

ĐỘNG HỌC VÀ CƠ CHẾ PHÂN HỦY THUỐC TRỪ SÂU CARTAP BẰNG HỆ XÚC TÁC UV/PERSULFATE: VAI TRÒ GỐC OXY HÓA

KINETICS AND DEGRADATION MECHANISM OF CARTAP PESTICIDE BY UV/PERSULFATE: ROLES OF OXYDIZING RADICALS

Nguyễn Tiên Hoàng*

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng¹

*Tác giả liên hệ: nthoang@ued.udn.vn

(Nhận bài: 17/9/2021; Chấp nhận đăng: 18/11/2021)

Tóm tắt - Trong nghiên cứu này, tác giả đã áp dụng hệ xúc tác UV/PS vào quá trình phân hủy Cartap và nghiên cứu vai trò đóng góp của tác nhân oxy hóa đối với Cartap. Hệ xúc tác quang hóa UV/PS làm tăng đáng kể tốc độ phân hủy của Cartap khi so sánh với quá trình UV hay PS riêng lẻ. Kết quả này là do sự tạo ra các tác nhân oxy hóa mạnh ($\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$), chính tác nhân này làm gia tăng tốc độ phân hủy Cartap trong hệ UV/PS. Nghiên cứu đã tính toán được hằng số tốc độ phản ứng bậc hai của $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ đối với Cartap: $k_{\text{OH},\text{CT}} = 2,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ và $k_{\text{SO}_4^{\bullet-},\text{CT}} = 1,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Quá trình phân hủy Cartap trong UV/PS bị ức chế bởi sự có mặt của Cl^- , CO_3^{2-} , axit humic. Trong đó, sự có mặt ion Cl^- ít gây ức chế quá trình nhất (k_{CT} giảm 25% ở 100 mM Cl^-). Trong khi CO_3^{2-} , axit humic ảnh hưởng mạnh mẽ đến quá trình phân hủy Cartap: k_{CT} giảm lần lượt 80% và 76% tại 100 mM CO_3^{2-} và 3 mg/L.

Từ khóa - Cartap; cơ chế phân hủy; xúc tác quang hóa; persulfate; hằng số tốc độ phản ứng

1. Đặt vấn đề

Việc sử dụng thuốc trừ sâu được xem là một trong những nhiệm vụ ưu tiên trong ngành nông nghiệp nhằm bảo vệ thực vật và cây trồng trong những thập kỷ gần đây. Tuy nhiên, quá trình lưu trữ, vận chuyển cũng như phát tán các hợp chất chứa thuốc trừ sâu trong môi trường có thể gây ô nhiễm nguồn nước mặt và nước ngầm, gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người nếu như tiếp nhận các nguồn nước ô nhiễm đó. Bởi vì, hầu hết các thuốc trừ sâu, bảo vệ thực vật thường chứa các hoạt chất hóa học độc hại, có thể gây ung thư cho cả người và động vật [1]. Những thuốc trừ sâu đang được sử dụng phổ biến hiện nay hầu hết có thành phần chính từ hoạt chất Cartap (CT) (S, S'-(2-dimethylamino trimethylene) bis (thiocarbamate)) - một loại thuốc trừ sâu thio carbamate được sử dụng rộng rãi để kiểm soát sâu bệnh trên các cánh đồng lúa.

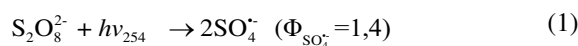
Quá trình oxy hóa nâng cao (Advanced oxidation processes, AOPs) trở thành mối quan tâm lớn trong công nghệ xử lý nước nhờ vào khả năng oxy hóa được hầu hết các chất hữu cơ khó phân hủy dựa trên các tác nhân oxy hóa chứa oxy (reactive oxygen species, ROS) [2], [3]. Các tác nhân ROS đóng góp vai trò chính trong quá trình AOPs đó là $\bullet\text{OH}$ ($\bullet\text{OH}$, $E_0 = 1,9 - 2,7 \text{ V}$) [4] và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, $E_0 = 2,5 - 3,1 \text{ V}$) [5] như thường gặp trong các hệ xúc tác Persulfate/AOPs (PS/AOPs), Peroxymonosulfate/AOPs (PMS/AOPs). Trong hệ PS/AOPs, gốc tự do $\text{SO}_4^{\bullet-}$ được tạo ra bằng cách kích hoạt

Abstract - In this study, we applied the UV/PS process to Cartap degradation and studied the contribution role of oxidants to Cartap. Cartap was significantly degraded by the UV/PS system compared with the UV or PS processes separately. This result is due to the generation of strong oxidizing agents ($\bullet\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\bullet-}$), accelerating Cartap decomposition in the UV/PS system. The study has calculated the second-order rate constant of $\bullet\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ toward Cartap: $k_{\text{OH},\text{CT}} = 2,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $k_{\text{SO}_4^{\bullet-},\text{CT}} = 1,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

The Cartap degradation in UV/PS was inhibited by the presence of other chemical ionic components such as Cl^- , CO_3^{2-} , and humic acid, in which the presence of Cl^- ions caused the highest inhibition (k_{CT} decreased 25 % at 100 mM Cl^-). The reason is that only $\text{SO}_4^{\bullet-}$ was decreased in the presence of Cl^- , while CO_3^{2-} and humic acid strongly impacted on the Cartap decomposition: k_{CT} reduced by 80% and 76% at 100 mM CO_3^{2-} and 3 mg/L, respectively.

