

# Tổng quan về xử lý axit perfluorooctanoic (PFOA) và muối perfluorooctansulfonat (PFOS) bằng sóng siêu âm

Phan Thị Lan Anh<sup>1\*</sup>, Đỗ Hữu Tuấn<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ phân tích phục vụ kiểm định môi trường và an toàn thực phẩm,

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 26/9/2018; ngày chuyển phân biên 28/9/2018; ngày nhận phân biên 25/10/2018; ngày chấp nhận đăng 1/11/2018

## Tóm tắt:

Nhóm hợp chất peflo hóa (PFCs) trong đó có muối perfluorooctansulfonat (PFOS) và axit perfluorooctanoic (PFOA) là những chất ô nhiễm phổ biến trên toàn thế giới, chúng bền vững trong môi trường do tính khó phân hủy và tích lũy sinh học. Nghiên cứu xử lý PFOX (X = A hoặc S) bằng sóng siêu âm đang là một lựa chọn của các nhà nghiên cứu do có những ưu điểm: chất ô nhiễm được xử lý hoàn toàn với tốc độ cao mà không cần phải qua tiền xử lý thông qua sự hình thành, phát triển và phá vỡ các bọt khí trong quá trình siêu âm. Các tác động chính góp phần nâng cao tỷ lệ phân hủy chất ô nhiễm trong quá trình sóng siêu âm là: nhiệt phân, phản ứng ở bề mặt tiếp xúc hai pha lỏng - khí và tạo ra các gốc tự do hoạt động. Bài báo này tìm hiểu và tổng kết các ứng dụng của sóng siêu âm trong các trường hợp xử lý PFOX cụ thể. Đó là quá trình xử lý PFOX bằng sóng siêu âm, bằng sóng siêu âm được hỗ trợ bởi các chất oxy hóa - khử khác, bằng sóng siêu âm có kết hợp với các phương pháp vật lý khác. Qua đó sẽ khái quát các cơ chế của quá trình xử lý PFOX bằng siêu âm, siêu âm kết hợp hóa học và siêu âm kết hợp vật lý.

**Từ khóa:** axit perfluorooctanoic (PFOA), axit perfluorooctansulfonat (PFOS), hợp chất peflo hóa (PFCs), sóng siêu âm, xử lý.

**Chỉ số phân loại:** 1.4

## **Giới thiệu**

Nhóm hợp chất peflo hóa (PFCs) trong đó có muối perfluorooctansulfonat (PFOS) và axit perfluorooctanoic (PFOA) là những hợp chất có tính bền về hóa học, nhiệt học và cả sinh học, có tính hoạt động bề mặt tốt [1, 2]. Cũng chính vì các tính chất này, trong những thập kỷ gần đây PFOX (X = A hoặc S) được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và đời sống [3], kéo theo là sự ô nhiễm PFCs đáng báo động trên quy mô toàn cầu. Ở Việt Nam PFCs đã được tìm thấy trong nước sông [4], nước biển [5], nước thải [6], sinh vật [5, 7, 8], và thậm chí trong huyết thanh người [9, 10]. Tính khó phân hủy đi kèm với độc tính của PFCs mà axit PFOS và các muối của nó đã được liệt vào phụ lục B các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững (POPs) theo Công ước Stockholm vào năm 2009, PFOA cũng được chỉ định như là một chất POPs tương tự PFOS [11]. Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra PFCs còn được tạo ra trong quá trình xử lý bằng sinh học từ các tiền chất PFCs. Nồng độ PFCs trong nước thải đã qua xử lý còn cao hơn nước thải đầu vào của các nhà máy xử lý nước thải [12-14], có nghĩa rằng PFOX rất khó để xử lý bằng các biện pháp xử lý nước thông thường trong các nhà

máy xử lý nước thải.

