

# ẢNH HƯỞNG CỦA pH, NHIỆT ĐỘ VÀ MỘT SỐ ION KIM LOẠI TỚI HIỆU QUẢ LOẠI BỎ PHẨM NHUỘM REACTIVE BLUE 161 CÍ BẰNG PHẢN ỨNG FENTON

Đào Sỹ Đức, Đỗ Thị Hồng Nhung

*Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội*

Đến Tòa soạn 21-9-2010

## Abstract

In this study, one of the advanced oxidation processes, the reaction between iron (II) sulfate and hydrogen peroxide (Fenton reaction) was applied for the degradation of Reactive Blue 161 (RB 161 CI). The effect of pH, temperature and several metal ions ( $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) on the treatment efficiencies were investigated. The results showed that the optimum conditions of pH, temperature were 3 and  $35^{\circ}C$ , respectively; the activation energy of the Fenton reaction for the degradation of RB 161 CI was approximately  $34.95 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . These metal ions have strong effects on the treatment efficiencies. The treatment efficiencies decrease in the following order:  $Fe^{2+}$  (as  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) >  $Cu^{2+}$  >  $Fe^{2+}$  (as Mohr salt) >  $Mn^{2+}$ . At the suitable conditions, more than 90% of RB 161 CI were removed.

**Keywords:** Advanced oxidation process; RB 161 CI; Fenton reaction; Textile wastewater.

## 1. MỞ ĐẦU

Ở Việt Nam, Dệt may là ngành công nghiệp giữ vị trí chiến lược quan trọng của nền kinh tế quốc dân [1] nhưng đây cũng là ngành tạo ra một lượng lớn nước thải mang màu, gây cản trở quá trình quang hợp, thường có độc tính cao và chôn lại sự phân hủy sinh học [17]; gây ảnh hưởng trầm trọng tới sự sống của các loài thủy sinh ở các nguồn nước tiếp nhận và sức khỏe con người [1, 13, 17]. Vì lý do đó, nhiều nghiên cứu trên thế giới đã được tiến hành nhằm xử lý nước thải dệt nhuộm, hạn chế ảnh hưởng của nó tới môi trường và sức khỏe con người [8].

Về cơ bản, nước thải dệt nhuộm có thể được giải quyết bằng nhiều phương pháp khác nhau, điển hình là các kỹ thuật hóa lý như keo tụ [6 - 8, 17], điện keo tụ, hấp phụ [8, 17], màng; kỹ thuật sinh học yếm khí [8, 17], hiếu khí [8, 10]; các kỹ thuật hóa học như ozon hóa, oxy hóa tiên tiến... [4, 5, 9, 10, 12, 17, 18, 21]. Kỹ thuật oxy hóa tiên tiến với phản ứng Fenton dựa trên sự oxy hóa không chọn lọc các hợp chất hữu cơ bằng gốc tự do hydroxyl ( $OH^{\bullet}$ ) được biết đến như một giải pháp phù hợp để giải quyết các hợp chất hữu cơ khó (hoặc không) phân hủy sinh học; độc hại với vi sinh vật, trong đó có nhiều loại phẩm nhuộm, tiêu biểu là các loại phẩm màu azo, phẩm màu cation [4, 18, 21].

Trong công trình khoa học này, ảnh hưởng của pH, nhiệt độ và một số ion kim loại tới hiệu quả loại bỏ Reactive Blue 161 CI (một loại phẩm nhuộm được sử dụng khá rộng rãi ở Việt Nam) đã được nghiên cứu, khảo sát.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất

- Phẩm nhuộm RB 161 CI (khối lượng phân tử 700 g/mol) được cung cấp bởi Viện Kinh tế Kỹ thuật Dệt may (Minh Khai, Hai Bà Trưng, Hà Nội);
- $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $H_2O_2$  30% sử dụng trong nghiên cứu đều thuộc loại tinh khiết phân tích;
- Vôi sống công nghiệp để trung hòa mẫu sau xử lý.

### 2.2. Quy trình thực nghiệm

Trong nghiên cứu này, mẫu nước chứa phẩm nhuộm được tạo ra bằng cách hòa tan trực tiếp RB 161 CI vào nước ở nồng độ 500 mg/L. Nồng độ phẩm màu được xác định bằng phương pháp trắc quang tại bước sóng 609 nm. Trước đó, mẫu nước chứa phẩm nhuộm RB 161 CI được đem quét phổ UV-Vis ở khoảng bước sóng từ 190 - 800 nm để tìm bước sóng hấp thụ đặc trưng và xây dựng đường chuẩn.

