

# KHOÁNG HÓA METYL ĐỎ BẰNG PHƯƠNG PHÁP FENTON ĐIỆN HÓA

Đến Tòa soạn 14-10-2008

NGUYỄN THỊ LÊ HIỀN, TRẦN THỊ TƯƠI

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

## ABSTRACT

To promote treatment efficiency, an efficient undivided electrochemical system using a Ppy (Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>) 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 red (MR). The influences of operating parameters including cathodic potential, Fe<sup>2+</sup> concentration, and oxygen gas flow and initial methyl red concentration was investigated. At the conditions of cathode potential of -0.6 V versus SCE, Fe<sup>2+</sup> concentration of 0.1 mM, a solution of methyl red of 1.85 mM could become transparent totally in 24 hours with a high current yield (200% for first one hour).

## I - MỞ ĐẦU

Thuốc nhuộm họ azo được sử dụng rất rộng rãi trong công nghiệp dệt nhuộm, in và hóa mỹ phẩm... Sự phát triển không ngừng của các ngành công nghiệp này kéo theo lượng nước thải chứa các hợp chất hữu cơ có nồng độ và độ màu cao, gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng vì hầu hết các thuốc nhuộm đều rất độc và không bị phân hủy sinh học.

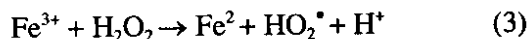
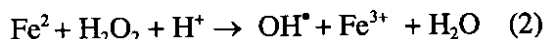
Gần đây, các phương pháp oxi hóa tiên tiến (AOPs), sử dụng tác nhân oxi hóa rất mạnh và không chọn lọc là gốc hydroxyl (OH<sup>\*</sup>), có khả năng oxi hóa hoàn toàn hầu hết các hợp chất hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm, tồn dư thuốc bảo vệ thực vật... Trong các phương pháp oxi hóa tiên tiến, phương pháp Fenton điện hóa được quan tâm chú ý nhiều hơn cả do phương pháp này đơn giản, không yêu cầu thiết bị đặc biệt và có khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại không phân hủy sinh học với hiệu suất cao.

Trong phản ứng Fenton điện hóa, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> được sinh ra bằng cách khử hai electron của

oxi trên một số điện cực như cacbon kính, graphit, điện cực khuếch tán khí... [1 - 3]



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hình thành tác dụng với một lượng nhỏ chất xúc tác Fe<sup>2+</sup> được thêm vào trong dung dịch tạo thành OH<sup>\*</sup>, đây là gốc oxi hóa rất mạnh có khả năng oxi hóa hầu hết các hợp chất hữu cơ (RH) theo phản ứng sau:



Hiệu suất của phản ứng Fenton điện hóa phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố: pH, dòng điện hoặc điện thế, nồng độ các chất trong dung dịch và đặc biệt là vật liệu điện cực catốt. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng điện cực compozit Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>) cho khả năng xúc tác điện hóa phản ứng khử oxi tạo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> với hiệu suất cao [4]. Bài báo này khảo sát quá trình xử lý metyl đỏ (MR), một thuốc nhuộm họ azo điển hình bằng hiệu ứng Fenton điện hóa với điện cực catốt compozit Ppy/Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>.

## II - 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 graphite (C) phủ màng polyme dẫn có hoặc không có 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 C bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch KCl 0,5 M, Ppy 0,1 M có hoặc không chứa oxit, tại mật độ dòng  $1\text{ mA/cm}^2$  [5].

