

## NGHIÊN CỨU MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HIỆU SUẤT XỬ LÝ 2,4-D, 4,5-T TRONG DUNG DỊCH SAU RỬA GIẢI ĐẤT NHIỄM DA CAM/DIOXIN BẰNG Fe<sup>0</sup> NANO

Đinh Ngọc Tân<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Tài<sup>1\*</sup>, Nguyễn Khánh Hưng<sup>1</sup>, Nguyễn Ngọc Tiên<sup>1</sup>, Chu Thanh Phong<sup>1</sup>, Nguyễn Thanh Hải<sup>2</sup>

**Tóm tắt:** Phương pháp rửa giải đất nhiễm bằng dung dịch chất hoạt động bề mặt có hiệu quả cao để loại bỏ các hợp chất da cam/dioxin nhiễm trong đất, tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là cần quá trình tái xử lý đối với bùn và dịch thải sau quá trình xử lý ban đầu. Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu xử lý trực tiếp dung dịch sau khi rửa giải đất nhiễm da cam/dioxin bằng tác nhân Fe<sup>0</sup> nano. Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng xử lý các thành phần ô nhiễm là tương đối tốt, hiệu quả phân hủy một số hợp chất đặc trưng trong dung dịch sau rửa giải đất nhiễm da cam/dioxin như 2,4-D đạt trên 68%; với 2,4,5-T đạt trên 57% sau 240 phút phản ứng. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy pH thích hợp cho quá trình phân hủy dao động trong khoảng giá trị 2 đến 3.

**Từ khóa:** 2,4-D; 2,4,5-T; Da cam/dioxin; Fe<sup>0</sup> nano.

### 1. MỞ ĐẦU

Theo những báo cáo gần đây của Hội nạn nhân chất độc màu da cam Việt Nam, trong chiến tranh quân đội Mỹ đã phun rải ít nhất 80 triệu lít các chất diệt cỏ, trong đó có khoảng 45 triệu lít các chất da cam xuống hầu hết các tỉnh ở miền Nam Việt Nam. Theo ước tính của các nhà khoa học, với số lượng các chất diệt cỏ như vậy, lượng dioxin chiếm ít nhất khoảng 366 kg [2]. Ở Việt Nam hiện nay vẫn tồn tại các “điểm nóng” đất và trầm tích bị nhiễm một số loại chất độc hóa học từ nguồn ban đầu là 20 chất diệt cỏ khác nhau do Mỹ sử dụng trong chiến tranh. Kết quả điều tra của nhiều cơ quan khoa học của Việt Nam và nước ngoài cho thấy trong đất của sân bay Đà Nẵng và Biên Hòa độ tồn lưu của PCDDs, PCDFs, 2,4-D và 2,4,5-T vẫn còn cao. Trong nhiều mẫu đất, tổng độ độc của 2,3,7,8-TCDD > 99% tất cả độ độc của PCDDs và PCDFs. Đặc biệt là hàm lượng 2,4,5-T và 2,4-D rất lớn, lên tới vài trăm nghìn đến vài triệu µg/kg đất [2]. Do đó, nhu cầu khôi phục, bảo vệ môi trường khỏi ô nhiễm da cam/dioxin đối với nước ta là rất bức thiết. Để thực hiện điều đó, việc tìm ra một giải pháp công nghệ phù hợp cả về kỹ thuật và kinh tế trong điều kiện nước ta đang là mục tiêu được đặt lên hàng đầu. Hiện nay, trên thế giới đã nghiên cứu phát triển một số phương pháp để xử lý đất nhiễm da cam/dioxin. Tuy nhiên, trong điều kiện của nước ta thì các giải pháp công nghệ này còn thể hiện một số nhược điểm như: chủ yếu hướng tới đối tượng nhiễm là đất, giá thành cao, quá trình xử lý phức tạp, xử lý không hoàn toàn.

