phản ứng (1) thay vì oxi hóa 2,4-D sẽ bị tiêu tốn trong quá trình oxi hóa H_2O_2 . Điều này dẫn tới giảm hằng số tốc độ phản ứng oxi hóa 2,4-D ở $pH = 12$ so với $pH = 10$.

Ngoài ra, trong dung dịch nước, H_2O_2 có thể bị phân ly theo các phương trình sau [5]:

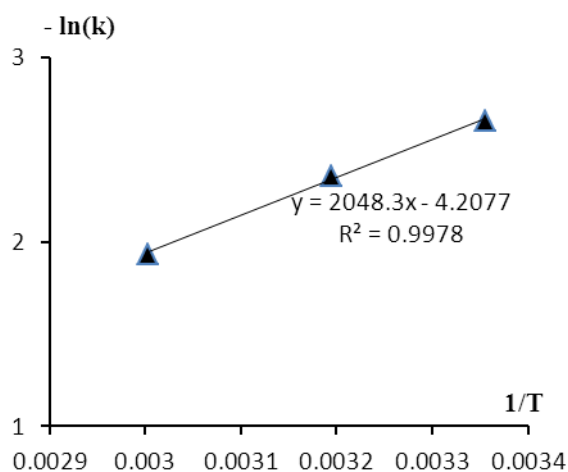


Theo tài liệu [4], thì tính oxi hóa của H_2O_2 , $H_3O_2^+$, HOO^- giảm dần theo thứ tự sau $H_3O_2^+ > H_2O_2 > HOO^-$. Khi pH của dung dịch càng cao thì phản ứng phân ly của H_2O_2 theo phương trình (6) tăng [5], do đó dẫn tới tính oxi hóa chung của H_2O_2 giảm. Điều này cũng dẫn tới giảm tốc độ phản ứng (1), tăng tốc độ phản ứng (4) và giảm hằng số tốc độ phản ứng oxi hóa 2,4-D.

3.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Để nghiên cứu tính toán các đại lượng động học đặc trưng của phản ứng oxi hóa 2,4-D bằng hệ xúc tác Fe(III)-TAML/ H_2O_2 . Chúng tôi tiến hành nghiên cứu quá trình oxi hóa với các thành phần phản ứng tối ưu ở điều kiện nhiệt độ phản ứng khác nhau. Kết quả được tính toán và biểu diễn dưới dạng đồ thị mối tương quan $1/T$ và $-\ln(k)$ trong hình sau:

Trong điều kiện phản ứng: tỷ lệ nồng độ Fe(III)-TAML/2,4-D nhỏ, nồng độ $[H_2O_2]$ cao, điều kiện $pH = 10$, nên đặc điểm động học phản ứng có dạng giả bậc nhất.



Hình 5: Đồ thị mối tương quan giữa $1/T$ và $-\ln(k)$

Từ đồ thị hình 5, ta có thể xác định giá trị hệ số góc của đường thẳng trên đồ thị là $\text{tg}(\alpha) = 2048$. Theo phương trình Arrhenius ta có:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{V})$$

$$\Leftrightarrow -\ln k = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} - \ln k_0 \quad (\text{VI})$$

Nên từ đồ thị 4 ta có: $E_a = R \cdot \text{tg}(\alpha)$

Suy ra: $E_a = 8,314 \times 2048 = 17027 \text{ (J/mol)} = 17,027 \text{ (KJ/mol)}$

Nhờ có khả năng xúc tác của chất xúc tác phức Fe(III)-TAML mà giá trị năng lượng hoạt hóa của phản ứng oxi hóa 2,4-D bằng hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂ có giá trị tương đối thấp so với một số hệ phản ứng oxi hóa khác như: hệ xúc tác Fenton ($E_a = 105,15 \text{ kJ/mol}$) và Co/PMS ($E_a = 34,3 \text{ kJ/mol}$) [4].