Nước thải được đưa vào thiết bị xử lý, điều chỉnh tới giá trị pH phù hợp; bổ sung muối chứa các ion kim loại cần khảo sát ( $FeSO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $MnSO_4$  và muối Mohr) và được đưa lên máy khuấy từ. Tại đây, hydro peoxit được bổ sung và khuấy đều trong thời gian 90 phút. Trong quá trình thí nghiệm, hàm lượng muối và hydro peoxit được sử dụng theo giá trị phù hợp đã khảo sát [1], mẫu được lấy ra và phân tích tại các thời điểm 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75 và 90

phút. Với từng mẫu, tiến hành trung hòa, bổ sung chất trợ keo tụ C508, lọc để loại bỏ kết tủa sắt, phần dịch lọc đem đi xác định độ hấp thụ quang.

### 2.3. Các phương pháp phân tích, xác định

Phổ UV-Vis của mẫu nước thải được ghi trên thiết bị UV-1650 PC (Shimadzu, Nhật Bản). Hiệu quả xử lý được xác định theo biểu thức:

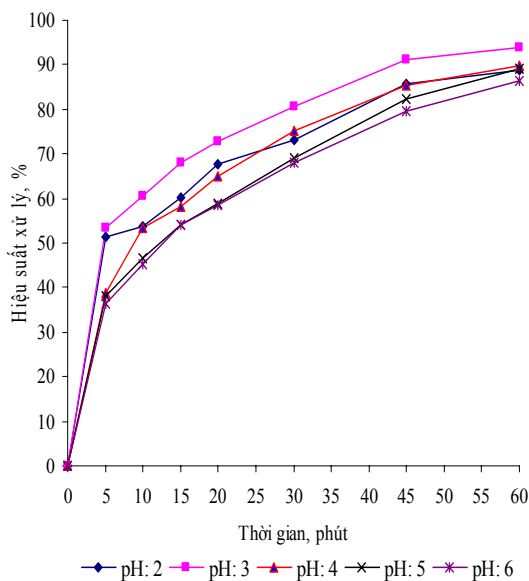
$$H(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Trong đó,  $C_0$  và  $C_t$  (mg/L) tương ứng là nồng độ RB 161 CI tại thời điểm trước xử lý và ở thời điểm  $t$  (thời gian xử lý:  $t$  phút).

Theo một số tài liệu tham khảo [5, 13, 14], quá trình oxy hóa chất hữu cơ trong nước thải thường diễn ra theo động học của phản ứng bậc nhất. Theo đó:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k \cdot t \quad (2)$$

Phương trình (2) chính là cơ sở để xác định hằng số phân hủy chất hữu cơ,  $k$  ( $\text{phút}^{-1}$ ).



Hình 1: Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất loại bỏ RB 161 CI

xác định là 3. Tại thời điểm phù hợp, 45 phút [1], hiệu suất xử lý đạt hơn 91%. Kết quả này cũng phù hợp với một số kết quả nghiên cứu trên một số đối tượng nước thải khác và các tài liệu lý thuyết (pH tối ưu là 2,8) [1, 2, 11, 20, 21].

### 3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ, xác định năng lượng hoạt hóa

Nhiệt độ là một yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả

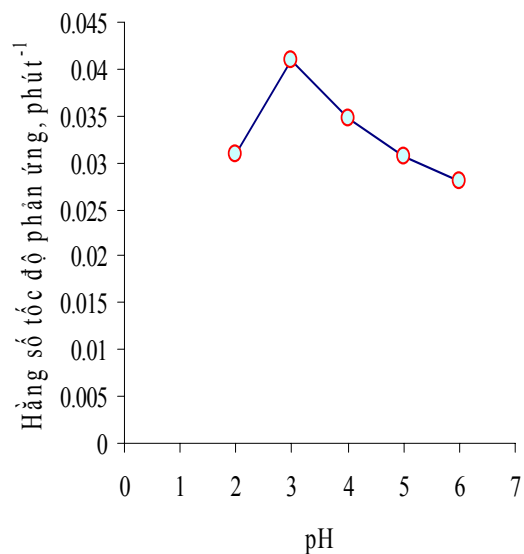
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH

Nghiên cứu ảnh hưởng của pH tới hiệu quả xử lý được tiến hành với các điều kiện phù hợp về hàm lượng sắt (II) sunfat, hydro peoxit đã được công bố [1]. Ảnh hưởng của pH tới hiệu quả loại bỏ RB 161 CI được tiến hành trong khoảng 2-6. Kết quả nghiên cứu trong thời gian 60 phút được thể hiện trên hình 1.