Thời gian gần đây, các nhà khoa học trong và ngoài nước đang tiến hành nghiên cứu tính khả thi của một số phương pháp không sử dụng nhiệt để xử lý đất nhiễm da cam/dioxin như: phương pháp sinh học, phương pháp hóa học, quang hóa, rửa giải... Trong các phương pháp trên, phương pháp rửa giải đã, đang được các nhà khoa học trong nước nghiên cứu và bước đầu cho thấy tính khả thi [3,4]. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là cần quá trình tái xử lý đối với bùn và dịch thải sau quá trình xử lý ban đầu. Tùy vào mức độ ô nhiễm mà lượng bùn và

dịch thải có thể được xử lý bằng các phương pháp khác nhau như: phương pháp hấp thụ, hấp phụ, phương pháp sinh học, phương pháp hóa học... Trong đó, phương pháp hóa học dựa trên phản ứng oxy hóa khử của tác nhân Fe<sup>0</sup>-nano, Fe<sup>0</sup>-nano/UV là một giải pháp có tính khả thi cao nhờ sự kết hợp của phản ứng declo hóa khi chưa có tác nhân UV và phản ứng Fenton - UV khi thêm tác nhân UV, đồng thời phản ứng được thúc đẩy nhờ kích thước nano của sắt hóa trị 0 [5, 7, 10, 11]. Bài viết này nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý 2,4-D; 2,4,5-T trong dung dịch sau rửa giải đất nhiễm dioxin bằng Fe<sup>0</sup> nano.

## 2. PHẦN THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hoá chất, thiết bị

#### 2.1.1. Hóa chất thí nghiệm:

- Fe<sup>0</sup> nano: 90%
- Chuẩn 2,4-D, 2,4,5-T(Merck): 98%
- Chuẩn DCP, TCP(Merck): 98%
- FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, loại có độ sạch phân tích (Merck).
- Các hóa chất khác: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, axit photphoric, diclometan, acetonitrile, dietyl ete,... là các hóa chất hãng Merck, độ tinh khiết phân tích (PA).

#### 2.1.2. Thiết bị thí nghiệm

- Máy sắc ký lỏng hiệu năng cao HP 1100 sử dụng detector chuỗi (DAD).
- Máy đo pH: OAKLON, serie 510 (Mỹ) có độ chính xác ±0,01.
- Cân điện tử Toledo, độ chính xác 10<sup>-4</sup>gam (Thụy Sĩ)
- Các thiết bị thí nghiệm thông dụng khác: máy sấy, máy cắt quay, pipet bán tự động, bình định mức, ống nghiệm chịu nhiệt...

### 2.2. Phương pháp tạo mẫu phản ứng

Sau khi nghiên cứu lựa chọn được hệ dung dịch rửa giải đất nhiễm các chất dioxin, nhóm nghiên cứu tiến hành rửa giải khối lượng lớn mẫu đất Đ05 (lấy tại sân bay Biên Hòa-Đồng Nai) để thu gom lượng dung dịch sau rửa giải phục vụ quá trình nghiên cứu tiếp theo. Hệ dung dịch rửa giải đất nhiễm dioxin trong nghiên cứu này có các thông số cụ thể như sau:

- Dung dịch chất hoạt động bề mặt (HĐBM):
  - + Chất HĐBM: NP9; Nồng độ: 0,5CMC.
  - + Chất tăng cường: NaHCO<sub>3</sub>; Nồng độ: 0,5%
  - + Thể tích: 10 lít
- Tốc độ khuấy: 150 vòng/phút; Chất keo tụ: A101, nồng độ: 1%
- Khối lượng đất nhiễm: 1kg; Thời gian tiến hành rửa giải: khoảng 4 giờ.