Các nghiên cứu xử lý PFOX đã và đang được các nhà khoa học trên thế giới tiến hành, tuy nhiên với cấu trúc khó phân hủy thì các phương pháp xử lý PFOX có hiệu quả là các phương pháp oxy hóa - khử tiên tiến (AO/RP) [15]. Cụ thể các phương pháp xử lý PFOX có hiệu quả tốt như: quang hóa [16-19], siêu âm hóa học [20-23], điện phân hóa học [24, 25], phóng xạ hóa học [26], nhiệt hóa học [27], và plasma [28]. Trong các phương pháp nêu trên, sóng siêu âm đang là một lựa chọn của các nhà nghiên cứu do có những ưu điểm: chất ô nhiễm được xử lý hoàn toàn với tốc độ cao, thời gian xử lý ngắn mà không cần phải qua tiền xử lý thông qua sự hình thành, phát triển và phá vỡ các bọt khí trong quá trình siêu âm [29]. Một khi các bọt khí này bị phá vỡ sẽ tạo ra một môi trường có nhiệt độ cao đến 4000-10000 K và áp suất hàng ngàn atm [30]. Chính những điều kiện này tạo sự thuận lợi trong quá trình phân hủy các hợp chất ô nhiễm. Các tác động chính góp phần nâng cao tỷ lệ phân hủy chất ô nhiễm trong quá trình sóng siêu âm là: nhiệt phân, phản ứng ở bề mặt tiếp xúc hai pha lỏng - khí và tạo ra các gốc tự do hoạt động.

Trong khuôn khổ tổng quan về xử lý PFOX bằng sóng

\*Tác giả liên hệ: lananh1507@yahoo.com

# Degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) by ultrasonic processes

Thi Lan Anh Phan<sup>1\*</sup>, Huu Tuan Do<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety Control (KLATEFOS),

VNU University of Science, Hanoi

<sup>2</sup>Faculty of Environmental Science, VNU University of Science, Hanoi

Received 26 September 2018; accepted 1 November 2018

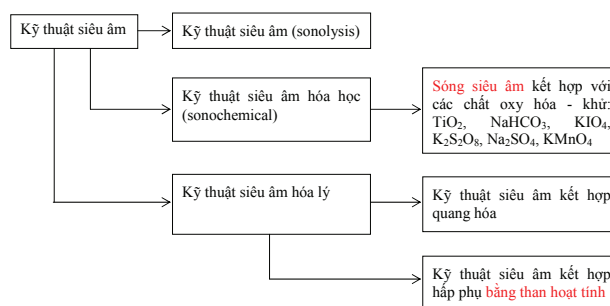
## Abstract:

Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) are shown to be globally distributed, environmentally persistent, and bioaccumulative. Ultrasonic processes or sonochemical methods have been used to degrade PFOX (X = A or S). They have unique advantages over conventional treatment methods because the complete defluorination can be attained without any pretreatment and at higher kinetic rates. The sonochemical processes depend on cavitation, a phenomenon involving formation (nucleation), rapid growth (expansion) until reaching a critical size, and violent collapse. These conditions are highly advantageous for degradation of toxic compounds. Major cavitation effects that contribute towards enhancing the rate of degradation include (a) pyrolysis (compounds on the surface and/or cavity of the bubbles are pyrolyzed at very high-temperature conditions), (b) reactions at gas-liquid interface (breaking bonds of long chain organic compounds), and (c) generation of hydroxyl radicals (oxidation of pollutants). The efficiencies and mechanism of PFOX sonochemical degradation process are also elucidated in detail through sonolysis only, sonochemical treatment, and sono-physiscal process.

**Keywords:** degradation, perfluorinate chemicals (PFCs), perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA), sonolysis.

**Classification number:** 1.4

siêu âm, các ứng dụng của sóng siêu âm trong các trường hợp xử lý PFOX cụ thể được tìm hiểu và thảo luận. Đó là quá trình xử lý PFOX bằng sóng siêu âm, xử lý PFOX bằng sóng siêu âm được hỗ trợ bởi các chất oxy hóa - khử khác, xử lý PFOX bằng sóng siêu âm có kết hợp với các phương pháp vật lý khác. Qua đó sẽ khái quát các cơ chế của quá trình xử lý PFOX bằng siêu âm, siêu âm kết hợp hóa học và siêu âm kết hợp vật lý.

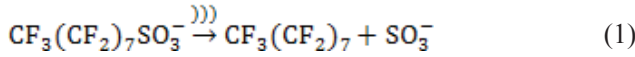


Hình 1: Ứng dụng kỹ thuật siêu âm trong xử lý PFOX.