Những kết quả trên hình 1 cho thấy, khi giá trị pH tăng trong khoảng từ 2-6 thì hiệu suất có xu hướng giảm. Tuy nhiên, hiệu suất xử lý đạt giá trị lớn nhất tại pH 3. Điều này được giải thích là do khi pH tăng, quá trình kết tủa  $\text{Fe}^{2+}$  diễn ra thuận lợi hơn; pH quá thấp lại thuận lợi cho quá trình phân hủy của hydro peoxit [2]. Sự thay đổi về tốc độ loại bỏ RB161 CI cũng tương tự như biến thiên hiệu quả xử lý; ở pH 3, tốc độ loại bỏ phẩm nhuộm đạt giá trị cực đại (hình 2).

Theo những kết quả đã khảo sát, pH phù hợp cho quá trình phân hủy phẩm nhuộm RB 161 CI được



Hình 2: Ảnh hưởng của pH tới hằng số tốc độ loại bỏ RB 161 CI

xử lý của kỹ thuật Fenton. Nghiên cứu được tiến hành trong các điều kiện phù hợp đã xác định [1]. Nhiệt độ được giữ không đổi suốt quá trình phản ứng và được khảo sát ở các nhiệt độ 20, 25, 30, 36, 41°C. Kết quả nghiên cứu được thể hiện ở hình 3.

Những kết quả trên hình 3 cho thấy nhiệt độ là một trong những thông số ảnh hưởng khá mạnh tới hằng số tốc độ phân hủy chất hữu cơ. Tại khoảng nhiệt độ từ 20 - 35°C, sự tăng nhiệt độ kéo theo sự biến thiên khá lớn về hiệu suất xử lý; ở khoảng nhiệt

độ 20 - 30°C; hiệu quả xử lý tăng lên không đáng kể, sau khoảng 30 phút tiến hành thí nghiệm. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ lên trên 35°C, hiệu quả và tốc độ xử lý tăng lên, nhưng chậm và không đáng kể (hình 3 và 4). Điều đáng lưu ý, cân bằng trong trường hợp này được thiết lập từ khá sớm (xấp xỉ 15 phút). Như vậy nhiệt độ và thời gian phù hợp xác định được trong điều kiện nghiên cứu là xấp xỉ 35°C và 15 phút. Tuy nhiên, trong trường hợp nước thải có nhiệt độ không quá 30°C, các điều kiện tương ứng cần được lựa chọn về nhiệt độ và thời gian xử lý tương ứng là 30°C và 40 - 45 phút. Ở những điều kiện như trên, hơn 90% màu được loại bỏ.

Từ phương trình Arrhenius, có thể biểu diễn sự phụ thuộc của  $\ln k$  vào  $1/T$  như phương trình (3):

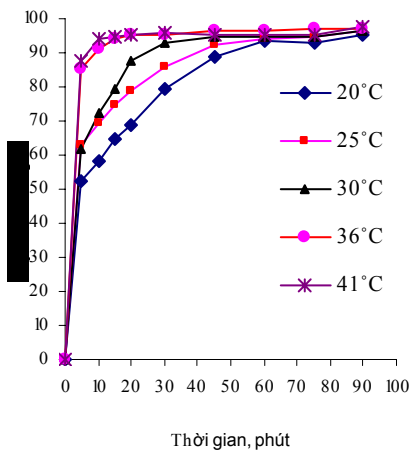
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

Trong đó  $E_a$ ,  $R$  tương ứng là năng lượng hoạt hóa và hằng số khí lý tưởng ( $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$ ).