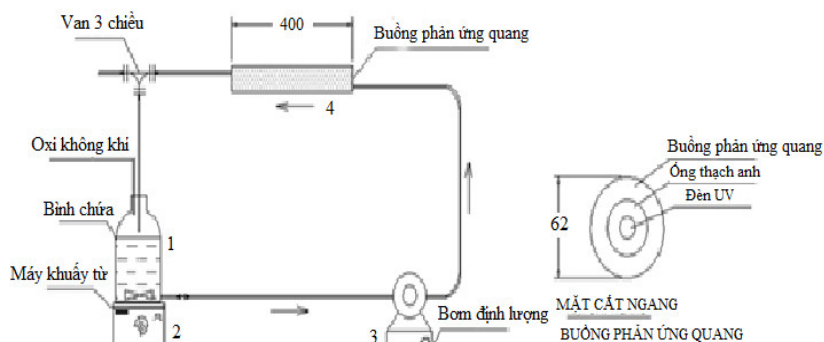
Sau quá trình rửa giải, chất ô nhiễm dioxin được phân tán trong dung dịch chất HĐBM, đồng thời tách được cát to, cát nhỏ và cát tinh sạch ra khỏi hỗn hợp đất ban đầu. Nhóm nghiên cứu tiến hành sử dụng mẫu dung dịch thải từ quá trình rửa giải đã tối ưu hóa. Dung dịch này được phân tích trên thiết bị HPLC tại phòng thí nghiệm Vilas 319 của Trung tâm Công nghệ xử lý môi trường có chứa các thành phần chất ô nhiễm như bảng 1:

**Bảng 1.** Thành phần và nồng độ chất ô nhiễm trong mẫu dung dịch sau rửa giải.

TT	Tên chất ô nhiễm	Hàm lượng (mg/l)	Nồng độ (mM)
1	2,4-D	12,73	0,0576
2	2,4,5-T	14,714	0,0577
3	2,4-DCP	0,304	0,0019
4	2,4,5-TCP	0,167	0,0008

Tiến hành phản ứng oxy hóa-khử ở quy mô phòng thí nghiệm:

Sơ đồ thí nghiệm như sau:



Hệ thiết bị này gồm bình thủy tinh (1) có dung tích 1 lít dùng để chứa dung dịch phản ứng, được đê hờ đê bão hòa oxi không khí. Dung dịch phản ứng được khuấy liên tục trong quá trình thí nghiệm bằng máy khuấy từ 300 vòng/phút (2) và tuần hoàn nhờ máy bơm định lượng (3) tốc độ 750ml/phút. Bơm định lượng (3) được kết nối giữa bình chứa dung dịch và buồng phản ứng quang (4) để tuần hoàn dung dịch. Buồng phản ứng quang (4) gồm 1 đèn UV công suất 15W bước sóng 254 nm nằm giữa cột phản ứng phân cách bằng ống thạch anh bao quanh đèn, chiều dày lớp chất lỏng là 10cm.

Trình tự cho các dung dịch như sau: cho dung dịch chất HĐBM sau rửa giải, cho tiếp tác nhân oxy hóa-khử và bật máy khuấy từ, sau đó, bật đèn UV (4) (chỉ bật đèn UV khi thực hiện phản ứng với sắt 0 nano kết hợp UV), bật máy bơm định lượng (3) để tuần hoàn hỗn hợp dung dịch.

Sau từng khoảng thời gian nhất định sẽ lấy mẫu đưa đi phân tích bằng phương pháp HPLC để xác định hiệu suất phân hủy 2,4-D; 2,4,5-T.

Tính toán hiệu suất xử lý chất 2,4-D; 2,4,5-T:  $H_{xl} (\%) = (C_0 - C_s) \cdot 100 / C_0$

Trong đó:  $H_{xl}$  - Hiệu suất xử lý.

$C_0$ - Nồng độ chất ô nhiễm trong dung dịch chất HĐBM trước xử lý.

$C_s$ - Nồng độ chất ô nhiễm trong dung dịch chất HĐBM sau xử lý.

### 2.3. Phương pháp phân tích

Để phân tích định tính, định lượng 2,4-D, 2,4,5-T trong dung dịch thử nghiệm sử dụng thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) Agilent 1100 (Mỹ) với detector chuỗi (DAD). Điều kiện đo: cột sắc ký Hypersil C18 (200x4mm), tỷ lệ pha động axetonitril/metanol = 90/10 (theo thể tích), tốc độ dòng: 1ml/phút, áp suất: 110bar, tín hiệu đo của 2,4-D, 2,4,5-T ở bước sóng: 210 nm. Hàm lượng 2,4-D, 2,4,5-T được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn.

