



Original Article

The Kinetic of Decolorizing Reactive Orange 122 (RO122) by Peracetic Acid in the Presence of Metal Ions and UV Light

Nguyen Thi Kim Giang^{1,3}, Cao The Ha², Vu Ngoc Duy^{3,*}

¹*Faculty of Chemistry, Hanoi University of Education, 136 Xuan Thuy, Hanoi, Vietnam*

²*Research Center for Environmental Technology and Sustainable Development,
VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam*

³*Faculty of Chemistry, VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam*

Received 09 December 2018

Revised 18 March 2019; Accepted 28 June 2019

Abstract: The kinetic of decolorizing Reactive Orange 122 (RO122) by peracetic acid (PAA) in the presence of metal ions and UV light at $24 \pm 1^\circ\text{C}$ has been studied in this research. All experiments were conducted in a 500 mL reactor in which concentrations of peracetic acid were applied in large excess comparing to reactive orange 122. Four metal ions were tested for catalytic activity including Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , and Fe^{3+} . The effects of metal ion concentration and pH were evaluated for the ion having the highest activity. Combination of PAA and UV light was also tested. In this study, the variation of the dye concentration was monitored by measuring light absorption at the maximum absorption wavelength of Reactive Orange 122 (at 493 nm). The obtained results showed that Co^{2+} ion has the highest catalytic activity. The rate of decolorization increases as the concentration of Co^{2+} and pH increases. Under UV light irradiation, PAA exhibited higher activity comparing to H_2O_2 . This phenomenon can be explained by weaker O-O linkage in PAA.

Keywords: Peracetic acid, reactive orange 122, kinetics, UV light.

*Corresponding author.

Email address: duyk44ahoahoc@yahoo.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4841>



Động học phản ứng khử màu của Reactive Orange 122 (RO122) bằng axit Peracetic với sự có mặt của ion kim loại và ánh sáng tử ngoại

Nguyễn Thị Kim Giang^{1,3}, Cao Thế Hà², Vũ Ngọc Duy^{3,*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Hà Nội, Việt Nam

²Trung Tâm Nghiên Cứu Công Nghệ Môi Trường và Phát Triển Bền Vững, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

³Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 09 tháng 12 năm 2018

Chỉnh sửa ngày 18 tháng 3 năm 2019; Chấp nhận đăng ngày 28 tháng 6 năm 2019

Tóm tắt: Động học quá trình khử màu Reactive Orange 122 (RO 122) bằng axit peracetic (PAA) khi có mặt ion kim loại và ánh sáng tử ngoại ở nhiệt độ 24 ± 1 °C được đánh giá trong nghiên cứu này. Các thí nghiệm được thực hiện trong bình phản ứng có thể tích 500 mL với điều kiện nồng độ axit peracetic rất dư so với Reactive Orange 122. Bốn ion được khảo sát hoạt tính xúc tác gồm Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , và Fe^{3+} . Ảnh hưởng của nồng độ ion kim loại và pH đến tốc độ phản ứng được đánh giá với ion có hoạt tính cao nhất trong số 4 ion này. Hiệu quả khử màu khi kết hợp PAA + UV được so sánh với H_2O_2 + UV. Trong các thí nghiệm, biến thiên nồng độ màu được theo dõi thông qua đo hấp thụ ánh sáng ở bước sóng đặc trưng của Reactive Orange 122 là 493 nm. Các kết quả thu được cho thấy Co^{2+} có hoạt tính xúc tác cao nhất. Khi tăng nồng độ Co^{2+} và pH, tốc độ khử màu tăng. Trong điều kiện chiếu ánh sáng UV, tốc độ phản ứng của PAA cao hơn H_2O_2 .

Từ khóa: Axit peracetic, Reactive orange 122, động hóa học, tia UV.

1. Mở đầu

Axit Peracetic (peracetic acid - PAA) là tác nhân được ứng dụng nhiều trong công nghiệp giấy, công nghiệp dệt cũng như trong thực phẩm để tẩy trắng và diệt khuẩn [1-5]. Hiệu quả xử lý trong các ứng dụng này là nhờ tính oxi hóa mạnh của phân tử PAA. Xét về năng lượng liên kết, khi thay thế một H trong H_2O_2 bằng một gốc hữu cơ (R-) thì năng lượng liên kết O-O giảm. Với trường hợp PAA, năng lượng liên kết này chỉ còn

38,5 kcal/mol, thấp hơn khoảng 10 kcal/mol so với trong phân tử H_2O_2 [6]. Do đó, liên kết O - O trong PAA được dự đoán dễ bị phân li để tạo gốc hydroxyl (OH) so với H_2O_2 khi sử dụng xúc tác hoặc ánh sáng. Khi đó PAA sẽ có hoạt tính mạnh hơn để xử lý các hợp chất hữu cơ bền vững. Nhằm kiểm chứng dự đoán trên, nghiên cứu này đánh giá khả năng khử màu RO122 bằng PAA khi thay đổi các điều kiện như xúc tác, pH, và ánh sáng UV.