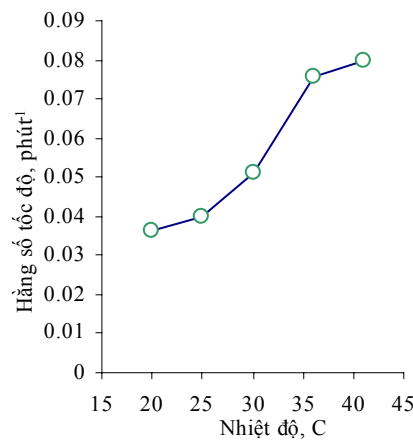
Kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc của  $\ln k$  vào nhiệt độ được biểu diễn trên hình 5:

$$E_a = 4154,6 \times 8,314 = 34952,65 \text{ J/mol} = 34,95265 \text{ kJ/mol.}$$

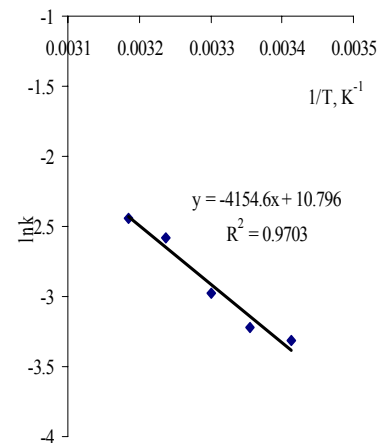
Kết quả này nằm trong khoảng trung gian giữa các giá trị thu được khi xác định năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy các chất hữu cơ khác nhau [3, 15].



Hình 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất loại bỏ RB 161 CI



Hình 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hằng số tốc độ của phản ứng loại bỏ RB 161 CI



Hình 5: Kết quả xác định năng lượng hoạt hóa

### 3.3. Ảnh hưởng của các ion kim loại

Nghiên cứu này được tiến hành nhằm tìm ra ảnh hưởng của một số ion kim loại phổ biến như  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ ... tới hiệu quả xử lý phẩm nhuộm RB 161 CI.

Kết quả thực nghiệm trên hình 6 cho thấy, khả năng xúc tác của các kim loại cho quá trình phân hủy phẩm nhuộm là khác nhau. Trong số những ion kim loại đã được khảo sát,  $\text{Fe}^{2+}$  vẫn là ion hiệu quả hơn cả. Với những ion còn lại, hiệu quả xử lý giảm dần theo trình tự  $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$  (trong Mohr)  $> \text{Mn}^{2+}$ . Những kết quả nghiên cứu này cũng được minh chứng qua sự giảm dần về giá trị hằng số tốc độ phản ứng trên hình 7.

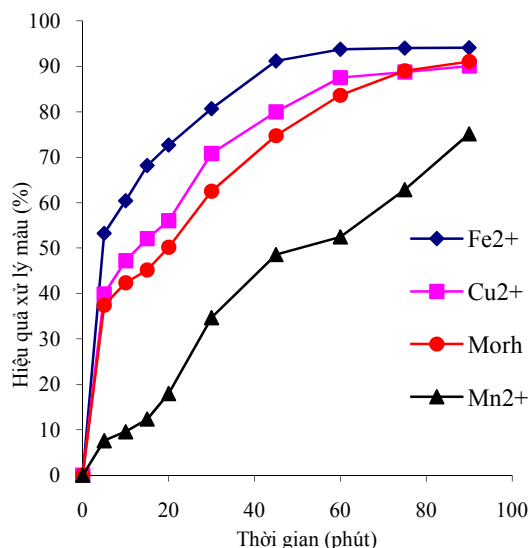
Như vậy, với các quá trình oxy hóa tiên tiến khác nhau, xử lý những đối tượng ô nhiễm khác nhau thì ảnh hưởng của các ion kim loại cơ bản

giống nhau [16, 19].

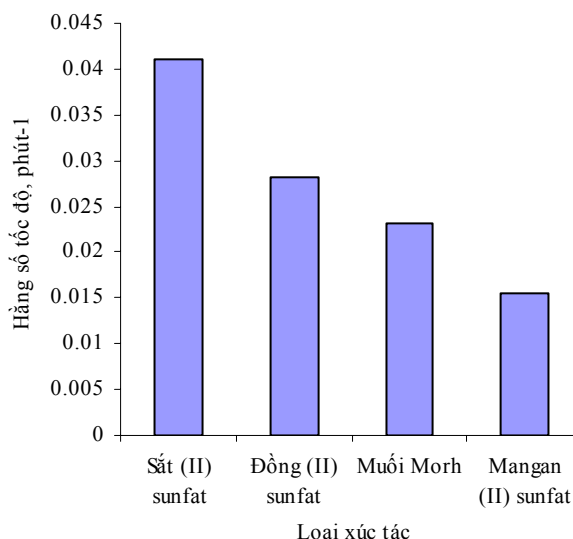
### 4. KẾT LUẬN

Kỹ thuật oxy hóa tiên tiến với phản ứng Fenton phù hợp để phân hủy phẩm nhuộm Reactive Blue 161 CI. pH, nhiệt độ và một số ion kim loại có ảnh hưởng mạnh tới hiệu quả xử lý. Điều kiện phù hợp về pH, nhiệt độ phù hợp được xác định là xấp xỉ 3 và 35°C. Hiệu quả xúc tác của các ion  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  được sắp xếp theo trình tự  $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$  (trong Mohr)  $> \text{Mn}^{2+}$ . Ở các điều kiện phù hợp, hơn 90% phẩm màu RB 161 CI được loại bỏ.