Key words - Cartap; kinetic degradation; photolysis; persulfate; the order rate constant

PS bằng các xúc tác như nhiệt, kim loại chuyển tiếp, ánh sáng UV, sóng siêu âm [6]. Ví dụ như: Trong hệ UV/PS, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ được tạo ra bởi quá trình chuyển đổi electron theo cơ chế phản ứng dưới bước sóng kích thích chủ yếu 254 nm ($\Phi_{\text{SO}_4^{\bullet-}}$: Năng suất lượng tử quan phân của $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$):



Trong hệ xúc tác PS/AOPs trên, các tác nhân oxy hóa sơ cấp (bao gồm $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$) tham gia tạo thành các gốc oxy hóa thứ cấp, nếu như trong dung dịch chứa các ion tạo ra các gốc tương ứng của chúng, ví dụ như: $\text{Cl}^\bullet$ ($E_0 = 2,5 \text{ V}$) và $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ($E_0 = 2,2 \text{ V}$) [7], [8] là các gốc oxy hóa thứ cấp từ Cl^- , $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ($E_0 = 1,6 \text{ V}$) từ CO_3^{2-} . Các gốc oxy hóa thứ cấp này cũng tiếp tục tham gia vào quá trình phân hủy chất hữu cơ. Vai trò đóng góp của chúng dựa vào hoạt tính oxy hóa của chúng được sắp xếp theo thứ tự như $\text{Cl}^\bullet$ ($E_0 = 2,5 \text{ V}$) > $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ($E_0 = 2,2 \text{ V}$) > $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ($E_0 = 1,6 \text{ V}$) và dựa vào tính chọn lọc của chúng đối với từng chất hữu cơ (như cấu trúc phân tử, loại nhóm chức chứa trong đó). Để đánh giá vai trò đóng góp của một tác nhân oxy hóa trong hệ UV/PS đối với Cartap, cần phải xác định được hằng số tốc độ phản ứng bậc hai của chúng đối với Cartap ($k_{\text{RS},\text{CT}}$) và nồng độ cân bằng của chúng trong dung dịch ($[\text{RS}]_{\text{ss}}$) [9]. Vai trò đóng góp vào quá trình phân hủy được tính bằng tích số giữa hai hệ số trên (Phương trình 2) và cũng chính là hằng số phản ứng bậc nhất của Cartap bị phân hủy bởi tác nhân đó. Hằng số tốc độ phân hủy Cartap bởi từng cấu

¹ The University of Danang - University of Science and Education (Nguyen Tien Hoang)

từ oxy hóa trong phương trình động học trên:

$$k = k_{RS,CT} \times [RS]_{ss} \quad (2)$$

Sự oxy hóa Cartap trong UV/PS có thể được mô tả bởi phương trình động học sau:

$$-\ln \frac{[CT]_t}{[CT]_0} = k_{CT}t = (k_{uv,CT} + k_{PS,CT} + k_{\bullet OH,CT}[\bullet OH]_{ss} + k_{SO_4^{\bullet-},CT}[SO_4^{\bullet-}]_{ss} + k_{rest})t \quad (3)$$

Trong đó, k_{CT} hằng số tốc độ phản ứng bậc nhất của Cartap trong UV/PS; $k_{uv,CT}$, $k_{PS,CT}$ hằng số tốc độ phản ứng bậc nhất của Cartap trong UV, PS riêng lẻ, (min^{-1}); k_{rest} tốc độ phân hủy Cartap bởi tác nhân còn lại, (min^{-1}); $k_{\bullet OH,CT}$ và $k_{SO_4^{\bullet-},CT}$ hằng số tốc độ phản ứng bậc hai của Cartap đối với $\bullet OH$ và $SO_4^{\bullet-}$ tương ứng, ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$); $[\bullet OH]_{ss}$ và $[SO_4^{\bullet-}]_{ss}$ là nồng độ cân bằng của gốc $\bullet OH$ và $SO_4^{\bullet-}$ tương ứng, (M).

Trong bài báo này, tác giả nghiên cứu động học và cơ chế phân hủy Cartap trong hệ UV/PS với sự có mặt các ion khác trong dung dịch nước (Cl^- , CO_3^{2-} , axit humic), khảo sát vai trò ảnh hưởng của các thành phần hóa học trên đến sự hình thành và suy giảm của các tác nhân oxy hóa trong dung dịch.

2. Hóa chất và phương pháp

2.1. Hóa chất

Cartap (CT, 98%) với mức độ tinh khiết phân tích được mua từ Sigma-Aldrich. Các hóa chất: Nitrobenzene (NB, HPLC grade > 99%), tert-butanol (TBA > 99%, HPLC grade) từ Sigma-Aldrich. Benzoic acid (BA) ở dạng phân tích từ Merck, Đức. Persulfate từ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (PS, > 99%) được mua từ công ty Xilong Co. Ltd., Trung Quốc. Humic acid (HA, 95%) từ công ty Hóa chất Việt Mỹ, Việt Nam. Các hóa chất còn lại đều ở dạng phân tích hoặc độ tinh khiết 95% trở lên.