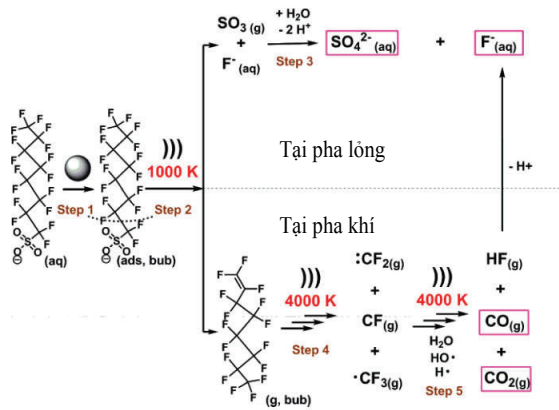
## Kỹ thuật xử lý PFOX bằng siêu âm (sonolysis)

Kỹ thuật siêu âm ngày nay được ứng dụng nhiều trong cuộc sống, như làm sạch đồ kim hoàn, làm sạch các thiết bị kim loại nhỏ, hàn nhựa, khuấy trộn trong công nghiệp sản xuất mỹ phẩm và thực phẩm... Trong y khoa, các bác sĩ sử dụng sóng siêu âm để loại bỏ sạn, sỏi trong thận mà không cần phải làm phẫu thuật, chữa trị những tổn thương về sụn sụn (như ở khuỷu tay), và chụp những hình ảnh phát triển của thai nhi. Trong công nghiệp, siêu âm rất quan trọng trong sản xuất, làm sạch những vật có kích cỡ lớn [31]. Siêu âm công suất cao trong chất lỏng dẫn đến hiện tượng hình thành, phát triển, và phá vỡ của bong bóng, kèm theo việc tạo ra nhiệt độ và áp suất cao, các gốc tự do, đây chính là điều kiện để tạo nên hiệu ứng hóa học của siêu âm [32]. Có ba vị trí phản ứng khác nhau trong môi trường sóng siêu âm, đó là bên trong của bong bóng (cavitation), khu vực giao thoa khí - lỏng của bong bóng, và tại pha lỏng khí mà bong bóng bị vỡ ra [33]. Sự tồn tại của vùng giao thoa khí - lỏng, nơi nhiệt độ cao là đủ để gây ra nhiệt phân và tạo nồng độ gốc tự do cao [30]. Chính vì vậy, trong hóa môi trường, sóng siêu âm được ứng dụng rộng rãi để xử lý các hợp chất hữu cơ như: este axit phthalic, clorobenzen, và hydrocarbon chứa clo dễ bay hơi... [34-36], các chất hữu cơ dễ bay hơi có thể bị phân hủy tại pha khí (trong lòng bong bóng), tại vùng giao thoa lỏng - khí của bong bóng, và tại pha lỏng (bulk solution) khi bong bóng vỡ. Tuy nhiên, PFOX là những chất hoạt động bề mặt, tan nhiều trong nước, hằng số Henry trong dung dịch của chúng thấp, cụ thể của PFOS trong nước  $3,05 \times 10^{-9}$  atm.m<sup>3</sup>/mol và PFOA là tan vô hạn trong nước [1]. Do vậy, phản ứng phân hủy PFOX trong môi trường siêu âm chủ yếu diễn ra tại vị trí giao thoa hai pha khí - lỏng và bị oxy hóa bởi các gốc tự do thoát ra từ

các bóng khí vỡ ra [37]. Hình 2 miêu tả cụ thể cơ chế phân hủy PFOS trong môi trường siêu âm, một lượng PFOS trong dung dịch bám dính trên các bong bóng, khi bong bóng vỡ ra giải phóng nguồn năng lượng lớn với nhiệt độ và áp suất cao. Tại vị trí tiêu môi trường này, PFOS được nhiệt phân theo phương trình phản ứng (1):



Tiếp đó, đầu kị nước  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7$  bị nhiệt phân tại pha khí thành các chất, các gốc 1-C không bền vững. Các gốc không bền vững này dễ dàng bị oxy hóa thành các sản phẩm vô cơ  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HF}$ .



Hình 2. Cơ chế phân hủy PFOS trong môi trường siêu âm [37].

Phản ứng phân hủy PFOX trong môi trường đơn siêu âm xảy ra chủ yếu dựa vào nguồn năng lượng và các gốc tự do  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{O}^\cdot$ ... mà thiết bị siêu âm tạo ra. Dù vậy, PFOX vẫn bị phân hủy nhanh hơn so với các phương pháp vật lý khác như quang hóa, điện phân [15]. Bảng 1 tổng hợp các nghiên cứu tiến hành phân hủy PFOX bằng sóng siêu âm.