*Tác giả liên hệ.

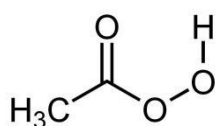
Địa chỉ email: duyk44ahoahoc@yahoo.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4841>

2. Thục nghiệm

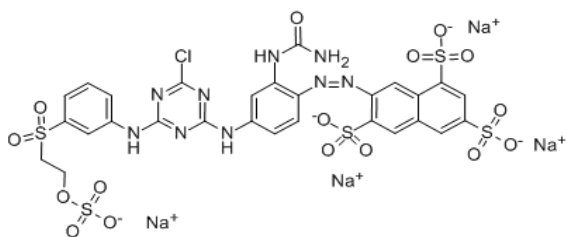
2.1. Hóa chất

PAA đợc điều chế từ phản ứng giữa axit acetic đặc và hidro peroxit (30 %) ở tỉ lệ thể tích là 1,5:1 với xúc tác H₂SO₄ 0,1 M. Nồng độ PAA sinh ra đợc xác định bằng phương pháp chuẩn độ iot - thiosunphat. Các dung dịch PAA phản ứng đợc pha ngay trước khi thí nghiệm từ dung dịch gốc ban đầu.



Hình 1. Cấu trúc phân tử PAA.

Chất màu đợc nghiên cứu là Reactive Orange 122 (RO122) có cấu trúc phân tử như hình 2.



Hình 2. Cấu trúc phân tử của chất màu RO122.

Các hóa chất khác sử dụng trong nghiên cứu đều đợc cung cấp bởi các công ty Trung Quốc có độ tinh khiết phân tích.

2.2. Quy trình thực nghiệm

Thí nghiệm khử màu RO122 bằng PAA đợc thực hiện ở nhiệt độ 24 ± 1 °C trong bình phản ứng thủy tinh 500 mL có khuấy từ. Nồng độ RO122 ban đầu trong các thí nghiệm là khoảng 150 mg/L (hay 0,14 mM). Nồng độ PAA đợc sử dụng rất dư (2,5 mM) so với chất màu. Các yếu tố đợc khảo sát ảnh hưởng gồm: sự có mặt của ion kim loại, nồng độ ion kim loại, pH và sự có mặt của ánh sáng UV. Dãy thí nghiệm đầu tiên đợc tiến hành để tìm xúc tác có hiệu quả nhất trong số bốn ion đợc lựa chọn là Mn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, và Fe³⁺. Do PAA tự phân hủy trong

môi trường kiềm nên để ổn định nồng độ tác nhân này, pH đợc lựa chọn nghiên cứu là 6. Các điều kiện thí nghiệm như trong bảng 1.

Bảng 1. Điều kiện nghiên cứu ảnh hưởng sự có mặt các ion kim loại

[PAA], mM	[RO122], mM	[M], mM	pH	Nhiệt độ, °C
2,5	0,14	0,01	6	24 ± 1

M: là các kim loại Mn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Fe³⁺

Tốc độ mất màu trong các thí nghiệm đợc kiểm soát bằng cách đo độ hấp thụ quang tại đỉnh hấp thụ cực đại của RO122 (493 nm) theo thời gian.

Sau khi tìm đợc ion kim loại có hiệu ứng xúc tác tốt nhất, các yếu tố ảnh hưởng khác như pH, nồng độ ion, tia UV đợc đánh giá với ion kim loại này.

2.3. Phương trình động học

Phương trình mô tả tốc độ mất màu đợc biểu diễn một cách tổng quát như sau

$$r = k[RO122]^{n_1}[PAA]^{n_2}[M^{n+}]^{n_3}[OH^-]^{n_4} \quad (1)$$

Trong đó n₁, n₂, n₃, n₄ là bậc phản ứng riêng của RO122, PAA, Mⁿ⁺, và OH⁻.

Với từng thí nghiệm, PAA rất dư, nồng độ Mⁿ⁺ và pH không đổi nên phương trình (1) có thể đợc viết thành:

$$r = k'[RO122]^{n_1} \quad (2)$$

$$\text{với } k' = k[PAA]^{n_2}[M^{n+}]^{n_3}[OH^-]^{n_4} \quad (3)$$

k' không thay đổi trong quá trình phản ứng.