2.2. Phương pháp quang hóa

Quá trình xúc tác quang hóa được thực hiện trong cốc thủy tinh thể tích 250 mL ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Đèn UV thủy ngân (6 W) tạo bước sóng UV tại 254 nm được đặt giữa cốc. Đèn được làm ấm 15 phút trước khi thí nghiệm. PS được thêm vào dung dịch ngay từ đầu và được khuấy đều 30 s trước khi bật đèn UV. pH dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0.5 M và H_2SO_4 0,5 M. 200 mL dung dịch chứa Cartap hoặc chất thử hữu cơ khác (NB, BA,...) được rót vào cốc thủy tinh trên và được rút ra 2 mL tại khoảng thời gian cố định để tiến hành phân tích mẫu. Các quá trình tương tự bằng hệ xúc tác khác như: PS và UV riêng lẻ, H_2O_2 /UV đều tiến hành tương tự và được khuấy đều bằng thanh từ trong suốt thời gian phản ứng.

Tiếp theo, mẫu rút ra được thêm 0,4 mL methanol để dập tắt phản ứng còn lại trong mẫu. Tất cả thí nghiệm được thực hiện 2 lần.

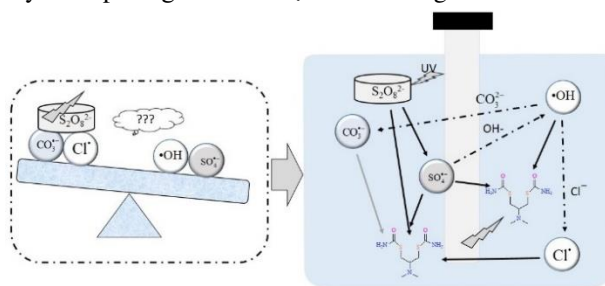
2.3. Phương pháp xác định nồng độ cân bằng của các gốc oxy hóa

2.3.1. Phương pháp thực nghiệm

Đo nồng độ cân bằng của các gốc oxy hóa tạo ra $[RS]_{ss}$ dựa vào hóa chất bẫy [13], như đo $[\bullet OH]_{ss}$ bằng NB ($k_{\bullet OH,NB} = 3,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [14], đo $[SO_4^{\bullet-}]_{ss}$ bằng BA ($k_{\bullet OH,BA} = 5,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{SO_4^{\bullet-},BA} = 1,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

2.3.2. Phương pháp mô phỏng

Ứng dụng phần mềm Kintecus[®] V6.8 để ước tính nồng độ gốc tự do $[RS]_{ss}$ ($\bullet OH$, $SO_4^{\bullet-}$, $\text{CO}_3^{\bullet-}$, $\text{Cl}^\bullet$, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) trong quá trình UV/PS. Đây được xem là phần mềm mang lại kết quả đáng tin cậy trong việc định lượng nồng độ các cấu tử trong quá trình phản ứng [9], [15], [16]. Quá trình chạy mô phỏng được mô tả ngắn gọn như sau: 3 bảng tính đầu vào dạng excel bao gồm các phản ứng, hằng số tốc độ phản ứng, và nồng độ các chất phản ứng; Quá trình UV/PS này bao gồm 117 phản ứng với các hằng số tốc độ phản ứng từ các tài liệu tham khảo trước hoặc ước tính dựa vào phản ứng với hợp chất tương tự [17]. Quá trình động học xảy ra khi phân hủy Cartap bằng UV/PS được mô tả trong Hình 1.



Hình 1. Quá trình động học xảy ra trong UV/PS

2.4. Phương pháp phân tích

Nồng độ của BA và NB được đo ở bước sóng 227 và 270 nm bằng HPLC (Knauer), trang bị đầu dò UV-Vis. Cột Eurospher 100 5 C8, 250 mm x 4,6 mm làm việc ở nhiệt độ môi trường xung quanh (25°C) với pha động bao gồm nước/acetoneitril (35:65, v/v) ở tốc độ dòng 1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Thử nghiệm của mẫu là 20 μL .

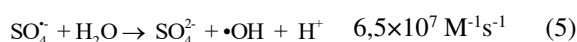
Xác định nồng độ Cartap bằng máy UV-Vis (Jasco, V730) bằng phương pháp đo DTNB (Ellman's Reagent) [10], [11].

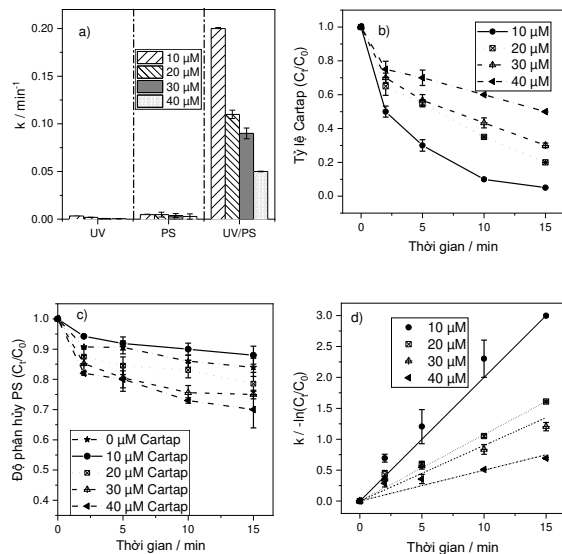
Nồng độ Persulfate được đo bằng phương pháp kali iot tại bước sóng 287 nm bằng UV-Vis (Jasco, V730) [12].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân hủy Cartap trong hệ UV/PS