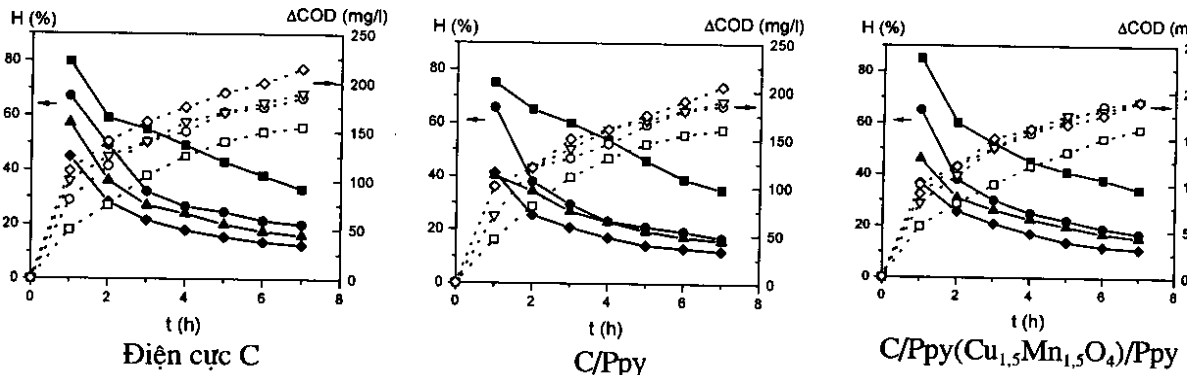
Trong quá trình xử lý,  $H_2O_2$  tạo thành do quá trình khử oxi trên catốt có thể được nhận biết bằng thuốc thử KI và hồ tinh bột với xúc tác  $Na_2SO_4$  [5].

Sự suy giảm các hợp chất hữu cơ trong quá trình xử lý được xác định thông qua nhu cầu oxi hóa học (COD), xác định bằng cách sử dụng lượng dư chất oxi hóa mạnh  $K_2Cr_2O_7$  với xúc tác là  $Ag_2SO_4$ . Lượng  $K_2Cr_2O_7$  ban đầu và lượng dư sau khi oxi hóa hoàn toàn các hợp chất hữu cơ được chuẩn độ bằng muối Morh với chỉ thị Diphenylamin.

Hiệu suất điện của quá trình xử lý (H) được tính theo công thức sau:

$$H(\%) = \frac{\Delta COD.V.F}{8Q}$$

Với:  $\Delta COD$  - độ biến thiên chỉ số COD (g/l), V - thể tích dung dịch điện phân (l), F - hằng số Faraday, Q - điện tích qua bình (C).



Hình 1: Sự suy giảm COD (ký hiệu rỗng) và hiệu suất dòng (ký hiệu đặc) theo thời gian, tại -1,5 V/SCE (■); -1,87 V/SCE (●); -2 V/SCE (▲) và -2,5 V/SCE (◆)

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

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Quá trình xử lý metyl đỏ trong dung dịch không sục oxi

Trong tự nhiên các dung dịch điện ly luôn chứa một lượng oxi hoà tan, phụ thuộc vào diện tích mặt thoáng của dung dịch. Trước khi sục khí oxi trong dung dịch, quá trình xử lý MR trong dung dịch  $NaSO_4$  0,5 M, có mặt  $FeSO_4$  1mM tại pH = 3 với các điện cực C không và có phủ màng polyme dẫn đã được khảo sát tại các điện thế catốt khác nhau.

Các kết quả khảo sát đã chỉ ra rằng trong khoảng điện thế  $-0,2 \div -2,5\text{ V/SCE}$ , dung dịch không chuyển màu dưới tác dụng của thuốc thử KI và hồ tinh bột đã khẳng định lượng oxi hòa tan trong dung dịch rất nhỏ nên  $H_2O_2$  không tạo thành hoặc tạo ra với hàm lượng rất nhỏ, khẳng định phản ứng Fenton điện hóa gần như không xảy ra. Tuy nhiên, khi quan sát màu sắc của dung dịch cũng như sự suy giảm COD theo thời gian áp thế cho thấy ở khoảng điện thế catốt thấp, dung dịch MR không mất màu và COD dường như không thay đổi. Nhưng khi điện thế catốt đạt đến giá trị tương đối âm ( $\leq -1\text{ V/SCE}$ ), dung dịch MR nhạt màu theo thời gian đồng thời COD của dung dịch cũng giảm dần, cho thấy MR đã bị oxi hoá. Điều này có thể giải thích tại giá trị điện thế catốt đủ âm, điện thế ở anốt đạt đến giá trị đủ lớn có thể oxi hoá trực tiếp MR.