Giả thiết n₁ = 1, phương trình (2) đợc lấy tích phân thành:

$$\ln\left(\frac{[RO122]_0}{[RO122]}\right) = k't$$

$$\text{hay } \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k't \quad (4)$$

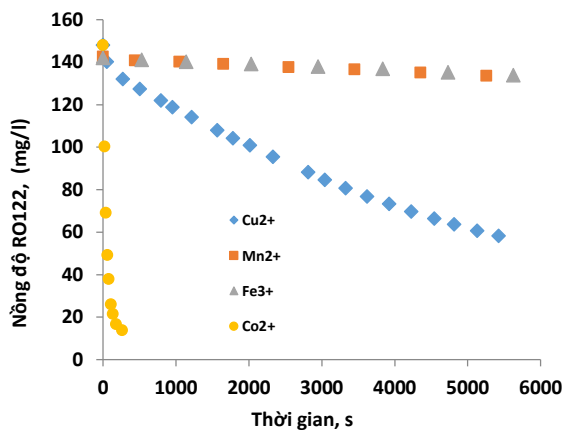
với C là nồng độ chất màu.

Từ đây, giá trị k' (hằng số tốc độ biểu kiến bậc 1) đợc xác định từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ theo thời gian (t).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hoạt tính xúc tác của ion kim loại

Biến thiên nồng độ chất màu RO122 theo thời gian khi phản ứng với PAA trong sự có mặt của một trong bốn loại ion kim loại được trình bày trên hình 3. Kết quả cho thấy ở cùng nồng độ, ion Co^{2+} thể hiện hoạt tính xúc tác cao nhất, sau đó đến Cu^{2+} . Các ion Mn^{2+} và Fe^{3+} hầu như không có hiệu quả. Xu hướng xúc tác này có thể được giải thích dựa trên khả năng tạo phức của các ion kim loại $\text{Mn(II)} < \text{Fe(III)} < \text{Co(II)} < \text{Cu(II)}$ mà các tác giả Irvine và William đã tổng kết [7]. Trên cơ sở kết quả thí nghiệm thu được Co^{2+} được sử dụng làm xúc tác cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3. Biến thiên nồng độ màu RO122 khi phản ứng với PAA trong sự có mặt của các ion kim loại khác nhau.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ Co^{2+}

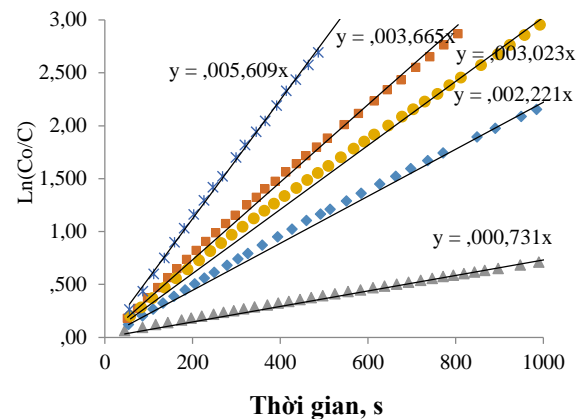
Ảnh hưởng của nồng độ Co^{2+} được đánh giá tại 6 giá trị trong khoảng $0,0045 \div 0,045$ mg/L. Các điều kiện khác được cho trong bảng 2.

Bảng 2. Điều kiện thí nghiệm xác định ảnh hưởng của nồng độ Co^{2+}

[PAA], mM	[RO122], mM	[Co^{2+}], mg	pH	Nhiệt độ, °C
2,5	0,14	0,0045÷0,045	6,0	24 ± 1°C

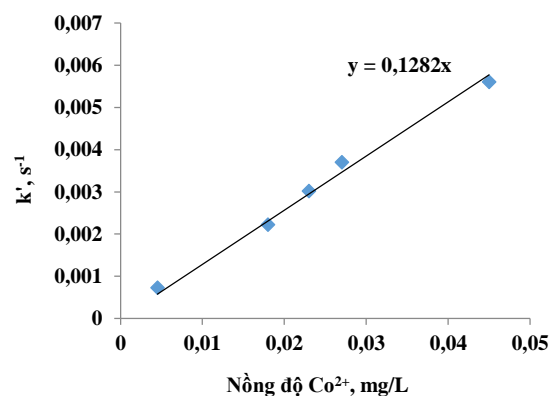
Từ các kết quả nồng độ màu theo thời gian thu được cho từng nồng độ Co^{2+} ta tính được các

giá trị $\ln(C_0/C)$ và biểu diễn trên đồ thị theo thời gian như hình 4.