Nồng độ 2,4-D, 2,4,5-T được xác định theo phương trình:

$$X = d_{ACN} X_o \frac{aV}{d_{H_2O} vH}$$

Trong đó:

X là nồng độ 2,4-D, 2,4,5-T trong dung dịch được tính bằng ppm.

X<sub>o</sub> là nồng độ 2,4-D; 2,4,5-T được xác định bằng đường chuẩn, tính bằng ppm.

V là thể tích mẫu dùng để phân tích, tính bằng ml (thường là 1 ml).

a là hệ số pha loãng mẫu dùng để phân tích

v là thể tích mẫu thử, tính bằng mililit (ml).

d<sub>ACN</sub> là khối lượng riêng của axetonitril được xác định bằng 789 mg/ml.

d<sub>H<sub>2</sub>O</sub> là khối lượng riêng của nước được xác định bằng 1.000 mg/ml.

H là hiệu suất thu hồi bằng 0,8.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

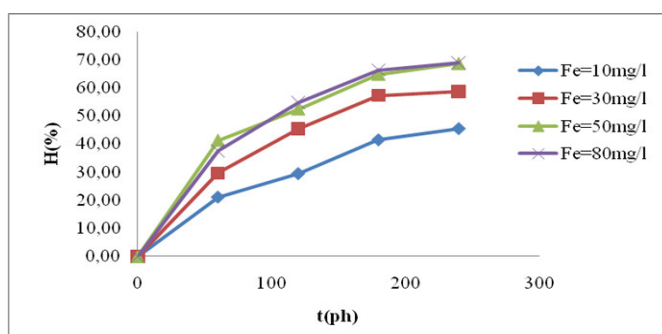
#### 3.1. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Fe<sup>0</sup> nano đến hiệu suất xử lý 2,4-D; 2,4,5-T trong dung dịch sau rửa giải đất nhiễm dacam/dioxin

Qua quá trình nghiên cứu tài liệu và tham khảo các công trình đã công bố trong nước và quốc tế, nhóm nghiên cứu tiến hành phản ứng ở điều kiện ban đầu: dung dịch rửa giải dacam/dioxin có nồng độ 2,4-D là 0,0576mM; 2,4,5-T là 0,0577mM; điều chỉnh pH = 3; thời gian khảo sát 240 phút; nồng độ Fe<sup>0</sup> nano thay đổi là 10mg/l; 30mg/l; 50mg/l và 80mg/l.