Hình 1 biểu diễn sự suy giảm chỉ số COD và hiệu suất dòng điện theo thời gian tại điện thế catốt âm hơn -1 V/SCE. Nhìn chung, các kết quả thu được trên cả ba điện cực đều có hình dạng chung: Sự suy giảm COD tăng dần và hiệu suất dòng giảm dần theo thời gian. Trong khoảng điện thế catốt khảo sát từ -1,5 ÷ -2,5 V/SCE, giá trị -1,5 V/SCE cho tốc độ phản ứng xử lý MR là thấp nhất nhưng hiệu suất điện của quá trình lại cao nhất (xấp xỉ 80% sau 1 h xử lý). Do đây là quá trình oxi hoá trực tiếp MR trên điện cực anốt, nên bản chất điện cực catốt không ảnh hưởng đáng kể đến quá trình xử lý MR. Chính vì vậy so sánh hiệu suất xử lý MR với 3 điện cực catốt khác nhau tại cùng một điện thế áp đặt, chúng ta không thấy sự khác biệt rõ rệt về hiệu suất xử lý.

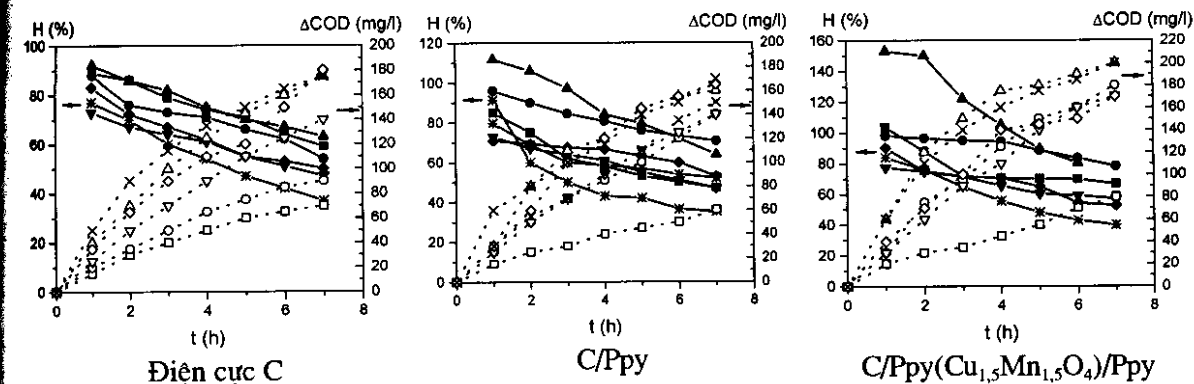
## 2. Quá trình xử lý metyl đỏ trong dung dịch sục oxy

Hình 2 biểu diễn sự suy giảm COD và hiệu suất của quá trình xử lý MR trong dung dịch  $\text{NaSO}_4$  0,05 M chứa MR 0,35 mM và  $\text{FeSO}_4$  1 mM, pH = 3, được sục oxy với lưu lượng 1 l/phút, tại các điện thế khác nhau.

Nhìn chung đối với cả ba điện cực catốt, khi

điện thế catốt dương hơn -0,4 V/SCE, màu của dung dịch gần như không thay đổi, COD biến đổi không đáng kể chứng tỏ phản ứng Fenton chưa xảy ra hoặc xảy ra với tốc độ rất chậm. Khi điện thế catốt âm hơn -0,4 V/SCE sự hình thành  $\text{H}_2\text{O}_2$  bắt đầu được nhận biết, đồng thời dung dịch xử lý nhạt màu dần theo thời gian xử lý. Điện thế catốt càng âm, dung dịch mất màu càng nhanh và độ suy giảm COD càng lớn.

Khi điện thế catốt thấp, phản ứng khử oxi tạo  $\text{H}_2\text{O}_2$  diễn ra chậm, phản ứng Fenton chậm dần đến tốc độ phân huỷ MR thấp. Khi tăng điện thế áp đặt catốt, phản ứng khử oxi tăng, phản ứng Fenton tăng, tốc độ phân huỷ MR tăng lên. Khi điện thế áp đặt catốt cao hơn (<-0,6 V/SCE), bên cạnh phản ứng khử oxi còn có phản ứng khử  $\text{H}^+$  của môi trường axit có thể làm thay đổi pH tại khu vực catốt, làm ảnh hưởng đến phản ứng khử oxi tạo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , do đó tốc độ phân huỷ MR bằng hiệu ứng Fenton giảm. Nhưng khi điện thế catốt âm hơn ( $\leq -1$  V/SCE), ngoài phản ứng oxi hoá MR gián tiếp bằng hiệu ứng Fenton, còn có phản ứng oxi hoá trực tiếp trên điện cực anốt, chính vì vậy chúng ta lại quan sát được sự tăng tốc độ phân huỷ MR thông qua độ suy giảm COD của dung dịch tăng.