Sự phân hủy Cartap ở các nồng độ từ (10 - 40) μM trong các quá trình UV, PS và UV/PS được mô tả trong Hình 2 a, b, d. Như đã thấy trong Hình 2a, Cartap phân hủy không đáng kể trong các quá trình UV và PS riêng lẻ: Khoảng dưới 10 % Cartap bị phân hủy trong phạm vi (10 ÷ 40) μM , hằng số tốc độ phân hủy của Cartap ($k_{CT} = -\ln([CT]_t/[CT]_0)$), trong đó $[CT]$ là nồng độ Cartap trong hệ UV và PS lần lượt là $(5 \div 33) \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ và $(20 \div 48) \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ mặc dù PS được cho là một trong những chất oxy hóa mạnh ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $E_0 = 2,01\text{V}$). Ngược lại, trong hệ UV/PS (Hình 2b), tỷ lệ phân hủy Cartap tăng lên đáng kể: Ở 10 μM , $k_{CT} = 0,2 \text{ min}^{-1}$ và Cartap gần như phân hủy hoàn toàn sau 15 phút; Khi nồng độ Cartap tăng lên 40 μM (tăng gấp 4 lần), k_{CT} giảm còn 0,05 min^{-1} và 50 % Cartap còn lại sau 15 phút. Sự gia tăng đáng kể tốc độ phân hủy Cartap trong hệ UV/PS chứng tỏ có sự sinh ra của các tác nhân oxy hóa mạnh khác như $SO_4^{\bullet-}$ (Phản ứng 4) và $\bullet OH$ (Phản ứng 5, 6) hoặc các cấu tử oxy hóa khác [18]:

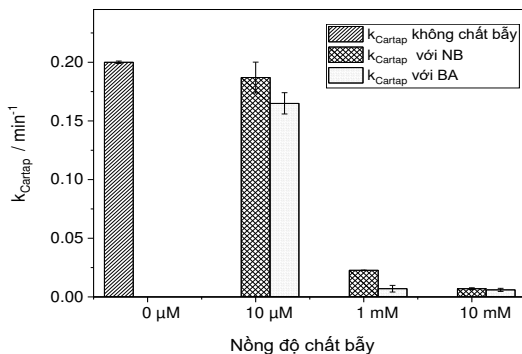




Hình 2. Sự phân hủy Cartap trong các quá trình oxy hóa khác nhau. a) Hằng số tốc độ phân hủy của Cartap. b, d) Tốc độ phân hủy Cartap theo thời gian trong hệ UV/PS. c) Độ phân hủy PS ở các nồng độ khác nhau của Cartap. Điều kiện thí nghiệm: $[\text{PS}] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, đèn UV (6 W), $V_{\text{dd}} = 200 \text{ mL}$

Hình 2c cho thấy rằng, nồng độ PS phân hủy nhanh hơn ở nồng độ Cartap cao, gần 30 % PS bị phân hủy ở 40 μM , trong khi khoảng 10 % PS bị phân hủy ở 10 μM Cartap. Điều này có liên quan tới phản ứng oxy hóa giữa PS và Cartap dẫn đến PS bị phân hủy nhiều hơn. Tuy nhiên, tốc độ phân hủy PS sau 5 phút gần như không đáng kể và không theo quy luật hằng số tốc độ phân hủy bậc nhất [19], [20].

3.2. Vai trò đóng góp của các tác nhân oxy hóa trong hệ UV/PS



Hình 3. Ảnh hưởng của chất thử gốc oxy hóa (BA và NB) đến sự suy giảm Cartap trong UV/PS. Điều kiện thí nghiệm: $[\text{CT}] = 10 \mu\text{M}$, $[\text{PS}] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, UV (6W), $t = 15 \text{ phút}$

Để đánh giá vai trò của các tác nhân oxy hóa sơ cấp trong hệ UV/PS, benzoic acid (BA, $k_{\bullet\text{OH},\text{BA}} = 5,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{BA}} = 1,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) được sử dụng làm chất bắt $\text{SO}_4^{\cdot-}$ và $\bullet\text{OH}$, trong khi nitrobenzene (NB, $k_{\bullet\text{OH},\text{NB}} = 3,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{NB}} < 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [14] dùng để bắt $\bullet\text{OH}$, vì $k_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{NB}}$ không đáng kể. Như có thể thấy trong Hình 3, khi thêm BA hoặc NB vào 10 μM Cartap trong UV/PS, tốc độ phân hủy của Cartap suy giảm phụ thuộc vào nồng độ NB hoặc BA thêm vào. Cụ thể, sự phân hủy Cartap chỉ ức chế một phần,

k_{CT} suy giảm 7,5% và 17,5% khi có mặt 10 μM NB và BA tương ứng. BA gây ức chế khả năng phân hủy Cartap nhiều hơn so với NB bởi vì chúng có thể bắt cả hai gốc tự do $\text{SO}_4^{\cdot-}$ và $\bullet\text{OH}$, trong khi NB chỉ phản ứng với $\bullet\text{OH}$. Sự phân hủy Cartap gần như bị ức chế hoàn toàn khi nồng độ chất bắt tăng lên 1 mM, 10 mM. Từ đó kết luận rằng, cả $\text{SO}_4^{\cdot-}$ và $\bullet\text{OH}$ đều là các tác nhân oxy hóa đóng góp vai trò chính trong hệ UV/PS.