Hình 4. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C)$ vào thời gian (t) ứng với các nồng độ Co^{2+} khác nhau.

Hình trên cho thấy trong cả 5 thí nghiệm, giá trị $\ln(C_0/C)$ đều phụ thuộc tuyến tính vào t. Do đó có thể kết luận bậc phản ứng của RO122 bằng 1 ($n_1 = 1$). Khi tăng nồng độ Co^{2+} độ dốc của đường biểu diễn (hay giá trị k') tăng. Các giá trị tính toán k' cho từng nồng độ Co^{2+} được trình bày trên hình 5. Các kết quả này một lần nữa khẳng định được hoạt tính xúc tác của ion Co^{2+} đối với quá trình khử màu RO122 bằng PAA.



Hình 5. Sự phụ thuộc k' vào nồng độ Co^{2+} .

3.3. Ảnh hưởng của pH

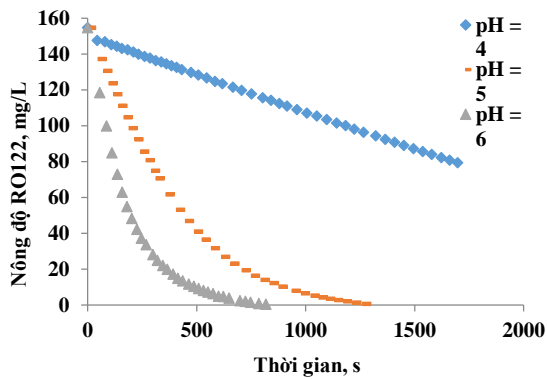
PAA là một axit yếu, hoạt tính khử màu của

dạng axit và bazơ liên hợp có thể khác nhau. Điều này dẫn đến hoạt tính chung của PAA trong dung dịch sẽ phụ thuộc vào giá trị pH của môi trường. Để đánh giá tính chất này, tốc độ mất màu của RO122 được khảo sát ở 3 giá trị pH là 4, 5, và 6.

Bảng 3. Các điều kiện thí nghiệm xác định ảnh hưởng của pH

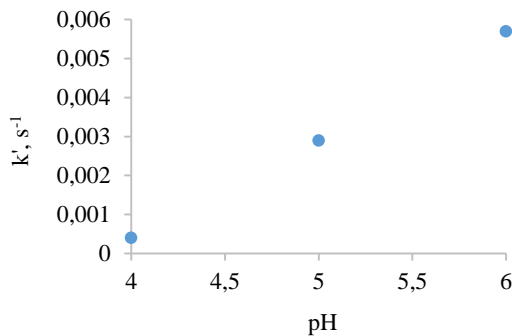
[PAA], mM	[RO122], mM	[Co ²⁺], mg	pH	Nhiệt độ, °C
2,5	0,14	0,045	4,5, 6	24 ± 1

Biến thiên nồng độ trong các thí nghiệm được trình bày trên hình 6. Kết quả cho thấy, tốc độ phản ứng tăng khi pH tăng. Như vậy, ta có thể kết luận dạng bazơ liên hợp của PAA có hoạt tính hơn dạng axit.



Hình 6. Biến thiên nồng độ RO122 theo thời gian trong các thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của pH.

Trên cơ sở mô hình động học ở mục 2.3, hằng số k' ứng với các giá trị pH được xác định và trình bày trên hình 7.



Hình 7. Hằng số tốc độ k' ứng với các giá trị pH.

3.4. Ảnh hưởng của ánh sáng UV

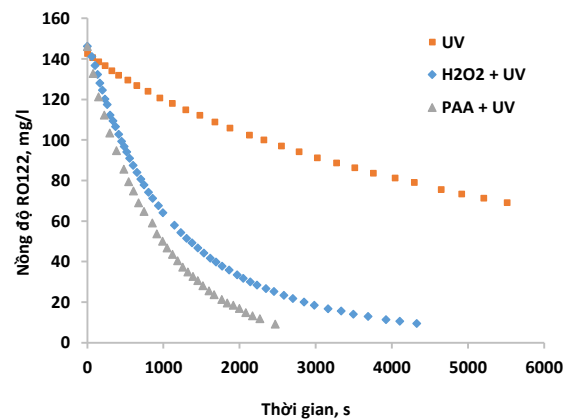
Như đã thảo luận, năng lượng liên kết O-O trong phân tử PAA nhỏ hơn trong phân tử H₂O₂. Khi đó nếu chiếu tia UV vào PAA, khả năng đứt liên kết này để tạo gốc tự do sẽ cao. Để làm sáng tỏ dự đoán này, các thí nghiệm chiếu sáng UV được thực hiện trong sự có mặt của PAA hoặc H₂O₂ có nồng độ giống nhau. Đèn UV được sử dụng là loại đèn sát trùng nước với công suất 15 W có vùng bước sóng 100 – 280 nm với bước sóng cực đại 265 nm. Các điều kiện khác có trong bảng 4.