Hình 2: Sự suy giảm COD (ký hiệu rỗng) và hiệu suất dòng (ký hiệu đặc) theo thời gian, trong dung dịch có sục oxy, tại -0,4 V/SCE (■); -0,5 V/SCE (●); -0,6 V/SCE (▲), -0,8 V/SCE (▼), -1 V/SCE (◆) và -1,5 V/SCE (- -)

Kết quả thu được cho thấy cả ba điện cực đều có khả năng xúc tác cho phản ứng khử oxi tạo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , có khả năng ứng dụng làm catốt trong hệ xử lý môi trường bằng hiệu ứng Fenton điện hoá. Tốc độ xử lý MR trên các điện cực này tại điện thế -0,6 V/SCE khá cao, chỉ sau 7 giờ xử

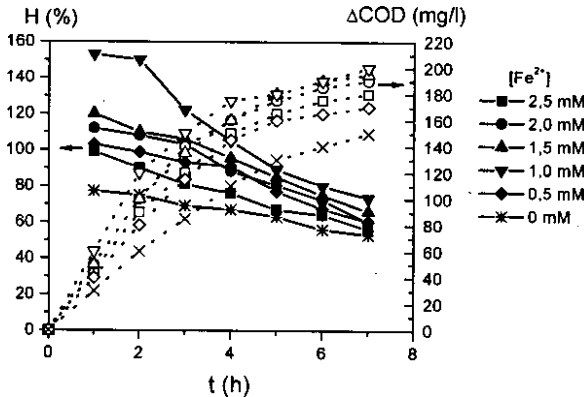
lý, độ suy giảm COD đạt trên 160 mg/l đối với điện cực C và C/Ppy và đạt trên 220 mg/l đối với điện cực C/Ppy( $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ), tương ứng với COD đã giảm từ 260 mg/l xuống nhỏ hơn 100 mg/l, đảm bảo tiêu chuẩn nước loại B theo TCVN, có thể đổ vào các vực nước dùng cho

các mục đích giao thông, tưới tiêu, bơi lội, nuôi trồng thủy sản, trồng trọt...

Đối với cả ba loại điện cực catốt, hiệu suất phản ứng thu được đều rất cao tại điện thế catốt -0,6 V/SCE, đặc biệt là tại các thời điểm đầu xử lý khi nồng độ MR trong dung dịch còn tương đối lớn. Hiệu suất xử lý MR sau 1 giờ xử lý là 92%, 111% và 153% lần lượt tương ứng với các điện cực C, C/Ppy và C/Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>).

**a) Ảnh hưởng nồng độ Fe<sup>2+</sup>**

Nồng độ Fe<sup>2+</sup> là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất phân huỷ MR trong quá trình Fenton điện hoá vì lượng Fe<sup>2+</sup> đưa vào trong dung dịch phải phù hợp với lượng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sinh ra ở catốt. Hình 3 biểu diễn sự suy giảm

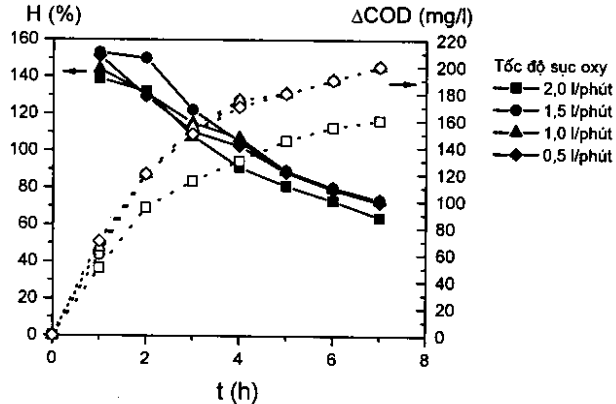


Hình 3: Ảnh hưởng [Fe<sup>2+</sup>] đến quá trình oxi hoá MR bằng hiệu ứng Fenton điện hoá