Kết quả thí nghiệm được thể hiện trên bảng 2; 3 và hình 1; 2

**Bảng 2.** Ảnh hưởng của nồng độ Fe<sup>0</sup> nano đến hiệu suất phân hủy 2,4-D.

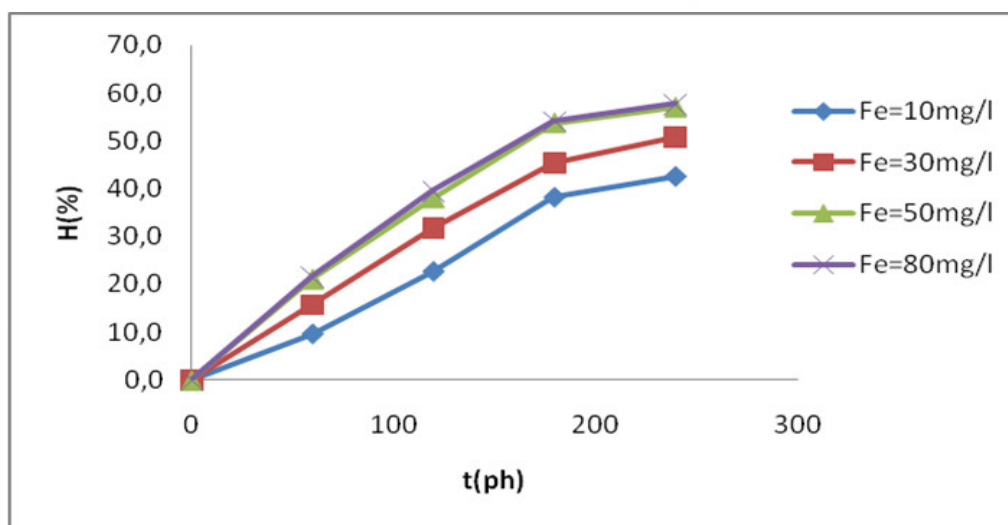
Thời gian phản ứng (ph)	Ảnh hưởng của Fe <sup>0</sup> nano đến hiệu suất phân hủy 2,4-D (pH=3)							
	Fe=10mg/l		Fe=30mg/l		Fe=50mg/l		Fe=80mg/l	
	C(mM)	H(%)	C(mM)	H(%)	C(mM)	H(%)	C(mM)	H(%)
0	0,0576	0,00	0,0576	0,00	0,0576	0,00	0,0576	0,00
60	0,0454	21,18	0,0405	29,69	0,0338	41,32	0,0359	37,67
120	0,0406	29,51	0,0314	45,49	0,0274	52,43	0,0261	54,69
180	0,0337	41,49	0,0246	57,29	0,0203	64,76	0,0194	66,32
240	0,0314	45,49	0,0238	58,68	0,0181	68,58	0,0179	68,92



**Hình 1.** Hiệu suất phân hủy 2,4-D bằng tác nhân Fe<sup>0</sup> nano ở các nồng độ khác nhau (pH=3).

**Bảng 3.** Ảnh hưởng của nồng độ Fe<sup>0</sup> nano đến hiệu suất phân hủy 2,4,5-T.

Thời gian phản ứng (ph)	Ảnh hưởng của Fe <sup>0</sup> nano đến hiệu suất phân hủy 2,4,5-T (pH=3)							
	Fe=10mg/l		Fe=30mg/l		Fe=50mg/l		Fe=80mg/l	
	C(mM)	H(%)	C(mM)	H(%)	C(mM)	H(%)	C(mM)	H(%)
0	0,0577	0,0	0,0577	0,0	0,0577	0,0	0,0577	0,0
60	0,0521	9,7	0,0486	15,8	0,0455	21,1	0,0452	21,7
120	0,0446	22,7	0,0394	31,7	0,0357	38,1	0,0349	39,5
180	0,0357	38,1	0,0315	45,4	0,0267	53,7	0,0265	54,1
240	0,0332	42,5	0,0284	50,8	0,0248	57,0	0,0244	57,7

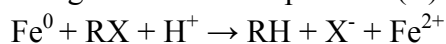


**Hình 2.** Hiệu suất phân hủy 2,4,5-T bằng tác nhân Fe nano ở các nồng độ Fe<sup>0</sup> nano khác nhau (pH=3).

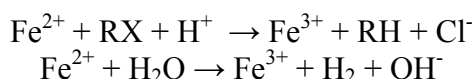
Qua kết quả thí nghiệm nhận thấy Fe<sup>0</sup> nano có khả năng chuyển hóa đồng thời cả 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch, khi tăng hàm lượng Fe<sup>0</sup> nano lên thì hiệu suất phân hủy tăng lên, ở điều kiện nồng độ nano sắt là 10mg/l thì hiệu suất phân hủy 2,4-D; 2,4,5-T sau 240 phút lần lượt đạt giá trị 45,5% và 42,4% sau 240 phút phản ứng. Khi tăng nồng độ Fe<sup>0</sup> nano lên 30mg/l thì hiệu suất phân hủy 2,4-D; 2,4,5-T tăng lên 58,7% và 50,8%, đặc biệt, khi tăng nồng độ tác nhân Fe<sup>0</sup> nano lên 50mg/l thì hiệu suất phân hủy tăng lên rõ rệt (68,6% đối với 2,4-D và 57% đối với 2,4,5-T), tuy nhiên, khi tăng tiếp nồng độ Fe<sup>0</sup> nano lên 80mg/l thì hiệu suất phân hủy tăng lên không đáng kể.