Bảng 4. Điều kiện thí nghiệm xác định ảnh hưởng của UV

[Ox], mM	[RO122], mM	pH	UV, W	Nhiệt độ, °C
2,5	0,14	6	15	24 ± 1

Ox: là PAA hoặc H₂O₂

Biến thiên nồng độ màu ứng với các trường hợp được trình bày trên hình 8.



Hình 8. Biến thiên nồng độ RO122 trong các thí nghiệm chiếu UV.

Số liệu thu được cho thấy UV cũng có tác dụng khử màu. Tuy nhiên tốc độ chậm hơn nhiều so với trường hợp có mặt các chất oxy hóa là PAA hay H₂O₂. Hiện tượng này là do hai chất oxy hóa hấp thụ ánh sáng tử ngoại để tạo gốc tự do hoạt động. PAA cho hiệu quả khử màu cao hơn H₂O₂. Điều này đã chứng minh khả năng phân li tạo gốc tự do của PAA lớn hơn so với H₂O₂.

4. Kết luận

Các kết quả thu được trong nghiên cứu đã cho thấy khả năng khử màu RO122 của PAA. Trong số các ion kim loại được khảo sát, Co^{2+} có hoạt tính xúc tác lớn nhất, sau đó đến Cu^{2+} , các ion Mn^{2+} và Fe^{3+} hầu như không có hoạt tính. Ảnh hưởng của nồng độ ion kim loại và pH đã được đánh giá với Co^{2+} . Tốc độ phản ứng tăng khi tăng nồng độ ion và pH. Sự ảnh hưởng của pH được giải thích do hoạt tính của dạng bazơ liên hợp của PAA cao hơn so với dạng axit. Khi sử dụng kết hợp với ánh sáng UV, PAA thể hiện hoạt tính cao hơn H_2O_2 trong điều kiện cùng nồng độ. Hiệu quả này là do liên kết O-O trong PAA có năng lượng thấp hơn. Biến thiên nồng độ màu theo thời gian trong các thí nghiệm đều tuân theo quy luật bậc 1. Các kết quả thu được của nghiên cứu này rất có ý nghĩa trong định hướng ứng dụng PAA vào xử lý nước thải nói chung và nước thải có màu nói riêng.

Lời cảm ơn

Công trình được thực hiện với sự tài trợ của kinh phí của đề tài SPHN 18-01 cấp trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

- [1] P. Krizman, F. Kovac, P.F. Tavcer, Bleaching of cotton fabric with peracetic acid in the presence of different activators, *Color. Technol.* 121 (2005) 304 - 309.
- [2] D.P. Barros, V.L. Silva, H. Hamalainen, J.L. Colodette, Effect of last stage bleaching with peracetic acid on brightness development and properties of eucalyptus pulp, *Bioresource* 5 (2) (2010) 881 - 898.
- [3] D.S.R. Gehr, T.A. Bartrand, L. Liberti, M. Notarnicola, A. Dell'Erba, D. Falsanisi, C.N. Haas, Wastewater Disinfection by Peracetic Acid: Assessment of Models for Tracking Residual Measurements and Inactivation, *Water Environment Research* 79 (7) (2007) 775 - 787.
- [4] M. Kitis, Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review, *Environment International* 30 (2004) 47-55.
- [5] S. Bonetta, C. Pignata, E. Lorenzi, M.D. Ceglia, L.M., S. Bonetta, G. Gilli, E. Carraro, Peracetic Acid (PAA) Disinfection: Inactivation of Microbial Indicators and Pathogenic Bacteria in a Municipal Wastewater Plant, *Water* 9 (2017) 427-437. <https://doi.org/10.3390/w9060427>.
- [6] R.D. Bach, P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, A Reassessment of the Bond Dissociation Energies of Peroxides. An ab Initio Study, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12758-12765.
- [7] H.M.N.H. Irving, R.J.P. Williams, The stability of transition-metal complexes, *J. Chem. Soc.* (1953) 3192-3210. <https://doi.org/10.1039/JR9530003192>.