Trong dung dịch có mặt Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, khi nồng độ Fe<sup>2+</sup> nhỏ (< 0,5 mM), lượng Fe<sup>2+</sup> trong dung dịch không đủ để phản ứng hết lượng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sinh ra ở catốt, gốc OH<sup>•</sup> tạo thành ít, hiệu suất của phản ứng oxi hoá chưa cao (100% sau 1 giờ xử lý). Khi [Fe<sup>2+</sup>] = 1 mM, hiệu suất của quá trình xử lý MR bằng hiệu ứng Fenton đạt giá trị cực đại (153% sau 1 giờ xử lý). Kết quả này cho thấy lượng Fe<sup>2+</sup> bằng 1 mM là nồng độ tối ưu cho phép tạo thành gốc OH<sup>•</sup> với tốc độ cao nhất, do đó hiệu suất phản ứng oxi hóa MR cao hơn cả. Khi [Fe<sup>2+</sup>] > 1 mM, hiệu suất oxi hoá lại giảm; Điều này được giải thích là do lượng Fe<sup>2+</sup> dư sẽ bị oxi hóa trên anốt tạo Fe<sup>3+</sup>, cặp oxi hóa khử Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> dư này sẽ xảy ra chu trình oxi hóa khử liên tục trên catốt và anốt làm giảm hiệu

COD và hiệu suất phân huỷ MR tại điện thế -0,6 V/SCE trên điện cực C/Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>) trong dung dịch có sục khí oxi 1 l/phút với nồng độ FeSO<sub>4</sub> khác nhau.

Kết quả thu được trên hình 3 cho thấy: Khi không có mặt Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ([Fe<sup>2+</sup>] = 0), phản ứng Fenton không xảy ra, Nhưng thực tế chúng ta vẫn quan sát được sự mất màu của dung dịch xử lý, đồng thời sự suy giảm COD cũng tăng dần theo thời gian đã cho thấy H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sinh ra trên catốt cũng là tác nhân oxi hoá tương đối mạnh, có khả năng oxi hoá MR, kết quả này phù hợp với công bố [6]. Tuy nhiên hiệu suất điện của phản ứng thấp, sau 1 giờ xử lý hiệu suất phản ứng đạt 50% và giảm dần theo thời gian.



Hình 4: Ảnh hưởng tốc độ sục khí oxi đến quá trình oxi hoá MR bằng hiệu ứng Fenton điện hoá

suất dòng điện. Hiện tượng ion Fe<sup>2+</sup> dư cũng được quan sát dễ dàng nhờ dung dịch có màu vàng của ion Fe<sup>3+</sup>.

**b) Ảnh hưởng của tốc độ sục oxi**

Hình 4 biểu diễn ảnh hưởng của tốc độ sục oxi đến độ suy giảm COD và hiệu suất phản ứng phân huỷ MR trong dung dịch NaSO<sub>4</sub> 0,05 M, MR 0,35 mM, Fe<sup>2+</sup> 1 mM, pH = 3 tại điện thế áp đặt -0,6 V/SCE với điện cực catốt carbon graphit/Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>)/Ppy.

Trong khoảng tốc độ sục khí từ 0,5 ÷ 2 l/phút, ở giai đoạn đầu xử lý, khi nồng độ oxi hoà tan sát bề mặt điện cực catốt tương đối lớn (đạt bão hoà), tốc độ sục khí oxi ít ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng và hiệu suất của phản ứng

Fenton. Theo thời gian, hàm lượng oxi sắt bề mặt điện cực giảm, tốc độ sục khí 0,5 l/phút không đủ cung cấp oxi bão hoà tại vùng dung dịch sát bề mặt điện cực, do đó tốc độ và hiệu suất phản ứng thu được thấp nhất. Khi tốc độ sục oxi lớn hơn hoặc bằng bằng 1 l/phút, tốc độ và hiệu suất phản ứng tăng lên và dường như không thay đổi. Điều này khẳng định tốc độ sục khí 1 l/phút là tốc độ tối ưu cho lượng oxi trong dung dịch sát bề mặt điện cực đạt nồng độ bão hoà.

*c) Ảnh hưởng của nồng độ methyl đỏ*

Do nồng độ bão hoà của MR trong nước là 0,35 mM, để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ MR đến tốc độ và hiệu suất của phản ứng, MR đã được hoà tan ở nồng độ 1,85 mM trong hỗn hợp dung môi H<sub>2</sub>O và cồn, tương ứng với COD là 1300 mg/l. Quá trình Fenton điện hoá được thực hiện ở các điều kiện tối ưu đã khảo sát ở phần trên.