4. KẾT LUẬN

1. Với tỷ lệ nồng độ mol [Fe(III)-TAML]/[2,4-D] nhỏ thì quá trình phản ứng tuân theo quy luật phản ứng giả bậc nhất, khi tỷ lệ [Fe(III)-TAML]/[2,4-D] lớn thì toàn bộ quá trình không phù hợp với điều kiện giả bậc nhất. Điều này phù hợp với các cơ sở lý thuyết phản ứng của hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂.

2. pH không ảnh hưởng tới quy luật động học của phản ứng trong dải pH > 7, pH tối ưu của phản ứng = 10. Tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với pH khi pH ≤ 10 nhưng khi pH quá cao (≥ 12) thì tốc độ phản ứng giảm.

3. Giá trị năng lượng hoạt hóa E_a của quá trình oxi hóa 2,4-D bằng hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂ là tương đối thấp, điều này chứng tỏ xúc tác phức

Fe(III)-TAML có vai trò rất lớn trong quá trình giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng oxi hóa 2,4-D.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Alexander D. Ryabov, Terrence J. Collins. *Mechanistic considerations on the reactivity of green Fe(III)-TAML activators of peroxides*, Advances in Inorganic Chemistry, **61**, 472-517 (2009).
- Anindya Ghosh, Douglas A. Mitchell, Arani Chanda, Alexander D. Ryabov, Delia Laura Popescu, Erin C. Upham, Gregory J. Collins, and Terrence J. Collins. *Catalase-Peroxidase Activity of Iron(III)-TAML Activators of Hydrogen Peroxide*, J. AM. CHEM. SOC, **130**, 15116-15126 (2008).
- Anthony R. W. Smith, Carol A. Beadle. *Induction of enzymes of 2,4-dichlorophenoxyacetate degradation in Burkholderia cepacia 2a and toxicity of metabolic intermediates*, Biodegradation, **19**, 669-681 (2008).
- Erick R. Bandala, Miguel A. Peláez, Dionysios D. Dionysiou, Silvia Gelover, Javier Garcia, Diana Macías. *Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **186**, 357-363 (2007).
- K. De Asim, De Avik. *Oxidation kinetics of phenol and chlorinated phenols with hydrogen peroxide in a continuous stirred tank reactor*, International Journal of Environmental Protection, **4(4)**, 36-47 (2014).
- Gustavo Imoberdorf, Madjid Mohseni. *Kinetic study and modeling of the vacuum-UV photoinduced degradation of 2,4-D*, Chemical Engineering Journal, **187**, 114-122 (2012).
- Johanna Walters. *Environmental Fate of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid*, Environmental Monitoring and Pest Management (2001).
- Julie Peller, Olaf Wiest, Prashant V. Kamat. *Hydroxyl Radical's Role in the Remediation of a Common Herbicide, 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D)*, J. Phys. Chem. A, **108**, 10925-10933 (2004).
- Orlando M. Alfano, Rodolfo J. Brandi, Alberto E. Cassano. *Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation*, Chemical Engineering Journal, **82**, 209-218 (2001).
- R. Homlok, E. Takács, L. Wojnárovits. *Radiolytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in dilute aqueous solution: pH dependence*, J Radioanal Nucl. Chem., **284**, 415-419 (2010).
- Valerie J. Brown. *Environmental Health Perspectives. Fe-TAML: Catalyst for Cleanup*, **114**, 11 (2006).
- W. Chu, K. H. Chan, C. Y. Kwan, C. K. Lee. *The system design of UV-assisted catalytic oxidation process-degradation of 2,4-D*, Chemosphere, **57**, 171-178 (2004).

Liên hệ: **Đào Thế Hữu**

Khoa Phòng hóa, Trường Sĩ quan Phòng hóa, BTL Hóa học. Sơn Đông, Sơn Tây, Hà Nội
Email: daohuu19@gmail.com; Điện thoại: 0983028108.

