

**CƠ CHẾ VÔ CƠ HÓA CÁC NGUYÊN TỬ NITƠ HỮU CƠ TRONG QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY HỢP CHẤT REACTIVE RED 2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG HÓA XÚC TÁC**

**Mechanism of mineralization of the nitrogen heteroatoms during the photocatalytic degradation of the reactive red 2**

*Đến tòa soạn ngày 29-5-2015; nhận đăng ngày 15-6-2015*

**Bùi Thu Hoài**

*Khoa Dầu khí, Trường Đại học Dầu khí Việt Nam*

**ABSTRACT**

*The photocatalytic degradation of the azo dye reactive red 2 (RR2) was investigated in an irradiated titanium dioxide aqueous suspension. The mechanism of mineralization of the nitrogen heteroatoms during the photocatalytic degradation of the 3 aminophenol, ammelid and reactive red 2 was proposed based on experimental results and calculated charge density and frontier electron density.*

**1. GIỚI THIỆU**

Ô nhiễm môi trường là một trong những nguyên nhân chủ yếu ảnh hưởng đến sức khỏe con người và làm biến đổi khí hậu toàn cầu. Trong ba loại ô nhiễm chính là ô nhiễm không khí, nước và đất thì ô nhiễm không khí và nước được quan tâm nghiên cứu nhiều nhất do những tác động nghiêm trọng của chúng đến sự biến đổi khí hậu và sức khỏe con người và động vật. Hợp chất màu được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp dệt nhuộm. Hàng năm, trên 10.000 loại chất màu được sản xuất trên thế giới, trong đó khoảng 20% chất thải công nghiệp từ dệt nhuộm không được xử lý là một trong những nguyên nhân gây ô nhiễm nước [1]. Chính vì vậy, vấn đề xử lý ô nhiễm nước, đặc biệt là các hợp chất màu thải ra từ các nhà máy dệt nhuộm rất được quan tâm.

Phương pháp oxy hóa tiên tiến (AOPs) là phương pháp xử lý hiệu quả các hợp chất hữu cơ ô nhiễm trong đó có các hợp chất màu [2-5]. Xúc tác quang hóa là một trong những phương pháp oxy hóa tiên tiến được dùng để xử lý các

hợp chất màu do có ưu điểm vượt trội là chuyển hóa hoàn toàn các hợp chất hữu cơ thành các sản phẩm cuối là CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> và các ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> và NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [6, 7]. Vì vậy, ngày càng có nhiều các nhóm nghiên cứu trong và ngoài nước sử dụng phương pháp xúc tác quang hóa để xử lý các hợp chất hữu cơ ô nhiễm.

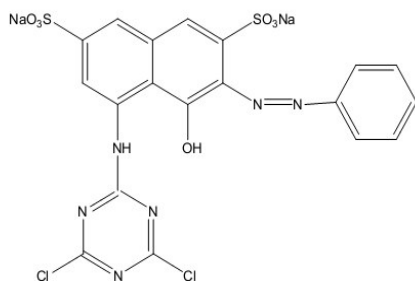
Reactive red 2 là chất màu được sử dụng nhiều trong ngành công nghiệp dệt ở nước ta, ngoài các cacbon hữu cơ, hợp chất này còn chứa nitơ hữu cơ và lưu huỳnh. Vô cơ hóa cacbon hữu cơ và các nguyên tử nitơ hữu cơ trong hợp chất màu reactive red 2 bằng phương pháp xúc tác quang hóa đã được nghiên cứu [7]. Tuy nhiên cơ chế sự tạo thành ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> và/hoặc NO<sub>3</sub><sup>-</sup> trong quá trình phân hủy hợp chất RR2 chưa có nhóm tác giả nào đưa ra. Bài báo này đề cập đến cơ chế vô cơ hóa các nguyên tử nitơ hữu cơ trong quá trình phân hủy hợp chất màu reactive red 2 bằng phương pháp quang hóa xúc tác.