Trong suốt quá trình điện phân, màu sắc của

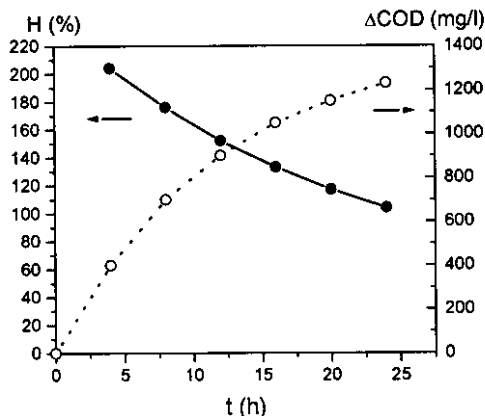
dung dịch thay đổi rõ rệt theo thời gian, từ đỏ tươi chuyển dần sang màu hồng và cuối cùng là trong suốt không màu sau 24 giờ xử lý, như được quan sát trên hình 5.

Hiệu quả của quá trình oxi hoá gián tiếp MR bằng hiệu ứng Fenton điện hoá được thể hiện bằng sự suy giảm chỉ số COD và hiệu suất dòng trên hình 6.

Hiệu suất của quá trình oxi hoá MR 1,85 mM bằng hiệu ứng Fenton điện hoá đạt được khá cao. Sau 4 giờ đầu hiệu suất đạt được là 204%, trong khi đó ở nồng độ 0,35 mM hiệu suất sau 1 giờ xử lý chỉ đạt 150% và sau 4 giờ là 105%. Điều này cho phép khẳng định hiệu suất sự oxi hoá MR bằng hiệu ứng Fenton phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của MR. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả đã thu được khi quan sát sự biến thiên hiệu suất xử lý theo thời gian: Theo thời gian xử lý, MR bị phân huỷ, nồng độ giảm dần dẫn đến hiệu suất phản ứng giảm dần theo thời gian.



Hình 5: Sự mất màu của dung dịch MR 1,85 mM theo thời gian trong quá trình xử lý trên điện cực catốt C/Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>)/Ppy bằng hiệu ứng Fenton điện hoá



Hình 6: Sự suy giảm COD và hiệu suất dòng theo thời gian của quá trình oxi hoá dung dịch MR 1,85 mM trên điện cực catốt C/Ppy(Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>) bằng hiệu ứng Fenton điện hoá

Sau 24 giờ xử lý, dung dịch mất màu hoàn toàn tương ứng với COD là 50 mg/l, có thể xử dụng cho việc tưới tiêu, trồng trọt, giao thông vận tải...

#### IV - KẾT LUẬN

Fenton điện hóa là một phương pháp hữu hiệu cho phép xử lý thuốc nhuộm họ azo MR ở nồng độ lớn với hiệu suất dòng rất cao trên điện cực C/PPy( $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ). Trong điều kiện khảo sát, hiệu suất điện tối ưu đạt được trên 200% trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M;  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  1 mM và MR 0,185 mM với pH3, tại điện thế catốt -0,6 V/SCE, tốc độ sục oxi 1 l/phút.

Các kết quả này mở ra hướng ứng dụng điện cực composit làm catốt cho quá trình xử lý nước thải chứa các hợp chất độc hại khó phân hủy vì sinh bằng hiệu ứng Fenton điện hóa.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. A. Pozzo, L. D. Palma, C. Merli, E. Petrucci. *J. Appl. Electrochem.*, 35, 413 (2005).
2. A. A. Gallegos, P. Pletcher. *Electrochim. Acta*, 44, 853 (1998).
3. Z. M. Qiang, J. H. Chang, C. P. Huang. *Water Res.*, 36, 85 (2002).
4. H. Nguyen Cong, K. El Abbassi, P. Chartier. *Journal of the Electrochem. Soc.*, 149, A525 (2002).
5. Nguyễn Hồng Thái, Nguyễn Thị Lê Hiền. *Tạp chí Hoá học*, T. 47 (1) (2009).
6. Minghua Zhou, Qinghong Yu, Lecheng Lei, Geoff Barton. *Separation and Purification Tech.*, 57, 380 (2007).