Để khảo sát tỷ lệ đóng góp của một gốc tự do bất kỳ, cần phải định lượng được $[\text{RS}]_{\text{ss}}$ và hằng số tốc độ phản ứng bậc hai $k_{\text{RS},\text{CT}}$ (xem Phương trình 2). Chính vì thế ta cần xác định $[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}}$ và $[\text{SO}_4^{\cdot-}]_{\text{ss}}$. Giả sử $[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}}$ và $[\text{SO}_4^{\cdot-}]_{\text{ss}}$ không đổi trong suốt quá trình UV/PS ở cùng điều kiện thí nghiệm, phương trình động học của NB và BA trong UV/PS bằng thực nghiệm:

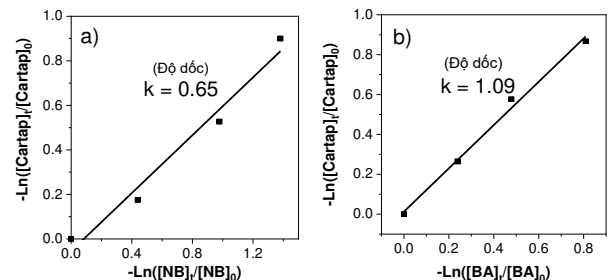
$$k_{\text{NB}} = k_{\text{uv,NB}} + k_{\text{PS,NB}} + k_{\bullet\text{OH,NB}}[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}} \quad (7)$$

$$k_{\text{BA}} = k_{\text{uv,BA}} + k_{\text{PS,BA}} + k_{\bullet\text{OH,BA}}[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}} + k_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{BA}}[\text{SO}_4^{\cdot-}]_{\text{ss}} \quad (8)$$

Trong đó, $k_{\text{uv,NB}}$ và $k_{\text{uv,BA}}$ là hằng số tốc độ phản ứng bậc nhất của NB và BA bởi UV, min^{-1} ; $k_{\text{PS,NB}}$, $k_{\text{PS,BA}}$ là hằng số tốc độ phản ứng bậc nhất của NB và BA bởi PS, min^{-1} ; k_{NB} , k_{BA} là hằng số tốc độ phản ứng bậc nhất của NB, BA bởi UV/PS, min^{-1} . Vì $k_{\text{uv,NB}}$, $k_{\text{uv,BA}}$, $k_{\text{PS,NB}}$, $k_{\text{PS,BA}}$ là không đáng kể khi so sánh với k_{NB} , k_{BA} (như trong nghiên cứu [21] và kết quả tự kiểm chứng). Phương trình (7), (8) có thể rút gọn lại:

$$k_{\text{NB}} = k_{\bullet\text{OH,NB}}[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}} \quad (9)$$

$$k_{\text{BA}} = k_{\bullet\text{OH,BA}}[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}} + k_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{BA}}[\text{SO}_4^{\cdot-}]_{\text{ss}} \quad (10)$$



Hình 4. Động học cạnh tranh (bằng thực nghiệm) của Cartap với NB và BA. Điều kiện thí nghiệm: $[\text{CT}] = [\text{BA}] = [\text{NB}] = 20 \mu\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$, $[\text{PS}] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$. Trường hợp xác định $k_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{CT}}$, 10 mM tert-butanol (TBA) được thêm vào để triệt tiêu $\bullet\text{OH}$

Giải các Phương trình (9), (10) xác định được $[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}} = 9,9 \times 10^{-13} \text{ M}$ và $[\text{SO}_4^{\cdot-}]_{\text{ss}} = 6,3 \times 10^{-12} \text{ M}$. Tiếp theo, tính được $k_{\bullet\text{OH},\text{CT}} = 2,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ và $k_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{CT}} = 1,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ dựa trên phương pháp cạnh tranh được biểu thị trong Hình 4 (Cách tính có thể tham khảo tương tự như tài liệu [21]). Các hằng số tốc độ phản ứng bậc hai còn lại ước tính dựa trên công trình trước đó [17]). $\bullet\text{OH}$ là một trong những gốc oxy hóa mạnh, có thể phản ứng không chọn lọc với hầu hết các chất hữu cơ với hằng số tốc độ bậc hai khoảng $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [17], [22], [23]. Trong khi đó, trong UV/PS, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ phản ứng có chọn lọc đối với

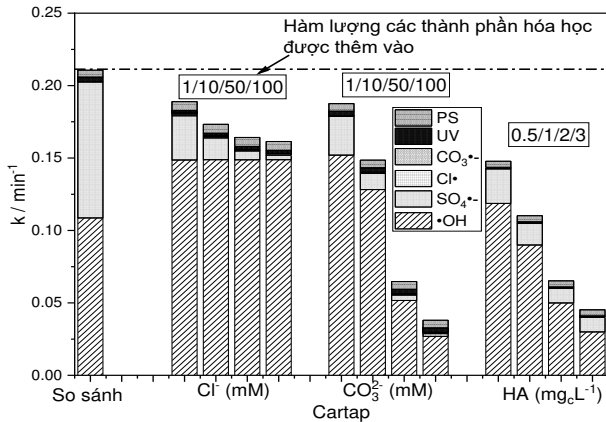
các chất hữu cơ có chứa các nhóm chức cho điện tử, chẳng hạn như liên kết olefinic, nhóm amin và hydroxyl [5], [24].

Từ đó, tỷ lệ đóng góp của từng tác nhân oxy hóa sẽ được thể hiện cụ thể ở Phần 3.3.