## 2. THỰC NGHIỆM

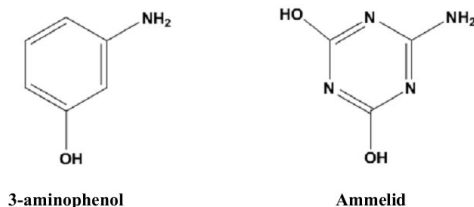
### 2.1. Chuẩn bị vật liệu

Xúc tác được sử dụng cho phản ứng quang hóa là titanium dioxide P-25 Degussa, có diện tích bề mặt riêng 50 m<sup>2</sup>/g. Reactive red 2 (RR2) do công ty Aldrich cung cấp, có công thức chung là C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> và công thức cấu tạo được đưa ra trên hình 1. Hợp chất 3-aminophenol và hợp chất ammelid có công thức cấu tạo được đưa ra trên hình 2.

Nước cất 2 lần của máy Milipore Waters Mili Q purification unit được dùng để chuẩn bị dung dịch mẫu.



**Hình 1:** Công thức cấu tạo của Reactive red 2 (RR2)



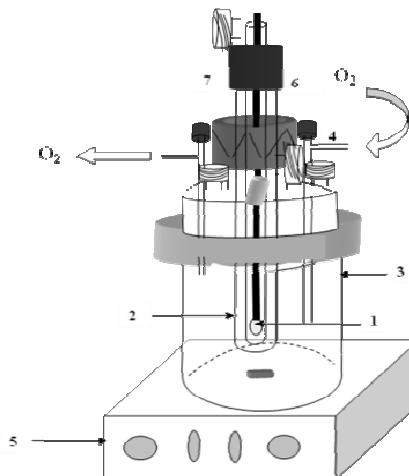
**Hình 2.** Công thức cấu tạo của 3-aminophenol và ammelid

### 2.2. Thiết bị phản ứng

Phản ứng được thực hiện trong bình phản ứng có thể tích 1 lít (hình 3), đèn UV là đèn thủy ngân Philips HPK, 125 W.

Thể tích dung dịch chất phản ứng là 750 ml, khối lượng xúc tác TiO<sub>2</sub> là 375 mg tương ứng với nồng độ xúc tác là 0,5 g/L. Nồng độ ban đầu chất RR2, 3-aminophenol, ammelid để thực hiện phản ứng là 84,4 μmol/L. Phản ứng

được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Dung dịch chất phản ứng và xúc tác được khuấy đều bằng máy khuấy từ trong bóng tối trong thời gian 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ.



**Hình 3.** Thiết bị phản ứng

- 1 – Đèn UV
- 2 – Ống quart
- 3 – Phần thân thiết bị phản ứng
- 4 – Đường vào của oxi
- 5 – Máy khuấy từ
- 6 và 7 – Hệ thống làm lạnh bằng nước

### 2.3. Các phương pháp phân tích

Dung dịch mẫu trước khi phân tích mẫu được lọc qua giấy lọc cỡ 0,45 μm milipores để loại bỏ TiO<sub>2</sub>.

Sắc ký ion được thực hiện trên máy Dionex DX-120. Ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> được phân tích qua cột sắc ký IonPac CS 12A với chiều dài: 250 mm, đường kính trong: 4 mm, pha động: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tốc độ dòng: 1 ml/min; ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> được phân tích qua cột sắc ký IonPac AS 14A với chiều dài: 250 mm, đường kính trong: 4 mm, pha động: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>, tốc độ dòng: 1 ml/min.