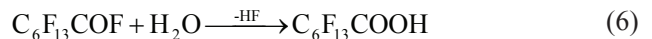
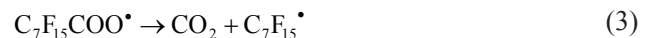
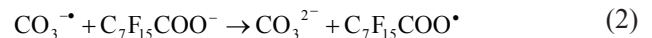
Bảng 1. Tổng hợp các nghiên cứu xử lý PFOX bằng sóng siêu âm, sóng siêu âm kết hợp với các phương pháp hóa - lý khác.

TT	Điều kiện tần số năng lượng	Chất được xử lý	Nồng độ ban đầu (uM)	Tốc độ phản ứng (min <sup>-1</sup> )	Thời gian (h), hiệu suất	Tài liệu tham khảo
1.	200 kHz, 200 W, 60 ml	PFOS/PFOA	20/24	0,016/0,032	60%/85% trong 1 giờ phản ứng	[20]
2.	618 kHz, 250 WL <sup>-1</sup> , 600 ml	PFOS/PFOA	0,12/0,1	0,027/0,041	hoàn toàn trong 2h/3h	[37]
3.	505 kHz, 188 WL <sup>-1</sup> , 400 ml	Chất tạo bọt màng nước (AFFF) FC-600: PFOS, PFHS, PFBS, PFOA, PFHA	PFOS = 26,2	0,01	Xử lý 70% sau 2h	[38]
4.	612 kHz, 250 WL <sup>-1</sup> , 600 ml	PFOS/PFOA	0,2/0,24	0,024/0,047	Hoàn toàn trong 2h	[22]
5.	40 kHz, 150 W, 300 ml + 45mM KIO <sub>4</sub>	PFOA	170,1	0,0222	98% sau 2h	[39]
6.	20 kHz, 300 W, 100 ml + 10mM K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Muối amoni perfluorooctanoat (APEO)	46,4	NR	51,2% sau 2h	[40]
7.	40 kHz, 150 W, 1l + 30mM NaHCO <sub>3</sub>	PFOA	120	0,024	90,1% sau 2h	[41]
8.	20 kHz, 150 W, 250 ml + 20 mg GAC	PFOS/PFOA	120/100	NR	90% PFOS sau 24h	[42]

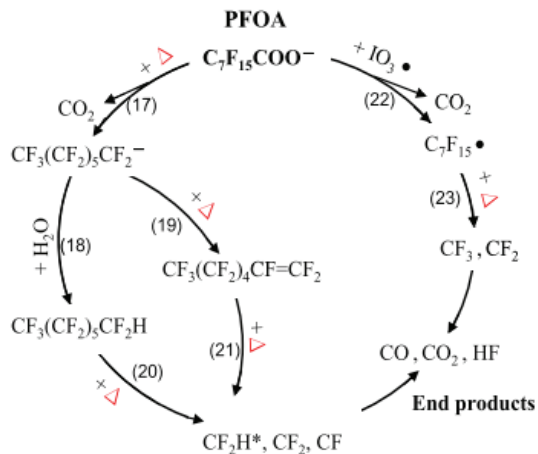
NR: không báo cáo; GAC: than hoạt tính.