3.3. Ảnh hưởng của các thành phần hóa học đến sự phân hủy Cartap

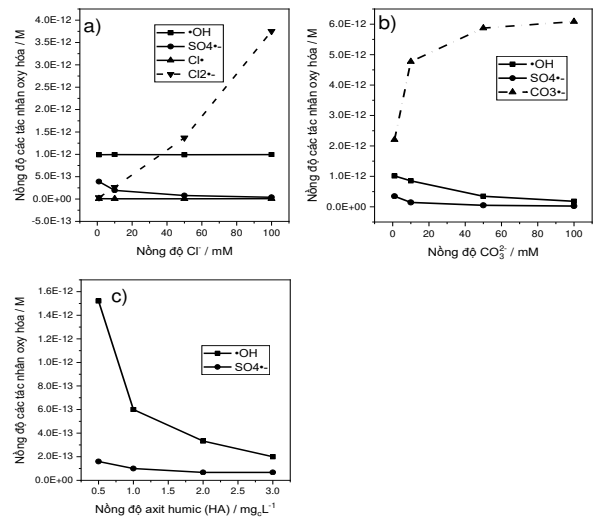
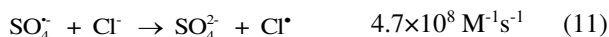
Hình 5 biểu thị vai trò đóng góp của các tác nhân oxy hóa vào quá trình phân hủy Cartap khi trong dung dịch chứa các thành phần hóa học khác nhau.

Vai trò đóng góp của PS và UV trong các thành phần hóa học khác nhau (Cl^- , CO_3^{2-} , HA) và trong trường hợp so sánh (không chứa các thành phần trên) là không đáng kể (Hình 5). Điều này có thể nhìn thấy cụ thể ở Hình 2a và ở Phần 3.1.



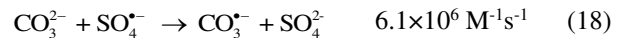
Hình 5. Ảnh hưởng của thành phần hóa học trong nước đến sự phân hủy Cartap. Điều kiện thí nghiệm: $[\text{CT}] = 10 \mu\text{M}$, $[\text{PS}] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $t = 15 \text{ phút}$. Nồng độ $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ xác định bằng thực nghiệm, xác định gốc tự do $\text{Cl}\bullet$, $\text{CO}_3^{\bullet-}$ bằng phần mềm Kintecus® V6.8

Trường hợp clorua: Độ phân hủy của Cartap bị suy giảm 10 % khi thêm 1 mM Cl^- và giảm 25 % khi thêm 100 mM. Sự suy giảm này chủ yếu là do nồng độ của $\text{SO}_4^{\bullet-}$ bị suy giảm (có thể thấy ở Hình 6a), là kết quả của chuỗi phản ứng giữa $\text{SO}_4^{\bullet-}$ và ion Cl^- như được liệt kê vài phản ứng chính ở Phương trình (11-16). Kết quả tương tự có thể tìm thấy ở các nghiên cứu trước đây [15], [17], [25]. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ bị suy giảm dẫn đến hình thành các tác nhân oxy hóa thứ cấp có nguồn gốc từ Cl^- như $\text{Cl}\bullet$, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, ... (xem Hình 6a). Trong khi nồng độ của $\text{Cl}\bullet$ dao động ở mức thấp ($5 - 9 \times 10^{-13} \text{ M}$) thì nồng độ $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ tăng lên đáng kể. Tuy nhiên, do tác nhân oxy hóa thứ cấp có nồng độ thấp (trường hợp $\text{Cl}\bullet$) hoặc khả năng oxy hóa đối với Cartap thấp ($\text{Cl}_2^{\bullet-}$, $k = (2,1 - 2,5) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) làm cho vai trò đóng góp của chúng đối với sự phân hủy Cartap không đáng kể, như có thể thấy ở Hình 5. Chính vì thế, $\bullet\text{OH}$ đóng vai trò chủ yếu và gần như không bị ảnh hưởng khi có mặt ion Cl^- , nồng độ của chúng duy trì ở mức ổn định (xem Hình 6a). Điều này có thể lý giải bởi hai nguyên nhân: 1) $\bullet\text{OH}$ có thể được tái tạo từ quá trình quang hóa của clo hoạt tính [26]; 2) Phản ứng thuận nghịch giữa $\bullet\text{OH}$ và Cl^- có hằng số tốc độ phản ứng gần như nhau (Phương trình (13), (15)) nên chúng luôn ở trạng thái cân bằng động không thay đổi nồng độ.



Hình 6. Sự thay đổi nồng độ gốc tự do trong các điều kiện thí nghiệm khác nhau: a) Thêm Cl^- ; b) Thêm CO_3^{2-} ; c) Thêm axit humic (HA). Nồng độ $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ xác định bằng thực nghiệm, xác định gốc tự do $\text{Cl}\bullet$, $\text{CO}_3^{\bullet-}$ bằng phần mềm Kintecus® V6.8

Trường hợp cacbonat: Độ phân hủy Cartap suy giảm đáng kể khi có mặt ion CO_3^{2-} . Cụ thể là, độ phân hủy Cartap giảm 85 % khi tăng nồng độ CO_3^{2-} lên 100 mM. Điều này chính là do sự suy giảm của cả hai gốc oxy hóa sơ cấp $\text{SO}_4^{\bullet-}$ và $\bullet\text{OH}$, được gây ra bởi phản ứng giữa chúng với CO_3^{2-} (Hình 6b), như thể hiện ở hai Phương trình chính (17), (18). Kết quả là, nồng độ tác nhân oxy hóa thứ cấp $\text{CO}_3^{\bullet-}$ tăng lên đáng kể (ở mức $6 \times 10^{-12} \text{ M}$) khi thêm 100 mM CO_3^{2-} (Hình 6b). Tuy nhiên, do tính oxy hóa yếu của mình đối với Cartap ($\text{CO}_3^{\bullet-}$, $k = 2.3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, [17]) làm cho vai trò đóng góp của $\text{CO}_3^{\bullet-}$ vào quá trình phân hủy Cartap không đáng kể, mặc dù một lượng lớn gốc oxy hóa $\text{CO}_3^{\bullet-}$ được sinh ra. Sự ảnh hưởng của CO_3^{2-} đến cơ chế phân hủy chất hữu cơ tương tự có thể tìm thấy ở tài liệu [17], [27].