Mật độ điện tích và mật độ điện tử biên phân tử của hợp chất 3-aminophenol và hợp chất ammelid được tính toán bằng phần mềm MOPAC version 6 sử dụng hệ CACHE.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

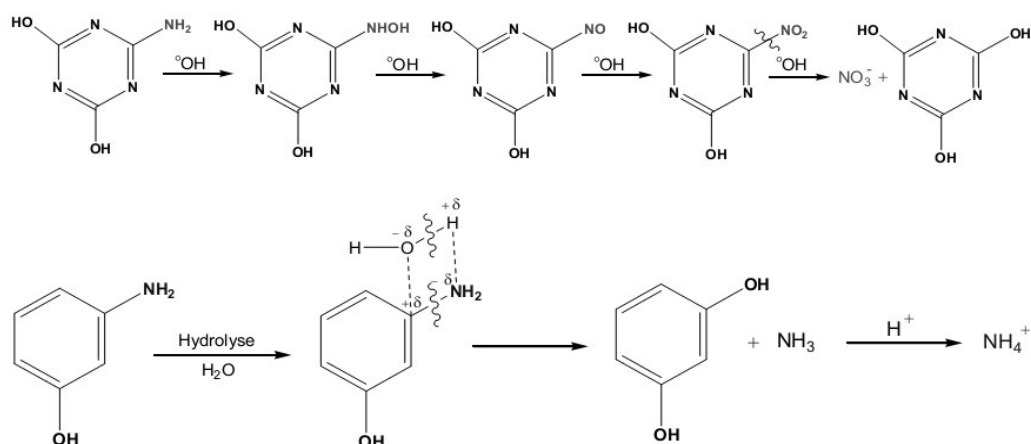
#### 3.1. Cơ chế tạo thành ion $\text{NH}_4^+$ và/hoặc $\text{NO}_3^-$ trong quá trình phân hủy hợp chất RR2

Để giải thích cơ chế tạo thành ion  $\text{NH}_4^+$  và/hoặc  $\text{NO}_3^-$  trong quá trình phân hủy hợp chất RR2, chúng tôi đã nghiên cứu sự tạo thành ion  $\text{NH}_4^+$  và/hoặc  $\text{NO}_3^-$  trên hai hợp chất là 3-aminophenol và ammelid.

##### 3.1.1. Quá trình phân hủy hợp chất 3-aminophenol và ammelid bằng phương pháp xúc tác quang hóa

Phân hủy hợp chất 3-aminophenol và ammelid đã được thực hiện bằng phương pháp xúc tác quang hóa tương tự như hợp chất RR2. Kết quả chỉ ra rằng nhóm amin ( $-\text{NH}_2$ ) trong hợp chất 3-aminophenol chuyển hóa chủ yếu thành ion  $\text{NH}_4^+$  và một lượng nhỏ ion  $\text{NO}_3^-$ . Tổng hàm lượng  $\text{NH}_4^+$  và  $\text{NO}_3^-$  thu được tương

ứng 100% quá trình vô cơ hóa nguyên tử nitơ từ nhóm  $-\text{NH}_2$  trong hợp chất 3-aminophenol. Đối với hợp chất ammelid, kết quả phân hủy hợp chất này bằng phương pháp xúc tác quang hóa chỉ ra rằng sự tạo thành ion  $\text{NO}_3^-$  từ quá trình chuyển hóa nhóm  $-\text{NH}_2$  là 95%. Như vậy, vòng triazin ảnh hưởng đến sự tạo thành ion  $\text{NH}_4^+$  hoặc  $\text{NO}_3^-$ . Nếu nhóm amin nối với vòng triazin (hợp chất ammelid), sự chuyển hóa nhóm amin này tạo thành chủ yếu ion  $\text{NO}_3^-$ , ngược lại nếu nhóm amin nối với vòng thơm (trường hợp hợp chất 3-aminophenol), ion  $\text{NH}_4^+$  được tạo thành chủ yếu từ quá trình chuyển hóa nhóm amin. Cơ chế của sự tạo thành ion  $\text{NH}_4^+$  và/hoặc ion  $\text{NO}_3^-$  trong quá trình phân hủy hợp chất 3-aminophenol và ammelid được chúng tôi đề xuất theo sơ đồ sau:



Khi nhóm amin nối trực tiếp với vòng thơm, sự tạo thành ion  $\text{NH}_4^+$  theo cơ chế thủy phân. Ngược lại, khi nhóm amin nối với vòng triazin, cơ chế thủy phân rất khó xảy ra do orbital của nguyên tử oxi trong phân tử nước lai hóa với orbital của nguyên tử nitơ trong vòng triazin cản trở sự tấn công của phân tử nước đến nguyên tử cacbon được nối trực tiếp với nhóm amin. Trong trường hợp này, sự tấn công của gốc tự do  $\text{OH}^{\bullet}$  đến nhóm amin dẫn đến sự tạo thành ion  $\text{NO}_3^-$ .