**Kỹ thuật xử lý PFOX bằng siêu âm kết hợp hóa học (sonochemical)**

Phản ứng phân hủy PFOX sẽ tăng nhanh hơn trong môi trường siêu âm nếu xuất hiện thêm các gốc tự do hoặc các chất hoạt động mạnh có tác động lên PFOX ngay trong pha lỏng. Vì những nghiên cứu trước đó đã chỉ ra rằng, phản ứng phân hủy PFOX bằng hệ Fenton, gốc  $\text{OH}^\cdot$  là gốc chủ yếu được tạo ra bởi quá trình nhiệt phân trong siêu âm, không có hiệu quả cao [21], nên nhiều nghiên cứu đã tiến hành phân hủy PFOX trong môi trường siêu âm bằng cách thêm các chất oxy hóa:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$  [41], gốc periodat  $\text{KIO}_4$  [39], gốc persulfat  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  [40], gốc sunfat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [23], muối permanganat  $\text{KMnO}_4$  [43]... Cơ chế của các phản ứng phân hủy PFOX khi có mặt các chất oxy hóa nêu trên chủ yếu dựa vào sự dịch chuyển electron từ PFOX sang các gốc tự do hoặc các chất oxy hóa đã được hoạt hóa (phương trình 2). Từ đó PFOX trở thành các gốc trung gian hoạt hóa không bền vững như  $\text{C}_7\text{F}_{14}\cdot\text{COOH}$ , các gốc này dễ diễn ra quá trình loại bỏ khí cacbon đioxit trong phân tử của mình thành các gốc ankyn hoạt hóa như  $\text{C}_7\text{F}_{15}\cdot$ . Trong môi trường nước, các gốc ankyn hoạt hóa này sẽ tác dụng với  $\text{H}_2\text{O}$  để tạo nên rượu per flo ( $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{OH}$ ), sau đó axit HF bị loại bỏ để tạo ra các axit PFCAs có mạch cacbon ngắn hơn ( $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOH}$ ). Các phương trình phản ứng phân hủy PFOA bởi gốc tự do  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  được miêu tả bởi các phương trình (2) - (6) [41, 44].



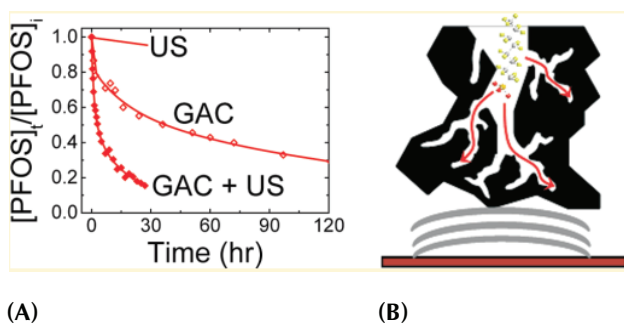
Ngoài ra, các PFOX bị nhiệt phân theo phương trình phản ứng (1) và dần tạo ra các sản phẩm cuối là  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HF}$  như miêu tả ở hình 2. Hình 3 mô tả cơ chế phân hủy PFOA trong môi trường siêu âm chứa periodat  $\text{KIO}_4$ , PFOA bị phân hủy bởi 2 quá trình song song do tác động trực tiếp bởi sóng siêu âm và do tác động của gốc tự do  $\text{IO}_3^\cdot$  được tạo trong môi trường siêu âm chứa  $\text{KIO}_4$ .



Hình 3. Cơ chế phân hủy PFOA trong môi trường siêu âm có periodat  $KIO_4$  [39].

**Kỹ thuật xử lý PFOX bằng siêu âm được hỗ trợ bằng các phương pháp vật lý khác**

Để hỗ trợ kỹ thuật siêu âm trong quá trình phân hủy các chất PFOX, ngoài việc thêm các chất oxy hóa - khử, các nhà khoa học cũng tìm cách kết hợp các phương pháp vật lý như: hấp phụ PFOX bằng than hoạt tính trong môi trường siêu âm [42], phân hủy PFOX bằng sóng siêu âm kết hợp với quang phân [45, 46]. Khi kết hợp bởi các phương pháp khác, hiệu quả phân hủy PFOX cao hơn. Hình 4 minh chứng cho hiệu suất xử lý PFOS bởi hấp phụ bằng than hoạt tính và hấp phụ kết hợp với sóng siêu âm. Deming Zhao [42] chỉ ra rằng, các hạt than hoạt tính trong môi trường sóng siêu âm 20 kHz làm tăng khả năng hấp phụ có thể là do sự gia tăng số lượng các vị trí hấp phụ của các hạt than hoặc do các vị trí hấp phụ của than trở nên dễ tiếp cận hơn về mặt động học.



Hình 4. (A) So sánh hiệu suất xử lý PFOS bằng hạt than hoạt tính (GAC) kết hợp sóng siêu âm (US) 20 kHz; (B) Cơ chế tác động của sóng siêu âm lên khả năng hấp phụ PFOS của than hoạt tính [42].