Trường hợp axit humic (humic acid, HA): axit humic được lựa chọn trong nghiên cứu này bởi vì chúng được xem như một axit hữu cơ tự nhiên thường có mặt hầu hết trong môi trường nước. HA được xem như chất bẫy cả hai tác nhân oxy hóa $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ dựa vào phản ứng giữa chúng với hai tác nhân trên. $k_{\text{OH,HA}} = 2,5 \times 10^4 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \text{ s}^{-1} > k_{\text{SO}_4^{\bullet-},\text{HA}} = 5,1 \times 10^3 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \text{ s}^{-1}$ [28], [29]. Chứng tỏ rằng

$\bullet\text{OH}$ sẽ bị triệt tiêu nhiều hơn so với $\text{SO}_4^{\bullet-}$, kết quả này có thể dễ dàng kiểm chứng lại ở Hình 6c. Chính vì thế, độ phân hủy của Cartap giảm mạnh khi nồng độ HA tăng lên, tốc độ phân hủy giảm 80 % khi có mặt $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA. Ngoài ra, HA có thể làm giảm sự phân hủy chất hữu cơ bằng UV vì HA có thể làm giảm cường độ UV, do chúng có khả năng hấp phụ một phần UV ($\epsilon_{\text{HA}} = 1,5 \text{ L} \cdot \text{mg} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [30], [31]. Kết quả là làm giảm hiệu suất tạo tác nhân oxy hóa trong UV/PS và khả năng quang phân trực tiếp chất hữu cơ bằng UV [28], như được thể hiện ở Hình 5.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã khảo sát cơ chế và động học phân hủy của Cartap trong hệ xúc tác quang UV/PS với sự có mặt của ion Cl^- , CO_3^{2-} và axit humic trong dung dịch nước. Kết quả chỉ ra rằng $\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ đóng vai trò chủ yếu trong hệ UV/PS với hằng số tốc độ phản ứng bậc hai tương ứng là $k_{\bullet\text{OH},\text{CT}} = 2,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ và $k_{\text{SO}_4^{\bullet-},\text{CT}} = 1,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Khi có mặt các thành phần hóa học khác (như Cl^- , CO_3^{2-} , axit humic), độ phân hủy của Cartap bị suy giảm đáng kể là do sự suy giảm gốc oxy hóa sơ cấp ($\bullet\text{OH}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$). Quá trình này tạo ra các gốc oxy hóa thứ cấp ($\text{Cl}\bullet$, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, $\text{CO}_3^{\bullet-}$, ...) từ các chuỗi phản ứng giữa gốc oxy hóa sơ cấp và các ion đó. Vai trò đóng góp của các tác nhân oxy hóa thứ cấp vào sự phân hủy Cartap là không đáng kể do khả năng oxy hóa yếu của mình hoặc do nồng độ của chúng tạo ra không đủ nhiều.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Tsuboula, E.-N. Papadakis, Z. Vryzas, A. Kotopoulou, K. Kintzikoglou, and E. Papadopoulou-Mourkidou, "Environmental and human risk hierarchy of pesticides: A prioritization method, based on monitoring, hazard assessment and environmental fate", *Environ. Int.*, vol. 91, pp. 78–93, May 2016, doi: 10.1016/j.envint.2016.02.008.
- [2] F. Qi, W. Chu, and B. Xu, "Comparison of phenacetin degradation in aqueous solutions by catalytic ozonation with CuFe_2O_4 and its precursor: Surface properties, intermediates and reaction mechanisms", *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 28–36, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.07.095.
- [3] A. Borgeat, C. Ofner, A. Saporito, M. Farshad, and J. Aguirre, "The effect of nonsteroidal anti-inflammatory drugs on bone healing in humans: A qualitative, systematic review", *J. Clin. Anesth.*, vol. 49, pp. 92–100, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.jclinane.2018.06.020.
- [4] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\text{O}^-$ in Aqueous Solution)", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, no. 2, pp. 513–886, Apr. 1988, doi: 10.1063/1.555805.
- [5] P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel, and R. W. Fessenden, "Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 1, pp. 163–164, Jan. 1977, doi: 10.1021/ja00443a030.
- [6] C. Tan, X. Jian, H. Wu, T. Sheng, K. Sun, and H. Gao, "Kinetics degradation of phenacetin by solar activated persulfate system", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 256, p. 117851, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117851.
- [7] P. Wardman, "ChemInform Abstract: Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution", *ChemInform*, vol. 21, no. 39, Sep. 1990, doi: 10.1002/chin.199039346.
- [8] K. Zhang and K. M. Parker, "Halogen Radical Oxidants in Natural and Engineered Aquatic Systems", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 17, pp. 9579–9594, Sep. 2018, doi: 10.1021/acs.est.8b02219.
- [9] R. Yuan, L. Hu, P. Yu, Z. Wang, H. Wang, and J. Fang, "Co3O4 nanocrystals/3D nitrogen-doped graphene aerogel: A synergistic hybrid for peroxymonosulfate activation toward the degradation of organic pollutants", *Chemosphere*, vol. 210, pp. 877–888, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.065.
- [10] S.-J. Lee, P. Caboni, M. Tomizawa, and J. E. Casida, "Cartap Hydrolysis Relative to Its Action at the Insect Nicotinic Channel", *J. Agric. Food Chem.*, vol. 52, no. 1, pp. 95–98, Jan. 2004, doi: 10.1021/jf0306340.
- [11] N. T. Hoang, X. C. Nguyen, P.-C. Le, T. Juzsakova, S. W. Chang, and D. D. Nguyen, "Electrochemical degradation of pesticide Padan 95SP by boron-doped diamond electrodes: The role of operating parameters", *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 3, p. 105205, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105205.