##### 3.1.2. Tính toán mật độ điện tích trong hợp chất 3-aminophenol và trong hợp chất ammelid

Chúng tôi đã tính toán mật độ điện tích trong hợp chất 3-aminophenol và trong hợp chất ammelid bằng phần mềm MOPAC version 6 sử dụng hệ CACHE để kiểm tra sự có mặt của vòng triazin đã làm thay đổi mật độ điện tử của nhóm  $-\text{NH}_2$ . Kết quả tính mật độ điện tích và mật độ điện tử biên phân tử của hợp chất 3-aminophenol và ammelid được đưa ra ở bảng 1.

Tâm phản ứng của hợp chất 3-aminophenol và ammelid có thể được đánh giá thông qua mật độ điện tử biên phân tử (hình 4).

**Bảng 1.** Mật độ điện tích và mật độ điện tử biên phân tử của hợp chất 3-aminophenol và ammelid

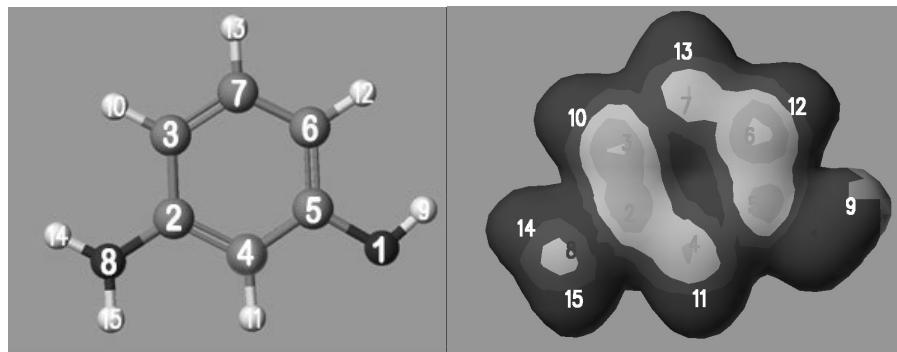
3-aminophenol			Ammelid		
Nguyên tử	Mật độ điện tích	Mật độ điện tử biên phân tử	Nguyên tử	Mật độ điện tích	Mật độ điện tử biên phân tử
O-1	-0,32600	0,03273	N-1	-0,41070	0,26037
C-2	0,15630	0,23611	N-2	-0,42940	0,25513
C-3	-0,30860	0,33633	N-3	-0,41940	0,29707
C-4	-0,32690	0,26475	N-4	-0,30620	0,44975
C-5	0,13310	0,22716	C-5	0,28620	0,20262
C-6	-0,32290	0,36369	C-6	0,29860	0,23383
C-7	-0,05460	0,21745	C-7	0,30200	0,23402
N-8	-0,40320	0,32159	O-8	-0,26740	0,03268
H-9	0,27970	0,00005	O-9	-0,26770	0,03296
H-10	0,15970	0,00000	H-10	0,29140	0,00043
H-11	0,16700	0,00000	H-11	0,29070	0,00041
H-12	0,16580	0,00000	H-12	0,31590	0,00037
H-13	0,16060	0,00001	H-13	0,31600	0,00036
H-14	0,20640	0,00007			
H-15	0,25970	0,00006			