Ngoài ra, khi sóng siêu âm kết hợp với quang phân, hiệu quả hoạt động của quang phân khi kết hợp với sóng siêu âm chủ yếu là tăng tốc độ truyền khối lượng của các chất phản ứng và sản phẩm giữa các giai đoạn, phân tán các xúc tác

quang và tiêu thụ các phần tử hoạt hóa do siêu âm tạo ra, do vậy đẩy nhanh quá trình phân hủy PFOX trong môi trường quang học - siêu âm kết hợp [45].

**Kết luận**

Từ nội dung của các nghiên cứu trên có thể kết luận rằng, siêu âm đang là một phương pháp phân hủy PFOX có hiệu quả, nhanh và ít sản phẩm phụ có hại. So với các phương pháp oxy hóa tiên tiến khác như quang hóa, điện hóa thì thời gian phân hủy PFOX ngắn hơn, chủ yếu kết thúc trong vòng 2h phản ứng. Đối với các nghiên cứu với sóng siêu âm có tần số cao trên 500 kHz, sóng siêu âm có thể tự phân hủy PFOX ở các nồng độ khác nhau. Tuy nhiên, tại tần số thấp hơn như 40 kHz hoặc 20 kHz, thì sóng siêu âm có hiệu quả phân hủy PFOX không cao, việc thêm các chất oxy hóa - khử khác như  $KIO_4$ ,  $NaHCO_3$ ,  $K_2S_2O_8$ ... hay kết hợp với các phương pháp vật lý khác sẽ hỗ trợ thêm sóng siêu âm trong quá trình phân hủy PFOX được tốt hơn. Các nghiên cứu chủ yếu thực hiện trên nền mẫu được pha bằng nước cất tinh khiết tại phòng thí nghiệm nên chưa đánh giá đầy đủ được các ảnh hưởng bởi các yếu tố vốn có trong nguồn nước thải thực tế. Do vậy, để hạn chế nguồn thải PFOX, ngoài việc nghiên cứu các cách xử lý trong phòng thí nghiệm, nghiên cứu ứng dụng các phương pháp này trong thực tế thì việc hạn chế sử dụng, hạn chế phát thải PFOX trong cuộc sống, trong công nghiệp vẫn luôn là vấn đề cần quan tâm.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1] M.M. Schultz, D.F. Barofsky, and J.A. Field (2003), "Fluorinated alkyl surfactants", *Environmental Engineering Science*, **20(5)**, pp.487-501.
- [2] N. Kudo, Y. Kawashima (2003), "Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals", *J. Toxicol. Sci.*, **28(2)**, pp.49-57.
- [3] B.D. Key, R.D. Howell, and C.S. Criddle (1997), "Fluorinated Organics in the Biosphere", *Environmental Science & Technology*, **31(9)**, pp.2445-2454.
- [4] Nguyễn Thúy Ngọc, P.T.V., Phan Đình Quang, Lê Hữu Tuyền, Trương Thị Kim, Nguyễn Thị Quỳnh, Phan Thị Lan Anh, Dương Hồng Anh và Phạm Hùng Việt, (2018), "Hợp chất Peflo hóa (PFCs) trong nước thải đô thị thuộc hệ thống sông hồ Hà Nội", *Tạp chí Hóa học Việt Nam* (chấp nhận đăng).
- [5] Nguyen Hoang Lam, C.C.R. Kannan Kurunthachalam, Cho Hyeon-Seo (2017), "A nationwide survey of perfluorinated alkyl substances in waters, sediment and biota collected from aquatic environment in Vietnam: Distributions and bioconcentration profiles", *Journal of Hazardous Materials*, **323(A)**, pp.116-127.
- [6] J.W. Kim, et al. (2013), "Contamination by perfluorinated compounds in water near waste recycling and disposal sites in Vietnam", *Environ. Monit. Assess.*, **185(4)**, pp.2909-2919.