**Lời cảm ơn:** Các tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ Đại học Quốc gia Hà Nội với đề tài nghiên cứu Khoa học & Công nghệ, mã số QT-09-22.



Hình 6: Ảnh hưởng của một số ion kim loại tới hiệu suất loại bỏ RB 161 CI



Hình 7: Ảnh hưởng của một số ion kim loại tới hằng số tốc độ của quá trình loại bỏ màu

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Đào Sỹ Đức, Nguyễn Đắc Vinh, Đỗ Thị Hồng Nhung, Hoàng Văn Hà, Đỗ Quang Trung. Tạp chí Hóa học, T. 47(2A), 48 - 53 (2009).
- Nguyen Dac Vinh, Hoang Thi Thu Ha. Journal of Analytical Sciences, Vol. 13(1), 96 - 99 (2008).
- A. J. Luna, C. A. O. Nascimento and O. Chivone-Filho. Brazilian Journal of Chemical Engineering. Vol. 23(03), 341 - 349 (2006).
- Adel Al-kdasi, Azni Idris, Katayon Saed, Chuah Teong Guan. Global Nest: the Int. J. Vol. 6(3), 221 - 229 (2004).
- Arturo A. Burbanoa, Dionysios D. Dionysiou, Makram T. Suidana, Teri L. Richardson. Water Research, 39, 107 - 118 (2005).
- Baoyou Shi, Guohong Li, Dongsheng Wang, Chenghong Feng, Hongxiao Tang. Journal of Hazardous Materials 143, 567 - 574 (2007).
- E. Guibal, J. Roussy. Reactive & Functional Polymers 67, 33 - 42 (2007).
- Esther Forgacs, Tibor Cserhádi, Gyula Oros. Environment International, 30, 953 - 971 (2004).
- Frank P. Van der Zee, Santiago Villaverde. Water Research, 39, 1425 - 1440 (2005).
- Fulya, Tulay A. Ozbelge. Chemical Engineering Journal, 123, 109 - 115 (2006).
- Ghaly M Y, Hartel G, Mayer R, Haseneder R. Waste management, 21, 41 - 47 (2001).
- Idil Arslan-Alaton, Gokce Tureli, Tugba, Olmez-Hanci. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. In press (2009).
- Idil Arslan-Alaton, Betul Hande Gursoy, Jens-Ejbye Schmidt. Dyes and Pigments, 78, 117 - 130 (2008).
- M. A. Behnajady, N. Modirshahla, F. Ghanbary. Journal of Hazardous Materials, 148, 98 - 102 (2007).
- M. Strlic, J. Kolar, B. Pihlar. Acta Chim. Slov., 46(4), 555 - 566 (1999).
- Matija Strli, Jana Kolar, Vid-Simon Šelih, Drago Kolar and Boris Pihlar. Acta Chim. Slov. 50, 619 - 632 (2003).
- Stanislaw Ledakowicz, Monika Solecka, Renata Zylla. Journal of Biotechnology, 89, 175 - 184 (2001).
- Tak-Hyun Kim, Chulhwan Park, Jeongmok Yang, Sangyong Kim. Journal of Hazardous Materials B112, 95 - 103 (2004).
- Xiang-Rong Xu, Hua-Bin Li, Wen-Hua Wang, Ji-Dong Gu. Chemosphere, 57, 595 - 600 (2004).
- Ya-Li Song, Ji-Tai Li. Degradation of C. I. Direct Black 168 from aqueous solution by fly ash/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combining ultrasound. Ultrasonic Sonochemistry, in press (2009).
- Yolanda Flores, Roberto Flores, Alberto Alvarez Gallegos. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 281, 184 - 191 (2008).

**Đào Sỹ Đức, Đỗ Thị Hồng Nhung**

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

E-mail: [ducds@vnu.edu.vn](mailto:ducds@vnu.edu.vn)