Từ kết quả thu được, đối với hợp chất ammelid, gốc tự do OH<sup>•</sup> tấn công chủ yếu vào nguyên tử nitơ ở vị trí số 4 (nguyên tử nitơ trong nhóm amin). Ngược lại, đối với hợp chất 3-aminophenol, sự tấn công của gốc tự do OH<sup>•</sup> được thực hiện trên nguyên tử cacbon ở vị trí số 3, nguyên tử cacbon ở vị trí số 6 và nguyên tử nitơ ở vị trí số 8 (nguyên tử nitơ trong nhóm amin). Đối với hợp chất ammelid, sự tấn công của gốc tự do OH<sup>•</sup> vào nguyên tử nitơ của nhóm amin dẫn đến tạo thành nhóm hydroxylamin và nhóm hydroxylamin này được chuyển hóa trực tiếp thành ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Nghiên cứu của nhóm tác giả [8] được thực hiện trong quá trình phân hủy hợp chất pyrrol và imidazol bằng cách tính mật độ điện tích đã

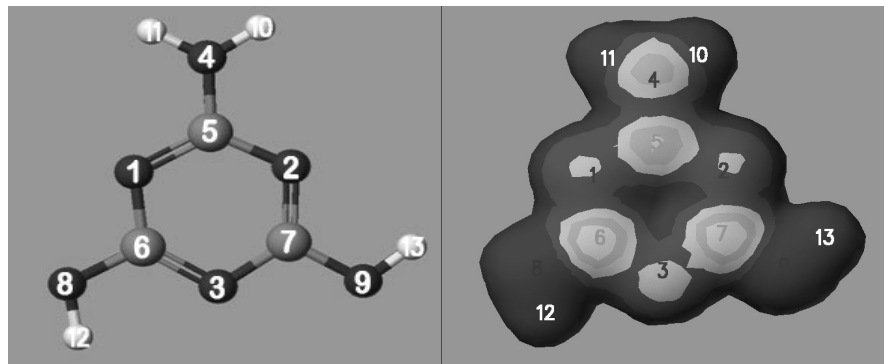
chỉ ra rằng sự tạo thành ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> hoặc ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> cũng được định hướng theo cấu trúc phân tử của hợp chất pyrrol và imidazol.

Như vậy, sự tạo thành ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> là do sự tấn công của gốc tự do OH<sup>•</sup> vào nguyên tử nitơ của nhóm amin và sự tạo thành ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> là theo cơ chế thủy phân. Đối với hợp chất ammelid, trung tâm mang điện tích âm hơn nằm trên nguyên tử nitơ. Sự tấn công duy nhất là sự tấn công của gốc tự do OH<sup>•</sup> vào nhóm -NH<sub>2</sub> tạo thành -NH<sub>2</sub>OH, -NO, -NO<sub>2</sub> (hình 4). Đối với hợp chất 3-aminophenol, sự tạo thành ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> và ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> là do sự tấn công của gốc tự do OH<sup>•</sup> vào nguyên tử nitơ của nhóm amin và cơ chế thủy phân được diễn ra đồng thời.

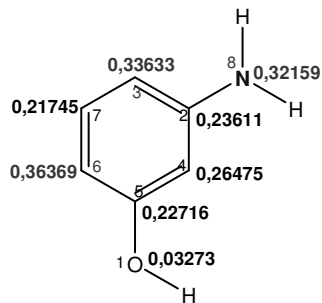
(a)



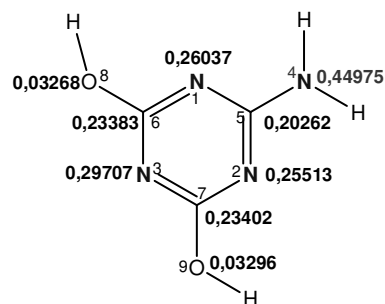
(b)



(a)



(b)



**Hình 4.** Mật độ điện tử biên phân tử của hợp chất: (a) 3-aminophenol và (b) ammelid

### 3.2. Sự tạo thành ion $\text{NH}_4^+$ và $\text{NO}_3^-$ trong quá trình phân hủy hợp chất RR2 bằng phương pháp xúc tác quang hóa