- [7] Phan Đình Quang, Nguyễn Thúy Ngọc, P.T.V., Nguyễn Thị Thu Nga, Nguyễn Thị Kim Thùy, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt, Lê Hữu Tuyên (2017), “Khảo sát hàm lượng các hợp chất peflo hóa (PFCs) trong máu của một số loại cá tại khu vực Hà Nội”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **16(5)**, tr.17-21.
- [8] Nguyen Thuy Ngoc, P.T.L.A., Phan Dinh Quang, Truong Thi Kim, Tran Thi Mai, Duong Hong Anh and Pham Hung Viet, “Survey of Perfluoroalkyl Substances Concentration and their Bioaccumulation in Fish from two urban lakes, Ha Noi, Vietnam”, *Hue Journal of Science, Chemical and Biological Science*, **62(10)**, pp.36-43.
- [9] K.H. Harada, et al. (2011), “Odd-numbered perfluorocarboxylates predominate over perfluorooctanoic acid in serum samples from Japan, Korea and Vietnam”, *Environment International*, **37(7)**, pp.1183-1189.
- [10] K.H. Harada, et al. (2010), “Levels of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in female serum samples from Japan in 2008, Korea in 1994-2008 and Vietnam in 2007-2008”, *Chemosphere*, **79(3)**, pp.314-319.
- [11] J.M. Conder, et al. (2008), “Are PFCAs Bioaccumulative? A Critical Review and Comparison with Regulatory Criteria and Persistent Lipophilic Compounds”, *Environmental Science & Technology*, **42(4)**, pp.995-1003.
- [12] E. Sinclair and K. Kannan (2006), “Mass Loading and Fate of Perfluoroalkyl Surfactants in Wastewater Treatment Plants”, *Environmental Science & Technology*, **40(5)**, pp.1408-1414.
- [13] T. Eggen, M. Moeder, and A. Arukwe (2010), “Municipal landfill leachates: A significant source for new and emerging pollutants”, *Science of the Total Environment*, **408(21)**, pp.5147-5157.
- [14] H. Yan, et al. (2015), “Perfluoroalkyl acids in municipal landfill leachates from China: Occurrence, fate during leachate treatment and potential impact on groundwater”, *Science of the Total Environment*, **524-525**, pp.23-31.
- [15] M. Trojanowicz, et al. (2018), “Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) - A review of recent advances”, *Chemical Engineering Journal*, **336**, pp.170-199.
- [16] H. Hori, et al. (2010), “Decomposition of Perfluorinated Ion-Exchange Membrane to Fluoride Ions Using Zerovalent Metals in Subcritical Water”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49(2)**, pp.464-471.
- [17] M.H. Cao, et al. (2010), “Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in aqueous periodate with VUV and UV light irradiation”, *Journal of Hazardous Materials*, **179(1-3)**, pp.1143-1146.
- [18] Y. Qu, et al. (2010), “Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water”, *Water Research*, **44(9)**, pp.2939-2947.
- [19] X. Li, et al. (2012), “Efficient Photocatalytic Decomposition of Perfluorooctanoic Acid by Indium Oxide and Its Mechanism”, *Environmental Science & Technology*, **46(10)**, pp.5528-5534.
- [20] M. Hiroshi, et al. (2005), “Sonochemical Decomposition of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid”, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, pp.3388-3392.
- [21] H. Moriwaki, et al. (2005), “Sonochemical Decomposition of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid”, *Environmental Science & Technology*, **39(9)**, pp.3388-3392.
- [22] J. Cheng, et al. (2008), “Sonochemical Degradation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Landfill Groundwater: Environmental Matrix Effects”, *Environmental Science & Technology*, **42(21)**, pp.8057-8063.
- [23] Lin Jo Chen, L.S.L., Hu Ching Yao, Lee Yu Chi, Kuo Jeff (2015), “Enhanced sonochemical degradation of perfluorooctanoic acid by sulfate ions”, *Ultrason. Sonochem.*, **22**, pp.542-547.
- [24] J. Niu, et al. (2012), “Electrochemical Mineralization of Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) by Ce-Doped Modified Porous Nanocrystalline PbO<sub>2</sub> Film Electrode”, *Environmental Science & Technology*, **46(18)**, pp.10191-10198.
- [25] Q. Zhuo, et al. (2011), “Efficient Electrochemical Oxidation of Perfluorooctanoate Using a Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Bi Anode”, *Environmental Science & Technology*, **45(7)**, pp.2973-2979.
- [26] Z. Zhang, et al. (2014), “Complete mineralization of perfluorooctanoic acid (PFOA) by  $\gamma$ -irradiation in aqueous solution”, *Scientific Reports*, **4**, p.7418.
- [27] H. Hori, et al. (2008), “Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water”, *Environmental Science & Technology*, **42(19)**, pp.7438-7443.
- [28] G.R. Stratton, et al. (2017), “Plasma-Based Water Treatment: Efficient Transformation of Perfluoroalkyl Substances in Prepared Solutions and Contaminated Groundwater”, *Environmental Science & Technology*, **51(3)**, pp.1643-1648.
- [29] C.D. Vecitis, et al. (2009), “Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA)”, *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, **3(2)**, pp.129-151.
- [30] P.R. Gogate, V.S. Sutkar, and A.B. Pandit (2011), “Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems”, *Chemical Engineering Journal*, **166(3)**, pp.1066-1082.
- [31] P.T. Hà (2014), “Một số ứng dụng của siêu âm”, *Tạp chí Thông tin Khoa học và Công nghệ Quảng Bình*, **3**, tr.36-41.
- [32] B. Yim, et al. (2002), “Sonolysis of surfactants in aqueous solutions: an accumulation of solute in the interfacial region of the cavitation bubbles”, *Ultrasonics Sonochemistry*, **9(4)**, pp.209-213.
- [33] Kenneth S. Suslick, D.A.H. (1986), “The Site of Sonochemical Reactions”, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **33(2)**, pp.143-147.
- [34] B. Yim, Y. Nagata, and Y. Maeda (2002), “Sonolytic Degradation of Phthalic Acid Esters in Aqueous Solutions. Acceleration of Hydrolysis by Sonochemical Action”, *The Journal of Physical Chemistry A*, **106(1)**, pp.104-107.
- [35] C. Stavarache, et al. (2002), “Sonolysis of chlorobenzene in Fenton-type aqueous systems”, *Ultrasonics Sonochemistry*, **9(6)**, pp.291-296.