Cơ chế của quá trình này là cơ chế khử mạnh của Fe<sup>0</sup> nano, Paul Tranyek và Matheson đã đưa ra 3 phương thức khử của Fe<sup>0</sup> nano sau đây:

- Khử trực tiếp trên bề mặt kim loại: đó là sự chuyển nhượng electron trực tiếp của Fe<sup>0</sup> nano cho các hydrocacbon halogen (RX) hấp phụ trên bề mặt của hệ kim loại-nước, kết quả là phản ứng khử clo và sản phẩm Fe(II) được tạo thành:



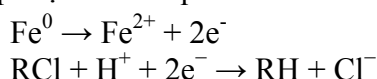
- Khử bởi Fe(II) trên bề mặt: Fe(II) là sản phẩm của quá trình ăn mòn Fe<sup>0</sup> cũng có thể là sản phẩm của quá trình khử clo trong RX, tạo thành Fe (III):



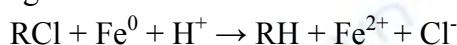
- Khử bởi hidro:  $\text{H}_2$  là sản phẩm sinh ra trong quá trình ăn mòn kỵ khí có thể phản ứng với RX nếu có tác động của chất xúc tác:



Xét về khả năng tác dụng, ở cùng một nồng độ bề mặt của nano  $\text{Fe}^0$  tăng lên đáng kể nên tốc độ xử lý được tăng lên nhiều lần. Trong môi trường axit,  $\text{Fe}^0$  đóng vai trò chất khử cung cấp điện tử cho quá trình đề clo hóa:



Tổng hợp các phản ứng:



Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy hiệu suất phân hủy 2,4-D; 2,4,5-T bằng tác nhân  $\text{Fe}^0$  nano tăng đáng kể trong khoảng thời gian 180 phút phản ứng, sau khoảng thời gian này, hiệu suất phân hủy tăng lên không nhiều. Như vậy, nồng độ  $\text{Fe}^0$  nano phù hợp ở khảo sát này là 50mg/l. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy chung đối với cơ chất đang xét ở đây vẫn còn thấp. Do vậy, nhóm tác giả tiếp tục nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy cơ chất bằng tác nhân  $\text{Fe}^0$  nano mà yếu tố rất quan trọng đó là pH của môi trường.

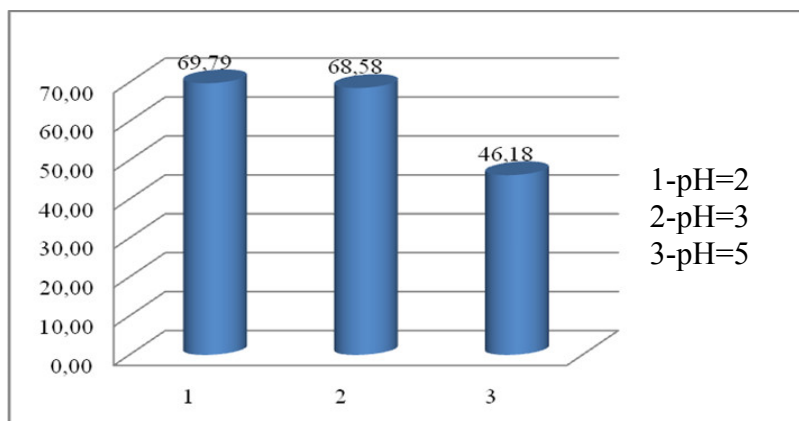
### 3.2. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý 2,4-D; 2,4,5-T trong dung dịch sau rửa giải đất nhiễm dacam/dioxin

Điều kiện khảo sát ban đầu:  $\text{Fe}^0$  nano 50mg/l; pH dung dịch thay đổi lần lượt là 2; 3; 5; thời gian khảo sát là 240 phút. Kết quả nghiên cứu thể hiện trên các bảng 4 và 5.