Hợp chất RR2 có chứa 1 nhóm amin ( $-\text{NH}-$ ), 1 nhóm  $-\text{N}=\text{N}-$  và 1 vòng triazin (hình 1). Khi nghiên cứu quá trình chuyển hóa nguyên tử nitơ của nhóm amin đối với hợp chất RB5

[6], kết quả thu được sự tạo thành chủ yếu là ion  $\text{NH}_4^+$ . Đối với hợp chất RR2, kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng, nhóm  $-\text{NH}-$  được chuyển hóa chủ yếu thành ion  $\text{NO}_3^-$ , chỉ có một lượng nhỏ ion  $\text{NH}_4^+$  được tạo thành (2  $\mu\text{mol/L}$  tương ứng với 2,4% đối với nồng độ 84,4  $\mu\text{mol/L}$  phân hủy hợp chất RR2). Như vậy, sự có mặt

của vòng triazin trong hợp chất RR2 đã ảnh hưởng đến sự tạo thành ion  $\text{NO}_3^-$  trong quá trình phân hủy hợp chất này. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với cơ chế tạo thành ion  $\text{NH}_4^+$  và/hoặc

ion  $\text{NO}_3^-$  đã được giải thích ở trên. Phân hủy hợp chất atrazin và cyromazin bằng phương pháp xúc tác quang hóa [9, 10], kết quả cũng thu được là phần lớn tạo thành ion  $\text{NO}_3^-$ .

#### 4. KẾT LUẬN

Sự tạo thành ion  $\text{NH}_4^+$  và  $\text{NO}_3^-$  trong quá trình phân hủy hợp chất 3-aminophenol, ammelid và hợp chất RR2 bằng phương pháp xúc tác quang hóa đã được nghiên cứu. Kết quả thực nghiệm và kết quả tính toán mật độ điện tích và mật độ điện tử biên phân tử của hợp chất 3-aminophenol và

ammelid đã chỉ ra rằng vòng triazin quyết định đến sự tạo thành chủ yếu là ion  $\text{NO}_3^-$  trong quá trình chuyển hóa nguyên tử nitơ của nhóm amin. Cơ chế sự tạo thành ion  $\text{NH}_4^+$  và  $\text{NO}_3^-$  trong quá trình phân hủy hợp chất 3-aminophenol, ammelid và hợp chất RR2 cũng đã được giải thích.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. P.A. Carneiro, R.F. Pupo Nogueira, M.V.B. Zanoni, *Dye Pigments*, Vol 74, pp. 127-132 (2007).
- [2]. Chunxia Wang, Ayfer Yediler, Doris Lienert, Zijian Wang and Antonius Kettrup, *Chemosphere*, Vol 52, pp. 1225-1232 (2003).
- [3]. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol 31 (2), pp. 145-157 (2001).
- [4]. H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol 39 (1), pp. 75-90 (2002).
- [5]. Sanja Papic, Dinko Vujevic, Natalija Koprivanac, Danijel Sinko, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 164, pp. 1137-1145 (2008).
- [6]. Bùi Thu Hoài, *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ*, **2(2)**, 69-76 (2013).
- [7]. Bùi Thu Hoài, *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ*, **3(2)**, 63-68 (2014).
- [8]. K. Nohara, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, Vol 102, pp. 265-272 (1997).
- [9]. P. Pelizzetti, V. Maurino, C. Minero, V. Carlin, E. Pramauro, O. Zerbinati, *Environ. Sci. Technol.*, Vol 24, pp. 1559-1565 (1990).
- [10]. G. Goutailler, J.C. Vallette, C. Guillard, O. Paise, R. Faure, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, Vol 141, pp. 81-86 (2001).

Liên hệ: **Bùi Thu Hoài**

Trường Đại học Dầu khí Việt Nam  
Tầng 7, Tòa nhà PVMTC, Đường Cách mạng Tháng 8, phường Long Toàn, Tp. Bà Rịa,  
Tỉnh Bà Rịa – Vũng Tàu  
Email: [hoaitb@pvu.edu.vn](mailto:hoaitb@pvu.edu.vn)  
Điện thoại: 0987278792