- [36] H.M. Hung and M.R. Hoffmann (1999), “Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Degradation of Chlorinated Hydrocarbons: Frequency Effects”, *The Journal of Physical Chemistry A*, **103(15)**, pp.2734-2739.
- [37] C.D. Vecitis, et al. (2008), “Kinetics and mechanism of the sonolytic conversion of the aqueous perfluorinated surfactants, perfluorooctanoate (PFOA), and perfluorooctane sulfonate (PFOS) into inorganic products”, *Journal of Physical Chemistry A*, **112(18)**, pp.4261-4270.
- [38] C.D. Vecitis, et al. (2010), “Sonochemical Degradation of Perfluorooctanesulfonate in Aqueous Film-Forming Foams”, *Environmental Science & Technology*, **44(1)**, pp.432-438.
- [39] Lee Yu Chi, C.P. Huang, J. Kuo, Lo Shang Lien (2016), “Efficient sonochemical degradation of perfluorooctanoic acid using periodate”, *Ultrasonics Sonochemistry*, **31**, pp.499-505.
- [40] F. Hao, et al. (2014), “Intensification of sonochemical degradation of ammonium perfluorooctanoate by persulfate oxidant”, *Ultrasonics Sonochemistry*, **21(2)**, pp.554-558.
- [41] Phan Thi Lan-Anh, D.H.-T., Lo Shang-Lien (2014), “Enhancing decomposition rate of perfluorooctanoic acid by carbonate radical assisted sonochemical treatment”, *Ultrasonics Sonochemistry*, **21(5)**, pp.1875-1880.
- [42] D. Zhao, et al. (2011), “Sorption of Perfluorochemicals to Granular Activated Carbon in the Presence of Ultrasound”, *The Journal of Physical Chemistry A*, **115(11)**, pp.2250-2257.
- [43] Y.B. Hu, et al. (2018), “Autocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid in a permanganate-ultrasonic system”, *Water Res.*, **140**, pp.148-157.
- [44] Phan Thi Lan-Anh, D.H.-T., Lee Yu-Chi, Lo Shang-Lien (2013), “Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acids in aqueous carbonate solution with UV irradiation”, *Chemical Engineering Journal*, **221**, pp.258-263.
- [45] Sri Chandana Panchangam, A.Y.-C.L., Jia-Hong Tsai, Cheng-Fang Lin (2009), “Sonication-assisted photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid”, *Chemosphere*, **75(5)**, pp.654-660.
- [46] K. Sekiguchi, T. Kudo, and K. Sankoda (2017), “Combined sonochemical and short-wavelength UV degradation of hydrophobic perfluorinated compounds”, *Ultrasonics Sonochemistry*, **39**, pp.87-92.