Từ kết quả dẫn ra trên các bảng 4 và 5 cho thấy, khi giảm pH thì hiệu suất phân hủy 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch sau rửa giải dacam/dioxin tăng lên. Như vậy, trong khoảng khảo sát hiệu suất phân hủy tỉ lệ nghịch với pH của môi trường. Ở pH=2 hiệu suất phân hủy 2,4-D sau 240 phút đạt giá trị cao nhất gần 70%, lớn hơn giá trị ở pH=3 là 68%; ở pH=5 hiệu suất phân hủy 2,4-D chỉ đạt giá trị là 46%. Đối với 2,4,5-T cũng tương tự, hiệu suất phân hủy đạt giá trị cao nhất là 59,62% ở pH=2 sau 240 phút phản ứng.

**Bảng 4.** Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy 2,4-D.

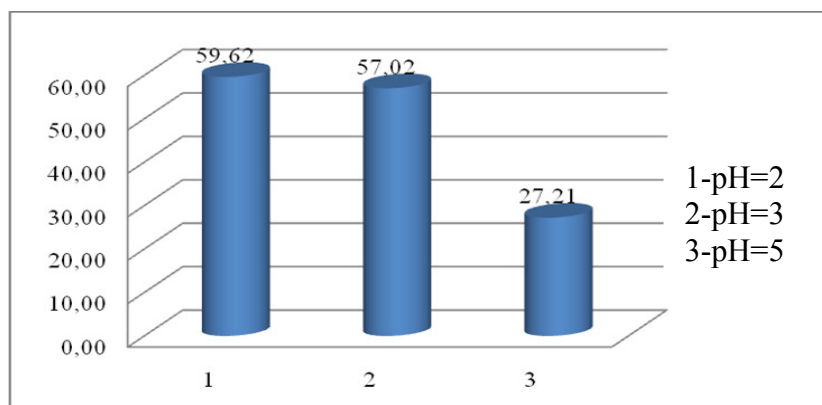
Thời gian phản ứng (ph)	Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy 2,4-D					
	pH=2		pH=3		pH=5	
	C(mM)	H(%)	C(mM)	H(%)	C(mM)	H(%)
0	0,0576	0,00	0,0576	0,00	0,0576	0,00
60	0,0439	23,78	0,0433	24,83	0,051	11,46
120	0,037	35,76	0,0351	39,06	0,0454	21,18
180	0,0322	44,10	0,0314	45,49	0,0432	25,00
240	0,0174	69,79	0,0181	68,58	0,031	46,18



Hình 3. Hiệu suất phân hủy 2,4-D bằng tác nhân  $Fe^0$  nano ở pH khác nhau.

Bảng 5. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy 2,4,5-T.

Thời gian phản ứng (ph)	Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy 2,4,5-T					
	pH=2		pH=3		pH=5	
	C(mM)	H(%)	C(mM)	H(%)	C(mM)	H(%)
0	0,0577	0,00	0,0577	0,00	0,0577	0,00
60	0,0439	23,92	0,0433	24,96	0,051	11,61
120	0,037	35,88	0,0351	39,17	0,0454	21,32
180	0,0322	44,19	0,0314	45,58	0,0432	25,13
240	0,0233	59,62	0,0248	57,02	0,042	27,21



Hình 4. Hiệu suất phân hủy 2,4,5-T bằng tác nhân  $Fe$  nano ở pH khác nhau.

Như vậy, hiệu suất phân hủy các chất 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch sau rửa giải đất nhiễm dioxin có tăng khi giá trị pH của dung dịch giảm, giá trị tối ưu là pH=2-3, tuy nhiên, hiệu suất phân hủy các thành phần ô nhiễm này vẫn còn thấp. Để nâng cao hiệu suất phân hủy của các chất này, chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu và công bố sau.

#### 4. KẾT LUẬN

Tác nhân  $Fe^0$  nano có khả năng phân hủy đồng thời 2,4-D; 2,4,5-T trong dung dịch chất hoạt động bề mặt thu được từ quá trình rửa giải đất nhiễm chất da