- [12] C. Liang, C.-F. Huang, N. Mohanty, and R. M. Kurakalva, "A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO", *Chemosphere*, vol. 73, no. 9, pp. 1540–1543, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.08.043.
- [13] W. Li, S. Patton, J. M. Gleason, S. P. Mezyk, K. P. Ishida, and H. Liu, "UV Photolysis of Chloramine and Persulfate for 1,4-Dioxane Removal in Reverse-Osmosis Permeate for Potable Water Reuse", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 11, pp. 6417–6425, Jun. 2018, doi: 10.1021/acs.est.7b06042.
- [14] Y. Ji, Y. Shi, L. Wang, and J. Lu, "Denitration and renitration processes in sulfate radical-mediated degradation of nitrobenzene", *Chem. Eng. J.*, vol. 315, pp. 591–597, May 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.01.071.
- [15] L. Lian, B. Yao, S. Hou, J. Fang, S. Yan, and W. Song, "Kinetic Study of Hydroxyl and Sulfate Radical-Mediated Oxidation of Pharmaceuticals in Wastewater Effluents", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 5, pp. 2954–2962, Mar. 2017, doi: 10.1021/acs.est.6b05536.
- [16] K. Guo et al., "Comparison of the UV/chlorine and UV/H2O2 processes in the degradation of PPCPs in simulated drinking water and wastewater: Kinetics, radical mechanism and energy requirements", *Water Res.*, vol. 147, pp. 184–194, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.08.048.
- [17] W. Li, T. Jain, K. Ishida, and H. Liu, "A mechanistic understanding of the degradation of trace organic contaminants by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/free chlorine for water reuse", *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 128–138, 2017, doi: 10.1039/C6EW00242K.
- [18] D. Wen, W. Li, J. Lv, Z. Qiang, and M. Li, "Methylene blue degradation by the VUV/UV/persulfate process: Effect of pH on the roles of photolysis and oxidation", *J. Hazard. Mater.*, vol. 391, p. 121855, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121855.
- [19] C. Liang, Z.-S. Wang, and C. J. Bruell, "Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures", *Chemosphere*, vol. 66, no. 1, pp. 106–113, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.05.026.
- [20] C. Liang and H.-W. Su, "Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 11, pp. 5558–5562, Jun. 2009, doi: 10.1021/ie9002848.
- [21] Y. Gao, J. Zhou, J. Zhang, C. Li, N. Gao, and D. Yin, "Factors affecting UV/persulfate treatment of phenacetin and its disinfection byproduct formation potential", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 256, p. 117819, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117819.
- [22] J. R. Rumble, "NIST Standard Reference Database 40: NDL/NIST Solutions Kinetics Database V. 3.0, Gaithersburg, MD."
- [23] E. Appiani, S. E. Page, and K. McNeill, "On the Use of Hydroxyl Radical Kinetics to Assess the Number-Average Molecular Weight of Dissolved Organic Matter", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 20, pp. 11794–11802, Oct. 2014, doi: 10.1021/es5021873.
- [24] F. Minisci, A. Citterio, and C. Giordano, "Electron-transfer processes: peroxydisulfate, a useful and versatile reagent in organic chemistry", *Acc. Chem. Res.*, vol. 16, no. 1, pp. 27–32, Jan. 1983, doi: 10.1021/ar00085a005.
- [25] Y. Lei, J. Lu, M. Zhu, J. Xie, S. Peng, and C. Zhu, "Radical chemistry of diethyl phthalate oxidation via UV/peroxymonosulfate process: Roles of primary and secondary radicals", *Chem. Eng. J.*, vol. 379, p. 122339, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122339.
- [26] D. M. Bulman, S. P. Mezyk, and C. K. Remucal, "The Impact of pH and Irradiation Wavelength on the Production of Reactive Oxidants during Chlorine Photolysis", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 8, pp. 4450–4459, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.est.8b07225.
- [27] M. Li et al., "Theoretical investigation on the contribution of HO, SO4- and CO3- radicals to the degradation of phenacetin in water: Mechanisms, kinetics, and toxicity evaluation", *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 204, p. 110977, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110977.
- [28] Z. Wu et al., "Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: Kinetics and transformation pathways", *Water Res.*, vol. 104, pp. 272–282, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.08.011.
- [29] Y. Yang, J. J. Pignatello, J. Ma, and W. A. Mitch, "Comparison of Halide Impacts on the Efficiency of Contaminant Degradation by Sulfate and Hydroxyl Radical-Based Advanced Oxidation Processes (AOPs)", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 4, pp. 2344–2351, Feb. 2014, doi: 10.1021/es404118q.
- [30] M. Xu et al., "Comparison of UVC and UVC/persulfate processes for tetracycline removal in water", *Chem. Eng. J.*, vol. 384, p. 123320, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123320.
- [31] H. Xiang et al., "Degradation of diuron by chlorination and UV/chlorine process: Degradation kinetics and the formation of disinfection by-products", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 202, pp. 365–372, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2018.03.073.